

Thermodynamique et cinétique géochimique. Cours 1

1. Rappels de thermodynamique générale

Principe de minimisation de l'énergie en mécanique.

Calcul explicite de l'énergie cinétique (masses et vitesses) et d'énergie potentielle (travail des forces, énergies d'interaction).

Exemple : calcul explicite de l'énergie de cohésion d'une phase condensée par un modèle mécanique empirique (pas d'énergie cinétique).

Notion d'équilibre. Minimisation de l'énergie potentielle

Notion d'énergie interne, d'enthalpie, d'enthalpie libre

Besoin de traiter des systèmes complexes à nombreuses particules

Energie interne U : énergie potentielle + terme d'énergie cinétique liée aux mouvements microscopiques

Enthalpie H : énergie interne + énergie liée aux forces de pression

Enthalpie libre G ou énergie libre de Gibbs, Gibbs free energy) : enthalpie – terme d'énergie cinétique liée aux mouvements microscopiques

Enthalpie libre G et état d'équilibre

Notion de température

T : mesure de l'énergie cinétique microscopique

Notion d'entropie

S : paramètre d'ordre. En augmentant T , on augmente l'énergie cinétique, on diminue l'enthalpie libre. Le facteur de proportionnalité est par définition S . On retrouve le fait naturel que, toutes choses égales par ailleurs, les états les plus désordonnés sont préférés à haute température. Exemple ; courbes G de T (et incidemment G de P)

Calcul de l'enthalpie libre à partir des équations d'état d'équilibre

Enthalpies et enthalpies libres de formation

Système de référence des éléments chimiques à P° et T°

Chaleurs spécifiques

Equations d'état du volume. Dilatation thermique et incompressibilité

Paramétrisation de G à partir de grandeurs mesurables

2. Rappels de thermodynamique chimique

Expression de G en fonction des nombres de moles et des potentiels chimiques

Processus élémentaires

Variables naturelles, processus élémentaires, vecteurs processus élémentaires
Avancements de réaction. Voir TD1

Condition d'équilibre.

Condition générale d'équilibre

Notions d'enthalpie libre de réaction et d'affinité chimique

Grandeurs de réaction