

arxim, bases de données

sommaire

arxim, bases de données.....	3
bases de données thermodynamiques.....	3
espèces dans leur état de référence.....	3
modèles de mélange.....	3
bases de données cinétiques.....	3
retour sur le ΔG d'une réaction.....	4
ex: dissolution de la calcite : $\text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{+2} + \text{CO}_3^{-2}$	4
le ΔG° d'une réaction.....	5
bases de données géosciences.....	6
ex: EQ3/6, PHREEQC, CHESS/CTDP, GWB, MINTEQ,	6
ex: Robie-Waldbaum, TWEEQU, THERMOCALC,.....	6
appel occasionnel aux EoS gaz-liquides (cubiques, SAFT, UNIQUAC, ...) venant du génie chimique (pétrole, ..).....	6
base de données logK "analytique", exemple PHREEQC.....	7
"HSV" vs "LogK".....	8
"HSV".....	8
"LogK".....	8
arxim, bloc ELEMENTS, SPECIES.....	9
arxim, base logK discrète: bloc TP.TABLE.....	10
dans le cas d'une base logK "discrète", un bloc en plus: TP.TABLE.....	10
→ renseigne pour quels (T,P) sont tabulés les logK des espèces.....	10
arxim, bases disponibles.....	11
bases logK "discrètes".....	11

bases HSV.....	11
bases logK "analytiques" (en cours).....	11
arxim, construire sa base de données, exemple.....	12
sommaire.....	13

arxim, bases de données

bases de données thermodynamiques

espèces dans leur état de référence

→ calcul des ΔG° (ou $\log K$) des réactions entre les espèces
deux formats possibles:

♦ → $\log K$

♦ → HSV

modèles de mélange

→ calcul des relations activité / composition dans les mélanges

● solution aqueuse → implémenté "en dur"

● mélanges gazeux et solutions solides → base de donnée

bases de données cinétiques

paramètres de la cinétique de précipitation / dissolution d'un minéral
dans une solution aqueuse

→ nécessaire seulement pour les simulations dynamiques

retour sur le ΔG d'une réaction

équilibre d'un système chimique

$\Leftrightarrow \Delta G = 0$, $\forall$ réaction possible entre espèces du système

ex: dissolution de la calcite : $\text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{+2} + \text{CO}_3^{-2}$

ΔG , différence de potentiel ("réduit"), de la réaction,
 $= \mu(\text{Ca}^{+2}) - \mu(\text{CO}_3^{-2}) - \mu(\text{Calcite})$

pour chaque espèce i , $\mu_i = g^\circ_i + RT \cdot \ln(\text{act}_i, \phi)$

- ▶ g°_i est le potentiel de l'espèce i à son état de référence
 (i.e. son énergie libre molaire de formation)
- ▶ a_i est l'activité de l'espèce dans sa phase

$$\Delta G = g_{\text{Ca}^{+2}}^0 + g_{\text{CO}_3^{-2}}^0 - g_{\text{Calcite}}^0 \\ + RT [\ln(a_{\text{Ca}^{+2}}) + \ln(a_{\text{CO}_3^{-2}}) - \ln(a_{\text{Calcite}})]$$

le ΔG° d'une réaction

$$\Delta G = g_{\text{Ca}^{+2}}^0 + g_{\text{CO}_3^{2-}}^0 - g_{\text{Calcite}}^0 + RT[\ln(a_{\text{Ca}^{+2}}) + \ln(a_{\text{CO}_3^{2-}}) - \ln(a_{\text{Calcite}})]$$

$$\Rightarrow \Delta G = g_{\text{Ca}^{+2}}^0 + g_{\text{CO}_3^{2-}}^0 - g_{\text{Calcite}}^0 + RT \cdot \ln\left(\frac{a_{\text{Ca}^{+2}} a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{Calcite}}}\right)$$

ou

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln Q$$

$$\text{avec } \Delta G^0 = g_{\text{Ca}^{+2}}^0 + g_{\text{CO}_3^{2-}}^0 - g_{\text{Calcite}}^0, \quad Q = \frac{a_{\text{Ca}^{+2}} a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{Calcite}}}$$

$$\text{soit, avec } K = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}}, \quad \frac{\Delta G}{RT} = \ln Q - \ln K = \ln \frac{Q}{K}$$

calcul de $\Delta G^\circ(T,P)$ → rôle de la base de données:

calcul des a_i → modèles de mélange (*incl.* sol° aqueuse):

bases de données géosciences

deux types de bases en usage dans les géosciences

hydro(géo)chimie, subsurface, ciments, ... : **"logK"**

ensemble cohérent de ΔG° de réactions entre espèces,
pour quelques points ou le long d'une courbe (T,P)

ex: EQ3/6, PHREEQC, CHESS/CTDP, GWB, MINTEQA, ...

métamorphisme, magmatisme, gîtologie ... : **"HSV"**

ex: Robie-Waldbaum, TWEEQU, THERMOCALC,...

pour chaque minéral ou gaz,
jeu complet de paramètres de son équation d'état
permettant de calculer, à (T,P) arbitraire,
G, ainsi que H, S, V, Cp

approche "HSV" des espèces aqueuses → **SUPCRT**

appel occasionnel aux EoS gaz-liquides (cubiques, SAFT, UNIQUAC,
...) venant du génie chimique (pétrole, ...)

base de données logK "analytique", exemple PHREEQC

extrait du fichier phreeqc.dat

```

SOLUTION_MASTER_SPECIES    << "espèces primaires"
H      H+      -1.      H      1.008
O      H2O      0.0      O      16.00
Ca     Ca+2     0.0      Ca     40.08
C      CO3-2    2.0      HC03    12.01
../..

SOLUTION_SPECIES
H+ = H+
      log_k      0.000
Ca+2 = Ca+2
      log_k      0.000    << Ca+2 "espèce primaire"
../..
H2O = OH- + H+    << OH- "esp'secondaire"
      log_k      -14.000    << à 25°C/1bar
      -analytic -283.971 -0.05069 13323.0 102.24 -11196
CO3-2 + H+ = HC03-    << CO3-2 "esp'secondaire"
      log_k      -10.329
../..

```

"HSV" vs "LogK"

"HSV"

application plus large en domaine T,P

construites par optimisation → **forte cohérence interne**

mais ...

concernent surtout les minéraux du métamorphisme

→ **absence de minéraux basse température** (gypse, CSH, ...)

"LogK"

très riches, **nombreux minéraux**

mais ...

domaine de pression réduit: **influence de la pression ?**

cohérence interne ?

arxim, bloc ELEMENTS, SPECIES

bloc ELEMENTS (pour tout type de base thermo)

ELEMENTS

O 0.0159995 -2 -2 102.575

H 0.001008 1 1 65.34

CA 0.040078 2 2 41.59

../..

END ELEMENTS

bloc SPECIES (cas d'une base HSV)

SPECIES MIN.THR

MINERAL

ALBITE-LOW NA(1)AL(1)SI(3)O(8)

& ST 0.00 -3935100.10 207.4430 10.043

& C1 393.63574 -2415.498 -7892826.000 1070636032.0

& V1 2.63072032 0.00032407 -0.19446932 0.00048611

../..

END SPECIES

arxim, base logK discrète: bloc TP.TABLE

dans le cas d'une base logK "discrète", un bloc en plus: TP.TABLE

TP.TABLE

TdgC	0.010	25.0	60.0	100.0	150.0	200.0	../..
Pbar	1.013	1.013	1.013	1.013	4.757	15.73	../..

END TP.TABLE

→ renseigne pour quels (T,P) sont tabulés les logK des espèces

SPECIES		!T=	0.01	25.0	60.0	../..
H2O	O(1)H(2)	0.00	45.027019	41.544996	37.587590	../..
AL+3	AL(1)+(3)	3.42	94.016197	84.741483	74.018584	../..
../..						

END SPECIES

série (T,P) à la EQ3/6

CHESS, GWB, ..: même série que EQ3 (Wolery)

T°C= 0.01, 25, 60, 100, 150, 200, 250, 300

avec P= 1bar pour T jusqu'à 100°C

P= P_{sat}(H₂O) au-delà

arxim, bases disponibles

bases logK "discrètes"

- tabulées EQ3/6 -

- **eq36_hkf.dtb** ← calculé à partir de obigt

bases HSV

bases HKF

- **obigt_aqu.dtb** ← www.predcent.org
- **obigt_min.dtb** idem
- **obigt_gas.dtb** idem

bases métamorphisme (site theriak-domino)

- **thr_thcalc_db55_min.dtb** ← Holland-Powell (Thermocalc)
- **thr_twq_dec06_min.dtb** ← Berman (Tweequ)

bases logK "analytiques" (*en cours*)

$$\text{LogK}(T) = A + B.T + C.T^{-1} + D.\text{Log}T + E.T^{-2}$$

arxim, construire sa base de données, exemple

pour construire un run arxim utilisant les logK d'une publication

```
TP.TABLE
  TdgC 25
  Pbar 1.00
END
```

définir un jeu d'espèces primaires

= jeu d'espèces linéairement indépendantes permettant de générer l'ensemble des espèces du problème

pour toutes les espèces primaires, logK=0

```
SPECIES LOGK      !size  logk
AQU ref H2O      H2O      0.0    0.00
AQU ref H+       H+       9.0    0.00
AQU ref Ca+2     Ca+2     0.0    0.00
AQU ref S04-2    S04-2    0.0    0.00
```

pour les autres espèces,

inscrire le logK de la **réaction de formation** à partir des espèces de base

```
MIN ref GYPSE CaS04(H2O)2 2700    10.00
../..
END
```

-