

Nella lezione scorsa abbiamo definito i potenziali chimici delle componenti di una soluzione binaria, attraverso l'espressione generale:

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

dove μ è l'energia libera molare della soluzione: $\mu = x_a \mu_a + x_b \mu_b$

Da questa definizione possiamo facilmente ricavare l'espressione dei potenziali chimici per una soluzione *ideale*, per la quale sappiamo che:

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

dove μ_a^0 e μ_b^0 sono le energie libere delle fasi corrispondenti ai componenti *puri*, alla pressione e temperatura considerata (quindi, riferendosi a componenti puri, dipendono da P e T ma non da x).

Data questa forma di μ :

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

↓ $x_b = 1 - x_a$

$$\frac{d\mu}{dx_a} = \mu_a^0 - \mu_b^0 + RT \left(\log x_a + x_a \frac{1}{x_a} - \log x_b - x_b \frac{1}{x_b} \right) = \mu_a^0 - \mu_b^0 + RT \log x_a - RT \log x_b$$

↓
fate esplicitamente tutti i passaggi per ottenere il risultato finale. Tenete conto che $x_a + x_b = 1$

$$\mu_b = \underbrace{x_a \mu_a^0 + x_b \mu_b^0 + RT(x_a \log x_a + x_b \log x_b)}_{\mu} - \underbrace{x_a (\mu_a^0 - \mu_b^0 + RT \log x_a - RT \log x_b)}_{-(d\mu/dx_a)x_a} = \mu_b^0 + RT \log x_b$$

che è proprio quanto ci attendiamo (stessa espressione già scritta in precedenza, lezione 17, slide 3, a cui si rimanda per un *ripasso*). Ovviamente, un'espressione analoga vale anche per il potenziale chimico del componente a .

Adesso passiamo a considerare i casi di **soluzioni non ideali**.

Possiamo immaginare che il mescolamento di due componenti diverse all'interno di una stessa struttura crei delle *distorsioni* più o meno grandi, in dipendenza di quelle che sono le dimensioni e la carica dei cationi coinvolti (discorso che avete già sentito sulla geochimica degli elementi in traccia). In alcuni casi, queste differenze di caratteristiche tra ioni diversi sono minime (come per esempio vale per la coppia Mg^{2+}/Fe^{2+} che dà facilmente soluzioni solide non troppo lontane dal comportamento ideale (il caso classico è l'olivina). In altri casi le differenze sono molto più marcate: per esempio, il calcio non entra nella struttura degli ortopirosseni (se non in misura molto limitata) e entra poco nelle pigeoniti la cui struttura è *dominata* dai cationi Mg e Fe.

Le distorsioni strutturali implicano un aumento dell'energia del sistema e, in generale, possono essere descritte da un ΔH_{mix} (la variazione di entalpia dovuta al mescolamento) diverso da zero (si ricordi che nel caso ideale avevamo assunto $\Delta H_{mix} = 0$). Nella maggior parte dei casi ΔH_{mix} è positivo: il mescolamento è un processo *endotermico*; in qualche caso può essere *esotermico* (ΔH_{mix} minore di zero): se provate a miscelare acido solforico concentrato e acqua, vi rendete conto di cosa sia un mescolamento esotermico...

Esiste una varietà di modi per modellizzare il comportamento non ideale: si tratta in sostanza di scrivere delle espressioni appropriate per ΔH_{mix} , di natura più o meno *empirica*, la cui *forma* e *parametrizzazione* sono fatte in modo tale da riprodurre i comportamenti osservati delle soluzioni solide (per esempio gli *smescolamenti* o il comportamento alla fusione).

Il modo più semplice per trattare il problema anche dal punto di vista didattico è quello di fare riferimento a un modello specifico di ΔH_{mix} .

Potremmo pensare a un modello *quadratico*, in cui l'entalpia di mescolamento cambi in modo *quadratico* con la frazione molare di uno dei componenti; in sostanza un modello del tipo:

$$\Delta H_{mix} = V + Wx_a + Zx_a^2$$

dove V , W e Z sono dei parametri numerici. Possiamo cercare di imporre dei vincoli sui parametri V , W e Z in modo tale che il modello abbia un qualche *senso fisico*: per esempio, se $x_a = 0$, vuol dire che il nostro sistema è costituito da b puro; in tal caso avremmo $\Delta H_{mix} = V$... ma se abbiamo una fase costituita da b soltanto, vuol dire che *non c'è soluzione solida* con a , e quindi il ΔH_{mix} dovrebbe essere zero; ciò a propria volta implica $V=0$. Quindi il nostro modello quadratico diventa:

$$\Delta H_{mix} = Wx_a + Zx_a^2 = x_a(W + Zx_a)$$

Analogamente, ΔH_{mix} dovrebbe essere nullo se $x_a = 1$: questo è il caso di a puro e, anche qui, non c'è soluzione solida:

$$\Delta H_{mix} = 0 = 1(W + Z) = W + Z \rightarrow Z = -W$$

In definitiva:

$$\Delta H_{mix} = x_a(W - Wx_a) = Wx_a \underbrace{(1 - x_a)}_{x_b} = Wx_ax_b$$

Dunque, Il modello quadratico porta *necessariamente* a una forma relativamente semplice del tipo:

$$\Delta H_{mix} = W x_a x_b$$

caratterizzato da un solo parametro costante (W , detto parametro di *Margules*; più avanti vedremo una *leggera* modifica al modello, pur rimanendo nel caso quadratico, che fa dipendere W da T e da P), che deriva di *necessità* dall'imposizione dei due vincoli (ragionevoli, anzi... *dovuti*)

$$\Delta H_{mix}(x_a) = W x_a (1 - x_a) \leftarrow \begin{cases} \Delta H_{mix}(0) = 0 \\ \Delta H_{mix}(1) = 0 \end{cases}$$

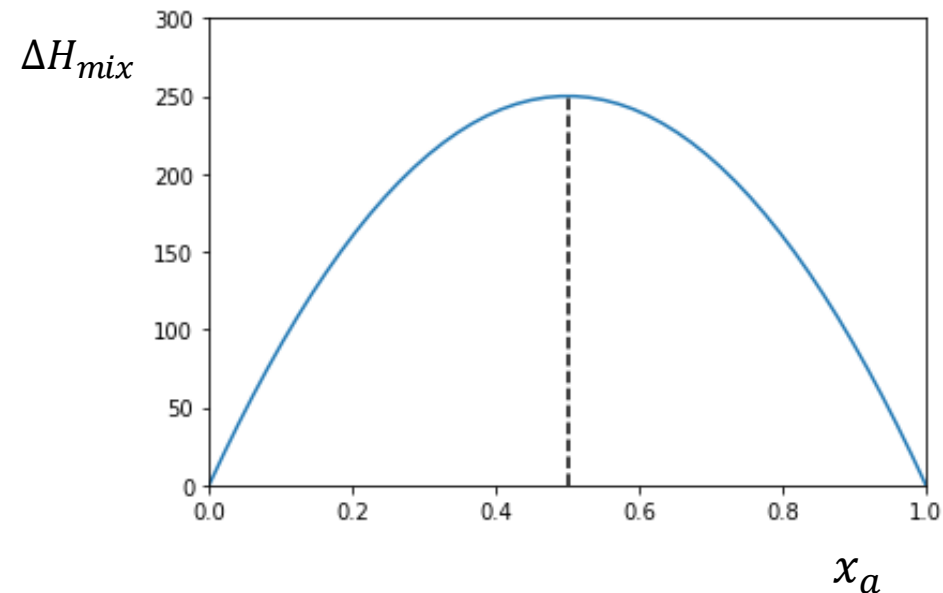
Perciò, se vedete un modello quadratico di forma diversa (per esempio $\Delta H_{mix} = W x_a x_b + W' x_a$) potete star sicuri che questi non soddisfa i vincoli di cui sopra (infatti in questo caso $\Delta H_{mix} = W'$, per $x_a = 1$) e andrebbe usato con *cautela*, e certamente solo in un *intervallo limitato di frazioni molari* per i quali è stato molto probabilmente *calibrato*.

Un modello simile si chiama ***simmetrico*** (e *regolare*).

A matematica avete affrontato lo studio di funzioni... quindi *siete perfettamente in grado* di determinare l'andamento di ΔH_{mix} con x_a (assumete $W > 0$, come di solito è). Per esempio, la funzione $\Delta H_{mix}(x_a)$ ha un massimo... come lo trovate?

Ed ecco qui il grafico di ΔH_{mix} a cui siete pervenuti con il vostro studio di funzione... Qui ho ipotizzato un valore di W pari a 1000 J/mole (l'ordine di grandezza che si ritrova nel caso di molte soluzioni solide reali). Si tratta di una parabola con concavità rivolta verso il basso, che presenta il massimo per $x_a = 0.5$.

La curva è perfettamente simmetrica rispetto al punto di massimo, e questa è la ragione del nome data al modello.

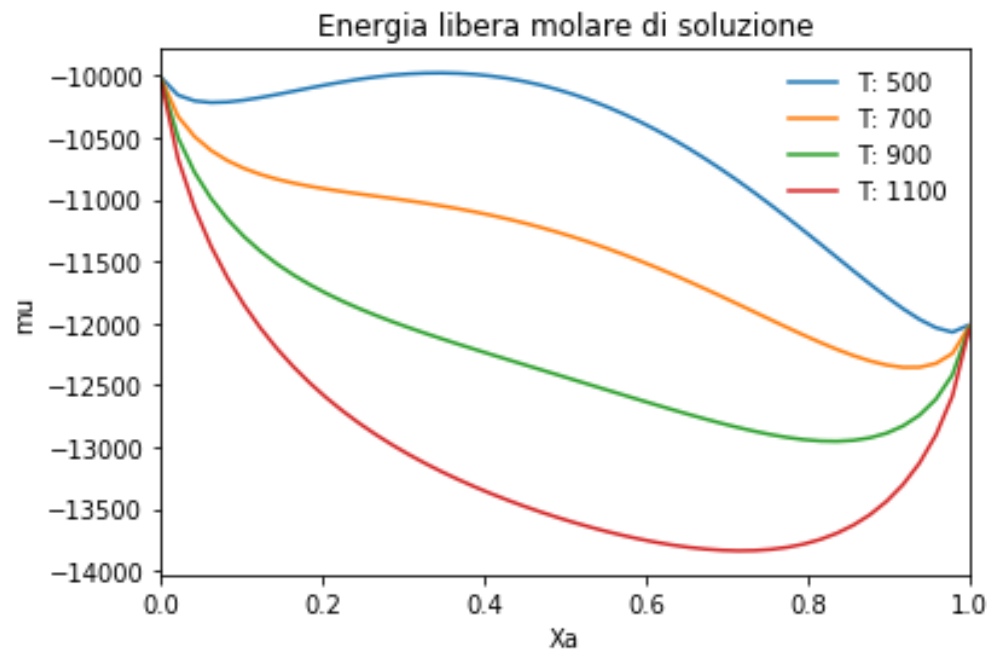


Data una forma al modello per ΔH_{mix} , *aggiungiamola* all'energia libera della soluzione ideale:

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

La forma che assume μ al variare di x_a dipende dalla competizione dei due termini *entropico* ed *entalpico*: il termine entropico tende a stabilizzare la soluzione solida, e ha un minimo relativo proprio in corrispondenza di $x_a = 0.5$, mentre il termine entalpico tende a destabilizzarla (infatti aumenta l'energia libera) e ha un massimo relativo proprio in corrispondenza del minimo del termine entropico... Il termine entropico (negativo) è moltiplicato per T , quindi assume maggiore importanza ad alte temperature, mentre alle basse è il termine entalpico che assume predominanza.

Questa è una tipica forma risultante per l'energia libera molare μ , ottenuta per un modello regolare e simmetrico di soluzione solida non ideale: a basse temperature vediamo che μ tende ad aumentare al variare di x_a , fino a raggiungere un massimo, per poi tornare a scendere. Ad alte temperature, μ presenta solo un minimo, perché il termine entropico domina l'andamento di μ per tutto l'intervallo compositivo.



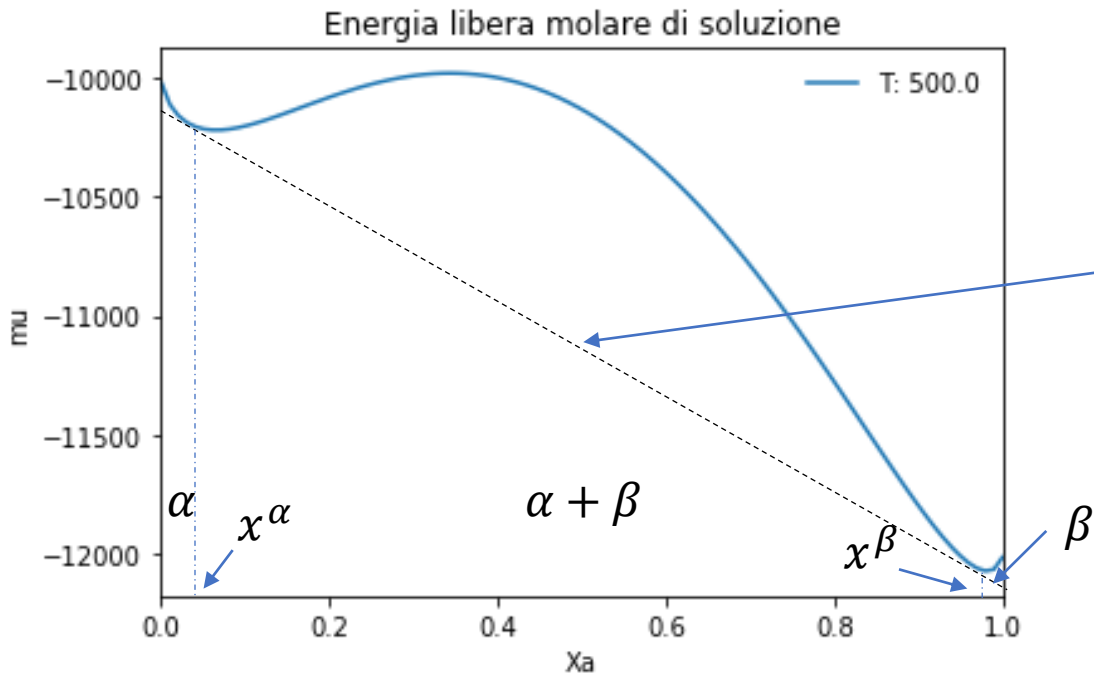
Alle basse temperature, quali potranno essere le conseguenze di un andamento simile della curva μ ?

Provate a rispondere prima di passare alla slide successiva... (avete tutti gli strumenti per rispondere, se avete studiato e compreso le lezioni precedenti...)

E' anche interessante notare il fatto che, seppur alle basse temperature μ presenti un massimo nella regione centrale del diagramma, agli estremi compositivi (x_a vicino a zero, oppure 1) si hanno sempre dei minimi.

Per capire il perché di questo comportamento agli estremi compositivi, si possono fare la derivate del termine entropico e del termine ΔH_{mix} rispetto a x_a , e poi calcolarne il limite per x_a tendente a zero (oppure 1): si scopre che, per quelle composizioni *estremali*, il termine entropico *diminuisce* (cioè *va verso valori negativi*), *molto più rapidamente* di quanto il termine entalpico *vada a valori positivi*... Provate voi stessi a fare il calcolo.

Ora, isoliamo la curva a T=500 K:



Il discorso segue esattamente la stessa linea di ragionamento già vista per gli equilibri solido-liquido: la *retta tratteggiata* in figura rappresenta la tangente *simultanea* a due punti della curva μ . Per ogni composizione compresa tra x^α e x^β (composizioni individuate dai due punti di tangenza della retta tratteggiata) è più *conveniente* per il sistema *smescolarsi* in due fasi α e β di *composizioni fisse*, rispettivamente x^α e x^β , piuttosto che formare un'unica soluzione solida che ha una energia libera più alta. Per composizioni a sinistra di x^α o a destra di x^β , si ha invece un'unica soluzione.

Ricordiamo che le intercette (sui due assi delle ordinate) della retta tangente, rappresentano i potenziali chimici dei due componenti a e b del sistema. Essendo la retta simultaneamente tangente alla curva nei due punti indicati, si avrà allora che

$$\begin{cases} \mu_a^\alpha(x^\alpha) = \mu_a^\beta(x^\beta) \\ \mu_b^\alpha(x^\alpha) = \mu_b^\beta(x^\beta) \end{cases}$$

che è la ormai ben nota condizione di equilibrio...

Il discorso è anche affrontato nelle dispense nella sezione 3.1.3 (pagine 42-45) che siete invitati a studiare.

Tornando alla nostra soluzione *regolare*, calcoliamo il potenziale chimico dei due componenti a partire dalla forma analitica della funzione μ . Sappiamo che

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_a = \mu - \left(\frac{\partial \mu}{\partial x_b} \right) x_b \\ \mu_b = \mu - \left(\frac{\partial \mu}{\partial x_a} \right) x_a \end{array} \right. \quad \text{e che} \quad \mu = \underbrace{x_a \mu_a^0 + x_b \mu_b^0}_{\text{energia libera dei componenti separati}} + \underbrace{RT(x_a \log x_a + x_b \log x_b)}_{\text{entropia di mescolamento (ideale)}} + \underbrace{W x_a x_b}_{\text{entalpia di mescolamento}}$$

Rispetto al caso ideale, il contributo *nuovo* al potenziale chimico che dobbiamo valutare è quello che proviene dal termine $\mu^W = W x_a x_b$. Derivando questo termine rispetto a x_b , otteniamo:

$$\frac{d}{dx_b} W(1 - x_b)x_b = W(1 - 2x_b) = W(1 - x_b - x_b) = Wx_a - Wx_b$$

$1 - x_b = x_a$

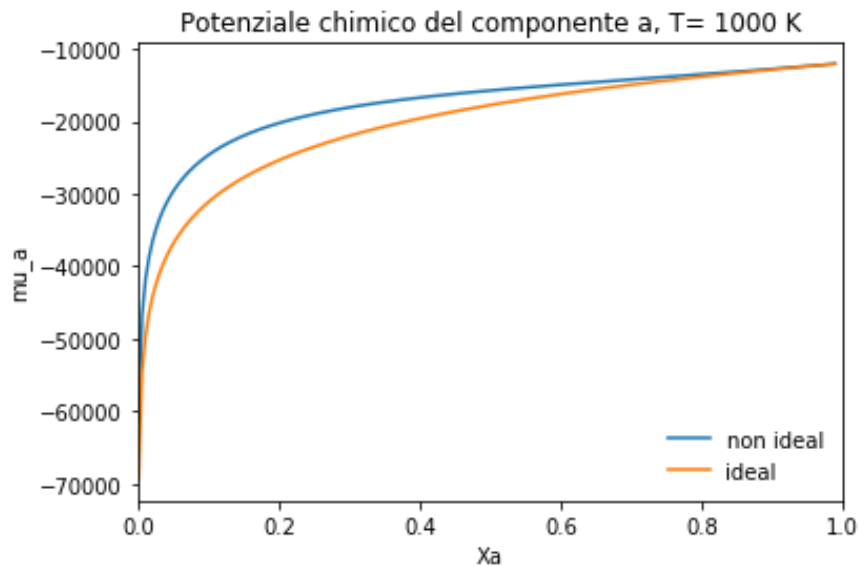
da cui: $\mu_a^W = \underbrace{Wx_a x_b}_{\mu^W} - \underbrace{Wx_a x_b + Wx_b^2}_{-(d\mu^W/dx_b)x_b} = Wx_b^2$

Il contributo μ_a^W ottenuto andrà sommato a quello proveniente dal modello ideale, per cui in definitiva si avrà:

$$\mu_a = \mu_a^0 + RT \log x_a + W(1 - x_a)^2$$

Se provate a ripetere lo stesso calcolo per il componente b , il risultato (abbastanza scontato, data la simmetria del modello), sarà:

$$\mu_b = \mu_b^0 + RT \log x_b + W(1 - x_b)^2$$



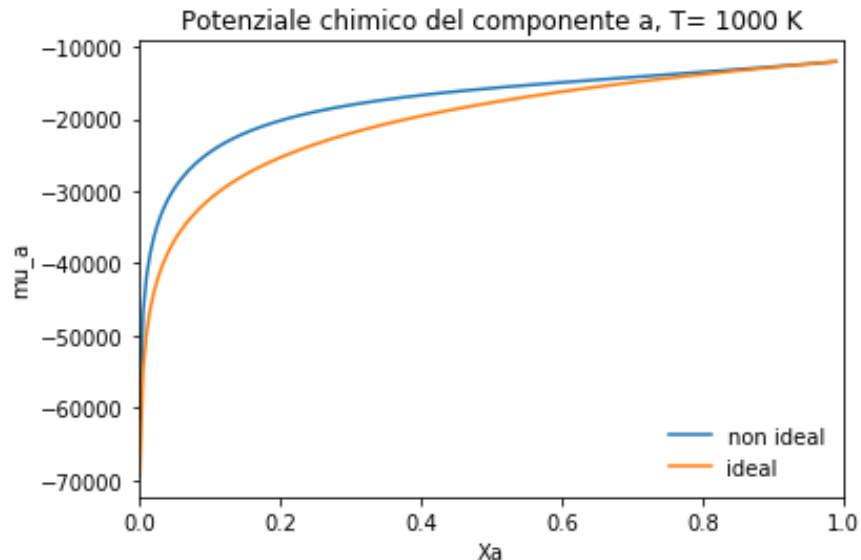
La figura a sinistra illustra l'andamento di μ_a , con parametri $\mu_a^0 = -12000$ J/mole, e $W=8000$ J/mole, a $T=1000$ K. La curva in arancione si riferisce al caso ideale, mentre quella in azzurro al caso non ideale.

Notate come al tendere di x_a a zero, il potenziale chimico raggiunga valori molti bassi: per effetto del termine logaritmico,

$$\lim_{x_a \rightarrow 0} \mu_a = -\infty$$

Questo fatto fa sì che in una qualunque fase minerale potranno sempre trovarsi *tracce* di elementi anche altamente incompatibili con quella fase (purché ovviamente presenti anche nell'ambiente circostante): esiste sempre una soglia di concentrazione di quell'elemento al di sotto della quale il potenziale sia più basso di quello dello stesso elemento in altre fasi, dell'intorno, che siano maggiormente compatibili. Ricordate sempre che un elemento migra da zone dove ha il potenziale chimico maggiore, verso quelle con potenziale minore. Questa, molto in sintesi, è la base termodinamica dei partizionamenti degli *elementi in traccia* che avete considerato con il prof. Coppola.

Notate che il μ_a della soluzione non ideale tende a quello previsto per la soluzione ideale per x_a tendenti a 1; ciò è dovuto al termine $W(1 - x_a)^2$ che va a zero per quei valori alti di x_a .



Dove si osservano le maggiori differenze tra i due modelli (ideale e non ideale) è nella regione con x_a minore di 0.5. Il potenziale chimico in quel caso è significativamente maggiore di quello del caso ideale. Il termine entalpico, che aumenta l'energia libera della soluzione tende a respingere l'ingresso del componente a in una soluzione la cui struttura sia dominata dal componente b . Questo si esplica appunto attraverso un aumento del potenziale chimico di a rispetto al caso ideale e, ancora una volta, l'aumento del potenziale si oppone all'ulteriore ingresso, nella struttura, del componente proveniente dall'ambiente esterno.

Come abbiamo più volte visto, il potenziale chimico nel caso ideale ha la forma

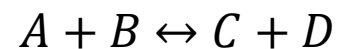
$$\mu_a = \mu_a^0 + RT \log x_a$$

nel caso non ideale la forma prevede un termine in più:

$$\mu_a = \mu_a^0 + RT \log x_a + W(1 - x_a)^2$$

ma quest'ultima forma dipende strettamente dallo specifico modello di non idealità che si sia assunto (potremmo per esempio usare un modello non quadratico, asimmetrico, o altro ancora... perché meglio descrive le nostre soluzioni reali). Se cambiamo modello, cambia ovviamente anche quella formula. Ancor più importante è il fatto che molto spesso non si ha nemmeno un modello di soluzione da proporre da cui possa discendere una formula ben definita per il potenziale, ma si vorrebbe comunque avere uno strumento formale e teorico e un *linguaggio appropriato* per discutere di equilibri nei nostri sistemi geochimici, incorporando in modo più o meno *empirico* gli effetti della non idealità, ma mantenendo comunque una base termodinamica che faccia da solida guida al discorso.

Per esempio, con il prof. Coppola avete parlato diffusamente di equilibri in fase acquosa. Noi stessi abbiamo parlato di reazioni e di costanti di equilibrio di reazioni. Sappiamo adesso da dove *proviene* una costante di equilibrio: se abbiamo la reazione



dove *A*, *B*, *C* e *D* sono fasi minerali, o ioni disciolti in acqua in equilibrio con un corpo di fondo, o altro ancora, sappiamo che...

... l'equilibrio si ha quando l'energia libera dei prodotti uguaglia quella dei reagenti. In una reazione di scambio di due componenti a e b tra due fasi α e β (lo abbiamo già visto), nel caso ideale abbiamo:

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_a^\alpha(x^\alpha) = \mu_a^\beta(x^\beta) \\ \mu_b^\alpha(x^\alpha) = \mu_b^\beta(x^\beta) \end{array} \right.$$

vero anche nei casi non ideali

→
modello ideale

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_a^{0\alpha} + RT \log x_a^\alpha = \mu_a^{0\beta} + RT \log x_a^\beta \\ \mu_b^{0\alpha} + RT \log x_b^\alpha = \mu_b^{0\beta} + RT \log x_b^\beta \end{array} \right.$$

vero solo nei casi ideali



$$\log \frac{x_a^\beta x_b^\alpha}{x_a^\alpha x_b^\beta} = -\frac{(\mu_a^{0\beta} + \mu_b^{0\alpha}) - (\mu_a^{0\alpha} + \mu_b^{0\beta})}{RT} = -\frac{\Delta\mu_r^0}{RT}$$

sottraete la seconda equazione dalla prima

$$\left\{ \begin{array}{l} \log \frac{x_a^\beta}{x_a^\alpha} = -\frac{\mu_a^{0\beta} - \mu_a^{0\alpha}}{RT} \\ \log \frac{x_b^\beta}{x_b^\alpha} = -\frac{\mu_b^{0\beta} - \mu_b^{0\alpha}}{RT} \end{array} \right.$$

dove abbiamo posto
$$\Delta\mu_r^0 = (\mu_a^{0\beta} + \mu_b^{0\alpha}) - (\mu_a^{0\alpha} + \mu_b^{0\beta})$$

$\Delta\mu_r^0$ è la differenza tra l'energia libera dei *prodotti* e quella dei *reagenti* (quando tutte le fasi coinvolte siano allo stato *puro*).

La costante di equilibrio della reazione è:
$$K = \frac{x_a^\beta x_b^\alpha}{x_a^\alpha x_b^\beta} \quad \longrightarrow \quad \log K = -\frac{\Delta\mu_r^0}{RT}$$

La costante di equilibrio ha un valore ben determinato a ogni temperatura e pressione, e dipende dalle energie libere delle fasi pure (*pure*, quindi non soluzioni solide e perciò libere da problemi di non idealità).

Il problema della *non* idealità è proprio nella relazione tra K e $-\frac{\Delta\mu_r^0}{RT}$, con K che mette in gioco le frazioni molari delle componenti.

Se usate il modello quadratico di **soluzione non ideale** arrivate a una conclusione *diversa* con, in particolare, ***una diversa relazione funzionale tra K , i potenziali chimici dei componenti puri e W*** ...

Qual è il metodo escogitato dai chimico-fisici per risolvere il problema? Lo scopriremo nella prossima lezione...