

F. Brunet (ISTERRE)

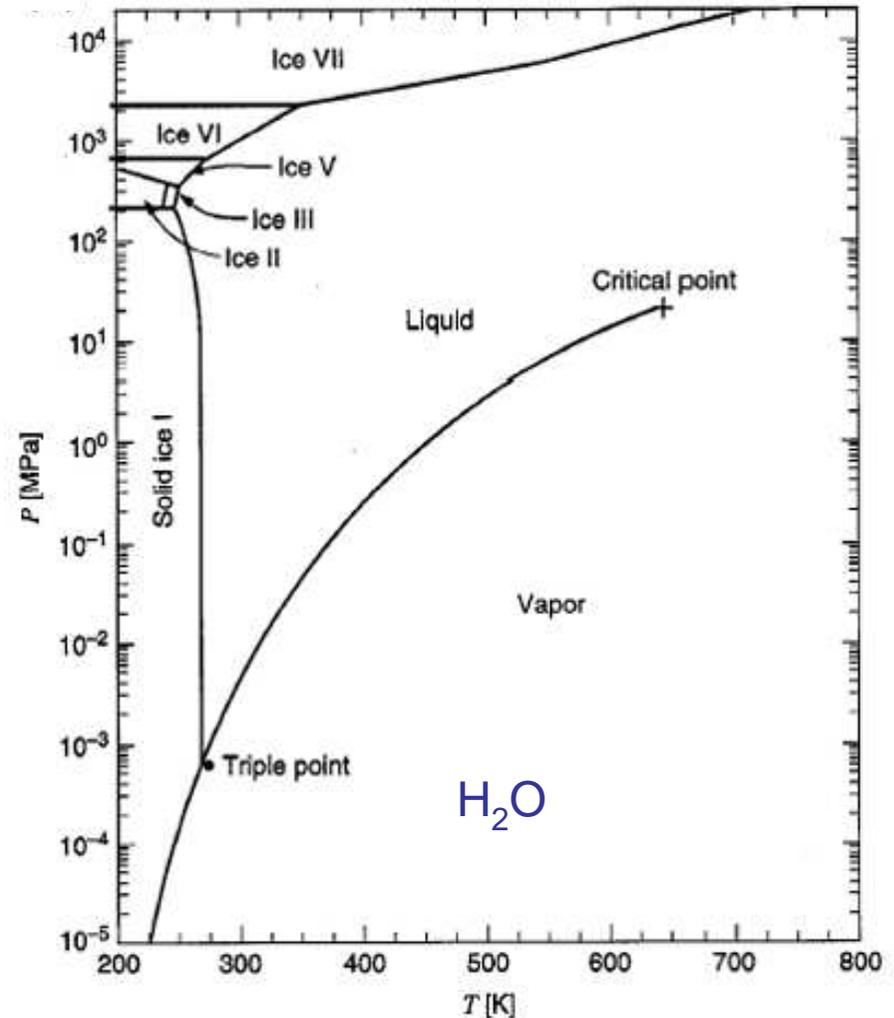
Introduction à la thermochimie appliquée aux systèmes naturels

Partie I

- Rappels sur les outils thermodynamiques de la pétrologie

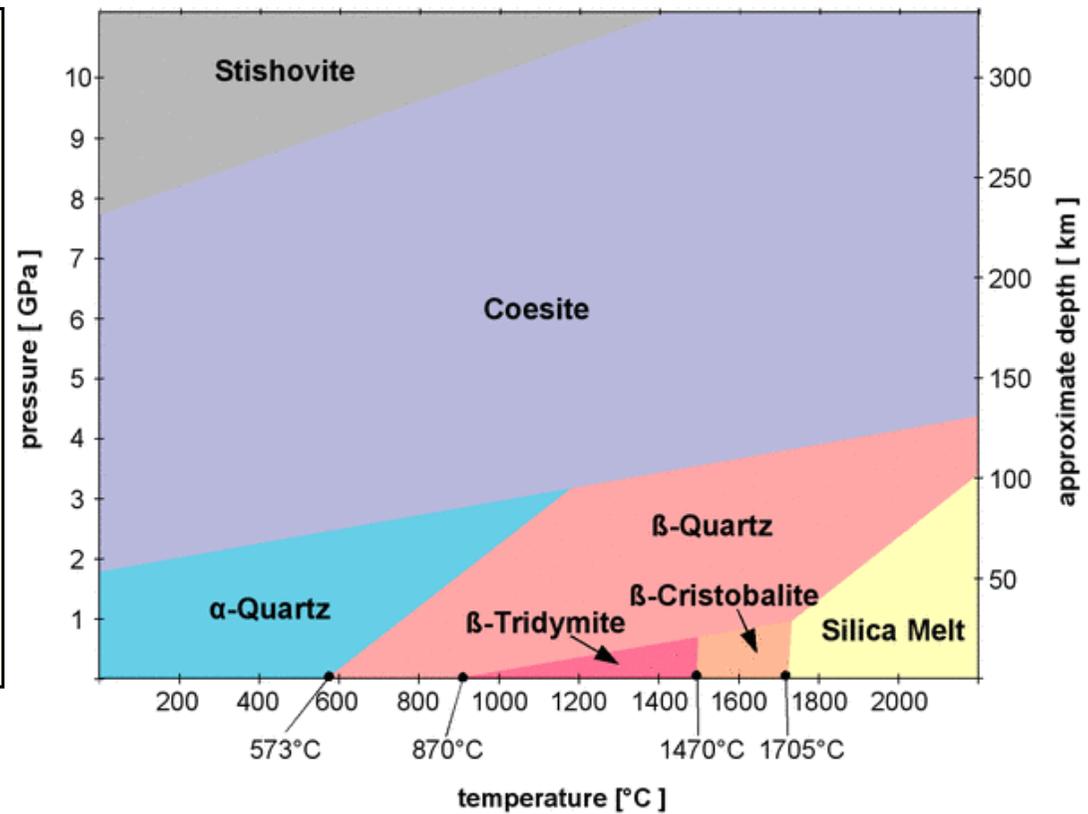
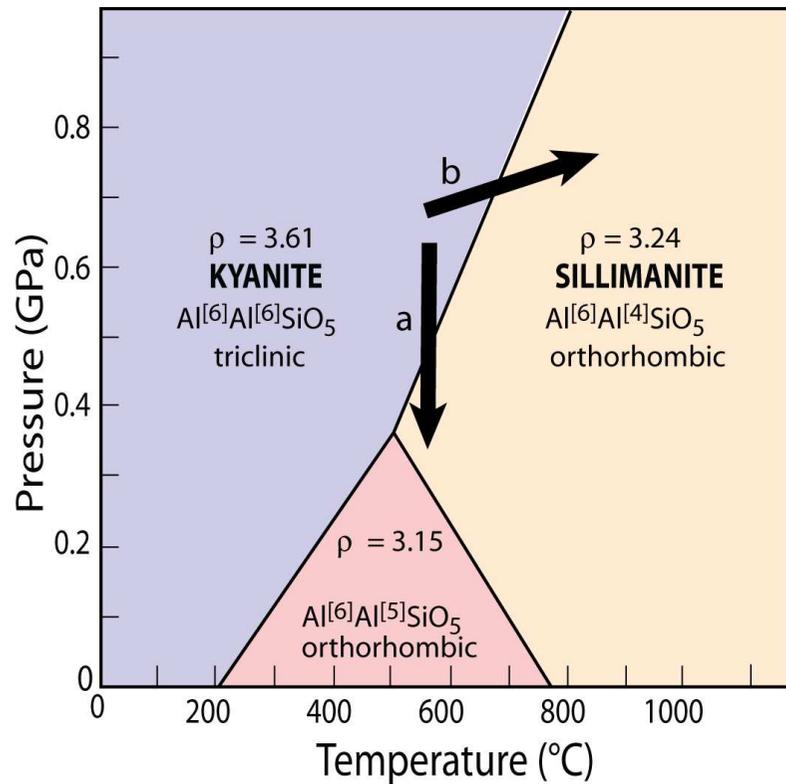
Diagramme de phases

- Faire l'inventaire des phases
- Règle des phases et applications
- Pente de Clapeyron des transitions
- Que se passe-t-il au point triple ?
- Commenter la topologie au niveau du point triple.
- Que se passe-t-il au point critique ?
- Y a-t-il des transitions polymorphiques ?



Topologie et règle des phases

Champ divariant (P-T)



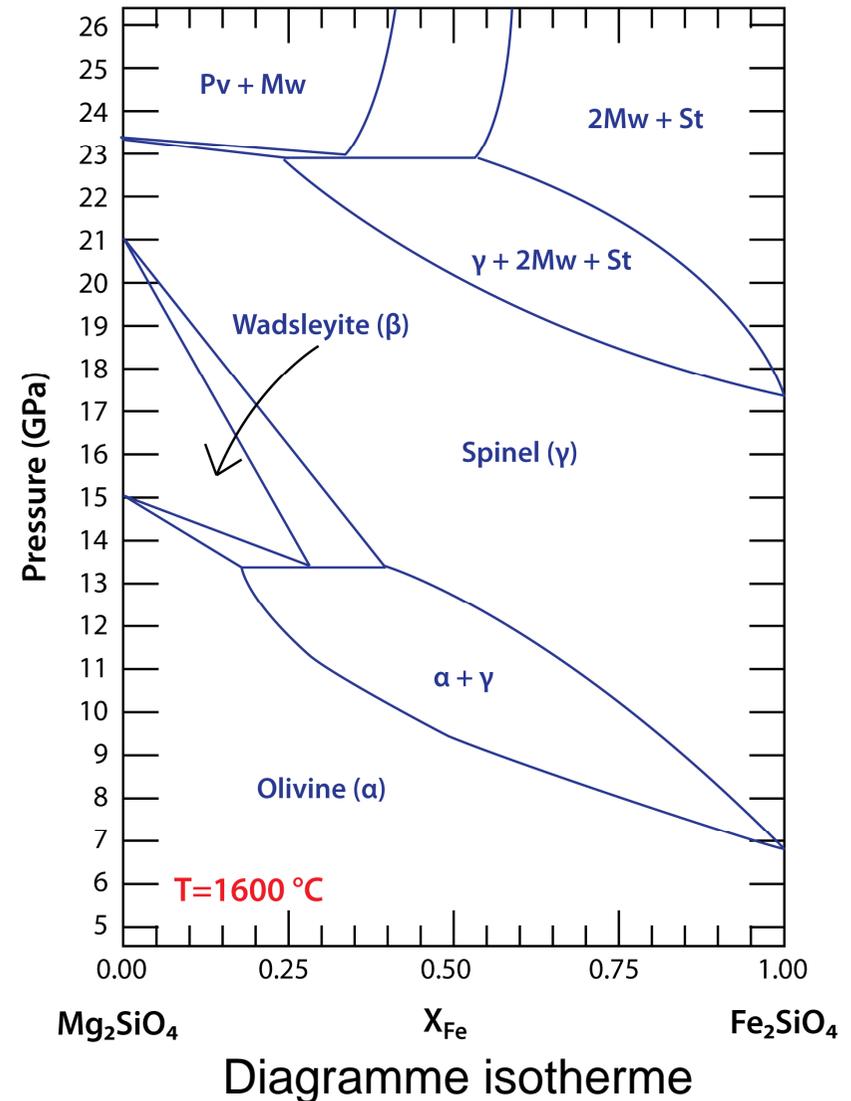
Introduction

Signification des symboles α et β ?
Commenter la topologie aux points triples.

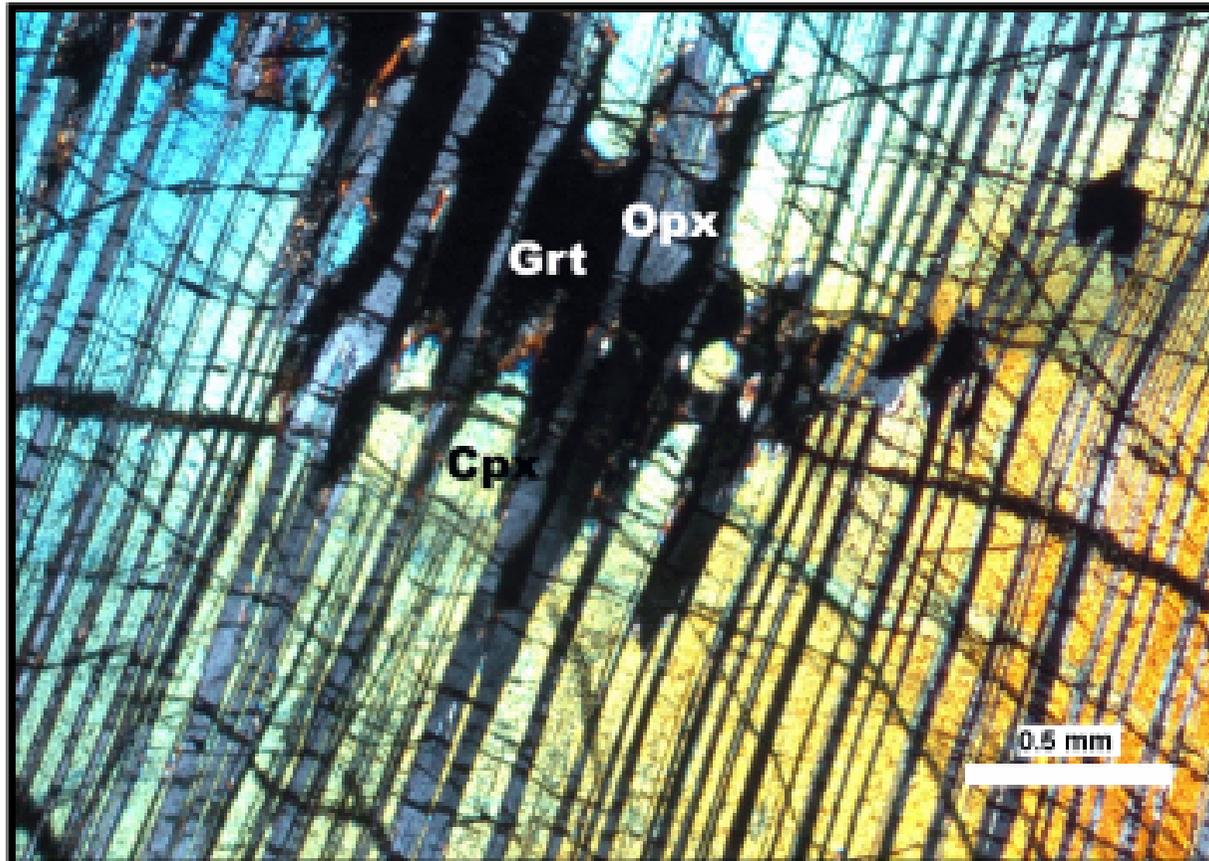
Diagramme de phases de l'olivine



Commenter la composition, $X_{\text{Mg}} = 0,85$ à différentes pressions.

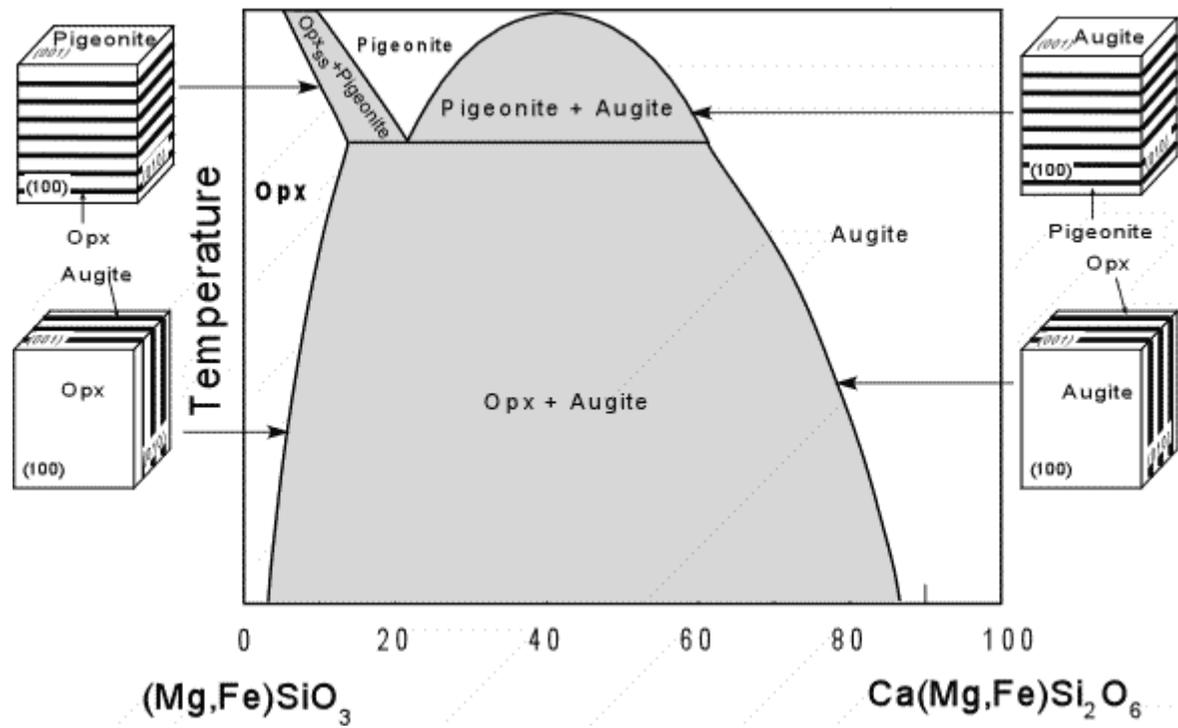


Réactions à l'état solide (textures)

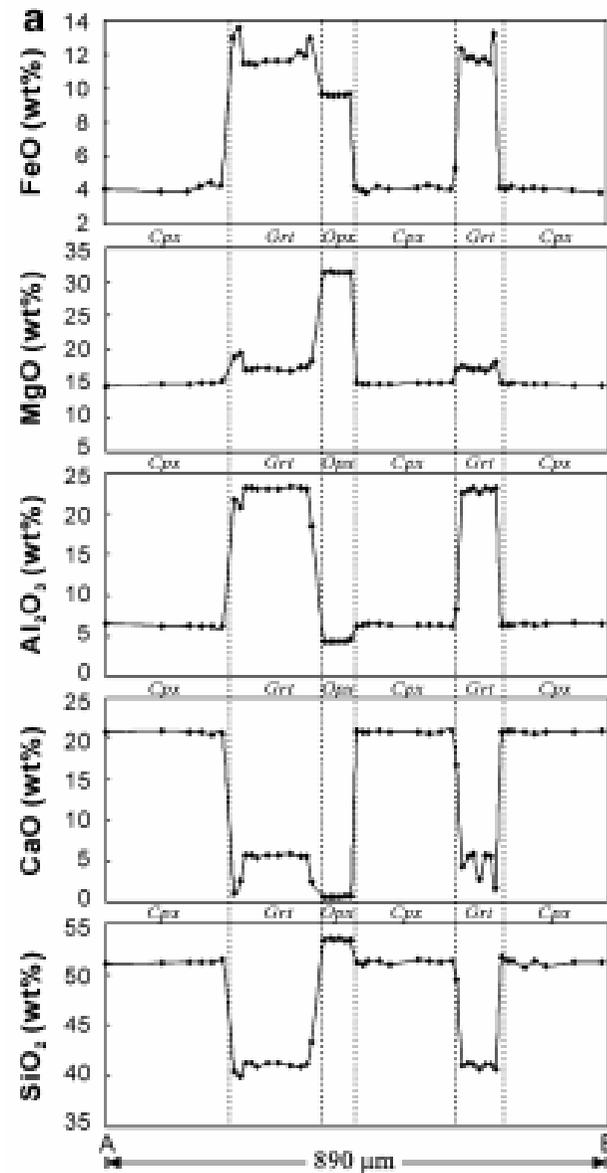


Nucléation - croissance / diffusion atomique / diffusion des interfaces

Introduction



Equilibres locaux



Premier Principe

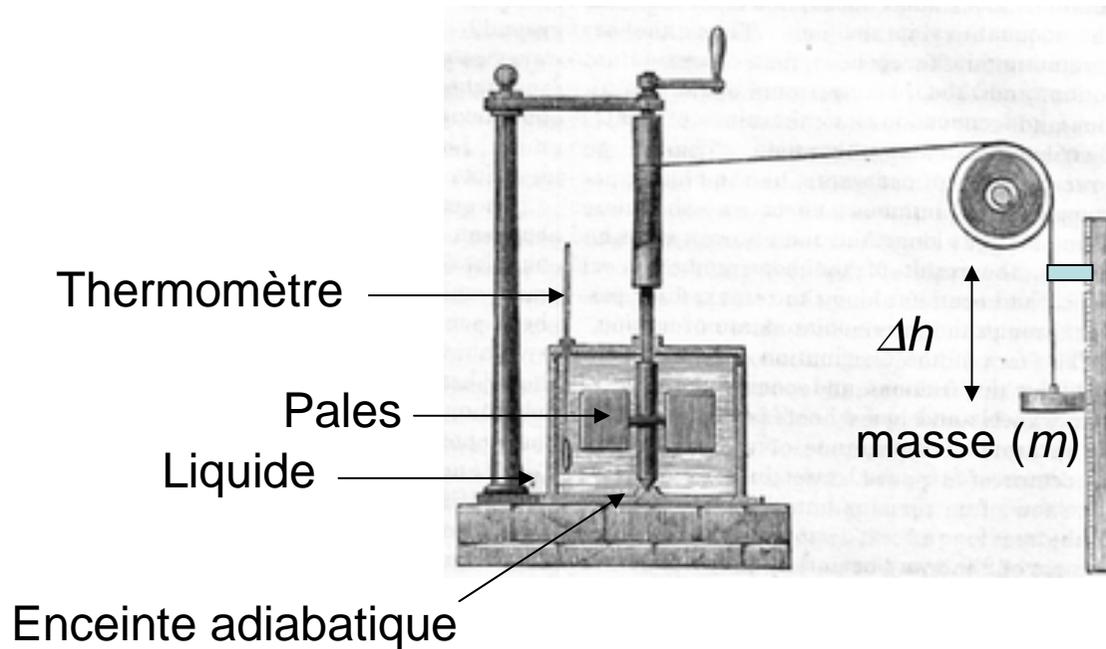
Équivalence travail – chaleur

Systeme fermé

Partie II

- Rappels sur les grandeurs thermodynamiques utiles à la pétrologie

MACHINE DE JOULES (1845) : équivalence travail - chaleur



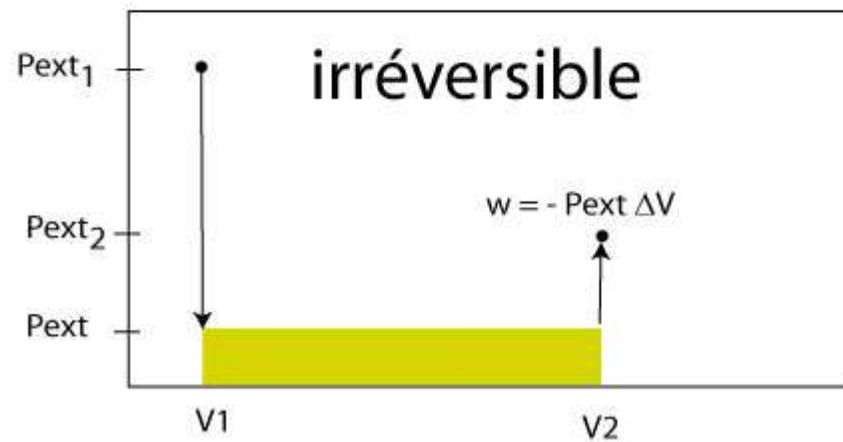
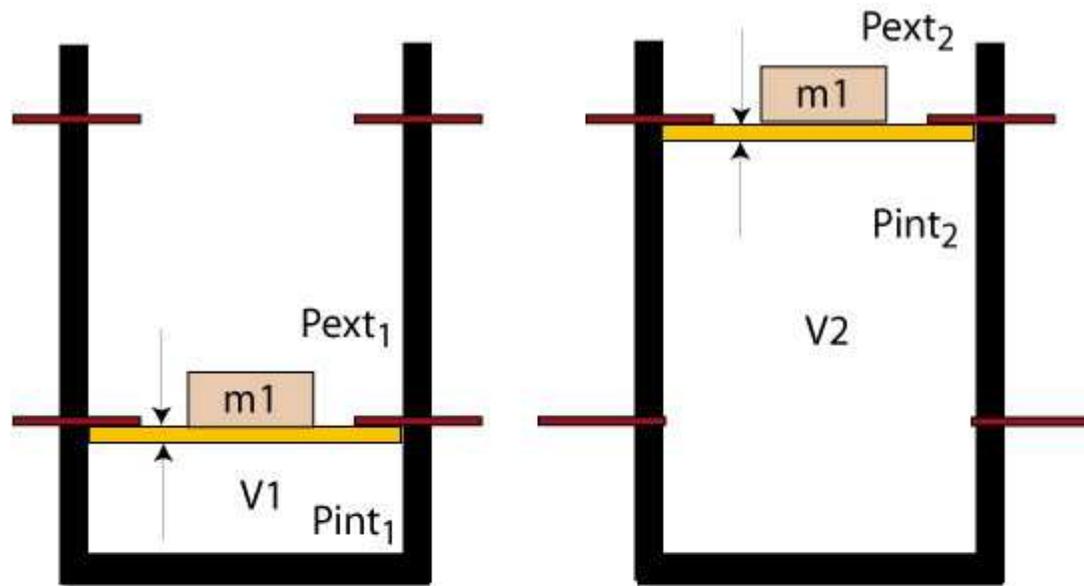
$$\Delta U = W + Q$$

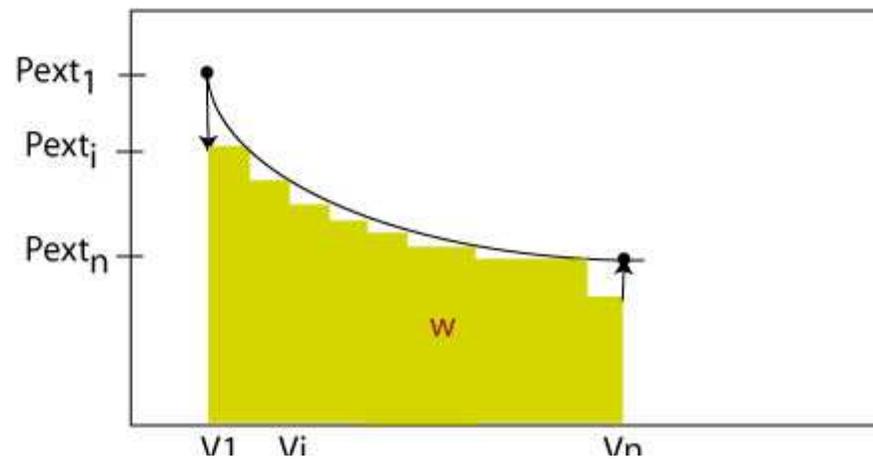
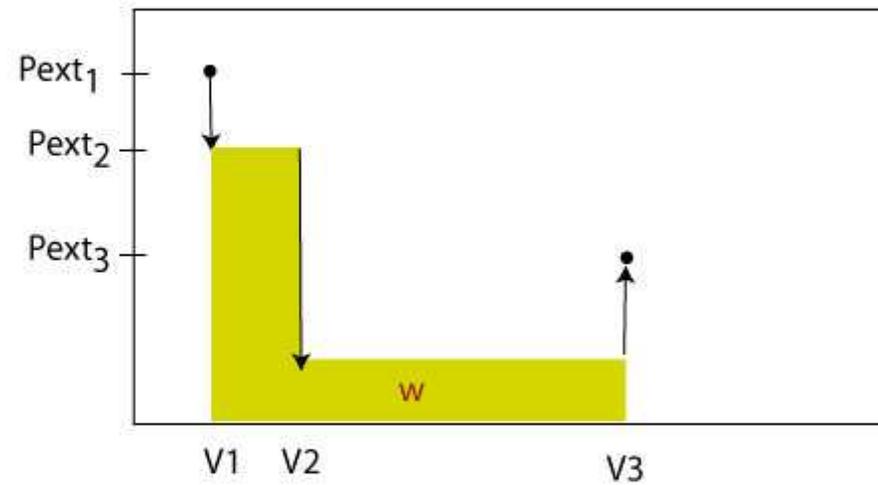
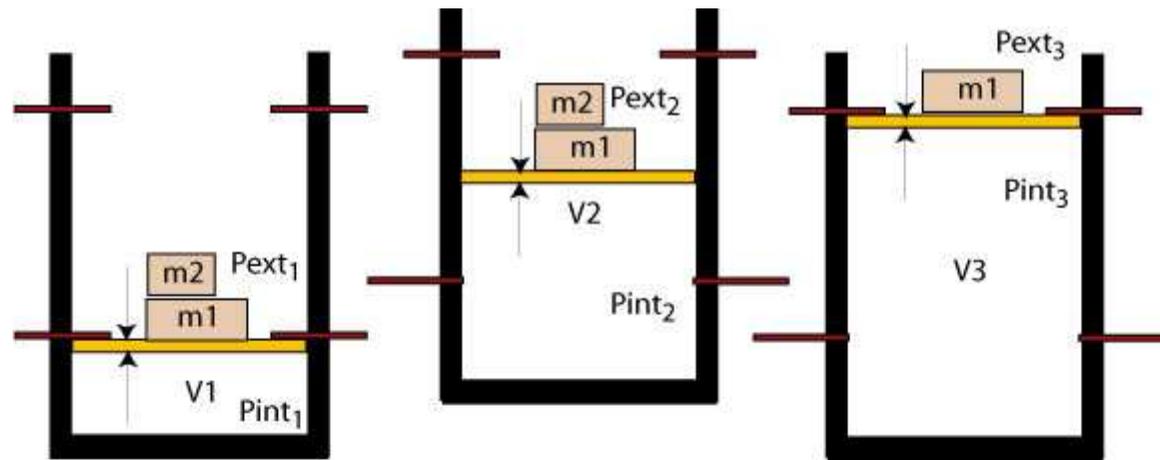
$$\delta U = \delta W + \delta Q \quad (= 0 \text{ système isolé})$$

1 calorie = 4,159 Joules (1850)

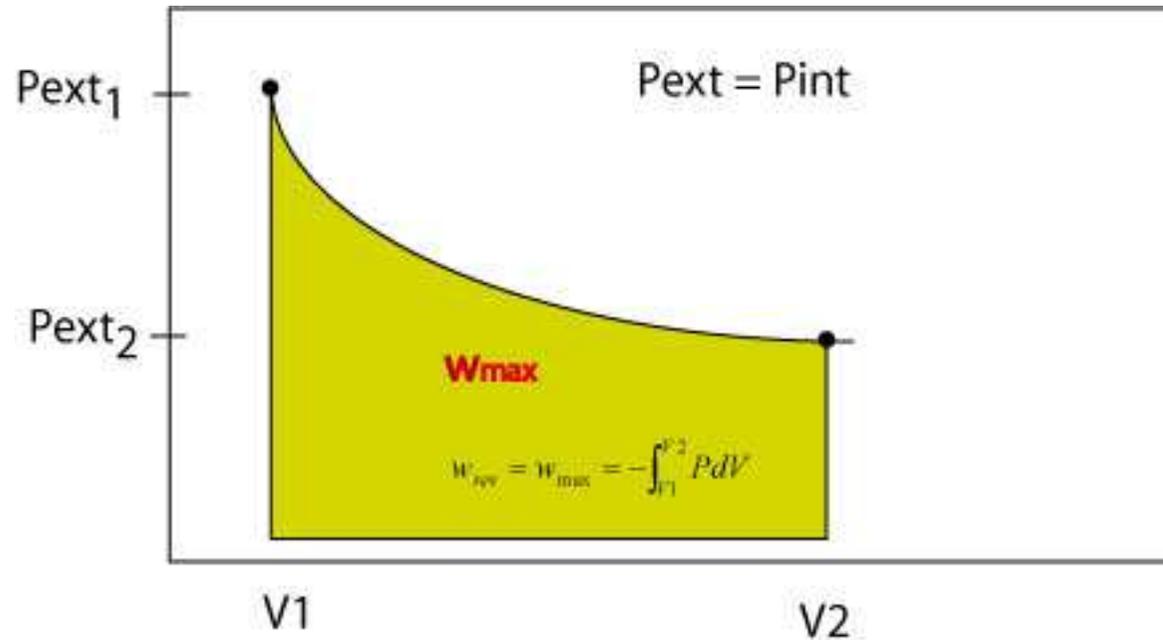
Travail réversible

Transformation quasi-statique





Travail à l'équilibre !!!!



$$-W_{rev}(V_1 \rightarrow V_2) = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

$$|w| \leq |w_{rev}|$$

Sens des transformations (irréversibilité)

- Second principe

« *Un système isolé, placé hors d'équilibre suite à la libération d'une contrainte, évolue spontanément jusqu'à ce qu'il ait atteint l'entropie maximale compatible avec les contraintes restantes. L'état ainsi atteint est le nouvel état d'équilibre thermodynamique du système* ».

Second principe et pétrologie

- Quelle peut être la libération de contrainte dans les réactions métamorphiques ?
- Ces contraintes sont-elles rigides ?
- Quelle est la conséquence de ne pas libérer cette contrainte ?

Analogie travail – chaleur

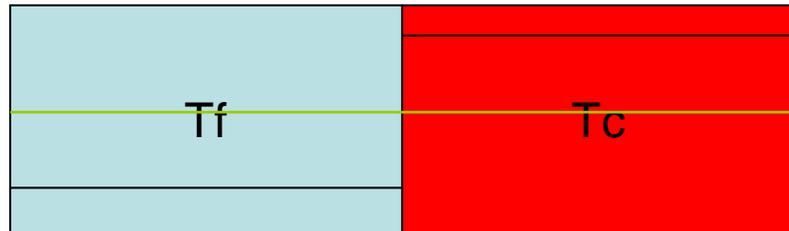
$$dQ = -T dZ \text{ (avec } Z = -S)$$

- Inégalités de Clausius

$$dS \geq \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

$$dU_{rev} = dQ_{rev} - P_{ext}dV = TdS - PdV$$

Processus irréversibles



- Montrer que c'est le compartiment froid qui se réchauffe (on négligera les variations de volume – matériaux identiques de même masse)
- rappeler la première loi de Fourier
- la loi de Fick pour deux cristaux olivine de composition différente (sol idéale) & interface olivine – opx (solutions idéales)



Enthalpie

$$H = U + PV$$

- Enthalpie de réaction (formation de la forstérite?)

$$dH_P = ?$$

$$\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = ?$$

$$\Delta_R H^\circ_T - \Delta_R H^\circ_{298} = ?$$

Notion d'état de référence ...

Energie libre de Gibbs

$$G = U + PV - TS$$

- Rappel

$$Q_{rev} \leq T\Delta S \text{ et } w_P = -P\Delta V$$

$$\Delta U_P - T\Delta S + P\Delta V \leq 0 \quad \text{mais } U(S, V)!$$

- Quel est le signe de $\delta G_{T,P}$ pendant une transformation vers l'équilibre ?

- Calculer $\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$ et $\left. \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$

- Exprimer, à n constante, $G(T,P)$ en fonction de ΔH°_{298} , S°_{298} , $C_p(T)$, $\alpha_{1\text{bar}}(T)$, $\beta_T(P)$ et V°_{298}

Réaction chimique

$$dG_{T,P} = -Ad\xi \quad (\text{travail chimique})$$

$$\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P}$$

- Montrer que $A = -\sum_i \mu_i \nu_i$ au cours d'une réaction chimique

⇒ Passage aux grandeurs molaires

Synthèse sur G, H et S

- L'énergie libre de Gibbs (G) diminue lors de réactions spontanées. Le terme d'enthalpie indique la production/consommation de chaleur liée à cette réaction*.
- Le terme d'entropie, en vertu du second principe augmente **dans un système isolé** soumis à une réaction spontanée.
- Le mélange de deux gaz idéaux est un phénomène spontané, associé à une augmentation d'entropie sans que son énergie interne ne change (mais l'organisation du système tend vers plus de « désordre »). En ce sens, le mélange de deux gaz n'est pas prédit par le premier principe.

$$\Delta G_{T,P} = \Delta H - T\Delta S$$

- De nombreuses réactions spontanées, à 25°C, sont exothermiques donc les termes enthalpie et entropie tendent à faire diminuer l'énergie libre de Gibbs du système.
- Certaines réactions spontanées sont endothermiques (fusion de la glace) alors $\Delta H < T\Delta S$ pour que $\Delta G_{T,P}$ puisse diminuer !

* $\Delta H < 0$: exothermique (convention)

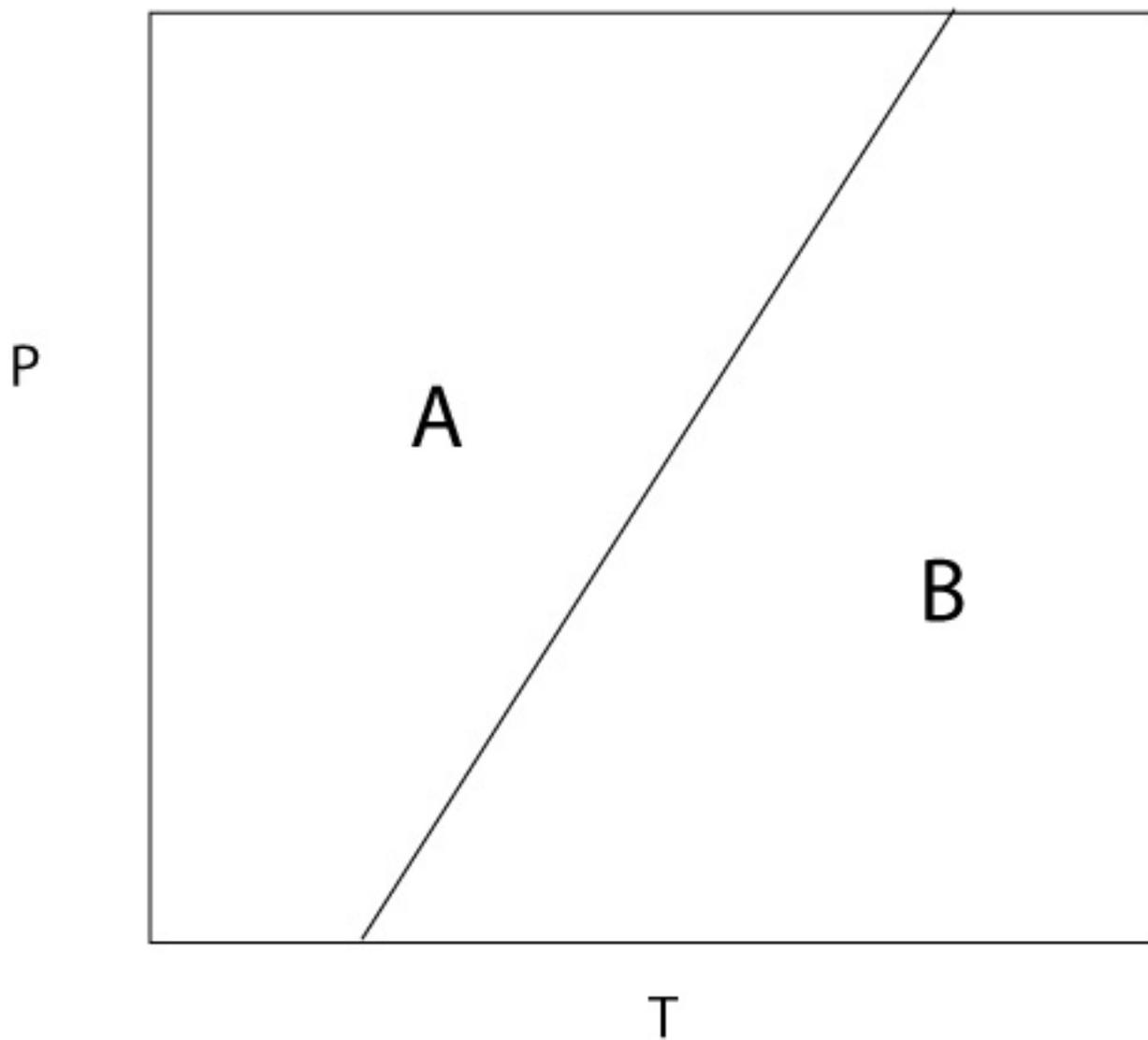
L'entropie vue sous l'angle probabiliste : solutions solides idéales

$$S = k \ln \Omega$$

où k est la constante de Boltzmann et Ω l'ensemble des états énergétiques accessibles dans le système considéré à 0 K.

Exercice : EXAMEN 2010

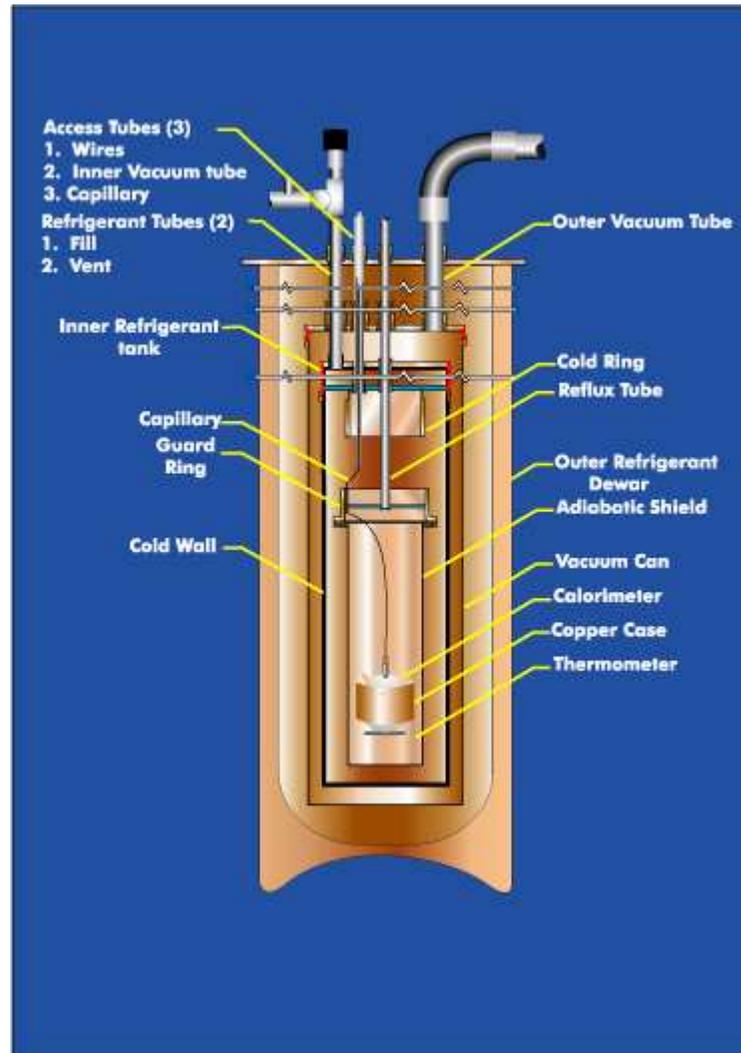
$A \Rightarrow B$ (exo ou endothermique ??)



Partie IIIa

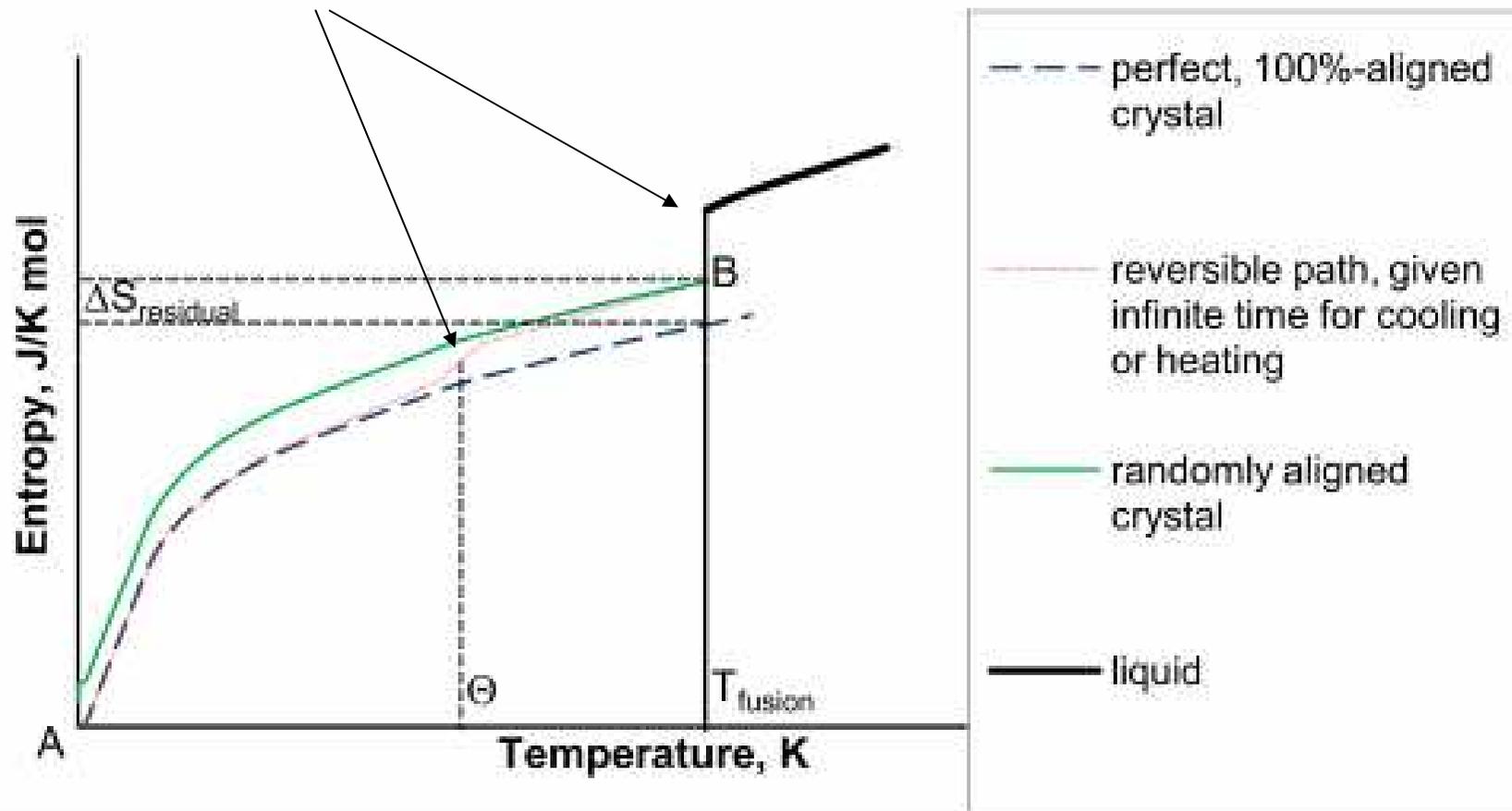
- Comment ces grandeurs se mesurent-elles ?

Mesurer l'entropie vibrationnelle / configurationnelle

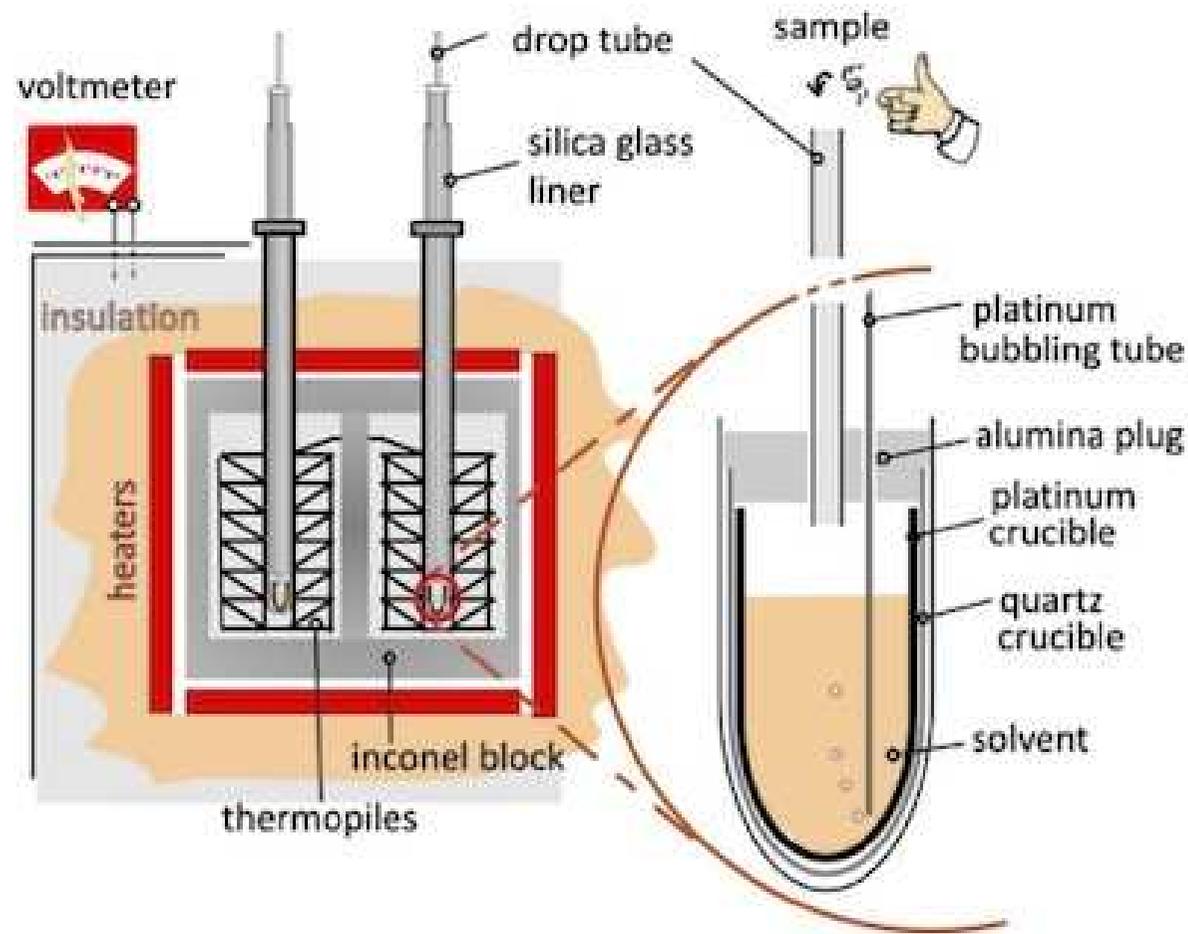


Entropie résiduelle : cinétique

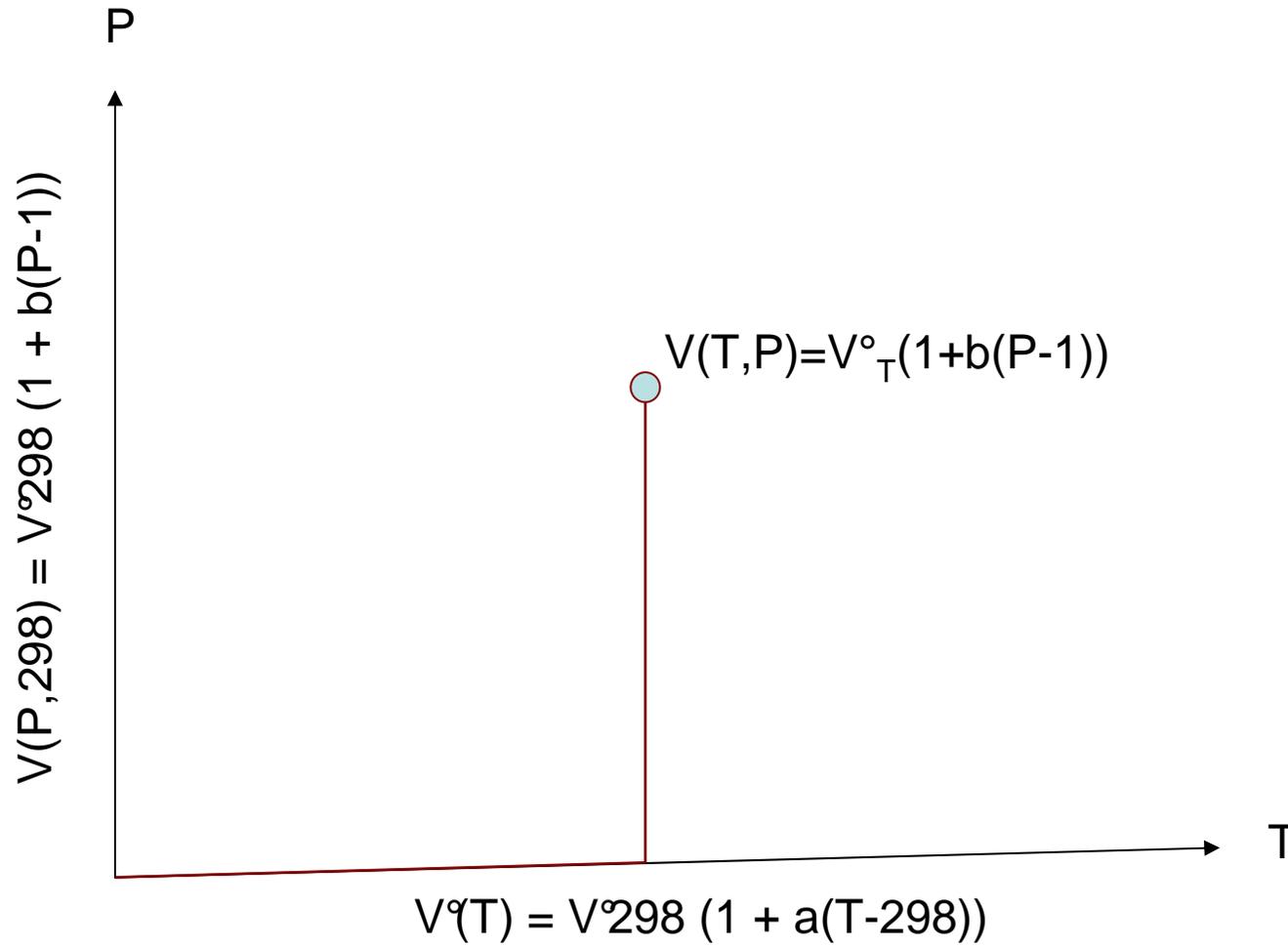
Ordre de la transition ?



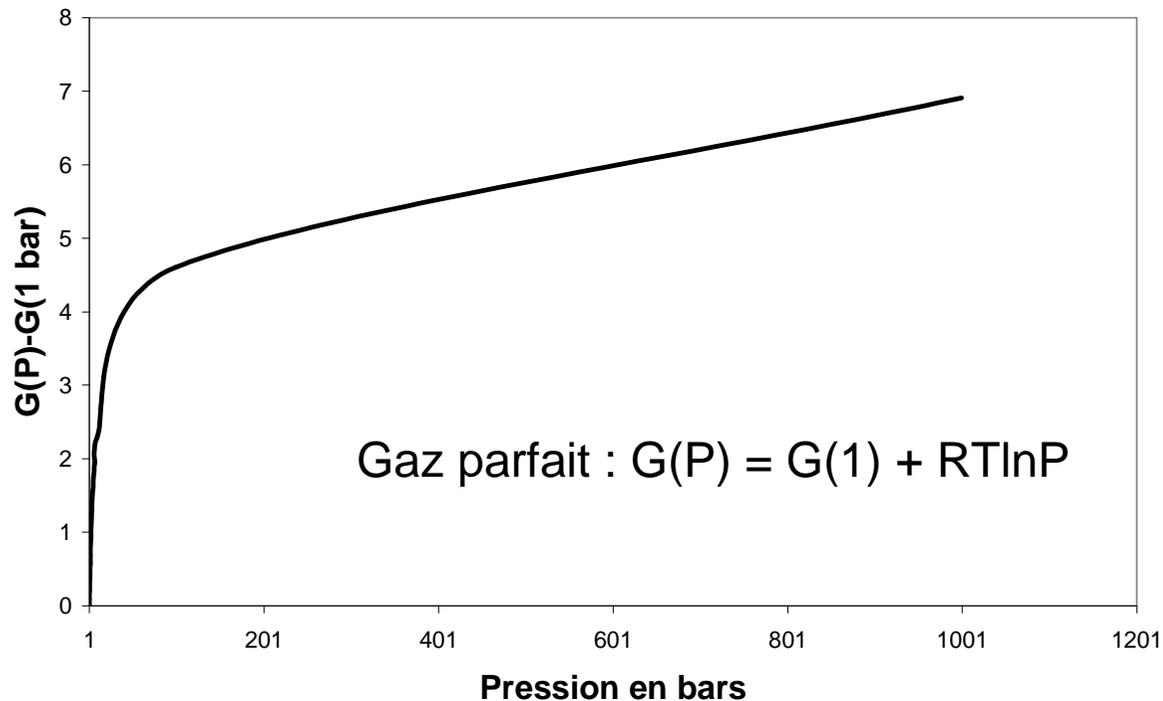
Mesurer l'enthalpie réactionnelle des silicates



Mesurer le volume



Fugacité (bars !!)



$$dG = RT d \ln f$$

$$f = \gamma \cdot P$$

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{f}{P} \right) = 1$$

$$\mu_A(T, P) - \mu_A(T_{ref}, P_{ref}) = RT \ln f_A(T, P) - RT \ln f_A(T_{ref}, P_{ref}) = RT \ln a_A$$

*Si gaz idéal aux conditions de référence et
 $T_{ref} = T$ et $P_{ref} = 1$ bar alors $a_A = f_A$*

- Synthèse (Figure 6)

- Calculer $(\mu_A - \mu_A^\circ)^{solide}$ dans la solution solide $A_{0.5}B_{0.5}$ considérée comme idéale (état standard = A pur à T et P).
 - Calculer $(\mu_A - \mu_A^\circ)$ en solution en considérant comme état de référence une solution hypothétique de A de molalité 1 mol/l à T et P et une molalité de 10^{-2} mol/l pour A en solution.
 - Calculer $(\mu_A - \mu_A^\circ)$ pour la phase gazeuse de fugacité 10^{-5} (état standard : pur A idéal à T, 1 bar).
- On prendra $T = 25^\circ\text{C}$.
- Commenter le signe de ses différences.
 - En considérant, l'équilibre entre ces trois phases de A, calculer $(\mu_A^{\circ\text{liquide}} - \mu_A^{\circ\text{solide}})$, $(\mu_A^{\circ\text{liquide}} - \mu_A^{\circ\text{gaz}})$ et $(\mu_A^{\circ\text{gaz}} - \mu_A^{\circ\text{solide}})$.

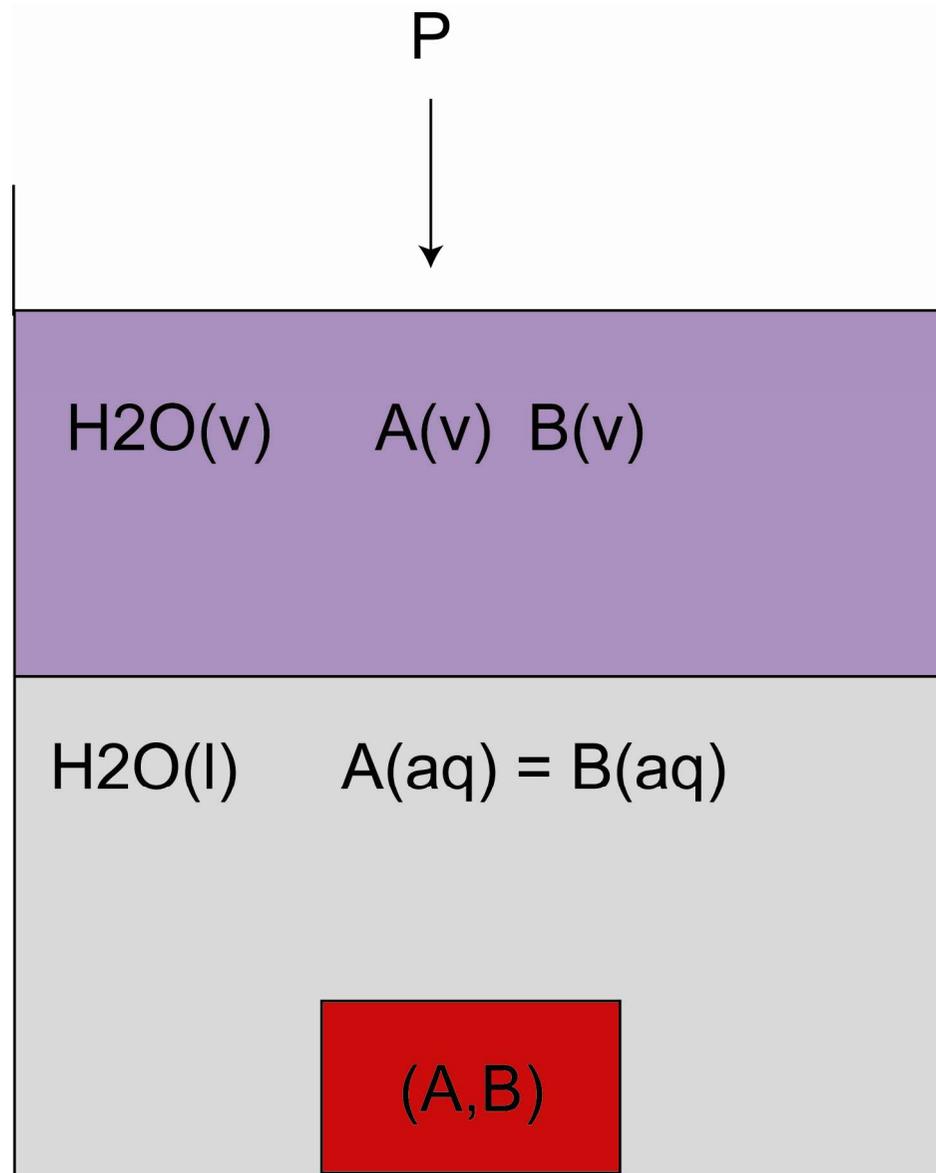
- Constante d'équilibre et activité

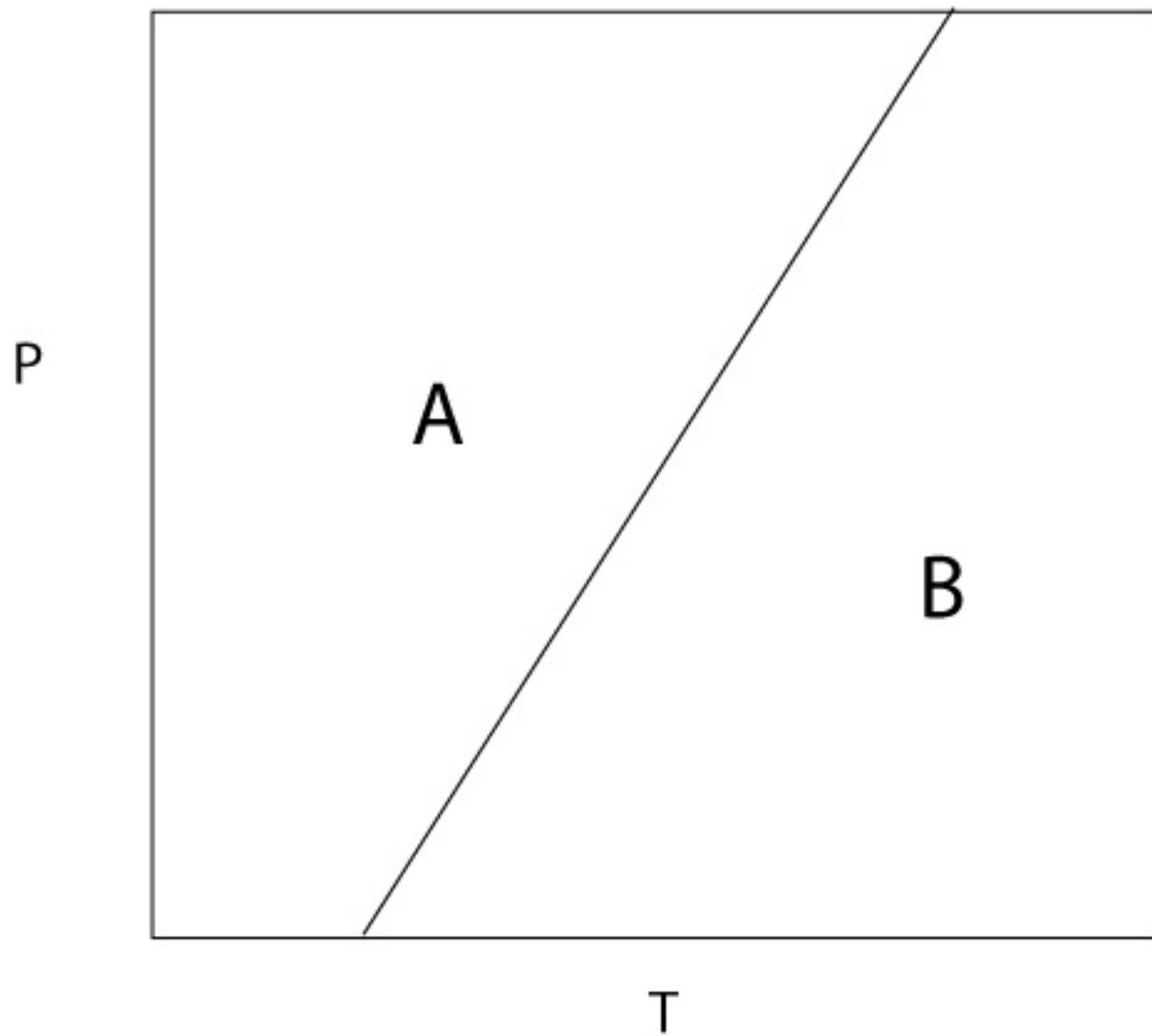
Exercice 6

Soit une transformation polymorphique $A = B$, la courbe $G_A = G_B$ est reportée sur la Figure 5.

- quelle est la phase de plus grand volume molaire ?
 - quel est le signe de $S_B - S_A$ à la transition ?
 - Comment la courbe de transition évolue si on abaisse l'activité B (B n'est plus alors un corps pur) ? - Définir K pour la réaction $A = B$
- Montrer que $\Delta G^\circ = -RT \ln K$, prendre l'exemple de l'équilibre magnétite – hématite et montrer l'effet d'une augmentation de la $f\text{O}_2$. Prendre l'exemple de la dissolution de la calcite et montrer l'effet de la $p\text{CO}_2$

T = 298 K





On considèrera, par la suite, les approximations suivantes : $\Delta_r C_p = 0$ et $V(T,P) = V^\circ_{298}$

- Donner l'expression de l'énergie libre de la calcite et de l'aragonite.
- Que vaut l'énergie libre de Gibbs de cette réaction à l'équilibre ? En déduire la relation qui relie pression et température le long de la courbe d'équilibre. Que vaut la pente de cette courbe ? Cette pente, dépend-elle de la pression et de la température ? Pourquoi ?
- Tracer la courbe d'équilibre calcite - aragonite dans l'intervalle $T = [0^\circ\text{C}, 175^\circ\text{C}]$.

Données :

- pour la calcite : $V^\circ = 36,93 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $\Delta_f H^\circ = -1206,9 \text{ kJ/mol}$, $S^\circ = 92,9 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- pour l'aragonite : $V^\circ = 34,15 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $\Delta_f H^\circ = -1207,1 \text{ kJ/mol}$, $S^\circ = 88,7 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

b) Contraintes expérimentales :

Soient les résultats expérimentaux obtenus sous pression et température dans le système CaCO_3 par Crawford and Hoersh (1972) :

Température (°C)	Pression (bars)	Résultats expérimentaux	Durée (jours)
128	5180	aragonite	21
132	5180	aragonite	21
153	4830	calcite	35
76	4480	aragonite	3
90	4140	calcite	28
93	4140	calcite	17
56	4140	aragonite	28
70	4140	aragonite	17
70	3690	calcite	8
81	3520	calcite	36

- Reporter ces données dans le diagramme précédent.
- La droite calculée précédemment passe-t-elle dans les points expérimentaux sous pression et température ?

2. Optimisation de $\Delta_r H$ et $\Delta_r S$

Ce système d'inégalités peut être résolu graphiquement dans l'espace $\Delta_r H^\circ_{298}$ et $\Delta_r S^\circ_{298}$.

- Représenter l'espace des valeurs de $\Delta_r H^\circ_{298}$ et $\Delta_r S^\circ_{298}$ compatibles avec les 4 données T&P expérimentales (70, 4140), (90, 4140), (132, 5180) et (153, 4830).

- Cet ensemble de valeurs de $\Delta_r H^\circ_{298}$ et $\Delta_r S^\circ_{298}$ est-il lui-même compatible avec les données calorimétriques ? Expliquer.

DM2 – Equilibre thermodynamique entre la calcite et l'aragonite
Corrigé – Décembre 2009 – F. Brunet et E. Charon

1.- Position de la courbe aragonite-calcite dans le champ pression-température

a) *détermination de la position de la courbe par le calcul*

- Energie libre de Gibbs de la calcite :

$$\Delta_{cal}G(T, P) = \Delta_{cal}H^\circ_T - T\Delta_{cal}^\circ S_T = \Delta_{cal}H^\circ_{298} + \int_{298}^T C_{p,cal}dT - T.[S^\circ_{298} + \int_{298}^T \frac{C_{p,cal}}{T}dT] + \int_{1bar}^P V_{T,cal}(P)dP$$

- pour la réaction ($\Delta_rG(T, P)$),

$$\Delta_rG(T, P) = \Delta_{arag}G(T, P) - \Delta_{cal}G(T, P)$$

- sur la courbe d'équilibre (Te, Pe) :

$$\Delta_rG(T_e, P_e) = \Delta_rH^\circ_{298} - T.\Delta_rS^\circ_{298} + \int_{298}^T \Delta_rC_p dT - T \cdot \int_{298}^T \frac{\Delta_rC_p}{T} dT + \int_{1bar}^P \Delta_rV_T(P) dP = 0$$

Si on fait l'approximation que $\Delta_rC_p = 0$ et $\Delta_rV_T(P) = \Delta_rV^\circ_{298}$ alors :

$$\Delta_rH^\circ_{298} - T.\Delta_rS^\circ_{298} + \Delta_rV^\circ_{298} \cdot (P-1) = 0 \text{ le long de la courbe d'équilibre}$$

La pente est $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_rS^\circ_{298}}{\Delta_rV^\circ_{298}}$ qui ne dépend ni de la pression ni de la température du fait des approximations qui ont été faites.

Tracé de la courbe dans le champ P-T :

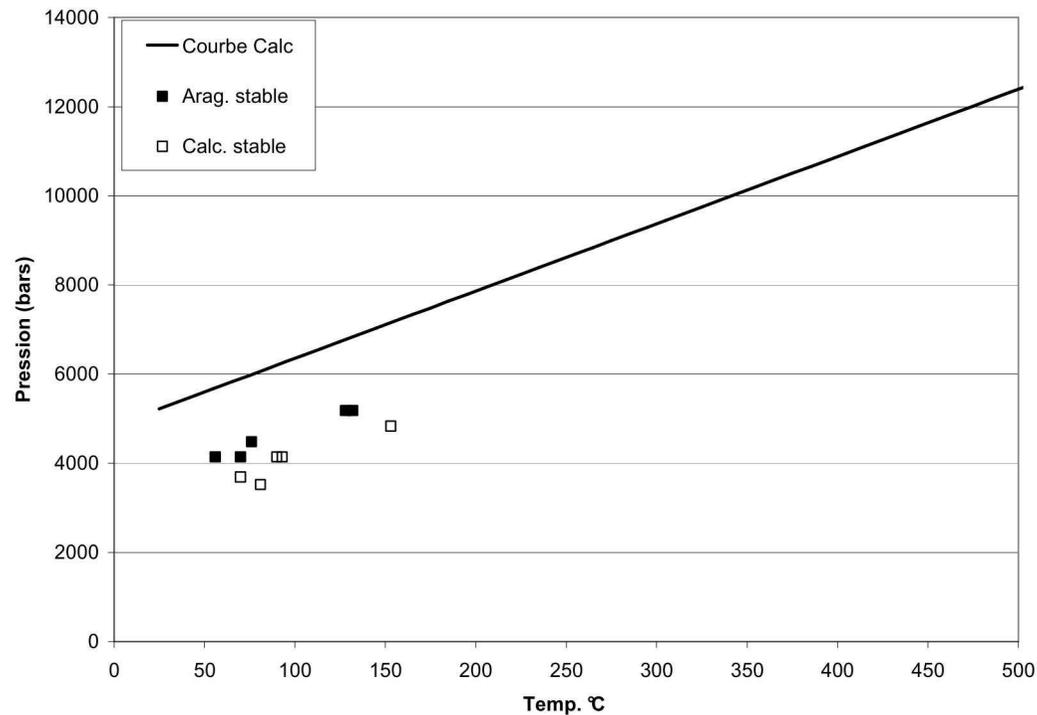
Il est commode d'exprimer le volume en J/bar/mole, en effet, PV est un travail en J si la pression est exprimée en bars et le volume en J/bar. $1 \text{ J/bar} = 10^{-5} \text{ m}^3 = 10 \text{ cm}^3$

$$\Delta_rH^\circ_{298} = -200 \text{ J/mole}$$

$$\Delta_rS^\circ_{298} = -4,2 \text{ J/mole/K}$$

$$\Delta_rV^\circ_{298} = -0,278 \text{ J/bar/mole}$$

$$\text{Ordonnée à l'origine : } \frac{\Delta_rH^\circ_{298}}{\Delta_rV^\circ_{298}} = 719,4 \text{ bar et la pente vaut } 15,10 \text{ bar/K}$$



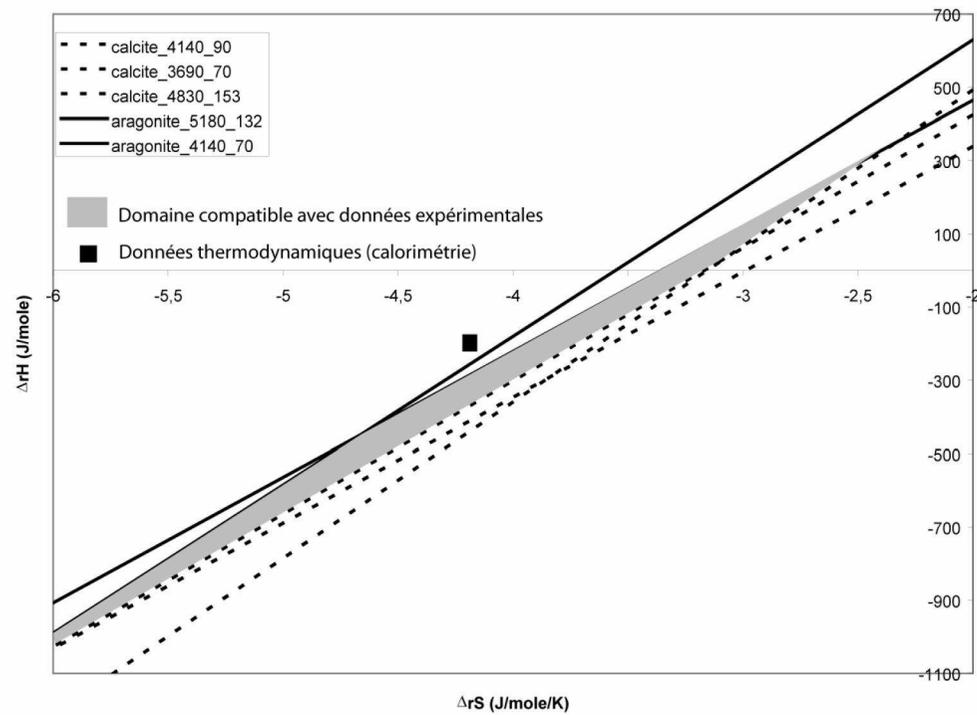
b) Contraintes expérimentales

On remarque que la droite calculée ne passe pas par les points expérimentaux. On peut penser que cela est dû à l'incertitude sur les données thermodynamiques (principalement H et S).

2.- Optimisation de $\Delta_r H$ et $\Delta_r S$

- Si calcite stable alors : $\Delta_r H^\circ_{298} - T \cdot \Delta_r S^\circ_{298} + \Delta_r V^\circ_{298} \cdot (P - 1) > 0$
- Inversement si aragonite stable $\Delta_r H^\circ_{298} - T \cdot \Delta_r S^\circ_{298} + \Delta_r V^\circ_{298} \cdot (P - 1) < 0$

On peut résoudre graphiquement ce système d'inégalité (une inégalité par point expérimental).



Le domaine grisé (solution graphique) est le domaine des valeurs de $\Delta_r S^{\circ}_{298}$ et $\Delta_r H^{\circ}_{298}$ compatible avec les données expérimentales. On voit que les données calorimétriques n'appartiennent pas à ce domaine. On s'y attendait puisque la courbe d'équilibre calculée (partie 1) ne passe pas par les points expérimentaux.