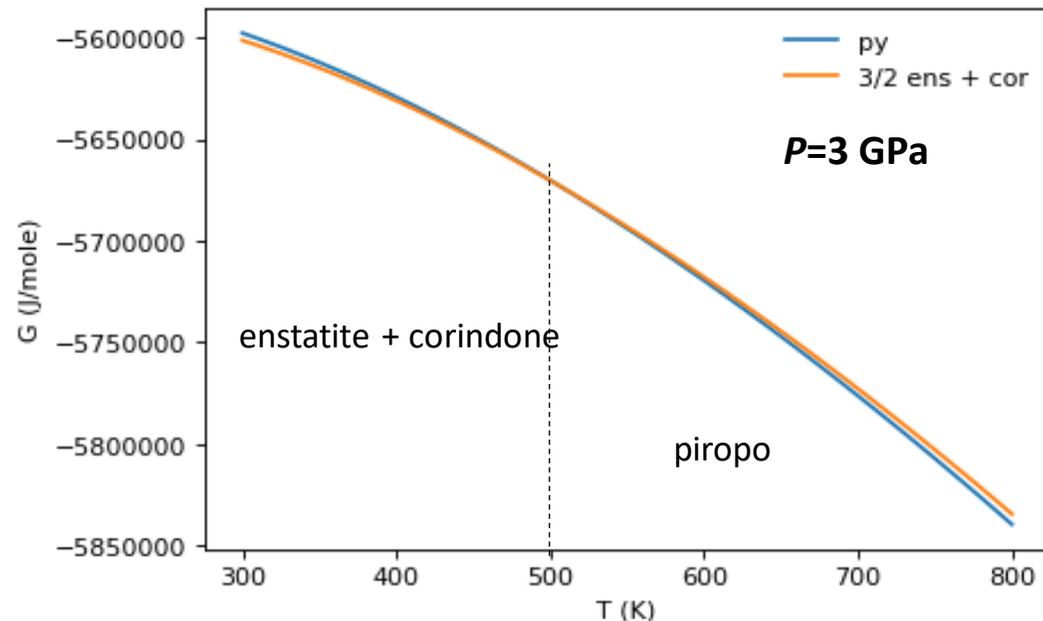


Nell'ultima lezione/esercitazione abbiamo imparato a calcolare l'energia libera di una data fase minerale o di un insieme di fasi, in funzione della temperatura e a pressione costante (pari a 1 atm), sfruttando la sola conoscenza dei calori specifici a pressione costante (con *dati misurati alla pressione atmosferica*) e delle entalpie di formazione in condizioni standard (H_0) delle diverse fasi minerali considerate.

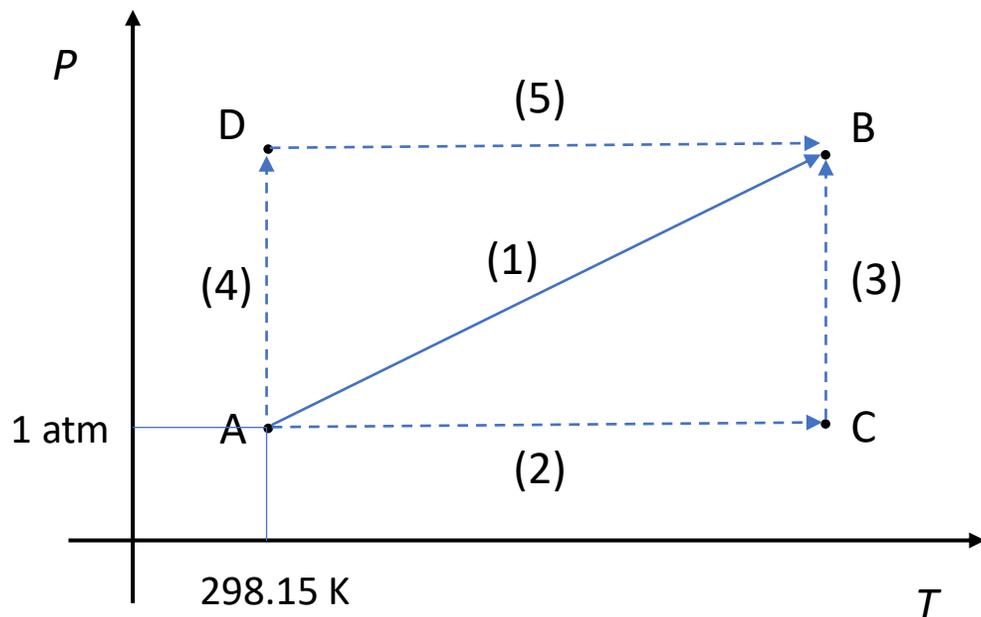
Abbiamo però già anche visto un esempio in cui l'energia libera è stata calcolata a una pressione diversa da quella atmosferica... Questo avrebbe dovuto sollevare la domanda su come il calcolo possa essere stato fatto utilizzando un $C_p(T)$ misurato a pressione ambiente! So che su questa cosa non ci avete dormito la notte...



... oggi vedremo come questo calcolo è stato fatto!

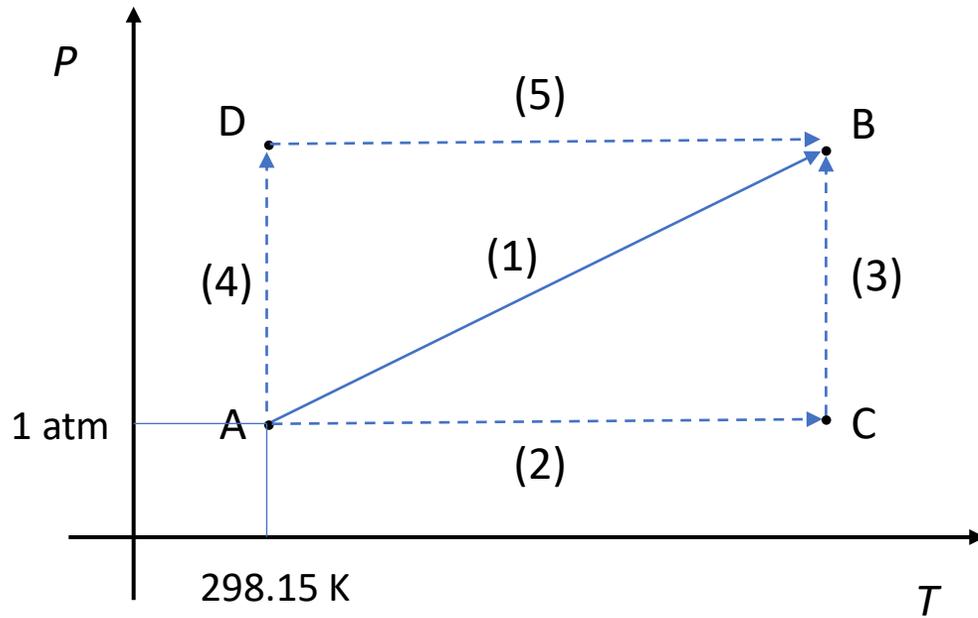
La chiave sta innanzi tutto nel fatto che G è una funzione di stato: se non ne fossimo convinti consideriamo che G è pur sempre un'energia; è la trasformata di Legendre di una funzione (U) che lo è (quindi ne *eredita* tutte le caratteristiche) ed è somma algebrica di funzioni di stato (H ed S : $G=H-TS$).

Essendo G una funzione di stato, possiamo calcolarne la sua variazione passando dalle condizioni P/T standard a condizioni P/T generiche, seguendo il cammino che vogliamo.



A è il nostro stato standard e noi vogliamo arrivare allo stato finale **B**.

1. Potremmo andarci lungo il cammino diretto (1), in cui cambiamo simultaneamente la pressione e la temperatura, ma questo è il modo più scomodo...
2. Potremmo andarci lungo il cammino (2)+(3) oppure
3. potremmo andarci lungo il cammino (4)+(5)



Delle tre alternative, escludiamo la 1. e consideriamo le altre due.

La terza alternativa prevede il cammino (4)+(5): in (4), alla temperatura costante di 298.15 K, aumentiamo la pressione da 1 atm fino a P ; in (5), alla pressione finale P (*costante*), aumentiamo la temperatura da 298.15 K fino a quella finale T . Per calcolare come varia $G(T,P)$ usiamo l'equazione

$$dG = VdP - SdT$$

Allora avremmo:

$$\Delta G(B - A) = G(T, P) - G_0 = \Delta G_4 (D - A) + \Delta G_5 (B - D) = \int_1^P V(298.15, P) dP - \int_{298.15}^T S(T, P) dT$$

\uparrow
P costante

Per il primo integrale in VdP , dove la T è fissata a quella ambiente, non ci sono particolari problemi: possiamo usare un'equazione di stato (come quella di *Murnaghan* che abbiamo visto nelle prime lezioni di termodinamica, e che vi andate rapidamente a rivedere) dove i parametri che ci servono sono quelli misurati a temperatura ambiente. L'equazione di Murnaghan è:

$$P(V) = \frac{K_0}{K'} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{K'} - 1 \right]$$

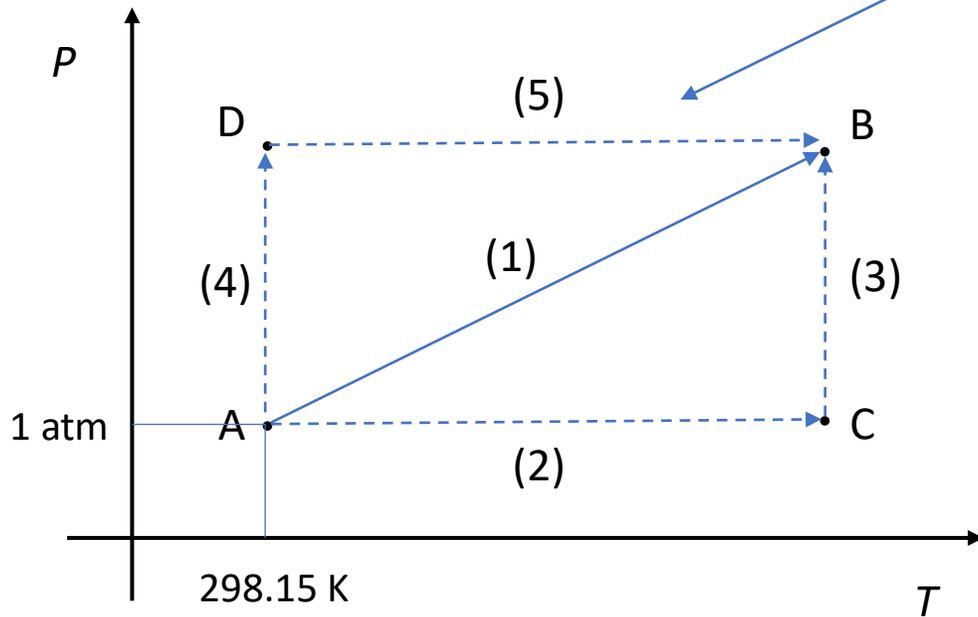
(equazione A.18 delle dispense) dove il bulk modulus $K = K_0 + K'P$, ad ogni pressione P , è dato dal K_0 che è il bulk modulus misurato a pressione standard (1 atm), e dal coefficiente K' ; V_0 è il volume (molare) del sistema in condizioni P/T standard. Questi parametri sono misurati con ottima accuratezza in esperimenti di diffrazione a raggi X a pressione variabile alla temperatura ambiente, e sono noti per tutte le fasi minerali importanti.

Naturalmente per calcolare l'integrale in VdP dobbiamo invertire l'equazione di Murnaghan da $P(V)$ a $V(P)$, ma questo è un semplice esercizio algebrico (che vi mettete *rapidamente* a fare...):

$$V(P) = V_0 \left[\frac{K'}{K_0} P + 1 \right]^{-1/K'}$$

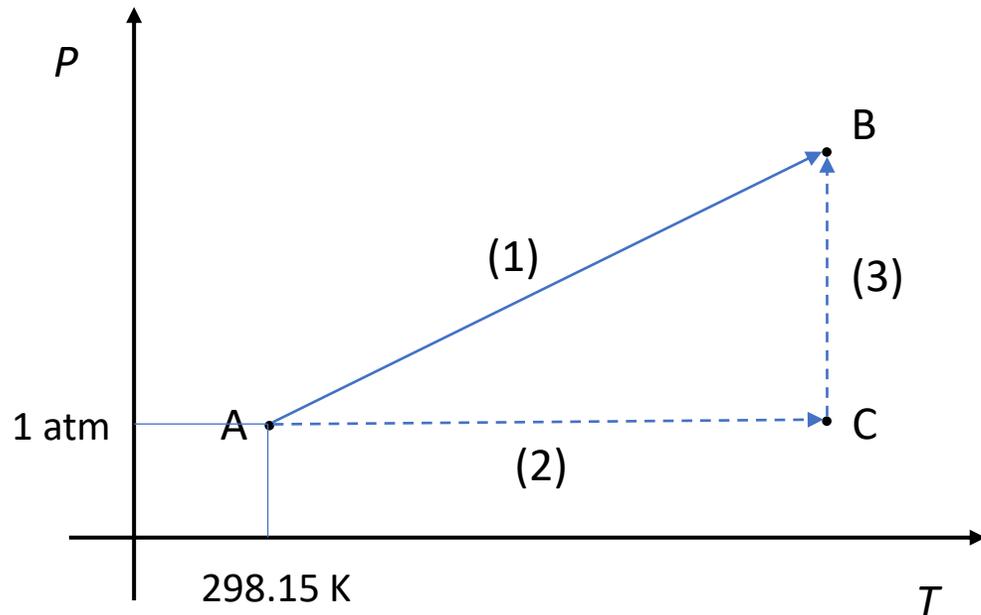
L'integrale $\int VdP$ viene poi calcolato con tecniche di *integrazione numerica*.

Il secondo integrale, quello corrispondente al cammino (5): $\int_{298.15}^T S(T, P) dT = \int_{298.15}^T \frac{C_p(T, P)}{T} dT$



non è altrettanto *banale*... non per l'integrale in sé, ma per il fatto che normalmente non si dispone del calore specifico a pressione P : è relativamente facile fare misure calorimetriche a pressione atmosferica; non altrettanto facile è invece farle a pressione elevata. Quindi abbiamo di norma il C_p misurato a P ambiente, in funzione della temperatura, ma non quello misurato a P più alte.

Perciò questo cammino (4)+(5) non è adatto per calcolare G . Rimane la seconda alternativa (2)+(3)



Qui non abbiamo alcun problema per calcolare il contributo ΔG_2 dell'espressione

$$\Delta G = \Delta G_2(C - A) + \Delta G_3(B - C)$$

Questo è semplicemente $-\int_{298.15}^T \frac{C_p(T, 1atm)}{T} dT$

dove il C_p è quello misurato a pressione ambiente

Il contributo VdP sul percorso (3) richiede l'equazione di stato alla temperatura finale T .

Ricordiamo (vedi lezioni precedenti) che l'equazione di Murnaghan non è termica (non contiene *esplicitamente* T nella sua formulazione), però la dipendenza da T si esplica attraverso la dipendenza di K_0 e V_0 da questa grandezza (il K' viene invece considerato costante). Come già avevamo visto a tempo debito, il K_0 normalmente scende linearmente con la temperatura secondo l'espressione $K_0(T) = K_0(298.15) - b(T - 298.15)$ dove b è tipicamente dell'ordine di 0.01 GPa/K.

Il volume V_0 da mettere nella Murnaghan sarà invece quello alla pressione ambiente e alla temperatura finale T .

Questo volume si ricava nota l'espansione termica $\alpha(T) = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P=1atm}$

e precisamente: $V_0(T) = V_0(298.15) e^{\int_{298.15}^T \alpha(T) dT}$ (cosa, anche questa, che avevamo già visto)

In definitiva, per il contributo ΔG_3 abbiamo bisogno di:

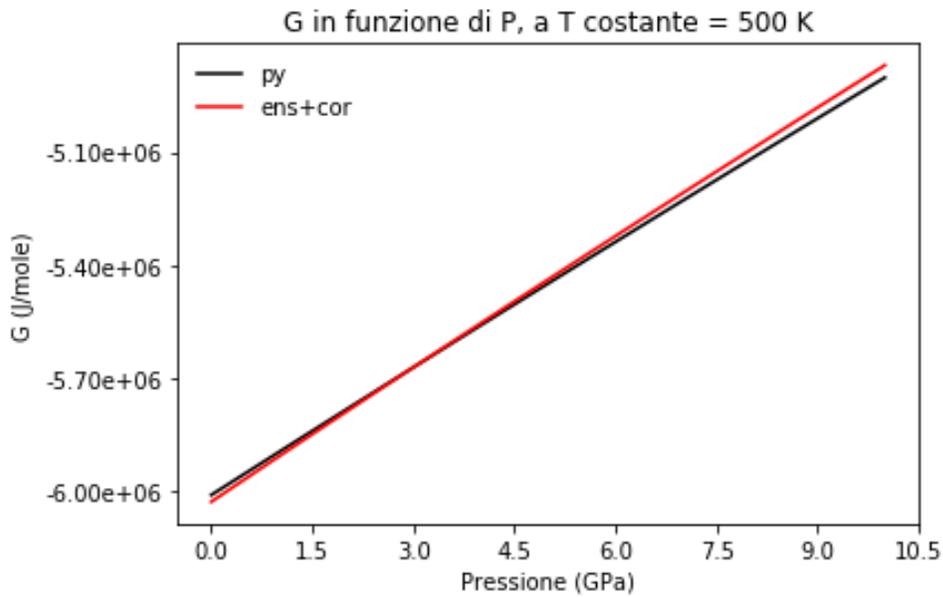
- bulk modulus K_0 misurato a temperatura ambiente
- il K' (sostanzialmente la derivata prima di K rispetto a P)
- il coefficiente b che esprime la dipendenza lineare del K_0 da T
- l'espansione termica in funzione della temperatura $[\alpha(T)]$ per calcolare il V_0 alla temperatura T e pressione di 1 atm

da misure di diffrazione a raggi X in condizione di pressione variabile, in alta temperatura (*non facili*)

da misure di diffrazione a raggi X a temperatura variabile, a pressione ambiente (*facili*)

Tutti questi dati, compreso il C_p e la sua dipendenza da T , sono contenuti nei database termodinamici e usati per fare i calcoli dell'energia G a qualunque condizione di temperatura e pressione.

Questa parte è descritta nel capitolo 4 delle dispense (che siete invitati a studiare); in particolare le sezioni 4.1 e 4.2 e relative sottosezioni.

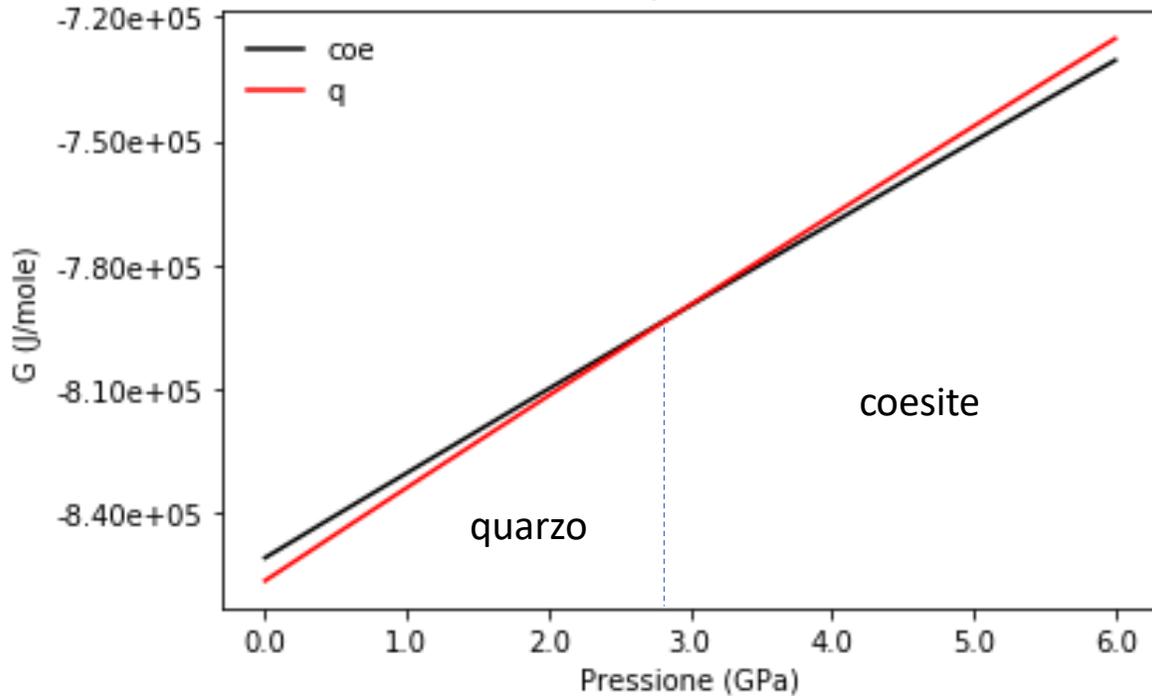


Dove è stabile il piropo (py) e dove l'insieme enstatite (ens) + corindone (cor)?

Per chi voglia *divertirsi*, è disponibile nella sezione di esercitazioni, il programma python [gibbs_tp.py](#), attraverso il quale potete fare calcoli di energia libera per un certo numero di fasi mineralogiche i cui dati sono contenuti in un piccolo database ([perplex_db.dat](#); la ragione del nome *perplex* è dovuta al fatto che questo database è estratto da quelli usati dal programma *Perplex*, che vedremo più avanti, che fa esattamente questo tipo di calcoli per applicazioni geochimiche e petrologiche); questo file deve essere scaricato nel folder dove è presente il programma `gibbs_tp.py`.

Come di consueto, l'uso del programma è illustrato a mezzo di un Jupyter notebook ([gibbs_tp.ipynb](#)). L'immagine html (non interattiva) del notebook la trovate [qui](#).

G in funzione di P, a T costante = 300 K



Da notare che, data l'equazione $dG = VdP$

valida a T temperatura costante, l'energia G aumenta tanto più velocemente con P , tanto più alto è il volume molare V di una data fase.

Nella figura a sinistra abbiamo il caso dell'equilibrio quarzo/coesite. Poiché il quarzo (stabile a bassa pressione) ha un volume molare maggiore di quello della coesite, la sua energia libera aumenta più velocemente, con P , più velocemente di quella della coesite. Quindi esisterà una pressione P_c , al di sopra della quale $G_{coe} < G_q$ e quindi la coesite sarà la fase stabile.

Usare il [notebook](#) per determinare la pressione di transizione a temperature più alte (per esempio 500K, 600K). Sempre all'interno del notebook, usando le funzioni definite nel programma `gibbs_tp.py`, calcolare il volume molare delle due fasi a in funzione della pressione e del volume (*suggerimento*: usare la funzione **`volume_p`** della classe *mineral*).