

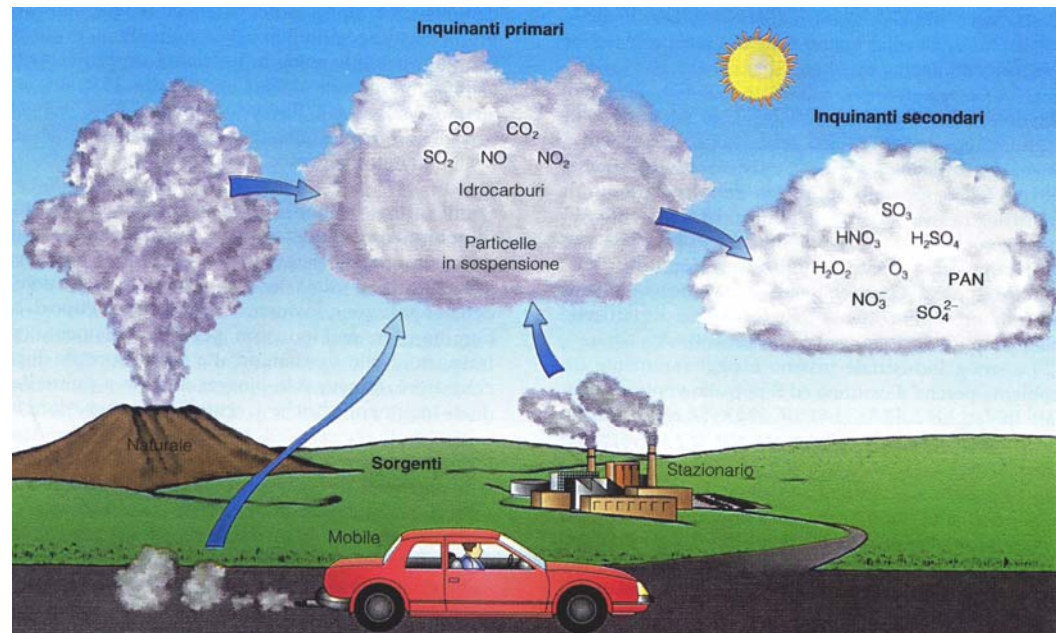
Perché è importante studiare la fase gassosa?

La **conoscenza** delle proprietà dei gas è importante nella risoluzione di varie problematiche geochemiche:

- studio emanazioni vulcaniche,
- reazioni di ossidazione-riduzione,
- origine dell'atmosfera dei pianeti,
- processi biogeochimici come fotosintesi e respirazione microbica, etc.
- studio **equilibri chimici** con solidi o liquidi

The composition of the Earth's atmosphere

Substance	Percentage	
	By volume	By mass
Nitrogen, N ₂	78.08	75.53
Oxygen, O ₂	20.95	23.14
Argon, Ar	0.93	1.28
Carbon dioxide, CO ₂	0.031	0.047
Hydrogen, H ₂	5.0×10^{-3}	2.0×10^{-4}
Neon, Ne	1.8×10^{-3}	1.3×10^{-3}
Helium, He	5.2×10^{-4}	7.2×10^{-5}
Methane, CH ₄	2.0×10^{-4}	1.1×10^{-4}
Krypton, Kr	1.1×10^{-4}	3.2×10^{-4}
Nitric oxide, NO	5.0×10^{-5}	1.7×10^{-6}
Xenon, Xe	8.7×10^{-6}	3.9×10^{-5}
Ozone, O ₃ : summer:	7.0×10^{-6}	1.2×10^{-5}
winter:	2.0×10^{-6}	3.3×10^{-6}



(PAN = perossiacetilnitrati)

Quali sono i gas importanti in Geochimica?

H_2O allo stato di vapore

H_2 ed O_2 (controllo sullo sviluppo di reazioni di ossidazione e riduzione).

Main Group											Main Group							
1 IA	2 IIA	Transition Metals										13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA	
1 H 1.0079		3 Li 6.941	4 Be 9.0122										5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180
11 Na 22.990	12 Mg 24.305	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIII	9 VIII	10 VIII	11 IB	12 IIB	13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.066	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948	
19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.723	32 Ge 72.61	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80	
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc 98	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29	
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	¹ La 138.91	57 Hf 178.49	72 Ta 180.95	73 W 183.84	74 Re 186.21	75 Os 190.23	76 Ir 192.22	77 Pt 195.08	78 Au 196.97	79 Hg 200.59	80 Tl 204.38	81 Pb 207.2	82 Bi 208.98	83 Po 208.98	84 At 209.99	85 Rn 222.02	
87 Fr 223.02	88 Ra 226.03	² Ac 227.03	104 Rf 261.11	105 Db 262.11														
¹ Lanthanide series		58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm 145	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97			
² Actinide series		90 Th 232.4	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu 244.06	95 Am 243.06	96 Cm 247.07	97 Bk 247.07	98 Cf 251.08	99 Es 252.08	100 Fm 257.10	101 Md 258.10	102 No 259.10	103 Lr 262.11			

CO_2 (rocce carbonatiche, atmosfera);

C la cui combinazione con ossigeno ed idrogeno può portare alla formazione di innumerevoli molecole organiche;

CH_4 può localmente essere rilevante in ambienti riducenti;

S (in particolare **SO₂** ed **H₂S**): depositi idrotermali, giacimenti minerari, emanazioni vulcaniche, sorgenti calde, sedimenti marini ed acque di falda.

HCl ed **HF**: fluidi magmatici ed idrotermali acque superficiali.

N₂, **NH₃**,

gas nobili (**He** → **Rn**)

Main Group											Main Group																								
1 IA	2 IIA		Transition Metals										13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA																	
1 H 1.0079	2 He 4.0026											3 Li 6.941	4 Be 9.0122	5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180																
11 Na 22.990	12 Mg 24.305	3 Al 26.982	4 Si 28.086	5 P 30.974	6 S 32.066	7 Cl 35.453	8 Ar 39.948	9 K 39.098	10 Ca 40.078	11 Sc 44.956	12 Ti 47.867	13 V 50.942	14 Cr 51.996	15 Mn 54.938	16 Fe 55.845	17 Co 58.933	18 Ni 58.693	19 Cu 63.546	20 Zn 65.39	21 Ga 69.723	22 Ge 72.61	23 As 74.922	24 Se 78.96	25 Br 79.904	26 Kr 83.80										
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc 98	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29	55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 ¹ La 138.91	58 Hf 178.49	59 Ta 180.95	60 W 183.84	61 Re 186.21	62 Os 190.23	63 Ir 192.22	64 Pt 195.08	65 Au 196.97	66 Hg 200.59	67 Tl 204.38	68 Pb 207.2	69 Bi 208.98	70 Po 208.98	71 At 209.9	72 Rn 222.02
87 Fr 223.02	88 Ra 226.03	89 ² Ac 227.03	104 Rf 261.11	105 Db 262.11											73 Ce 140.12	74 Pr 140.91	75 Nd 144.24	76 Pm 145	77 Sm 150.36	78 Eu 151.96	79 Gd 157.25	80 Tb 158.93	81 Dy 162.50	82 Ho 164.93	83 Er 167.26	84 Tm 168.93	85 Yb 173.04	86 Lu 174.97							
													90 Th 232.4	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu 244.06	95 Am 243.06	96 Cm 247.07	97 Bk 247.07	98 Cf 251.08	99 Es 252.08	100 Fm 257.10	101 Md 258.10	102 No 259.10	103 Lr 262.11									

Gas perfetti e miscele gassose ideali

L'equazione di stato dei gas perfetti (legge di Boyle):

$$PV = nRT$$

eq. 1

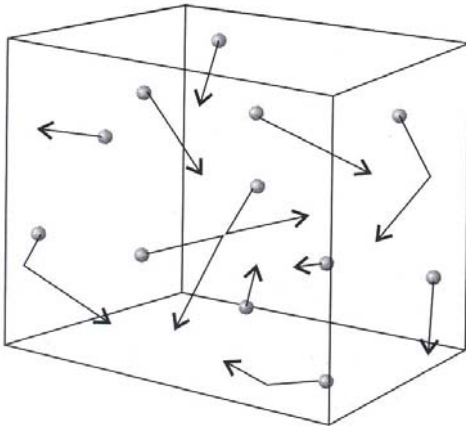
pressione

volume

costante dei gas

temperatura
assoluta

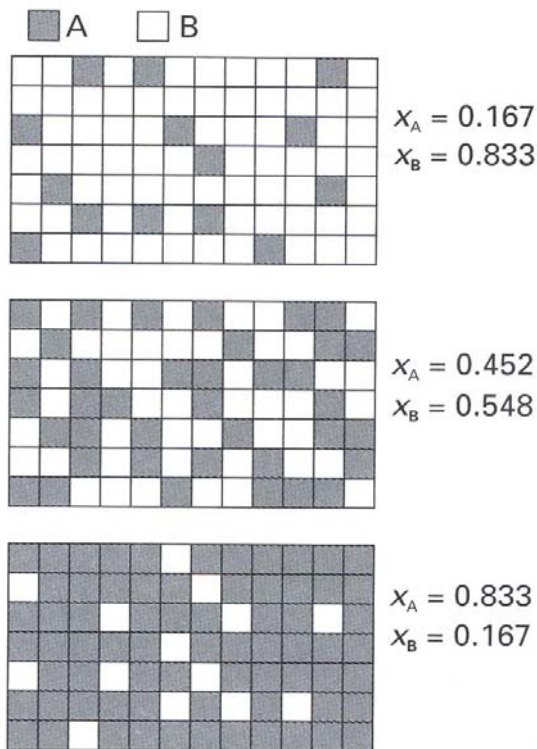
numero di moli



Si applica ad un gas costituito di molecole libere di muoversi per agitazione termica in assenza totale di interazioni specifiche tra di loro. La legge è un fondamento della termodinamica classica

Per una **miscela** di gas perfetti vale la stessa legge, tenendo presente però che il numero n di moli costituisce adesso una sommatoria che comprende tutte le specie molecolari presenti nella miscela:

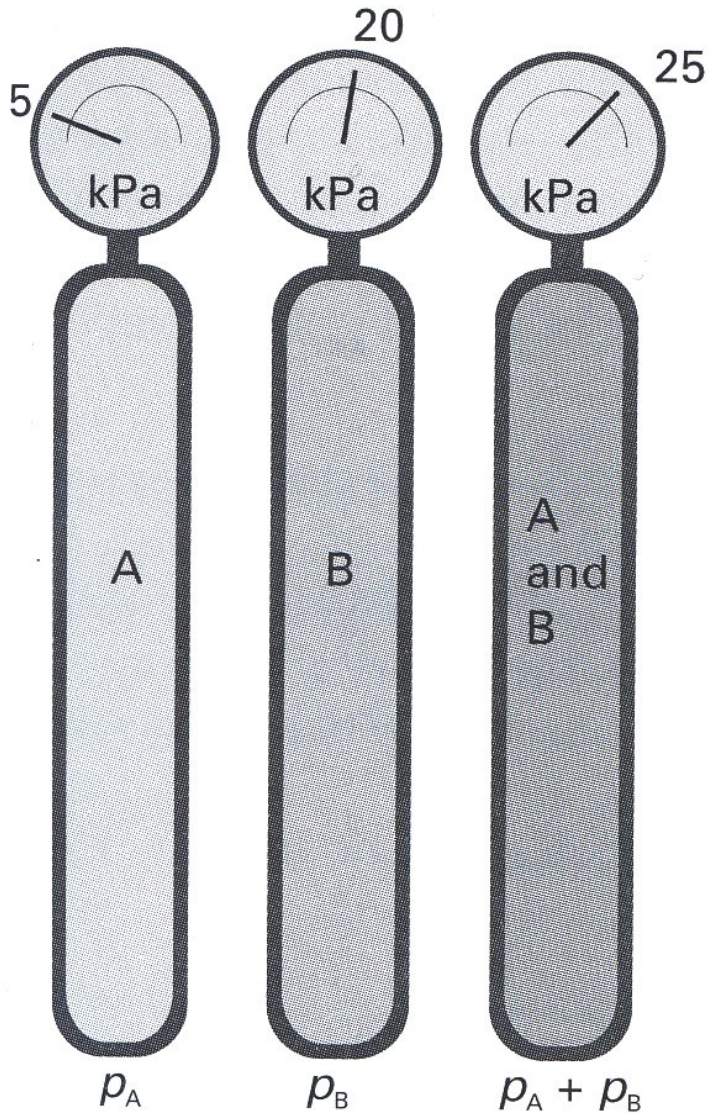
$$n = \sum_n n_i = n(x_1 + x_2 + \dots + x_i) \quad \text{eq. 2}$$



frazioni molari delle
varie specie presenti



In ogni rettangolo (campione) ci sono 84 quadratini, quelli scuri rappresentano molecole di A quelli chiari molecole di B



la pressione parziale p_A di un gas perfetto **A** è la pressione che quel gas esercita quando occupa il contenitore da solo;

similmente si definisce la pressione parziale di **B**, p_B ;

la pressione totale p quando entrambi i gas occupano lo stesso contenitore è data dalla **somma** delle loro pressioni parziali
(**Legge di Dalton**)

Una **equazione di stato** descrive una relazione quantitativa esistente tra **parametri intensivi** (indipendenti dalla massa) del sistema, quali P e T, e **parametri estensivi** (dipendenti dalla massa) come volume e numero di moli.

Le **equazioni di stato** permettono di costruire dei modelli in grado di descrivere alcuni aspetti del comportamento dei sistemi chimico-fisici.

Come tutti i **modelli** non sempre si possono applicare e nel caso particolare dei gas perfetti è bene ricordare che la costante **R** fu derivata da misure fatte su pochi specifici gas a pressioni molto basse. Non deve quindi stupire che può non funzionare.

Conoscenza del volume molare
della fase gassosa



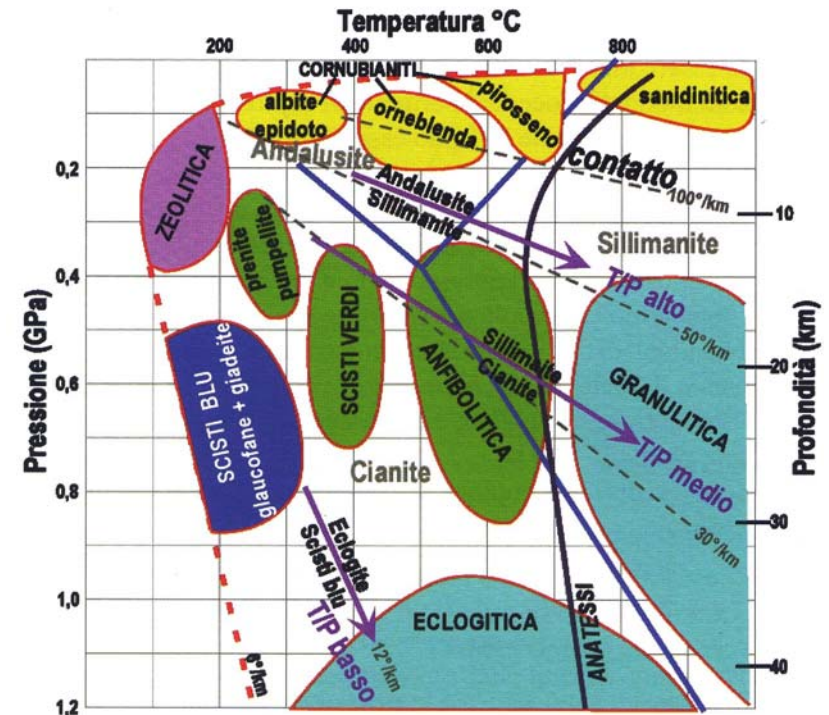
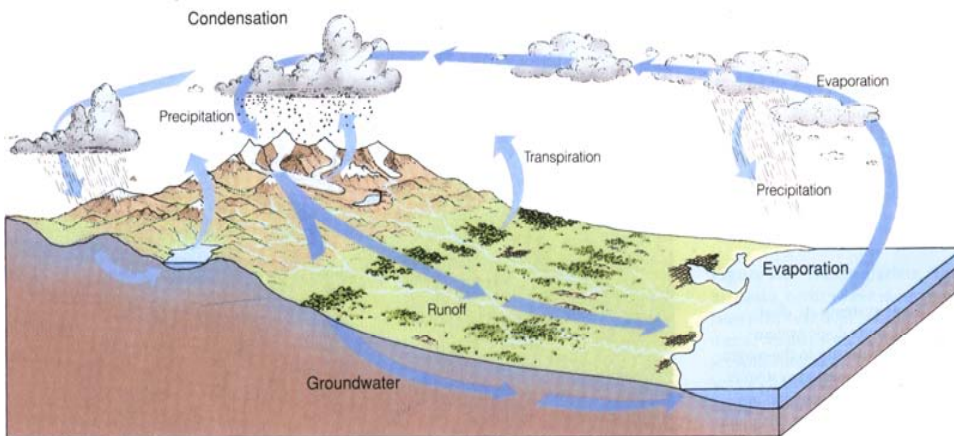
è fondamentale per la
definizione delle proprietà
termodinamiche dei gas e quindi
per lo studio degli equilibri
minerali-fasi gassose

Necessità di una equazione di stato per gas reali

I gas reali seguono l'equazione di stato dei gas ideali? La risposta non è univoca e dipende dalla vostra prospettiva...

Se il problema geochimico che dovete affrontare è relativo all'ambiente superficiale dove la pressione è fissata ad 1 atm la risposta può essere:
"abbastanza bene, ma non esattamente"

Se invece vi occupate di processi che avvengono in ambienti più profondi (ad es, il metamorfismo) la risposta sarà:
"no!"



Come può essere utile una **equazione di stato** se quando messa alla prova nel mondo reale i risultati variano da "quasi" a "no"?

Nella pratica la legge dei gas ideali è estremamente utile perché fornisce uno **stato di riferimento** per il comportamento dei gas cosicché le deviazioni mostrate dai gas reali possono essere quantificate.

Gli **stati di riferimento**, come abbiamo già visto, sono fondamentali in termodinamica perché i calcoli termodinamici dipendono da **confronti** tra parametri fisici nei sistemi reali e analoghi parametri in uno stato di riferimento definito.

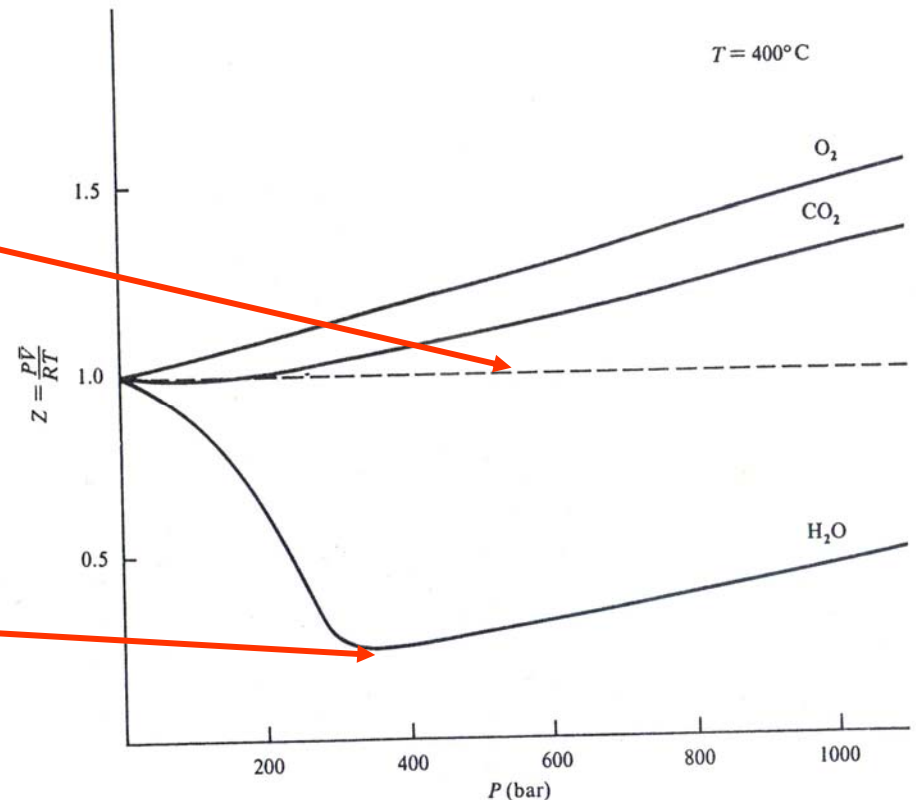
Una delle misure più utili della **deviazione** di un gas dal comportamento ideale è data dal fattore di compressibilità **Z** definito come:

$$Z = \frac{PV_m}{RT} \quad \text{eq. 3}$$

volume molare

Z è uguale ad 1.0 per un gas ideale

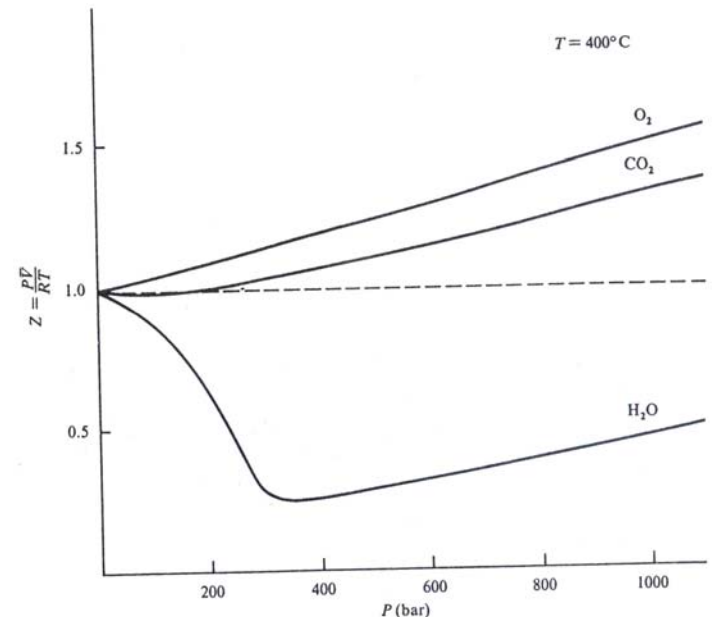
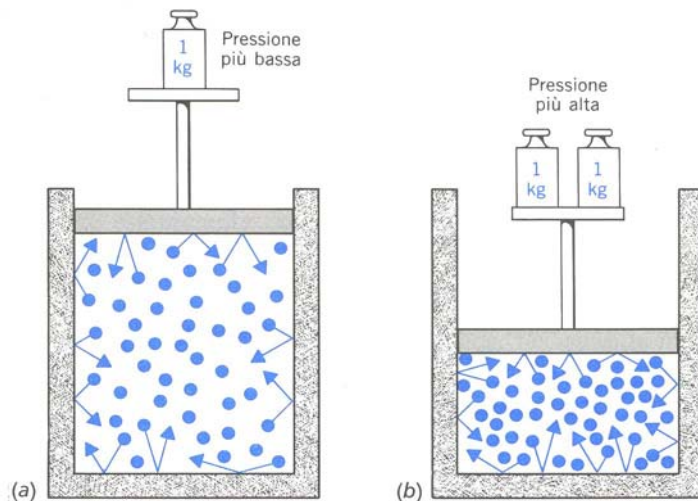
Dal diagramma si nota come per esempio il volume molare del vapore a 400 bar è $\frac{1}{4}$ di quanto previsto dalla legge dei gas perfetti



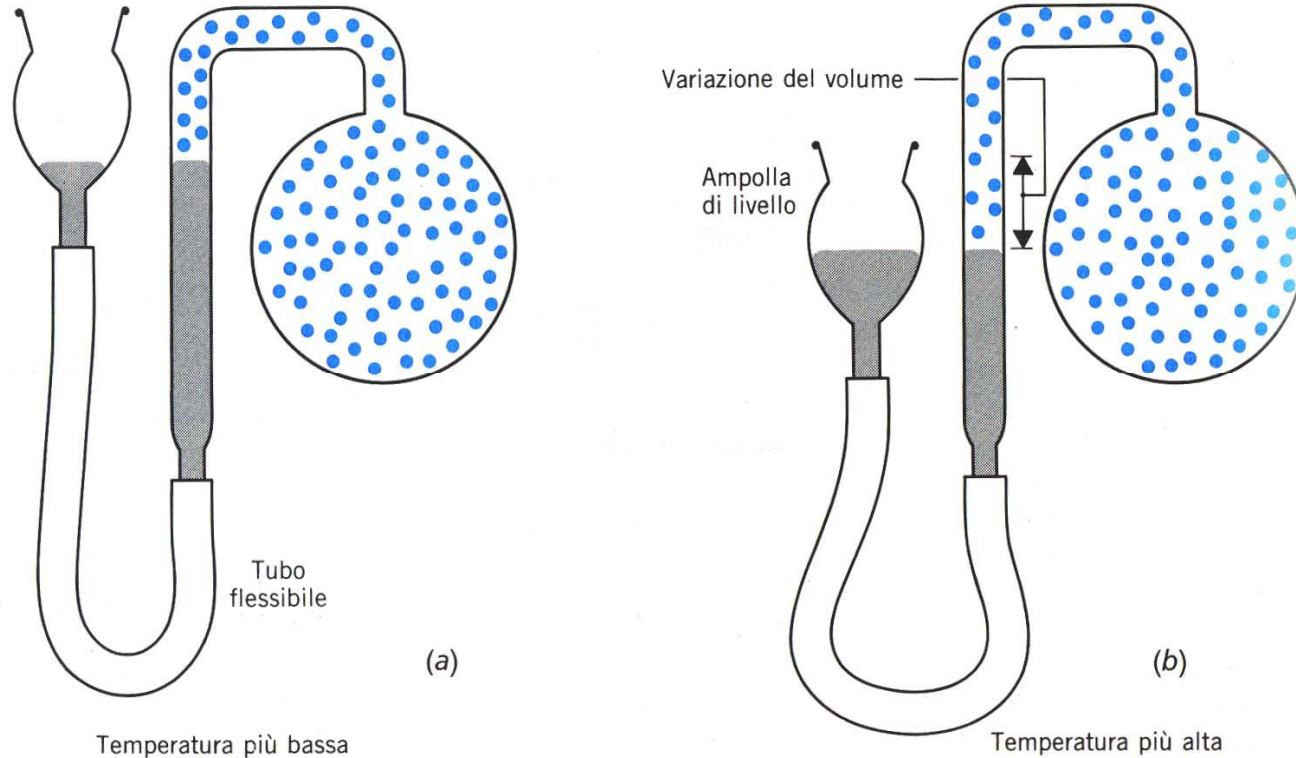
Perché accade tutto questo?

La **costante** dei gas ideali è stata calcolata per via sperimentale per pressioni ben al di sotto di 1 bar dove la densità è molto minore rispetto a pressioni più elevate.

Quando la pressione cresce aumenta la **probabilità** di collisioni molecolari e le interazioni tra molecole (forze attrattive e repulsive) aumentano. Tali effetti intermolecolari sono diversi per i vari gas e sono responsabili delle differenze tra molecole riportate nel diagramma **Z-P**.



Al contrario, quando un gas è riscaldato, la **distanza** tra le molecole cresce e l'opportunità di **interazioni intermolecolari** diminuisce; il gas tende sempre più a comportarsi idealmente.




Quindi i **gas reali** hanno la possibilità di approssimare il **comportamento ideale** a pressioni molto basse e temperature molto alte; al contrario **devieranno** fortemente dall'idealità a pressioni elevate e temperature basse.

Quali sono i maggiori difetti della legge dei gas perfetti?

Se scriviamo la legge nella forma:

$$V_m = \frac{RT}{P} \quad \text{eq. 4}$$

Si vede chiaramente che ad una qualsiasi pressione finita per 0 K il gas deve avere volume uguale a zero. Tuttavia l'esperienza indica, invece, che a **P** sufficientemente bassa qualsiasi gas condensa ed, eventualmente, solidifica; *il volume ipotetico di un gas allo zero assoluto dovrebbe essere analogo a quello del gas solidificato:*

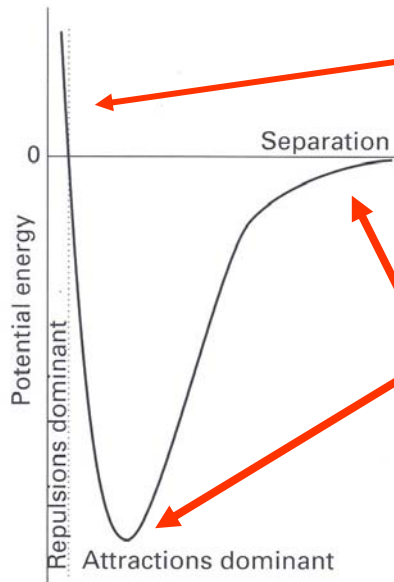
$$V_m = \frac{RT}{P} + b \quad \text{eq. 5}$$


correzione del primo ordine: limita lo spazio reale in cui le molecole possono muoversi e la distanza minima a cui due molecole possono trovarsi, prima dell'azione delle forze repulsive

L'equazione può essere riscritta nella forma:

$$P = \frac{RT}{V_m - b}, \quad \text{eq. 6}$$

rappresentando così una **pressione "corretta"** che tiene conto della presenza di forze repulsive quando le molecole si trovano in stretto contatto.

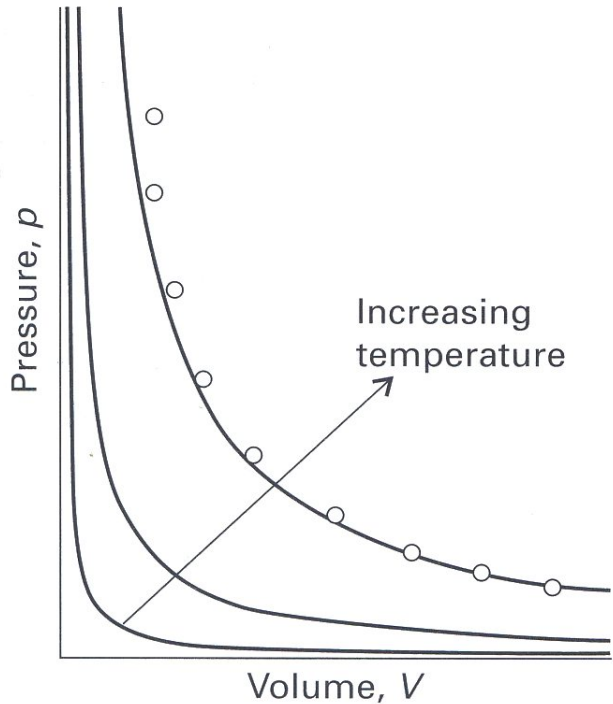


- Alti valori di energia potenziale (distanze molto piccole) indicano che le interazioni tra molecole sono fortemente repulsive.

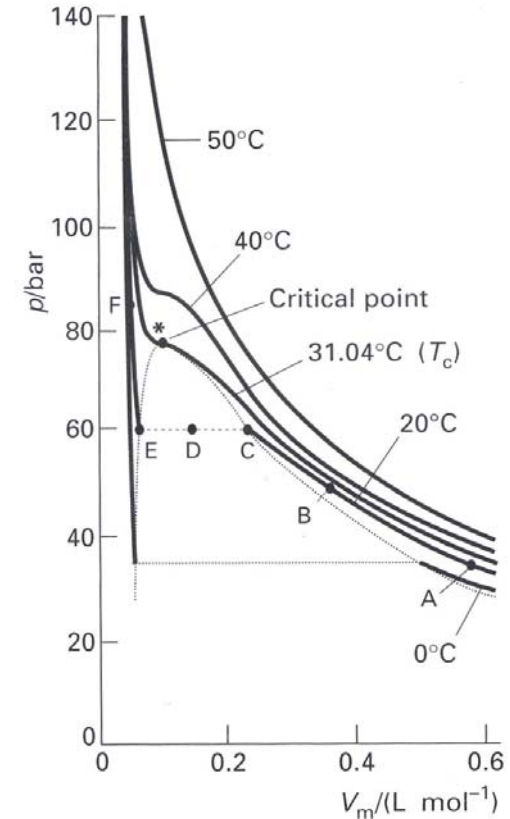
- A distanze intermedie, l'energia potenziale è negativa e dominano le interazioni di tipo attrattivo.

- Quando le distanze sono elevate (destra) l'energia potenziale è zero e non ci sono interazioni tra le molecole.

Le **interazioni intermolecolari** influenzano le proprietà di un gas. Ad esempio le isoterme dei gas reali mostrano forme differenti da quelle prevedibili dalla **legge di Boyle** in particolare per pressioni elevate e temperature basse.



Gas ideale a $T = \text{cost}$, la dipendenza tra P e V è descritta da una iperbole ($xy = \text{cost}$).



Isoterme sperimentali per CO_2

V_m = volume molare (volume del campione/quantità di molecole che contiene)

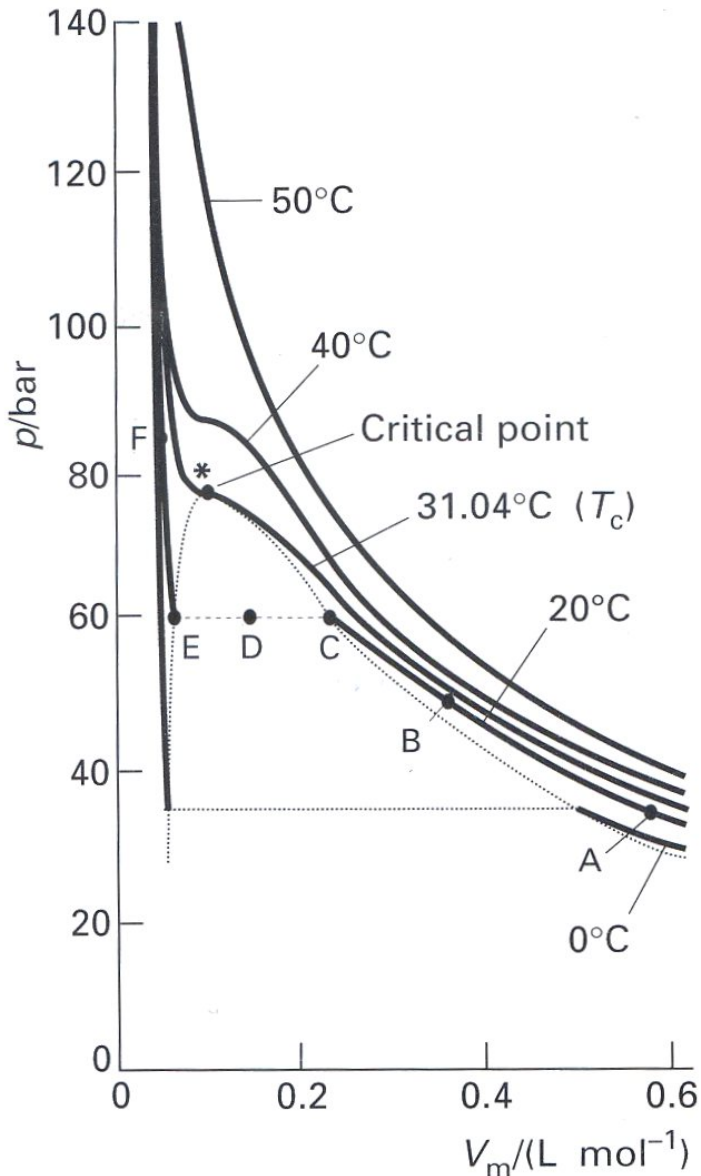
Consideriamo l'isoterma dei 20°.

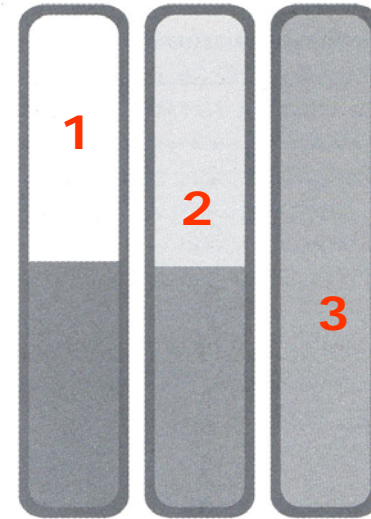
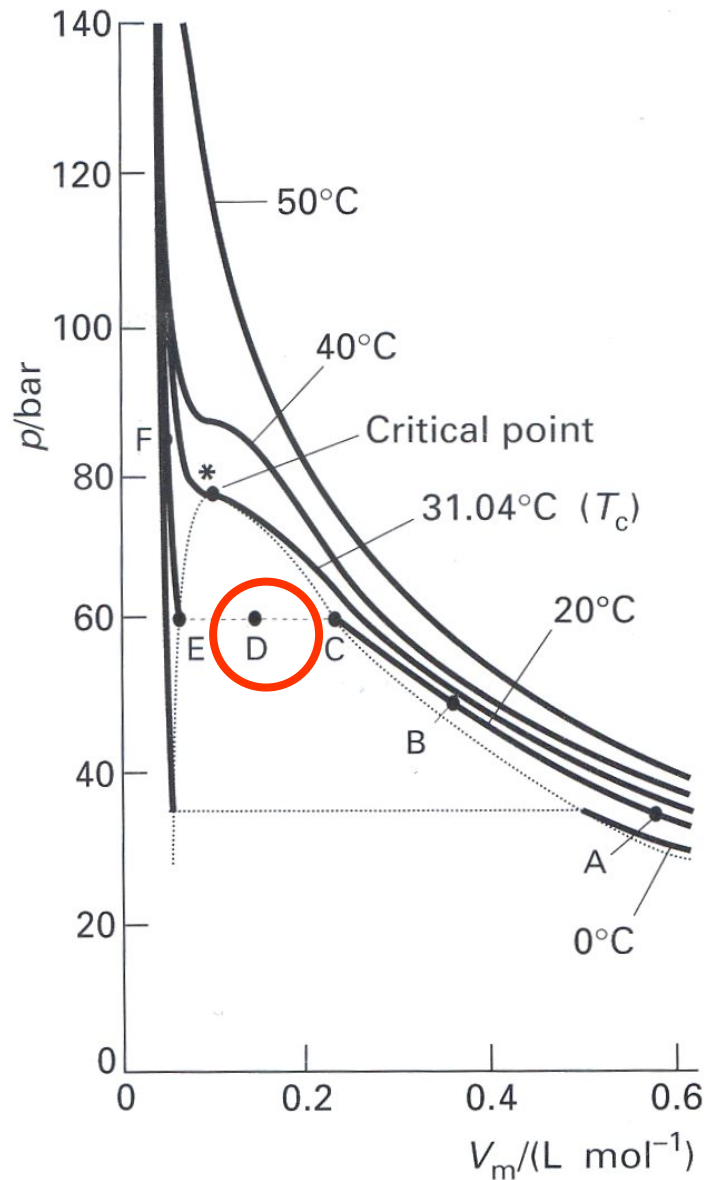
Nel punto **A** il campione è un gas. Esercitando una compressione si arriva in **B** e la P cresce seguendo la legge di Boyle, continuando così fino al punto **C**. Se si esercita ancora compressione si arriva ai punti **D** ed **E** senza che vi sia un incremento di P . Ulteriormente per passare da **E** ad **F** si registra un incremento di P molto forte.

Cosa è accaduto?

Nel percorso **C-D-E** si è avuta la condensazione del gas a liquido, processo che si completa nel punto **E** (dominano forze attrattive).

La successiva riduzione di volume da **E** a **F** corrisponde alla P molto alta che è necessaria per comprimere un liquido in un volume più piccolo (dominano forze repulsive).



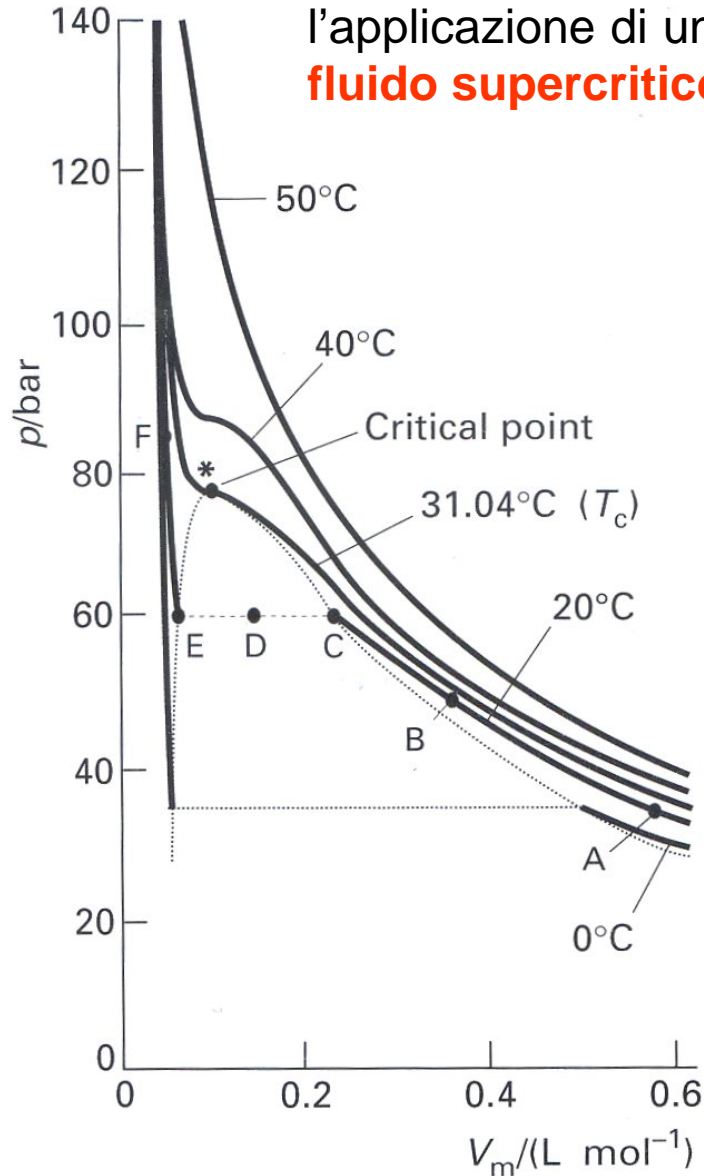


1) Nel punto D la separazione liquido vapore è netta.

2) Se la temperatura cresce (es. 30°) il gas si trova ad un P così alta che la sua densità è simile a quella del liquido.

3) A $T = 31.04^\circ = T_{critica}$ (304.19 K) lo stato gassoso si trasforma continuamente in quello condensato e **non** si rileva una divisione chiara tra i due stati della materia.

Un gas non può essere condensato ad un liquido attraverso l'applicazione di una P a meno che la $T < T_c$. Quando $T > T_c$ si ha un **fluido supercritico (gas)**.



The critical temperatures of gases	
	Critical temperature/°C
<i>Noble gases</i>	
He	-268 (5.2 K)
Ne	-229
Ar	-123
Kr	-64
Xe	17
<i>Halogens</i>	
Cl ₂	144
Br ₂	311
<i>Small inorganic molecules</i>	
H ₂	-240
O ₂	-118
H ₂ O	374
N ₂	-147
NH ₃	132
CO ₂	31
<i>Organic compounds</i>	
CH ₄	-83
CCl ₄	283
C ₆ H ₆	289

Non si può avere azoto liquido attraverso l'applicazione di P a meno che $T < 126 \text{ K}$ (-147 °C).

E' possibile utilizzare il fattore di compressione **Z**, una misura della deviazione dalla idealità, per costruire una **equazione di stato empirica**, che si basi sui risultati sperimentali.

Se **Z** = 1 rappresenta il gas ideale (basse pressioni), per un gas reale questa equazione può rappresentare solo un primo termine di una espressione più lunga:

$$Z = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \quad \text{eq. 7}$$

B, C, ..., sono i **coefficienti viriali**, variabili da gas a gas e dipendenti dalla *T*. Se, come abbiamo visto:

$$Z = \frac{PV_m}{RT} \quad \longrightarrow \quad \frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots$$

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \quad \text{eq. 8}$$

Moltiplicando ambo i membri per RT/V_m per ricavare una espressione per P si ottiene ($V_m = V/n$):

$$P = \frac{nRT}{V} \left(1 + \frac{nB}{V} + \frac{n^2C}{V^2} + \dots \right), \quad \text{eq. 9}$$

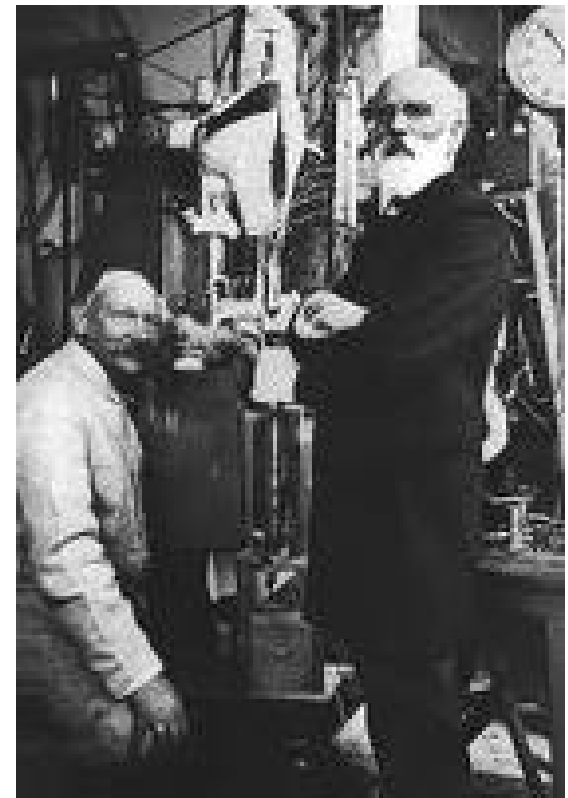
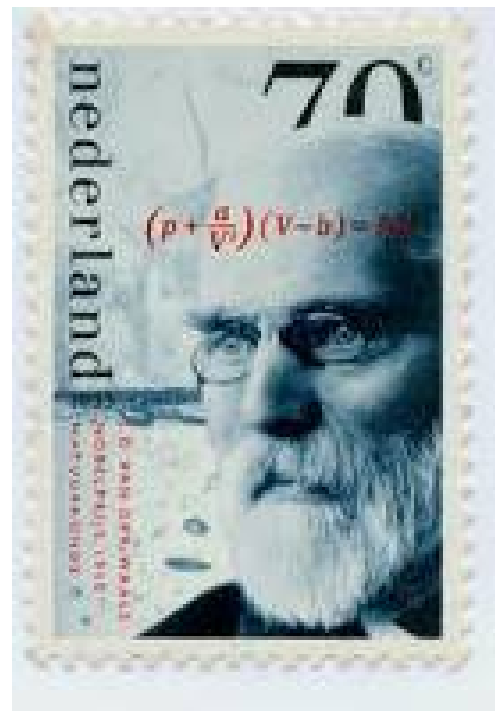
scrivendo quella che è nota come **l'equazione viriale di stato**.

A P molto basse, quando il volume molare è grande, i termini B/V_m e C/V_m^2 sono molto piccoli e solo l'unità entro la parentesi sopravvive.

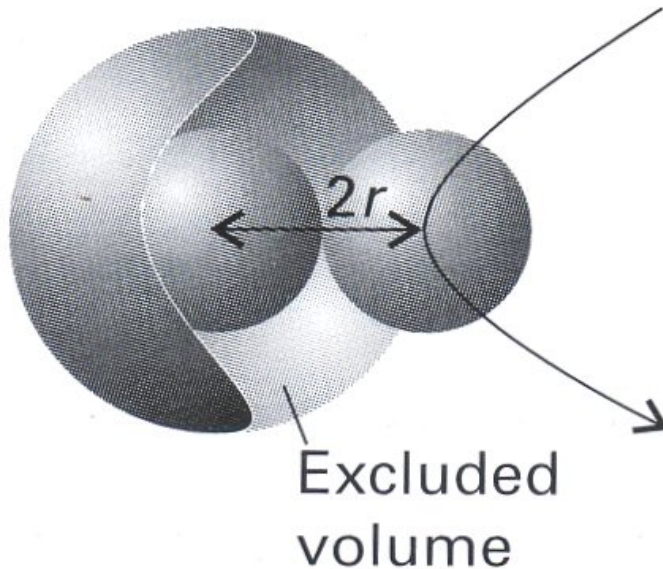
Quando $P \rightarrow 0$, l'equazione di stato viriale è quindi quella di un gas perfetto.

L'**equazione viriale di stato**, sebbene rappresenti un passo avanti, non è ancora in grado di rappresentare il comportamento dei gas reali, specie la loro condensazione allo stato liquido.

Nel **1873** fu proposta **l'equazione di van der Waals** (J. Van der Waals, olandese), ancora una approssimazione, ma con il vantaggio di mostrare come le **interazioni intermolecolari** contribuiscono alle deviazioni di un gas dalla idealità.



Le **interazioni repulsive** tra due molecole non permettono il loro avvicinamento oltre una certa distanza. Quindi, invece di essere libere di muoversi in un volume V , le molecole si muoveranno in un volume ridotto. **Cosa vuol dire ciò?**



Quando due molecole, ognuna di raggio r e volume $v_{mol} = 4/3\pi r^3$ si avvicinano, il centro di ognuna di esse non potrà penetrare in una sfera di raggio $2r$ e quindi in un volume pari a $8v_{mol}$ che circonda l'altra molecola.

Le molecole NON possono muoversi liberamente in un volume V perché il volume reale disponibile è **ridotto** in modo proporzionale al **numero di molecole** presenti e al **volume** che esse possono escludere.

L'effetto delle **forse repulsive** può essere così considerato cambiando il termine V dell'equazione dei gas perfetti in $V - nb$, con b costante di proporzionalità; si può così modificare l'equazione di stato dei gas perfetti:

$$P = \frac{nRT}{V - nb} \quad \text{eq. 10}$$

Quando la P è bassa, $V \gg nb$ e il termine nb può essere trascurato, ritornando al caso ideale.

A questo punto è necessario considerare come tenere in conto anche le **interazioni attrattive** (rallentano le molecole, fanno sì che impattino sulle pareti meno frequentemente e con minor forza, etc.), il cui effetto complessivo è quello di **ridurre** la P .

Si può ipotizzare che:

1) l'attrazione subita da una data molecola sia **proporzionale** alla concentrazione di molecole presenti nel contenitore n/V ,

2) e che la riduzione in **P** sia proporzionale al quadrato della concentrazione molare (riduzione nella frequenza delle collisioni, riduzione della forza del loro impulso):

$$\text{riduzione in pressione} = a \times \left(\frac{n}{V} \right)^2 \quad \text{eq. 11}$$

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - a \left(\frac{n}{V} \right)^2$$

**Equazione di stato di
van der Waals**

eq. 12

Si noti la somiglianza con l'equazione di stato dei gas perfetti:

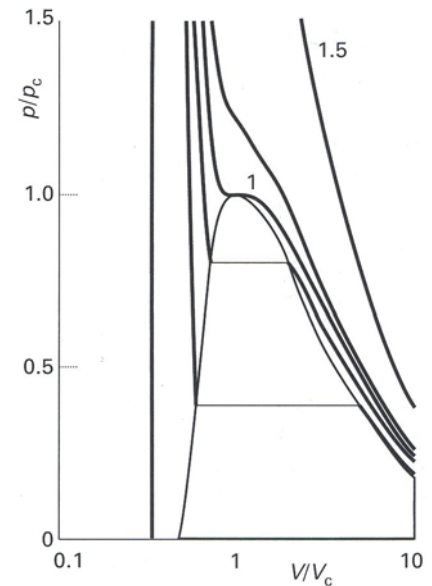
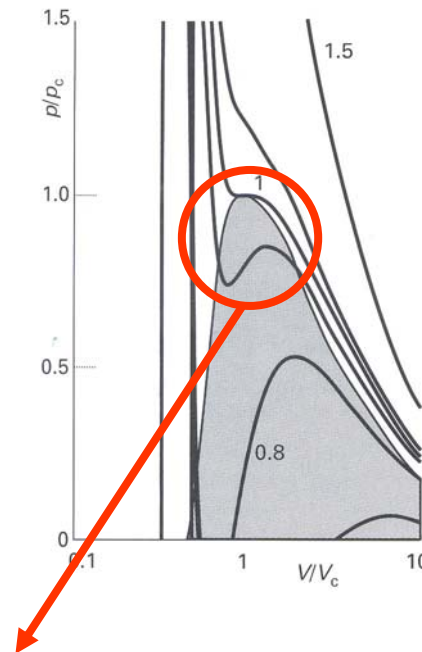
$$P = \frac{nRT}{V - nb} - a \left(\frac{n}{V} \right)^2$$

a, b parametri empirici,
dipendenti dal gas ma non dalla T

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

$$(P)(V) = nRT$$

	$a / (\text{L}^2 \text{ atm mol}^{-2})$	$b / (\text{L mol}^{-1})$
Air	1.4	0.039
Ammonia	4.17	0.037
Argon	1.35	0.032
Carbon dioxide	3.59	0.043
Ethane	5.49	0.064
Ethene	4.47	0.057
Helium	0.034	0.024
Hydrogen	0.244	0.027
Nitrogen	1.39	0.039
Oxygen	1.36	0.032
Xenon	4.19	0.051



Van der Waal's loops

Esistono anche **equazioni alternative** come quella introdotta da Reidlich e Kwong (1949) che esprime il potenziale attrattivo come una funzione più complessa di T e V_m :

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{T^{1/2}V_m(V_m + b)}, \quad \text{eq. 13}$$

o come **l'equazione viriale** (Mason e Spurling, 1969):

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \dots, \quad \text{eq. 14}$$

con B, C, D, \dots , **coefficienti viriali** determinabili **empiricamente** dipendenti dalle interazioni a 2, 3 o più molecole.

Le equazioni differiscono da quella dei gas ideali perché includono parametri di "aggiustamento" che devono essere determinati prima dell'uso dell'espressione.

Quando P , T e V di un gas sono **normalizzati** rispetto ai valori critici, ottenendo le variabili ridotte P_r , T_r e V_r , le specie gassose mostrano la stessa deviazione dall'idealità: **principio degli stati corrispondenti**.

Calcoli relativi al **fattore di compressibilità** Z_c a T_c e P_c critiche per molti tipi di gas hanno evidenziato che i valori variano in un intervallo molto ristretto: 0.27-0.29, anche se ci sono eccezioni.

Quindi se si ipotizza $Z_c = cost$ allora:

$$Z = f(P_r, T_r)$$



V_r non compare perché solo due dei tre parametri sono indipendenti ed è molto più facile eseguire misure di T e P .

Esiste una **equazione universale** attraverso cui si può calcolare la compressibilità di un qualsiasi gas in termini dei valori di P e T ridotte

CRITICAL CONSTANTS FOR SELECTED GASES

	T_c (K)	P_c (bar)	\bar{V}_c (cm ³ /mol)	Z_c
H ₂ O	647.3	220.4	56.0	0.229
CO ₂	304.2	73.7	94.0	0.274
CH ₄	190.6	46.0	99.0	0.288
H ₂ S	373.2	89.3	98.5	0.284
SO ₂	430.8	78.8	122	0.268
HF	461	65	69	0.12
HCl	324.6	83.1	81.0	0.249
NH ₃	405.6	112.7	72.5	0.242
H ₂	33.2	13.0	65.0	0.305
O ₂	154.6	50.4	73.4	0.288
N ₂	150.8	48.7	74.9	0.291

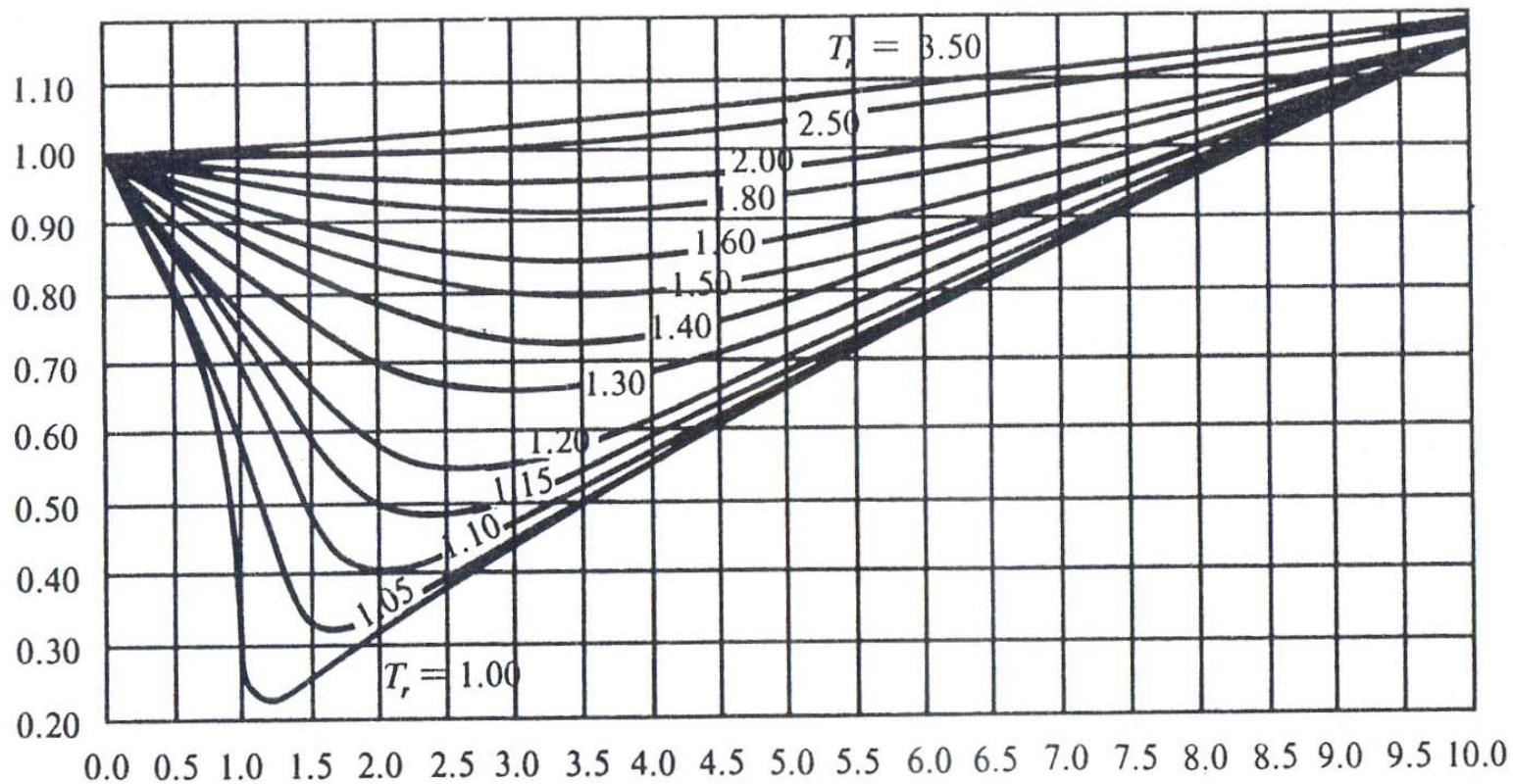
Nordstrom e Munoz, 1986. Geochemical Thermodynamics,
Blackwell scientific Publications.

Le molecole che mostrano deviazioni sono fortemente **polari** e quando sono presenti forti forze intermolecolari (es. legame ad idrogeno) la teoria degli stati corrispondenti non funziona più bene

Possiamo vedere dai dati che per gas significativi per la Geochimica i valori di Z_c sono molto vicini a **0.29** per **Ar**, **N₂**, **O₂** e **CH₄**; per **H₂** è un po' più alto (**0.305**) e per **H₂S**, **SO₂** e **CO₂** i valori sono inferiori (**0.27-0.28**).

Molecole che mostrano maggiori deviazioni sono **NH₃** (**0.242**), **H₂O** (**0.229**) e gli alogeni **HCl** (**0.249**) e **HF** (**0.12**).

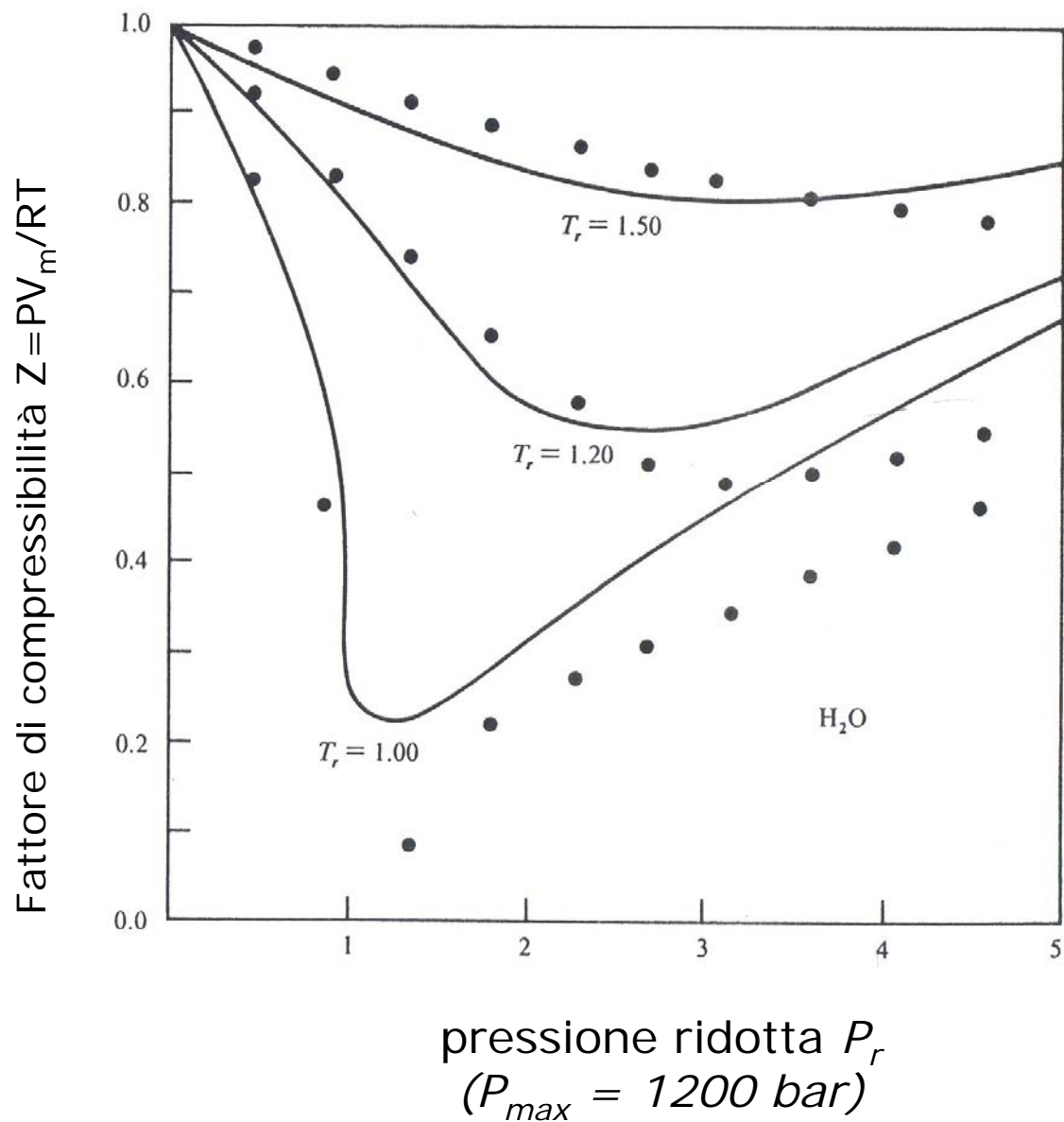
Fattore di compressibilità $Z = PV_m/RT$



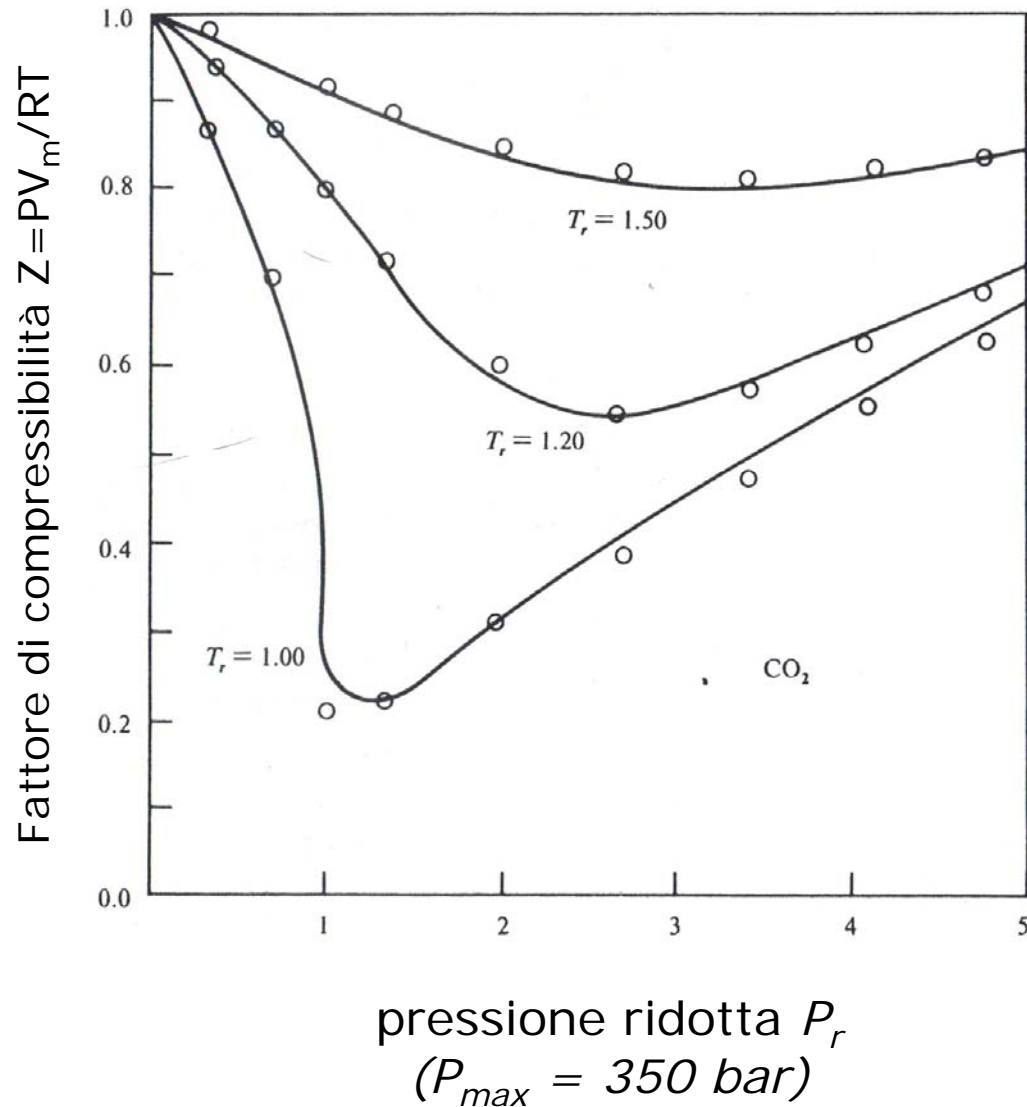
pressione ridotta P_r

Carta generale della compressibilità (le linee rappresentano le isoterme ridotte)

Il metodo tuttavia appare inappropriato per il più importante gas geochimico, H_2O .



I risultati sono invece decisamente migliori per la CO_2 ($P_c \ll$ di quella di H_2O), anche se significative deviazioni appaiono al crescere di P_r .



Quale P dobbiamo adoperare?

Abbiamo già visto che per comprendere appieno i processi di reazione chimica che avvengono nei sistemi naturali è necessario introdurre il concetto di **potenziale chimico**;

*in un potenziale chimico la **tendenza a reagire** (direzione di flusso dei componenti) è sempre da regioni di elevato potenziale chimico a regioni di basso potenziale chimico*

L'energia libera di un sistema (G_{totale}) è costituita dalla sommatoria delle energie libere delle diverse fasi del sistema, definite in base ai potenziali chimici dei loro diversi componenti:

$$G_{totale} = \sum_i \mu_i n_i, \quad \text{eq. 15}$$

dove n_i è il numero di moli del componente i , μ_i è il suo potenziale chimico.

Le reazioni procedono in modo spontaneo nel senso dell'**abbassamento** dei potenziali chimici dei componenti; a ciò corrisponde la **minimizzazione** dell'energia libera di Gibbs del sistema.

Sappiamo anche che la relazione tra energia libera e volume è data da:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V. \quad \text{eq. 16}$$

Sostituendo G e V con la loro controparti molali otteniamo:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V_m = \frac{RT}{P}. \quad \text{eq. 17}$$

Integrando tra i limiti P_0 e P otteniamo:

$$\int_{P^0}^P \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \mu_P - \mu_P^0 = RT \ln \frac{P}{P^0}, \quad \mu_P = \mu_P^0 + RT \ln \frac{P}{P^0} \quad \text{eq. 18}$$

potenziale chimico standard del gas puro alla P^0 di riferimento

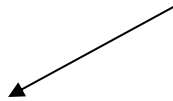
Per i gas reali, che deviano in modo significativo dal comportamento ideale sopra 1 bar di P, l'equazione:

$$\mu_P = \mu_P^0 + RT \ln \frac{P}{P^0} \quad \text{eq. 19}$$

è di uso limitato.

G.N. Lewis: introduzione del concetto di **fugacità** f ovvero una misura della tendenza **relativa** a "fuggire" di un gas reale da una soluzione, funzione della presenza di interazioni specifiche tra le molecole di un gas reale (è la pressione parziale del gas "aggiustata" per la non idealità).

$$\mu_P = \mu_P^0 + RT \ln \frac{f}{f^0} \quad \text{attività } a$$



Fugacità di riferimento, di solito la fugacità della sostanza pura ad 1 atm di P totale per data T. Per un gas puro (un componente) $f^0 = P^0 = 1 \text{ atm}$.



La **fugacità** f_i di un gas reale puro i è derivabile dalla relazione:

$$RT \ln f_i = RT \ln P + \int_{P_r}^P (V_i - V_P) dP \quad \text{eq. 20}$$

P di stato
standard di
riferimento $P_r \neq 1$

V_i volume molare del gas reale i , V_P
volume occupato da un gas
perfetto alle stesse condizioni P , T .

La **relazione** tra fugacità f_i e pressione P_i di un gas reale è data da:

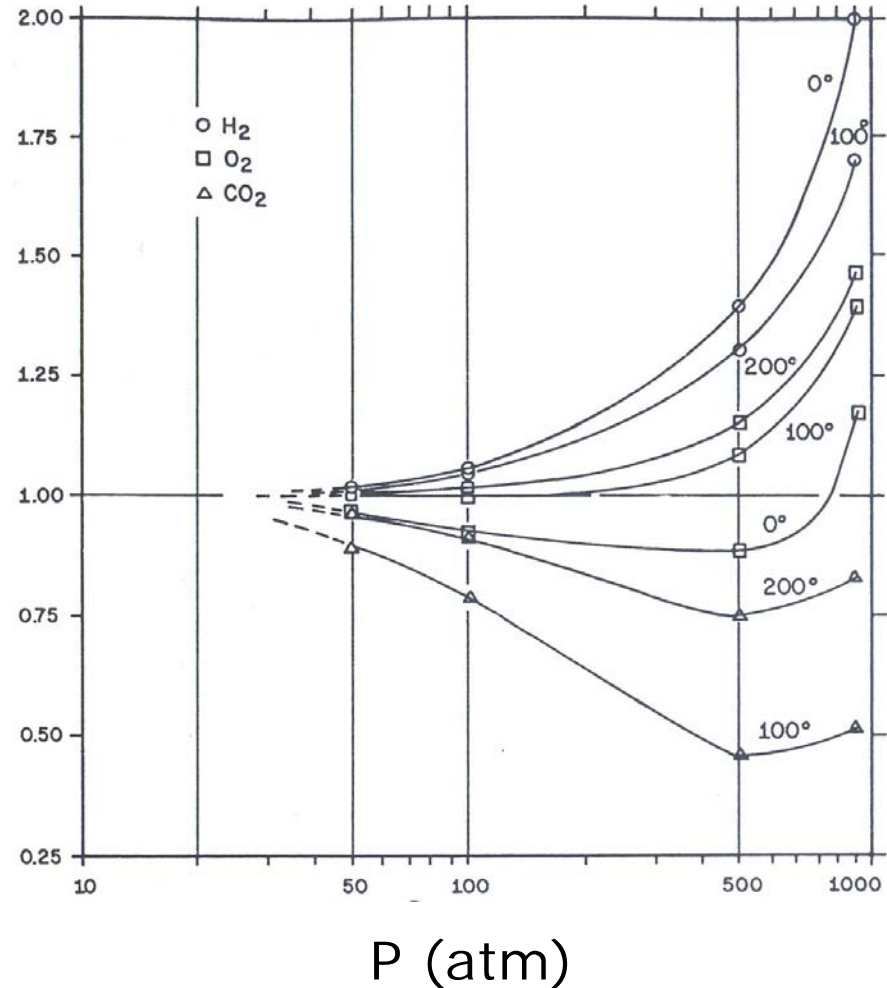
$$f_i = P_i \gamma_i$$

coefficiente di
fugacità

$$\gamma_i = \exp \left[\int_{P_r}^P (V_i - V_P) \frac{dP}{RT} \right]$$

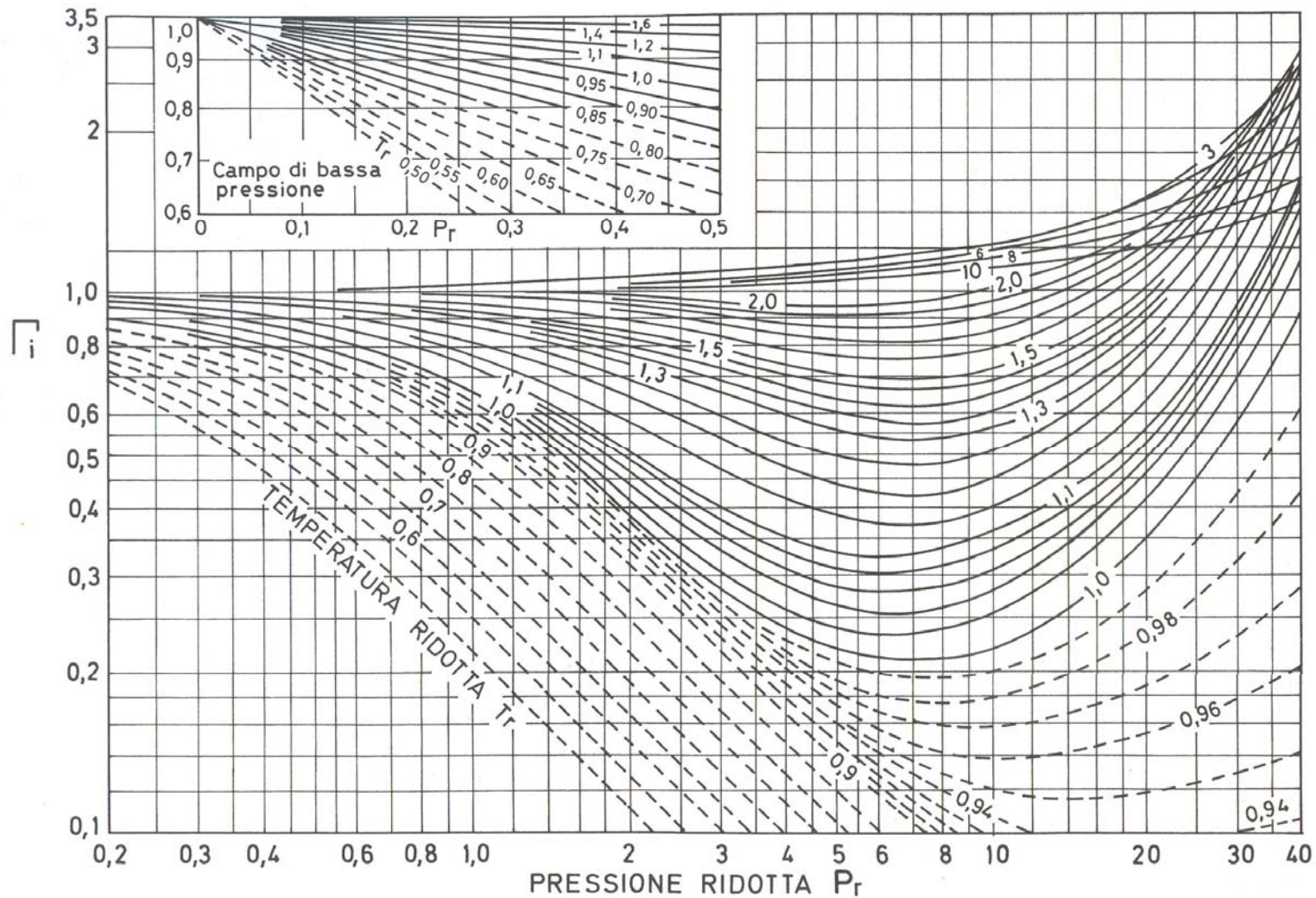
Il **coefficiente di fugacità** è un fattore adimensionale che esprime la variazione di volume tra gas reale e gas perfetto a P e T di interesse

γ_i



Coefficienti di fugacità per H_2 , O_2 e CO_2 in funzione di P e T (P è in scala logaritmica (Garrels e Christ, 1965))

I **coefficienti di fugacità** dei gas reali possono essere dedotti attraverso la **carta universale dei gas** applicando il **principio degli stati corrispondenti**.



Carta universale dei gas (Garrels e Christ, 1965).

✓ La **fugacità** ha le dimensioni di una pressione ed è una funzione termodinamica direttamente legata al potenziale chimico e può essere calcolata da proprietà P-V-T misurabili di un gas.

✓ La **fugacità** di un componente gassoso reale non è l'equivalente dell'attività per un componente solido o liquido. La relazione tra attività a_i (concentrazione di un componente "aggiustata" per la non idealità) e fugacità f_i è data dalla relazione:

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0}$$

Fugacità alla condizione
di stato standard di
riferimento

f_i^0 → sarà uguale a 1 solo se $P_i = 1$ atm e T è sufficientemente alta da avere $\gamma_i \approx 1$

Se invece lo stato standard adottato è quello di gas puro a P, T di interesse e P è molto elevata (o T bassa), allora $f_i^0 \neq 1$ e $a_i \neq f_i$.

Consideriamo il caso di una miscela omogenea $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ ad una pressione totale di 2 kbar e 500°C di temperatura. Poniamo anche che la **fugacità** misurata dell' H_2O nella miscela sia pari a 250 bar.

Se vogliamo calcolare l'**attività** dell' H_2O nella miscela, dobbiamo scegliere uno stato standard di riferimento.

I caso

- Stato standard dato da H_2O pura a P e T di interesse.
- Si tiene una variabile fissa (H_2O pura), mentre P e T sono variabili.
- In tal caso la fugacità per H_2O è uguale a quella dell' H_2O pura a $P = 2\text{kbar}$ e $T = 500^\circ\text{C}$ (P e T di interesse). Si ottiene un valore di 722 bar. Ne deriva che l'attività dell' H_2O è $250 \text{ bar} / 722 \text{ bar}$, cioè 0.346.

I caso

- Lo stato standard è dato da **H₂O pura a 1 bar e T** di interesse.
- In tal caso per calcolare le attività è necessario conoscere la fugacità di H₂O a 1 bar e 500°C. I coefficienti di attività per il vapore a 1 bar sono quasi uguali a 1 per cui è conveniente definire uno stato standard che è esattamente uguale a 1 (indipendentemente dalla T).
- Per un tale stato l'attività a P e T di interesse dovrebbe essere numericamente uguale alla fugacità a P e T di interesse. Se H₂O è un gas ideale puro, la sua attività sarà allora 250 bar / 1 bar = 250.

III caso

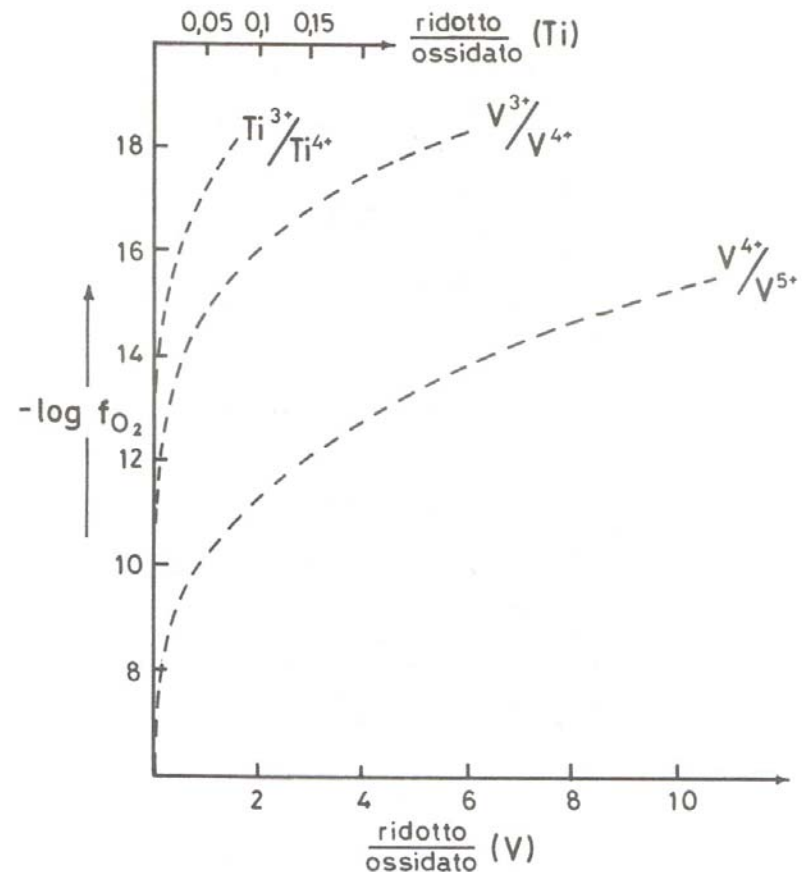
- Lo stato standard è dato da **H₂O a P e T** di interesse. Qui tutto è variabile e la fugacità dello stato standard è uguale alla fugacità di H₂O nella soluzione specificata a P e T di interesse.
- L'attività di H₂O è 250 bar / 250 bar = 1.

Effetto della fugacità: esempi

Le strutture cristalline discriminano gli elementi nei diversi stati di valenza.

La fugacità di ossigeno f_{O_2} **condiziona** in modo diretto lo stato di valenza degli elementi in tracce nel fuso.

(Johnston 1964; 1965; Johnston & Chelko, 1966)



Fuso $Na_2Si_2O_5$ a $T = 1085^\circ C$

Effetto della fugacità di ossigeno f_{O_2} sulla ripartizione solido/liquido del cromo.

L'effetto non è semplicemente lineare e varia in funzione delle condizioni di temperatura.

(Bird, 1971; Weill & McKay, 1975; Huebner et al., 1976; Irving, 1978; Lindstrom, 1976; McKay & Weill, 1976; Schreiber, 1976)

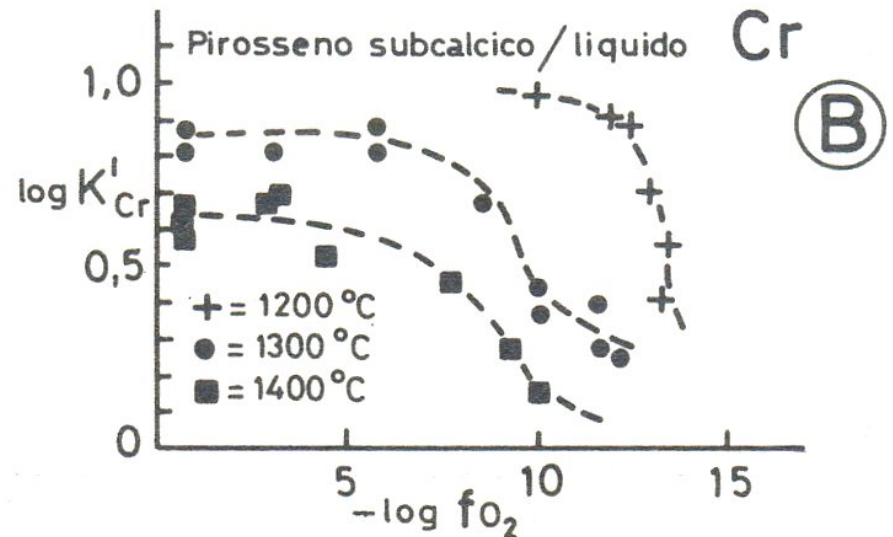
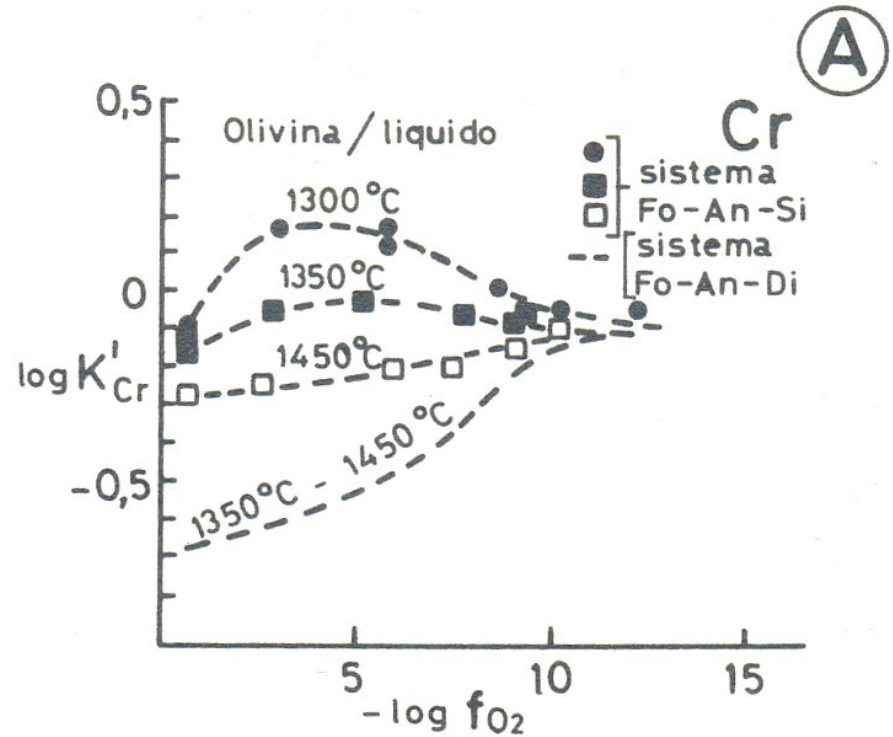
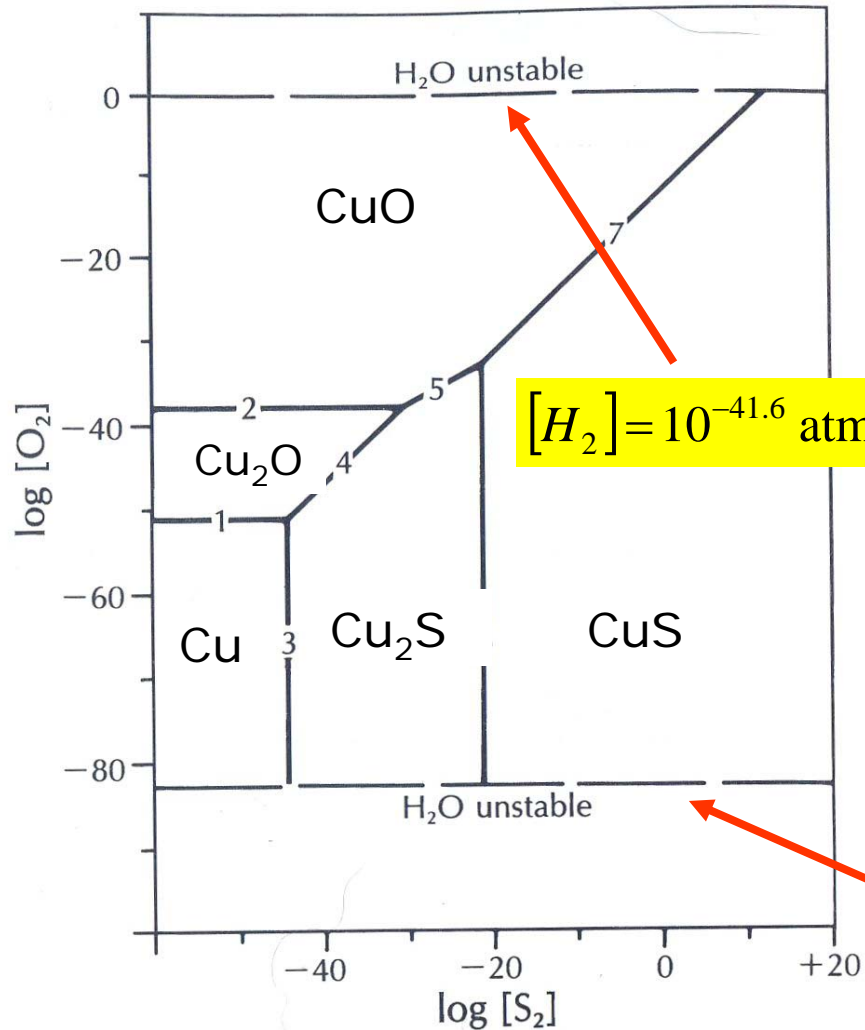
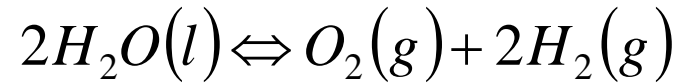


Diagramma di fugacità per ossidi e solfuri di Cu



$[H_2] = 10^{-41.6} \text{ atm}$

$[O_2] = 10^{-83.1} \text{ atm}$



$$\Delta G_R^0 = +113.374 \text{ kcal}$$

$$K = 10^{-83.1}, \quad T = 25^\circ C$$

Cu metallico è stabile in presenza di H₂O ma quando è esposto all'atmosfera reagisce per formare CuO.

Legge di Henry

La relazione è usata in diversi modi. Nelle soluzioni è usata per descrivere l'attività di un componente diluito come funzione della sua concentrazione. In tal caso la relazione è scritta come:

$$a_i = h_i X_i$$

dove a_i è l'attività della specie i , h_i è la costante di proporzionalità, X_i la concentrazione della specie i .

Nel caso dei gas la legge di Henry lega la fugacità del gas alla sua attività in soluzione. A pressione totale di 1 bar o inferiore e temperature di ambiente superficiale i gas tendono ad obbedire alla legge dei gas ideali e quindi la fugacità del gas è uguale alla sua pressione parziale. In tal caso abbiamo:

$$C_i = K_H P_i$$

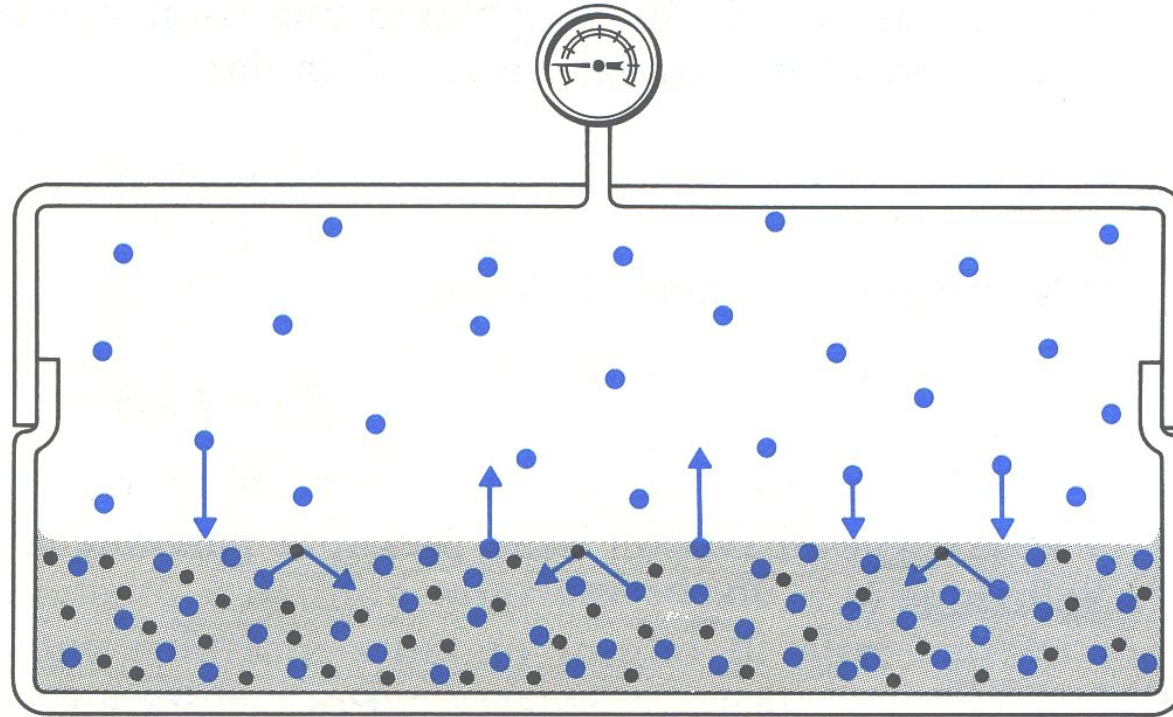
con C_i concentrazione specie gassosa in soluzione, K_H costante di proporzionalità, P_i pressione parziale della specie gassosa i .

In geochimica ambientale abbiamo da trattare sia con liquidi che con gas e abbiamo bisogno di descrivere (determinare il potenziale chimico) cosa accade quando abbiamo una sostanza in una soluzione liquida, sostanze che si miscelano, equilibri con gas che esercitano una pressione di vapore sul liquido, etc.

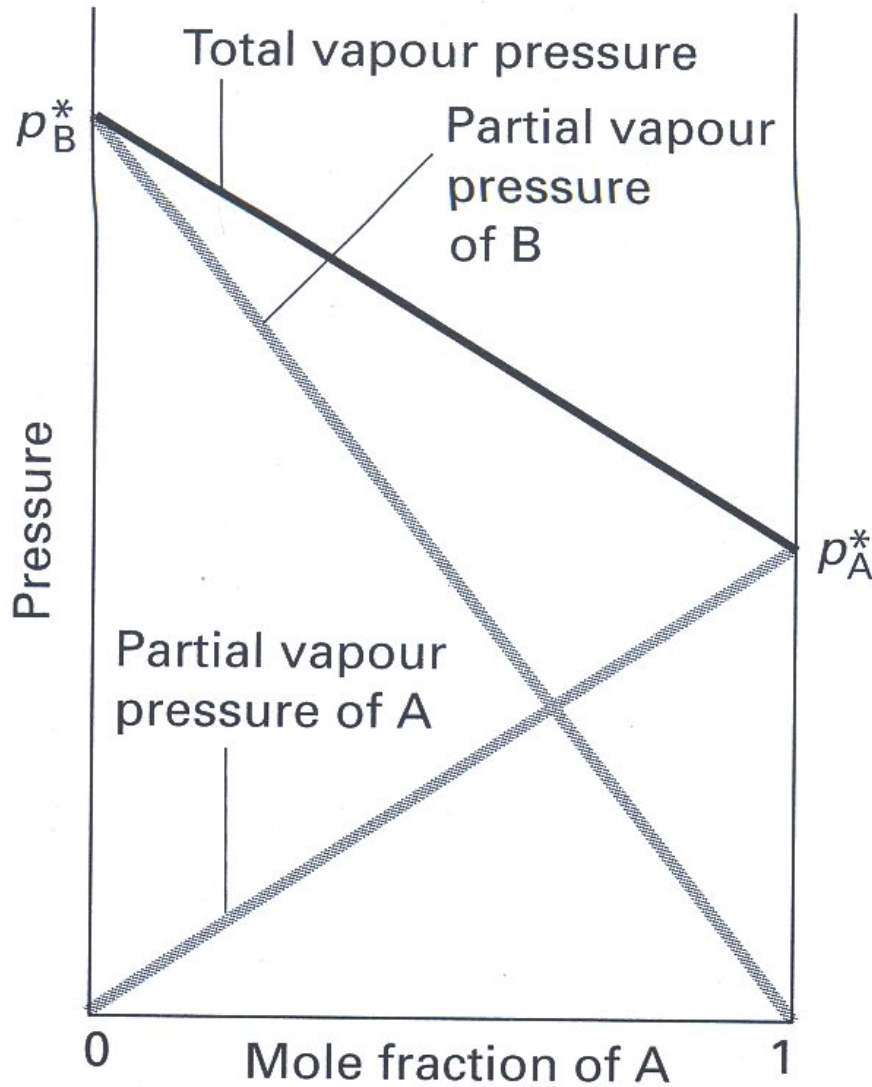
Francois Raoult (1830-1901): misura della pressione di vapore delle soluzioni

$$p_J = x_J p_{J^*}$$

dove p_{J^*} è la pressione di vapore della sostanza pura. Per esempio quando la frazione molare dell'acqua in una soluzione acquosa è 0.90, e la legge di Raoult è seguita, la pressione di vapore parziale dell'acqua nella soluzione è il 90% di quella dell'acqua pura.



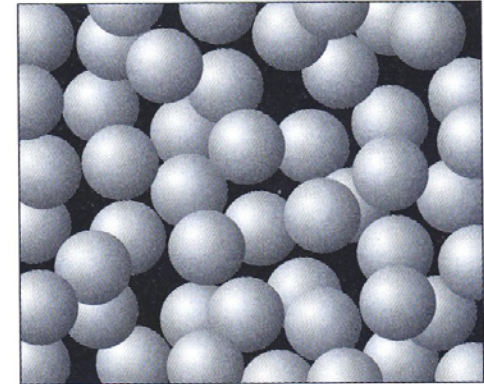
Abbassamento della pressione di vapore provocato dalla presenza di un soluto non volatile. Per la presenza delle particelle di soluto, la possibilità che le particelle di solvente si liberino come vapore risulta minore. Quindi, la pressione di vapore di questa soluzione è minore di quella del solvente puro (alla stessa T).



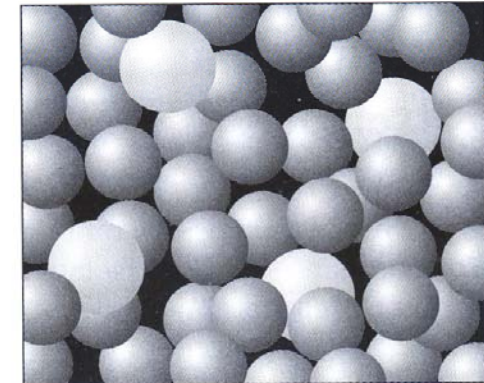
Le pressioni parziali di vapore dei due componenti di una miscela binaria ideale sono proporzionali alle frazioni molari dei componenti nel liquido. La pressione totale del vapore è la somma delle due pressioni di vapore parziali.

L'origine molecolare della **Legge di Raoult** è l'effetto del soluto sull'entropia della soluzione. Nel solvente puro le molecole hanno un certo disordine corrispondente ad una determinata entropia.; la pressione di vapore allora rappresenta la tendenza di un sistema e del suo intorno a raggiungere una entropia più elevata.

Quando è presente un soluto, la soluzione ha un disordine maggiore rispetto al solvente puro e l'entropia della soluzione è più elevata. In tal caso la soluzione ha una minor tendenza ad acquisire uno stato di maggior entropia attraverso la vaporizzazione del solvente. In altre parole, la pressione di vapore del solvente in soluzione è più bassa di quella del solvente puro.



(a)



(b)

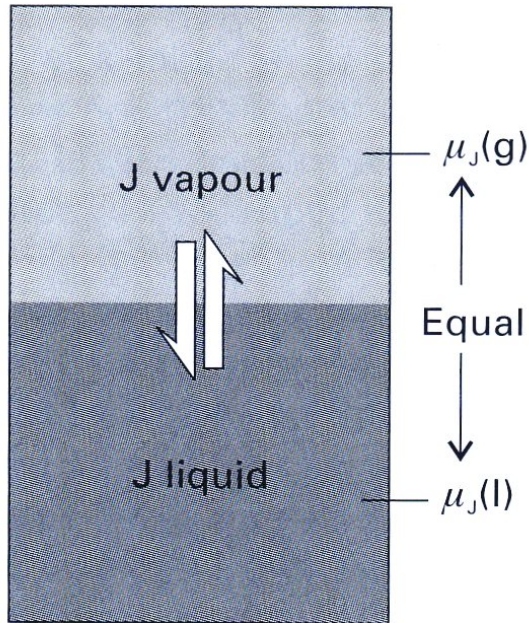
(a) In a pure liquid, we can be confident that any molecule selected from the sample is a solvent molecule. (b) When a solute is present, we cannot be sure that blind selection will give a solvent molecule, so the entropy of the system is greater than in the absence of the solute.

Una soluzione ipotetica tra due componenti che obbedisce alla legge di Raoult per tutto il range composizionale da A puro a B puro è detta **soluzione ideale**.

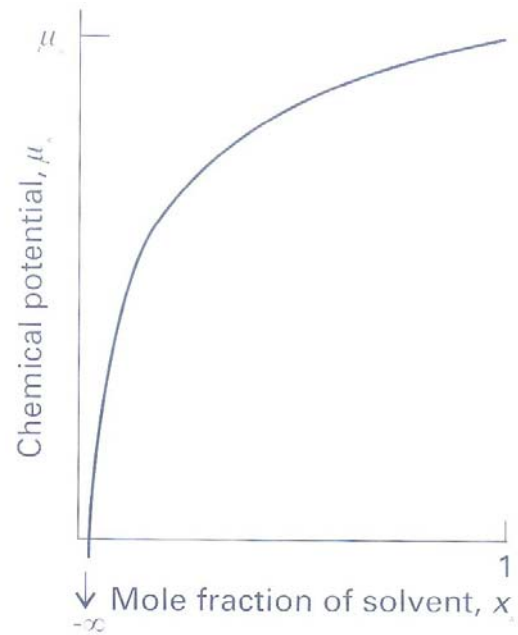
Nella realtà le miscele tra componenti in natura presentano deviazioni dalla legge di Raoult; tuttavia, tali deviazioni tendono ad essere basse quando:

- 1) I componenti della miscela hanno forme molecolari simili e simili forze intermolecolari;
- 2) Se un componente della miscela è in largo eccesso (il solvente) e il soluto è molto diluito.

Quindi la legge di Raoult è una legge limite (come quella dei gas perfetti) e valida al tendere a zero della concentrazione. La sua importanza teorica è legata al fatto che essa correla la pressione di vapore alla composizione e quindi si può usare la legge per correlare il potenziale chimico alla composizione della soluzione.



At equilibrium, the chemical potential of a substance in its liquid phase is equal to the chemical potential of the substance in its vapour phase.



The variation of the chemical potential of the solvent with the composition of the solution. Note that the chemical potential of the solvent is lower in the mixture than for the pure liquid (for an ideal system). This behaviour is likely to be shown by a dilute solution in which the solvent is almost pure (and obeys Raoult's law).

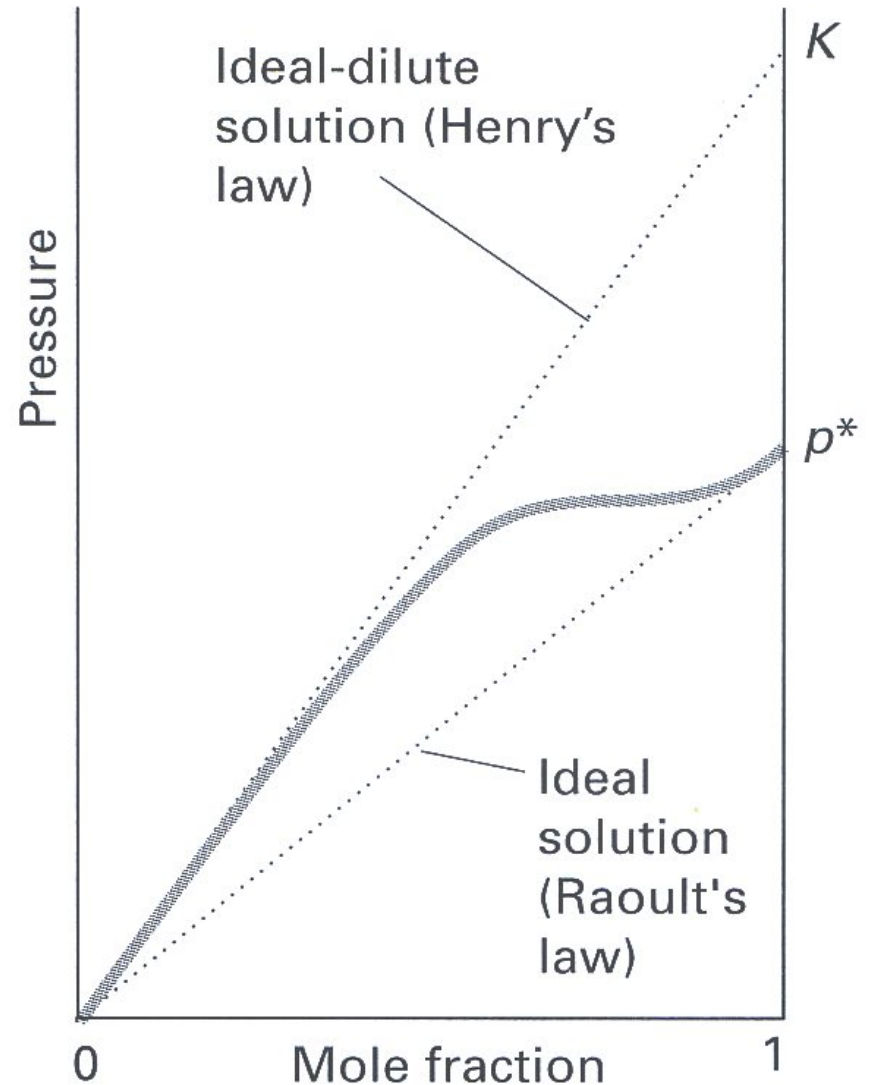
La legge di Raoult fornisce una buona descrizione della pressione di vapore del solvente in una soluzione molto diluita. Non ci si può tuttavia aspettare che aiuti nella descrizione della pressione di vapore del soluto perché un soluto in soluzione diluita è lontano dall'essere puro.

In una **soluzione diluita** ogni molecola del **soluto** è praticamente circondata da molecole del **solvente** puro.

Sperimentalmente si ricava che in soluzioni diluite la **pressione di vapore del soluto** è proporzionale alla sua frazione molare così come accade per il solvente. Tuttavia la costante di proporzionalità non è data dalla pressione di vapore del soluto puro.

Questa dipendenza lineare ma diversa da quella della legge di Raoult è la **legge di Henry**: la pressione di vapore di un soluto volatile B è proporzionale alla sua frazione molare in una soluzione,

$$p_B = x_B K_B$$



Il valore di K_B è caratteristico del soluto e scelto in modo che la linea retta sia tangente alla curva sperimentale quando $x_B = 0$.

Soluzioni reali: attività

Le soluzioni reali non sono ideali e le deviazioni dal comportamento ideale sono maggiori al crescere della concentrazione del soluto.

In termodinamica si cerca di preservare la forma delle equazioni che sono state derivate per sistemi ideali e ciò è effettuato introducendo il concetto di attività, cioè la concentrazione effettiva di una sostanza. L'attività è definita in modo che l'espressione:

$$\mu_i = \mu_i^0 + R t \ln a_i$$

sia sempre vera per qualsiasi concentrazione e sia per il solvente che per il soluto.

1. Per soluzioni ideali $a_A = x_A$ e l'attività di ogni componente è uguale alla sua frazione molare.
2. Per soluzioni ideali diluite l'attività del soluto è uguale al valore numerico della sua concentrazione molare.
3. Per soluzioni non ideali $a_A = \gamma_A x_A$ ed $a_B = \gamma_B x_B$ dove γ è il coefficiente di attività

soluzioni non ideali:

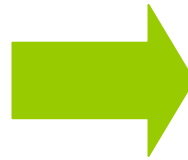
$$a_A = \gamma_A x_A \text{ ed}$$

$$a_B = \gamma_B [B], \gamma$$

coefficiente di
attività



via via che il solvente
diventa puro, seguirà la
legge di Raoult e $\gamma_A \rightarrow 1$
come $x_A \rightarrow 1$



Via via che la soluzione
diventa sempre più diluita,
il soluto seguirà la legge
di Henry e $\gamma_B \rightarrow 1$ come
 $[B] \rightarrow 1$

La frazione molare e la
concentrazione molare
sono proporzionali in
soluzioni diluite, quindi
 $[B] = \text{moli/L}$

Activities and standard states

Substance	Standard state	Activity*
Solid	Pure solid, 1 bar	1
Liquid	Pure liquid, 1 bar	1
Gas	Pure gas, 1 bar	p_j (strictly, p_j/p^\ominus , $p^\ominus = 1 \text{ bar}$)
Solute	Molar concentration of 1 mol L^{-1}	$[j]$ (strictly, $[j]/\text{mol L}^{-1}$)

*For perfect gases and ideal-dilute solutions. All activities are dimensionless.