

**Université Moulay Ismail
Faculté des Sciences**

Module

**Chimie Appliquée aux Sciences De la Terre
Notions de thermochimie-Suite 2**

Semestre 4

A.U: 2019-2020

1-Enthalpie Libre G: Fonction D'état

On appelle fonction enthalpie libre G, ou fonction de Gibbs, la fonction d'état définie par la relation :

$$G = H - TS$$

Toute réaction chimique ne peut progresser que si l'enthalpie libre du système réactionnel diminue.

Lorsque cette fonction atteint un minimum, le système est à l'équilibre.

La fonction $G(T,p)_{(sys)}$ permet donc de définir le sens de la réaction et son positionnement à l'équilibre. C'est la fonction la plus importante pour l'étude des équilibres chimiques.

2-Enthalpie Libre De Réaction

la variation de l'enthalpie libre d'une réaction est la différence entre l'enthalpie libre des produits (i) et celle des réactifs (j). Le terme Standard veut dire que tous les réactifs et produits sont sous la pression de 1 bar

$$\Delta_r G_T^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f G_{i,T}^0 (\text{produits}) - \sum_j \nu_j \Delta_f G_{j,T}^0 (\text{réactifs})$$

ν_i sont les coefficients stœchiométriques

Le calcul de ΔG se fait par le calcul de ΔH et ΔS

Spontanéité d'un processus

La spontanéité d'un processus peut être déterminée par l'étude de la fonction d'énergie libre G qui y est associée, ou plus précisément, de son évolution entre deux états. Cette fonction s'exprime pour un système comme :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

si $\Delta G < 0$, le processus est spontané.

si $\Delta G > 0$, le processus favorise le sens inverse.

si $\Delta G = 0$, le système est à l'équilibre.

3-Variation élémentaire de la fonction G.

Systeme fermé de composition constante.

$$n_B = \text{cte}; dn_B = 0$$

$$dU = \partial Q + \partial W$$

1^{er} principe de thermodynamique

On considère les processus réversibles:

$$\frac{\partial Q}{T} = dS$$

$$\Rightarrow \partial Q = TdS$$

$$dW = -pdV$$

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = d(U + pV) = dU + pdV + Vdp = TdS - pdV + pdV + Vdp$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dG = d(H - TS) = dH - TdS - SdT = TdS + Vdp - TdS - SdT;$$

$$dG = Vdp - SdT$$

4-Potentiel Chimique

Le potentiel chimique μ_i est l'enthalpie libre molaire partielle du composé i :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j \neq n_i}$$

Cette définition conduit à la relation suivante permettant le calcul de l'enthalpie libre G d'un système contenant i constituants, le nombre de mol de chaque constituant étant n_j :

$$G = \sum_j n_j \mu_j$$

Théorème d'Euler

Le potentiel chimique d'un composé i dépend de l'activité a_i du composé suivant la relation où μ_i° est le potentiel chimique standard,

$$\mu_i = \mu_i^\circ + R.T. \ln (a_i)$$

Lorsqu'un système est à l'état d'équilibre, les potentiels chimiques de tous les constituants du système sont égaux.

N,B: Nous admettrons que pour un solide ou un liquide pur, l'activité est pratiquement égale à 1

Enthalpie libre d'un gaz parfait

Pour un gaz parfait, nous avons :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V = \frac{nRT}{p}$$

d'où, en intégrant par rapport à p :

$$G = G^0 + nRT \ln \frac{p}{p_0}$$

Où G_0 est fonction de T et de la nature du gaz, mais non de p. C'est l'enthalpie libre sous la pression de $p^0 = 1$ bar (enthalpie libre standard).

G étant une propriété extensive (proportionnelle à n), il est préférable d'exprimer le potentiel de Gibbs par ,

$$G = n \left(\mu^\circ + nRT \ln \frac{p}{p_0} \right)$$

où $G^\circ = n\mu^\circ$ et μ° est le potentiel chimique standard (à $p_0 = 1$ bar)

Equation de Gibbs Duhem

L'utilisation du théorème d'Euler pour la grandeur extensive G permet d'écrire:

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

En différentiant l'identité d'Euler pour l'enthalpie libre, nous obtenons :

$$V dP - S dT = \sum_{i=1}^N n_i d\mu_i$$

Équation de Gibbs-Duhem