

In questa lezione affrontiamo il problema del potenziale chimico da un punto di vista leggermente diverso rispetto a quanto fatto nelle lezioni precedenti. Le argomentazioni seguiranno quanto è già riportato nelle dispense a proposito delle soluzioni ideali (sezione 3.1.2 a partire da pagina 33). In particolare interpreteremo le nostre derivazioni matematiche in termini *grafici*, cosa che consente una facile lettura e interpretazione dei principi fino ad oggi esaminati.

In vista di sviluppi ulteriori nella direzione della non idealità dei sistemi (questione di cui accenneremo più avanti), sarà bene distinguere qui ciò che non sia frutto di *modelli* (e quindi, inevitabilmente, di *approssimazioni*), e ciò che derivi direttamente dalle definizioni e dai principi fondamentali della termodinamica. In particolare, abbiamo scritto l'energia libera molare di una soluzione binaria in termini di potenziale chimico dei due componenti *a* e *b*, secondo l'espressione:

$$\mu = x_a \mu_a + x_b \mu_b$$

Ecco, questa, almeno per le soluzioni binarie (2 componenti, ma è facilmente estensibile al caso di un numero arbitrario di componenti, aumentando i termini nella somma), è una *pietra miliare* del formalismo termodinamico: non abbiamo fatto assunzioni particolari per ricavarla (tornate alla lezione in cui l'abbiamo ottenuta e *riflettete* proprio sull'origine di questa relazione: discende dalla *definizione* di potenziale chimico): è *vera per definizione*, ed è quindi valida per *qualsunque* tipo di soluzione ideale o non ideale che sia.

Secondariamente, siamo passati a discutere il caso delle soluzioni ideali e lo abbiamo fatto in due modi diversi:

1. all'energia libera molare di due componenti *separati* abbiamo aggiunto il termine *entropico configurazionale* che nasce nel momento in cui i due componenti del sistema si mescolano in modo *casuale*, senza che si abbiano alterazioni di tipo *entalpico* dell'energia del sistema: le interazioni tra una qualunque coppia di *molecole a* e *b* sono assunte identiche a quelle tra coppie di *molecole* dello *stessa* componente *a* o *b*
2. Siamo partiti dal modello del gas ideale e abbiamo calcolato direttamente il potenziale chimico di ogni componente, considerando la dipendenza che questi ha dalla pressione parziale del componente medesimo, quando si trovi in miscela. Il ricorso al modello del gas ideale implica *implicitamente* le stesse premesse di cui all'approccio (1): nel gas ideale si assume l'assenza di ogni interazione tra molecole, siano esse della stessa specie o di specie diverse.

Entrambe le vie portano alla stessa espressione:

$$\mu = \underbrace{x_a \mu_a^0 + x_b \mu_b^0}_{\text{contributo dai due componenti separati}} + \overbrace{RT(x_a \log x_a + x_b \log x_b)}^{\text{termine entropico } (-TS) \text{ configurazionale}}$$

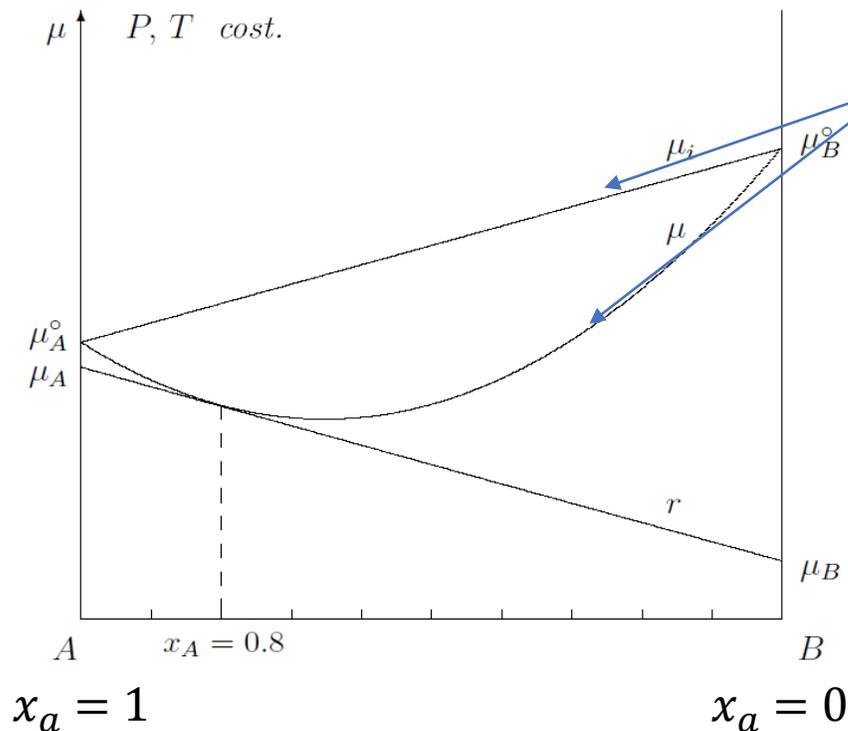
Ecco, questa espressione vale strettamente solo nei casi *ideali*, quindi dobbiamo aspettarci delle variazioni della sua forma quando il requisito di idealità verrà rilassato.

Rimaniamo sul caso ideale. Tracciamo la curva corrispondente all'espressione:

$$\mu = x_a \mu_a^0 + x_b \mu_b^0 + RT(x_a \log x_a + x_b \log x_b)$$

Nel disegno, μ_i rappresenta l'energia libera *iniziale* (prima del mescolamento) dei due componenti *a* e *b* *separati* e nelle loro proporzioni relative x_a e $x_b = 1 - x_a$: $\mu_i = x_a \mu_a^0 + x_b \mu_b^0$

Nel disegno (preso dalle dispense) si usano le lettere maiuscole (*A*, *B*) per i due componenti *a* e *b*.



$$\mu_i = (\mu_a^0 - \mu_b^0)x_a + \mu_b^0$$

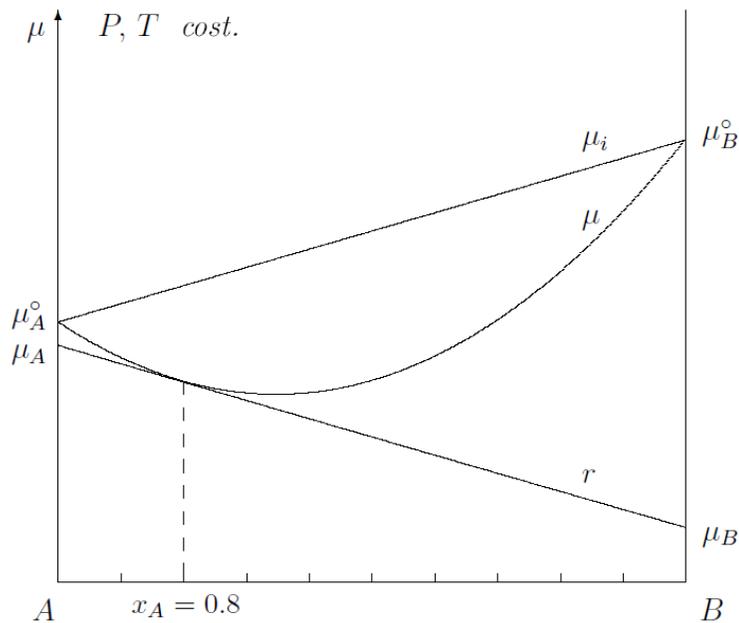
costante per *P*
e *T* costanti

equazione di una retta

Ora, consideriamo il fatto che vale (*non* solo per le soluzioni ideali):

$$\mu = x_a \mu_a + x_b \mu_b = x_a \mu_a + (1 - x_a) \mu_b = (\mu_a - \mu_b)x_a + \mu_b$$

non costante perché dipende da x_a



Fissata una certa composizione x_A a cui corrispondono valori anche *fissati* di potenziale chimico μ_a e μ_b , possiamo considerare la *retta* di equazione

$$r = (\mu_a - \mu_b)x_a + \mu_b \quad \text{con} \quad r(x_A) = \mu(x_A)$$

che ha coefficiente angolare $m = (\mu_a - \mu_b)$ e intercetta μ_b . Questa retta r è **tangente alla curva μ** nel punto di coordinata x_A . Questo lo dimostro sulle dispense, relativamente al caso *ideale*, facendo vedere esplicitamente che la derivata della curva μ , rispetto alla variabile x_a , vale proprio $\mu_a - \mu_b$. Inoltre la retta r passa per definizione per il punto (x_A, μ) e dunque soddisfa ai requisiti per essere la retta *tangente* alla curva, per la composizione x_A .

L'interesse verso la retta tangente sta nel fatto che la sua *intercetta* (quella per $x_a = 0$) vale μ_b : *il potenziale chimico del componente b in soluzione*. All'estremo opposto ($x_a = 1$) il valore di r è μ_a .

In definitiva, i **potenziali chimici dei due componenti a e b, in soluzione con composizione x_A , sono le intercette sui due assi, rispettivamente a $x_a = 1$ e $x_a = 0$, della retta tangente alla curva μ nel punto (x_A, μ) .**

Prendetevi dunque il tempo necessario per comprendere bene il grafico μX (a P e T costanti): è la *chiave* per capire molte cose sul funzionamento delle soluzioni.

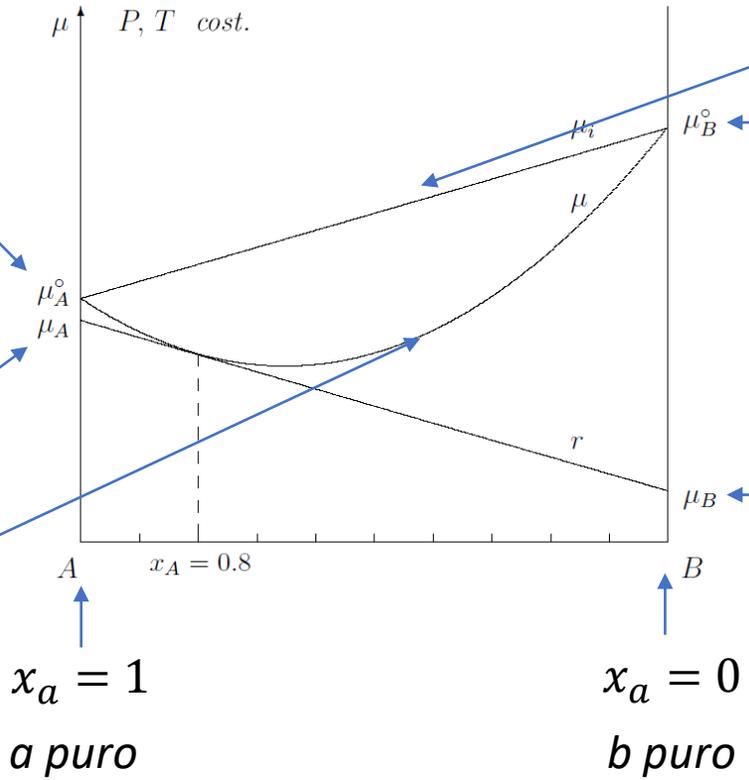
Anatomia di un diagramma μX

Energia libera molare totale dei due componenti *separati* come fossero *immiscibili* (niente termine entropico di mescolamento): retta $\mu_i = x_a \mu_a^0 + x_b \mu_b^0$

potenziale chimico del componente *a*, *puro*

potenziale chimico del componente *a* *nella soluzione* di composizione x_A

Energia libera molare della soluzione
 $\mu = \mu_i + RT(x_a \log x_a + x_b \log x_b)$



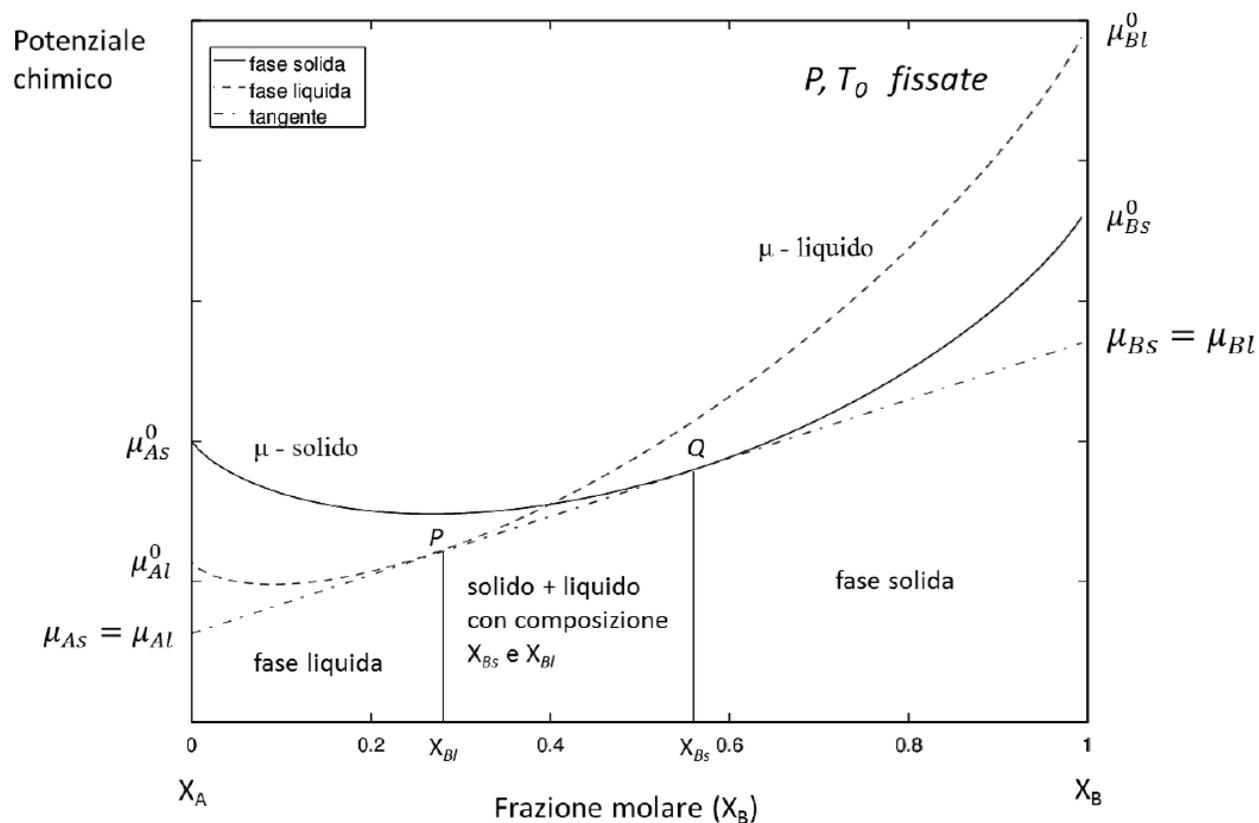
potenziale chimico del componente *b*, *puro*

potenziale chimico del componente *b* *nella soluzione* di composizione x_A

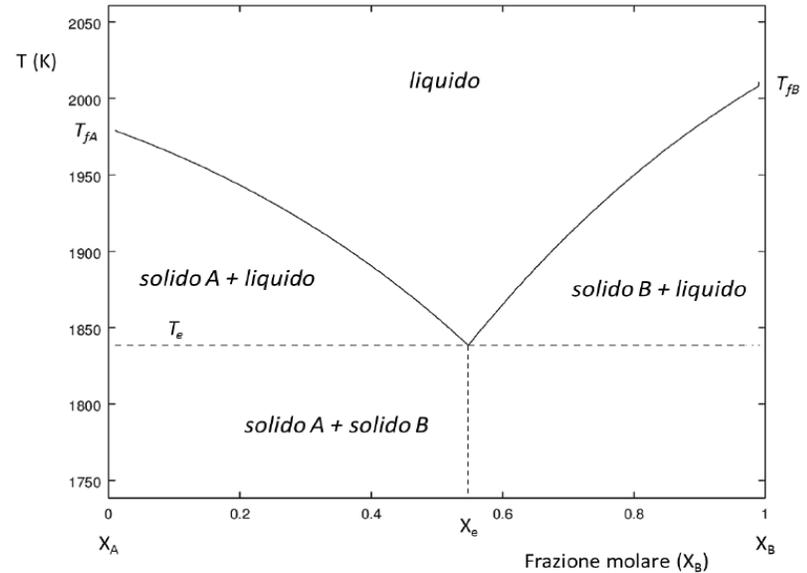
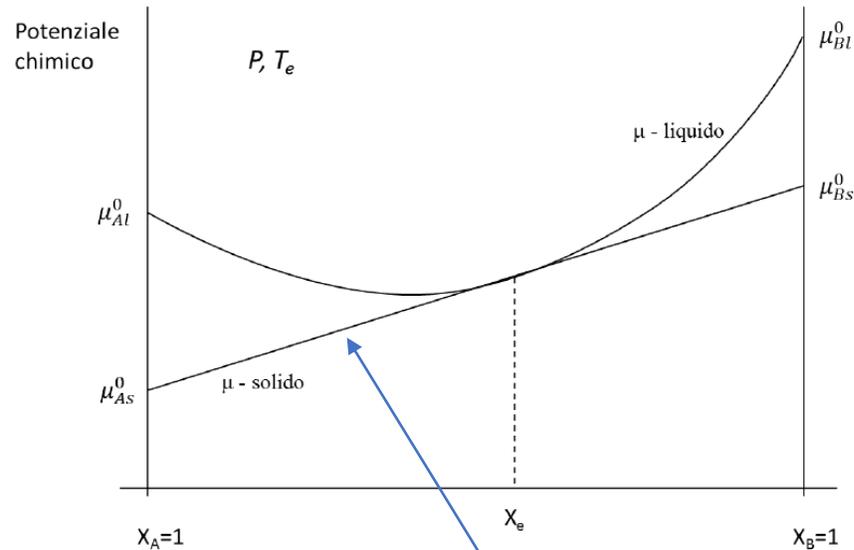
Nelle dispense, questo discorso sulle tangenti e le loro intercette è sfruttato per descrivere gli equilibri tra fasi diverse (si studino le pagine 36-41). Per esempio, negli equilibri solido-liquido che riguardano le soluzioni ideali (che abbiamo già ampiamente trattato), le composizioni delle due fasi (liquida e solida) sono *univocamente determinate graficamente dal metodo della tangente comune alle due curve* (tangente sia alla curva che rappresenta l'energia libera molare del liquido, sia a quella che rappresenta l'energia libera del solido).

Questo perché:

- *esiste un'unica tangente che sia comune a entrambe le curve* (provate a ragionare sul perché esista *una sola* tangente che sia comune a due curve);
- essendo *comune* alle due curve relative alle energie libere delle due fasi, questa tangente presenta intercette *identiche* per il componente *a* nelle due fasi e, analogamente, per il componente *b* nelle due fasi.
- La *coincidenza* delle intercette significa *uguaglianza dei potenziali chimici* nella fase liquida e nella fase solida, sia per il componente *a* sia per il componente *b*, il che non è altro che la *condizione di equilibrio basata sull'uguaglianza dei potenziali chimici* che abbiamo già studiato



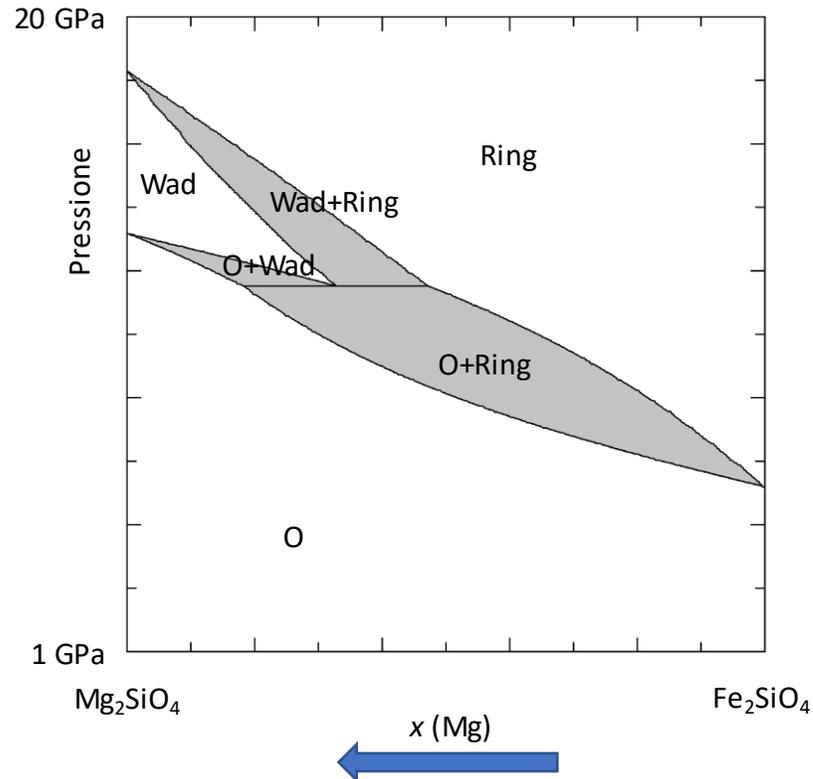
Sempre sulle dispense (pagine 39-41) studiatevi bene anche il caso dei sistemi con *eutettico*.



Notate che la presenza di un eutettico è *inevitabile* in tutti i casi di fusione di un sistema *immiscibile* allo stato solido e miscibile allo stato liquido, a causa delle conformazioni delle curve di energia della fase liquida (la fase liquida prevede un termine entropico di mescolamento che, ad ogni composizione, abbassa l'energia libera) che è invece assente per la fase solida (in quel caso, la *curva* si riduce a una *retta*). Quindi, per una data composizione diversa da quella che identifica i termini puri, esisterà una temperatura per la quale l'energia libera del liquido (più bassa di quella dei termini puri a causa della componente entropica di mescolamento) risulterà *tangente* alla retta che rappresenta l'energia del solido: quella è appunto la *temperatura eutettica*.

Familiarizzate con questi costrutti della retta tangente e provate a immaginare varie situazioni: per esempio, cosa accade nel caso di due fasi che alla fusione portano a due liquidi immiscibili (esistono dei casi del genere, di liquidi non miscibili, nei sistemi magmatici) in equilibrio con una soluzione solida?

Le stesse considerazioni sugli equilibri solido-liquido, e lo stesso modo di ragionare, lo ritrovate negli equilibri tra fasi solide, che sono soluzioni, nel caso di transizioni di fase che avvengono sia al variare della temperatura, sia al variare della pressione.



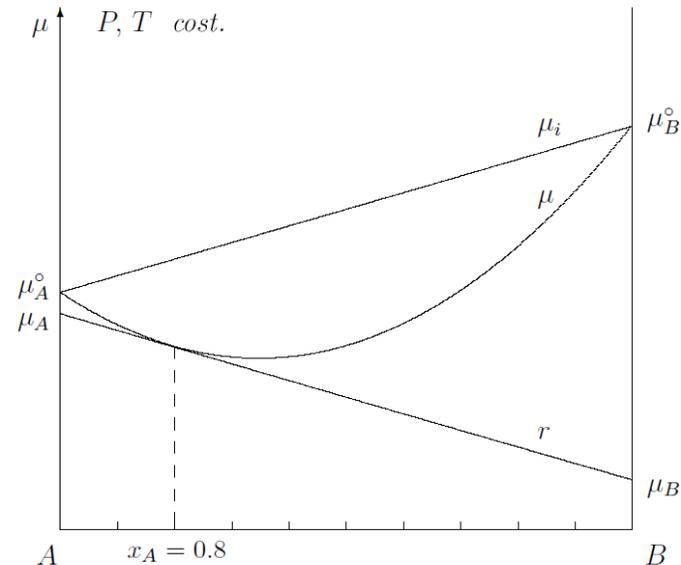
L'esempio a fianco è un diagramma di stato PX e si riferisce ai polimorfi di alta pressione di $(Mg,Fe)_2SiO_4$ (calcolo eseguito con il programma Perplex).

Le zone segnate in grigio sono di *monovarianza* e prevedono l'esistenza di due fasi in equilibrio. A bassa pressione è stabile l'olivina; a pressioni più elevate si ha la formazione di wadselyite, per concentrazioni di Fe relativamente basse, o ringwoodite, per composizioni più ricche in ferro; a più alta pressione ancora è stabile la sola ringwoodite.

Il comportamento delle varie fasi solide, che sono soluzioni, segue le stesse regole viste per l'equilibrio solido-liquido nell'olivina.

Le transizioni tra queste fasi determinano le *discontinuità sismiche* che si osservano nel *mantello*, a livello di quella che si chiama **zona di transizione** tra *mantello superiore* e *mantello inferiore*.

Un aspetto interessante di tipo generale, che viene fuori dal costrutto della tangente, riguarda la stessa definizione di potenziale chimico di un componente in una soluzione. In effetti, abbiamo identificato il *potenziale chimico* del componente come l'*intercetta di una retta tangente alla curva μ* in un punto di data composizione.



Cosa vi ricorda questo discorso sulle rette tangenti a una curva e le relative intercette?

Se non vi ricordasse nulla, tornate alla lezione in cui abbiamo parlato di trasformate di Legendre...

In questo caso, la funzione di cui vogliamo fare la trasformata di Legendre, è quella dell'energia libera molare μ che dipende dalla variabile compositiva x_a (oltre che dalla temperatura e pressione, che però qui consideriamo costanti).

Se ricordate (e se non ricordate, tornate alla lezione sulle trasformate di Legendre), avevamo:

$$q(m) = f(x) - mx = f(x) - \frac{df(x)}{dx} x$$

e questo definiva la trasformata di Legendre (q) della funzione f ; q è l'intercetta della retta tangente alla curva f nel punto x .

Declinato nella situazione attuale, il potenziale chimico è l'intercetta della retta tangente alla curva μ nel punto di coordinata x_A ; possiamo allora scrivere:

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_b = \mu - \left(\frac{\partial \mu}{\partial x_a} \right)_A x_a \\ \mu_a = \mu - \left(\frac{\partial \mu}{\partial x_b} \right)_A x_b \end{array} \right.$$

Questa definizione di potenziale chimico non dipende dall'assunto di *idealità* della soluzione. Nel caso *ideale* avevamo (vedere lezioni precedenti):

$$\mu_b = \mu_b^0 + RT \log x_b$$

La nuova definizione non dipende da alcun assunto fatto per esprimere μ

Ricapitolando: in generale abbiamo:

$$\mu = x_a\mu_a + x_b\mu_b = x_a\mu_a + (1 - x_a)\mu_b = (\mu_a - \mu_b)x_a + \mu_b$$

che è l'espressione per l'energia libera della soluzione, in funzione dei potenziali chimici dei singoli componenti; espressione *vera* in qualunque caso, e che quindi comprende anche le situazioni (comuni) di *non idealità*.

D'altra parte, facendoci guidare dalle considerazioni sulle trasformate di Legendre della curva μ , abbiamo (ri)definito i potenziali chimici come:

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_a = \mu - \left(\frac{\partial \mu}{\partial x_b} \right) x_b \\ \mu_b = \mu - \left(\frac{\partial \mu}{\partial x_a} \right) x_a \end{array} \right.$$

Si tratta di definizioni del tutto generali che prescindono dall'idealità delle soluzioni.

Ci resta da dimostrare un aspetto... Abbiamo detto che la retta $r = (\mu_a - \mu_b)x_a + \mu_b$

è tangente alla curva μ nel punto di composizione considerata; questo è dimostrato sulle dispense nel caso delle soluzioni ideali, ed è un punto importante perché è quello che ci ha consentito di arrivare a definire i potenziali chimici dei due componenti come:

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_a = \mu - \left(\frac{\partial \mu}{\partial x_b} \right) x_b \\ \mu_b = \mu - \left(\frac{\partial \mu}{\partial x_a} \right) x_a \end{array} \right.$$

Rimarco il fatto che $\mu_a - \mu_b$ sia proprio la derivata della curva μ , nel punto di composizione assegnata, è dimostrato (sulle dispense) con riferimento al caso ideale.

Ma se passassimo a un caso *non* ideale, nel quale entrino altri contributi (per esempio entalpici) nell'espressione dell'energia libera di soluzione, che cambino l'andamento della curva μ e, di conseguenza, i coefficienti angolari delle rette a questa tangenti, possiamo ancora definire i potenziali chimici nello stesso modo? In altre parole, $\mu_a - \mu_b$ è ancora la derivata della curva μ ?

Inoltre, queste espressioni per i potenziali chimici dei componenti, come si conciliano con quelle date in precedenza (termodinamica_15, slide 6)?? Sono espressioni equivalenti? Sperabilmente sì... ma lo dobbiamo dimostrare...

Ritornando brevemente alla lezione 15. Avevamo la nostra energia libera $G(T, P, n_a, n_b)$

A pressione e temperatura costante, sappiamo che possiamo scriverne il differenziale come

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial n_a} \right)_{T, P, n_b} dn_a + \left(\frac{\partial G}{\partial n_b} \right)_{T, P, n_a} dn_b$$

I potenziali chimici dei due componenti erano stati definiti a questo punto, come

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_a = \left(\frac{\partial G}{\partial n_a} \right)_{T, P, n_b} \\ \mu_b = \left(\frac{\partial G}{\partial n_b} \right)_{T, P, n_a} \end{array} \right.$$

da cui si ha: $dG = \mu_a dn_a + \mu_b dn_b$. Se $n = n_a + n_b$ è il numero di moli totali e *costanti* nel sistema (per esempio, la somma delle moli di magnesio e di ferro, nell'olivina, è costante: quello che cambia nel corso del processo di fusione è il loro rapporto nelle due fasi solida e liquida, ma la loro somma resta pari a 2 per una mole di $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$), allora

$$dG = dn\mu = \mathbf{n}d\boldsymbol{\mu} = \mu_a dn_a + \mu_b dn_b = \mu_a dx_a + \mu_b dx_b = \mathbf{n}(\boldsymbol{\mu} d\mathbf{x}) \rightarrow d\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu} d\mathbf{x}$$

Ma poiché $x_b = 1 - x_a$, deve valere $dx_b = -dx_a$ e quindi:

$$d\mu = \mu_a dx_a + \mu_b dx_b = \mu_a dx_a - \mu_b dx_a = (\mu_a - \mu_b) dx_a$$



$$\frac{d\mu}{dx_a} = \mu_a - \mu_b$$

Questo dimostra che la derivata della funzione μ rispetto a x_a coincide con il *coefficiente angolare* della retta di equazione $r = (\mu_a - \mu_b)x_a + \mu_b$, e quindi la stessa retta è proprio la tangente alla curva μ nel punto di data composizione. Notate che in questa dimostrazione *non* abbiamo fatto uso dell'espressione di μ valida per i sistemi ideali (quindi vale anche per i casi *non* ideali)

Usando questo risultato, otteniamo anche che:

$$\mu = x_a \mu_a + x_b \mu_b = (\mu_a - \mu_b)x_a + \mu_b \rightarrow \mu_b = \mu - (\mu_a - \mu_b)x_a = \mu - \frac{d\mu}{dx_a} x_a$$

che coincide con la nuova definizione di potenziale chimico che abbiamo scritto a partire dalla slide 10 di questa lezione.

Ripetete la stessa dimostrazione per ricavare anche μ_a

Siamo perciò partiti dalla definizione della lezione 15, $\mu_b = \left(\frac{\partial G}{\partial n_b} \right)_{n_a}$ per arrivare, attraverso soli passaggi matematici,

alla nuova definizione del potenziale chimico del componente b , il che dimostra l'equivalenza delle due definizioni.

Con queste *armi* siamo pronti ad affrontare i casi di non idealità e vedere quale forma esplicita assuma il potenziale chimico nei casi non ideali, che sia diversa da quella ideale per cui valeva:

$$\mu_a = \mu_a^0 + RT \log x_a$$

Aggiungo che quanto fatto si estende molto facilmente al caso di un numero arbitrario (N) di componenti di un sistema:

$$\mu = \sum_{i=1}^N x_i \mu_i \quad \longrightarrow \quad \forall i, \quad \mu_i = \mu - \sum_{j \neq i}^N \left(\frac{\partial \mu}{\partial x_j} \right)_{x_{k \neq j}} x_j \quad \text{dove} \quad \sum_{i=1}^N x_i = 1$$

Come esercizio (non *facilissimo*) provare a dimostrarlo nel caso di tre componenti.