

Nell'ultima lezione siamo passati a considerare i sistemi aperti a più componenti. Il *focus* è sempre su sistemi controllati da pressione e temperatura, per cui il secondo principio assume la forma di minimo dell'energia libera di Gibbs, a cui abbiamo aggiunto una ulteriore variabile di controllo che è la composizione del sistema.

Abbiamo visto che l'analisi conduce al ***principio di uguaglianza del potenziale chimico di ogni componente tra tutte le fasi del sistema***. Per esempio, se consideriamo il sistema *olivina*, portato alla fusione, per temperature intermedie a quelle della forsterite pura e della fayalite pura, dove esiste la *coesistenza delle fasi solida e liquida*, potremmo scrivere:

dove:

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_{Mg}^S(T, P, X_S) = \mu_{Mg}^L(T, P, X_L) \\ \mu_{Fe}^S(T, P, X_S) = \mu_{Fe}^L(T, P, X_L) \end{array} \right.$$

- i simboli Mg e Fe a pedice indicano le componenti;
- S ed L indicano rispettivamente le fasi solida e liquida
- X_S e X_L indicano le variabili compositive (in generale diverse) per le due fasi; si noti che per ogni fase abbiamo bisogno di una sola variabile compositiva, poiché possiamo descrivere l'intero sistema con sole due componenti (Mg_2SiO_4 e Fe_2SiO_4 o, brevemente, Mg e Fe).

Fissate P e T , rimangono solo le due variabili X_S e X_L e le due equazioni sul potenziale chimico che le determinano univocamente: fissate la temperatura e la pressione a valori tali da avere la coesistenza tra solido e liquido, le composizioni di queste due fasi seguono di conseguenza dal principio di uguaglianza dei potenziali chimici.

Siamo a un *passo* dall'essere in grado di *calcolare* un diagramma di stato per un sistema (per esempio un diagramma TX , come quello della figura sotto), usando le equazioni che coinvolgono i potenziali chimici! Se avessimo la possibilità di calcolare come varia il potenziale chimico di una data componente, entro una data fase, al variare della composizione, avremmo anche la chiave del problema... Mettersi nella posizione di poter calcolare un diagramma di stato, a partire da soli principi termodinamici, vuole anche dire aver capito perché i diagrammi di stato hanno la forma che hanno... Come dice [Leonard Susskind](#), uno dei maggiori fisici viventi, *non si può dire di aver davvero capito un fenomeno fino a quando non si sia in grado di calcolarlo!*

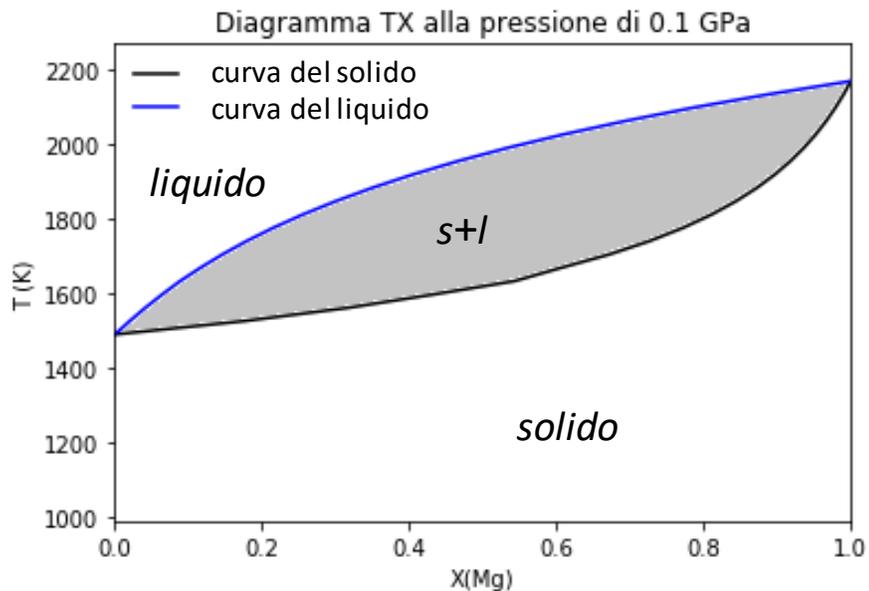


Diagramma di stato TX dell'olivina alla pressione di 0.1 GPa (10 kbar)

In effetti il diagramma a sinistra è frutto di un calcolo e non di una serie di misure sperimentali, per quanto queste possano in generale essere utili per determinare i parametri necessari alla costruzione di un diagramma simile.

Per arrivare a un calcolo di questo genere dobbiamo considerare quale sia il contributo all'energia libera dato dalla formazione di una *soluzione* (in questo caso, si tratta di soluzioni a due componenti).

Ricapitolando quanto è stato sviluppato fino a questo momento come *strumento* termodinamico, abbiamo:

- la definizione di energia libera di Gibbs: $G = H - TS$
- il suo differenziale $dG = VdP - SdT + \mu_a dn_a + \mu_b dn_b$
- un principio di minimo $dG \leq 0$ per i processi spontanei (= 0 per i sistemi all'equilibrio)
- l'espressione generale dell'energia libera per mole di una soluzione che, nel caso di due componenti a e b assume la forma: $\mu(T, P) = x_a \mu_a(T, P) + x_b \mu_b(T, P)$, dove μ_a e μ_b sono i potenziali chimici, e $G = n\mu$ dove n è il numero totale di moli della sostanza.

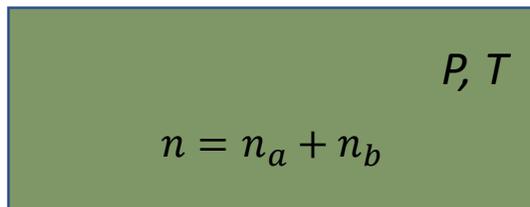
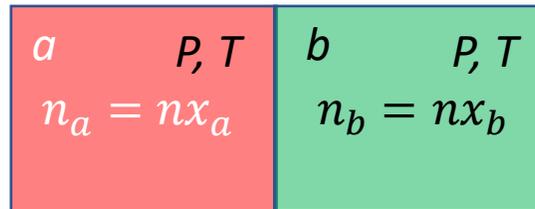
Ora, i potenziali chimici sono di fatto delle energie libere e, come tali, esprimibili attraverso una componente entalpica e una entropica. Il potenziale chimico di un componente *puro* (sia il componente a), per esempio, lo possiamo scrivere come:

$$\mu_a^0(T, P) = h_a^0(T, P) - Ts_a^0(T, P)$$

dove h ed s sono rispettivamente l'entalpia molare e l'entropia molare del componente in questione alla temperatura e pressione considerata; lo 0 messo a esponente indica il fatto che ci stiamo riferendo a un componente puro (tra l'altro, essendo puro, non abbiamo bisogno di specificare alcuna variabile compositiva).

Un'espressione del tutto analoga può essere scritta per il componente b puro.

Supponiamo adesso di avere n moli di un sistema costituito da n_a moli di a e n_b moli di b ($n = n_a + n_b$; si noti che, $n_a = nx_a$ e $n_b = nx_b$, dove le x sono le frazioni molari), separate in due compartimenti distinti alla stessa temperatura e pressione:



L'energia libera molare totale dei due componenti *separati* sarà evidentemente:

$$G = n\mu = n_a\mu_a^0 + n_b\mu_b^0 \rightarrow \mu = x_a\mu_a^0 + x_b\mu_b^0$$

In effetti l'energia libera è additiva e, per ottenere μ , dobbiamo sommare le energie libere dei due componenti a e b , tenendo conto della rispettiva abbondanza.

Cosa ne è dell'energia libera se adesso *rimuoviamo* la parete divisoria tra i due compartimenti?

Intuitivamente ci aspettiamo che i due componenti si *mescolino* e questo, se il processo è spontaneo, deve portare a una diminuzione dell'energia libera di Gibbs. Dunque, l'energia libera molare della soluzione deve essere *minore* dell'energia libera totale dei due componenti separati.

Innanzitutto, il fatto che si supponga che sia la pressione sia la temperatura della soluzione siano identiche a quelle dei componenti puri separati, implica che il mescolamento *non* sia associato ad alcuna variazione dell'entalpia del sistema (almeno, se consideriamo che il mescolamento avvenga in condizioni adiabatiche): in molti casi non è così... possiamo avere mescolamenti *esotermici* che causano un innalzamento della temperatura, e mescolamenti *endotermici* che, al contrario, abbassano la temperatura. In questi casi, quella che viene chiamata *entalpia di mescolamento* (ΔH_{mix}) è diversa da zero: *positiva nel caso endotermico, negativa nel caso esotermico*.

Quindi, per noi $\Delta H_{mix} = 0$

Che ne è invece dell'entropia?

Tornate indietro alla lezione 12, dove trattavamo l'entropia dal punto di vista statistico; alla slide 8 eravamo arrivati a scrivere l'entropia configurazionale (appunto dovuta al mescolamento *casuale* dei due componenti *a* e *b* nella soluzione) come:

$$\Delta S_{mix} = -R(x_a \log x_a + x_b \log x_b)$$

(qui usiamo una notazione leggermente diversa, ma il significato delle grandezze è esattamente lo stesso di allora). Bene, definiamo come *ideale* una *soluzione* per la quale $\Delta H_{mix} = 0$ e ΔS_{mix} abbia l'espressione scritta sopra.

Il contributo di mescolamento è allora: $\mu_{mix}(T, P) = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} = -T\Delta S_{mix} = RT(x_a \log x_a + x_b \log x_b)$

da cui, l'energia libera molare della soluzione è:

$$\mu(T, P) = x_a \mu_a^0(T, P) + x_b \mu_b^0(T, P) + \mu_{mix}(T, P) = \underbrace{x_a \mu_a^0(T, P) + x_b \mu_b^0(T, P)}_{\text{energia libera dei componenti puri}} + \underbrace{RT(x_a \log x_a + x_b \log x_b)}_{\text{contributo di mescolamento}}$$

Notiamo che, poiché le frazioni molari sono numeri minori di 1, i rispettivi logaritmi sono minori di 0 e, quindi, il contributo di mescolamento (μ_{mix}) è minore di 0; perciò ***l'energia libera della soluzione è minore di quella dei due componenti puri separati, e il processo di mescolamento è spontaneo***

Questa è esattamente la stessa conclusione già raggiunta per i sistemi isolati dove si usava il principio di massimo dell'entropia; qui utilizziamo il principio di minima energia libera di Gibbs per sistemi non isolati a P e T costante.

Questo modo di procedere è alternativo a quello che è riportato sulle dispense, dove si giunge alla stessa conclusione partendo da un approccio diverso: quello delle dispense è l'approccio più *tradizionale* che parte dal comportamento dei gas ideali e non fa esplicito riferimento all'entropia dal punto di vista statistico. Lo riassumeremo più avanti.

Notate che il contributo di mescolamento μ_{mix} dipende esplicitamente dalla temperatura (per la presenza del fattore moltiplicativo T), mentre non dipende dalla pressione: questo è tipico delle soluzioni ideali. Nelle soluzioni *non* ideali possiamo avere contributi entalpici ed entropici (in aggiunta al termine entropico configurazionale) che dipendono da T e da P .

Per quanto l'idealità sia una condizione non spesso riscontrata nelle soluzioni di nostro interesse, molti sistemi non se ne discostano molto e, comunque, lo studio dei sistemi ideali è una buona palestra per comprendere il comportamento delle soluzioni dal punto di vista termodinamico.

A differenza della via seguita sulle dispense (che, come ripeto, considereremo più avanti), notate che qui non siamo arrivati a definire un *potenziale chimico di un componente in soluzione*: quella che abbiamo espressa è *l'energia libera molare della soluzione* in termini di potenziale chimico dei componenti puri (o energia libera molare dei componenti puri; μ^0) e della composizione.

Torniamo adesso alla nostra olivina ($C=2$ componenti): vogliamo vedere come sia possibile determinarne il comportamento alla fusione nell'ipotesi di idealità sia del solido sia del liquido. Ci mettiamo nella condizione di coesistenza del liquido e del solido (due fasi: $F=2$), a pressione fissata. La regola delle fasi di Gibbs ci dice che la varianza è in tal caso $1: \nu = C - F + 1 = 1$, perciò la temperatura determina la composizione delle due fasi all'equilibrio.

Non avendo ancora definito un'espressione del potenziale chimico di ogni componente in una fase, non possiamo seguire la via dell'uguaglianza di questi potenziali tra tutte le fasi per determinarne la composizione all'equilibrio, ma seguiamo una via differente (ed esattamente equivalente) che è anche la via che si segue in pratica nei programmi di modeling termodinamico (tipo Perplex): la minimizzazione dell'energia libera totale di un sistema di due fasi di data composizione *globale* (con *globale* si intende la *composizione complessiva dell'insieme delle due fasi coesistenti*).

Perciò, cominciamo con lo scrivere l'energia libera molare delle fasi solida e liquida:

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu^S = x_{Mg}^S \mu_{Mg}^{0S} + x_{Fe}^S \mu_{Fe}^{0S} + RT(x_{Mg}^S \log x_{Mg}^S + x_{Fe}^S \log x_{Fe}^S) \quad \leftarrow \text{ Fase solida} \\ \mu^L = x_{Mg}^L \mu_{Mg}^{0L} + x_{Fe}^L \mu_{Fe}^{0L} + RT(x_{Mg}^L \log x_{Mg}^L + x_{Fe}^L \log x_{Fe}^L) \quad \leftarrow \text{ Fase liquida} \end{array} \right.$$

I termini del tipo $\mu_c^{0\alpha}$ indicano il potenziale chimico del componente C puro nella fase α . Queste sono grandezze che si determinano per ogni P e T a partire dai dati termodinamici presenti nei database delle fasi pure (*end-member*), come abbiamo già fatto per i sistemi a un solo componente.

Adesso supponiamo di avere una certa quantità (q^L moli) di fase liquida e una certa quantità (q^S moli) di fase solida; supponiamo anche che, complessivamente il numero di moli sia $n = q^S + q^L = 1$). Da notare che il solido e il liquido sono fasi *distinte*, quindi anche quando le consideriamo *insieme*, quello che possiamo avere è al più un *miscuglio eterogeneo* e non una soluzione: non esiste un termine entropico di mescolamento tra fase solida e fase liquida (l'entropia di mescolamento riguarda le soluzioni, cioè i miscugli *omogenei* e non quelli eterogenei).

In definitiva, l'energia libera molare complessiva è:

$$\mu = q^L \mu^L + q^S \mu^S$$

dove μ^L e μ^S sono state scritte nella slide precedente. Ora abbiamo tutto quello che ci serve per calcolare il diagramma di stato! Tutto quello che dobbiamo fare è:

- determinare le temperature di fusione dei componenti puri alla pressione voluta (pensate a come questo si possa fare... considerando quanto abbiamo già visto nelle lezioni precedenti);
- per ogni valore di temperatura intermedio a quello di fusione dei componenti puri, dove le due fasi solida e liquida coesisteranno per un dato intervallo di composizione globale (data, per esempio, dalla frazione molare complessiva del componente magnesiaco, x_{Mg}^{tot}), **minimizzare μ** imponendo le due condizioni:

$$\left\{ \begin{array}{ll} q^S + q^L = 1 & \longleftarrow \text{costanza del numero di moli complessive (pari ad 1)} \\ q^S x_{Mg}^S + q^L x_{Mg}^L = x_{Mg}^{tot} & \longleftarrow \text{costanza del numero di moli complessive della componente magnesifera} \end{array} \right.$$

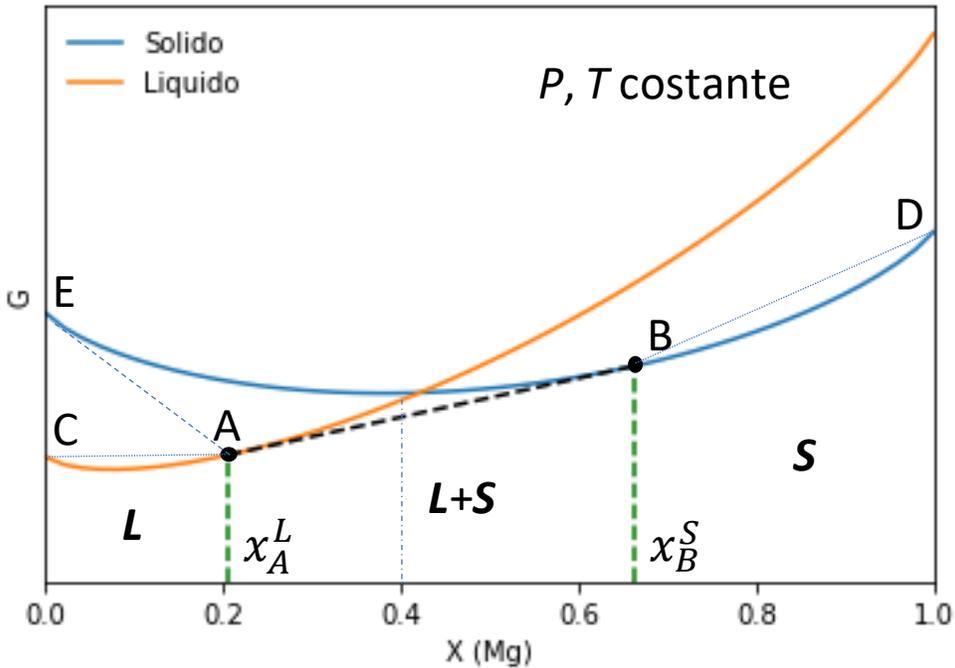
Le moli della componente Fe, seguono da quelle della componente magnesiaca in ogni fase: $x_{Fe}^{\alpha} = 1 - x_{Mg}^{\alpha}$
con $\alpha = L$ o S

Si tratta perciò di fare un calcolo di *minimo condizionato*: non si cerca il minimo *assoluto*, ammesso che esista, della funzione μ , ma si cerca quel ***minimo che sia simultaneamente compatibile con le condizioni di costanza del numero di moli globali di soluzione e del numero di moli della componente Mg***. Inoltre la ricerca del minimo è fatta consentendo alle frazioni molari di variare solo tra 0 e 1 (lo stesso dicasi per le quantità q^{α}).

Il calcolo è praticamente impossibile da fare a mano (si usa il [metodo dei moltiplicatori di Lagrange](#)), ma ovviamente Python è perfettamente in grado di eseguirlo!

Può essere utile, a questo punto, dare un'occhiata alle funzioni di Python utilizzate per la *minimizzazione di una funzione in presenza di vincoli*. Trovate qui un esempio di [notebook](#) predisposto allo scopo. L'immagine [html](#) la si può trovare qui.

Proviamo ad esaminare cosa voglia dire *minimizzare l'energia libera* di una miscela solido/liquido come quella dell'olivina, ad una data temperatura e pressione. Nella figura seguente ho tracciato le curve di energia libera della fase solida e di quella liquida, al variare della composizione espressa come frazione molare della componente magnesiaca (i parametri termodinamici usati per gli end-member non sono quelli *reali*, ma sono calibrati per avere una rappresentazione grafica comprensibile: le curve basate sui parametri *reali* sono quasi sovrapposte... si veda la slide 15...).

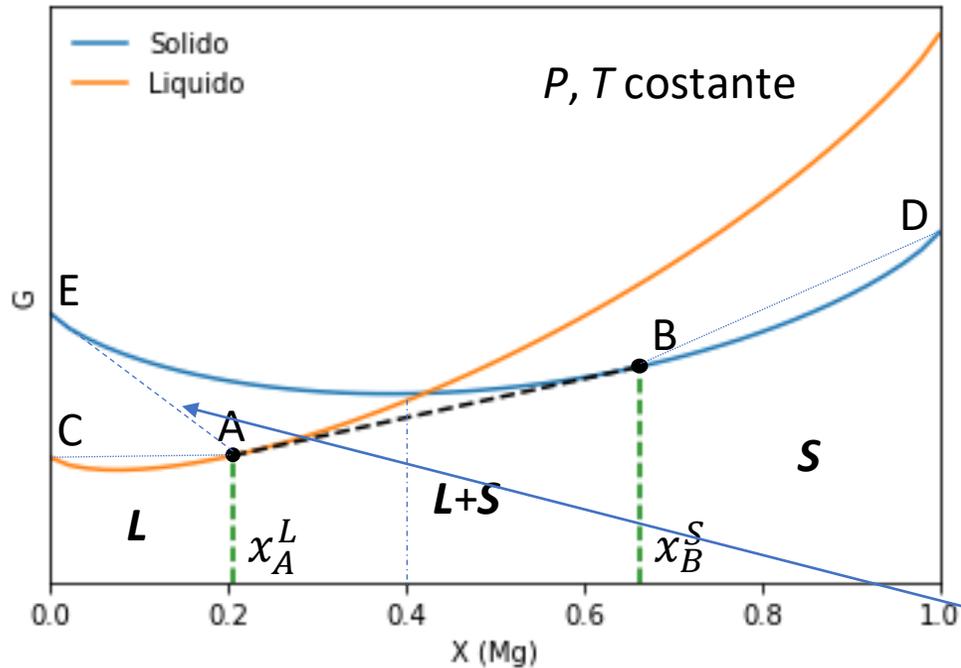


Per composizioni a sinistra di x_A^L la fase liquida è più stabile di quella solida: la sua energia libera (curva in **arancione**) è più bassa di quella della fase solida (curva in **azzurro**), e quindi, alla temperatura data e per l'intervallo compositivo da 0 a x_A^L , la nostra olivina è completamente *fusa*.

Si noti che il segmento tratteggiato AE rappresenta l'energia libera di una miscela *eterogenea* di *fayalite* pura (punto E: $x_{Mg} = 0$, sulla curva del solido) e di un liquido con composizione x_A^L (punto A sulla curva del liquido): essendo *eterogenea* per la miscela *non c'è entropia di mescolamento*, e quindi possiamo scrivere:

$$q^S + q^L = 1 \rightarrow q^L = 1 - q^S \quad \longrightarrow \quad \mu_{AE} = q^L \mu^L(x_A^L) + q^S \mu_{fa}^S = [\mu^L(x_A^L) - \mu_{fa}^S] q^S + \mu^L(x_A^L)$$

quantità delle fasi solida e liquida



L'equazione

$$\mu_{AE} = [\mu^L(x_A^L) - \mu_{fa}^S]q^S + \mu^L(x_A^L)$$

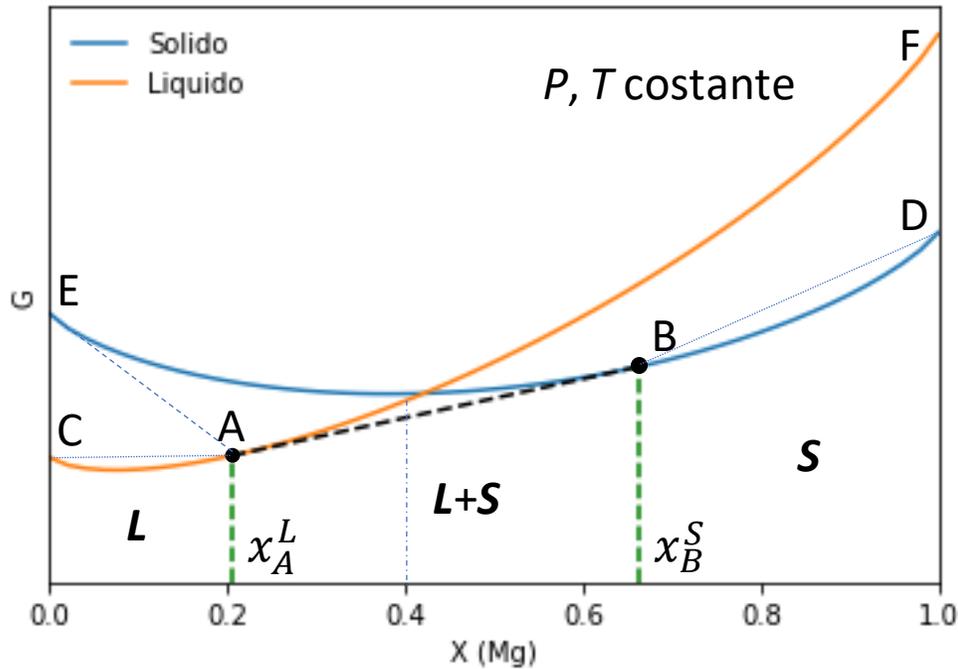
è quella di una *retta* nella variabile q^S (quantità di fase solida) di coefficiente angolare $[\mu^L(x_A^L) - \mu_{fa}^S]$, passante per il punto A: per $q^S = 0$ (niente solido, ma solo liquido) l'energia libera è esattamente quella del liquido alla composizione x_A^L :

$$\mu_{AE} = \mu^L(x_A^L)$$

Questa retta è proprio quella che rappresenta il segmento AE.

Vediamo in particolare che l'energia libera di questa *ipotetica* miscela eterogenea AE è sempre maggiore di quella di una sola fase liquida che segua curva arancione CA (quindi non è stabile).

Analogamente, il segmento tratteggiato CA rappresenta l'ipotetica miscela eterogenea di due liquidi (quindi di due liquidi *immiscibili*), di cui uno di composizione corrispondente alla fayalite pura (punto C) e l'altro ancora quello di composizione A. Anche questa ipotetica miscela ha energia libera maggiore di quella di una sola fase liquida. Tutto questo è dovuto al termine entropico di miscela (omogenea), che abbiamo per la curva L e che abbassa l'energia libera della soluzione rispetto alle miscele eterogenee.



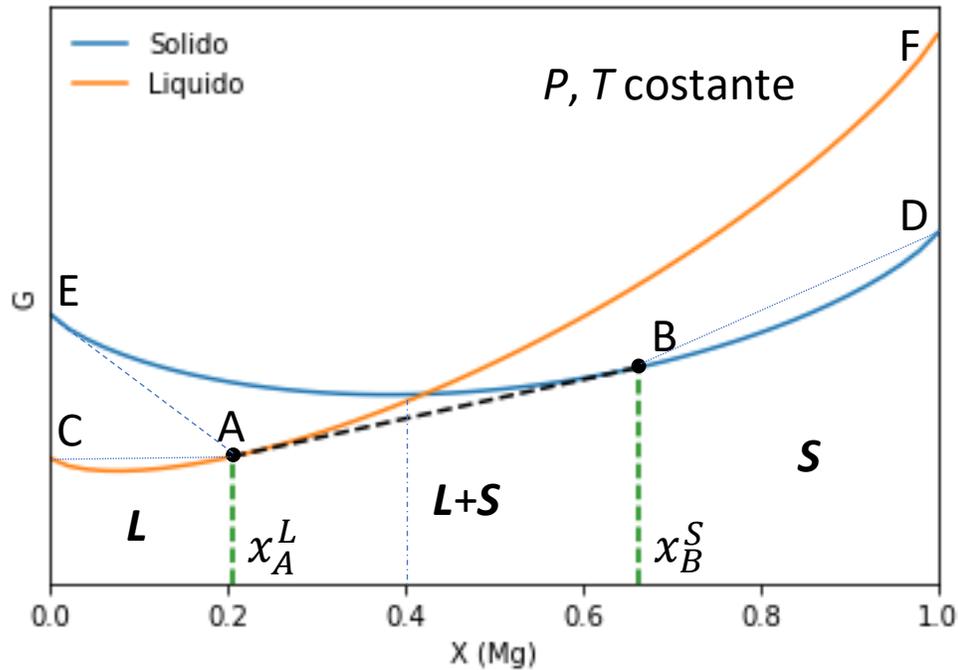
Ripetete il ragionamento per un'olivina con composizione a *destra* di x_B^S

In particolare, *scoprirete* che per quelle composizioni è stabile un'unica fase solida, in luogo di miscele eterogenee di due solidi o di un solido e di un liquido.

Prima di procedere, assicuratevi di aver compreso bene il significato di questi grafici di energia libera e la linea di ragionamento seguita nelle ultime due slide.

È interessante vedere ciò che accade per le composizioni intermedie ai punti x_A^L e x_B^S . Come vedete, in quella regione ho scritto **L+S** intendendo che, per quelle composizioni, coesistono una fase solida e una liquida. Perché?

Consideriamo una composizione $x_{Mg} = 0.4$ (in corrispondenza della verticale *tratto-punto*). *Apparentemente* per quella composizione sembrerebbe stabile una sola fase liquida, perché l'energia libera del liquido (curva arancione) è più bassa di quella del solido (curva blu). Tuttavia il sistema ha modo di abbassare ulteriormente la sua energia libera: *chiedetevi cosa rappresenti il segmento AB tratteggiato*... Non passate alla slide successiva prima di aver almeno *tentato* di rispondere...



Il segmento AB rappresenta l'energia libera di una miscela eterogenea (niente termine entropico configurazionale) di un solido di composizione x_B^S e di un liquido di composizione x_A^L

$$\mu_{AE} = q^S \mu^S(x_B^S) + q^L \mu^L(x_A^L) = (\mu^S - \mu^L) q^S + \mu^L$$

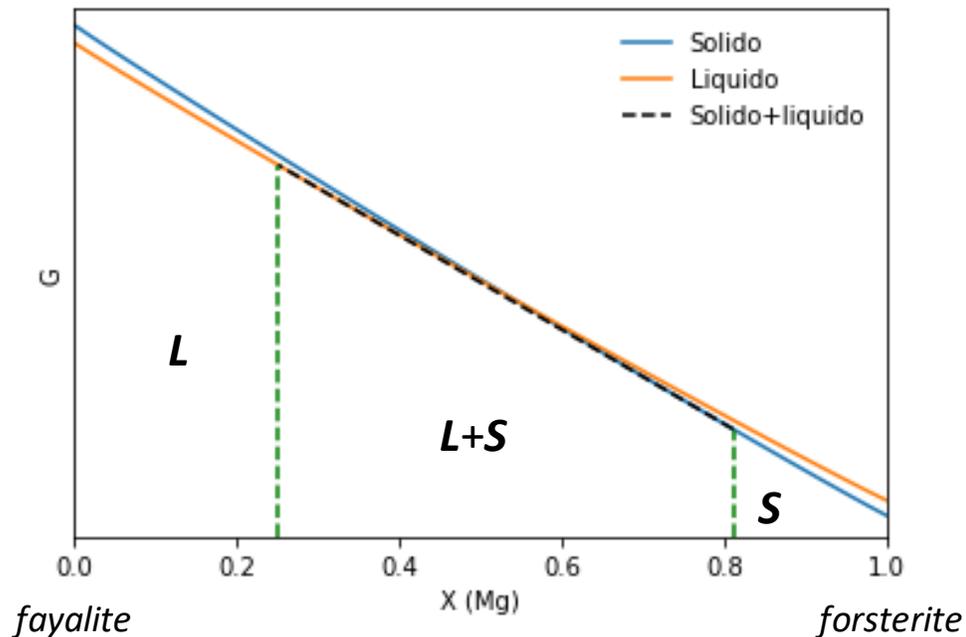
Questa è proprio l'equazione di una retta nella variabile q^S (che esprime la quantità di fase solida a composizione *fissa* x_B^S)

Come si vede bene dal grafico, tra i punti A e B, l'energia libera della miscela eterogenea, che segue il segmento AB, è sempre *inferiore* a quella di un'unica fase, sia solida, sia liquida. Tutto ciò che cambia al variare della quantità totale di magnesio nel sistema, è il rapporto tra le quantità di solido e di liquido (q^S e $q^L = 1 - q^S$); per esempio, se la composizione globale coincide con x_B^S , $\mu_{AE} = \mu^S(x_B^S) \rightarrow q^S = 1, q^L = 0$.

Se ne conclude che alle condizioni P/T fissate, per composizioni *globali* intermedie tra x_A^L e x_B^S , il sistema si compone di due fasi: una liquida, di composizione x_A^L , e una solida, di composizione x_B^S .

Motivo? *L'energia libera di questa miscela eterogenea è più bassa di quella di una singola fase, sia essa solida o liquida.*

Dal punto di vista matematico, l'operazione di minimizzazione dell'energia libera molare, di cui abbiamo parlato nelle slide 9 e 10 di questa lezione, conduce proprio all'identificazione delle composizioni delle due fasi solida e liquida, e della loro quantità relativa data una certa composizione globale.

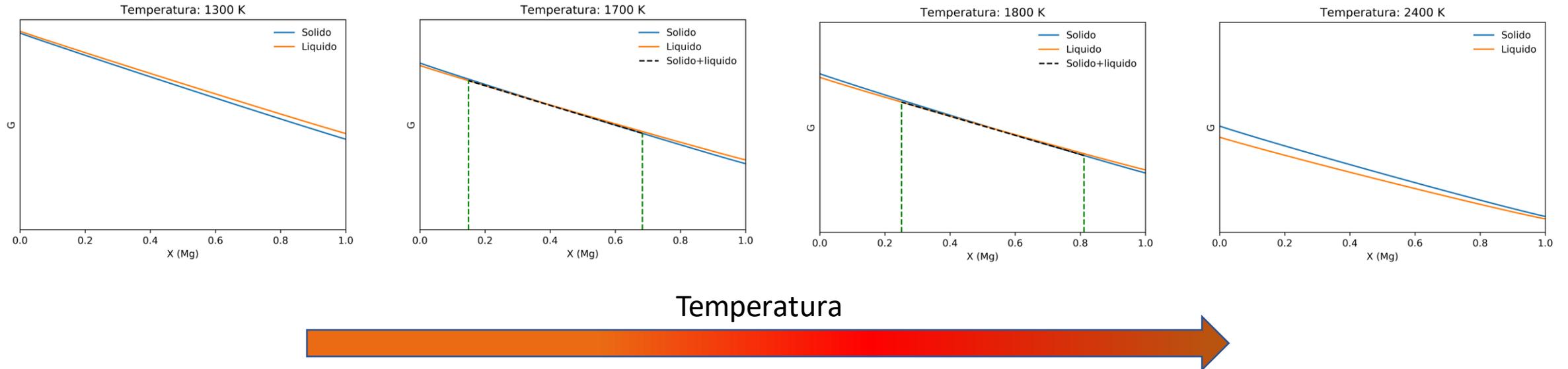


Con i parametri termodinamici *reali* del sistema olivina, le curve di energia libera del solido e del liquido che ottenete sono rappresentate nella figura a sinistra ($P=1$ bar, $T=1800$ K).

Potete usare il notebook [melt](#) e il relativo [programma Python](#) per esercitarvi su questo sistema e calcolare il diagramma di stato TX per valori diversi di pressione. Come di consueto, per chi non abbia la possibilità di usare il notebook o l'ambiente Spyder per far girare il programma, è disponibile un'immagine [html](#) del notebook.

Come per i sistemi puri, anche la stabilità delle soluzioni solide e le composizioni delle fasi all'equilibrio sono determinate dal principio di minimo dell'energia libera del sistema. Questo principio è messo in *pratica esplicitamente* nel programma di questa esercitazione per calcolare un diagramma di stato TX .

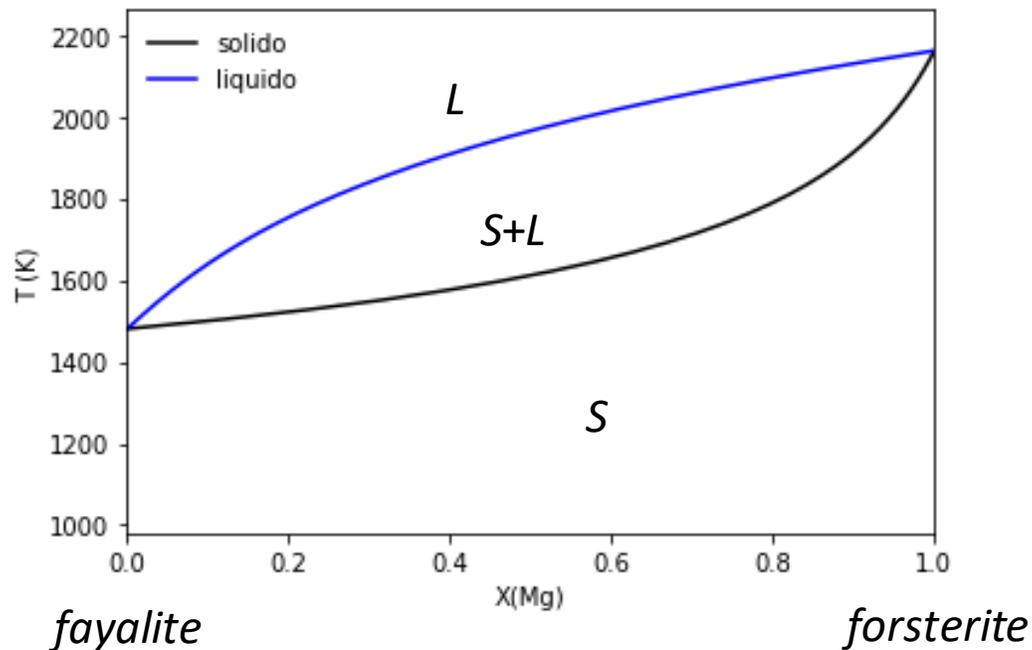
Fissata la pressione, al variare della temperatura le curve di energia libera delle due fasi solida e liquida si spostano e modificano la loro posizione relativa. Qui il calcolo a $P=1$ bar e 4 diverse temperature:



All'aumentare della temperatura, la curva del liquido scende più rapidamente a causa della maggiore entropia che quella fase (*disordinata*) ha rispetto a quella solida (meno disordinata del liquido, nonostante si tratti di una fase solida che è una soluzione solida... ma è pur sempre cristallina); si ricordi che:

$$G = H - TS$$

Al variare della temperatura nell'intervallo tra le temperature di fusione della fayalite e della forsterite, le composizioni delle due fasi liquida e solida, coesistenti all'equilibrio, cambiano (si vedano per esempio le due figure centrali della slide precedente). Mettendo insieme le varie composizioni calcolate per ogni valore di temperatura, otteniamo il diagramma di stato TX dell'olivina (in questo caso alla pressione di 1 bar):



T (K)	X (Mg) sol	X (Fe) sol	X (Mg) liq	X (Fe) liq
1480.31	0.00	1.00	0.00	1.00
1555.95	0.33	0.67	0.04	0.96
1631.58	0.55	0.45	0.09	0.91
1707.21	0.69	0.31	0.16	0.84
1782.85	0.79	0.21	0.23	0.77
1858.48	0.86	0.14	0.33	0.67
1934.11	0.91	0.09	0.44	0.56
2009.75	0.95	0.05	0.59	0.41
2085.38	0.98	0.02	0.77	0.23
2161.01	1.00	0.00	1.00	0.00

Ribadisco il fatto che tutto questo *discende dal solo principio di minimo dell'energia libera per sistemi controllati da P e T* e, cioè, dal *secondo principio della termodinamica*. **Se conoscete la termodinamica, potete spiegare il comportamento di qualunque sistema!**