

COURS 2 : **Fluides réels et thermodynamique des processus irréversibles**

Paolo STRINGARI



10 février 2023

Équipe pédagogique : *Pascal Stabat (Mines/CES, pascal.stabat@minesparis.psl.eu), Paolo Stringari (Mines/CTP), Marco Campestrini (Mines/CTP), Étienne Décossin (EDF), Thomas Perrotin (EDF), Didier Banner (EDF), Antoine Fabre (Mines/CES), Egoï Ortego (Mines/CES)*

Introduction

Définition de fluide

Un fluide est un ensemble de molécules, de la même substance (fluide pur) ou de substances différentes (mélange)

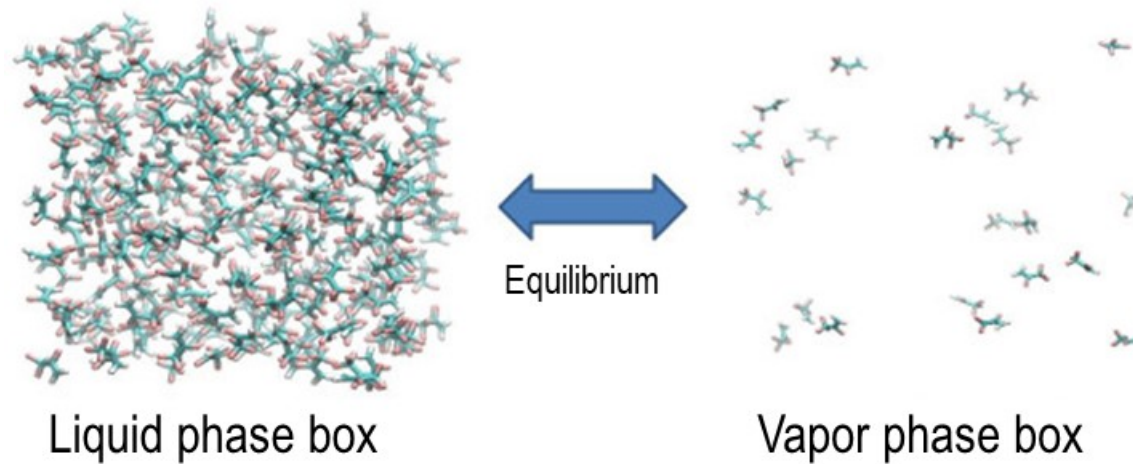
- Les fluides constituent le monde qui nous entoure (air, eau)
- Il sont utilisés comme vecteurs énergétiques (gaz, pétrole, hydrogène, etc.)
- Ils ont un rôle fondamental dans les procédés industriels (fluides de travail, réactants, produits, réfrigérants, etc.)

Quelles sont les propriétés d'intérêt des fluides?

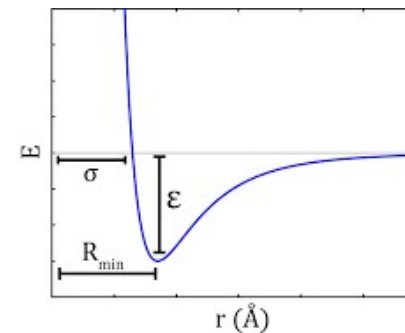
- Contenu énergétique
- Propriétés volumiques
- Capacité à absorber ou céder de la chaleur
- Equilibre entre phases
- ...

Description moléculaire d'un fluide

Chaque molécule a une énergie cinétique et interagit avec les autres molécules à travers des forces (van der Waals, ioniques, liens H, etc.) qui sont fonctions de la distance. L'énergie potentielle d'une molécule est fonction de la distance des autres molécules.



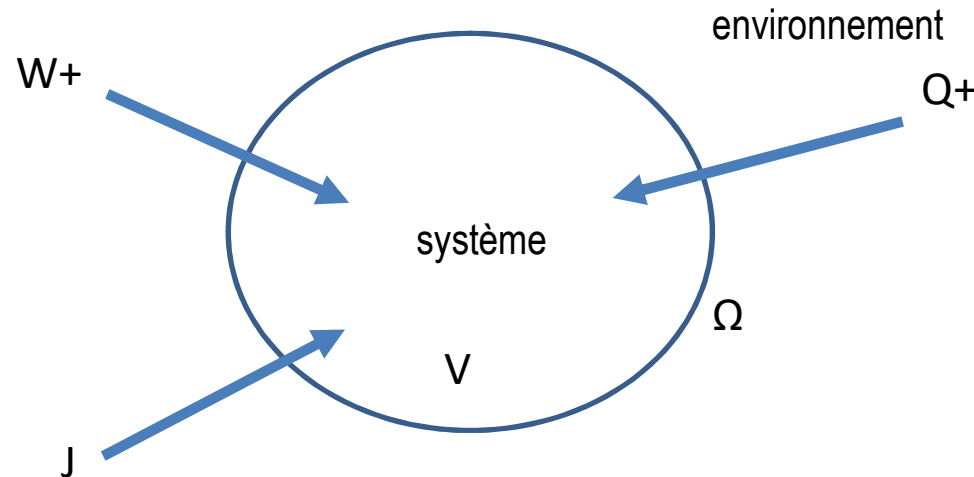
$$E(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$



Les énergies cinétique et potentielle de l'ensemble des molécules déterminent les propriétés thermodynamiques macroscopiques du fluide.

Systèmes thermodynamiques

Le fluide (pur ou mélange) constitue notre **système**, qui peut impliquer une ou plusieurs **phases**. Une phase est un milieu continu homogène : les propriétés physiques sont identiques d'un point à l'autre.



W : travail échangé entre le système et l'environnement, positif si l'environnement fournit un travail au système;

Q : Chaleur échangée entre le système et l'environnement, positive si l'environnement fournit une quantité de chaleur au système;

J : Quantité de matière échangée entre le système et l'environnement

V : volume du système

Ω : surface du système

Système isolé : $W = Q = J = 0$

Système fermé : W et/ou $Q \neq 0$; $J = 0$

} Définis par la masse totale du système (constante)

Système ouvert : W et/ou $Q \neq 0$; $J \neq 0$

Défini par un volume de contrôle à travers lequel le système échange de la matière

Variables et fonctions d'état

- Les variables d'état sont un ensemble de grandeurs physiques indépendantes qui déterminent complètement les propriétés physiques du système: T, P, V, S, n ou m.
- Le premier principe de la thermodynamique permet de définir une propriété, **l'énergie interne**, qui représente l'énergie stockée au niveau moléculaire et qui varie en fonction des échanges d'énergie (travail ou chaleur) avec l'extérieur.
- L'énergie interne est une **fonction d'état**, qui signifie qu'elle est une fonction univoque des variables d'état. L'énergie interne est fonction des variables d'état « volume » et « entropie ». D'autres fonctions peuvent être définies, en fonction d'autres variables d'état : enthalpie (P, S), énergie libre de Helmholtz (T, V), enthalpie libre de Gibbs (T, P).
- Le nombre de variables d'état nécessaires à définir complètement le système dépend du nombre des phases présentes dans le système selon la règle de Gibbs :

$$f = N - \varphi + 2$$

<p>f : nombre de degrés de liberté N : nombre de composants du système φ : nombre de phases à l'équilibre</p>
--

Energie interne

Systèmes fermés :

$$dU = \delta W + \delta Q \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{➤ Energie cinétique des molécules} \\ \text{➤ Energie potentielle des molécules} \\ \text{➤ Vibrations, flexions, torsions des molécules} \end{array} \right.$$

Transformations réversibles:

$$dU = \delta W_{rev} + \delta Q_{rev}$$

$$\delta W_{rev} = -PdV$$

$$\delta Q_{rev} = TdS$$

$$dU = TdS - PdV$$

Cette expression, dérivée dans le cas de transformations réversibles, est valable en général car elle contient seulement des propriétés du système.

U : énergie interne [J]

S : entropie [J/K]

W : travail des forces externes [J]

Q : quantité de chaleur absorbée par le système [J]

T : température [K]

P : pression [Pa]

V : volume [m³]

Propriétés thermodynamiques

Enthalpie :

$$H = U + PV$$

Energie libre (de Helmholtz) :

$$F = U - TS$$

Enthalpie libre (Energie libre de Gibbs) :

$$G = H - TS$$

Le différentiel de H est:

$$\left. \begin{aligned} dH &= dU + PdV + VdP \\ dU &= TdS - PdV \end{aligned} \right\}$$

$$dH = TdS + VdP$$

De façon similaire, les expressions suivantes peuvent être obtenues :

$$dF = -PdV - SdT$$

$$dG = VdP - SdT$$

Equations de Maxwell

Les propriétés thermodynamiques, U , H , F , G , sont des différentiels exacts :

$$\begin{aligned}
 dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \\
 dU &= TdS - PdV
 \end{aligned}
 \left. \vphantom{\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \\ dU &= TdS - PdV \end{aligned}} \right\}
 \begin{aligned}
 \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V &= T \\
 \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S &= -P
 \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right) \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

Systeme à l'équilibre / hors équilibre – réversible / irréversible

- L'équilibre thermodynamique est déterminé par l'absence de gradients de variables d'état et il permet de définir la valeur des fonctions d'état par rapport à un état de référence.
- Si un gradient des variables d'état est présent dans le système, le système n'est pas à l'équilibre thermodynamique et il évolue dans le temps. La variable temps doit donc être considérée dans le système.
- Lorsqu'une transformation (passage d'un jeu de variables d'état à un autre) est réversible, toute l'énergie échangée entre le système et l'extérieur se traduit en une variation équivalente des fonctions d'état.
- Dans le cas d'une transformation irréversible il y a une production d'entropie qui détermine la vitesse à laquelle la transformation se déroule.

Objectifs du cours

Le cours vise à fournir les outils pour quantifier les propriétés d'un système et leurs variations dans le cas d'un processus réversible où irréversible.

Processus réversibles

- Fluide pur, phase homogène pour un jeu de variables d'état
- Mélange, phase homogène pour un jeu de variables d'état
- Equilibre entre plusieurs phases dans le cas d'un fluide pur pour un jeu de variables d'état
- Equilibre entre plusieurs phases dans le cas d'un mélange pour un jeu de variables d'état
- Transformations (compression, détente, etc.) entre un jeu de variables d'état et un autre

Processus irréversibles

- Lois phénoménologiques
- Production d'entropie

Fluide pur, phase homogène gaz

Capacité calorifique

...à volume constant :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$



$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

Processus réversible à volume constant :

$$Q = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

...à pression constante :

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$



$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

Processus réversible à pression constante
dans un système fermé :

$$Q = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

	Air (27°C)	Eau (20°C)
C_P [J/(Kg*K)]	1005	4184
C_V [J/(Kg*K)]	718	4157

Fluides réels – Enthalpie et entropie

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

$$dH = TdS + VdP$$

Division par dP et considérant une transformation à T constante :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T + V$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$$



$$dH = c_P dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

Avec un développement similaire nous pouvons obtenir :

$$dS = c_P \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$$

Equations générales valables pour une phase homogène d'un fluide réel. Une équation d'état est utilisée pour calculer le terme $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$.

Gaz parfaits

- Pas d'interaction entre les molécules (l'énergie est seulement cinétique)
- Les molécules n'ont pas un volume propre
- Bonne approximation d'un gaz réel loin du point critique (basse P, haute T)

$$PV = nRT$$

ou

$$Pv = RT$$

$$R = 8,314 \frac{J}{mol * K}$$

Relations utiles :

$$c_p - c_v = R$$

Le théorème d'équipartition de l'énergie de la **théorie cinétique des gaz** nous dit que chaque degré de liberté, f , du système contribue pour un facteur $\frac{1}{2}RT$ à l'énergie interne du système.

Gaz monoatomique : $f = 3$

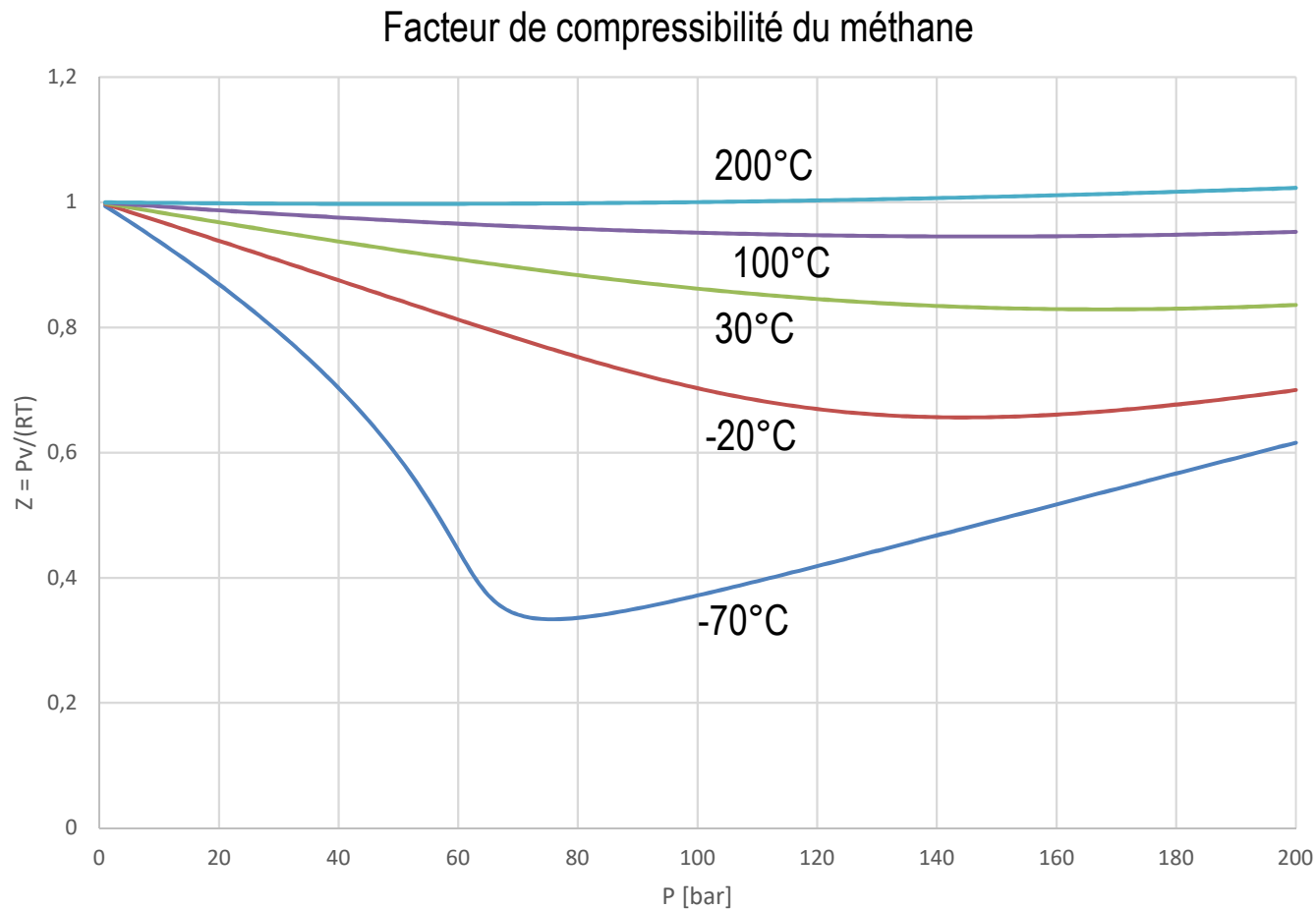
$$U = \frac{3}{2}RT \quad c_v = \left(\frac{dU}{dT} \right) = \frac{3}{2}R$$

Gaz diatomique : $f = 5$

$$U = \frac{5}{2}RT \quad c_v = \left(\frac{dU}{dT} \right) = \frac{5}{2}R$$

Fluides réels - facteur de compressibilité

Facteur de compressibilité : $Z = \frac{Pv}{RT}$ $Z = 1$ pour un gaz parfait



Fluides réels – Equations d'état

Nécessité d'une équation d'état pour représenter les **propriétés PVT** du fluide réel.

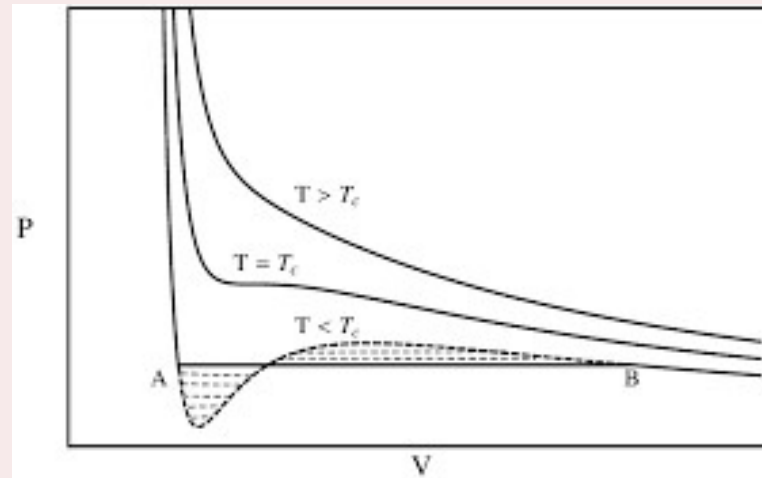
Equation du viriel (gaz)

$$Z(V, T) = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2}$$

B et C sont les coefficients du viriel

Equation de van der Waals (gaz et liquide)

$$P(V, T) = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$



mélange, phase homogène gaz

Propriétés partielles

Considérons n moles d'un mélange constitué de C composants et une propriété générique molaire M du système :

$$nM \neq \sum_i n_i M_i$$

Pour la propriété générique M , nous définissons la propriété partielle \bar{M}_i du composant i :

$$\bar{M}_i = \left(\frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$$

$$nM = \sum_i n_i \bar{M}_i$$

$$M = \sum_i x_i \bar{M}_i \qquad x_i = n_i/n$$

Mélange de gaz parfaits – loi de Dalton

Un mélange de gaz parfaits est lui-même un gaz parfait :

$$PV = nRT$$

$$n = \sum n_i$$

Loi de Dalton

En définissant la pression partielle $p_i = x_i P$ et $x_i = n_i/n$, l'équation de gaz parfait pour le composant i s'écrit :

$$p_i V = n_i R T$$

Une propriété partielle (autre que le volume) d'un composant d'un mélange de gaz parfaits est égale à la propriété du composant pur (dans l'état de gaz parfait) à la même température du mélange mais à la pression égale à la pression partielle du composant dans le mélange.

$$dH = c_P dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

$$dS = c_P \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P}$$

$$dH = c_P dT$$

L'enthalpie du gaz parfait dépend
seulement de T

$$dS = c_P \frac{dT}{T} - \frac{R}{P} dP$$

L'entropie du gaz parfait dépend de T et P

Mélange de gaz parfaits

Pour toutes les propriétés d'un gaz parfait qui dépendent seulement de la température, les propriétés partielles sont identiques aux propriétés du composant pur

$$H = \sum_i x_i H_i$$

Puisque l'entropie dépend aussi de la pression :

$$S = \sum_i x_i S_i - R \sum_i x_i \ln \frac{1}{x_i}$$

Pour les autres propriétés :

$$F = U - TS \qquad U = \sum_i x_i U_i$$
$$G = H - TS$$

Diagrammes de phase

Règle des phases de Gibbs

La règle des phases de Gibbs donne la variance d'un système thermodynamique à l'équilibre.

$$f = N - \varphi + 2$$

Fluide pur ($N = 1$) :

$\varphi = 1$	$f = 2$	surface sur un diagramme en 2D
$\varphi = 2$	$f = 1$	courbe sur un diagramme en 2D
$\varphi = 3$	$f = 0$	point sur un diagramme en 2D

f : nombre de degrés de liberté N : nombre de composants du système φ : nombre de phases à l'équilibre
--

Diagramme P-T du méthane

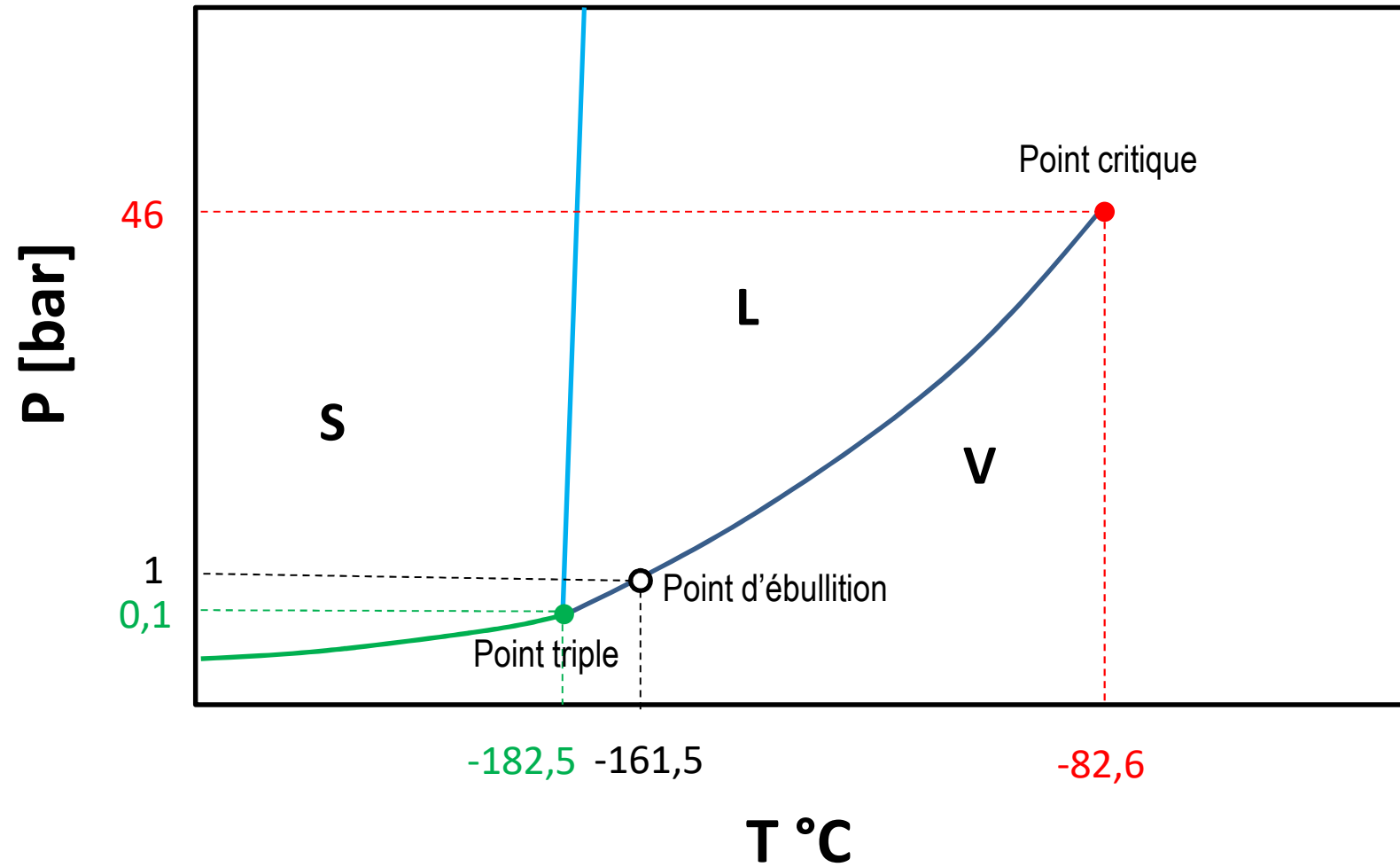


Diagramme P-T du méthane

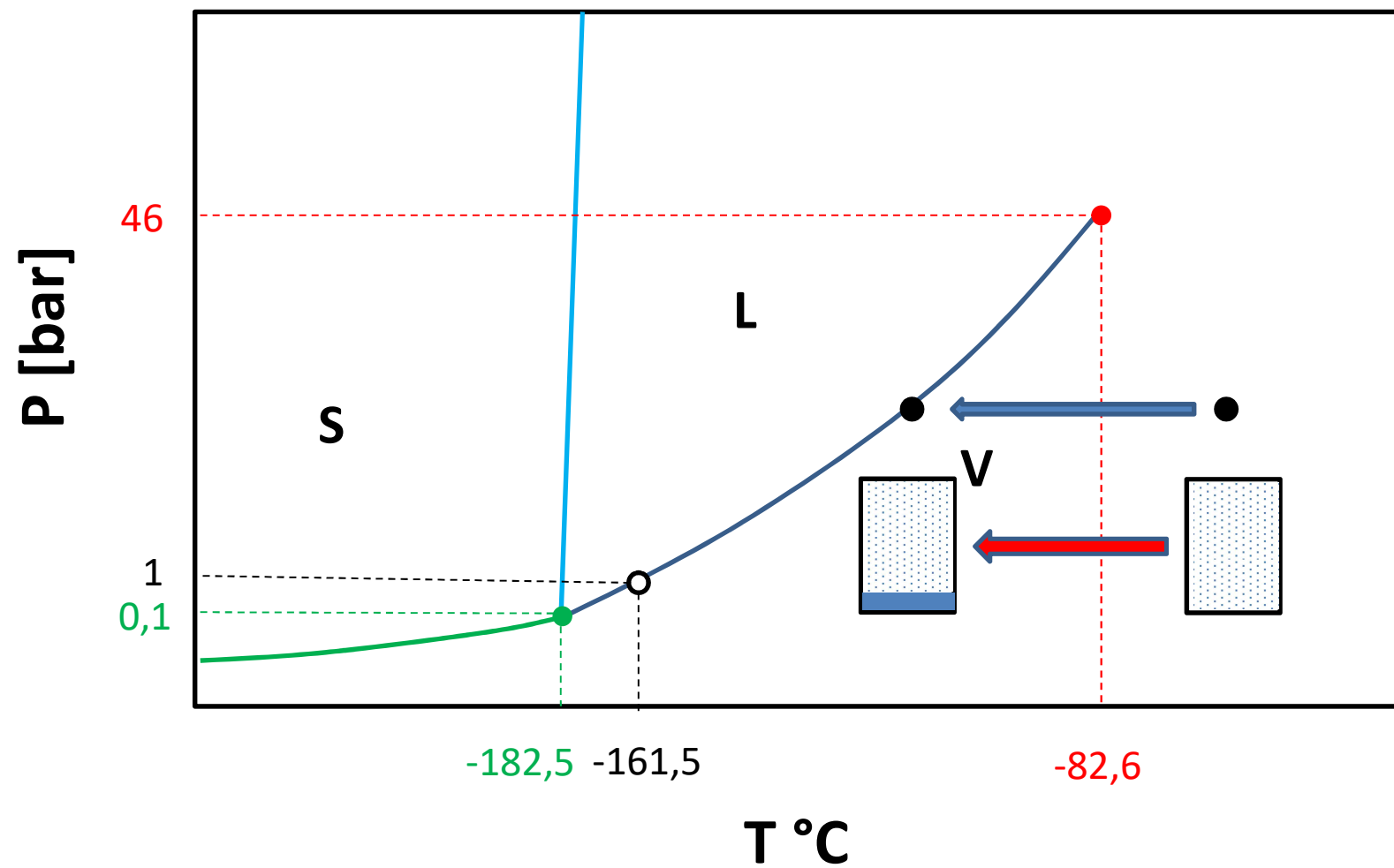
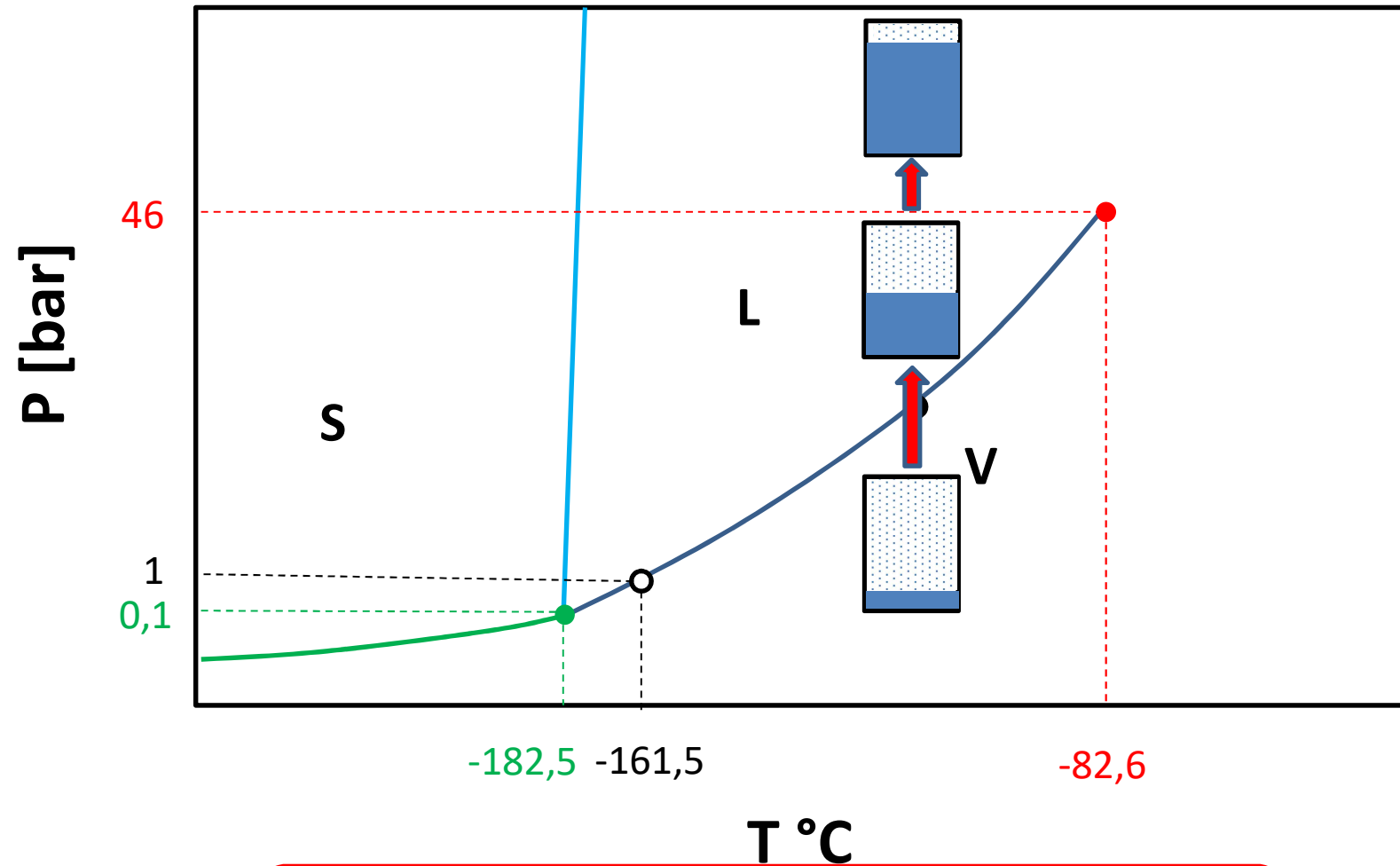


Diagramme P-T du méthane



$$\text{Titre vapeur} = \frac{n_V}{n_V + n_L} \stackrel{\text{Corps pur}}{=} \frac{m_V}{m_V + m_L}$$

Diagramme P-T du méthane

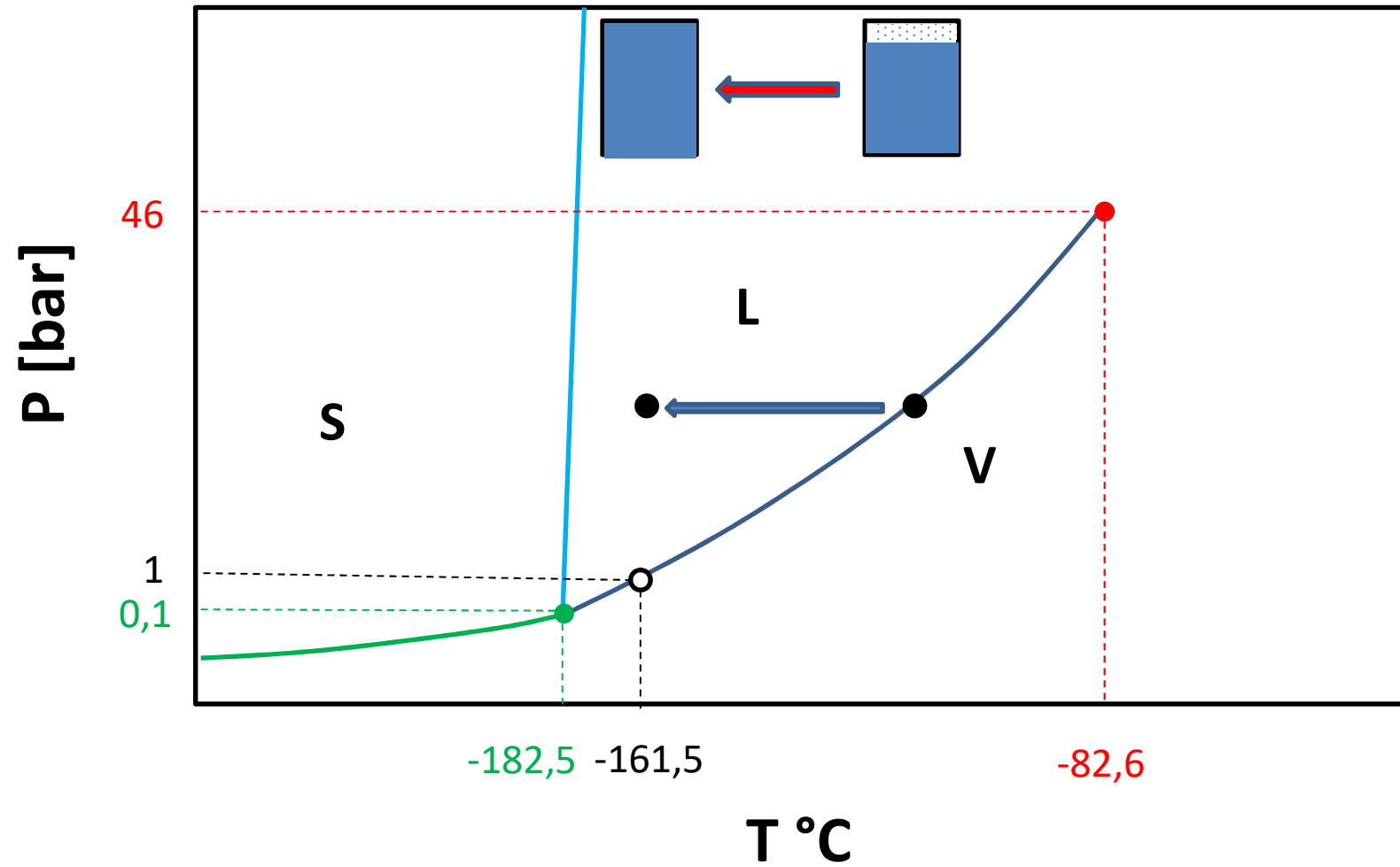
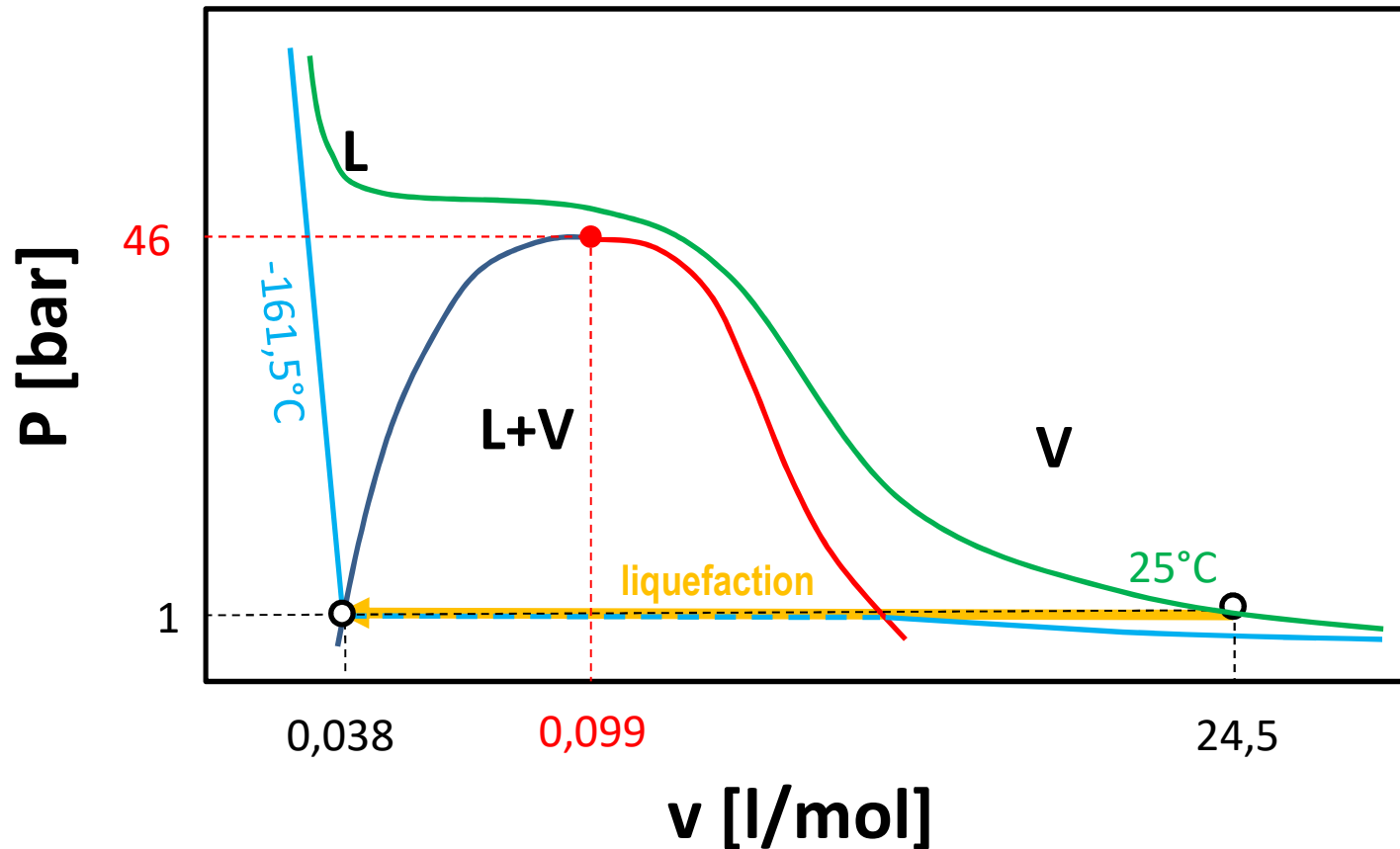


Diagramme P-v du méthane



$$v_l = 0,038 \text{ l/mol}$$



$$\rho_l = 1/v_l = 26,3 \text{ mol/l} = 422,2 \text{ g/l}$$

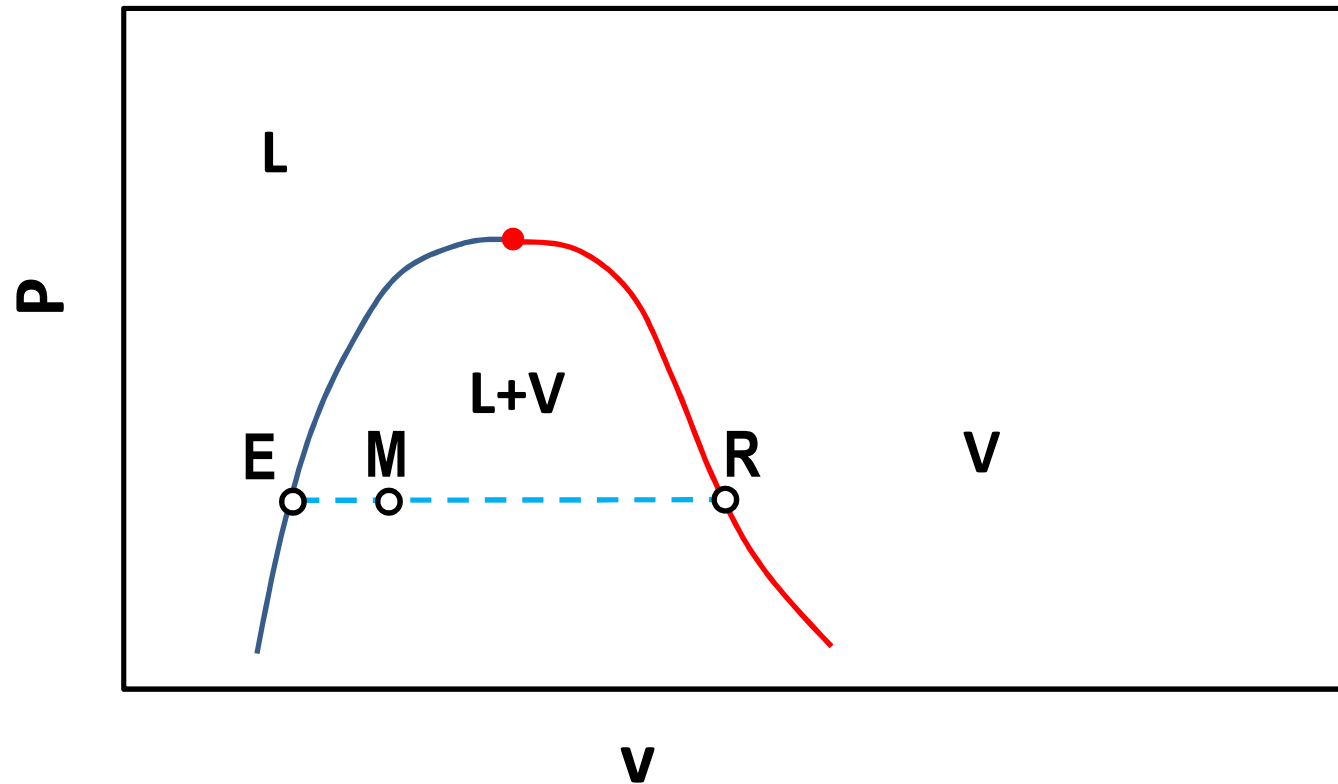
$$v_v = 24,5 \text{ l/mol}$$



$$\rho_v = 1/v_v = 0,041 \text{ mol/l} = 0,655 \text{ g/l}$$

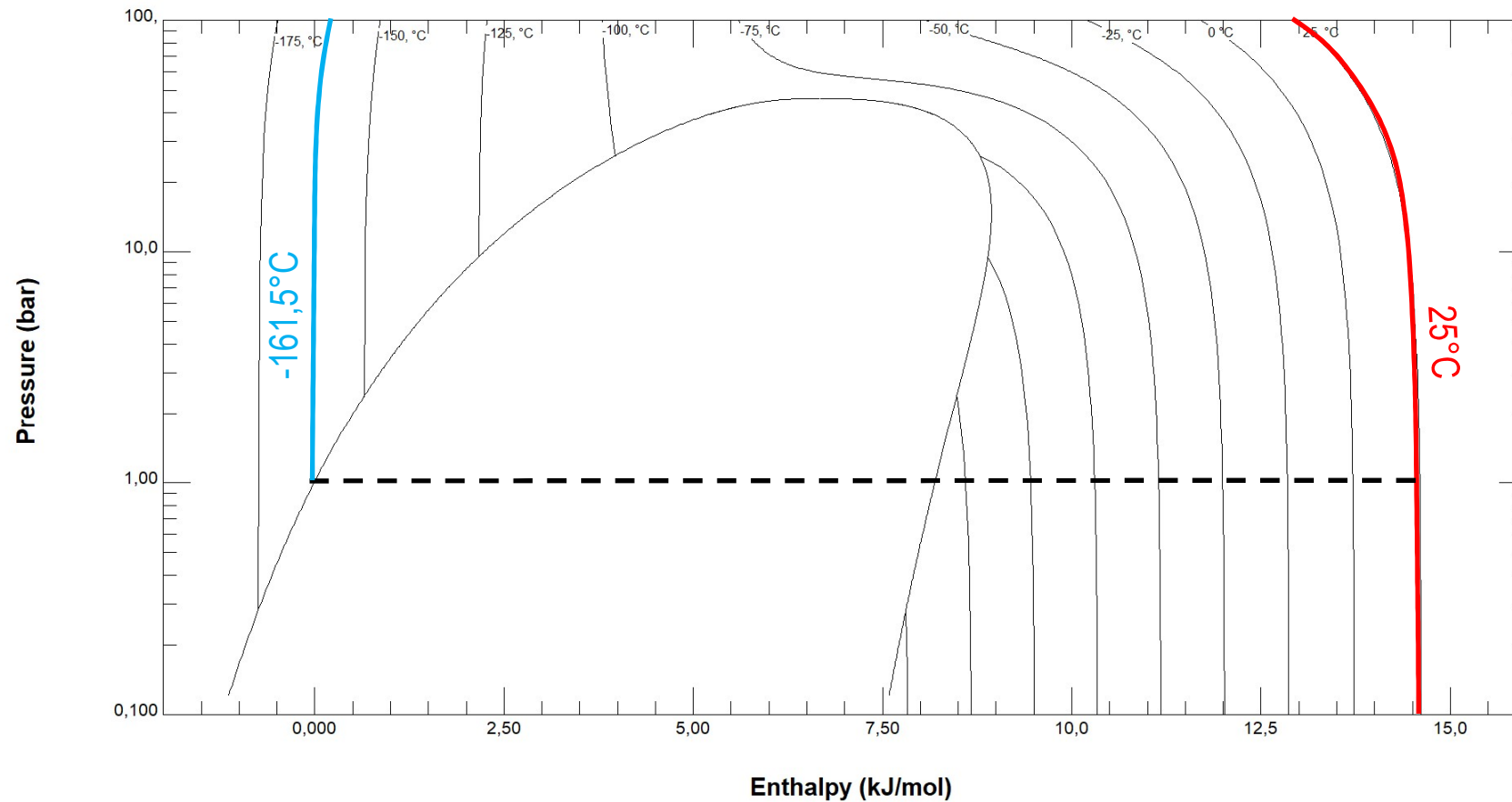
$$v_l/v_v = 1/645$$

Théorème des moments



$$\text{Titre vapeur} = \frac{EM}{ER}$$

Diagramme P-H pour le méthane



$$H_l = -0,002 \text{ kJ/mol}$$

$$H_v = 14,598 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H = 14,6 \text{ kJ/mol} = 910 \text{ kJ/kg}$$

Règle des phases de Gibbs

La règle des phases de Gibbs donne la variance d'un système thermodynamique à l'équilibre.

$$f = N - \varphi + 2$$

Mélange binaire ($N = 2$) :

$\varphi = 1$	$f = 3$	volume sur un diagramme en 3D
$\varphi = 2$	$f = 2$	surface sur un diagramme en 3D
$\varphi = 3$	$f = 1$	courbe sur un diagramme en 3D

f : nombre de degrés de liberté N : nombre de composants du système φ : nombre de phases à l'équilibre
--

Diagramme LV d'un mélange binaire

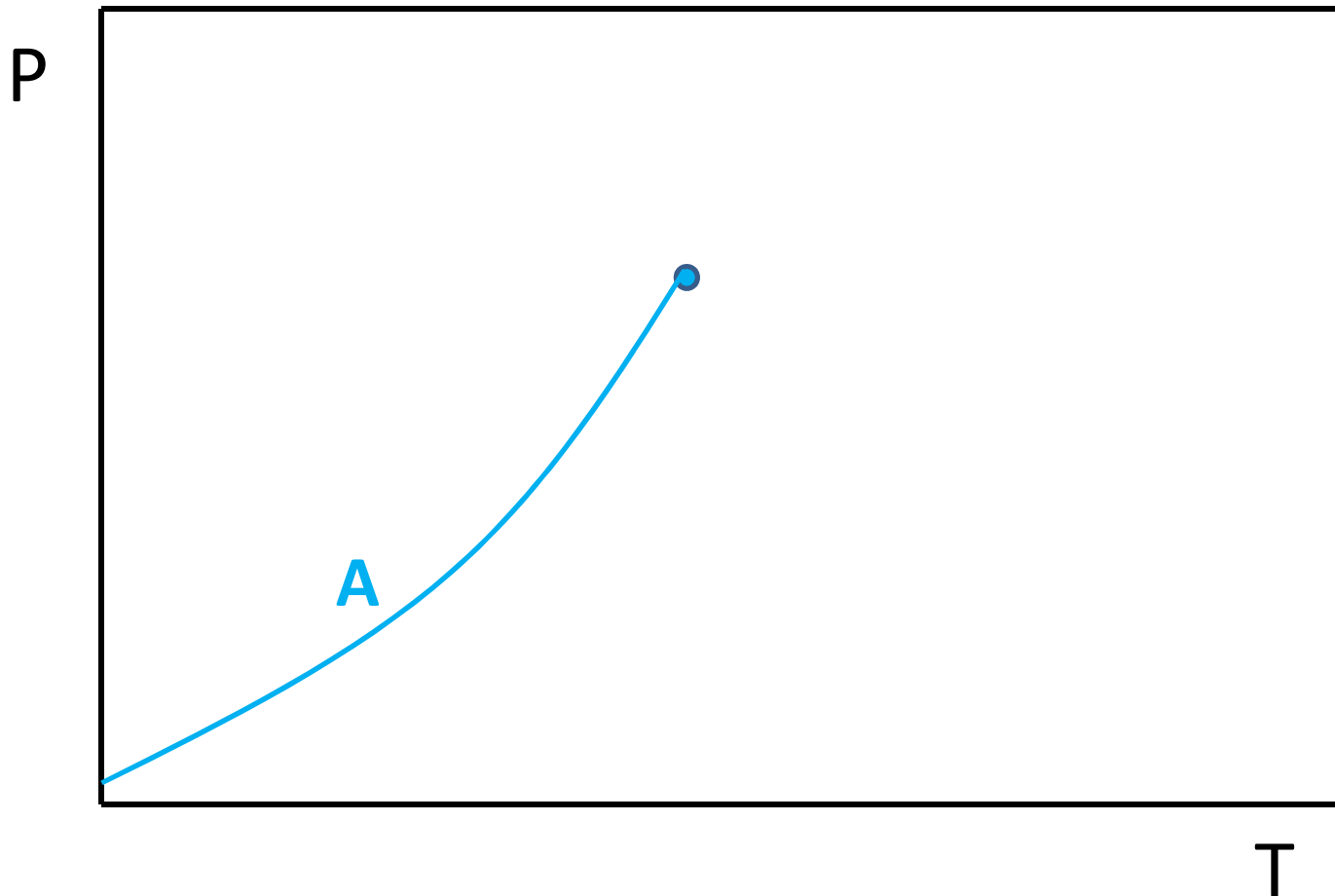


Diagramme LV d'un mélange binaire

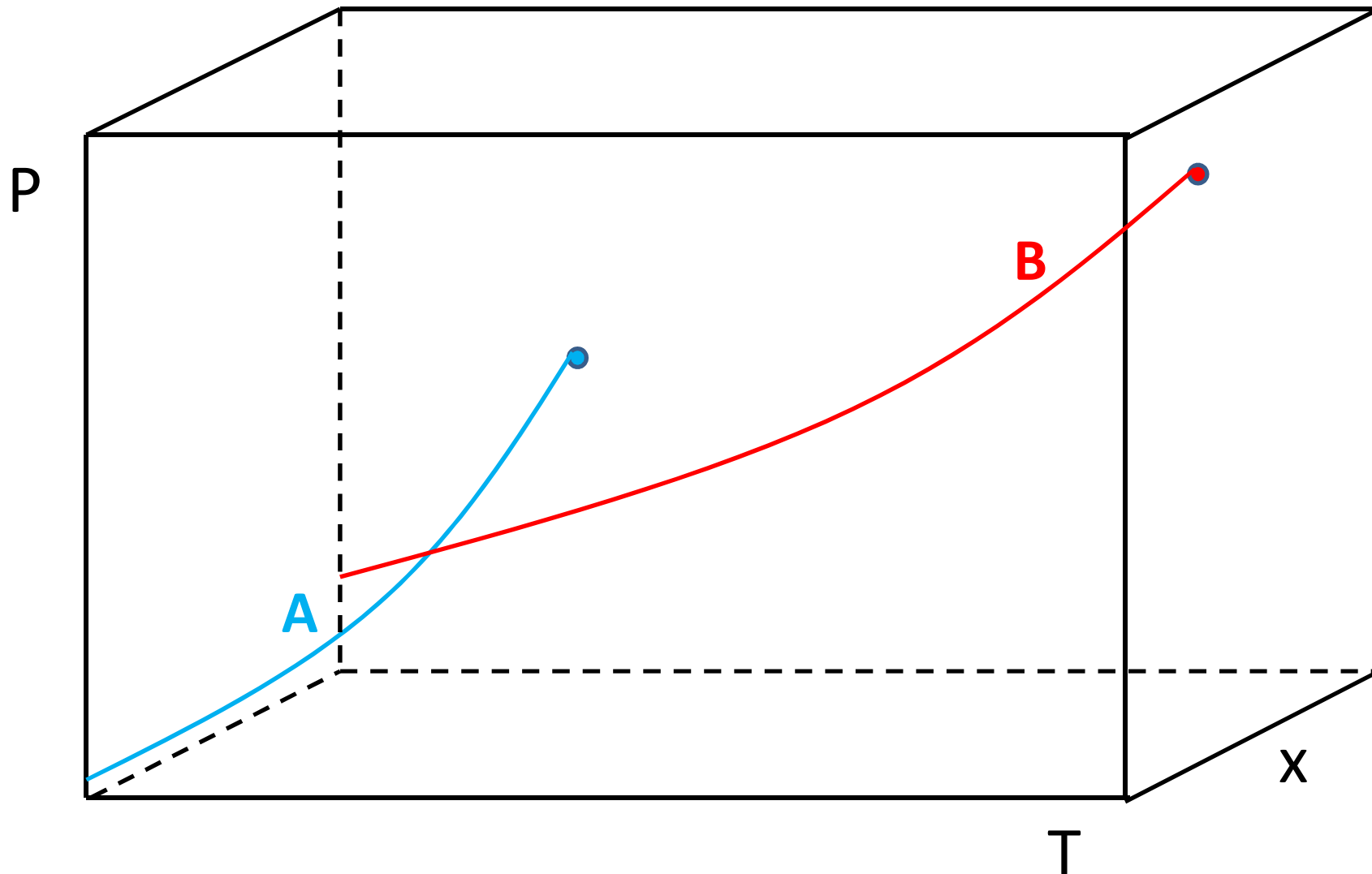


Diagramme LV d'un mélange binaire

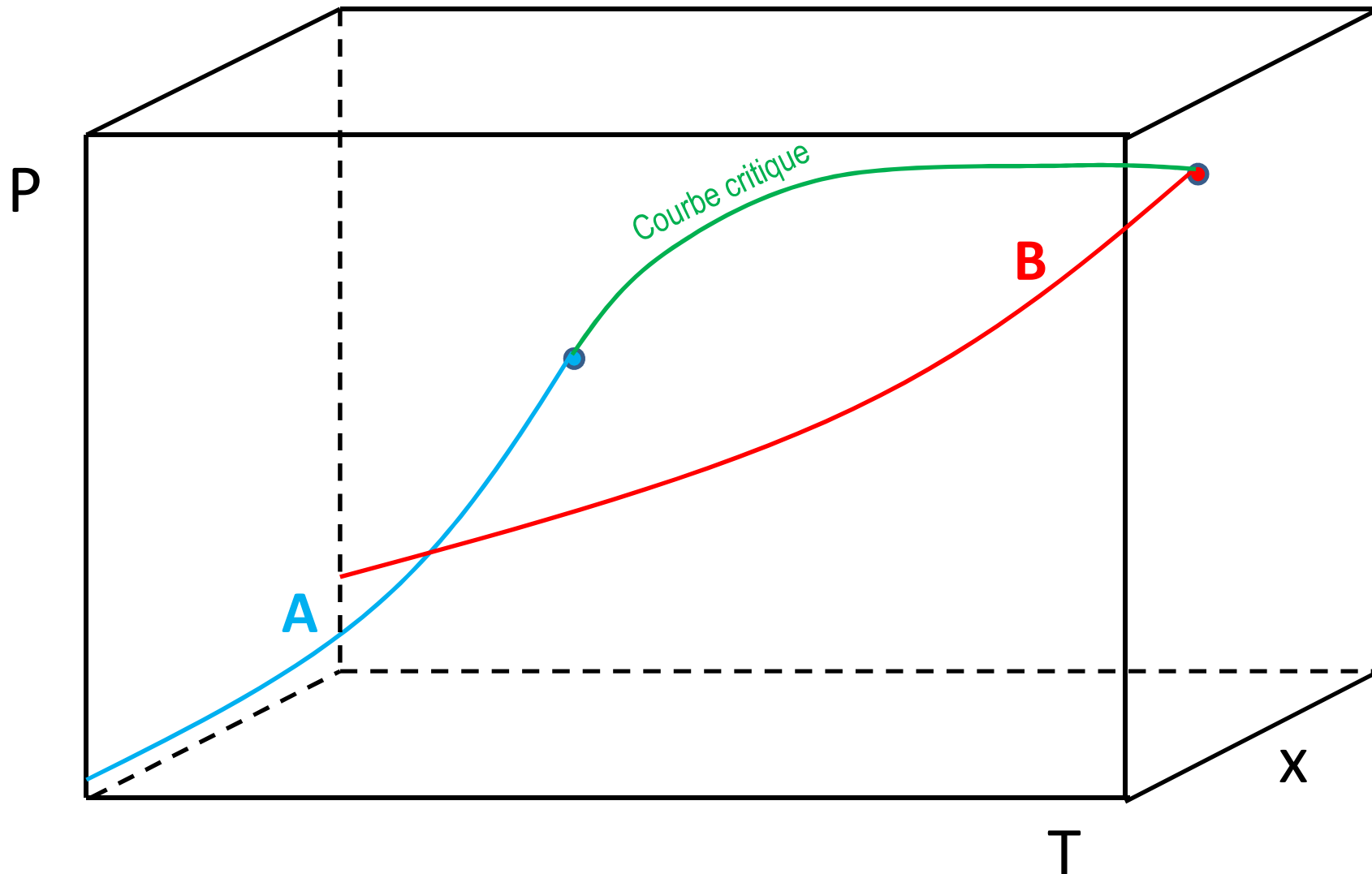


Diagramme LV d'un mélange binaire

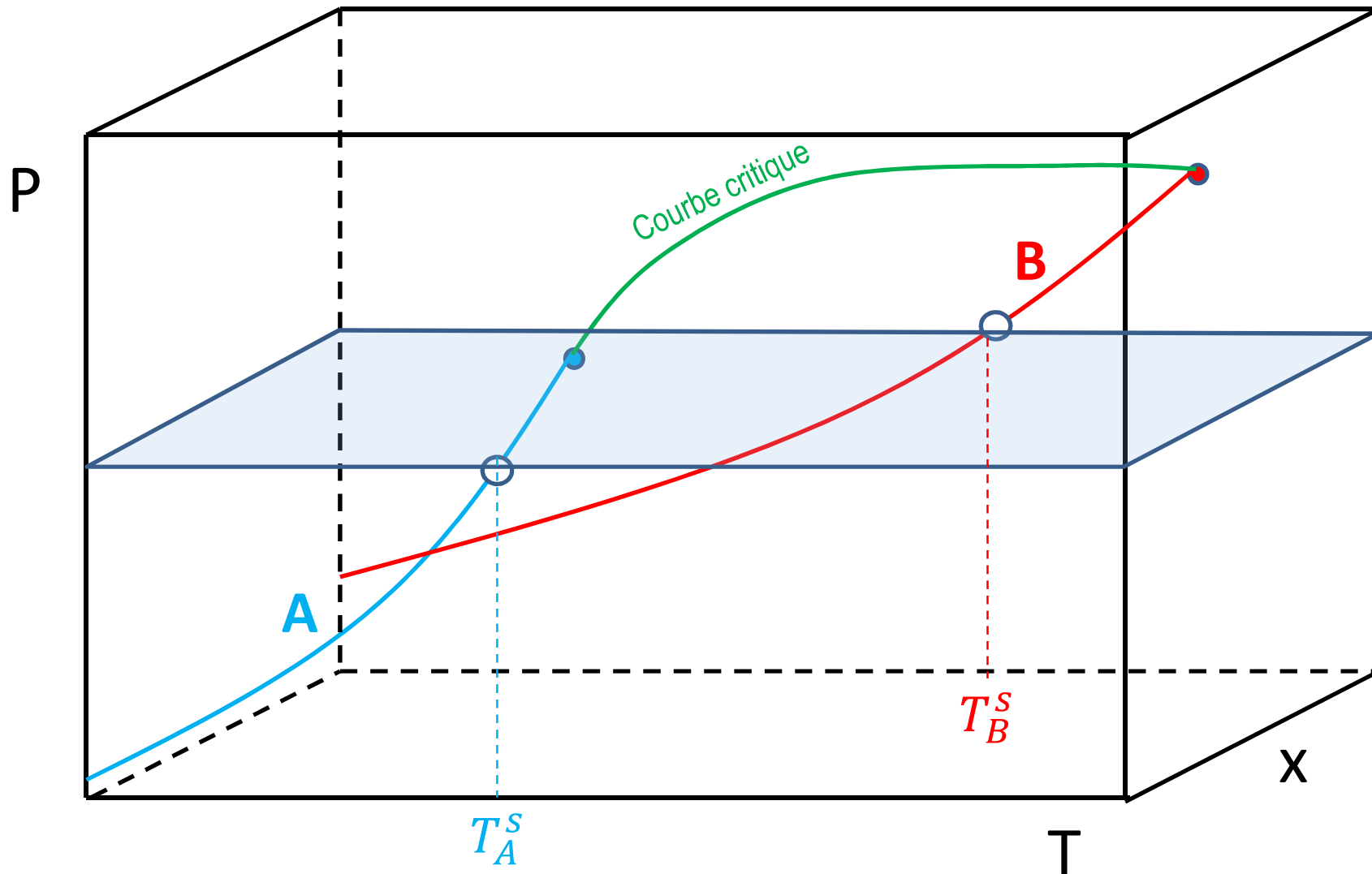


Diagramme LV d'un mélange binaire

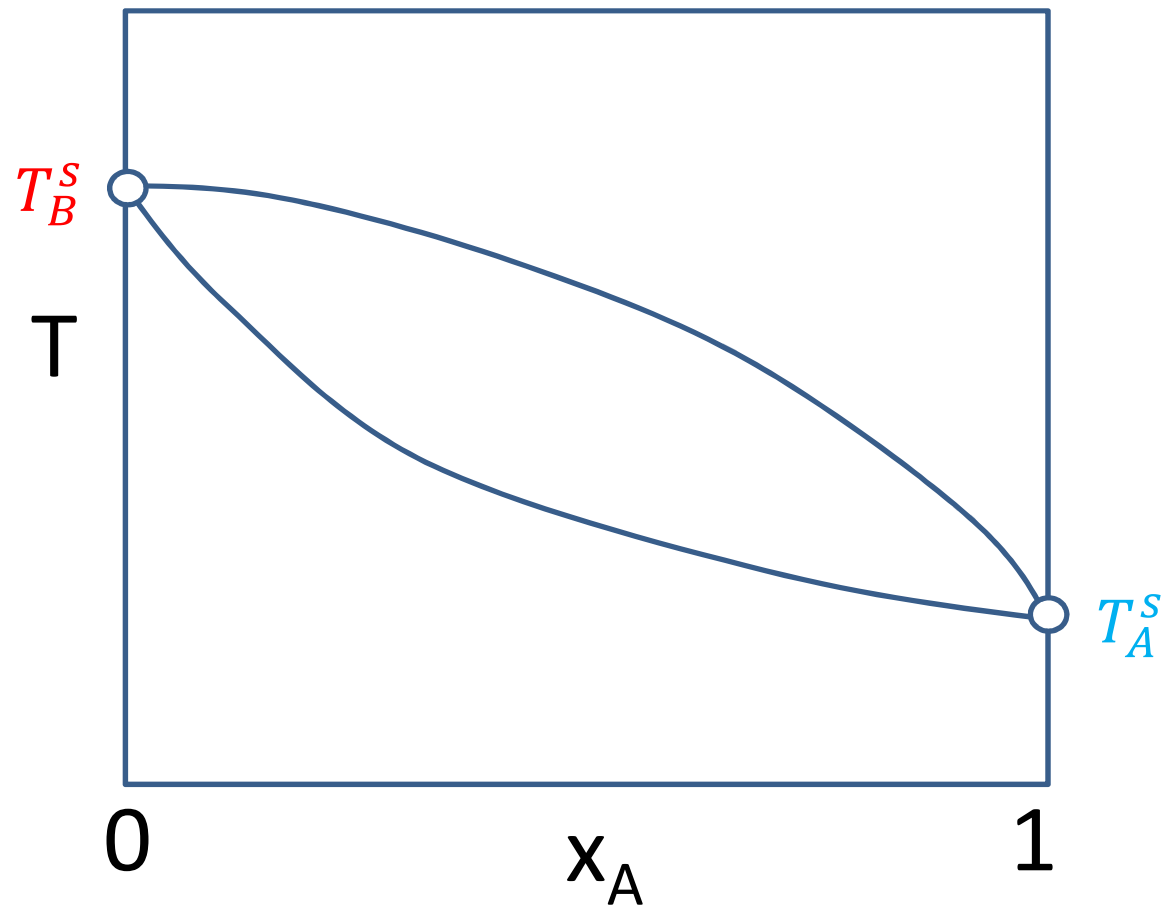


Diagramme LV d'un mélange binaire

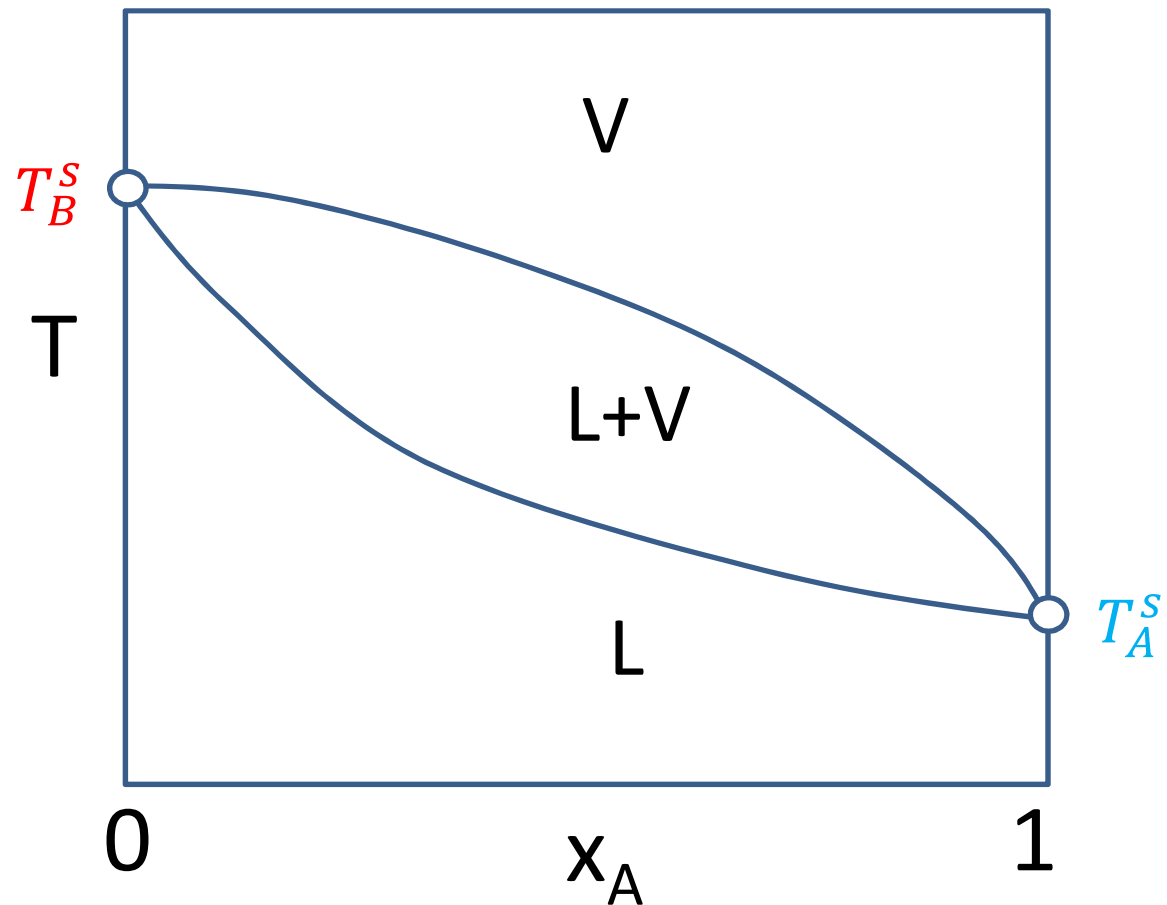


Diagramme LV d'un mélange binaire

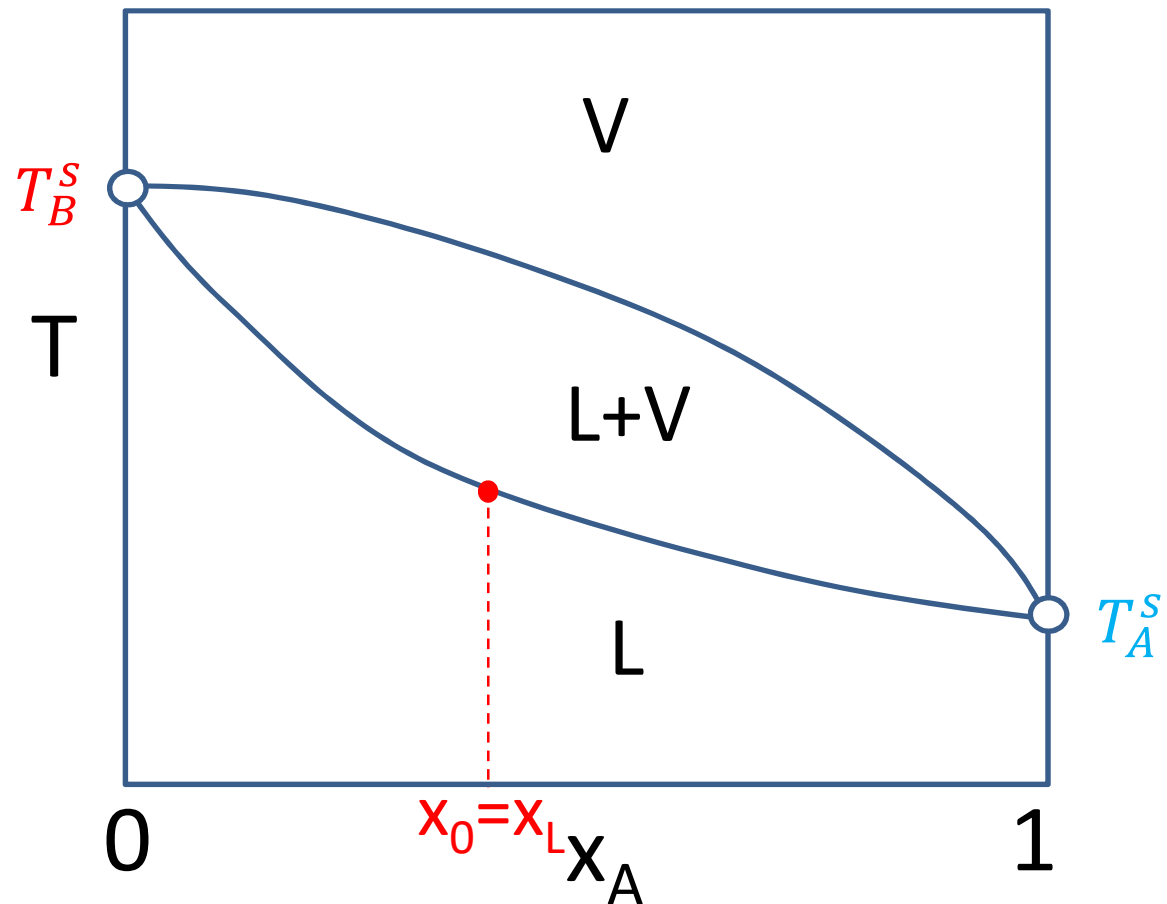


Diagramme LV d'un mélange binaire

- La phase vapeur est plus riche en composant A de la phase liquide

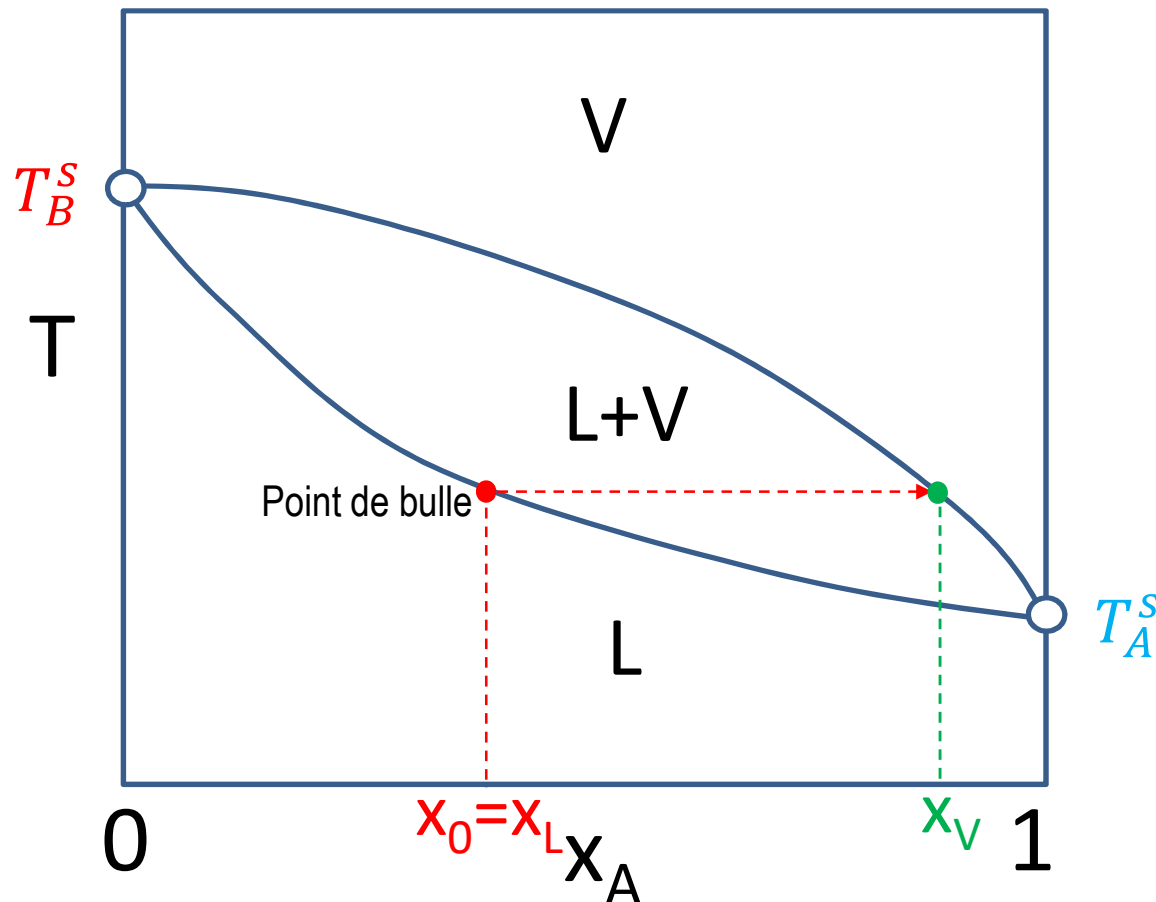


Diagramme LV d'un mélange binaire

- En augmentant la température le liquide s'appauvrit en A. C'est le phénomène dit « aging » ou « vieillissement » dans le stockage du GNL.

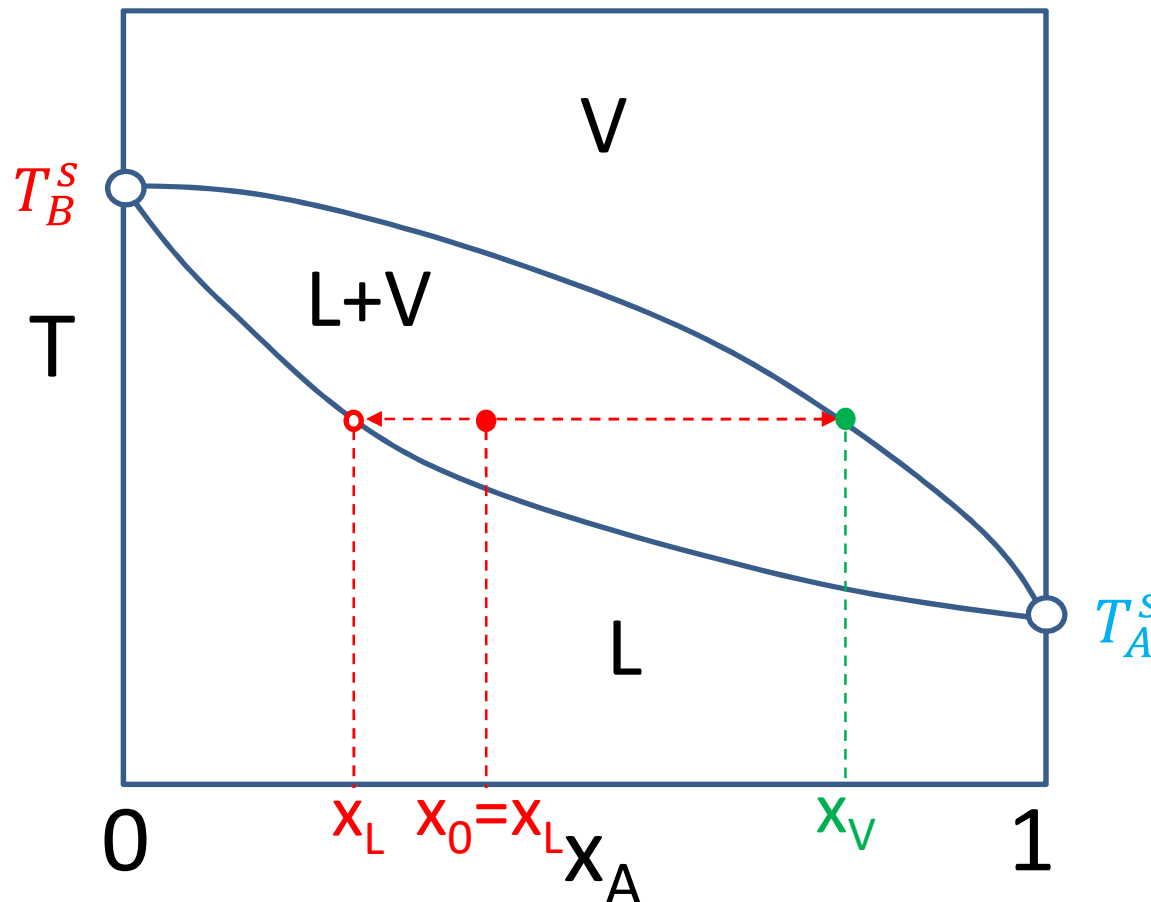
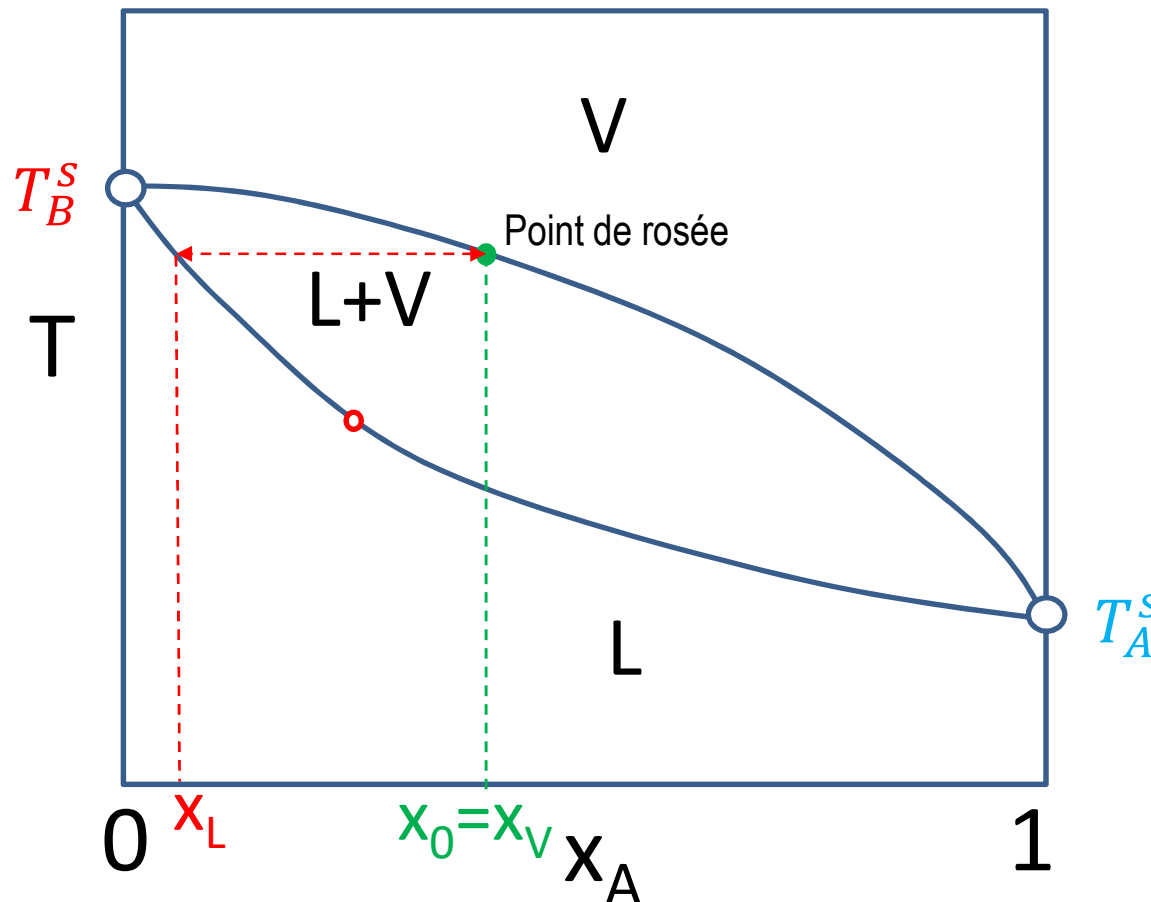


Diagramme LV d'un mélange binaire

- En augmentant la température le liquide s'appauvrit en A. C'est le phénomène dit « aging » ou « vieillissement » dans le stockage du GNL.



Critères d'équilibre [complémentaire]

Fluide pur

Définition de potentiel chimique :

$$\mu(T, P) = g(T, P)$$

Critère d'équilibre liquide-vapeur :

$$\mu^L(T, P) = \mu^V(T, P) \quad T^L = T^V \quad P^L = P^V$$

Fugacité :

$$\mu(T, P) = RT \ln f(T, P) + g^0(T)$$

Critère d'équilibre liquide-vapeur en terme de fugacités :

$$f^L(T, P) = f^V(T, P)$$

Fugacité de la phase vapeur :

$$\ln \frac{f^V}{P} = \int_0^P \left[\frac{1}{RT} v(P, T) - \frac{1}{P} \right] dP$$

Fugacité de la phase liquide :

$$f^L(T, P) = f^S(T) \exp \left[\frac{v^L(P - P^S)}{RT} \right]$$

Avec (P^S = pression saturante):

$$f^L(T, P^S(T)) = f^V(T, P^S(T)) = f^S(T)$$

Critères d'équilibre [complémentaire]

Mélanges

Définition de potentiel chimique :

$$\mu_i(T, P, n_i) = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

Critère d'équilibre liquide-vapeur :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_i^L(T, P, n_i) = \mu_i^V(T, P, n_i) \quad i = 1 \dots c \\ T^L = T^V \quad P^L = P^V \end{array} \right.$$

Critère d'équilibre liquide-vapeur en terme de fugacités :

$$\left\{ \begin{array}{l} f_i^L(T, P, x_i) = f_i^V(T, P, y_i) \quad i = 1 \dots c \\ T^L = T^V \quad P^L = P^V \end{array} \right.$$

Fugacité de la phase vapeur :

$$\ln \frac{f_i^V}{p_i} = \int_0^P \left[\frac{1}{RT} v_i(P, T, y_i) - \frac{1}{P} \right] dP$$

Fugacité de la phase liquide :

$$f_i^L(T, P, x_i) = f_i^{V,s}(T, P, y_i) \exp \left[\frac{v_i^L(P - P_i^s)}{RT} \right]$$

**Transformations thermodynamiques
(compression, détente, etc.)
+
Diagramme Ts**

Cycle de liquéfaction

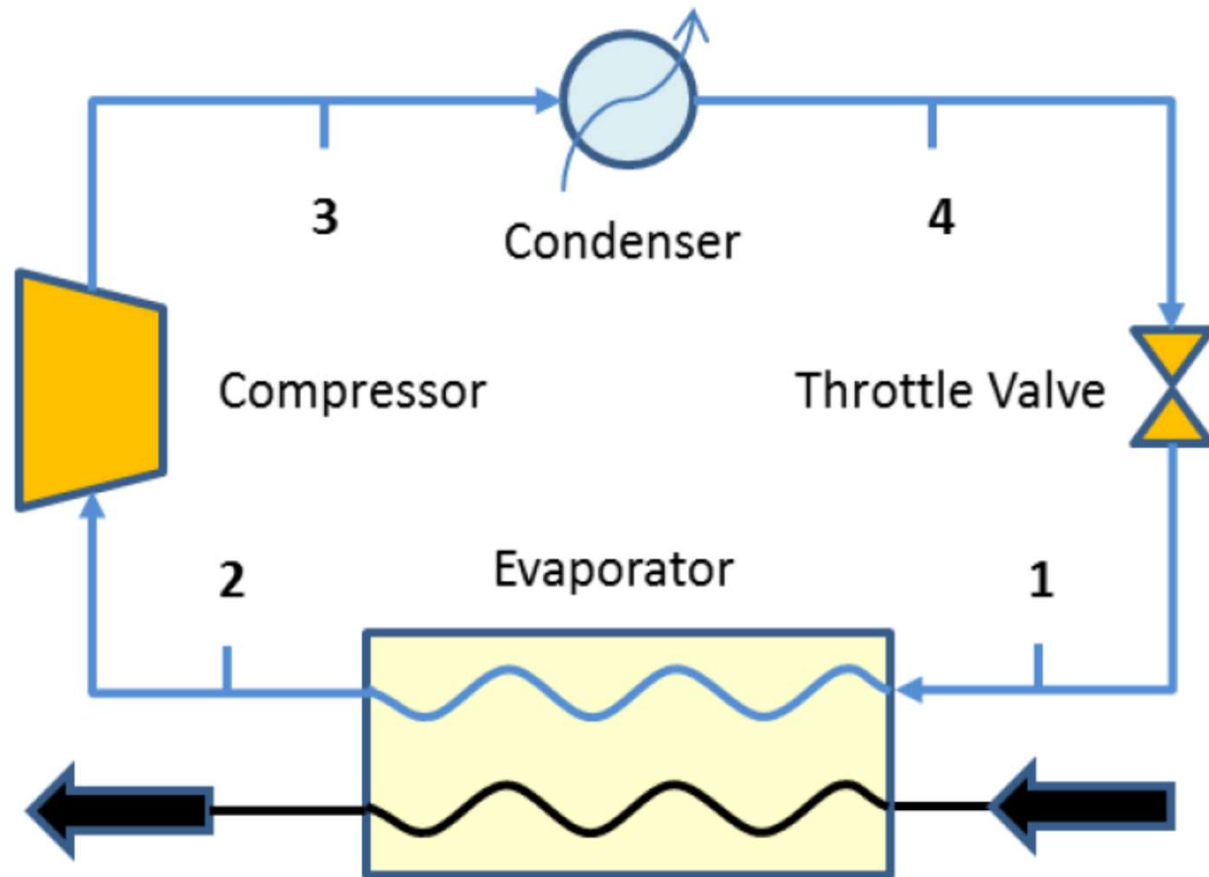
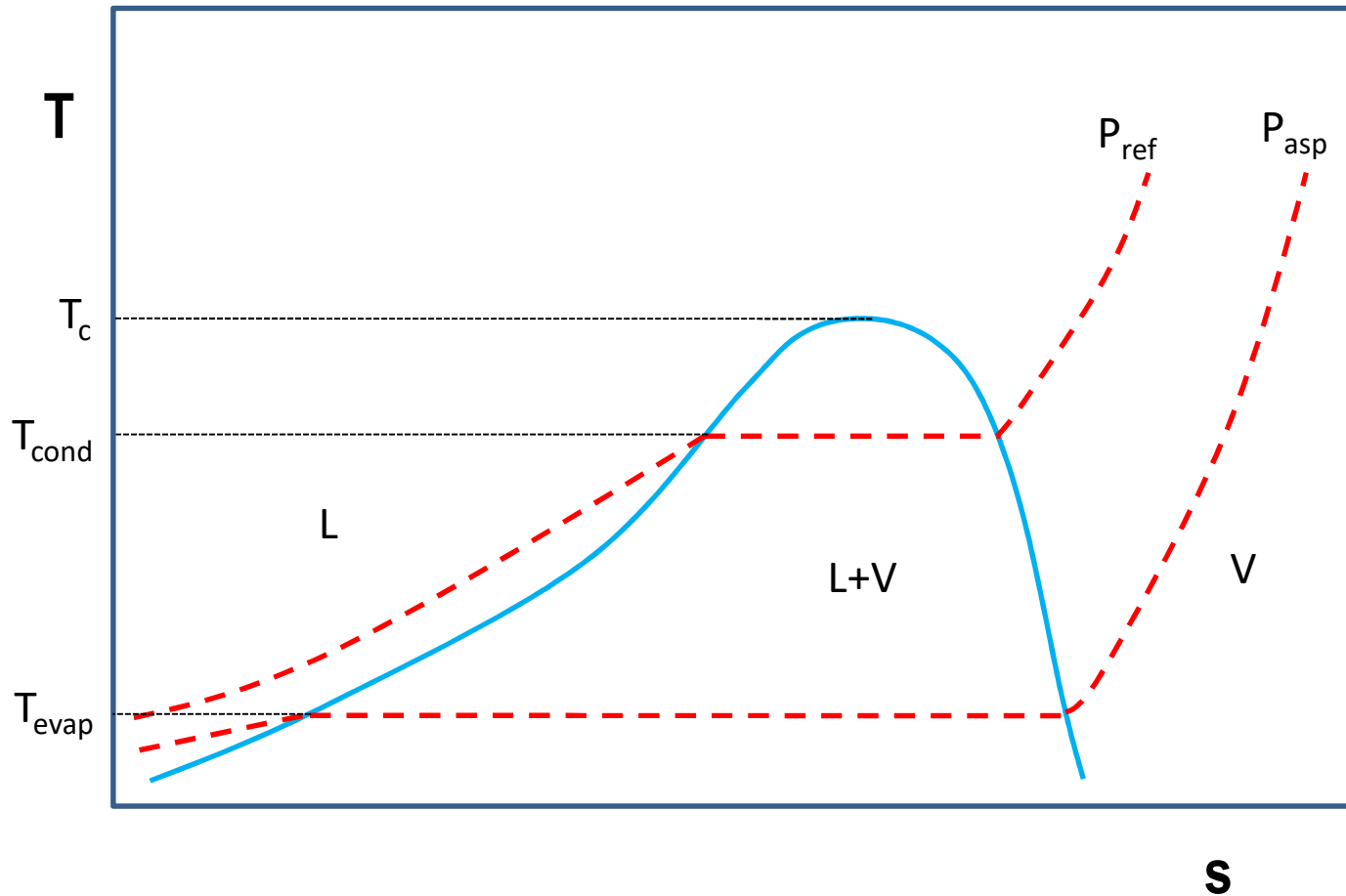


Diagramme T-S



- $P_{\text{aspiration}} > P_{\text{atm}}$ pour éviter que l'air puisse rentrer dans l'évaporateur
- $P_{\text{refoulement}} < P_c$ pour pouvoir condenser
- $T_{\text{cond}} \approx 12^\circ\text{C}$

Travail de compression

Pendant la compression, le fluide :

- Augmente sa pression de P_{asp} (P_e) à P_{ref} (P_s)
- Augmente sa température à cause de la compression
- Augmente son énergie

$$dH = c_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

Le travail de compression est calculé comme :

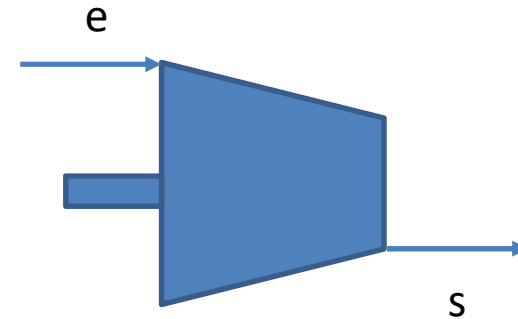
$$\dot{W}_u = h_s - h_e$$

$h = h(T, P)$ = enthalpie molaire

Sont connus :

@ aspiration : T_e, P_e ➡ h_e
@ refoulement : P_s

h_s dépend du type de transformation entre entrée « e » et sortie « s »



Travail de compression

$$dH = c_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

Nous pouvons considérer 3 types de compression :

- Isotherme (intérêt seulement théorique) : le fluide est refroidi pendant la compression :

$$h_s^{isoT} = h(P_s, T_s = T_e)$$

- Adiabatique et réversible (isentropique) :

$$h_s^{isoS} = h(P_s, s_s = s_e)$$

- Adiabatique et non réversible (polytropique) :

$$\eta = \frac{|\dot{W}_u(\text{réversible})|}{|\dot{W}_u(\text{irréversible})|} = \frac{h_s^{isoS} - h_e}{h_s^{poly} - h_e} \quad \Rightarrow \quad h_s^{poly} = \frac{h_s^{isoS}}{\eta} + h_e \left(1 - \frac{1}{\eta} \right)$$

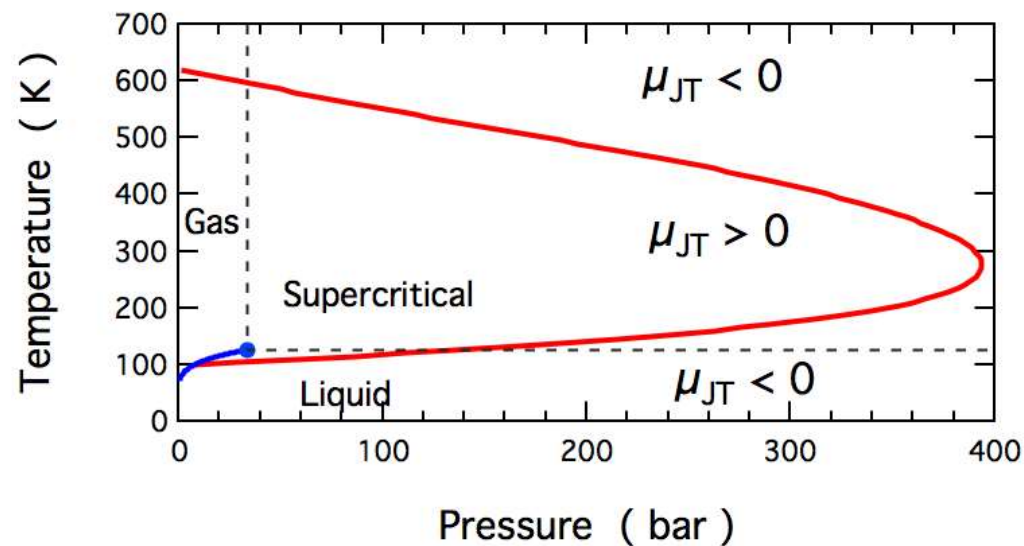
η = rendement isentropique

Détente de Joule-Thomson (ou laminage ou détente isoenthalpique)

Détente de Joule-Thomson (ou laminage ou détente isoenthalpique) : le passage du fluide à travers l'appareil, constitué essentiellement d'un rétrécissement de la conduite, entraîne la conservation de l'enthalpie (pas d'échange de chaleur, pas de travail utile)

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h$$

Le coefficient de Joule-Thomson, μ , peut être positif, négatif ou nul selon la position par rapport à la courbe d'inversion de J-T du fluide :



Détente adiabatique

Détente adiabatique : dans les turbines ou autres moteurs le fluide se détend sans échanger de chaleur (en première approximation) et fournit du travail à l'extérieur :

$$-\dot{W}_u = h_e - h_s > 0$$

Détente adiabatique réversible :

$$s_s = s_e$$

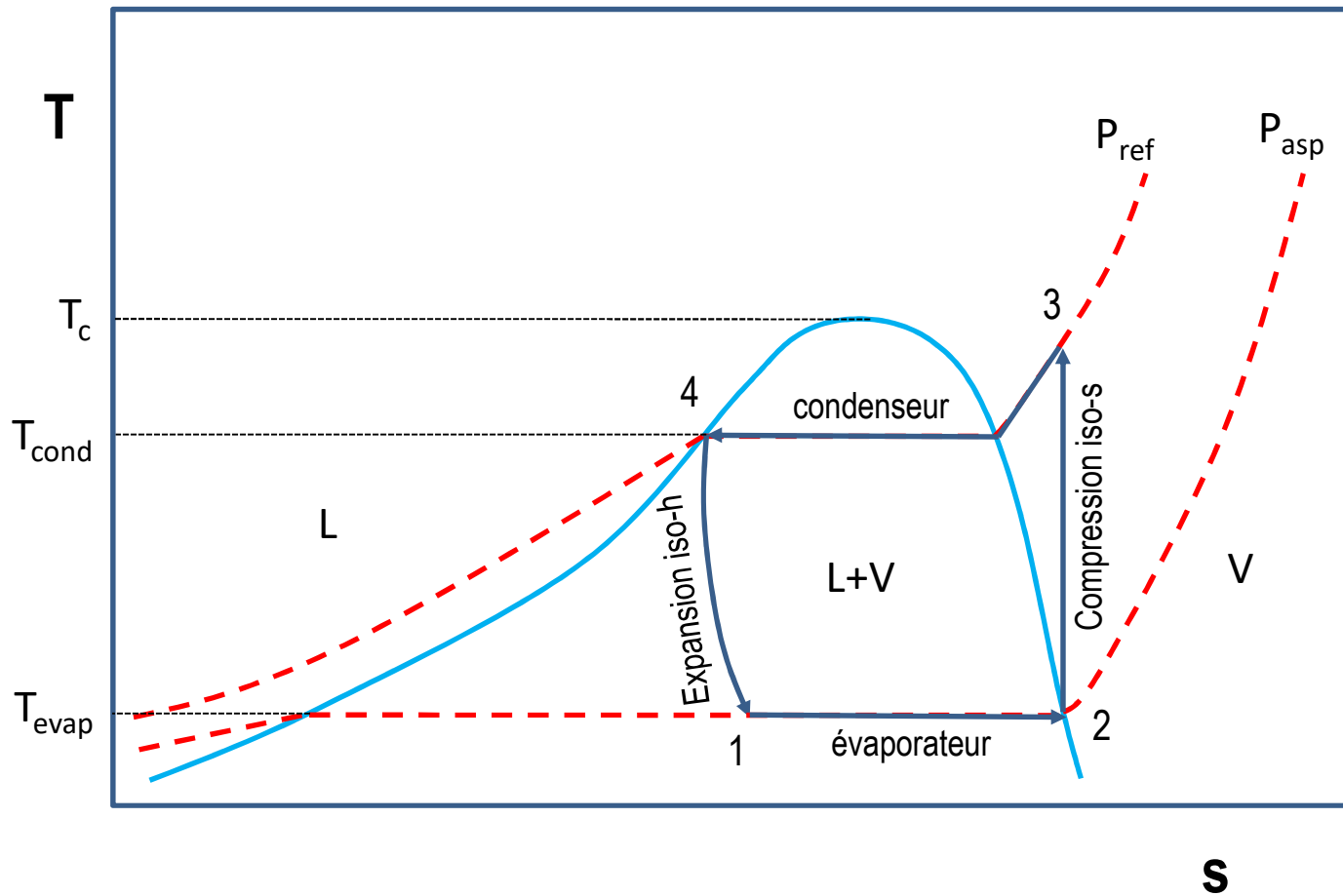
Détente irréversible. Les irréversibilités dans un processus réel se traduisent par une génération d'entropie, σ :

$$s_s = s_e + \dot{\sigma}/\dot{m}$$

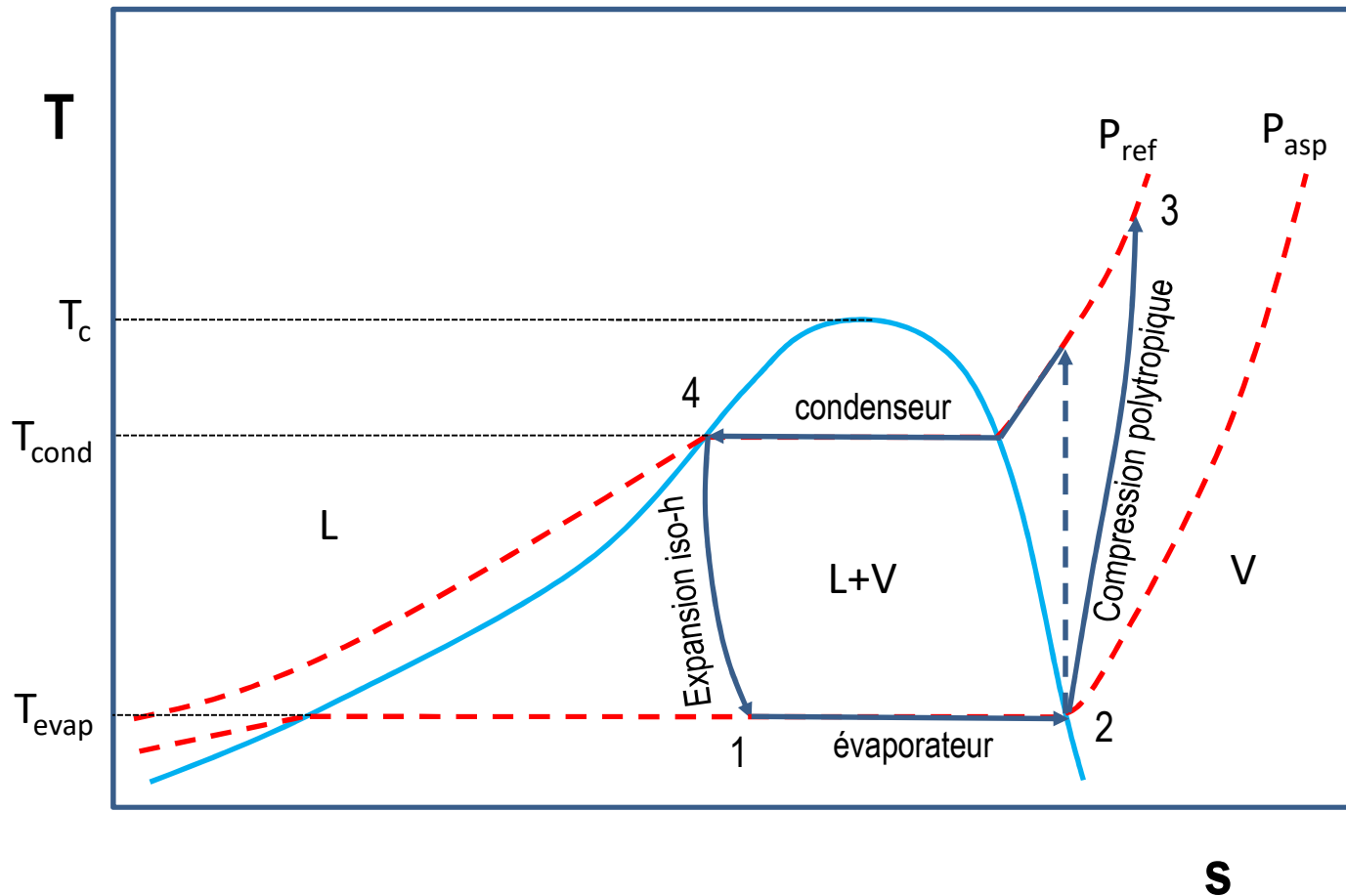
En pratique on caractérise cette irréversibilité par le rendement isentropique de la machine, défini dans une détente par :

$$\eta = \frac{|\dot{W}_u(\text{irréversible})|}{|\dot{W}_u(\text{réversible})|} < 1$$

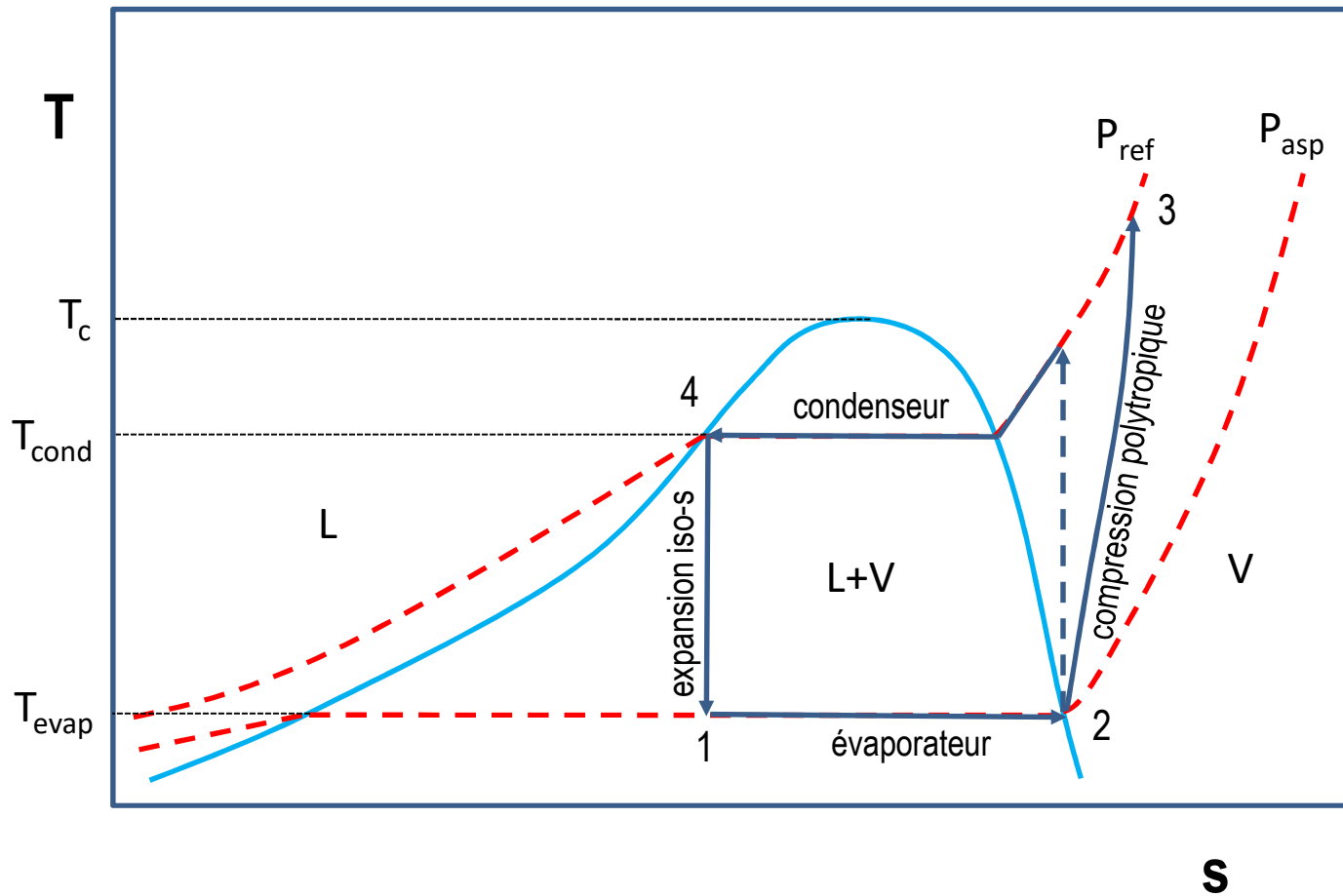
Compression adiabatique réversible



Compression adiabatique irréversible (polytropique)



Iso-s expander

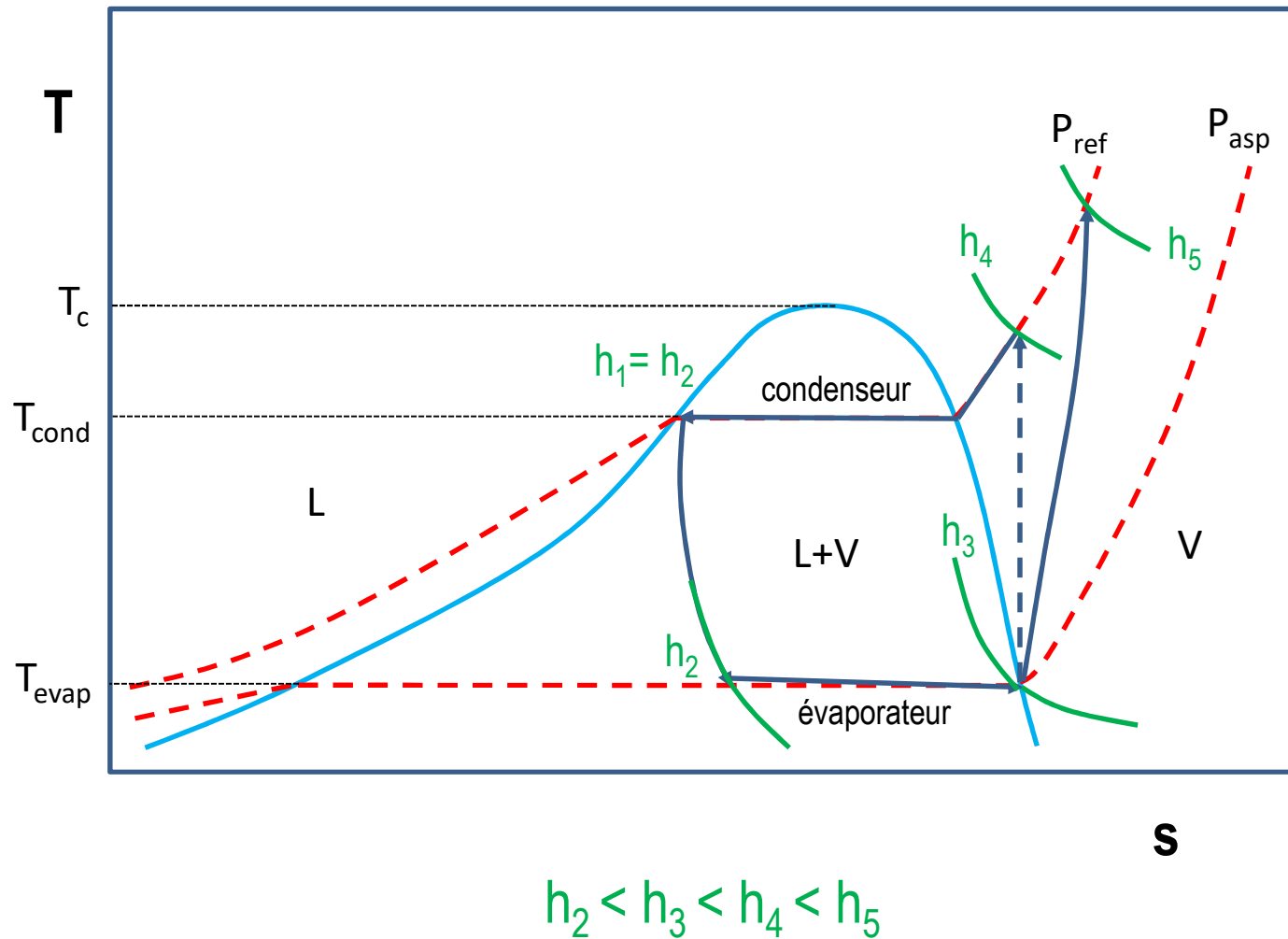


COP

Pour le cycle à détente isenthalpique, le coefficient de performance (COP) est le ratio entre la chaleur absorbée à l'évaporateur (Q_{evap}) et le travail du compresseur (W_{comp})

$$COP = \frac{Q_{evap}}{W_{comp}}$$

Compression réversible et irréversible

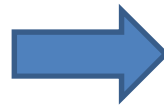


COP

$$COP = \frac{Q_{evap}}{W_{comp}}$$

Compression

Isentropique: $W_{comp} = h_4 - h_3$



Travail polytropique > travail isentropique

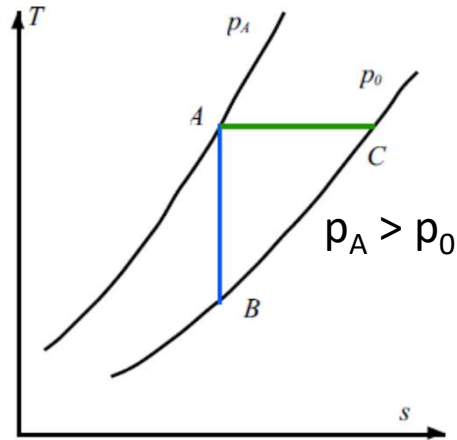
Polytropique: $W_{comp} = h_5 - h_3$



COP compression polytropique < COP compression isentropique

Transformation isotherme vs adiabatique

[complémentaire]



AB:

$$\tau_{AB} = h_A - h_B$$

AC:

$$h_C - h_A = -\tau_{AC} + q_{AC} = -\tau_{AC} + \int_{AC} T ds$$

$$\tau_{AC} - \tau_{AB} = h_A - h_C + \int_{AC} T ds - (h_A - h_B)$$

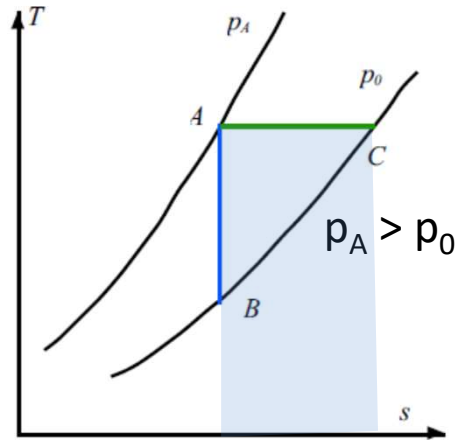
$$h_B - h_C = \int_{CB} (v dp - T ds) \stackrel{(isoP)}{=} \int_{CB} T ds$$

$$\tau_{AC} - \tau_{AB} = \int_{AC} T ds - \int_{CB} T ds$$

- Désignons par $\tau = -\dot{W}_u/\dot{m}$ le travail utile fourni et par $q = -\dot{Q}/\dot{m}$ la quantité de chaleur absorbée par unité de masse de fluide en transit
- Considérons pour un fluide quelconque les deux **détentes réversibles**, AB adiabatique réversible (isentropique), et AC isotherme.

Transformation isotherme vs adiabatique

[complémentaire]



AB:

$$\tau_{AB} = h_A - h_B$$

AC:

$$h_C - h_A = -\tau_{AC} + q_{AC} = -\tau_{AC} + \int_{AC} T ds$$

$$\tau_{AC} - \tau_{AB} = h_A - h_C + \int_{AC} T ds - (h_A - h_B)$$

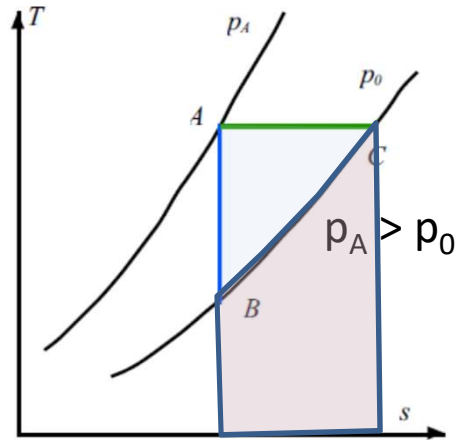
$$h_B - h_C = \int_{CB} (v dp - T ds) \stackrel{(isoP)}{=} \int_{CB} T ds$$

$$\tau_{AC} - \tau_{AB} = \int_{AC} T ds - \int_{CB} T ds$$

- Désignons par $\tau = -\dot{W}_u/\dot{m}$ le travail utile fourni et par $q = -\dot{Q}/\dot{m}$ la quantité de chaleur absorbée par unité de masse de fluide en transit
- Considérons pour un fluide quelconque les deux détente **réversibles**, AB adiabatique réversible (isentropique), et AC isotherme.

Transformation isotherme vs adiabatique

[complémentaire]



AB:

$$\tau_{AB} = h_A - h_B$$

AC:

$$h_C - h_A = -\tau_{AC} + q_{AC} = -\tau_{AC} + \int_{AC} T ds$$

$$\tau_{AC} - \tau_{AB} = h_A - h_C + \int_{AC} T ds - (h_A - h_B)$$

$$h_B - h_C = \int_{CB} (v dp - T ds) \stackrel{(isoP)}{=} \int_{CB} T ds$$

$$\tau_{AC} - \tau_{AB} = \int_{AC} T ds - \int_{CB} T ds$$

Surface (positive) du triangle curviligne ACB. Le travail fourni dans une détente isotherme réversible est supérieur à celui d'une détente isentropique

Gaz parfaits - Détente de Joule-Thomson

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

$$dH = TdS + VdP$$

Division par dP et considérant une transformation à T constante :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T + V$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$$

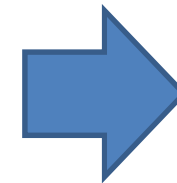


$$dH = c_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

Pour une détente à enthalpie constante :

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{1}{c_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right]$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P}$$

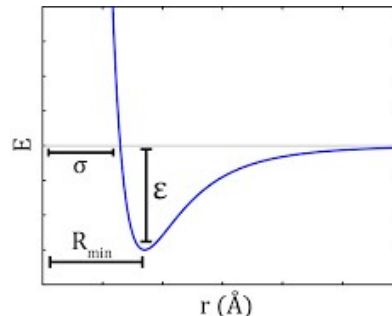


$$\mu_{JT} = 0$$

La détente est à T constante !

Gaz parfaits - Détente de Joule-Thomson

- L'effet Joule-Thomson est entièrement lié à la différence qui existe entre un gaz réel et un gaz parfait du point de vue des forces intermoléculaires.
- 2 phénomènes concurrents :
 1. Pendant la détente, la distance moyenne entre les molécules s'accroît générant une **augmentation de l'énergie potentielle** entre les molécules du gaz. Si l'on considère qu'il n'y a pas de travail extrait du processus et pas de chaleur transférée, la quantité totale d'énergie du gaz reste la même du fait de la **conservation de l'énergie**. L'augmentation d'énergie potentielle microscopique implique alors une **diminution de l'énergie cinétique** microscopique et de fait, de la température.
 2. Lors des collisions des molécules au sein d'un gaz, l'énergie cinétique est temporairement transformée en énergie potentielle. Or une diminution de la densité du gaz pendant la détente entraîne une **diminution du nombre de collisions par unité de temps**, donc une **diminution de l'énergie potentielle**. La **conservation de l'énergie** entraîne une **augmentation de l'énergie cinétique** et donc de la température.
- La non-idéalité du gaz (interactions entre les molécules) permet le refroidissement pendant une détente JT. Ce phénomène permet la liquéfaction de l'air, par exemple.



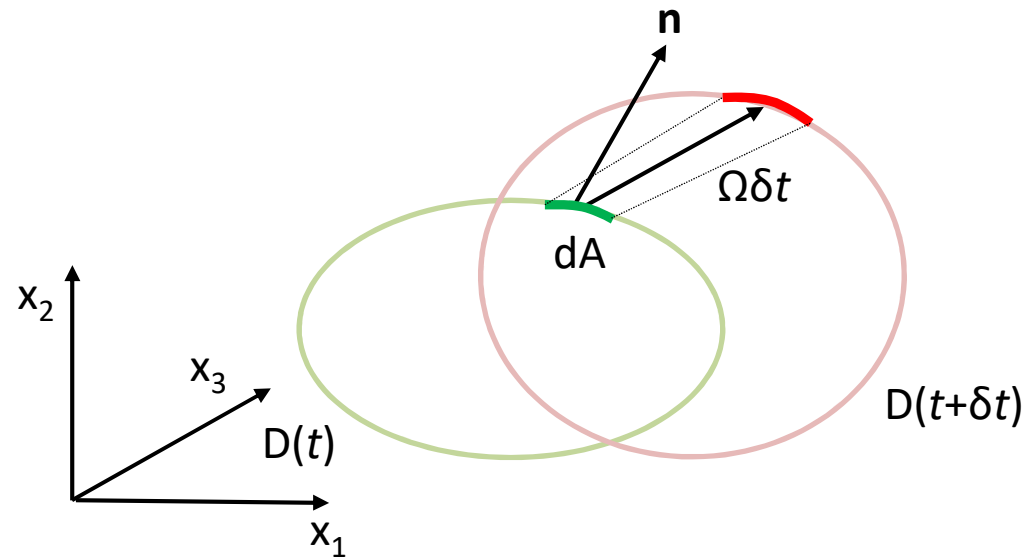
Thermodynamique des processus irréversibles

Relations phénoménologiques

**Cas d'une transformation impliquant transfert de
chaleur, diffusion, irréversibilités chimiques et
irréversibilités dues à la viscosité dans un système
ouvert**

Relations phénoménologiques – système ouvert

- Dans le cas d'une transformation irréversible il y a une production d'entropie qui détermine la vitesse à laquelle la transformation se déroule



- Considérons le domaine d'espace mobile $D(t)$ dont la frontière se déplace avec une célérité (vitesse de déplacement en chaque point) Ω .
- La propriété volumique générique φ est une fonction de (\mathbf{x}, t)

\mathbf{n} : normale extérieure au volume de contrôle
 dA : élément de surface

Relations phénoménologiques – système ouvert

Variation globale d'entropie dans le domaine D au cours du temps:

$$\frac{DS}{Dt} = \frac{D_e S}{Dt} + \frac{D_i S}{Dt}$$

Flux externe d'entropie dû aux échanges avec l'extérieur

$$\frac{D_e S}{Dt} = \int_{\partial D} \frac{\psi - \sum_i \mu_i^* J_i}{T} \cdot \mathbf{n} dA$$

Terme type $\delta Q/T$

Terme dû à la diffusion

$$\frac{D_i S}{Dt} = \int_D \rho \sigma d^3x \geq 0$$

Génération d'entropie caractéristique des phénomènes irréversibles internes

S : entropie [J/(K)]
 ψ : flux de chaleur (en W/m² par exemple)
 μ_i^* : potentiel chimique massique du composant i
 J_i : Flux barycentrique du constituant i
 σ : génération d'entropie massique [J/(K*kg)]
 ρ : masse volumique [kg/m³]
 ∂D : Frontière du domaine D
 dA : élément de surface

Relations phénoménologiques – système ouvert

De façon générale, la production d'entropie d'un système sera exprimée en fonction des flux J_i multipliés par les forces X_i à l'origine de ces flux ; ces flux et ces forces sont des tenseurs.

$$\sigma = \sum_i J_i X_i$$

$$\boxed{\rho\sigma} = \underbrace{\psi \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right)}_{\text{Transfert de chaleur}} + \underbrace{\sum_i J_i \left[\frac{\mathbf{F}_i}{T} - \nabla \left(\frac{\mu_i^*}{T} \right) \right]}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{\sum_{\lambda} \frac{A_{\lambda}}{T} \dot{\xi}_{\lambda}}_{\text{Irréversibilités chimiques}} + \underbrace{\sum_{\alpha, \beta=1}^3 \frac{\mathfrak{B}_{\beta}^{\alpha}}{T} \frac{\partial w^{\alpha}}{\partial x^{\beta}}}_{\text{Viscosité}}$$

$[J/(K \cdot m^3)]$

σ : génération d'entropie massique $[J/(K \cdot kg)]$
 ρ : masse volumique $[kg/m^3]$

Transfert de chaleur

$$\sigma = \sum_i J_i X_i$$

$$\boxed{\psi} \cdot \boxed{\nabla \left(\frac{1}{T} \right)}$$

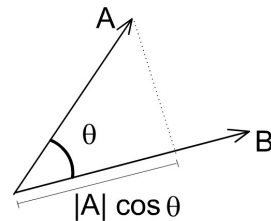
Flux de chaleur

Force = gradient de température

ψ : flux de chaleur (en W/m² par exemple)

T : température

\cdot : produit scalaire



Le produit scalaire de deux vecteurs non nuls et représentés par des bipoints OA et OB est le nombre défini par $OA \cdot OB \cdot \cos(\theta)$.

Diffusion

$$\sigma = \sum_i J_i X_i$$

$$\sum_i \boxed{J_i} \left[\frac{\mathbf{F}_i}{T} - \nabla \left(\frac{\mu_i^*}{T} \right) \right]$$

Flux de diffusion

Force = force massiques et gradients des potentiels chimiques

$$\mathbf{J}_i = \rho_i (\mathbf{w}_i - \mathbf{w})$$

$$i = 1 \dots c$$

$$\sum_{i=1}^c \mathbf{J}_i = 0$$

Où \mathbf{w} est la vitesse barycentrique et ρ la masse volumique totale :

$$\rho \mathbf{w} = \sum_{i=1}^c \rho_i \mathbf{w}_i$$

$$\rho = \sum_{i=1}^c \rho_i$$

\mathbf{F}_i : forces massiques à distance (par exemple la gravité à l'origine d'une stratification) s'exerçant sur le composant chimique i
 μ_i^* : potentiel chimique massique du composant i
 c : nombre de composants chimiques i
 ρ_i : masse volumique du composant chimique i
 \mathbf{w}_i : vitesse du composant chimique i
 \mathbf{J}_i : Flux barycentrique du constituant i

Irréversibilités chimiques

$$\sigma = \sum_i J_i X_i$$

$$\sum_{\lambda} \left[\frac{A_{\lambda}}{T} \right] \dot{\xi}_{\lambda}$$

Force = affinités chimiques

Flux = vitesses d'avancement volumiques

A_{λ} : affinité chimique de la réaction λ

$\dot{\xi}_{\lambda}$: vitesse d'avancement volumique de la réaction λ

Viscosité

$$\sigma = \sum_i J_i X_i$$

$$\sum_{\alpha, \beta=1}^3 \left[\frac{\mathfrak{V}_{\beta}^{\alpha}}{T} \right] \left[\frac{\partial w^{\alpha}}{\partial x^{\beta}} \right]$$

Flux

Force = gradient de vitesse

$\mathfrak{V}_{\beta}^{\alpha}$: tenseur de viscosité ($\alpha, \beta = 1 \dots 3$)

w^{α} : vitesse de variation de la déformation dans le temps

Relations phénoménologiques

Linéarité. Il est naturel de supposer que, près de l'équilibre, des relations linéaires entre les flux et les forces existent:

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j$$

Ces lois linéaires sont appelées **relations phénoménologiques** et elle contiennent les **coefficients phénoménologiques L**

La vitesse de production d'entropie s'écrit :

$$\sigma = \sum_i J_i X_i = \sum_i \sum_j L_{ij} X_i X_j \geq 0$$

L_{ii} et L_{jj} sont des coefficients propres à un processus irréversible

L_{ij} et L_{ji} sont des coefficients mutuels résultant d'un couplage entre phénomènes irréversibles.

Relation de réciprocité ou principe d'Onsager :

$$L_{ij} = -L_{ji}$$

Le principe d'Onsager exprime que lorsque le flux correspondant au processus irréversible i est influencé par la force X_j du processus irréversible j, alors le flux J_j est aussi influencé par la force X_i par l'intermédiaire du même coefficient L_{ij}

Relations phénoménologiques

$$\rho\sigma = \psi \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + \sum_i \mathbf{J}_i \left[\frac{\mathbf{F}_i}{T} - \nabla \left(\frac{\mu_i^*}{T} \right) \right] + \sum_{\lambda} \frac{A_{\lambda}}{T} \dot{\xi}_{\lambda} + \sum_{\alpha, \beta=1}^3 \frac{\mathfrak{B}_{\beta}^{\alpha}}{T} \frac{\partial w^{\alpha}}{\partial x^{\beta}}$$

L'équation de génération d'entropie permet de constater que les flux sont des fonctions de l'ensemble des forces thermodynamiques, s'annulant avec elles, et des variables d'état.

Dans le cas d'un milieu isotrope, comme un fluide, le **principe de symétrie de Curie** (« un effet ne peut pas être moins symétrique que sa cause ») montre que les flux de rang tensoriel impair (vecteurs, tenseurs d'ordre 3, etc.) dépendent de forces de rang impair, et les flux de rang pair dépendent de forces de rang pair.

On obtient donc deux types de relations :

- Le groupe « vectoriel » (rang tensoriel impair)
- Le groupe « tensoriel pair »

	$\left[\nabla \left(\frac{1}{T} \right) \right]$	$\left[\frac{\mathbf{F}_i}{T} - \nabla \left(\frac{\mu_i^*}{T} \right) \right]$	$\left[\frac{A_{\lambda}}{T} \right]$	$\left[\frac{\partial w^{\alpha}}{\partial x^{\beta}} \right]$
$\left[\psi \right]$	L_{00}	L_{01}	0	0
$\left[\mathbf{J}_i \right]$	L_{10}	L_{11}	0	0
$\left[\dot{\xi}_{\lambda} \right]$	0	0	L_{22}	L_{23}
$\left[\frac{\mathfrak{B}_{\beta}^{\alpha}}{T} \right]$	0	0	L_{32}	L_{33}

Le groupe « vectoriel »

Il concerne le **flux de chaleur** et la **diffusion**

$$\psi = -L_{00} \frac{\nabla T}{T^2} - \sum_{j=1}^c L_{0j} \left[\nabla \left(\frac{\mu_j^*}{T} \right) - \frac{\mathbf{F}_j}{T} \right]$$

$$\mathbf{J}_i = -L_{i0} \frac{\nabla T}{T^2} - \sum_{j=1}^c L_{ij} \left[\nabla \left(\frac{\mu_j^*}{T} \right) - \frac{\mathbf{F}_j}{T} \right]$$

L'indice 0 repère les termes liés à la température, et le indices i correspondent aux différentes constituants.

Le groupe « tensoriel pair »

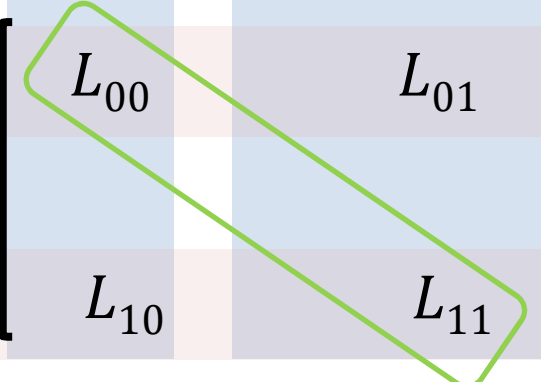
Il concerne les **réactions chimiques** et la **viscosité**

$$\dot{\xi}_{\lambda} = \sum_{\mu=1}^r l_{\lambda\mu} \frac{A_{\mu}}{T} + l_{\lambda} \frac{\nabla \cdot \mathbf{w}}{T}$$

$$v_{\alpha}^{\beta} = \sum_{\mu=1}^r \Lambda_{\mu} \frac{A_{\mu}}{T} \delta_{\alpha}^{\beta} + \left(\zeta - \frac{2\eta}{3} \right) (\nabla \cdot \mathbf{w}) \delta_{\alpha}^{\beta} + \eta \left(\frac{\partial w^{\alpha}}{\partial x^{\beta}} + \frac{\partial w^{\beta}}{\partial x^{\alpha}} \right)$$

Effets diagonaux

Les effets diagonaux traduisent le couplage entre le flux et la force thermodynamique que lui est associée dans la génération d'entropie

$$\begin{bmatrix} \psi \\ \mathbf{J}_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) & \frac{\mathbf{F}_i}{T} - \nabla \left(\frac{\mu_i^*}{T} \right) \\ L_{00} & L_{01} \\ L_{10} & L_{11} \end{bmatrix}$$


The diagram illustrates the Onsager matrix for the coupling between entropy production and fluxes. The matrix is shown as a 2x2 block matrix. The first column contains the forces $\nabla \left(\frac{1}{T} \right)$ and $\frac{\mathbf{F}_i}{T} - \nabla \left(\frac{\mu_i^*}{T} \right)$. The second column contains the fluxes ψ and \mathbf{J}_i . The diagonal elements L_{00} and L_{11} are highlighted by a green diagonal line, representing the diagonal effects. The off-diagonal elements L_{01} and L_{10} represent the cross-effects.

Diffusion – loi de Fick

La loi de Fick, décrivant la diffusion, est généralisée en thermodynamique des systèmes ouverts par:

$$\mathbf{J}_i = -L_{ij} \cancel{\frac{\nabla T}{T^2}} - \sum_{j=1}^c L_{ij} \left[\nabla \left(\frac{\mu_j^*}{T} \right) - \cancel{\frac{\mathbf{F}_j}{T}} \right] \quad i = 1 \dots c$$

Dans le cas d'un système de deux constituants à pression et température uniformes, le flux de diffusion est uniquement dû au gradient de fraction massique, $\gamma_1 = \rho_1/\rho$, d'un constituant:

Loi de Fick: $\mathbf{J}_1 = -\rho D \nabla \gamma_1$ $\rho D = \frac{L_{11}}{T} \frac{1}{1 - \gamma_1} \frac{\partial \mu_1^*}{\partial \gamma_1}$

$$\mathbf{J}_1 = -D \nabla \rho_1 \quad \mathbf{J}_i = - \sum_{j=1}^{c-1} D_{ij} \nabla \rho_j$$

D : coefficient de diffusion [m^2/s]
 \mathbf{J}_i : Flux barycentrique du constituant i

Propagation de la chaleur par conductibilité – loi de Fourier

L'effet diagonal entre le flux de chaleur par conductibilité et la force qui lui est associée dans la génération d'entropie donne la loi de Fourier:

$$\psi = -L_{00} \frac{\nabla T}{T^2} - \sum_{j=1}^c L_{0j} \left[\nabla \left(\frac{\mu_j^*}{T} \right) - \frac{\mathbf{F}_j}{T} \right]$$

Loi de Fourier:

$$\psi = -\lambda \nabla T$$

$$\lambda = \frac{L_{00}}{T^2}$$

λ : coefficient de conductibilité thermique [W/(m*K)]

Effets non diagonaux

Les effets non diagonaux traduisent le couplage entre les phénomènes irréversibles

$$\begin{bmatrix} \psi \\ \mathbf{J}_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) & \frac{\mathbf{F}_i}{T} - \nabla \left(\frac{\mu_i^*}{T} \right) \\ L_{00} & L_{01} \\ L_{10} & L_{11} \end{bmatrix}$$

Thermodiffusion - Effet Dufour et Soret

On appelle thermodiffusion le phénomène associé au couplage entre la diffusion thermique et la diffusion d'une espèce dans un autre

Si un gradient de potentiel chimique est maintenu constant dans un système initialement isotherme (en absence de forces externes), il en résulte un flux thermique :

$$\psi = -L_{00} \frac{\nabla T}{T^2} - \sum_{j=1}^c L_{0j} \left[\nabla \left(\frac{\mu_j^*}{T} \right) - \frac{\mathbf{F}}{T} \right]$$

Effet Dufour:

$$\psi = - \sum_{j=1}^c L_{0j} \nabla \left(\frac{\mu_j^*}{T} \right)$$

L'effet Soret est basé sur la différence du comportement diffusif de différentes espèces soumises à un gradient de température: l'effet est un flux diffusive.

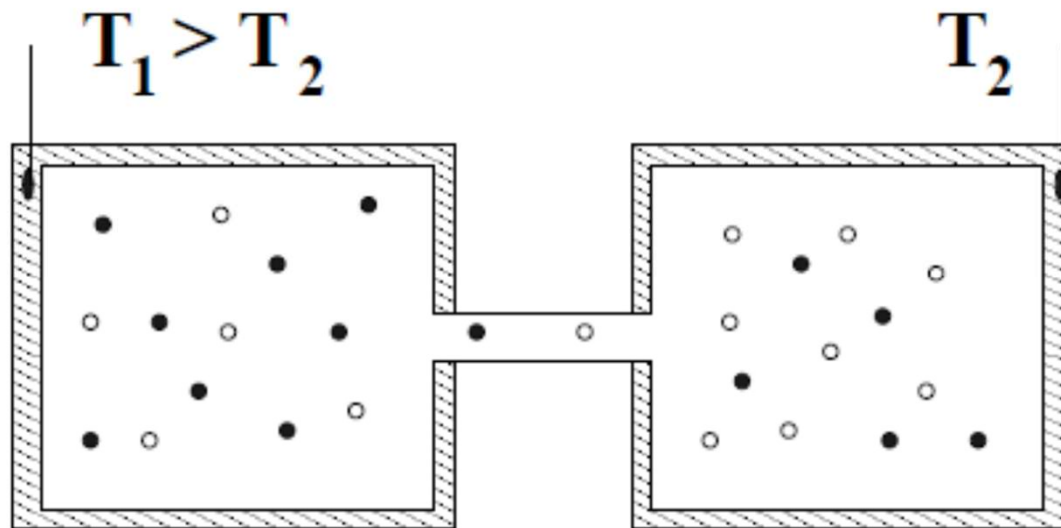
$$\mathbf{J}_i = -L_{i0} \frac{\nabla T}{T^2} - \sum_{j=1}^c L_{ij} \left[\nabla \left(\frac{\mu_j^*}{T} \right) - \frac{\mathbf{F}}{T} \right] \quad i = 1 \dots c$$

Effet Soret:

$$\mathbf{J}_i = -L_{i0} \frac{\nabla T}{T^2}$$

Effet Soret - exemple

Deux récipients contiennent initialement un mélange d'hydrogène (cercles pleins) et d'azote (cercles ouverts) dans les mêmes proportions, à la même température et à la même pression. Si l'on maintient entre les deux récipients une différence de température à l'aide de thermostats, on établit un gradient thermique. L'expérience montre que les deux gaz se séparent : la proportion d'hydrogène devient plus importante dans le récipient où la température est plus élevée.

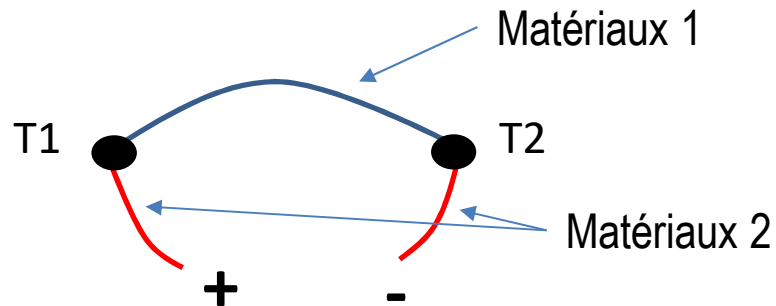


L'effet Soret est utilisé pour la séparation d'isotopes

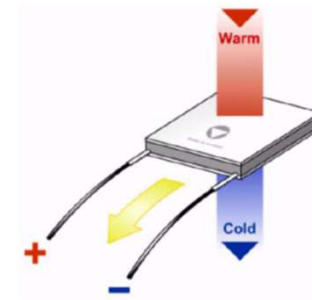
Thermoélectricité - Effet Seebeck et Peltier

Les effets thermoélectriques résultent du couplage entre le phénomène de conduction thermique et celui de conduction électrique

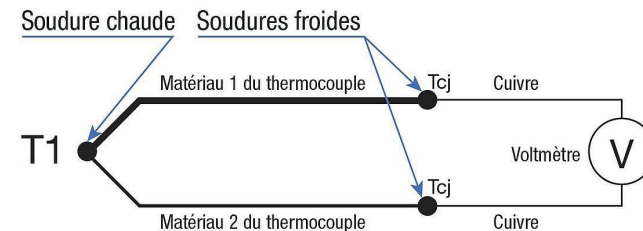
Le circuit thermoélectrique de base est constitué de deux matériaux conducteurs de natures différentes reliés par deux jonctions :



Un courant électrique imposé au circuit entraîne une libération de chaleur à une jonction et une absorption de chaleur à l'autre jonction. Ce phénomène est connu comme **effet Peltier**. Applications: dissipation thermique des composants dans la microélectronique; réfrigération de précision pour applications dans les secteurs recherche, spatial, militaire.



Si les deux jonctions sont maintenues à des températures différentes, une différence de potentiel est obtenue aux deux extrémités du circuit. Ce phénomène est connu comme **effet Seebeck**. Application en mesure de température (thermocouples).



Gaz parfaits (matériel de support)

- Pas d'interaction entre les molécules (l'énergie est seulement cinétique)
- Les molécules n'ont pas un volume propre
- Bonne approximation d'un gaz réel loin du point critique (basse P, haute T)

$$Pv = RT$$

$$R = 8,314 \frac{J}{mol * K}$$

Relations utiles :

$$c_p - c_v = R$$

Le théorème d'équipartition de l'énergie de la **théorie cinétique des gaz** nous dit que chaque degré de liberté, f, du système contribue pour un facteur $\frac{1}{2}RT$ à l'énergie interne du système.

Gaz monoatomique : f = 3

$$U = \frac{3}{2}RT \quad c_v = \left(\frac{dU}{dT} \right) = \frac{3}{2}R$$

Gaz diatomique : f = 5

$$U = \frac{5}{2}RT \quad c_v = \left(\frac{dU}{dT} \right) = \frac{5}{2}R$$

Si c_p et c_v sont des constantes, nous pouvons définir $\gamma = c_p/c_v$ et écrire les relations :

$$Tv^{\gamma-1} = \text{const}$$

$$T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{const}$$

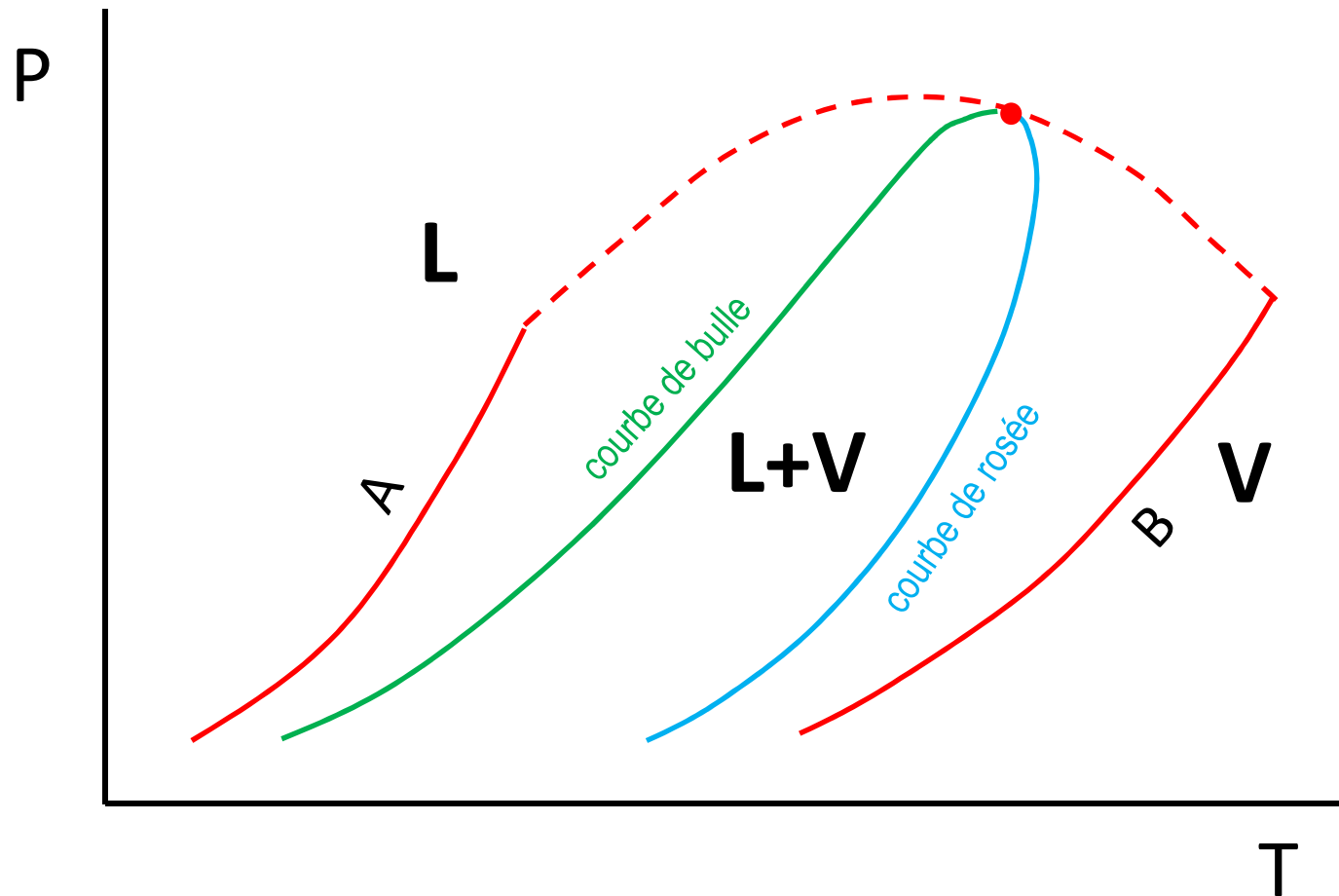
$$Pv^\gamma = \text{const}$$

Gaz parfaits (matériel de support)

Fonction d'état	variables		Expression
ρ	P	T	$\rho(P, T) = \frac{P}{RT}$
ρ	P	s	$\rho(P, s) = \rho(P_0, s_0) \left(\frac{P}{P_0} \right)^{1/\gamma} e^{-\frac{s-s_0}{c_p}}$
v	P	s	$v(P, s) = 1/\rho(P, s)$
h	T		$h(T) = c_p(T - T_0) + h_0$
h	P	s	$h(P, s) = c_p T_0 \left[\left(\frac{P}{P_0} \right)^{(1-1/\gamma)} e^{\frac{s-s_0}{c_p}} - 1 \right] + h_0$
u	v	s	$u(v, s) = c_v T_0 \left[\left(\frac{v_0}{v} \right)^{\gamma-1} e^{\frac{s-s_0}{c_v}} - 1 \right] + u_0$
s	P	T	$s(P, T) = -R \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) + c_p \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + s_0$
T	P	s	$T(P, s) = T_0 \left(\frac{P}{P_0} \right)^{(1-1/\gamma)} e^{\frac{s-s_0}{c_p}}$
T	v	s	$T(v, s) = T_0 \left(\frac{v_0}{v} \right)^{\gamma-1} e^{\frac{s-s_0}{c_v}}$

$$e = \text{exergie} = h - Ts$$

Enveloppe de phase (matériel supplémentaire)



Enveloppe de phase (matériel supplémentaire)

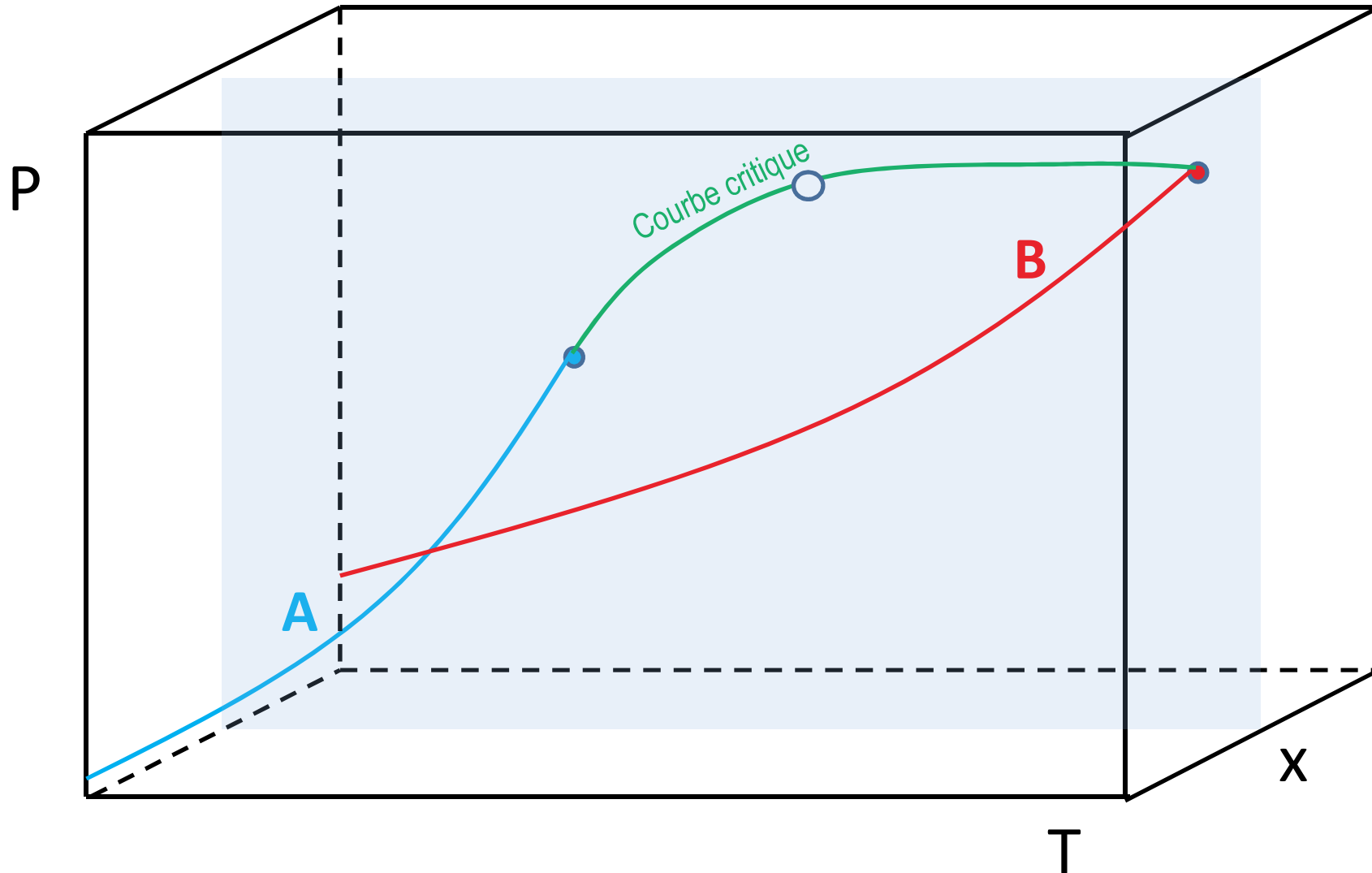
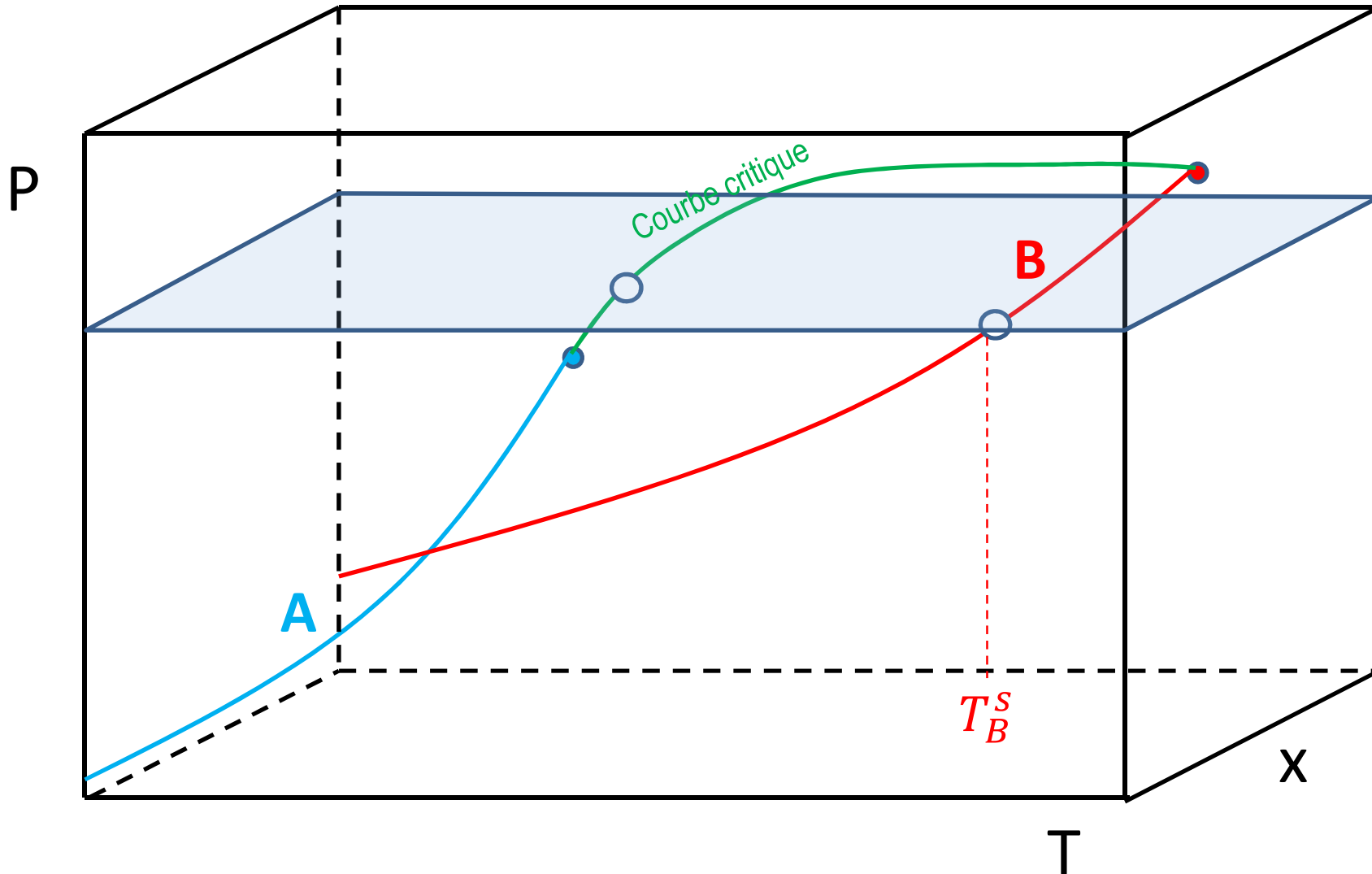
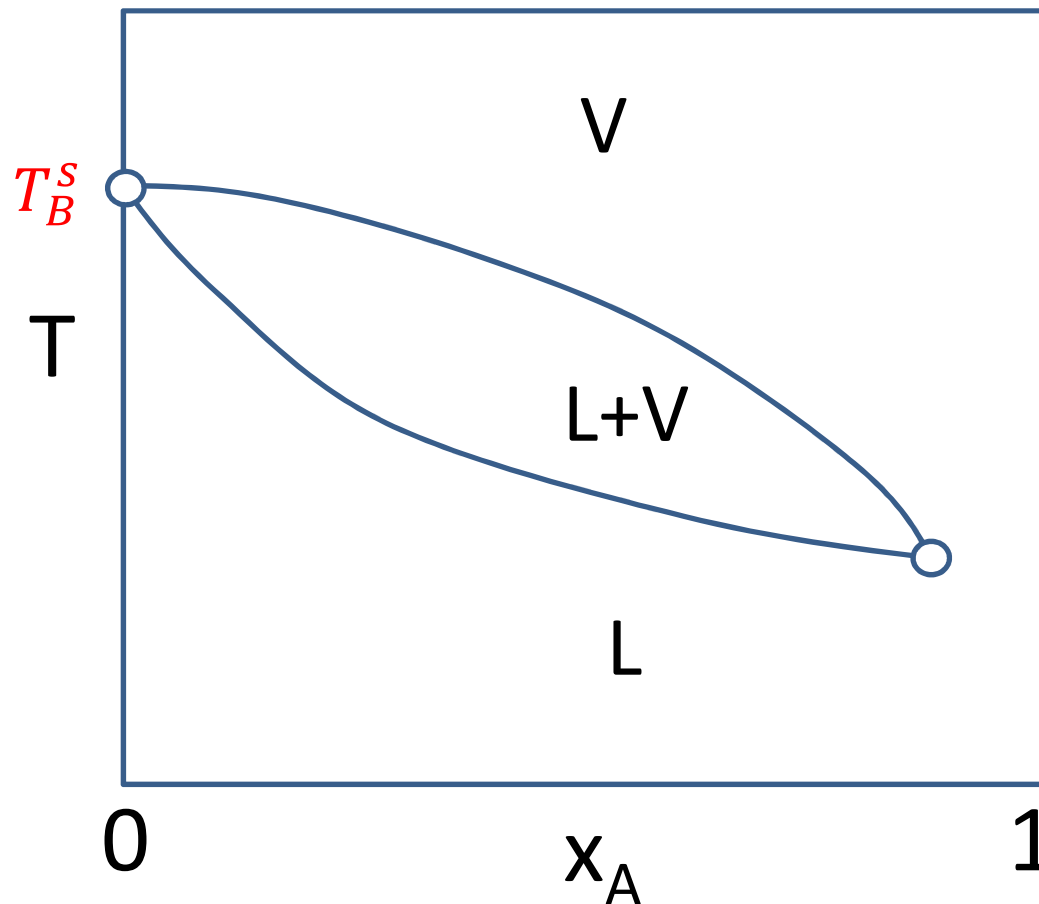


Diagramme LV d'un mélange binaire : $P_{c,B} > P > P_{c,A}$ (matériel supplémentaire)

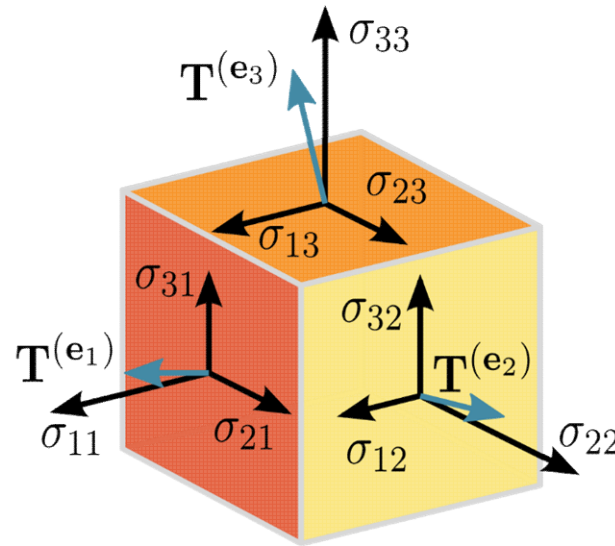


**Diagramme LV d'un mélange binaire : $P_{c,B} > P > P_{c,A}$
(matériel supplémentaire)**



Tenseurs (matériel de support)

Un tenseur désigne un objet général dont la valeur s'exprime dans un espace vectoriel.



Exemple: tenseur des contraintes

Le tenseur des contraintes est le vecteur ligne $\sigma = [\mathbf{T}^{(e1)}, \mathbf{T}^{(e2)}, \mathbf{T}^{(e3)}]$ des forces agissant sur les faces $e1$, $e2$ et $e3$ du cube. Ces forces sont représentées par des vecteurs colonnes. Les vecteurs ligne et colonnes qui composent le tenseur peuvent être représentées par une matrice :

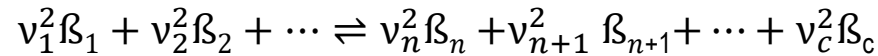
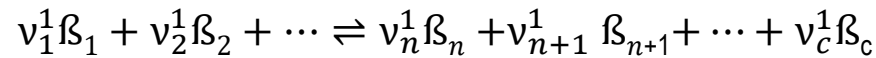
$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{12} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix}$$

Réactions chimiques (matériel de support)

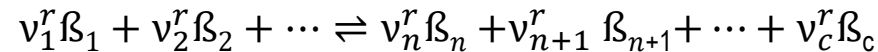
Soit un système à T et P dans lequel il y a

- r réactions chimiques, d'indice $\lambda = 1, \dots, r$
- c constituants β_i d'indice $i = 1, \dots, c$

Nous pouvons écrire les équations chimiques :



...



Dans une forme plus compacte :

$$\sum_i v_i^\lambda \beta_i = 0 \qquad \lambda = 1 \dots r$$

v_i^λ : coefficients stœchiométriques, > 0 pour les produits de la réaction, < 0 pour les réactifs

Réactions chimiques (matériel de support)

Pour un système globalement fermé, la conservation de la masse fait que les nombres de moles des composants dans chaque phase, n_i , ne sont pas indépendantes. Le nombre de moles du constituant i varie de façon proportionnelle à son coefficient stœchiométrique, avec facteur de proportionnalité $d\xi$:

$$dn_i = \sum_{\lambda} v_i^{\lambda} d\xi^{\lambda} \quad i = 1 \dots c$$

A l'équilibre :

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i^{\lambda} = 0 \quad \lambda = 1 \dots r$$

$$dG = \sum_i \mu_i \left(\sum_{\lambda} v_i^{\lambda} d\xi^{\lambda} \right) < 0$$

L'affinité chimique de la réaction λ s'écrit :

$$A_{\lambda} = - \sum_i v_i^{\lambda} \mu_i$$

L'affinité chimique représente une sorte d'énergie potentielle globale de la réaction chimique à l'instant considéré et elle est nulle à l'équilibre

v_i^{λ} : coefficients stœchiométriques, > 0 pour les produits de la réaction, < 0 pour les réactifs