

THERMODYNAMIQUE DE LA GEOCHIMIE

Dans le cours, on prend le parti de décrire l'approche thermodynamique de la géochimie en étudiant certains aspects d'un problème actuel : la réponse du CO_2 lors d'une injection dans la croûte. On suivra une fonctionnalité particulière : la transformation du CO_2 en carbonates. Le cadre ainsi posé permettra d'acquérir des outils applicables dans de nombreux domaines de la géochimie et, au delà, de la géologie. On se réserve néanmoins la possibilité d'illustrer certains aspects de la thermodynamiques avec d'autres problèmes géochimiques qui s'y prêtent mieux. C'est en particulier le cas dans les TD.

1. Description d'un système géochimique

La notion de système est très vaste et large. Je préfère définir le système comme une région ou un ensemble de régions de l'espace aux frontières continues et à chaque instant bien définies.

1.1 Processus, variables et avancements

Exemple : description d'une injection. Dans un aquifère, on injecte du CO_2 supercritique $\text{CO}_2(\text{f})$ puis on arrête. Que se passe-t-il ? La première étape est la dissolution de tout ou partie du $\text{CO}_2(\text{f})$ dans l'eau pour former du H_2CO_3 en solution : $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{sol})$. Vers quel état final se dirige-t-on ? : c'est l'objet de la thermodynamique de l'équilibre, encore appelée thermodynamique classique. A quelle vitesse ? : c'est l'objet de la cinétique. Avec quels états intermédiaires : c'est l'objet de l'étude mécanistique. D'une certaine manière que l'on discutera à plusieurs reprises dans ce cours, tout ceci est inclus dans la thermodynamique au sens large.

Processus de changement de phase (dissolution). Doc-1

Notions d'espace des variables choisies.

H_2CO_3 : cette espèce est la forme de CO_2 dissous dans l'eau ; c'est une constatation reposant sur l'expérience. Il faut d'abord observer les systèmes avec les meilleurs moyens possibles. On remplace le destin individuel de milliards de milliards de particules par quelques variables moyennes : c'est de la physique statistique. Trouver des relations entre ces variables moyennes sur des systèmes réels sans le déduire d'un modèle microscopique, c'est cela par définition la thermodynamique. Pour employer un terme à la mode, on est dans le cadre d'une science de l'émergence

Notion de processus et de trajectoires.

Un processus est une trajectoire dans cet espace des variables choisies.

Notion d'état d'équilibre

Vu dans un premier temps comme aboutissement d'une grande variété de trajectoires issues d'un grand nombre d'états initiaux différents. On précisera cela par la suite

Processus de diffusion dans une phase. Doc-2

Notions d'espace des variables choisies.

On reprend l'exemple du Doc-1

La modélisation de la diffusion peut se faire à la limite avec de nombreux compartiments

Processus chimique Doc-3

Supposons maintenant l'ensemble de $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{sol})$ dissous et homogène. C'est un acide qui est en fait partiellement dissocié. $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$: Pour une valeur de H_2CO_3 donnée, on atteint toujours une valeur donnée de l'équilibre dans le ternaire (représentations cartésienne et ternaire). C'est également une constatation expérimentale mais on voit immédiatement l'intérêt que l'on aurait à relier E à toute condition initiale variable. C'est le sens du calcul des états d'équilibre chimique qui nous occupera ensuite.

Processus couplé chimie transport Doc-4

Notion de processus élémentaire.

Cette notion est intimement liée à l'image modèle dynamique que l'on se fait du système.

Chaque processus élémentaire p est un vecteur \mathbf{v}_p de l'espace des variables choisies.

Pour chaque processus p, on peut définir sa vitesse r_p qui correspond au nombre d'évènements p noté $d\xi_p$ par unité de temps dt. $r_p = d\xi_p / dt$. ξ_p est l'avancement du processus p.

L'évolution du système est obtenue par combinaison linéaire des vecteurs processus élémentaires affectés chacun de leur avancement respectif..

Ces vecteurs ne sont généralement pas linéairement indépendants. Pour modéliser efficacement le système, il faut le décrire en fonction de processus élémentaires indépendants

Notion de base de processus élémentaires.

C'est un ensemble de processus élémentaires indépendants permettant une description complète du système.

Ici système de dix vecteurs processus élémentaires. Le rang de ce système de vecteurs est 4 (cf cours d'algèbre linéaire). Méthodes informatiques pour faire cette extraction. Il y a 4 processus élémentaires indépendants ; on choisit (1), (3), (5) et (7).

Physiquement, cela veut dire qu'il est mathématiquement plus simple de décrire le système comme s'il n'y avait pas de réaction chimique dans le compartiment 2, juste du transport depuis 1, et localiser toute la réaction chimique dans le compartiment 1. Ici cela ne semble pas très utile à première vue, mais cette réduction du nombre de variables est essentielle pour que les systèmes compliqués soient modélisables (par exemple, passage à un système chimie-transport quasi-continu). La thermodynamique DOIT accepter de refuser de prendre en compte certains détails microscopiques pour modéliser proprement les systèmes. On retrouve la conservation du carbone et l'électroneutralité à l'échelle du système. Pour imposer l'électroneutralité à l'échelle plus locale des compartiments, il faut imposer une relation entre les vitesses des processus de transport de HCO_3^- et de H^+ .

Processus de changement de phases (précipitation).Doc-5

L'altération des roches conduit à la libération d'ions. Exemple dans un aquifère basaltique : Ca^{2+} et Mg^{2+} , Variables naturelles $\text{N}\text{Ca}^{2+}(\text{sol})$, $\text{N}\text{Mg}^{2+}(\text{sol})$, $\text{N}\text{HCO}_3^-(\text{sol})$, $\text{N}\text{H}^+(\text{sol})$, $\text{N}\text{CaCO}_3(\text{s})$, $\text{N}\text{MgCO}_3(\text{s})$.

On définit les 6 variables naturelles (guidées par l'expérience) et les 12 processus élémentaires

L'intérêt de cet exemple est de montrer comment traiter correctement en thermodynamique le processus de précipitation d'une solution solide. Il faut bien écrire un processus de précipitation pour chaque composant.

Dans ce système, on a défini 6 processus indépendants, 4 processus d'échange et 2 processus internes. L'existence de 6 processus indépendants dont 2 processus internes indépendants, implique l'existence de 4 grandeurs conservatives extensives qui seront constantes lors de l'évolution du système isolé.

Note L'électroneutralité impose une relation supplémentaire entre les avancements qui ramène à 5 le nombre d'avancements nécessaire pour modéliser complètement le système

Si la formation de carbonate de magnésium est négligeable, il reste 5 variables naturelles, 10 processus élémentaires, 5 processus élémentaires indépendants dont 1 processus interne indépendants et toujours 4 grandeurs conservatives extensives. 4 avancements sont nécessaires pour modéliser le système

L'expérience montre que, en plus, dans certaines situations le Ca dans la solution est indépendant de variation des divers avancements. Cette condition supplémentaire s'appelle l'équilibre de solubilité et définit la notion de solubilité. Cela crée une relation particulière supplémentaire entre les vitesses qui ramène à 3 le nombre d'avancements nécessaires pour modéliser le système.

Notes de conclusion de cette partie :

Apport fondamental de l'expérimentation et de l'observation..

Pertinence d'une approche de modélisation permettant de prédire- d'interpoler les résultats d'expériences virtuelles.