

Josiah Willard GIBBS (1839-1903)

Il a passé l'essentiel de sa vie à New Haven (Connecticut) où il a obtenu son doctorat en 1863 à l'université de Yale. Il devient membre d'une société secrète : Skull and Bones. (dont fait actuellement partie Georges W. Bush et John Kerry par exemple.) Il a obtenu de nombreux prix physiques comme le Prix Rumford en 1880, la Médaille Copley en 1901. Il est fait membre étranger de la Royal Society en 1897.

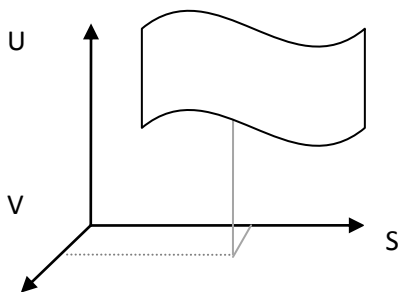
Il a été un pur physicien théoricien qui a permis des avancées notables dans le domaine de l'analyse vectorielle (parallèlement à Heaviside), de la physique statistique et bien sûr de la thermodynamique chimie physique. Il a publié l'essentiel de ses recherches dans : *Equilibre des substance hétérogènes*, mais aussi dans de nombreux articles édités au *Transactions of the Connecticut Academy of Sciences*. Il a très peu été en contact avec les physiciens de son époque, car il était très sûr de lui et de sa capacité de raisonnement logique. Ces élèves disaient de lui qu'il était calme, patient et dénué d'ambition.

Les premiers papiers de Gibbs sont basés sur le travail de Clausius, dont il reprit point par point les résultats.

1) Gibbs et le 1° principe :

➤ $dQ = dU + PdV$ devient avec $dS = \frac{dQ}{T}$: $dU = TdS - PdV$.

Il effectue une analyse géométrique de $U(S,V)$.



Si S est constante $\frac{dU}{dV} = -P$, la pente parallèle à la direction de V donne accès à la valeur de P .

Si V est constante $\frac{dU}{dS} = T$, la pente parallèle à la direction de S donne accès à la valeur de T .

On peut noter qu'il écrira un papier plus détaillé dans lequel il explique que chaque point représente une situation thermodynamique complètement déterminée. Il montre comment projeter la surface en 2D et trace les lignes joignant les points à P et T constants. Grâce à cette démonstration géométrique il met en évidence l'existence de point triple donc de coexistence d'états.

➤ $dU = TdS - PdV + \mu dn$, avec n, la quantité de matière.

Il remarque que pour une solution chimique quand V ou S changent, alors U change. Mais si on ajoute des composants, U doit également changer puisque chaque composant a une énergie interne propre. Donc on a $dU \propto dn$ et il nomme le coefficient de proportionnalité le potentiel, que Maxwell appellera « potentiel chimique μ ». Le potentiel chimique est à une transformation chimique ce que la pression est à une transformation mécanique, ou la température à une transformation thermique. Quand on a des inhomogénéités chimiques, il y a migration des zones de haut potentiel vers les zones de faible potentiel.

Remarque: si plusieurs composés chimiques : $U = TS - PV + \sum \mu n$

On note $G = U + PV - TS$, énergie de Gibbs ou énergie libre. Et $dG = -SdT + VdP + \mu dn$.

2) G et le 2nd principe :

On a $dS \geq \frac{dQ}{T}$. Or $dQ = du + PdV$.

Donc $dS \geq \frac{dU + PdV}{T}$, soit $d(ST) \geq dU + d(PV)$, car P et T constants. Donc $d(U + PV - TS) \leq 0$ ou **$dG \leq 0$**

Conclusion: **Système isolé, T et P constants => S augmente et G diminue.**

Toutes réactions chimiques progressent de manière à diminuer l'énergie libre. Quand cette fonction atteint un minimum, le système est à l'équilibre. Donc G permet de prévoir le sens d'évolution d'une réaction en chimie.

3) Exemples :

Etude d'une pile : Une pile permet de transformer l'énergie chimique d'une réaction d'oxydoréduction, en énergie électrique fournie au milieu extérieur: W.

On suppose une faible tension => la réaction se produit de façon proche de la réversibilité. Dans ces conditions, à T et p constantes on a $\Delta G = W \leq 0$ (car $dG = -SdT + VdP + \delta W_{rev}$ si autre travaux que P).

Conclusion:

La variation d'énergie de Gibbs dans une pile réversible correspond au travail électrique fourni au milieu extérieur. C'est l'énergie libre dans la solution et disponible pour le milieu extérieur. D'où l'appellation « énergie libre ».

Etude de l'équilibre $C_{\text{graphite}} \rightleftharpoons C_{\text{diamant}}$, pour 1 mole, et

	Graphite	Diamant
μ (J/mol)	0	2896,7
S (J/K/mol)	5,735	2,734
ρ (g/cm)	2,22	3,51

A $T=25^\circ\text{C}$ et sous 1bar la phase stable est le graphite.

1) A P constante peut-on transformer le graphite en diamant?

$dG = -SdT$ et $S(T) = S(T_0) + C \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$, pour un solide.

D'où $G_{\text{diamant}}(T) = G_{\text{diamant}}(T_0) - S(T_0)[T - T_0] - C \left[T \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - T + T_0 \right]$

On a donc $G_{\text{diamant}}(T) + C \left[T \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - T + T_0 \right] = 2896,7 - 2,734(T - T_0)$

De même $G_{\text{graphite}}(T) + C \left[T \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - T + T_0 \right] = -5,735(T - T_0)$

Donc quelque soit T, on a $G_{\text{graphite}} \leq G_{\text{diamant}}$.

2) A T constante peut-on transformer le graphite en diamant?

$dG = VdP$

D'où, $G_{\text{diamant}}(P) = V_{\text{diamant}}(P - P_0) + G_{\text{diamant}}(P_0)$

$$= \frac{M}{\rho}(P - P_0) + G_{\text{diamant}}(P_0)$$

$$G_{\text{diamant}}(P) = \frac{12}{3,51 \cdot 10^6}(P - P_0) + 2896,7$$

$$\text{De même } G_{\text{graphite}}(P) = \frac{12}{3,51 \cdot 10^6}(P - P_0)$$

G_{diamant} augmente moins vite avec P que G_{graphite} .

Donc il existe P tel que $G_{\text{diamant}}(P) = G_{\text{graphite}}(P)$

$$\Rightarrow \mathbf{P = 14\ 580\ bar}$$