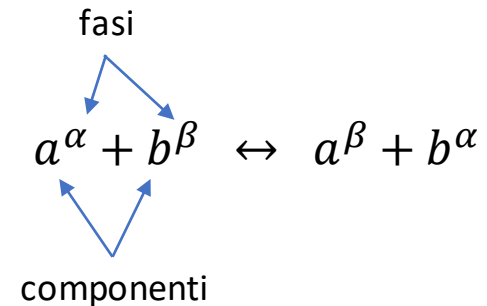


Il problema lasciato in sospeso alla lezione scorsa era quello di affrontare il discorso sugli equilibri, e sulle costanti di equilibrio, in modo generale così che fosse applicabile esattamente con la stessa forma e con lo stesso linguaggio, sia nel caso dei sistemi ideali, sia nel caso dei sistemi non ideali (*qualunque* sia il modello di non idealità che si voglia implementare). In particolare, la costante di equilibrio di una qualunque reazione (per esempio, una reazione di scambio tra fasi diverse di componenti in soluzione solida) è definita su base termodinamica e ha un valore che dipende unicamente dalle energie libere dei componenti puri.

Nel caso ideale abbiamo visto che:

$$K = \frac{x_a^\beta x_b^\alpha}{x_a^\alpha x_b^\beta} \quad \text{e} \quad \log K = -\frac{\Delta\mu_r^0}{RT}$$

dove $\Delta\mu_r^0$ è la variazione di energia libera associata alla reazione



Nel caso non ideale non è possibile arrivare a una relazione semplice e generale tra il logaritmo di K e $\Delta\mu_r^0$, cosa che invece vorremmo poter fare...

... Per arrivare a questo risultato ci si è inventati il concetto di **attività**

Nel caso del modello quadratico, scriveremo (**per definizione**):

$$\mu_a = \mu_a^0 + RT \log x_a + W(1 - x_a)^2 := \mu_a^0 + RT \log a_a \rightarrow \log a_a = \log \left(x_a e^{Wx_b^2/RT} \right)$$

(1 - x_a)² = x_b²

Se non chiaro il passaggio, vedere la slide successiva

il simbolo := indica *definizione*

... e

$$K = \frac{a_a^\beta a_b^\alpha}{a_a^\alpha a_b^\beta} = e^{-\Delta\mu_r^0/RT}$$

diventa la *vera* costante di equilibrio termodinamica

coefficiente di attività

$$a_a = x_a e^{Wx_b^2/RT} = x_a \gamma_a$$

attività del componente a

Mini digressione (ripasso sui logaritmi).

Nella slide precedente, siamo passati da $RT \log x_a + W(1 - x_a)^2$ a $RT \log(x_a e^{Wx_b^2/RT})$

a parte la sostituzione $x_b = (1 - x_a)$, si sfruttano le proprietà dei logaritmi...

$$\log_e e^y = y \log_e e = y \quad \text{e quindi} \quad \log(e^{Wx_b^2/RT}) = \frac{Wx_b^2}{RT}$$

D'altra parte, $\log x + \log y = \log xy$ e quindi:

$$RT \log(x_a e^{Wx_b^2/RT}) = RT \log x_a + RT \log e^{Wx_b^2/RT} = RT \log x_a + RT \frac{Wx_b^2}{RT} = RT \log x_a + Wx_b^2$$

L'equazione

$$K = \frac{a_a^\beta a_b^\alpha}{a_a^\alpha a_b^\beta} = e^{-\Delta\mu_r^0/RT}$$

è **vera** sempre, indipendentemente dalla natura della soluzione, ideale o meno che sia. La relazione deriva dalla termodinamica in modo *esatto*, ma trasferisce nei coefficienti di attività quella che è la nostra *ignoranza* sulla natura della soluzione. A loro volta, i coefficienti di attività legano l'attività alla frazione molare. I coefficienti di attività sono determinabili solo dato un modello di soluzione, oppure attraverso delle misure sperimentali (sempre piuttosto difficili e non fattibili se non in casi particolari).

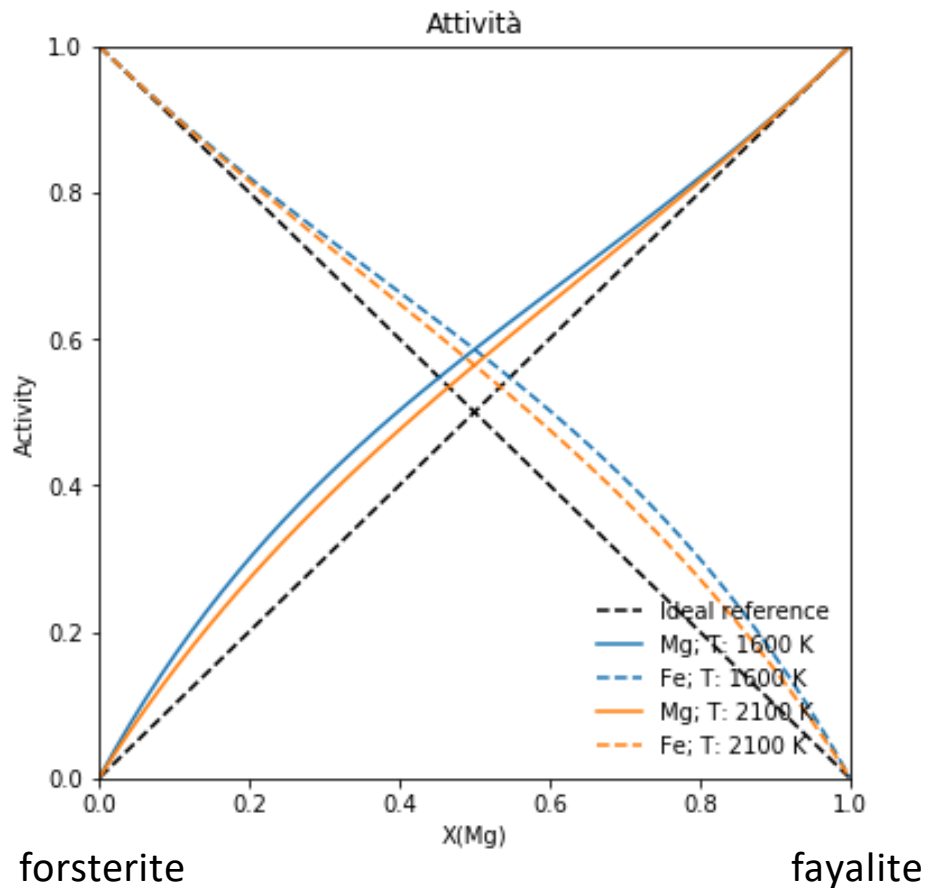
Nel caso del modello quadratico:

$$\gamma_a = e^{Wx_b^2/RT}$$

Un *vero* geochimico vi parlerà sempre di *attività*, e non di concentrazione o di frazione molare, quando debba discutere di equilibri che coinvolgano le soluzioni.

Tenete conto che l'equilibrio mette in gioco le attività, ma le misure sperimentali sulle composizioni dei minerali costituenti le rocce forniscono frazioni molari... legare le due cose non è sempre facile...

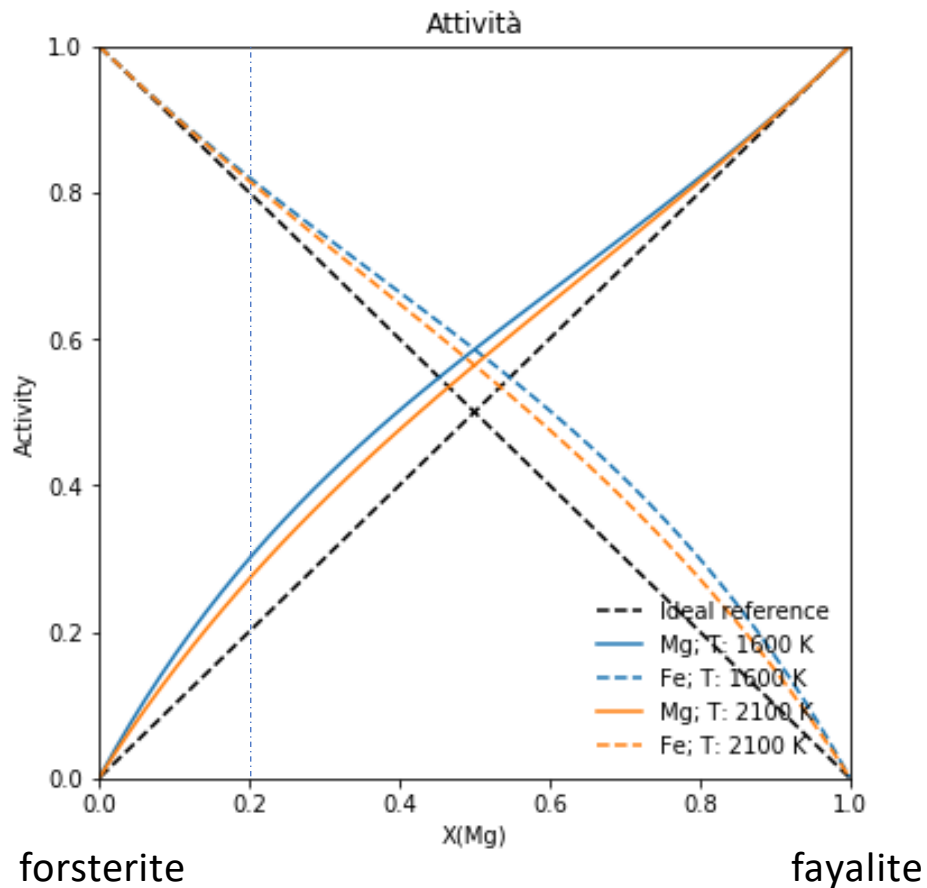
Nella figura sotto è rappresentato l'andamento dell'attività delle componenti Mg e Fe nell'olivina, calcolato con il modello quadratico ($W=8400$ J/mole). Le linee tratteggiate in nero costituiscono il riferimento ideale ($W=0$). Nella direzione della diagonale *principale* (SW-NE) avete rappresentato l'andamento dell'attività di Mg in funzione della frazione molare; lungo la diagonale *secondaria* (SE-NW) è rappresentata l'attività di Fe.



Come vedete, per entrambi i componenti, l'attività è sempre maggiore della corrispondente frazione molare: per ogni composizione, per quanto riguarda il potenziale chimico, è come se la quantità di ogni dato componente della soluzione solida fosse maggiore della frazione molare che effettivamente ha.

L'innalzamento dell'attività, e dunque del potenziale chimico, ha effetti quando si consideri l'equilibrio di questa soluzione solida con altre fasi, per esempio con la fase liquida che si origina dalla sua fusione, per cui il componente con potenziale chimico maggiore (proporzionale al logaritmo dell'attività) migra verso le fasi in cui ha potenziale minore.

Come esempio, considerate la composizione $(\text{Mg}_{0.2}, \text{Fe}_{0.8})_2\text{SiO}_4$ (linea verticale tratto-punto della figura): l'attività di Mg differisce dalla sua frazione molare significativamente di più di quanto non differisca l'attività di Fe dalla propria frazione molare; in fase di fusione, ciò comporterà in generale un trasferimento maggiore di Mg verso la fase liquida (supponendo che il liquido si comporti idealmente), rispetto a quanto accadrebbe nel caso ideale.

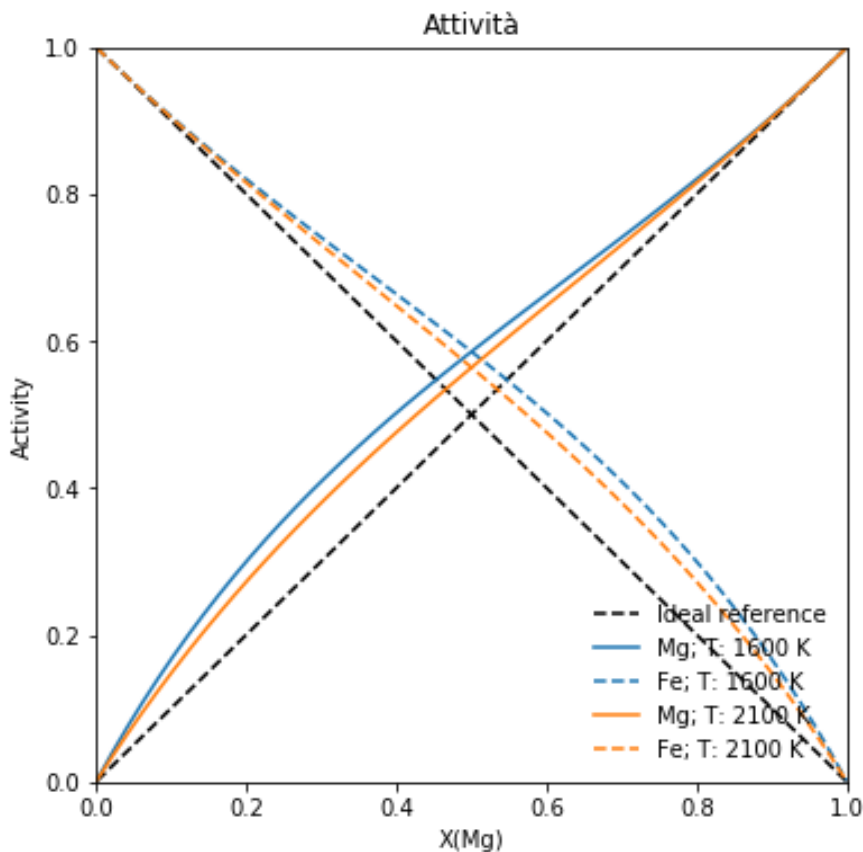


Per esempio, con questo modello, se portiamo la nostra olivina, di composizione $(\text{Mg}_{0.2}, \text{Fe}_{0.8})_2\text{SiO}_4$, alla temperatura di 1600 K, abbiamo un liquido di composizione $X_{\text{Mg}} = 0.10$, $X_{\text{Fe}} = 0.90$; nel caso ideale avremmo invece $X_{\text{Mg}} = 0.07$, $X_{\text{Fe}} = 0.93$.

Esattamente l'opposto accade per composizioni povere in Mg, dove i comportamenti di Mg e Fe riguardo all'attività sono invertiti (attività di Fe significativamente più alta della frazione molare; attività di Mg non molto più alta della frazione molare).

Note le attività ad ogni valore di frazione molare, possiamo calcolarci i coefficienti di attività: vediamo che il coefficiente di attività di Mg va a 1 per x_a che tende a 1, mentre per x_a che tende a zero, il coefficiente va a un valore intorno a 1.9 (per $T=1600$ K). In effetti, sappiamo che $\gamma_{Mg} = e^{Wx_{Fe}^2/RT}$: se $x_{Mg} = 0$, $x_{Fe} = 1$ e $\gamma_{Mg} = 1.88$, per $W=8400$ J/mole e $T=1600$ K.

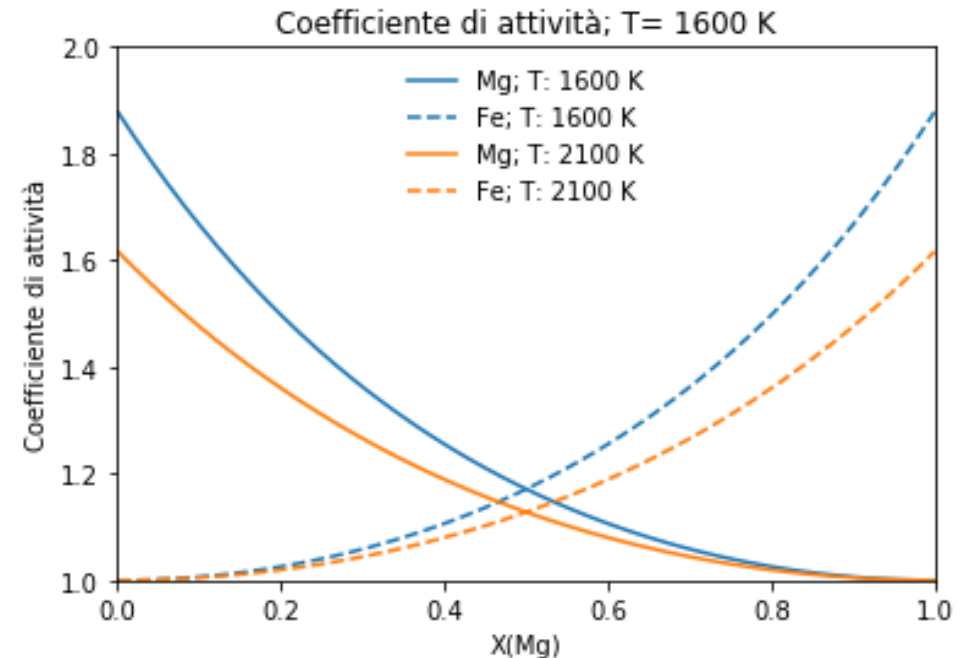
Per una soluzione *diluita* in un dato componente, il coefficiente di attività è in generale piuttosto elevato: il componente diluito viene a trovarsi entro una struttura fortemente dominata dalla presenza dell'altro componente.



$$\gamma_a = a_a/x_a$$



Nel nostro caso, l'attività è circa il doppio della frazione molare per basse concentrazioni di Mg (Fe ha un comportamento esattamente simmetrico).



Dal punto di vista delle attività, la termodinamica delle soluzioni *diluite* è diversa da quella delle soluzioni *non diluite*. Questo lo si vede dal comportamento dei coefficienti di attività, ma anche dalla funzione che esprime l'andamento del potenziale chimico: nel caso del nostro modello quadratico, potremmo riscrivere il potenziale chimico nella forma

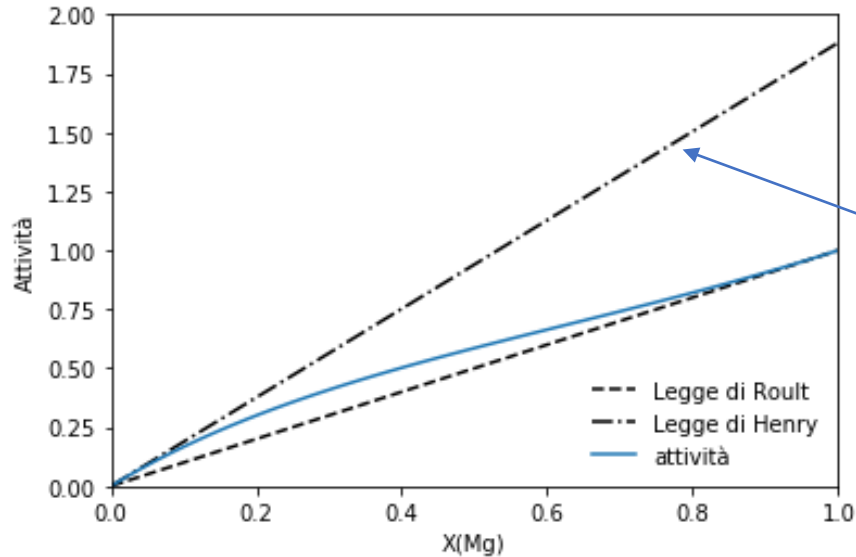
$$\mu_a = [\mu_a^0 + W(1 - x_a)^2] + RT \log x_a$$

Per x_a tendenti a 0, il potenziale diventa $\mu_a = \underbrace{[\mu_a^0 + W]}_{\mu_a^{0'}} + RT \log x_a = \mu_a^{0'} + RT \log x_a$

dove abbiamo ridefinito con $\mu_a^{0'} = \mu_a^0 + W$ il potenziale chimico del componente *a puro*. In altre parole, riconduciamo il comportamento del componente *a* diluito, fortemente non ideale, al comportamento ideale, assegnandogli però una energia libera molare (μ^0) diversa da quella che realmente ha...

Diversamente, nel caso di x_a tendente a 1, il potenziale tende all'equazione (ideale) $\mu_a = \mu_a^0 + RT \log x_a$

Questi diversi comportamenti portano i *soluti* (componenti *diluiti* in un *solvente*) a seguire la **legge di Henry** (che avete usato con il prof. Coppola per discutere della solubilità, in acqua, della CO₂), mentre i *solventi* a seguire la **legge di Raoult** (e quindi un comportamento ideale). Il grafico sottostante riporta la situazione nel caso dell'olivina.



Legge di Henry. Retta *tangente* alla curva dell'attività (vista come funzione di x_a): si tratta della retta che passa per l'origine e che ha come coefficiente angolare la derivata di a_{Mg} valutata al limite per cui x_{Mg} tende a zero. Usando il nostro modello quadratico (con parametro W), si ha:

$$\lim_{x_{Mg} \rightarrow 0} \frac{da_{Mg}}{dx_{Mg}} = e^{W/RT}$$

La retta risultante è dunque: $\tilde{a}_{Mg} = e^{W/RT} x_{Mg}$

È stato qui utilizzato il simbolo \tilde{a} per indicare l'attività nei limiti di validità della legge di Henry (concentrazioni molto basse). Lascio ai più *matematici* di voi il compito di dimostrare questi risultati (se il corso di matematica che avete seguito lo scorso anno è servito a qualcosa, *dovreste* essere in grado di farlo...). Ricordate che:

$$a_{Mg} = x_{Mg} e^{W(1-x_{Mg})^2/RT}$$

Nel caso opposto (olivina molto ricca in Mg, e povera, in Fe), l'attività di Mg segue la **legge di Raoult** e tende a seguire la retta ideale $a_{Mg} = x_g$ (in tal caso, sarà l'attività del ferro a seguire la legge di Henry).

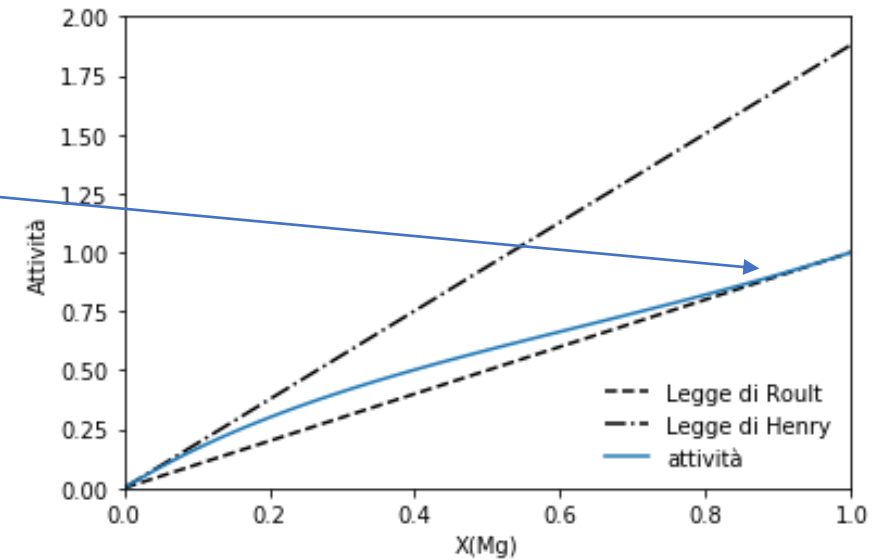
Un discorso analogo vale anche per i sistemi in **fase gas**. Per i gas, più che parlare di attività, si usa il concetto di **fugacità**: una grandezza che ha le dimensioni di una pressione e va a sostituire la pressione parziale calcolata, nel caso ideale, moltiplicando la frazione molare di un componente della soluzione gassosa (per esempio CO₂ in aria) per la pressione totale (*legge di Dalton*).

Il concetto di fugacità entra nel discorso termodinamico non solo con riferimento alle soluzioni (di gas), ma anche in tutti i casi per cui il gas *puro* si discosti dal comportamento ideale e non soddisfi più all'equazione di stato $PV=RT$. Ricordiamo che la dipendenza del potenziale chimico di un gas dalla pressione era diretta conseguenza dell'equazione di stato per il gas ideale; a T costante:

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

energia libera molare del gas
alla pressione di riferimento P_0

da $PV=RT$



Ora, se cambia l'equazione di stato, la relazione $\mu(P) = \mu^0 + RT \log \frac{P}{P_0}$ perde di validità.

Usando una diversa equazione di stato, potremmo pervenire a una relazione $\mu(P)$ di forma diversa. Tuttavia, anziché modificare la forma dell'equazione, possiamo rivedere il ruolo di P e sostituirlo con quello di fugacità (f):

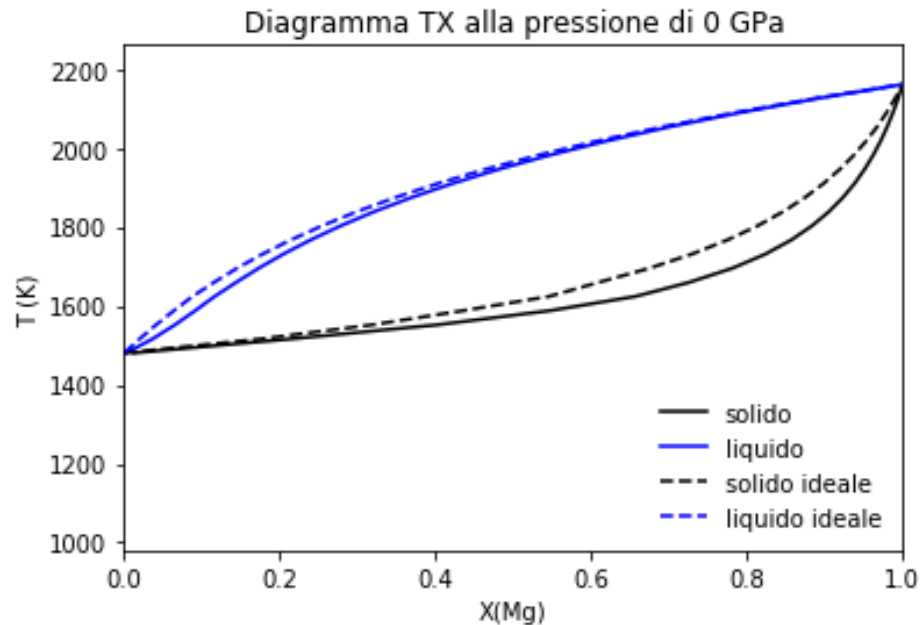
$$\mu(P) = \mu^0 + RT \log \frac{f}{f_0}$$

dove f è funzione di P . Anche qui si può definire un coefficiente di fugacità che leghi la pressione parziale del gas alla sua fugacità.

Non vado avanti a sviluppare ulteriormente questo argomento, se non per puntualizzare una questione: in effetti parlare di *soluzioni solide* (o di *soluzioni* in generale), avendo in mente sistemi *non diluiti*, non è esattamente corretto: una soluzione è un sistema che presuppone un *soluto*, che segue la legge di Henry, e un *solvente*, che segue la legge di Raoult. In tutti gli altri casi di sistemi *non diluiti*, dove quindi *non si possono identificare un soluto e un solvente*, si dovrebbe parlare di **miscela**. Soluti, solventi e miscele sono per definizione trattati, su base termodinamica, in modo diverso.

Nel gergo tecnico (e un tantino *scorretto*), si parla tuttavia frequentemente di *soluzioni* solide, intendendo in realtà *miscela* o *miscugli omogenei*.

Tornando alla termodinamica delle miscele e, in particolare ai diagrammi TX , vediamo l'impatto della non idealità sul comportamento alla fusione dell'olivina, calcolato usando il modello di soluzione non ideale quadratico (simmetrico) per il solido (con $W=8400$ J/mole) e il modello ideale per il liquido. Il diagramma in questione assume la forma rappresentata nella figura sotto. Per confronto, nella figura sono anche riportate le curve del solido e del liquido nel caso di solido ideale (linee tratteggiate).



Il notebook «[potenziale chimico](#)» è stato usato per produrre i risultati presentati in questa lezione. Nella parte iniziale dello stesso è anche utilizzato un modello più complesso di soluzione (un modello *quartico, asimmetrico*), elaborato attraverso le utilities di calcolo simbolico della libreria [SymPy](#) di Python.

I calcoli dei diagrammi TX dell'olivina, nel caso non ideale, sono fatti con il programma Python [melt 2.py](#). L'utilizzo di questo programma è anche illustrato nello stesso notebook sul potenziale chimico.

E' disponibile un'immagine [html](#) del notebook.

Per quanto possa sembrare modesto, l'impatto della non idealità è piuttosto significativo nella maggioranza dei casi; pensate ad esempio alle conseguenze che tutto questo ha sulla termodinamica dei geotermometri, oppure nella modellizzazione termodinamica in petrologia: non tenere conto in modo corretto della non idealità porta a errori, in generale considerevoli, nelle stime di temperatura e pressione a cui le rocce si sono equilibrate; stime per l'appunto fatte a partire da misure delle composizioni *reali* (*frazioni molari*) poi date come input ai programmi di modellizzazione che trattano con le *attività* calcolate a partire dai modelli implementati di soluzione non ideale.

A proposito di modelli che descrivano la non idealità... supponiamo che una soluzione solida (*miscela*) mostri un andamento del volume della cella cristallografica che non vari in modo lineare con la composizione (questo è un dato facilmente ottenibile a partire da misure diffrattometriche su soluzioni solide a composizione variabile; deviazione dalla [legge di Vegard](#)). Può il nostro modello quadratico con il parametro W costante (rispetto a P , T , X) descrivere una situazione simile? Come facciamo a rispondere a una domanda del genere? Semplice... abbiamo tutti gli strumenti che la termodinamica ci mette a disposizione!

Ricapitoliamo quanto abbiamo già visto in precedenza:
sappiamo che l'energia libera molare è una funzione di T , P e X e quindi:

$$d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_{T,X} dP + \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{P,X} dT + \left(\frac{\partial \mu}{\partial x_a} \right)_{P,T,x_b} dx_a + \left(\frac{\partial \mu}{\partial x_b} \right)_{P,T,x_a} dx_b$$

D'altra parte sappiamo anche che: $d\mu = VdP - SdT + \mu_a dx_a + \mu_b dx_b$

Dal confronto di queste due espressioni ricaviamo in particolare che deve essere: $V = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T,X}$

dove V è il volume molare della soluzione di composizione X . L'energia libera μ la abbiamo:

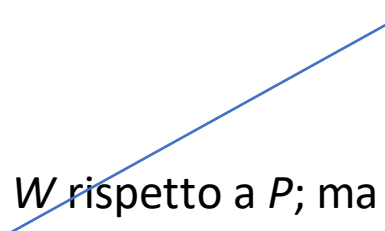
$$\mu = x_a \mu_a^0 + x_b \mu_b^0 + RT(x_a \log x_a + x_b \log x_b) + W x_a x_b$$

Non dobbiamo far altro che la derivata rispetto a P per avere il volume (tenendo conto che le variabili X non dipendono da P)!

$$V = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T,X} = x_a \left(\frac{\partial \mu_a^0}{\partial P}\right)_{T,X} + x_b \left(\frac{\partial \mu_b^0}{\partial P}\right)_{T,X} + \left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_{T,X} x_a x_b = \underbrace{x_a V_a^0 + x_b V_b^0}_{\text{legge di Vegard}} + \underbrace{\left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_{T,X} x_a x_b}_{\text{deviazione dalla legge di Vegard}}$$

V_b^0 : volume molare della fase costituita dal componente b puro
 \downarrow
 V_a^0 : volume molare della fase costituita dal componente a puro
 \uparrow

Indichiamo con ΔV^{mix} la differenza tra il volume molare della soluzione e quello previsto dalla legge di Vegard:

$$\Delta V^{mix} = V - x_a V_a^0 + x_b V_b^0 = \left(\frac{\partial W}{\partial P} \right)_{T,X} x_a x_b$$


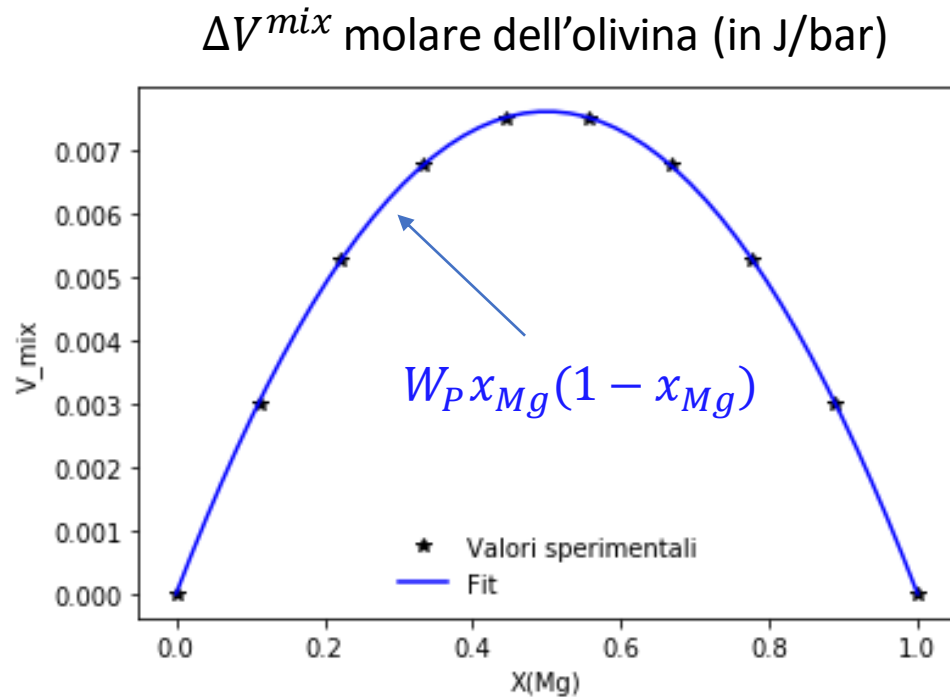
Vediamo che il ΔV^{mix} dipende dalla derivata di W rispetto a P ; ma se assumiamo che W sia costante rispetto a tutte le variabili di controllo del sistema, quella *derivata* vale 0, e quindi ΔV^{mix} è pure nullo.

Il modello con W costante (rispetto a P) non può perciò descrivere deviazioni rispetto alla legge di Vegard; d'altra parte se queste sono osservate sperimentalmente e vogliamo incorporarle nel nostro modello termodinamico, non dobbiamo fare altro che modificare W in una espressione del tipo

$$W = W_0 + W_P P$$

con W_0 e W_P costanti. In tal caso, $\Delta V^{mix} = W_P x_a x_b$. Il parametro W_P si può determinare a partire da una serie di misure diffrattometriche del volume della cella elementare di campioni della nostra soluzione a composizioni diverse.

Si veda [qui](#) per un esempio di determinazione di W_P per l'olivina a partire da dati diffrattometrici di [letteratura](#): il valore ottenuto per il parametro è $3.04 \cdot 10^{-2} \text{ J/bar}$ (per mole).



A bassa pressione, un valore del genere per W_P non ha un impatto significativo sulla termodinamica della soluzione solida; tuttavia può averlo (seppur molto modesto) a pressioni moderatamente alte. Ad esempio, a $T=2200 \text{ K}$ e $P=5 \text{ GPa}$, per una olivina con composizione $(\text{Mg}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{SiO}_4$, il modello che non comprende il termine W_P ci dà un solido di composizione $x_{Mg} = 0.83$ in equilibrio con un liquido di composizione $x_{Mg} = 0.41$; il modello che comprende W_P ci predice un solido con $x_{Mg} = 0.84$ e un liquido con $x_{Mg} = 0.42$ (cambia anche la proporzione tra le quantità di solido e di liquido nei due casi).

Nei casi (molto meno ideali dell'olivina) in cui il ΔV^{mix} sia significativamente diverso da zero, l'impatto del W_P è maggiore. Adesso avete anche avuto un esempio sull'utilità dei dati (strutturali) diffrattometrici che sono prodotti nei laboratori di mineralogia: possono servire per costruire modelli termodinamici che, a loro volta, predicono stabilità, equilibri e composizioni dei minerali delle rocce, nelle più diverse condizioni P/T .

Un ragionamento del tutto analogo riguarda un eventuale termine $W_T x_a x_b$ che entra in W in modo tale che

$$W = W_0 + W_P T - W_T T$$

(la scelta del segno per W_T è del tutto convenzionale). Questo termine emerge nel caso (frequente) in cui l'entropia della soluzione solida cambi con la composizione non solo per effetto *configurazionale*, ma anche per quello che si chiama *effetto vibrazionale*: al netto degli effetti configurazionali (di *disordine*), l'entropia dipende dal calore specifico (ricordate?) e, a propria volta, il calore specifico dipende dalle frequenze dei modi normali di vibrazione della struttura cristallina... Queste frequenze possono variare in modo non lineare con la composizione della soluzione solida, determinando un comportamento non lineare del calore specifico e poi si riflette sull'entropia. Poiché:

$$S = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{P,X}$$

ecco che un termine W che non contenga una dipendenza da T non sarebbe in grado di incorporare questi effetti *non ideali* di natura entropica.

Se siete arrivati fino a qui comprendendo bene la teoria e le sue implementazioni, non avrete difficoltà ad approfondire discorsi interessanti, come quelli sui geotermometri, discussi da Donato Belmonte dell'Università di Genova. [Qui](#) trovate le sue dispense in materia, che scrisse solo pochi anni fa quando era uno studente come voi!

Nello stesso modo, potrete affrontare testi specialistici come quello curato da Surendra K. Saxena di cui trovate una copia [qui](#). In particolare, è da segnalare il capitolo 3 sulla geospeedometria.