

Apriamo una parentesi importante

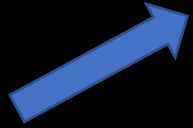
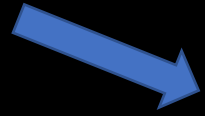
Che cos'è un geotermobarometro?

Composizione
chimica delle fasi
nella roccia

Dati termodinamici
delle fasi (entalpia,
entropia, modelli di
miscibilità, etc)

Geotermobarometro

Pressione e/o
temperatura di
formazione



Che cos'è un geotermobarometro?

Composizione chimica delle fasi nella roccia

Dati termodinamici delle fasi (entalpia, entropia, modelli di miscibilità, etc)

Geotermobarometro

(Sistema di uno o più equazioni non lineari)

Pressione e/o temperatura di formazione

$$\Delta H_e + T \Delta S_e + P \Delta V_e + RT \ln K_e = 0$$

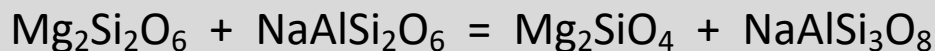
$$K_e = \prod_j (\gamma_j X_j)^{\nu_j}$$

γ_j = coefficiente di attività

X_j = frazione molare
(composizione chimica)

ν_j = coefficiente stechiometrico

Esempio di equilibrio di fase (e) con j end-members:



enstatite

jadeite

forsterite

albite

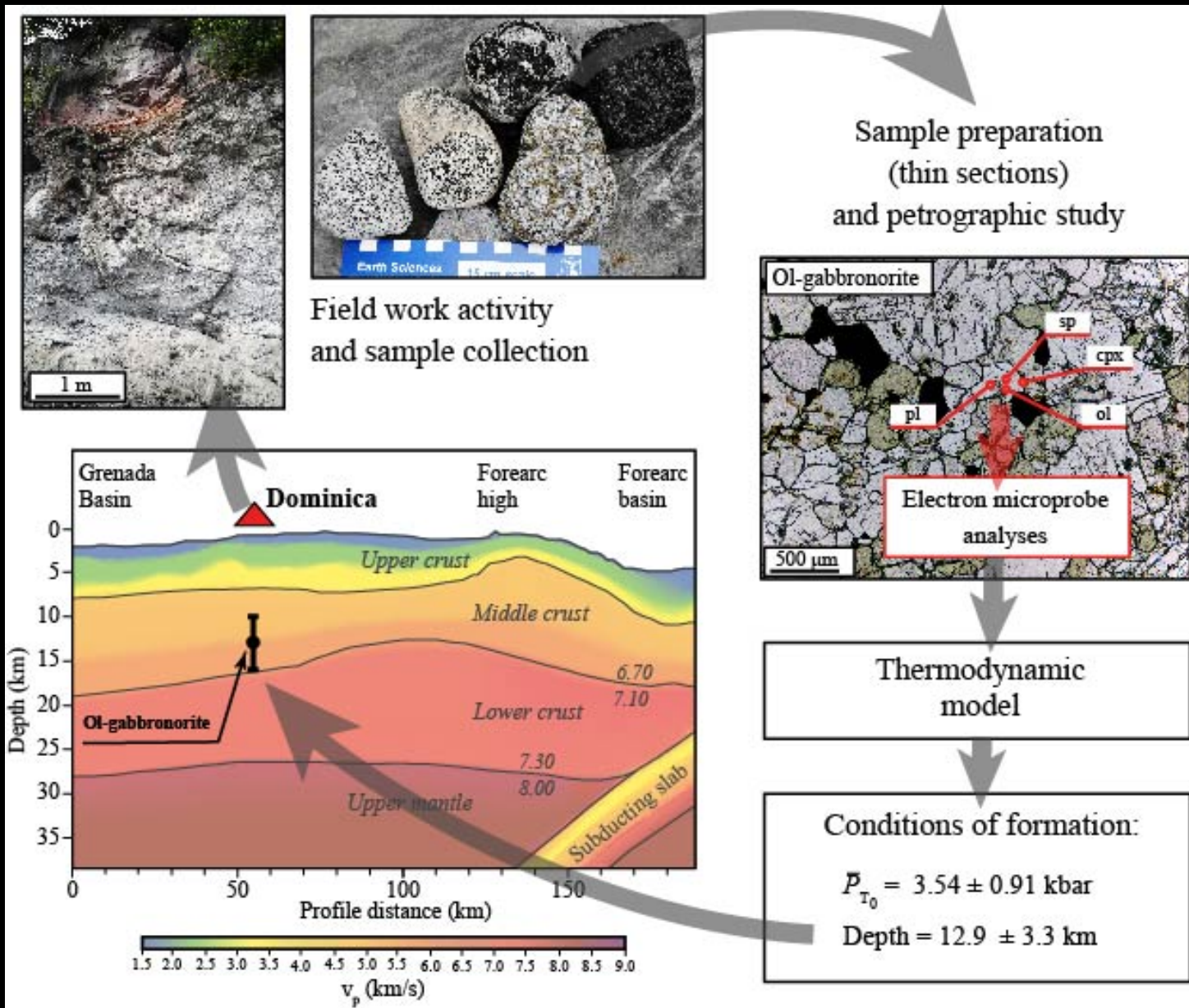
(pirosseno)

(pirosseno)

(olivina)

(plagioclasio)

A cosa serve?



Chiusa parentesi....

Energia libera di Gibbs

La somma dei potenziali chimici di tutti i componenti di una fase o sistema, pesata per le moli dei componenti, viene definita energia libera di Gibbs:

$$G_{total} = \sum_i \mu_i n_i \quad (eq. 2)$$

Esempio: olivina $MgFeSiO_4$

$$G_{MgFeSiO_4} = 0.5 \mu_{Mg_2SiO_4} + 0.5 \mu_{Fe_2SiO_4}$$

G è quindi dipendente dal numero di moli dei componenti presenti e quindi è una proprietà estensiva, come anche massa, volume, entalpia

Energia libera di Gibbs

$$G_{total} = \sum_i \mu_i n_i$$

Per una fase monocomponente: $G = \mu n$ $\mu = G/n$

L'unità di misura di G è il *Joul*.

Molto spesso è conveniente esprimere le proprietà molari delle fasi o dei componenti. Qui seguiremo la terminologia:

G_j = energia libera per mole della fase j

μ_i^j = potenziale chimico della componente i nella fase j

Se j è monocomponente: $G_j = \mu_i^j$

Equilibri che coinvolgono più di un componente

Esempio:



$$\Delta\mu = \mu_{\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}} + 2 \mu_{\text{Al}_2\text{SiO}_5} + \mu_{\text{SiO}_2} - 3 \mu_{\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8}$$

All'equilibrio: $\Delta\mu = 0$

In natura, fasi come plagioclasio, granato, etc., non sono quasi mai monocomponenti, ma sono soluzioni solide multicomponenti.

In ogni caso, se nella roccia c'è equilibrio tra le varie fasi allora il ΔG della reazione deve essere sempre uguale a zero.

Equilibri che coinvolgono più di un componente

L'utilizzo delle relazioni di equilibrio tra i vari componenti elementari in una roccia naturale multicomponente è uno strumento fondamentale nelle applicazioni a problemi geologici.

Più elevato è il numero di reazioni che si possono scrivere in termini di componenti elementari e maggiori sono le informazioni che si riescono ad ottenere dall'insieme di minerali.

Determinazione di μ e G

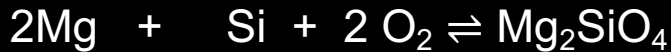
L'energia libera di una fase o un sistema (a $P=1$ bar) può essere espressa come:

$$G = H - TS \quad (\text{eq. 3})$$

H : entalpia, S : entropia, T : temperatura assoluta

H viene espressa relativamente alle entalpie degli elementi costituenti, che per convenzione sono presi essere uguali a zero ad 1 bar e alla T di interesse.

Esempio forsterite:



cristallo cristallo gas forst.

$$\Delta H_{\text{reazione}} = H_{\text{forst.}} - 2H_{\text{Mg}} - H_{\text{Si}} - 2H_{\text{O}_2} = H_{\text{forst.}} - 0 = -2177.23 \text{ kJ}$$

(a 1 bar e 298 K; valore determinato sperimentalmente; Wood & Fraser, 1977)

L'entropia è la misura del grado di disordine di un sistema (o fase). Maggiore è il grado di disordine e maggiore è l'entropia.

$$S_{\text{gas low P}} > S_{\text{gas high P}} > S_{\text{liquid}} > S_{\text{solid}}$$

Determinazione di μ e G

Anche H and S possono essere espresse come proprietà molari e le loro unità di misura saranno rispettivamente $J mol^{-1}$ e $J mol^{-1} K^{-1}$.

Il potenziale chimico di una componente i in una fase j si può quindi esprimere:

$$\mu_i^j = \bar{H}_i^j - T\bar{S}_i^j \quad (eq. 4)$$

\bar{H}_i^j è l'entalpia molare parziale della componente i nella fase j . Se la fase j fosse costituita solamente dalla componente i , allora $\bar{H}_i^j = H_i$

(stessa cosa per \bar{S}_i^j)

Dipendenza di H , S , μ e G dalla temperatura

Se una sostanza viene riscaldata a P costante, la sua entalpia aumenta proporzionalmente al suo aumento in T .

La relazione tra l'aumento in T e l'aumento in H è diversa per le diverse sostanze e viene espressa dalla **capacità termica C_p** .

$$dH = C_p dT \quad (eq. 5)$$

Nei dataset termodinamici (e.g., Robie & Waldbaum, 1968; Holland & Powell, 2011), H di minerali, liquidi e gas viene fornita per un certo valore di T (298.15 K) e 1 bar. Per ottenere i valori di H alla temperatura T desiderata (es.: quella di un magma), bisogna integrare l'equazione (5) per ciascun minerale/liquido/gas.

Dipendenza di H , S , μ e G dalla temperatura

Per ottenere H alla temperatura T , conoscendo H_{298} e C_P :

$$\int_{298}^T dH = \int_{298}^T C_P dT \quad H_T - H_{298} = \int_{298}^T C_P dT$$

Generalmente, C_P è dipendente dalla T . Per temperature superiori a 298.15 K, questa dipendenza può essere rappresentata da:

$$C_P = a + bT + cT^{-2} \quad (\text{eq. 6})$$

a , b e c sono costanti determinate sperimentalmente per ciascuna delle sostanze di interesse e vengono periodicamente pubblicate nei dataset termodinamici, assieme a H , S , etc (es.: Holland & Powell, 2011).

Quindi:

$$H_T = H_{298} + \int_{298}^T (a + bT + cT^{-2}) dT = H_{298} + \left[aT + \frac{bT^2}{2} - \frac{c}{T} \right]_{298}^T$$

Dipendenza di H , S , μ e G dalla temperatura

L'aumento di calore di una sostanza porta anche a un aumento della sua entropia S . Se un certo dH viene fornito a pressione costante, si ha:

$$dS = \frac{dH}{T}$$

Sostituendo:

$$dS = \frac{C_P dT}{T}$$

Quindi, per ottenere S alla temperatura T :

$$S_T = S_{298} + \int_{298}^T \left(\frac{a}{T} + b + cT^{-3} \right) dT = S_{298} + \left[a \ln T + bT - \frac{c}{2T^2} \right]_{298}^T$$

Dipendenza di μ e G dalla pressione

A T costante, l'effetto della pressione P sull'energia libera di una fase j (G_j) è data da :

$$\left(\frac{\partial G_j}{\partial P}\right)_T = V_j$$

dove V_j è volume molare. Analogamente, la variazione del potenziale chimico di un componente i in una fase j è uguale al volume molare parziale di i in j :

$$\left(\frac{\partial \mu_i^j}{\partial P}\right)_T = \bar{V}_i$$

Per una reazione che coinvolge un cambio di volume ΔV :

$$\Delta V = \sum V_{prodotti} - \sum V_{reagenti} \quad \text{si ha} \quad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_T = \Delta V \quad (eq. 7)$$

Variazione di V con la pressione e temperatura

I parametri termodinamici che esprimono la variazione del volume in funzione di temperatura e pressione sono l'**espansione termica** α e la **compressibilità** β .

$$V = V_{1,298} + \alpha(T - 298) + \beta(P - 1)$$

dove: $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$, $\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$

Quindi, il contributo a G è dato da:

$$\int_1^P V dP = \int_1^P [V_{1,298} + \alpha(T - 298) + \beta(P - 1)] dP$$

In certi casi, si può assumere che il volume dei solidi è indipendente da P e T.

Dipendenza di μ e G dalla pressione e temperatura

Considerando quindi una reazione come ad esempio:



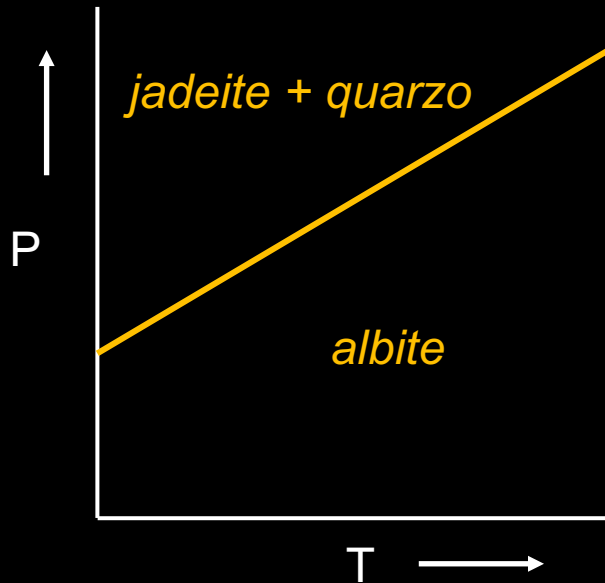
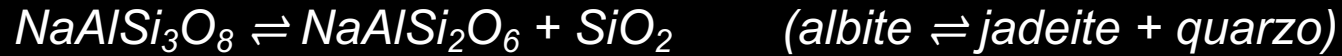
Sapendo che, per definizione, all'equilibrio $\Delta G = 0$ e applicando l'equazione per calcolare ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S + \int_1^P \Delta V dP = 0$$

$$\Delta G = \Delta H_{1 \text{ bar}, 298 \text{ K}} + \int_{298}^T \Delta C_P dT - T \left(\Delta S_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT \right) + \int_1^P \Delta V dP = 0$$

Conoscendo quindi i parametri termodinamici delle componenti considerate (in questo caso fasi pure), possiamo determinare quali sono le condizioni di P e T per le quali $\Delta G=0$ e quindi le condizioni in cui tutte le fasi pure coesisteranno. Queste saranno rappresentate da una curva in uno spazio di P e T :

Dipendenza di μ e G dalla pressione e temperatura



Condizioni standard, attività e fugacità

Quando si trattano problemi geologici con la termodinamica è conveniente prendere dei valori di riferimento del potenziale chimico μ_i^0 di un componente (ad un certo valore di P_0 , T_0 e composizione) e riferire i valori di μ_i a questi valori chiamati di **condizione standard** (*standard state*).

Data la disponibilità di dati termodinamici tabellati, è conveniente usare come condizioni standard le componenti come fasi pure alla pressione e temperatura di interesse.

L'**attività** di un componente i in una fase j riflette la differenza tra il potenziale chimico di i in j a certe condizioni di P , T e con una certa composizione e il potenziale chimico di i come fase pura alle condizioni standard:

$$\mu_i^j = \mu_i^0 + RT \ln a_i^j$$

Condizioni standard, attività e fugacità

$$RT \ln a_i = RT \ln \gamma_i + RT \ln X_i$$

$$a_i = \gamma_i X_i$$

Dove X_i = frazione molare del componente i , γ_i = coefficiente di attività

Nel caso di soluzioni ideali, $\gamma_i = 1$, quindi:

$$RT \ln a_i = RT \ln X_i$$

X_i si può calcolare conoscendo la composizione chimica e la distribuzione dei cationi nei vari siti cristallini (nel caso di fasi minerali).

Condizioni standard, attività e fugacità

Consideriamo un minerale avente un certo numero di siti cristallografici e una sua caratteristica formula cristallografica:



Nel caso questa sia assunta essere una soluzione ideale e caratterizzata solamente da un sito strutturale dove avviene il *mixing*, l'attività del componente i nella fase (soluzione) j è data dalla sua frazione, elevata al numero n di siti della formula:

$$a_i^j = X_i^n$$

$$a_{\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}} = X_{\text{Ca}}^3$$

dove:
$$X_{\text{Ca}} = \left(\frac{\text{Ca}}{\text{Ca} + \text{Fe} + \text{Mn} + \text{Mg}} \right)$$

Condizioni standard, attività e fugacità

$$RT \ln a_i = RT \ln \gamma_i + RT \ln X_i$$

Dove X_i = frazione molare del componente i , γ_i = coefficiente di attività

Nel caso di soluzioni non ideali, $\gamma_i \neq 1$.

γ_i dipende da composizione, pressione e temperatura e nel caso più semplice (soluzione solida regolare e simmetrica tra due *end-member*), viene definito dalla seguente relazione:

$$RT \ln \gamma_a = W_{a,b} (1 - X_a)^2$$

$W_{a,b}$ viene definito parametro di Margulus o parametro di interazione e viene determinato sperimentalmente per ciascuna soluzione solida. W può dipendere anche da P e T , i.e.:

$$W_{a,b} = W + PW_V - TW_S$$

Modello di soluzione
solida del plagioclasio
(An – anortite, Ab –
albite)

