

Nella lezione passata abbiamo usato in modo *diretto* il secondo principio della termodinamica per sistemi controllati da P e T , e dunque nella forma $dG \leq 0$, per calcolare diagrammi di stato TX di un sistema che forma soluzioni solide (*olivina*), in un intervallo di temperatura dove coesistono le due fasi solida e liquida.

Tutto ciò è stato fatto senza passare esplicitamente dalla definizione di potenziale chimico dei diversi componenti: ricorderete dalle lezioni precedenti che il secondo principio comporta anche, all'equilibrio, l'uguaglianza del potenziale chimico di ogni componente tra tutte le fasi del sistema. A propria volta questo principio discende dalla minimizzazione dell'energia libera del sistema complessivo.

Noi abbiamo usato l'espressione dell'energia libera molare del sistema in funzione delle energie libere delle due fasi coinvolte e delle loro quantità relative (q):

$$\mu = q^L \mu^L(x^L) + q^S \mu^S(x^S)$$

e l'abbiamo minimizzata rispetto alle variabili q e x , fissate la pressione e la temperatura.

Tuttavia, si perviene a identici risultati passando dalla definizione di potenziale chimico di un dato componente, e imponendone l'uguaglianza tra fasi diverse all'equilibrio.

Sulle dispense è spiegato come arrivare alla formulazione del potenziale chimico di un componente in una soluzione ideale (sezione 3.1.2, pagina 33).


In sintesi (si rimanda alle dispense per la trattazione più dettagliata), si premettono le leggi valide per una miscela binaria di un gas ideale (legge di Dalton delle pressioni parziali) che vengono poi utilizzate per all'interno dell'equazione che mostra la dipendenza dell'energia libera molare di un gas ideale dalla pressione:

l'energia libera molare è, per definizione $\mu = h - Ts$ (h e s sono l'entalpia e l'entropia molare) e il suo differenziale è

$$d\mu = v dP - s dT$$

dove v è il volume molare. A temperatura costante, $d\mu = v dP$ e quindi:

dalla legge dei gas $Pv = RT$


$$\int_{\mu^0}^{\mu} d\mu = \int_{P_0}^P v dP = RT \int_{P_0}^P \frac{1}{P} dP \rightarrow \mu(P) = \mu^0 + RT \log \frac{P}{P_0}$$

dove μ^0 è l'energia libera molare del gas alla pressione P_0 .

Nella miscela (*omogenea*) di due gas A e B , alla pressione totale $P_0 = x_A P_0 + x_B P_0$, la pressione parziale del componente A è $P_A = x_A P_0$ e dunque il suo potenziale chimico è:

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \log \frac{x_A P_0}{P_0} = \mu_A^0 + RT \log x_A$$

E analogamente per il componente B (si vedano le equazioni 3.7 delle dispense).

L'energia libera molare della miscela dei due gas è allora:

$$\mu = x_A \mu_A + x_B \mu_B = x_A \mu_A^0 + x_B \mu_B^0 + RT(x_A \log x_A + x_B \log x_B)$$

che è esattamente la stessa equazione che già avevamo ottenuto nella lezione precedente (termodinamica_16; si veda la slide 6). Si sottolinea che queste equazioni che abbiamo ottenuto per il potenziale chimico e per l'energia libera di miscela valgono solo per sistemi ideali, dove non si abbiano componenti entalpiche di mescolamento e dove l'unico contributo all'entropia di mescolamento viene dal termine configurazionale. Queste sono anche le premesse alla base del modello di gas ideale: le molecole del gas *non* interagiscono tra loro, se non per urti casuali elastici dove l'energia viene conservata (ma non esiste alcun potenziale attrattivo o repulsivo tra le diverse molecole: l'energia cinetica delle molecole del gas è l'unico contributo all'energia totale del medesimo).

Adesso che abbiamo una legge che ci dice come varia il potenziale chimico di un componente in soluzione, in funzione della sua frazione molare (almeno per soluzioni ideali), possiamo riaffrontare il problema dell'equilibrio tra due fasi binarie coesistenti, come quello tra olivina e suo liquido di fusione, sfruttando il principio di uguaglianza dei potenziali chimici. In particolare, fissate T e P , abbiamo all'equilibrio:

$$\mu_{Mg}^L(x^L) = \mu_{Mg}^S(x^S)$$



$$\mu_{Mg}^{0L} + RT \log x_{Mg}^L = \mu_{Mg}^{0S} + RT \log x_{Mg}^S \rightarrow \log \frac{x_{Mg}^L}{x_{Mg}^S} = -\frac{1}{RT} (\mu_{Mg}^{0L} - \mu_{Mg}^{0S}) = -\frac{1}{RT} \Delta\mu_{Mg}^0$$

dove $\Delta\mu_{Mg}^0 = (\mu_{Mg}^{0L} - \mu_{Mg}^{0S})$ è la differenza tra le energie libere molari del componente magnesifero puro in fase liquida e in fase solida alle condizioni P/T specificate (si noti che lo '0' come *apice* indica qui la *fase pura* e non le condizioni P/T standard).

Una equazione del tutto analoga deve valere anche per la componente con il ferro:

$$\log \frac{x_{Fe}^L}{x_{Fe}^S} = -\frac{1}{RT} \Delta\mu_{Fe}^0$$

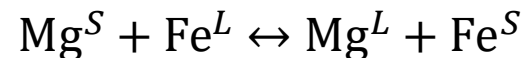
dove, questa volta, $\Delta\mu_{Fe}^0 = (\mu_{Fe}^{0L} - \mu_{Fe}^{0S})$. Le due equazioni ottenute si possono accoppiare (sottraendole una dall'altra):

$$\log \frac{x_{Mg}^L}{x_{Mg}^S} - \log \frac{x_{Fe}^L}{x_{Fe}^S} = \log \frac{x_{Mg}^L x_{Fe}^S}{x_{Mg}^S x_{Fe}^L} = -\frac{1}{RT} (\Delta\mu_{Mg}^0 - \Delta\mu_{Fe}^0) = -\frac{1}{RT} \Delta\mu^0$$

avendo posto $\Delta\mu^0 = \Delta\mu_{Mg}^0 - \Delta\mu_{Fe}^0$.

occhio alle proprietà dei logaritmi...

L'argomento del logaritmo è la **costante di equilibrio (K)** della **reazione di scambio**:



che regola lo scambio del magnesio e del ferro tra le fasi liquida e solida: $K = e^{-\Delta\mu^0/RT}$

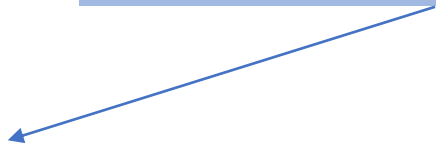
Di fatto, il $\Delta\mu^0$ è la variazione di energia libera associata alla reazione.

Ponendo $\left\{ \begin{array}{l} A = e^{-\Delta\mu_{Mg}^0/RT} \\ B = e^{-\Delta\mu_{Fe}^0/RT} \end{array} \right.$ e tenendo conto che $\left\{ \begin{array}{l} x_{Fe}^L = 1 - x_{Mg}^L \\ x_{Fe}^S = 1 - x_{Mg}^S \end{array} \right.$

possiamo scrivere:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{x_{Mg}^L}{x_{Mg}^S} = A \rightarrow x_{Mg}^L = Ax_{Mg}^S \\ \frac{1 - x_{Mg}^L}{1 - x_{Mg}^S} = B \rightarrow 1 - Ax_{Mg}^S = B - Bx_{Mg}^S \rightarrow x_{Mg}^S(B - A) = B - 1 \rightarrow x_{Mg}^S = \frac{B - 1}{B - A} \end{array} \right.$$

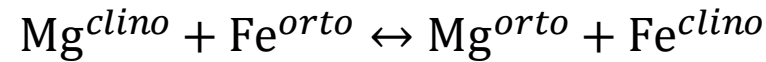
Provate da soli a rifare i vari passaggi...



In questo modo, ottenendo A e B dai parametri termodinamici delle fasi pure, possiamo calcolarci x_{Mg}^S e, in *cascata*, tutte le altre frazioni molari.

Ora, questa cosa che abbiamo visto basandoci sull'esempio di fusione dell'olivina, vale per tutti i sistemi in cui ci siano transizioni di fase e/o reazioni anche di scambio di componenti tra fasi diverse.

L'esempio che vediamo adesso è quello dello scambio di ferro e magnesio tra orto e clinopirosseni, che possiamo schematizzare con la reazione:



Anche per questa reazione di scambio possiamo scrivere una costante di equilibrio K , la cui dipendenza dalla temperatura è espressa dall'equazione:

$$\log K = \log \frac{x_{Mg}^{orto} x_{Fe}^{clino}}{x_{Mg}^{clino} x_{Fe}^{orto}} = - \frac{\Delta\mu_0}{RT}$$

Cosa vi ricorda questa espressione?
Ricordatevi delle lezioni del prof. Coppola...

Spesso la K viene scritta nel modo equivalente: \longrightarrow

$$K = \frac{x_{Fe}^{clino} / x_{Fe}^{orto}}{x_{Mg}^{clino} / x_{Mg}^{orto}}$$

In questo modo si mette in evidenza il *rapporto tra i rapporti* di concentrazione delle due componenti Mg e Fe nelle due diverse fasi

Se per esempio abbiamo un clinopirosseno del tipo $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$ che è in equilibrio con un ortopirosseno di formula $(\text{Mg,Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$, misurando la concentrazione di ferro e magnesio nelle due fasi, possiamo avere una stima della temperatura e pressione a cui la roccia da cui proviene il campione si è equilibrata; questo è possibile se è stata fatta una calibrazione preventiva usando campioni di *sintesi*, ottenuti a temperature diverse, per i quali si sia successivamente misurata la concentrazione delle due specie, sia nel clino sia nell'ortopirosseno.

Poiché il $\Delta\mu^0$ è, come abbiamo detto, nient'altro che la variazione di energia libera associata alla reazione di scambio a temperatura e pressione fissate, possiamo senz'altro esprimerlo come:

$$\Delta\mu^0 = \Delta h^0 - T\Delta s^0$$

dove Δh^0 e Δs^0 sono le variazioni dell'entalpia e dell'entropia molari di reazione. Questo perché il ΔG di una qualunque reazione $react \leftrightarrow prod$ è (differenza tra l'energia libera dei *prodotti* e quella dei *reagenti*):

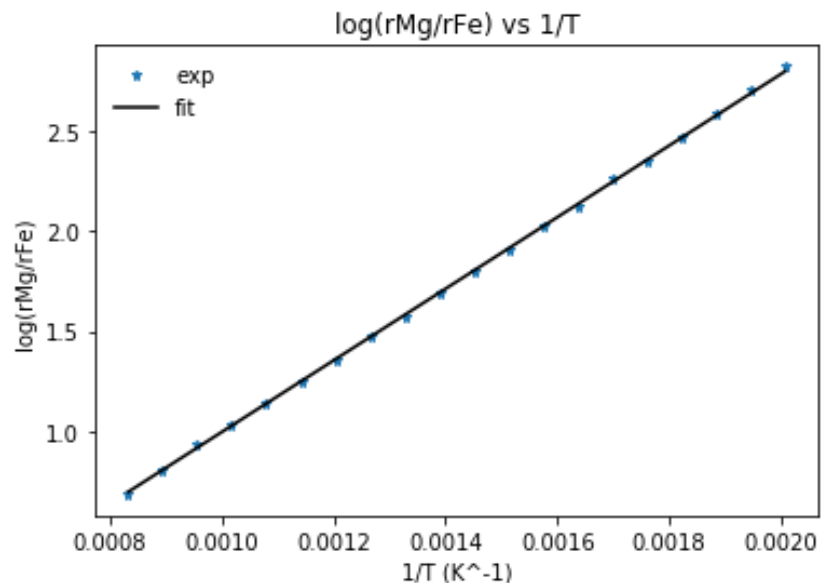
$$\Delta G = G^{prod} - G^{react} = H^{prod} - TS^{prod} - H^{react} + TS^{react} = \Delta H - T\Delta S$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta H = H^{prod} - H^{react} \\ \Delta S = S^{prod} - S^{react} \end{array} \right.$$

Perciò possiamo anche scrivere:
$$\log K = -\frac{\Delta\mu^0}{RT} = -\frac{\Delta h^0}{RT} + \frac{\Delta s^0}{R}$$

Ora, se supponiamo che le quantità Δh^0 e Δs^0 cambino poco con la temperatura, l'equazione sopra può essere letta come quella di una retta con variabile indipendente $1/T$, avente coefficiente angolare $-\Delta h^0/R$ e intercetta $\Delta s^0/R$.

Questo è proprio il modo tipico di rappresentare la dipendenza dalla temperatura della costante di equilibrio di un *partizionamento cationico* tra due fasi di un geotermometro. Si rappresenta il logaritmo del *rapporto dei rapporti* (r) di partizione dei due cationi in funzione del *reciproco della temperatura*:



Nell'esempio a sinistra, $rMg = x_{Mg}^{clino} / x_{Mg}^{orto}$; $rFe = x_{Fe}^{clino} / x_{Fe}^{orto}$

In ordinata si rappresenta il logaritmo del rapporto rMg/rFe e in ascissa il reciproco della temperatura.

Nel caso specifico, un fit lineare dei punti *sperimentali* consente di determinare la retta di regressione e quindi un Δh^0 pari a circa -14900 J/mole, e un Δs^0 pari a circa -6.6 J/K mole

Da notare che una relazione di *forma* $\log K = \frac{a}{T} + b$ tra la costante K , che misura il partizionamento cationico, e la temperatura T *non è suggerita da un'osservazione empirica* (cioè, facciamo varie *prove* e ci *accorgiamo* che se plottiamo il logaritmo di K in dipendenza di $1/T$, otteniamo qualcosa che *assomiglia* a una retta) ma deriva direttamente dalla termodinamica del sistema: è una relazione che ha *consistenza termodinamica*. Essere *consci* di questo fatto è estremamente importante perché:

- capiamo il motivo per cui i dati $K(T)$ vengono rappresentati in questo modo;
- possiamo più o meno *fidarci* di estrapolare l'andamento di K a temperature diverse fuori dal range per le quali il K medesimo è stato calibrato (perché la relazione $K(T)$ non è arbitraria, ma ha alla base una motivazione termodinamica ben precisa);
- possiamo interpretare le eventuali deviazioni osservate dalla linearità di $\log K$ in funzione di $1/T$ in termini di *non* costanza di a e b con T (e quindi *non* costanza di Δh^0 e Δs^0 con T).

Sottolineo il punto sulla *consistenza termodinamica* delle relazioni perché molto spesso vedo gente (ricercatori, professionisti, ecc. ...), specie in campo geochimico, che propongono le relazioni funzionali più disparate tra grandezze misurate o stimate sulla base del solo *aspetto* che assume una determinata curva in un certo intervallo di valori di una o più variabili in esame. *Questa pratica porta inevitabilmente ad errori quando si vogliono estrapolare stime al di fuori dell'intervallo effettivamente misurato.*

Questo punto è ben illustrato con un esempio ipotetico che avete nel notebook [geotermometro.ipynb](#) (la sua immagine html è [qui](#); per far funzionare il notebook dovete scaricare anche i due file Excel per la [calibrazione](#) e per la [valutazione](#)).

Nella parte finale del notebook si confrontano le stime di temperatura fatte per estrapolazione a partire da una relazione lineare *ipotetica*, che non ha consistenza termodinamica, del tipo:

$$T = a + bK$$

e una relazione ancora lineare tra $1/T$ e il logaritmo di K :

$$\frac{1}{T} = a + b \log K$$

che ha consistenza termodinamica ed è ricavata invertendo

$$\log K = -\frac{\Delta h^0}{RT} + \frac{\Delta s^0}{R}$$

Verificare che:

$$\left\{ \begin{array}{l} a = \frac{\Delta s^0}{\Delta h^0} \\ b = -\frac{R}{\Delta h^0} \log K \end{array} \right.$$