

THERMODYNAMIQUE DE LA GEOCHIMIE

Fin du paragraphe 1 sur la description des systèmes géochimiques

On décrit souvent les processus élémentaires chimiques par des bilans stoechiométriques : réaction chimique ou changements de phases.

Forme générale : TC p 199 (voir définition de l'abréviation TC ci dessous)

2. Calcul des états d'équilibres

Pour toutes les formules et notations, voir le livre :

Thermodynamique de la chimie par Hervé Lemarchand, François Guyot, Laurent Jousset, Ludovic Jullien. Editions Hermann, collection enseignement des sciences 53, 1999

Dans la suite, on référera à ce livre par l'abréviation TC

2.1. Expression mathématique de l'équilibre chimique

Fonction G et expression du second principe de la thermodynamique

Le second principe de la thermodynamique stipule que pour tout système en équilibre mécanique et thermique (c'est à dire que T et P sont définies et constantes dans tout le système) existe une fonction G (enthalpie libre ou énergie libre de Gibbs) qui ne peut que diminuer pour atteindre une valeur minimale à l'équilibre chimique du système

Potentiel chimique

Cette fonction G s'exprime comme une somme de propriétés caractéristiques de chaque constituant dans chaque phase.

Cette expression définit le potentiel chimique du constituant i en phase ϕ .

On peut montrer par ailleurs que le potentiel chimique est l'enthalpie libre molaire partielle.

Relation de Gibbs Duhem

Loi de l'équilibre chimique

Expression de dG en fonction des avancements des processus et des coefficients stoechiométriques

Affinité thermodynamique et enthalpie libre de réaction. TC p201. Notion de grandeur de réaction

Loi de l'équilibre chimique d'un processus. Condition d'équilibre chimique TC p 201

Activité d'un constituant

TC p202. On écrit le potentiel chimique en fonction de l'activité ce qui est la relation de définition de l'activité du constituant i en phase ϕ .

Loi d'action des masses

Constante d'équilibre

Quotient réactionnel

Ecriture de la loi d'action des masses

2.2. Modèles d'activité

Mesures de composition.

Fractions molaires, molalités, concentrations massiques ou volumiques etc....

Systèmes de référence :

Mélanges parfaits de corps purs; Mélanges parfaits de gaz parfaits ; Solutions infiniment diluées.

Ce sont des systèmes pour lesquels les propriétés de mélange sont exactement calculables par une approche de mécanique statistique.

Systèmes idéaux.

Ce sont des systèmes qui se comportent comme le système de référence sur toute la gamme de possibilités d'existence du système. (Par exemple, dans un système idéal par rapport au système de référence des solutions infiniment diluées, le potentiel chimique d'un soluté i s'écrit

$\mu_i = \mu_i^l + RT \ln m_i$, même si ce soluté n'est pas infiniment dilués).

Dans les systèmes idéaux, l'activité est systématiquement égale au paramètre compositionnel et les coefficients d'activité sont égaux à 1. De tels systèmes n'existent jamais rigoureusement mais dans de nombreux cas, ils représentent une approximation suffisante de systèmes réels qui permet de grandes simplifications des calculs

Exemples de modèles d'activité.

TC p185-186 Mélanges non idéaux symétriques, simples, réguliers.

Modèles en solutions aqueuses : Debye-Hückel, formule de Güntelberg, modèle de Davies, modèles type Guggenheim ou Pitzer

Remarque : fugacité des gaz

Fugacité du gaz pur

Fugacité du gaz dans un mélange

Remarque sur la notion de fugacité d'oxygène.

2.3. Équations d'état (d'équilibre)

Les fondements de la thermodynamique permettent de montrer que le potentiel chimique du système de référence est relié à des grandeurs mesurables elle même reliées à la pression et à la température par des équations d'état d'équilibre

dérivées premières du potentiel chimique : enthalpie, entropie, volume

dérivées secondes du potentiel chimique : capacité calorifique (ou chaleur spécifique),

coefficients thermoélastiques

C'est la base de l'interpolation thermodynamique

Voir TC dans le chapitre corps pur