

2.10. Interprétation statistique du deuxième principe (entropie)

Le **deuxième principe** est étroitement lié à la notion de **désordre**. Ceci est bien illustré par l'exemple précédent du transfert de chaleur entre deux compartiments à température différente : où **l'augmentation d'entropie** du système isolé pour atteindre son état final d'équilibre correspond bien à la tendance naturelle de système à **augmenter son désordre**. En effet, dans l'état final les molécules du gaz sont bien mélangées et réparties de façon homogène et aléatoire dans toute l'enceinte: on a alors atteint un **désordre maximum**. Or dans ce gaz, l'état **macroscopique** du gaz résulte d'un grand nombre d'états **microscopiques** caractérisés par des positions et vitesses individuelles des molécules différentes. Le but de la thermodynamique **statistique** est d'exprimer **l'état macroscopique** au moyen des états microscopiques à partir des lois de la statistique:

- la probabilité thermodynamique Ω d'un état macroscopique est le nombre des états microscopiques possibles du système déduit à partir de l'analyse combinatoire ;
- un système aura toujours tendance à évoluer dans le sens de la plus grande probabilité thermodynamique Ω
- il existe une corrélation entre la probabilité Ω et l'entropie exprimée par $S = k \ln \Omega$ [**relation de BOLTZMAN, avec sa constante : $k=1.38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$**].

Comme la probabilité thermodynamique Ω est l'expression du désordre moléculaire, on peut donc dire que l'entropie S est **une mesure du désordre moléculaire**.

Une transformation **irréversible** correspond alors au passage d'un état macroscopique à un autre état macroscopique dont la probabilité Ω est plus grande.

Une transformation **réversible** correspond par contre au passage à un état macroscopique dont la probabilité thermodynamique Ω est égale.

3. LE 3^{ème} PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE (OU LOI DE NERNST)

3.1. Enoncé

Par définition, on doit admettre que l'entropie de toute substance cristallisable est nulle à la température du zéro absolu. $S_0^0 = 0$ ($T = 0 \text{ K}$).

On peut donc déterminer les valeurs de l'entropie standard à 298 K en calculant l'intégrale suivante :

$$\Delta S_{298}^0 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta CP}{T} dT = \int_{0K}^{298K} \frac{\Delta CP}{T} dT$$

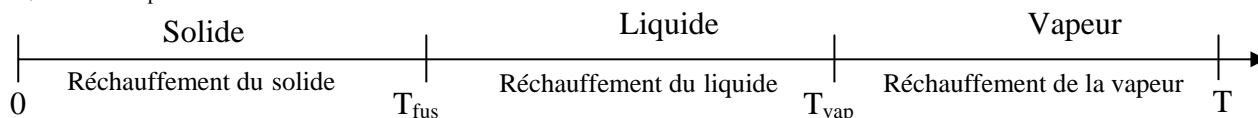
et la mesure de l'entropie d'une substance revient à mesurer la capacité calorifique à pression constante entre 0 et 298 K. Il ne faut pas oublier en cours de route de tenir compte des changements éventuels de phase.

Remarque : si le cristal présente un défaut, son entropie $S(0K) > 0$.

3.2. Calcul de l'entropie molaire absolue

Contrairement, aux fonctions U et H dont on ne connaît les variations, d'après le principe de Nernst, il est possible de calculer une entropie absolue S_T pour un corps pur.

Soit à élever la température T d'une mole de substance, à pression constante, de 0K (cristal parfait) à $T > T_{vap}$.



Il suffit d'intégrer la relation : $\int_0^T dS = \int_0^T \frac{\delta Q}{T} = \Delta S = S_T - S_0 = S_T$; l'entropie absolue est :

$$S_T = \int_0^{T_{fus}} Cp(solide) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{fusion}}{T_{fusion}} + \int_{T_{fusion}}^{T_{vap}} Cp(liquide) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}} + \int_{T_{vap}}^T Cp(vapeur) \frac{dT}{T}$$

4. ENTROPIE STANDARD DE REACTION

Si on considère la réaction symbolisée par : $(\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2)$ réactifs $\xrightarrow[2]{1}$ $(\nu_3 A_3 + \nu_4 A_4)$ produits ; $\Delta S^0(T)$

L'entropie standard de réaction est : $\Delta S^0(T) = \sum_{i=1}^n \nu_i S_i^0(T)$: $\nu_i > 0$ pour les produits et $\nu_i < 0$ pour les réactifs.

5. ENTROPIE D'UN GAZ PARFAIT

Pour une transformation infinitésimale de n moles de gaz parfait : $dU = \delta Q + \delta W = TdS - PdV$; On en déduit : $dS = nC_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$ et pour une transformation finie de 1 à 2 : $\Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \dots (a)$

Remarques :

- En utilisant les variables (T,P), on obtient la relation : $dS = nC_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} \dots (b)$
- En utilisant les variables (P,V), on obtient la relation : $dS = nC_v \frac{dP}{P} + nC_p \frac{dV}{V} \dots (c)$

Démonstration:

$$(b)?:(a) \Rightarrow \Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2/T_2}{V_1/T_1} \text{ et } (P_1 V_1 = nRT_1 \Rightarrow \frac{V_1}{T_1} = \frac{nR}{P_1}) \text{ d'où: } \Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1} \Rightarrow dS = nC_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$$

$$(c)?:(a) \Rightarrow \Delta S = nC_v \ln \frac{T_2/V_2}{T_1/V_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \text{ et } (P_1 V_1 = nRT_1 \Rightarrow \frac{T_1}{V_1} = \frac{P_1}{nR}) \text{ d'où: } \Delta S = nC_v \ln \frac{P_2}{P_1} + (C_p - C_v) \ln \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow dS = nC_v \frac{dP}{P} + nC_p \frac{dV}{V}$$

6. CONSEQUENCES DU DEUXIEME PRINCIPE

L'énoncé général du deuxième principe contient implicitement tous les énoncés classiques basés sur les cycles **monothermes** (énoncés de Clausius et Kelvin précédents) ou basée sur les cycles **dithermes** (cycle de Carnot). Un cycle monotherme ne fait intervenir des échanges d'énergie (Q,W) qu'avec une seule source de chaleur.

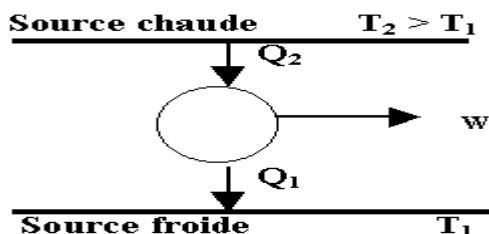
6.1. Machines thermiques

Puisqu'il est impossible d'après ce deuxième principe de prélever de la chaleur d'une seule source de chaleur et de la transformer intégralement en chaleur, une machine thermodynamique doit donc **nécessairement fonctionner** entre au moins **deux sources de chaleur** :

- la transformation de chaleur en travail ($Q \rightarrow W$) à partir d'une **source chaude** n'est donc possible qu'à la condition **de rejeter** une partie de la chaleur à une autre **source froide** (cycle ditherme).
- cette chaleur rejetée est donc perdue et influera sur les performances de la machine thermique: d'où la notion de rendement thermique

A partir de ce schéma à deux sources (une source chaude ou froide), on définit **deux types de machines thermiques**: les machines **thermo-dynamiques** TD et les machines **dynamo-thermiques** DT, dont le principe de fonctionnement est illustré sur les **Fig. 6.1 et 6.2**.

• Machines thermo-dynamiques



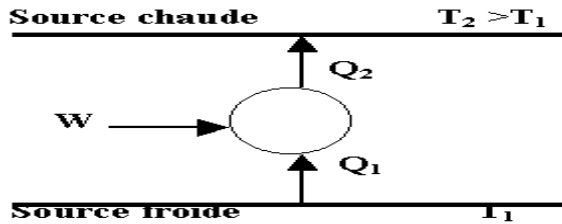
$$1^{\text{er}} \text{ principe : } Q_2 = W + Q_1$$

$$2^{\text{e}} \text{ principe : notion de rendement}$$

$$\eta = \frac{W_{\text{fourni}}}{Q_{\text{prélevée}}} = \frac{W}{Q} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} < 1$$

Fig. 6.1: Machines thermodynamiques TD transformant de la chaleur en travail ($Q \rightarrow W$)

6.2. Machines dynamo-thermiques



1^{er} principe: $Q_2 = W + Q_1$

2^e principe: notion de coefficient de performance η

$$\eta = \frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{Q_2 - Q_1} > 1$$

Fig. 6.2: Machines dynamo-thermiques DT transformant du travail en chaleur ($W \rightarrow Q$)

- Les **machines thermodynamiques** sont des machines thermiques produisant du travail (machines motrices), c'est le cas :
 - des machines à vapeur (locomotives à vapeur, bateaux à vapeur...)
 - des moteurs à combustion à essence ou diesel
 - des centrales thermiques ou nucléaires (production d'électricité)
- Les **machines dynamo-thermiques** sont par contre des machines de transfert de chaleur, exemple
 - les machines frigorifiques ou les pompes à chaleur
 - les liquéfacteurs de gaz

6.3. CYCLE DE CARNOT

6.3.1 - MACHINE DE CARNOT

6.3.1.1 - Moteur de Carnot

Imaginons un moteur thermique ($W < 0$) fonctionnant entre deux sources de chaleur (de températures respectives T_1 et $T_2 (> T_1)$) et décrivant le cycle $AECDA$ correspondant aux quatre transformations *réversibles* suivantes :

- $A \rightarrow B$: adiabatique amenant le système de T_1 à T_2 ;
- $B \rightarrow C$: isotherme ($T = T_2$), le système reçoit la quantité de chaleur $Q_2 (> 0)$ de la source chaude ;
- $C \rightarrow D$: adiabatique ramenant le système de T_2 à T_1 ;
- $D \rightarrow A$: isotherme ($T = T_1$), le système reçoit la quantité de chaleur $Q_1 (< 0)$ de la source froide.

Une telle machine est appelée *machine de Carnot*. Dans la figure 4.1 se trouve représenté le diagramme de Clapeyron correspondant au cycle de Carnot pour un gaz.

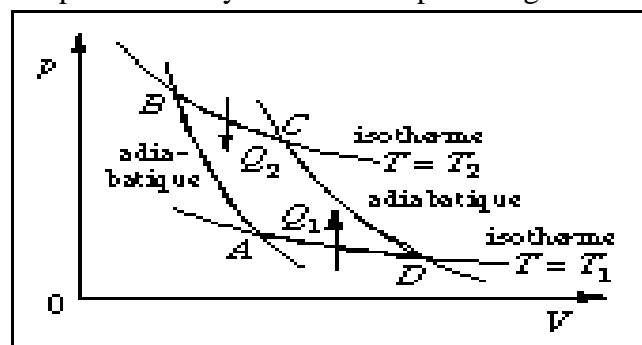


FIG. 6.3. Cycle de Carnot

6.3.1.2 - Machine frigorifique de Carnot

La réversibilité du cycle de Carnot autorise l'inversion du sens des transformations, conduisant à une inversion de tous les signes des énergies échangées et constituant une machine frigorifique.

6.3.2 - ECHANGES DE TRAVAIL ET CHALEUR DANS UNE MACHINE DE CARNOT

6.3.2.1 - Machine de Carnot où le système est un gaz parfait

Raisonnons par unité de masse et calculons les chaleurs échangées avec l'extérieur entre chaque étape du cycle (parcouru dans le sens : $AECDA$). ($PV = nRT$ et on pose : $r = nR$)

- Sur le chemin isotherme $B \rightarrow C$, on a : $\boxed{\bar{d}q_2 = p \, dv = r T_2 \frac{dv}{v} \Rightarrow q_2 = r T_2 \int_{v_B}^{v_C} \frac{dv}{v} = r T_2 \ln \frac{v_C}{v_B}}$
- De façon similaire, il vient sur le chemin isotherme $D \rightarrow A$: $\boxed{q_1 = r T_1 \ln \frac{v_A}{v_D}}$
- Sur le chemin adiabatique $A \rightarrow B$, on a : $\boxed{p_A v_A^\gamma = p_B v_B^\gamma}$ soit $\boxed{T_1 v_A^{\gamma-1} = T_2 v_B^{\gamma-1}}$ puisque $p = rT$ et finalement : $\boxed{\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_A}{v_B}\right)^{\gamma-1}}$ (démonstration voir chapitre II.)
- De même sur le chemin adiabatique $C \rightarrow D$ on a : $\boxed{T_2 v_C^{\gamma-1} = T_1 v_D^{\gamma-1}}$ qui donne $\boxed{\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_D}{v_C}\right)^{\gamma-1}}$
Rappelant que $\gamma > 1$, on déduit des deux derniers résultats : $\frac{v_A}{v_B} = \frac{v_D}{v_C} = \frac{v_A}{v_D} = \frac{v_B}{v_C}$ ce qui, avec les deux premiers, conduit à : $\boxed{\frac{q_1}{q_2} = -\frac{T_1}{T_2}}$ (< 0) d'où $|q_1| < |q_2|$ (si $T_1 < T_2$).

Le travail reçu est donné par le premier principe qui nous dit qu'au bout d'un cycle la variation d'énergie interne est nulle, et il vient : $w = -(q_1 + q_2)$ d'où pour un moteur : $w < 0$ et $q_1 < 0$ et $q_2 > 0$; et pour une machine frigorifique : $w > 0$ et $q_1 > 0$ et $q_2 < 0$.

• **Bilan thermique du cycle :**

On a : $\Delta U_{cycle} = W_{cycle} + Q_{cycle} = 0 \Rightarrow W_{cycle} = -Q_{cycle}$ et $Q_{cycle} = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA}$

$$Q_{cycle} = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA} = nRT_2 \ln \frac{V_C}{V_B} + nRT_1 \ln \frac{V_A}{V_D} \text{ et } \Rightarrow Q_{cycle} = nRT_2 \ln \frac{V_C}{V_B} - nRT_1 \ln \frac{V_D}{V_A}$$

$$\Rightarrow Q_{cycle} = nR(T_2 - T_1) \ln \frac{V_C}{V_B} ; \text{ ainsi le travail : } W_{cycle} = -nR(T_2 - T_1) \ln \frac{V_C}{V_B} < 0 \text{ cycle moteur}$$

- Le gaz a reçu $Q_2 = Q_{reçue} = Q_2 = nRT_2 \ln \frac{V_C}{V_B} > 0$, de la part de la source chaude, et a cédé

$$Q_1 = Q_{cédée} = Q_1 = nRT_1 \ln \frac{V_A}{V_D} < 0, \text{ à la source froide.}$$

- En pratique, on s'intéresse au rendement η , défini par : $\boxed{\eta = -\frac{W_{cycle}}{Q_{reçue}}}$, soit $\boxed{\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2}}$, on

obtient : $\boxed{\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}}$, le rendement du cycle de Carnot ne dépend que des températures extrêmes T_1

et T_2 . A partir des relations précédentes on en déduit que : $\boxed{\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} = 0}$; relation de Clausius.

Remarques :

- On démontre que le cycle de Carnot est le cycle qui a le **rendement maximum**, aucun autre cycle d'une machine thermodynamique ne peut avoir un rendement plus grand.
- Le cycle de Carnot est un cycle **idéel** et c'est pour cette raison que tous les autres cycles réels sont **comparés au cycle de Carnot** qui sert ainsi de référence.
- On définit ainsi l'**efficacité ε** d'un cycle quelconque comme le rapport du rendement de ce cycle au rendement de Carnot : efficacité d'un cycle: $\varepsilon = \eta/\eta_c$ (avec $0 < \varepsilon < 1$).
- La relation $\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$ devient alors une **définition de la température absolue** et puisque cette relation définit seulement le rapport des deux températures, il est nécessaire de fixer une origine de température (le point triple de l'eau). Dans l'échelle absolue de Kelvin, la température du point triple de l'eau est 273,15 K.

6.3.2.2. Machine de Carnot quelconque

Les échanges d'énergie dans une machine de Carnot sont indépendants de la nature du système et ne dépendent que de la température des deux sources.

6.3.3. THEOREME DE CARNOT

L'intérêt des machines de Carnot réside dans le *théorème de Carnot* : Aucune machine ditherme ne peut être plus efficace qu'une machine de CARNOT fonctionnant entre les deux mêmes sources.

Autrement dit, pour un moteur fonctionnant entre deux sources données : $\eta \leq \eta_c$
Le théorème de CARNOT nous fournit ainsi un rendement théorique maximal (et donc impossible à dépasser).

7. EVOLUTION SPONTANEE D'UN SYSTEME, ENERGIE LIBRE ET ENTHALPIE LIBRE

Considérons une transformation infinitésimale d'un système :

1^{ère} Principe : $dU = \delta Q + \delta W$; avec $\delta W = -PdV + \delta W^*$ ($\delta W^* = \delta W_{\text{électrique}} + \delta W_{\text{chimique}} + \dots$) ;

pour un système thermodynamique $\delta W^* = 0$ (seules les forces de pression interviennent). Il s'en suit que :
 $dU = \delta Q - PdV$ (1) et $H=U+PV$; il s'en suit que : $dH=dU+PdV+VdP$(2)

2nd Principe : $dS = \delta S_{\text{échangée}} + \delta S_{\text{int.erne}} = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{\text{int.erne}}$, soit : $dQ = TdS - T\delta S_{\text{int.erne}}$ (3)

D'où :

(1) + (3) donne : $dU = TdS - T\delta S_{\text{int.erne}} - PdV$, avec : $\delta S_{\text{int.erne}} \geq 0$ (4)

(2)+(4) donne : $dH = TdS - T\delta S_{\text{int.erne}} - PdV + PdV + VdP \Rightarrow dH = TdS - T\delta S_{\text{int.erne}} + VdP$(5)

On peut considérer deux cas :

1^{ère} cas : système en équilibre (pas de production d'entropie : $\delta S_{\text{int.erne}} = 0$)

(4) \Rightarrow $dU = TdS - PdV$; soit: $U=U(S,V)$

(5) \Rightarrow $dH = TdS + VdP$; soit: $H=H(S,P)$

Dans une transformation, une partie seulement de l'énergie d'un système peut être utilisée, le produit $T \Delta S$ mesurant l'énergie inutilisable. On peut donc définir d'une part, une fonction enthalpie libre (ou énergie de GIBBS) telle que $G = H - T S$; G, est l'énergie utilisable, ou la fraction de la chaleur transformable en travail et d'autre part une fonction énergie libre (ou énergie d'HELMOLTZ) telle que : $F = U - T S$. Ou mieux, puisque les valeurs absolues des fonctions thermodynamiques ne sont pas accessibles : $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ et $\Delta F = \Delta U + T \Delta S$.

Dès lors, il vient :

- $dF=dU - T dS - SdT \Rightarrow dF= TdS - PdV - TdS - SdT \Rightarrow dF=-PdV - SdT$ soit : $F=F(T,V)$;
- $dG=dH - T dS - SdT \Rightarrow dG=TdS + VdP - TdS - SdT \Rightarrow dG=VdP - SdT$ soit : $G=G(T,P)$.

2^{ème} cas : système en évolution (production d'entropie : $\delta S_{\text{int.erne}} > 0$)

On peut distinguer quatre potentiel thermodynamiques U, H, F et G dont les différentielles sont :

$dU = TdS - T\delta S_{\text{int.erne}} - PdV$	S et V constantes $\Rightarrow (dU)_{s,v} \leq 0$
$dH = TdS - T\delta S_{\text{int.erne}} + VdP$	S et P constantes $\Rightarrow (dH)_{s,p} \leq 0$
$dF = dU - TdS - SdT = -PdV - T\delta S_{\text{int.erne}} - SdT$	T et V // $\Rightarrow (dF)_{t,v} \leq 0$
$dG = dH - TdS - SdT = -T\delta S_{\text{int.erne}} + VdP - SdT$	T et P // $\Rightarrow (dG)_{t,p} \leq 0$

Plusieurs relations mathématiques existent entre les fonctions enthalpie et énergie libre. La relation de GIBBS-HELMOLTZ et le théorème d'EULER permettent d'établir plusieurs de ces relations mathématiques.

Le signe de la variation de l'enthalpie libre permet de connaître le sens naturel d'une transformation:

- Si $\Delta G < 0$, la réaction peut avoir lieu dans le sens où elle est écrite, (critère de spontanéité) et $\Delta S_{univers} > 0$
- Si $\Delta G = 0$, la réaction est à l'équilibre, et finalement, $\Delta S_{univers} = 0$
- Si $\Delta G > 0$, la réaction va dans le sens inverse où elle est écrite, $\Delta S_{univers} < 0$.

7.1. Variations de l'entropie avec la température et la pression (Théorème d'EULER)

La variation de l'énergie utilisable G est telle que donnée par la relation 2 (Note : $G = f(T, P)$) et l'équation 1 se dérive selon la relation 3 :

$$G = H - T S \dots\dots\dots 1$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP \dots\dots 2$$

$$dG = dH - TdS - SdT \dots\dots\dots 3$$

Nous avons encore : $H=U+PV \Rightarrow dH=dU+PdV+VdP$ et $dU = TdS - PdV$ d'où : $dH=TdS+VdP$

Note : dans le cas d'une transformation irréversible : $T dS > q$ et $P dV > w$.

On peut réécrire l'équation précédente : $dG = dH - TdS - SdT$ Sous forme ;

$$dG = TdS + VdP - TdS - SdT \Rightarrow dG = VdP - SdT \dots\dots 4$$

D'où le **théorème d'EULER** :

De (2) et (4), et par analogie on trouve : $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$ et $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$ 5.

7.2. Variation de l'enthalpie libre avec la pression

On a déjà vu le **théorème d'EULER**, que $dG = VdP - SdT$ et en se rappelant que ($PV=RT$ pour un gaz parfait, $T=$ constante et $n = 1$ mole), l'intégration de cette équation conduit à : $\left(\frac{dG}{dP}\right)_T = V \Rightarrow \int_{P_0}^P dG = \int_{P_0}^P VdP = \int_{P_0}^P \frac{RT}{P} dP$

Soit : $G(T,P) - G(T,P_0) = RT \ln \frac{P}{P_0}$ si $P_0 = 1$ atm (état standard) $\Rightarrow G = G^0(T) + RT \ln P$; $G^0(T)$: enthalpie libre molaire standard.

Remarque : Cette équation est valide pour un gaz parfait.

8. MELANGE DE GAZ PARFAITS

8.1. Loi de DALTON (1766-1844)

Dans un mélange gazeux idéal, la pression partielle d'un constituant est égale à la pression totale du mélange multipliée par la fraction molaire de ce constituant : $P_A = P y_A$.

La pression partielle d'un gaz est la pression qu'aurait ce gaz s'il était seul dans le volume considéré.

Si le mélange est constitué de n_A moles de A, n_B moles de B, ... et d'un nombre total n de moles, on a la relation : $\sum n_i = n$. La fraction molaire du composé A est $y_A, y_A = n_A/n$, De plus, la somme des fractions molaires est égale à l'unité : $\sum y_i = 1$. La pression totale est évidemment égale à la somme des pressions partielles : $P = \sum P_i$ (Pression totale = Somme des pressions partielles), ou encore : $P_i = y_i P$ avec $\sum y_i = 1$ où y_i est la fraction molaire. $P_i = (n_i / V)RT$ si n_i est le nombre de moles du composé i :



Figure 8.1. Mélange de gaz avec variation de volume.

8.2. Énergie libre par mole de mélange et enthalpie libre de mélange (mélange isotherme)

Une mole de mélange contient N (**AVOGADRO**) molécules, chaque gaz contribue pour $y_i N$.

Supposons que chaque gaz soit dans des volumes V identiques et séparés. Chacun est ainsi sous une pression P_i (figure 8.1, état initial). On transvase ensuite le contenu de chaque volume dans un autre même volume V préalablement vide. Dans ce nouveau volume, chaque gaz conserve sa pression partielle (figure 8.1, état final).

$$P = \sum_i P_i ; P_i V = y_i RT \quad PV = RT = \sum y_i RT \quad \text{car } n_i = 1 \text{ et } \sum n_i = 1.$$

Avant le transvasement, l'enthalpie libre de chaque gaz était : $y_i(G_T^{P_i}) = y_i[(G_T^0)_i + RT \ln P_i] = (G_T^0)_{initial}$

Après transvasement, chaque pression individuelle n'a pas variée et comme les gaz sont parfaits il n'y a pas d'interaction entre les molécules semblables ou de type différent. L'enthalpie libre molaire du mélange est : $(G_T^0)_{mélange} = \sum_i y_i(G_T)_i = \sum_i y_i[(G_T^0)_i + RT \ln P_i]$

Un mélange de plusieurs gaz initialement chacun dans un volume V identique mais à des pressions initiales différentes P_i dans un volume final, lui aussi de volume V, se fait sans changement d'enthalpie libre (figure 8.1).

Envisageons maintenant un cas différent. Ici, tous les gaz sont dans des récipients (isolés les uns des autres) de volume différent et à la même pression P et à la même température (figure 8.2, état initial). Les volumes sont tels que :

$$\frac{V_1}{y_1} = \frac{V_2}{y_2} = \frac{V_3}{y_3} = \frac{V_4}{y_4} = X \dots$$



Figure 8.2. Mélange de gaz sans variation de volume.

Ouvrons les valves isolant ces volumes : chacun des gaz va naturellement diffuser de son volume initial vers l'ensemble des réacteurs (figure 8.2, état final). Chaque gaz se détend de la pression initiale P à la pression partielle finale P_i de telle sorte que $P = \sum_i P_i$.

Avant le mélange, l'enthalpie libre totale était : $(G_T^P)_{totale} = \sum_i y_i[(G_T^0)_i + RT \ln P]$

Après le mélange, l'enthalpie libre totale sera : $(G_T^P)_{mélange} = \sum_i y_i[(G_T^0)_i + RT \ln P_i]$, avec : $P_i = y_i P$

II $(G_T^P)_{mélange} = \sum_i y_i[(G_T^0)_i + RT \ln y_i P] \Rightarrow (G_T^P)_{mélange} = \sum_i y_i[(G_T^0)_i + RT \ln P] + \sum_i y_i RT \ln y_i \Rightarrow$ suit :

$$(G_T^P)_{mélange} - \sum_i y_i[(G_T^0)_i + RT \ln P] = \sum_i y_i RT \ln y_i \Rightarrow \boxed{(G_T^P)_{mélange} - (G_T^P)_{totale} = \sum_i y_i RT \ln y_i = \Delta G_{mélange}}$$

Comme $y_i < 1,0 \Rightarrow \ln y_i < 0$ et la différence précédente est toujours négative. On voit que la variation de l'enthalpie libre au cours de la transformation est négative. La diffusion d'un gaz dans un autre est un processus spontané qui diminue l'énergie utilisable

8.3. Entropie de mélange

Le théorème d'EULER donne: $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$, d'où : $S_{mél} - S_{totale} = \left(\frac{d(G_{mél} - G_{totale})}{dT}\right) = -\sum_i y_i RT \ln y_i = \Delta S_{mél}$

Comme y_i est $< 1,0$, $\ln y_i < 0$ et la variation d'entropie est positive. Le mélange de gaz est un processus spontané qui se fait naturellement avec augmentation de l'entropie.