

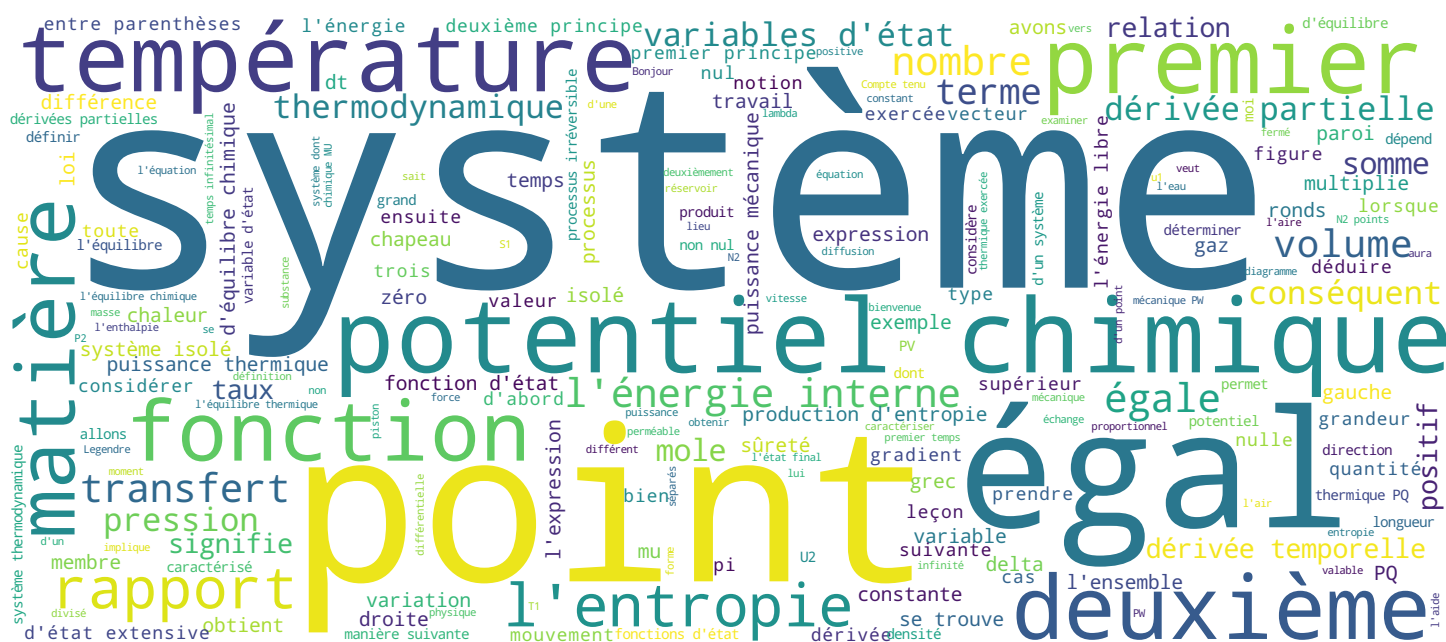
Thermodynamique

Equilibre chimique et transfert de matière

Dr. Sylvain Bréchet



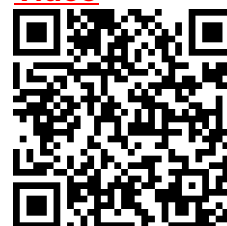
Ernst Carl Gerlach Stükelberg, 1905 - 1984



Search MOOC



Video



EPFL



- Deux sous-systèmes simples séparés par une paroi diatherme, immobile et perméable
- Equilibre chimique
- Transfert de matière (transport de matière)
- Loi de Fick
 - Formulation discrète (2 sous-systèmes)
 - Formulation continue (∞ sous-systèmes)

Thermodynamique

Bonjour et bienvenue à ce moment de thermodynamique. Cette leçon est consacrée à l'équilibre chimique et au transfert de matière. Pour ce faire, on considère un système isolé qui est constitué de deux sous systèmes simples qui sont séparés par une paroi à terme immobile et perméable. Dans un premier temps, on va en déduire la condition d'équilibre chimique et dans un deuxième temps, on va examiner le transfert de matière. On parle aussi de transport de matière et on va en déduire la loi de Fick. Tout d'abord dans une formulation discrète pour deux sous systèmes, qu'on étendra ensuite à une formulation continue pour une infinité de sous systèmes.

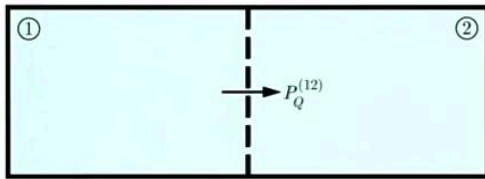
Notes

Summary



0m 05s

Paroi diatherme immobile et perméable



- Système isolé : $P_Q = P_W = 0$
- Paroi immobile : $P_W^{(12)} = P_W^{(21)} = 0$
- Sous-systèmes simples (1) et (2)
- Variables d'état extensives :
 - Entropies S_1 et S_2
 - Nombre de moles N_1 et N_2
- Equilibre thermique : $T(S_1, N_1) = T(S_2, N_2)$

- Premier principe (sous-systèmes 1 et 2) :

$$\dot{U}_1(S_1, N_1) = T(S_1, N_1) \dot{S}_1 + \mu_1(S_1, N_1) \dot{N}_1 = P_Q^{(21)}$$

$$\dot{U}_2(S_2, N_2) = T(S_2, N_2) \dot{S}_2 + \mu_2(S_2, N_2) \dot{N}_2 = P_Q^{(12)}$$

- Energie interne (fonction d'état extensive) :

$$U(S_1, S_2, N_1, N_2) = U_1(S_1, N_1) + U_2(S_2, N_2)$$

- Premier principe (système isolé) :

$$\begin{aligned} \dot{U}(S_1, S_2, N_1, N_2) &= \dot{U}_1(S_1, N_1) + \dot{U}_2(S_2, N_2) \\ &= P_Q^{(21)} + P_Q^{(12)} = 0 \end{aligned}$$

- Identités :

$$\dot{U}_1(S_1, N_1) = -\dot{U}_2(S_2, N_2)$$

$$P_Q^{(12)} = -P_Q^{(21)}$$

Thermodynamique

On considère donc un système isolé constitué de deux sous systèmes sous système un sous système deux qui sont séparés par une paroi qui est dit à terme immobile et perméable. Le système est isolé. Ce qui signifie que la puissance thermique P_Q , la puissance mécanique P_W qui sont exercées sur le système sont nulles. Comme la paroi est immobile, la puissance mécanique P_W . Un deux est exercée par le premier sous système sur le deuxième sous système est nulle et de manière analogue, la puissance mécanique P_W deux exercée par le deuxième sous système sur le premier sous système est nulle également. Pour caractériser la thermodynamique de ce système, il faut deux types de variables d'état extensive l'entropie d'abord et ensuite le nombre de moles. On a deux sous systèmes. Il faut donc une variable d'état entropie pour chaque sous système. Ces variables d'état, c'est S_1 et S_2 . Il faut aussi une variable d'état. Nombre de moles pour chaque sous système. Donc le nombre de moles du premier sous système à sept n_1 est le nombre de moles du deuxième sous système sept N_2 . On suppose que le système a déjà atteint un état d'équilibre thermique, mais pas encore un état d'équilibre chimique.

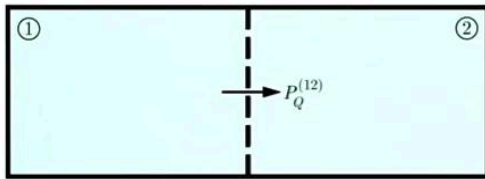
Notes

Summary



0m 51s

Paroi diatherme immobile et perméable



- Système isolé : $P_Q = P_W = 0$
- Paroi immobile : $P_W^{(12)} = P_W^{(21)} = 0$
- Sous-systèmes simples (1) et (2)
- Variables d'état extensives :
 - Entropies S_1 et S_2
 - Nombre de moles N_1 et N_2
- Equilibre thermique : $T(S_1, N_1) = T(S_2, N_2)$

- Premier principe (sous-systèmes 1 et 2) :

$$\dot{U}_1(S_1, N_1) = T(S_1, N_1) \dot{S}_1 + \mu_1(S_1, N_1) \dot{N}_1 = P_Q^{(21)}$$

$$\dot{U}_2(S_2, N_2) = T(S_2, N_2) \dot{S}_2 + \mu_2(S_2, N_2) \dot{N}_2 = P_Q^{(12)}$$

- Energie interne (fonction d'état extensive) :

$$U(S_1, S_2, N_1, N_2) = U_1(S_1, N_1) + U_2(S_2, N_2)$$

- Premier principe (système isolé) :

$$\begin{aligned} \dot{U}(S_1, S_2, N_1, N_2) &= \dot{U}_1(S_1, N_1) + \dot{U}_2(S_2, N_2) \\ &= P_Q^{(21)} + P_Q^{(12)} = 0 \end{aligned}$$

- Identités :

$$\dot{U}_1(S_1, N_1) = -\dot{U}_2(S_2, N_2)$$

$$P_Q^{(12)} = -P_Q^{(21)}$$

Thermodynamique

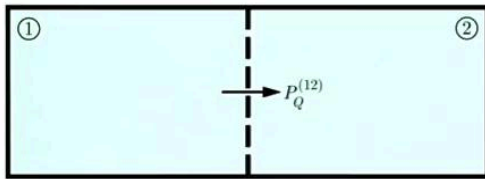
L'équilibre thermique est caractérisé par l'égalité des températures. La température est une fonction d'état. C'est donc une fonction des variables d'état de chaque sous système. Donc l'équilibre thermique s'écrit formellement de la manière suivante. La température T du premier sous système, qui est fonction de S_1 et de N_1 , est égale à la température T du deuxième sous système qui est fonction de S_2 et de N_2 . L'Énergie interne, la température et le potentiel chimique sont des fonctions d'état. C'est donc des fonctions des variables d'état de chaque sous système. Lui à un point, c'était cinq points plus un et d'un point. Et la cause de la variation temporelle de l'énergie interne du premier sous système, c'est la puissance thermique exercée par le deuxième sous système sur le premier sous système, c'est à dire P_Q deux un. De manière similaire eu 2.7 et. Est ce deux points plus deux n_2 points ? La cause de la variation de l'énergie interne du deuxième sous système. C'est la puissance thermique exercée par le premier sous système sur le deuxième sous système. C'est P_Q un deux. L'Énergie interne, c'est une fonction d'état, donc l'énergie interne de l'ensemble du système U est une fonction de l'ensemble des variables d'état du système.

Notes

Summary



Paroi diatherme immobile et perméable



- Système isolé : $P_Q = P_W = 0$
- Paroi immobile : $P_W^{(12)} = P_W^{(21)} = 0$
- Sous-systèmes simples (1) et (2)
- Variables d'état extensives :
 - Entropies S_1 et S_2
 - Nombre de moles N_1 et N_2
- Equilibre thermique : $T(S_1, N_1) = T(S_2, N_2)$

- Premier principe (sous-systèmes 1 et 2) :

$$\dot{U}_1(S_1, N_1) = T(S_1, N_1) \dot{S}_1 + \mu_1(S_1, N_1) \dot{N}_1 = P_Q^{(21)}$$

$$\dot{U}_2(S_2, N_2) = T(S_2, N_2) \dot{S}_2 + \mu_2(S_2, N_2) \dot{N}_2 = P_Q^{(12)}$$

- Energie interne (fonction d'état extensive) :

$$U(S_1, S_2, N_1, N_2) = U_1(S_1, N_1) + U_2(S_2, N_2)$$

- Premier principe (système isolé) :

$$\begin{aligned} \dot{U}(S_1, S_2, N_1, N_2) &= \dot{U}_1(S_1, N_1) + \dot{U}_2(S_2, N_2) \\ &= P_Q^{(21)} + P_Q^{(12)} = 0 \end{aligned}$$

- Identités :

$$\dot{U}_1(S_1, N_1) = -\dot{U}_2(S_2, N_2)$$

$$P_Q^{(12)} = -P_Q^{(21)}$$

Thermodynamique

C'est donc une fonction de S_1, S_2, N_1 et N_2 . C'est une fonction d'état extensive. C'est donc la somme de l'énergie interne du premier sous système un de l'énergie interne du deuxième sous système U deux. Peut prendre maintenant la dérivée temporelle de cette expression du point sept un point plus deux point. D'après le premier principe. Euh un point c'est PQ de un et deux points c'est PQ un deux. De plus, on sait que le système est isolé. Si le système est isolé, l'énergie interne du système est constante, donc le point est nul. Ceci nous donne deux identités. Tout d'abord, eu un point est égal à -2 points et deuxièmement p. Q12 est égal à moins p q de un.

Notes

Summary



Dérivée partielle de l'entropie



- Dérivées temporelles de l'entropie :

$$\dot{S}_1 = \frac{1}{T(S_1, N_1)} \left(\dot{U}_1(S_1, N_1) - \mu_1(S_1, N_1) \dot{N}_1 \right)$$

$$\dot{S}_2 = \frac{1}{T(S_2, N_2)} \left(\dot{U}_2(S_2, N_2) - \mu_2(S_2, N_2) \dot{N}_2 \right)$$

- Système isolé :

$$\dot{U}_2(S_2, N_2) = -\dot{U}_1(S_1, N_1) \quad \text{et} \quad \dot{N}_2 = -\dot{N}_1$$

- Dérivée temporelle de l'entropie :

$$\dot{S} = \frac{1}{T(S_1, V_1)} \left(\mu_2(S_2, V_2) - \mu_1(S_1, V_1) \right) \dot{N}_1$$

- Identités : $dS = \dot{S} dt$ et $dN_1 = \dot{N}_1 dt$

- Dérivée partielle de l'entropie :

$$\frac{\partial S}{\partial N_1} = \frac{1}{T(S_1, N_1)} \left(\mu_2(S_2, N_2) - \mu_1(S_1, N_1) \right)$$

Thermodynamique

On doit maintenant tenir compte explicitement du fait que l'entropie et le nombre de moles sont des variables d'état extensives. Donc l'entropie S du système est égale à la somme des entropies S_1 et S_2 des deux sous systèmes, et le nombre de moles n du système est égal à la somme du nombre de moles N_1 et N_2 des deux sous systèmes. Pour prendre la dérivée temporelle de ces deux expressions, on obtient que est ce point égal à S_1 un point plus S_2 deux points et n un est égal à N_1 un point plus N_2 deux points. Le système est un système isolé. Par le deuxième principe de la thermodynamique. Ce point est alors égal à P_i de S qui est plus grand ou égal à zéro. Et puis le nombre de moles du système est une constante puisque le système est isolé, donc 1.0, ce qui implique qu'un point est égal à -1 deux point. Donc si le nombre de moles. Dassault Systèmes augmente. Ceci impliquera que le nombre de moles de l'autre sous système va diminuer à l'aide des expressions qu'on a établi pour un point et deux points. On peut maintenant déterminer les expressions explicites de S_1 un point est de S_2 deux point et 5.71 sûreté qui multiplie U_1 un point moins, mieux $1/N_1$ point et S_2 2.7.

Notes

Summary



4m 54s



- Dérivée partielle de l'entropie :

$$\frac{\partial S}{\partial N_1} = \frac{1}{T(S_1, N_1)} (\mu_2(S_2, N_2) - \mu_1(S_1, N_1))$$

- Deuxième principe (condition d'équilibre) :

$$\frac{\partial S}{\partial N_1} = 0 \quad (\text{maximum d'entropie})$$

- Equilibre chimique :

$$\mu_1(S_1, V_1) = \mu_2(S_2, V_2)$$

Le premier et le deuxième principes requièrent que les potentiels chimiques des sous-systèmes aient la même valeur à l'équilibre chimique.

Thermodynamique

Un sûreté qui multiplie u deux point mu 2N2 points. Comme on l'a vu, le système est isolé. Ceci nous donne deux relations. Tout d'abord. Deux points est égale à moins eu un point et deuxièmement, un deux points est égal à moins d'un point. On peut maintenant calculer l'expression de la dérivée temporelle de l'entropie. Est ce point ? C'est la somme de s un point plus s deux points. On somme donc les deux expressions des dérivées temporelles de l'entropie. Ces expressions ci. Et on obtient des résultats suivant. Est ce bon ? C'est un sûreté qui multiplie depuis deux mois un foie et un poids. On aimerait maintenant exprimer cette relation en termes d différentiel de l'entropie et du nombre de moles associées au premier sous système. On multiplie donc cette relation par DT. Dans le membre de gauche, on obtient ds et dans le membre de droite on obtient dn ou dt. C'est l'intervalle de temps infinitésimal. Ceci nous permet alors de calculer explicitement la dérivée partielle de l'entropie, c'est à dire des ronds s sur des ronds n un qui est égal à un sûreté qui multiplie U2 moins u1 la condition d'équilibre du deuxième principe. Requierit que l'entropie soit maximale à l'équilibre pour un système isolé.

Notes

Summary



6m 26s



- Dérivée partielle de l'entropie :

$$\frac{\partial S}{\partial N_1} = \frac{1}{T(S_1, N_1)} (\mu_2(S_2, N_2) - \mu_1(S_1, N_1))$$

- Deuxième principe (condition d'équilibre) :

$$\frac{\partial S}{\partial N_1} = 0 \quad (\text{maximum d'entropie})$$

- Equilibre chimique :

$$\mu_1(S_1, V_1) = \mu_2(S_2, V_2)$$

Le premier et le deuxième principes requièrent que les potentiels chimiques des sous-systèmes aient la même valeur à l'équilibre chimique.

Thermodynamique

Par conséquent, pour un système isolé, des poutres sur des ronds est égal à zéro à l'équilibre. Compte tenu de l'expression d'un dérivées partielles de l'entropie qui se trouve ici. Cette condition implique que. La différence des deux termes qui se trouvent entre parenthèses dans cette expression là. Et nul. Ceci nous donne la condition d'équilibre chimique qui est la suivante le potentiel chimique du premier sous système doit être égal au potentiel chimique 1002 du deuxième sous système. Par conséquent, le premier et le deuxième principe requièrent que les potentiels chimiques des sous systèmes et la même valeur à l'équilibre chimique avant que le système atteigne un état d'équilibre chimique.

Notes

Summary



8m 10s

- Dérivée temporelle de l'entropie ($\mu_1 \neq \mu_2$) :

$$\dot{S} = \frac{1}{T(S_1, V_1)} \left(\mu_2(S_2, V_2) - \mu_1(S_1, V_1) \right) \dot{N}_1$$

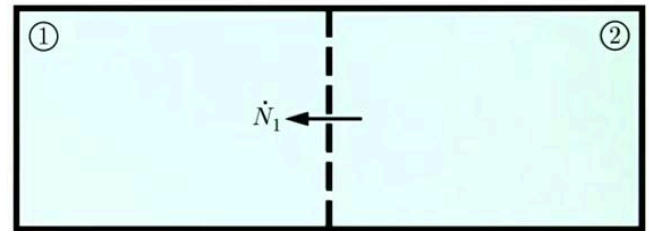
- Système isolé (processus irréversible) :

$$\dot{S} = \Pi_S > 0$$

- Taux de production d'entropie :

$$\Pi_S = \frac{1}{T(S_1, V_1)} \left(\mu_2(S_2, V_2) - \mu_1(S_1, V_1) \right) \dot{N}_1 > 0$$

- $\mu_2 > \mu_1 \Rightarrow \dot{N}_1 > 0$
- $\mu_1 > \mu_2 \Rightarrow \dot{N}_2 = -\dot{N}_1 > 0$



- Transfert de matière :

- Matière : $\mu_+ \Rightarrow \mu_-$
- Processus irréversible : $\Pi_S > 0$
- Nul à l'équilibre chimique : $\mu_1 = \mu_2$

Thermodynamique

Il y a transfert de matière entre ces deux sous systèmes. L'équilibre chimique est caractérisé par la même valeur du potentiel chimique. Donc durant le transfert de matière, le potentiel chimique du premier sous système est différent du potentiel chimique du deuxième sous système. Pour examiner ce transfert de matière. On se base sur la dérivée temporelle de l'entropie. Est ce un point qui est égal à un sûreté qui multiplie mu de mu un fois un point mu deux est différent de un, donc la différence des termes entre parenthèses est non nulle. Il y a transfert de matière, donc le nombre de moles du premier sous système va varier, ce qui signifie que n un point est non nul. Donc est ce qu'on est non nuls ? On a un système isolé pour un système isolé. Ce point est égal à Pie de S comme S et non nul et qu'il est égal à Fido. Et ce point doit être positif, ce qui signifie que ce transfert de matière est un processus irréversible. On a une expression explicite du taux de production d'entropie puis de baisse qui est égale à un sûreté qui multiplie 2001 fois n un point et ce taux de production d'entropie est positif. On doit maintenant considérer deux cas de figure.

Notes

Summary



- Dérivée temporelle de l'entropie ($\mu_1 \neq \mu_2$) :

$$\dot{S} = \frac{1}{T(S_1, V_1)} \left(\mu_2(S_2, V_2) - \mu_1(S_1, V_1) \right) \dot{N}_1$$

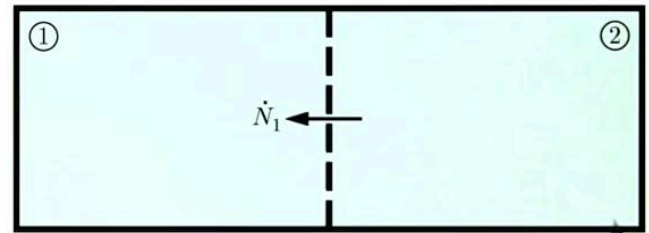
- Système isolé (processus irréversible) :

$$\dot{S} = \Pi_S > 0$$

- Taux de production d'entropie :

$$\Pi_S = \frac{1}{T(S_1, V_1)} \left(\mu_2(S_2, V_2) - \mu_1(S_1, V_1) \right) \dot{N}_1 > 0$$

- $\mu_2 > \mu_1 \Rightarrow \dot{N}_1 > 0$
- $\mu_1 > \mu_2 \Rightarrow \dot{N}_2 = -\dot{N}_1 > 0$



- Transfert de matière :

- Matière : $\mu_+ \Rightarrow \mu_-$
- Processus irréversible : $\Pi_S > 0$
- Nul à l'équilibre chimique : $\mu_1 = \mu_2$

Thermodynamique

Dans le premier cas de figure, le potentiel chimique du deuxième sous système U deux est supérieur au potentiel chimique MU un du premier sous système. Ce qui signifie que la différence des termes qui se trouve ici entre parenthèses dans l'expression du taux de production d'entropie est positive. Par conséquent, pour que pi ds soit positif, il faut que soit lui aussi positif. Ceci signifie que si le potentiel chimique du deuxième sous système est supérieur au potentiel chimique du premier sous système, il y aura un transfert de matière. Du deuxième sous système vers le premier sous système. Deuxième cas de figure, le potentiel chimique du premier sous système est supérieur au potentiel chimique 1002 du deuxième sous système. Dans ce cas là, la différence des termes qui se trouve entre parenthèses sera négative. Par conséquent pour que le taux de production d'entropie soit défini positif. Il faut que N-1 points soit négatif. Or un point est égal à moins N2 points. Donc N2 points doit être positif. Par conséquent, si le potentiel chimique du premier sous système est supérieur au potentiel chimique du deuxième sous système, il y a transfert de matière du premier sous système vers le deuxième sous système.

Notes

Summary



- Dérivée temporelle de l'entropie ($\mu_1 \neq \mu_2$) :

$$\dot{S} = \frac{1}{T(S_1, V_1)} \left(\mu_2(S_2, V_2) - \mu_1(S_1, V_1) \right) \dot{N}_1$$

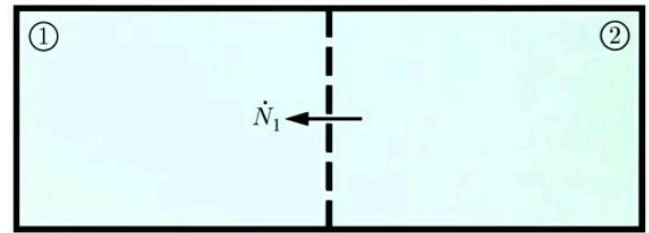
- Système isolé (processus irréversible) :

$$\dot{S} = \Pi_S > 0$$

- Taux de production d'entropie :

$$\Pi_S = \frac{1}{T(S_1, V_1)} \left(\mu_2(S_2, V_2) - \mu_1(S_1, V_1) \right) \dot{N}_1 > 0$$

- $\mu_2 > \mu_1 \Rightarrow \dot{N}_1 > 0$
- $\mu_1 > \mu_2 \Rightarrow \dot{N}_2 = -\dot{N}_1 > 0$



- Transfert de matière :

- Matière : $\mu_+ \Rightarrow \mu_-$
- Processus irréversible : $\Pi_S > 0$
- Nul à l'équilibre chimique : $\mu_1 = \mu_2$

Thermodynamique

De manière générale. Le transfert de matière a lieu du sous système dont le potentiel chimique est le plus élevé. Notons le mucus vers le sous système dont le potentiel chimique est le moins élevé. Notons le mu moins et ce transfert de matière est un processus irréversible, c'est à dire que pi de s est positif. Il y a transfert de matière avant d'atteindre l'état d'équilibre chimique et un état d'équilibre chimique MU un est égal à 1002. Les deux potentiels chimiques, les deux sous systèmes sont égaux et à ce moment là, le transfert de matière s'arrête.

Notes

Summary





- Taux de production d'entropie :

$$\Pi_S = \left(\frac{\mu_2(S_2, N_2) - \mu_1(S_1, N_1)}{T(S_1, N_1)} \right) \dot{N}_1 > 0$$

- Loi de Fick « discrète » :

$$\dot{N}_1 = F \frac{A}{\ell} \left(\mu_2(S_2, N_2) - \mu_1(S_1, N_1) \right)$$

F : Diffusion de la matière

A : Aire de l'interface entre (1) et (2)

ℓ : Longueur caractéristique

Thermodynamique

On peut maintenant en déduire la loi de Fick dans sa formulation discrète. On peut réécrire le taux de production d'entropie de la manière suivante. Pompidou-Metz C. U_2 moins μ_1 un sur trois fois n . Un point et puis de S est positif. Pour garantir la positivité de Peano. Il faut que N un point soit proportionnel à U_2 moins μ_1 un, ce qui signifie que le taux de production d'entropie sera proportionnel à μ_1 de un au carré. Il faut que n un points soit proportionnel à mieux de moins μ_1 et que la constante de proportionnalité soit en fait positive. Ça aussi c'est la loi de Fick discrète et non point est égale au produit du coefficient de diffusion de la matière f fois l'aire de l'interface entre les deux sous systèmes à divisé par la longueur caractéristique L la toute fois U_2 moins μ_1 .

Notes

Summary



Loi de Fick "continue"

- Loi de Fick « discrète » :

$$\dot{N} = F \frac{A}{\ell} (\mu_+ - \mu_-)$$

- Gradient de potentiel chimique :

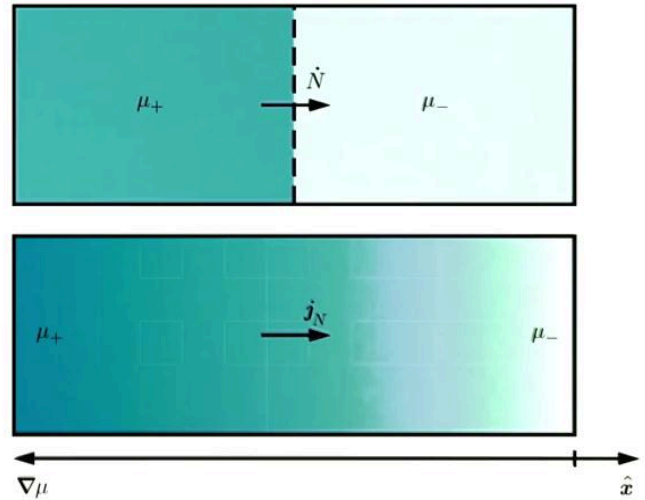
$$\nabla \mu = - \frac{\mu_+ - \mu_-}{\ell} \hat{x}$$

- Densité de courant de matière :

$$\mathbf{j}_N = \frac{\dot{N}}{A} \hat{x}$$

- Loi de Fick « continue » :

$$\mathbf{j}_N = -F \nabla \mu$$



Thermodynamique

En physique, on est souvent confronté à un système où le potentiel chimique de la substance varie graduellement linéairement entre les deux extrémités. Considérant que le potentiel chimique le moins élevé se trouve à droite du moins, et que le potentiel chimique le plus élevé se trouve à gauche. Mais plus, s'il varie linéairement, il va falloir considérer une infinité de sous systèmes dont la longueur est infinitésimale. Et puis, la variation du potentiel chimique de la droite vers la gauche est décrite mathématiquement par le gradient de potentiel chimique. Le gradient de potentiel chimique. C'est une variation de potentiel chimique par unité de distance. Dans le sens croissant du potentiel chimique, c'est à dire qu'il est orienté de la droite vers la gauche. Le vecteur \hat{x} est un vecteur normé sans dimension physique. Qui est orienté vers la droite. Donc le gradient entre potentiel chimique qui se note μ est égal à moins la différence de potentiel chimique, c'est à dire mais plus ou moins mal moins divisé par la longueur du système, c'est à dire ℓ le toutes dans la direction \hat{x} et le signe moins provient du fait que le gradient est orienté positivement vers la gauche et que \hat{x} est orienté positivement vers la droite.

Notes

Summary



Loi de Fick "continue"

- Loi de Fick « discrète » :

$$\dot{N} = F \frac{A}{\ell} (\mu_+ - \mu_-)$$

- Gradient de potentiel chimique :

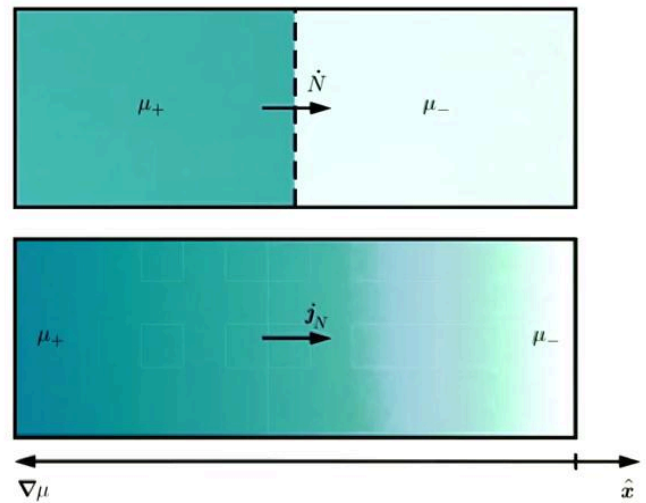
$$\nabla \mu = - \frac{\mu_+ - \mu_-}{\ell} \hat{x}$$

- Densité de courant de matière :

$$\mathbf{j}_N = \frac{\dot{N}}{A} \hat{x}$$

- Loi de Fick « continue » :

$$\mathbf{j}_N = -F \nabla \mu$$



Thermodynamique

Il faut également introduire la notion de densité, de courant, de matière qu'on note \mathbf{j}_N . On le définit comme le rapport de la dérivée temporelle du nombre de mole n points divisé par l'aire, qui est orthogonale au transfert de matière, le tout dans la direction \hat{x} chapeau qui est la direction du transfert de matière. Par conséquent, on est maintenant en mesure d'établir l'expression de la loi de Fick continu. Pour ceci, on commence avec la loi de Fick discrète. On la divise par un et on la multiplie par \hat{x} chapeau. Dans le membre de gauche, on va obtenir la densité de courant, matière qui est un vecteur, et dans le membre de droite, on obtient un autre vecteur qui est moins la constante de diffusion de Fick grand F , soit le gradient de potentiel chimique. Mais.

Notes

Summary



15m 16s