

Note per il corso di Geochimica

# Elementi di Termodinamica

MAURO PRENCIPE

Torino. Anno Accademico 2019/2020

# Indice

<b>1</b>	<b>Principi della Termodinamica</b>	<b>3</b>
1.1	Il primo principio . . . . .	3
1.1.1	Calore specifico . . . . .	5
1.1.2	Trasformazione adiabatica di un gas ideale . . . . .	6
1.2	Il Secondo Principio . . . . .	7
1.2.1	Entropia: formulazione statistica . . . . .	8
1.2.2	Entropia: formulazione storica . . . . .	9
1.2.3	La disuguaglianza di Clausius . . . . .	12
1.3	Rivisitazione del primo principio e potenziali termodinamici . . . . .	13
1.3.1	La Trasformata di Legendre . . . . .	14
1.3.2	Applicazioni della Trasformata di Legendre in termodinamica . . . . .	15
1.3.3	Approfondimento sul calore specifico . . . . .	17
<b>2</b>	<b>Sistemi non isolati</b>	<b>20</b>
2.1	L'energia libera . . . . .	20
2.2	Il potenziale chimico . . . . .	22
2.2.1	Equilibrio rispetto allo scambio di materia . . . . .	23
2.3	Transizioni di fase: considerazioni di base . . . . .	24
2.3.1	Approfondimento: la regola delle fasi in casi più generali . . . . .	26
2.3.2	Equazione di Clausius Clapeyron . . . . .	27
<b>3</b>	<b>Sistemi a più componenti</b>	<b>29</b>
3.1	Soluzioni . . . . .	29
3.1.1	Grandezze <i>d'eccesso</i> . . . . .	31
3.1.2	Soluzioni ideali . . . . .	33
3.1.3	Soluzioni non ideali . . . . .	42
3.2	Reazioni . . . . .	47
<b>4</b>	<b>Modellizzazione termodinamica</b>	<b>49</b>
4.1	Calcolo dell'energia libera di Gibbs a $P$ e $T$ assegnate . . . . .	49
4.1.1	Contributo termico all'energia libera . . . . .	50
4.1.2	Contributo barico all'energia libera . . . . .	52
4.2	Database termodinamici . . . . .	53

4.3	Esempi di modellizzazione con soluzioni solide . . . . .	59
<b>A</b>	<b>Richiami di matematica</b>	<b>65</b>
A.1	Derivate . . . . .	65
A.1.1	Semplici derivate e regole di derivazione . . . . .	66
A.1.2	Funzioni in più variabili: una proprietà dei differenziali . . . . .	70
A.2	Integrazione . . . . .	71
A.2.1	Integrali indefiniti . . . . .	71
A.2.2	Integrali definiti . . . . .	73
A.2.3	Equazione di stato di un solido ( <i>Murnaghan</i> ) . . . . .	74
A.2.4	Forme Jacobiane . . . . .	76
A.2.5	Applicazioni delle forme Jacobiane . . . . .	78
A.2.6	Compressibilità di un gas ideale e velocità del suono . . . . .	79

# Capitolo 1

## Principi della Termodinamica

### 1.1 Il primo principio

Il primo principio della termodinamica è sostanzialmente una formulazione del principio di conservazione dell'energia esteso a quei sistemi, costituiti da un gran numero di particelle, per i quali almeno una componente dell'energia non può essere espressa in termini di *lavoro* meccanico. A tale componente viene assegnato il nome di *calore* ( $Q$ ).

Dal punto di vista statistico, il calore corrisponde al lavoro medio effettuato da tutte le particelle costituenti il sistema; si tratta però di un lavoro non *organizzato*, risultante dal moto casuale (*disordinato*) delle particelle.

Il lavoro meccanico ( $L$ ) è, per definizione, il prodotto di una forza ( $F$ ) per uno spostamento ( $s$ ) nella direzione di azione della forza. Per un gas, a pressione  $P$ , contenuto in un recipiente avente una parete *mobile* di area  $A$ , risulta:

$$\delta L^1 = Fds = PAds = PdV \quad (1.1)$$

dove  $P = F/A$  è la pressione definita come il rapporto tra la forza  $F$  e l'area  $A$  su cui  $F$  agisce; nello scrivere l'espressione a destra si è tenuto conto del fatto che  $dV = Ads$ , vale a dire: spostando la parete mobile (di area  $A$ ) di una quantità  $ds$  si realizza una variazione di volume  $dV$  data dal prodotto dell'area per lo spostamento.

La variazione di energia ( $dU$ ) di un sistema termodinamico è scomponibile in un contributo termico (flusso di calore) e in un contributo meccanico (lavoro meccanico eseguito dal, o sul, sistema).

È noto che se si pone una sorgente *calda* a contatto con una sorgente più *fredda* (dove i concetti di caldo e freddo sono definiti con riferimento a una scala *empirica* di temperatura), quella fredda si riscalda (aumenta la temperatura), mentre quella calda si raffredda (diminuisce la sua

---

<sup>1</sup>Il simbolo  $\delta L$  indica una variazione *infinitesima* di  $L$  che, in generale, dipende dal *percorso* scelto per la trasformazione. Il lavoro fatto su un sistema, o dal sistema, non corrisponde a una *grandezza di stato*, e quindi a questo non compete un *differenziale esatto*: Lo stesso discorso vale per il calore scambiato dal sistema. Diversamente, l'energia interna  $U$  è una variabile di stato, e il suo differenziale (esatto) si indica con  $d$ .

temperatura); poiché la temperatura è correlata all'energia cinetica delle particelle costituenti il sistema, potremmo dire che l'energia del sistema che si riscalda aumenta, mentre diminuisce quella del sistema che si raffredda. Questo scambio di energia non corrisponde però a una forma di lavoro meccanico (nessuno spostamento *macroscopico* di alcuna parte del sistema si è prodotto) e deve quindi trattarsi di uno scambio di calore, per la definizione stessa che abbiamo dato di questa grandezza.

Se un flusso di calore entrante,  $\delta Q$ , aumenta di una quantità  $dU$  l'energia del sistema, allora potremmo porre  $dU = dQ$  (in assenza di lavoro meccanico). In questo caso, la quantità  $\delta Q$  è uguagliata al differenziale esatto  $dU$ , quindi è essa stessa esatta. Si noti comunque che specificare l'assenza di lavoro meccanico, ovvero di variazione nulla di volume, equivale a specificare il cammino percorso nella trasformazione. Più precisamente, per una trasformazione a volume costante, potremmo scrivere  $(\delta Q)_V \equiv (dQ)_V = dU$ , dove il *pedice*  $V$  indica appunto l'invarianza del volume nel corso della trasformazione.

Possiamo aumentare l'energia del sistema anche compiendo su di esso del lavoro meccanico, per esempio *comprimendo* il sistema stesso, esercitando una certa forza sulla parete mobile, riducendo così il volume:  $\delta L = -PdV$  (mettendo il segno meno, abbiamo un lavoro positivo a fronte di un  $dV$  negativo, infatti il volume è diminuito a seguito della compressione).

In definitiva, considerati i due contributi  $\delta Q$  e  $\delta L$ , abbiamo:

$$dU = \delta Q + \delta L \quad (1.2)$$

che costituisce, in formula, l'enunciato del primo principio della termodinamica. Equivalentemente, in assenza di altri contributi non meccanici al lavoro (di tipo elettrico, magnetico, chimico), possiamo scrivere:

$$dU = \delta Q - PdV \quad (1.3)$$

L'energia interna  $U$  dipende solo dallo *stato* del sistema: per un gas ideale, per esempio,  $U$  è unicamente funzione della temperatura del gas e, quindi, dipende dalle energie cinetiche delle singole molecole. Se il gas, a temperatura iniziale  $T_i$ , subisce un qualche tipo di trasformazione a seguito della quale la sua temperatura passa a  $T_f$ , possiamo calcolare la variazione di energia interna  $\Delta U$  attraverso l'espressione  $\Delta U = U(T_f) - U(T_i)$  (ove si è evidenziata la dipendenza di  $U$  dalla temperatura). In altre parole, per calcolare la variazione di energia interna non è necessario preoccuparsi della *specificità* della trasformazione subita: ciò che interessa sono soltanto le temperature iniziale e finale, vale a dire, interessano soltanto gli stati iniziale e finale del sistema.

Una grandezza (come  $U$ ) che dipende unicamente dallo stato del sistema, e non dal modo con cui quel determinato stato si è raggiunto, viene detta *funzione di stato*.

È conveniente introdurre una nuova grandezza, detta *entalpia*, definita dall'espressione

$$H = U + PV \quad (1.4)$$

L'entalpia è funzione di stato perché somma di funzioni di stato. Calcoliamone la variazione (infinitesima,  $dH$ ) in un sistema a seguito di una trasformazione che comporta variazioni

(infinitesime) di energia interna ( $dU$ ), di pressione ( $dP$ ) e di volume ( $dV$ ):

$$H \rightarrow H + dH = U + dU + (P + dP)(V + dV) = \underbrace{U + PV}_H + dU + PdV + VdP + dPdV$$

Poiché i termini  $dP$  e  $dV$  sono molto piccoli (si tratta, come detto, di variazioni infinitesime), il prodotto  $dPdV$  è trascurabile rispetto agli altri addendi dell'espressione su scritta, da cui:

$$dH = dU + VdP + PdV \quad (1.5)$$

Si noti che l'espressione risultante per  $dH$  è derivabile più semplicemente ricordando la regola per calcolare il *differenziale* di un prodotto: se  $z = xy$ ,  $dz = xdy + ydx$ . Del resto, l'origine di tale regola risiede proprio nel tipo di ragionamento fatto per ricavare l'equazione 1.5.

Combinando le equazioni 1.3 e 1.5, otteniamo:

$$dH = \delta Q + VdP \quad (1.6)$$

Se una trasformazione avviene a pressione costante il termine  $dP$  è nullo:  $dP$  indicherebbe proprio una variazione di  $P$ , ma se quest'ultima è costante la sua variazione deve essere nulla! In tal caso  $dH = (dQ)_P$ : la variazione di entalpia di un sistema corrisponde al calore scambiato (col sistema) a pressione costante [il simbolo  $(dQ)_P$  evidenzia l'invarianza di  $P$  nello scambio di  $dQ$ ].

### 1.1.1 Calore specifico

Dalla *teoria cinetica* dei gas (ideali) sappiamo che l'energia interna di un gas dipende solo dalla sua temperatura e, precisamente per un gas *monoatomico*, vale:

$$U = cost + \frac{3}{2}RT \quad (1.7)$$

dove  $R$  è la costante dei gas ideali, che è pari a  $0.082 \ell \cdot atm/K$ . Una variazione di temperatura porta dunque a una corrispondente variazione di energia interna, e il legame tra le due grandezze è espresso dal *calore specifico*  $C_V$ , per cui:

$$dU = C_V dT = \frac{3}{2}RdT \rightarrow C_V = \frac{3}{2}R \quad (1.8)$$

Il simbolo  $V$  a pedice di  $C$  si giustifica in base al fatto che, nelle trasformazioni a *volume costante* ( $dV = 0$ ), dal primo principio sappiamo che  $dU = (dQ)_V$ , vale a dire: *la quantità di calore scambiata a volume costante è pari alla variazione di energia interna*. Quindi si ha che

$$(dQ)_V = C_V dT$$

e, in altre parole: *la quantità di calore che occorre somministrare al sistema per aumentare di una unità la sua temperatura, a volume costante, è pari al calore specifico,  $C_V$ .*

Più in generale, per un sistema chiuso, le variabili indipendenti *canoniche*<sup>2</sup>, attraverso le quali si esprime l'energia interna  $U$ , sono solitamente  $V$  e  $T$ . Differenziando perciò  $U(V, T)$  si ottiene:

$$dU(V, T) = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

D'altra parte, a  $V$  costante,  $(\partial U / \partial T)_V = C_V$ , per cui

$$dU(V, T) = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + C_V dT \quad (1.9)$$

Si definisce invece con  $C_P$  (*calore specifico a pressione costante*) la quantità di calore necessaria per innalzare di una unità la temperatura di una unità di massa di una data sostanza, mantenendo costante la pressione. Riferendoci all'entalpia di una unità di massa, si ha evidentemente:

$$dH = (dQ)_P = C_P dT$$

Per quanto riguarda  $C_P$  e, in particolare, la sua relazione con  $C_V$ , per un gas ideale, tenuto conto dell'equazione (1.5), della definizione di  $C_V$  e che in un riscaldamento a  $P$  costante vale necessariamente  $dP = 0$ , si ottiene la relazione

$$C_P dT = C_V dT + P dV \rightarrow C_P = C_V + P dV / dT$$

Nel derivare questa relazione si è tenuto conto del fatto che l'energia interna del gas ideale dipende solo dalla temperatura, per cui  $dU = C_V dT$ , essendo nullo ogni altro possibile contributo proveniente da variazioni di volume e/o di pressione. La relazione generale tra  $C_P$  e  $C_V$  è ricavata alla sezione (1.3.3); si veda in particolare l'equazione (1.46).

Per un gas ideale che soddisfa all'equazione di stato  $PV = RT$  (riferita a una mole di gas) si ha  $dV/dT = R/P$ , da cui:  $C_P = C_V + R = 5/2R$ .

### 1.1.2 Trasformazione adiabatica di un gas ideale

Come esempio di applicazione delle leggi fin qui discusse, consideriamo il caso della trasformazione *adiabatica* di un gas ideale. Si tratta del caso in cui un gas venga espanso o compresso entro un recipiente isolato termicamente dall'ambiente esterno, in modo che non sia possibile alcuno scambio di calore. Per una trasformazione infinitesima deve dunque valere  $dQ = 0$  e, dal primo principio, abbiamo

$$dU = -PdV$$

La variazione di energia interna del gas ideale è pari a  $C_V dT$  (si tenga conto del fatto che poichè  $U$  dipende in tal caso solo dalla temperatura, una sua variazione deve necessariamente essere legata a una corrispondente variazione di  $T$ , e la proporzionalità tra le due variazioni è per sua stessa definizione il calore specifico), da cui:

$$C_V dT = -PdV = -\frac{RT}{V} dV \rightarrow \frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V} \frac{dV}{V}$$

---

<sup>2</sup>In realtà le variabili canoniche di  $U$  sarebbero  $V$  ed  $S$ , essendo  $S$  l'entropia che verrà introdotta nel prossimo capitolo.

(si è usata l'equazione di stato dei gas ideali riferita a una mole di sostanza). Integrando per una trasformazione *finita* tra i limiti  $T_0$  e  $T_1$  e i corrispondenti  $V_0$  e  $V_1$ , si ottiene:

$$\int_{T_0}^{T_1} \frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V} \int_{V_0}^{V_1} \frac{dV}{V} = \frac{R}{C_V} \int_{V_1}^{V_0} \frac{dV}{V} \rightarrow \ln \frac{T_1}{T_0} = \frac{R}{C_V} \ln \frac{V_0}{V_1}$$

Ricordando che  $C_P - C_V = R$ , da cui  $R/C_V = (C_P - C_V)/C_V = \gamma - 1$ , dove  $\gamma = C_P/C_V$ , ne deriva:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_0 V_0^{\gamma-1} = \text{cost} \quad (1.10)$$

Utilizzando ancora l'equazione dei gas ideali, l'equazione (1.10) può essere riscritta come

$$\frac{PV}{R} V^{\gamma-1} = \text{cost} \rightarrow PV^\gamma = \text{cost} \quad (1.11)$$

(si noti che il prodotto di  $R$  per una costante è evidentemente ancora una costante). Sempre nel caso ideale,  $\gamma = 5/3$ .

## 1.2 Il Secondo Principio

Il primo principio esprime l'invarianza dell'energia complessiva del

$$\text{ sistema } + \text{ ambiente } = \text{ universo }.$$

Tale principio non può dunque essere usato come criterio per la stabilire in quale direzione avvengono le trasformazioni *spontanee* di un sistema. Il criterio di *minima energia*, spesso usato in semplici sistemi meccanici, non è valido: se l'energia del sistema diminuisce, quella dell'ambiente esterno deve aumentare (se la loro somma deve essere costante) e il criterio di minima energia del sistema si traduce in un criterio di massima energia per l'ambiente; poiché la distinzione tra sistema e ambiente è arbitraria, non si vede perché annettere maggiore importanza a una parte dell'universo (il sistema) piuttosto che a un'altra (l'ambiente). Diventa così necessario *inventare* qualche altra grandezza che torni utile allo scopo di stabilire la spontaneità delle trasformazioni termodinamiche.

Una via per definire tale grandezza passa attraverso la *fisica statistica* che considera un sistema termodinamico come costituito da un numero enorme di particelle (come in effetti è) e ottiene i valori delle funzioni di stato come medie di specifiche proprietà fisiche possedute dalle singole particelle. La semplice (e apparentemente ovvia) considerazione da cui si parte per creare un criterio di *direzionalità* delle trasformazioni può essere formulata in questi termini:

*Un sistema evolve verso lo stato più probabile, tra tutti quelli verso cui potrebbe evolvere (compatibilmente con l'invarianza dell'energia totale).*

Una simile definizione può già essere considerata un enunciato del secondo principio della termodinamica. Tale enunciato diviene *operativo* (cioè utile per fare dei calcoli) nell'istante in cui

si sia in grado di calcolare le probabilità rilevanti.

Supponiamo di avere due contenitori identici entro i quali riporre due palline etichettate con le lettere  $A$  e  $B$ ; possiamo sistemare le due palline in quattro modi diversi indicati con la notazione:  $[A, B][ ]$ ;  $[A][B]$ ;  $[B][A]$ ;  $[ ][A, B]$ , dove le coppie di parentesi indicano i contenitori ( $[ ]$  contenitore vuoto,  $[A, B]$  contenitore con entrambe le palline, ecc...). Se ora eliminiamo le etichette dalle palline (che diventano così indistinguibili) vediamo che in un caso entrambe le palline stanno nel contenitore di sinistra, in un altro caso stanno entrambe nel contenitore di destra e in due casi (indistinguibili) stanno ognuna in un contenitore diverso. Perciò, se si dispongono a *caso* le palline nei 2 contenitori, la probabilità di trovarne una per contenitore è doppia della probabilità di trovarle entrambe nel contenitore di sinistra o, anche, nel contenitore di destra<sup>3</sup>. In altri termini, disponendo a caso le palline nei due contenitori, la situazione che prevede una sola pallina per contenitore è più probabile delle altre due. Se il numero di palline aumenta molto (l'ordine di grandezza del numero di molecole in pochi grammi di un gas è  $10^{23}$ , vale a dire *centomila miliardi di miliardi*), la *distribuzione* più probabile diventa enormemente più probabile di ogni altra distribuzione concepibile.

Supponendo di avere un gas contenuto in un recipiente, è molto più probabile che le molecole di cui è costituito si distribuiscano *uniformemente* in tutto il volume a disposizione, piuttosto che si concentrino in una sola parte di esso. Se a mezzo di una parete, tutto il gas venisse confinato in una metà del recipiente, togliendo la parete il gas si ridistribuirebbe in tutto il volume: realizzerebbe cioè una trasformazione (*espansione*) verso uno stato più probabile.

### 1.2.1 Entropia: formulazione statistica

Una funzione correlata al numero di stati realizzabili di un sistema termodinamico, di data energia interna, (nell'esempio delle palline, ogni distribuzione di queste, nei contenitori, corrisponde a uno stato) permetterebbe la valutazione delle probabilità assegnate a ciascuno stato e quindi la *predizione* dello stato più probabile. Tale funzione viene chiamata *entropia* e indicata con il simbolo  $S$ . Il secondo principio assume la forma:

*Lo stato termodinamico verso il quale un sistema evolve è quello caratterizzato dalla massima entropia.*

Un concetto collegato a quello di probabilità è quello di *disordine*. Tutti noi abbiamo un'idea intuitiva del disordine di un sistema (per esempio, entrando in un appartamento, basta un colpo d'occhio per rendersi conto se i padroni di casa siano ordinati o disordinati!). In fisica conviene però appoggiarsi a definizioni forse meno intuitive ma più oggettive, che permettano, nel caso specifico, valutazioni *quantitative* del grado di disordine.

---

<sup>3</sup>La validità del ragionamento si deve alla possibilità di *distinguere* i due contenitori in base alla posizione; infatti la probabilità di trovare tutte e due le palline in uno stesso contenitore, senza specificare se il destro o il sinistro, è esattamente uguale a quella di trovarne una per contenitore. Ma, appunto, i termini *destro* e *sinistro* permettono di distinguere tra le diverse situazioni.

Supponiamo di avere 4 palline di tipo  $A$  e 4 di tipo  $B$ ; distribuendole a caso in due scatole (*distinguibili*), ponendo come unico vincolo il fatto che, al termine dell'operazione, ogni scatola contenga 4 palline, abbiamo le seguenti possibilità:

$$(4A)(4B); (4B)(4A); (3A, B)(A, 3B); (2A, 2B)(2A, 2B); (A, 3B)(3A, B)$$

dove i numeri che precedono ogni etichetta  $A$  o  $B$  dicono quante palline del tipo relativo si hanno in ogni scatola rappresentata da una coppia di parentesi. Definiamo *ordinate* le distribuzioni che hanno palline tutte uguali in ogni scatola, mentre diciamo *disordinate* quelle in cui ogni scatola contiene due tipi di palline. Ebbene, su un totale di 5 distribuzioni, 2 sono ordinate (le prime 2) mentre 3 sono disordinate; la probabilità di realizzare una distribuzione ordinata è dunque  $2/5$  ed è inferiore a quella di realizzarne una disordinata ( $3/5$ ). All'aumentare del numero di palline le distribuzioni disordinate divengono molto più probabili di quelle ordinate. Ricordando ciò che è stato detto sopra, a proposito di entropia, le distribuzioni disordinate saranno associate a stati di maggiore entropia rispetto agli stati corrispondenti a distribuzioni ordinate; detto in altri termini, anche qui, poiché gli stati più probabili sono quelli disordinati, si realizzeranno più facilmente (o, in assenza di altri vincoli, corrisponderanno a situazioni di equilibrio) gli stati a più alta entropia.

Supponiamo ora di conoscere solo lo stato di ordine/disordine delle due scatole, ma di ignorarne il contenuto specifico. Estraendo una singola pallina da una qualunque delle due scatole, nel caso di una distribuzione ordinata, sapremmo con certezza anche la distribuzione delle altre 7 palline; viceversa, per lo stato disordinato potremmo solo fare delle supposizioni probabilistiche: lo stato di disordine corrisponderebbe in qualche modo a una mancanza di *informazione* relativa al sistema, al contrario dello stato ordinato. Da questo punto di vista, entropia e informazione sono concetti correlati: stati ad alta entropia hanno un *contenuto informativo* inferiore rispetto a stati a entropia più bassa. Queste semplici considerazioni sono alla base di alcune teorie, usate in ambito informatico, relative ai *limiti fisici fondamentali del calcolo*.

### 1.2.2 Entropia: formulazione storica

Storicamente il concetto di entropia non è stato sviluppato a partire da considerazioni probabilistiche (la meccanica statistica è di epoca relativamente *tarda*); del resto, i fisici hanno cominciato a occuparsi di trasformazioni in sistemi reali (liquidi e gas, in particolare) molto prima dell'introduzione del concetto di atomo e della descrizione della materia in termini atomici. La materia veniva vista come un *continuum* e non come costituita da un gran numero di particelle identiche.

Grande importanza veniva data alla realizzazione, pratica o anche solo concettuale, di *macchine* in grado di convertire calore in lavoro meccanico (si pensi alle locomotive a vapore) e un problema rilevante era il calcolo della *resa* della macchina in funzione del modo con cui tale conversione veniva effettuata. Nello studio sperimentale di queste conversioni (o trasformazioni) emersero ben presto dei fatti che, per la loro costanza e *inevitabilità* vennero assurti al rango di leggi fisiche. Uno di tali fatti viene tradizionalmente formulato in questi termini:

*è impossibile realizzare una trasformazione della quale l'unico risultato sia il passaggio di calore da un corpo, a una data temperatura, a un corpo a temperatura più alta.*

Esiste un'altra dichiarazione di *impossibilità* e, precisamente:

*è impossibile realizzare una trasformazione per la quale una data quantità di calore sia convertita integralmente in lavoro meccanico.*

Queste due leggi, l'ultima delle quali avente direttamente a che fare con i problemi di resa delle macchine termiche, sono in realtà equivalenti, nel senso che l'una implica *logicamente* l'altra, e costituiscono due formulazioni *classiche* del secondo principio della termodinamica.

Una formulazione operativa del secondo principio (muovendo da considerazioni *non* statistiche) che consenta delle valutazioni quantitative, richiede preventivamente l'introduzione di un nuovo concetto: quello di trasformazione *reversibile*, da contrapporsi a quello di trasformazione *irreversibile*. La termodinamica tratta di stati di un sistema in *equilibrio* con l'ambiente esterno: se, per esempio, immaginiamo un gas contenuto in un pallone di gomma gonfiabile, l'equilibrio con l'ambiente esterno sarà raggiunto quando la pressione del gas all'interno del pallone eguaglia quella esterna. Immaginiamo ora di cambiare la pressione esterna in modo *istantaneo*: il sistema (pallone con gas) non è più in equilibrio con l'ambiente e il suo stato comincerà a cambiare (variazione di volume) in modo da raggiungere il nuovo equilibrio. Durante la trasformazione, tuttavia, il sistema *non* è in equilibrio con l'ambiente, allora è lecito chiedersi se le leggi termodinamiche, sviluppate per lo studio degli stati di equilibrio, siano applicabili anche a stati di *non* equilibrio o, in altre parole, siano applicabili anche allo studio delle trasformazioni *mentre* queste avvengono. In generale, la risposta non può che essere *negativa*: per evitare contraddizioni, in fisica (o in qualunque altra disciplina scientifica) i campi di applicabilità delle varie leggi devono essere chiaramente definiti; non si può pretendere che le leggi fisiche funzionino anche in contesti diversi da quelli per i quali sono state formulate. Bisogna allora *inventarsi* il concetto di *reversibilità*: una trasformazione è reversibile<sup>4</sup> se avviene seguendo una successione continua di stati di equilibrio; in caso contrario, la trasformazione è irreversibile. Nell'esempio del pallone, avremmo una trasformazione reversibile se la pressione esterna venisse cambiata molto lentamente, in modo da permettere *in ogni istante* il raggiungimento dell'equilibrio con la pressione interna. Un cambiamento repentino della pressione esterna produrrebbe invece una trasformazione irreversibile.

Certamente le trasformazioni *spontanee* che procedono a velocità finite (e non infinitesime) sono, nella generalità dei casi, irreversibili.

---

<sup>4</sup>Il termine *reversibile* si deve al fatto che, in una sequenza di stati di equilibrio, possiamo invertire il corso della trasformazione variando in modo infinitesimo una delle variabili termodinamiche in gioco ( $P, T, V$ ), cosa che non può accadere in una trasformazione irreversibile.

Come già detto sopra, la grandezza inventata per prevedere la direzione delle trasformazioni termodinamiche è l'entropia  $S$ . Classicamente, la variazione di entropia ( $dS$ ) *attribuita* a una data trasformazione è uguale al rapporto  $\delta Q/T$ , dove  $\delta Q$  rappresenta il calore scambiato, nel corso della trasformazione, da un sistema alla temperatura  $T$ . È importante sottolineare che la legge (o forse sarebbe meglio dire: la *definizione*)

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (1.12)$$

è applicabile *solamente* alle trasformazioni reversibili: il fatto di formulare la variazione di entropia entro il linguaggio della termodinamica dell'equilibrio, implica di necessità la restrizione a tale tipo di trasformazioni.

La definizione data di entropia (o meglio, della sua variazione in seguito a una qualche trasformazione) pare differire notevolmente da quella di provenienza *statistica*, vista nella prima parte di questa sezione. Tuttavia, se teniamo conto del punto di vista statistico, secondo cui l'aggiunta di calore a un dato sistema equivale a un aumento *non organizzato* delle energie cinetiche e, in ultima analisi, delle velocità delle particelle costituenti il sistema stesso, rileviamo una proporzionalità tra calore fornito e aumento di entropia, almeno se riconosciamo come disordinato un sistema entro il quale le particelle si muovano in modo caotico, in tutte le direzioni, ad alta velocità. D'altra parte, l'apporto di una certa quantità di calore  $dQ$  a un sistema già altamente disordinato (ad alta  $T$ ) creerà certamente meno *scompiglio* rispetto a quello creato in un sistema relativamente ordinato (a bassa  $T$ ); ecco dunque come si giustifica, nell'espressione per  $dS$ , la proporzionalità inversa relativamente alla temperatura.

L'uguaglianza dei risultati a cui si perviene partendo dalle due diverse definizioni, statistica e classica, dell'entropia, costituisce una dimostrazione della loro equivalenza.

Si noti che dalla definizione statistica segue che l'entropia di un sistema è calcolabile nota la distribuzione delle particelle che lo costituiscono; ciò equivale a dire che l'entropia dipende solo dalla distribuzione delle particelle e non dal modo con cui tale distribuzione è stata raggiunta: l'entropia è dunque una funzione di stato.

Dal punto di vista classico, si può pure dimostrare che, per trasformazioni reversibili, la grandezza  $\delta Q/T$  è un *differenziale esatto*: il valore che assume nel passaggio da uno stato  $A$  a uno stato  $B$ , non dipende da *come* il passaggio viene effettuato (ma deve essere comunque reversibile). In effetti, proprio da qui è venuta l'idea di chiamare  $dS$  tale differenziale. Ora, se  $dS$  è un differenziale esatto,  $S$  deve essere una funzione di stato.

Fino a qui abbiamo formulato solo un'espressione *conveniente* per l'entropia, ma non un principio che ne faccia uso, al pari di quanto visto nella sezione dedicata al concetto statistico di tale grandezza. Abbiamo però due enunciati classici, ed equivalenti, del secondo principio che, in qualche modo, fanno riferimento alla resa delle conversioni di calore in lavoro meccanico. Ebbene, da uno di questi due enunciati, se ne può ricavare un terzo equivalente:

*Il lavoro compiuto da un sistema in una trasformazione reversibile è sempre maggiore di quello ottenibile in condizioni di irreversibilità.*

È bene ribadire che il secondo principio ha base sperimentale: tutte le sue possibili formulazioni altro non sono che dichiarazioni di ciò che si osserva nella realtà. Nel caso specifico dell'ultimo enunciato, possiamo notare che se operiamo una trasformazione in condizioni di irreversibilità (molto velocemente), in generale si verificheranno *perdite* di energia, dovute ad *attriti interni* al sistema, che non potranno più essere convertite in lavoro meccanico; il lavoro complessivo producibile dal sistema sarà dunque inferiore a quello prodotto in modo reversibile.

### 1.2.3 La disuguaglianza di Clausius

Vediamo ora come, proprio a partire dall'ultimo enunciato, si possa pervenire a una formulazione matematica in termini di entropia. Consideriamo un sistema termodinamico sul quale venga effettuata una trasformazione *ciclica*: partendo da uno stato assegnato, si compie una trasformazione al termine della quale tutte le variabili termodinamiche assumono valori identici a quelli iniziali. La variazione complessiva subita da una qualunque funzione di stato dovrà essere necessariamente nulla, poiché il valore di una tale funzione dipende unicamente dai valori delle variabili termodinamiche che, nel caso specifico, sono appunto gli stessi prima e dopo la trasformazione. Dal momento che  $S$  è una funzione di stato, la sua variazione complessiva  $\Delta S$  deve essere nulla; allora, per un ciclo reversibile, dall'equazione 1.2 (primo principio) abbiamo (sorvolando sulla differenza tra i simboli  $\delta$  e  $d$ ):

$$\Delta S_{ciclo} = 0 = \oint \frac{dQ^{rev}}{T} = \oint \frac{dU}{T} - \oint \frac{dL^{rev}}{T} = - \oint \frac{dL^{rev}}{T} \rightarrow \oint \frac{-dL^{rev}}{T} = 0 \quad (1.13)$$

dove si è tenuto conto del fatto che anche  $U$  è funzione di stato.

Ricordiamo che  $dL^{rev}$  è il lavoro (reversibile) compiuto *sul* sistema; il lavoro compiuto *dal* sistema è invece  $-dL^{rev}$ . Poiché il lavoro compiuto *dal* sistema in condizioni di reversibilità è maggiore di quello irreversibile (e qui entra il secondo principio), deve essere  $-dL \leq -dL^{rev}$  che, introdotto nell'equazione 1.13, conduce a

$$\oint \frac{-dL}{T} \leq 0 \quad (1.14)$$

dove l'uguaglianza vale solo nel caso di  $L$  reversibile.

Usando ancora l'equazione 1.2 ( $-dL = -dU + dQ$ ) si ottiene

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (1.15)$$

Immaginiamo ora di dividere la trasformazione ciclica in due tempi, in modo tale che una prima fase, da uno stato iniziale  $i$  a uno stato intermedio  $f$ , venga eseguita irreversibilmente; una seconda fase (di *ritorno*), da  $f$  a  $i$ , venga invece eseguita reversibilmente: scomponendo l'integrale ciclico, di cui all'equazione 1.15, nei due contributi rilevanti, si arriva alla *disuguaglianza di Clausius*:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \rightarrow \int_i^f \frac{dQ}{T} + \int_f^i \frac{dQ^{rev}}{T} \leq 0 \rightarrow \Delta S = S_f - S_i \geq \int_i^f \frac{dQ}{T} \quad (1.16)$$

ove si è riconosciuta, nell'integrale su  $dQ^{rev}$ , la variazione di entropia tra gli stati  $i$  ed  $f$ .

Un sistema *isolato*, come potrebbe essere l'intero universo, non scambia energia con l'esterno e, dunque,  $dQ = 0$  per una qualunque trasformazione che avviene all'interno del sistema stesso; la disuguaglianza di Clausius assume in tal caso la forma

$$\Delta S \geq 0$$

Ciò equivale a dire:

*In un sistema isolato, una qualunque trasformazione spontanea produce sempre un aumento di entropia.*

L'entropia dell'Universo è dunque in continuo aumento!

Riconosciuto il fatto che, in un sistema isolato, una trasformazione irreversibile (spontanea) produce sempre un aumento di entropia, possiamo *rovesciare* il punto di vista e usare direttamente un criterio di massimo dell'entropia per stabilire la *direzione* delle trasformazioni spontanee; precisamente:

*Le trasformazioni spontanee sono quelle che aumentano l'entropia dell'intero universo (che è evidentemente un sistema isolato).*

### 1.3 Rivisitazione del primo principio e potenziali termodinamici

L'introduzione della variabile di stato *entropia* o meglio del suo differenziale  $dS$ , consente di esprimere in modo alternativo, e attraverso un differenziale esatto, il  $\delta Q$  (calore scambiato dal sistema in condizioni di reversibilità):  $\delta Q = TdS$ . Il primo principio diventa allora:

$$dU = TdS - PdV \quad (1.17)$$

Questa scrittura evidenzia chiaramente il ruolo centrale delle variabili  $S$  e  $V$  nel determinare variazioni di  $U$ ; precisamente,  $U$  cambia al variare di  $S$  e di  $V$ . E' allora conveniente considerare  $U$  come funzione di  $S$  e  $V$ , piuttosto che come funzione di  $T$  e  $V$  come *storicamente* fu fatto. Dal punto di vista puramente matematico, il differenziale di  $U(S, V)$  è dato da:

$$dU(S, V) = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad (1.18)$$

equazione che, confrontata con la (1.17) porta a definire:

$$\begin{cases} T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \\ P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \end{cases} \quad (1.19)$$

L'energia interna  $U$  è la grandezza conveniente da utilizzarsi per definire appunto l'energia del sistema, quando  $S$  e  $V$  siano le variabili di *controllo* (si tratta di tutte variabili *estensive* che dipendono dalla quantità di materia presente).

Solitamente un sistema non viene descritto specificandone l'entropia e/o il volume; pensando agli esempi più comuni in Scienze della Terra, e quindi in geochimica, le variabili di controllo sono altre: per esempio  $T$  e  $P$ , oppure  $T$  e  $V$ ; si discute frequentemente di cosa accada a un sistema al variare della temperatura e/o della pressione e *non* al variare dell'entropia o del volume. In tali casi è conveniente ricorrere ad altre funzioni che abbiano lo *stesso contenuto informativo* di  $U$  ma che dipendano da variabili differenti. Lo strumento adatto per ricavare tali nuove funzioni, si chiama *trasformata di Legendre* che viene presentata in modo generale nella sezione successiva.

### 1.3.1 La Trasformata di Legendre

La trasformata di Legendre di una funzione  $f(x)$  è una tecnica (e un concetto) molto utilizzata sia in meccanica, sia in termodinamica, quando si voglia rappresentare una relazione tra due variabili  $y$  e  $x$  con  $y = f(x)$  in un modo differente, che metta in gioco la derivata di  $f$  rispetto a  $x$ . Sia perciò una funzione  $y = f(x)$ ; indichiamo con  $f'(x)$  la derivata di  $f$  rispetto a  $x$ . Consideriamo un punto  $x_0$  e la retta  $r$  tangente alla curva  $y = f(x)$  nel punto  $x_0$  [figura (1.1)].

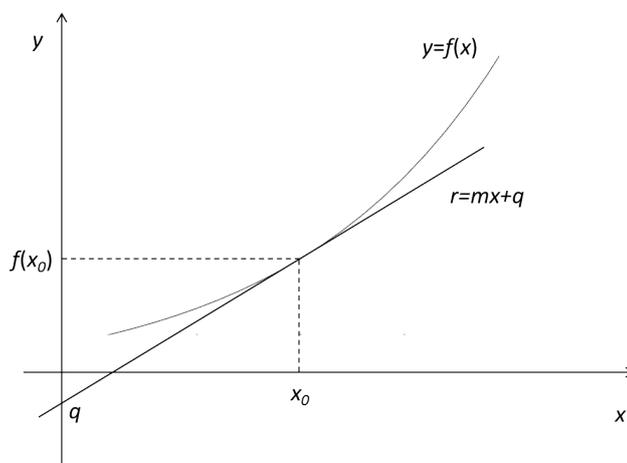


Figura 1.1: Trasformata di Legendre di una funzione  $f(x)$

Tale retta sarà definita da un coefficiente angolare  $m$  e da una intercetta  $q$ . Nel punto  $x_0$ , la funzione  $r$  che descrive la retta dovrà necessariamente avere lo stesso valore della funzione  $f$

nel medesimo punto. Ciò implica:

$$m = f'(x_0) \rightarrow r(x_0) = f(x_0) = mx_0 + q \rightarrow q = f(x_0) - mx_0 = f(x_0) - f'(x_0)x_0 \quad (1.20)$$

Al variare del punto  $x_0$ , si ottiene una relazione tra le intercette  $q$  e i coefficienti angolari  $m$  delle rette tangenti a  $f$  nei diversi punti  $x$ . Questa relazione  $q(m)$  definisce perciò *l'insieme di tutte le rette tangenti alla curva  $f$*  in ogni suo punto e può quindi essere considerata una descrizione alternativa della curva, che è *equivalente* alla relazione  $y = f(x)$  (*equivalente* nel senso che possiede lo stesso contenuto informativo della curva originale):

$$q(m) = f(x) - mx \quad (1.21)$$

La nuova funzione  $q(m)$  è la trasformata di Legendre della funzione  $f(x)$ ; la variabile da cui dipende esplicitamente ( $m$ ) è la derivata della  $f$  rispetto a  $x$ :  $m = df/dx$ . Le variabili  $m$  e  $x$  vengono anche dette *variabili coniugate* (coniugate rispetto alla  $f$ ). Come esempio, consideriamo la funzione  $f(x) = e^x$ ; in tal caso  $m = f'(x) = e^x$ , da cui possiamo anche ricavare  $x = \ln m$ ; in definitiva, la trasformata  $L(m)$  di  $f(x)$  è:

$$L(m) = e^x - mx = m - m \ln m = m(1 - \ln m)$$

Esercizio: si dimostri che la trasformata di Legendre della funzione  $f(x) = \ln x$  è  $L(m) = -\ln m - 1$ .

### 1.3.2 Applicazioni della Trasformata di Legendre in termodinamica

Si supponga che le variabili indipendenti (di controllo) di un sistema siano  $S$  e  $P$  in luogo di  $S$  e  $V$ ; dalla seconda delle definizioni (1.19) vediamo che  $-P$  è la variabile coniugata a  $V$  rispetto a  $U$ ; questo suggerisce la possibilità di formulare l'energia del sistema attraverso una trasformata di Legendre in cui si sostituisca  $P$  a  $V$ . Seguendo la definizione (1.21), e chiamando con il simbolo  $H(S, P)$  tale trasformata ( $H$  assume il ruolo di  $q$ ), abbiamo:

$$H(S, P) = U(S, V) - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S V = U + PV \quad (1.22)$$

La nuova funzione  $H$  è chiaramente l'entalpia che già era stata definita in precedenza [si veda la (1.4)]. L'entalpia è dunque la funzione che esprime l'energia del sistema quando questi sia descritto attraverso l'entropia e la pressione.

Per un sistema descritto dalle variabili  $T$  e  $V$ , essendo  $T$  la variabile coniugata a  $S$  rispetto a  $U$  [si veda la prima delle equazioni (1.19)], si potrà definire la trasformata  $F$ :

$$F(T, V) = U(S, V) - \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V S = U - TS \quad (1.23)$$

che viene chiamata *energia libera di Helmholtz*. Tenuto conto del primo principio nella forma (1.17), il differenziale di  $F$  è dato da:

$$dF = dU - TdS - SdT = TdS - PdV - TdS - SdT = -PdV - SdT \quad (1.24)$$

D'altra parte, essendo  $F$  funzione di  $T$  e  $V$ , si ha anche:

$$dF(T, V) = \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV \quad (1.25)$$

che, confrontata con la (1.24), porta alle definizioni

$$\begin{cases} S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \\ P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \end{cases} \quad (1.26)$$

Come ultimo caso, consideriamo quello per cui le variabili indipendenti siano  $T$  e  $P$  (si tratta della situazione più comune nei casi di interesse per le Scienze della Terra).

Partiamo da  $F(T, V)$  e, considerato il fatto che  $-P$  è la variabile coniugata a  $V$  rispetto a  $F$ , [la seconda delle (1.26)], costruiamo la trasformata di Legendre  $G(T, P)$ , di  $F(T, V)$ , come segue:

$$G(T, P) = F(T, V) - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T V = F + PV = U - TS + PV = H - TS \quad (1.27)$$

La  $G$  è detta *energia libera di Gibbs* ed esprime l'energia del sistema quando questi sia controllato dalle variabili  $P$  e  $T$  (entrambe *intensive*: non dipendono dalla quantità di materia). Poiché  $G$  dipende esplicitamente da  $T$  e da  $P$ , possiamo senz'altro scrivere

$$dG(T, P) = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP \quad (1.28)$$

D'altra parte:

$$\begin{aligned} dG &= dH - TdS - SdT = dU + PdV + VdP - TdS - SdT = \\ &= \cancel{TdS} - \cancel{PdV} + \cancel{PdV} + VdP - TdS - SdT = VdP - SdT \end{aligned} \quad (1.29)$$

e quindi confrontando le due equazioni (1.28) e (1.29), abbiamo:

$$\begin{cases} S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \\ V = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \end{cases} \quad (1.30)$$

Sfruttando la commutabilità delle derivate di una funzione rispetto alle variabili da cui dipende, notiamo che possiamo scrivere

$$\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left[ \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \right]_T = - \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \right]_P = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1.31)$$

Equazioni come la (1.31) sono dette *relazioni di Maxwell*.

Nel caso specifico, poiché il *coefficiente di espansione termica* ( $\alpha$ ) è definito come

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1.32)$$

possiamo esprimere la derivata dell'entropia rispetto alla pressione, a temperatura costante, come:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = -V\alpha \quad (1.33)$$

il che, tra l'altro, ci dice che se un materiale ha un'espansione termica positiva (come solitamente accade, all'aumentare della temperatura aumenta anche il suo volume), allora  $-V\alpha$  è negativo, e quindi l'entropia del materiale scende se aumenta la pressione (a temperatura costante).

### 1.3.3 Approfondimento sul calore specifico

*Relazione generale tra  $C_P$  e  $C_V$*

Dalla relazione  $dS = \delta Q/T$ , possiamo scrivere  $\delta Q = CdT = TdS$ , dove  $C$  è la capacità termica (non specifichiamo per ora se a volume o a pressione costante). Se poniamo  $V$  e  $T$  come variabili di *controllo*, possiamo esprimere  $S$  come funzione di  $V$  e  $T$  e scrivere:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT \quad (1.34)$$

da cui (a  $V$  costante, per cui  $dV = 0$ ):

$$C_V dT = T dS = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT \rightarrow C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (1.35)$$

In modo del tutto analogo, usando  $P$  e  $T$  come variabili di controllo, si deriva a  $P$  costante:

$$C_P = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \quad (1.36)$$

Ancora usando  $P$  e  $T$  come variabili di controllo, sappiamo che il volume  $V$  del sistema dipende da queste secondo una certa equazione di stato, per cui:

$$dV(P, T) = \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT \quad (1.37)$$

che, introdotta nella (1.34), ci fornisce (a  $P$  costante,  $dP = 0$ ):

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT = \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dT \quad (1.38)$$

Moltiplicando l'ultima equazione per  $T$  e tenuto conto delle (1.35) e (1.36), si arriva immediatamente a:

$$C_P - C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = VT\alpha \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (1.39)$$

dove  $\alpha = 1/V(\partial V/\partial T)_P$  è l'espansione termica (a pressione costante). La derivata parziale di  $S$  rispetto a  $V$  (a  $T$  costante) che compare nella (1.39), si può valutare a partire dall'espressione dell'energia libera di *Helmholtz*,  $F(T, V)$  definita come trasformata di Legendre della  $U(S, V)$  rispetto a  $T$  [si veda la (1.23)]:

$$F(V, T) = U(S, V) - \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V S = U - TS \quad (1.40)$$

Differenziando la (1.40), tenuto conto del primo principio, si ha:

$$dF = dU - TdS - SdT = TdS - PdV - TdS - SdT = -PdV - SdT \quad (1.41)$$

D'altra parte, vale anche:

$$dF = \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT \rightarrow \begin{cases} P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \\ S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \end{cases} \quad (1.42)$$

Usando le equazioni (1.42), tenuto conto della proprietà di commutazione delle derivate parziali, abbiamo:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = - \left[ \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \right]_T = - \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \right]_V = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (1.43)$$

La relazione (1.43) è una delle innumerevoli *relazioni di Maxwell* che si possono costruire tra variabili e funzioni di stato. Introdotta nella (1.39), porta a:

$$C_P - C_V = VT\alpha \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (1.44)$$

Come ultimo passaggio, esprimiamo diversamente la derivata parziale di  $P$  rispetto alla  $T$ , a  $V$  costante: poiché  $V$  è funzione di  $P$  e  $T$  (la relazione che lega le tre variabili è una equazione di stato), tenuto conto della proprietà delle derivate parziali discussa alla sezione (A.1.2), abbiamo

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \cdot \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = K\alpha \quad (1.45)$$

dove  $K = -V(\partial P/\partial V)_T$  è il *bulk modulus* (o *incompressibilità*) del sistema. In definitiva,

$$C_P = C_V + VTK\alpha^2 \quad (1.46)$$

Nella maggioranza dei casi, il  $C_P$  è dato in funzione della temperatura e misurato a pressione ambiente. Ci si chiede allora quanto valga il  $C_P$  a pressioni più elevate e, per questo, occorre conoscere la derivata parziale del medesimo rispetto a  $P$  (a  $T$  costante):

$$dC_P = \left( \frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T dP \quad (1.47)$$

Usando la definizione (1.36), tenuto conto della costanza di  $T$  e della relazione di Maxwell (1.31), possiamo scrivere che

$$\left( \frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T = T \left[ \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \right]_T = T \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \right]_P = -T \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]_P \quad (1.48)$$

Ricordando la definizione di espansione termica a  $P$  costante:  $\alpha = 1/V(\partial V/\partial T)_P$ , abbiamo:

$$\left( \frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T = -T \left[ \frac{\partial}{\partial T} (V\alpha)_P \right]_P = -TV \left[ \alpha^2 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_P \right] \quad (1.49)$$

Poichè, come accade nella stragrande maggioranza dei casi, l'espansione termica di un solido aumenta con la temperatura (vale a dire: la derivata di  $\alpha$  rispetto a  $T$  è positiva), la derivata del  $C_P$  rispetto a  $P$  è negativa (a causa del fattore  $-TV$ ) e dunque il  $C_P$  diminuisce con la pressione.

Per un gas ideale avente equazione di stato  $PV = RT$  (riferita a una mole) è immediato ricavarsi  $K = P$  e  $\alpha = 1/T$ , per cui risulta:

$$C_P = C_V + \frac{VTP}{T^2} = C_V + \frac{PV}{T} = C_V + R$$

come era già stato ricavato in precedenza (ma in modo meno generale). Usando la (1.49) si dimostri per esercizio che, per un gas ideale, la derivata di  $C_P$  rispetto a  $P$  è nulla.

# Capitolo 2

## Sistemi non isolati

La formulazione del secondo principio della termodinamica, vista al capitolo precedente, in termini di massimo di entropia come criterio di direzionalità delle trasformazioni, vale per i sistemi isolati che, per definizione, non scambiano energia (e materia) con l'ambiente esterno. Nel caso dei sistemi *non isolati* (appunto quei sistemi in grado di scambiare energia e/o materia con l'ambiente circostante; i sistemi non isolati che possono scambiare materia con l'ambiente vengono chiamati *aperti*), tale formulazione va rivista in modo opportuno. Si vedrà in particolare che il criterio di massimo dell'entropia, per questi sistemi, si trasforma in un criterio di minimo *dell'energia libera* (che, nonostante il nome, è cosa ben diversa dall'energia a cui si fa riferimento nel primo principio).

### 2.1 L'energia libera

Consideriamo un sistema unitamente al suo ambiente esterno, in modo che l'insieme dei due possa considerarsi isolato. Supponiamo che ambiente e sistema siano alla stessa pressione ( $P$ ) e alla stessa temperatura ( $T$ ) e che, all'interno del sistema, avvenga una qualche trasformazione spontanea (si veda la figura seguente).

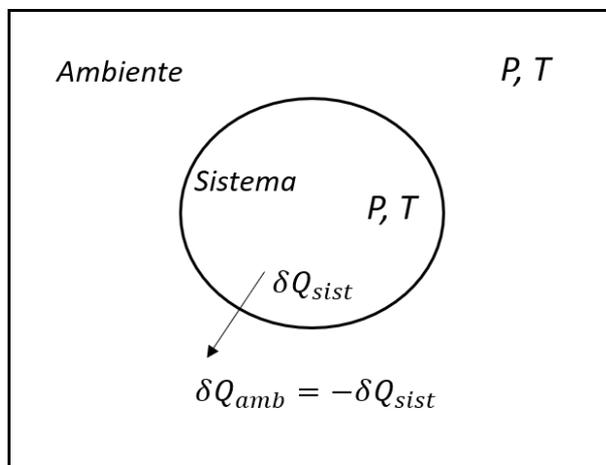


Figura 2.1: Sistema + ambiente all'equilibrio  $P, T$

Per il principio di conservazione dell'energia, l'energia totale  $U$ , data dalla somma delle energie del sistema e dell'ambiente, deve rimanere costante:  $dU = dU_{sist} + dU_{amb} = 0$ . D'altra parte, il primo principio applicato al sistema e all'ambiente permette di scrivere:

$$dU = \delta Q_{sist} + \delta Q_{amb} - PdV_{sist} - PdV_{amb} = 0 \quad (2.1)$$

Si noti che a una variazione di volume del sistema ( $dV_{sist}$ ) deve corrispondere una variazione di segno contrario, ma di uguale valore assoluto, del volume dell'ambiente (infatti, se il sistema si espande, l'ambiente si deve contrarre di una quantità corrispondente, e viceversa, poichè il volume totale deve rimanere costante), vale a dire:  $dV_{amb} = -dV_{sist}$  che, introdotta nella (2.1) porta a

$$\delta Q_{sist} + \delta Q_{amb} = 0 \rightarrow \delta Q_{amb} = -\delta Q_{sist} \quad (2.2)$$

[si veda la figura (2.1)]. Supponiamo che il trasferimento di calore dal sistema all'ambiente (o viceversa) avvenga in modo reversibile, per cui  $dS_{amb} = \delta Q_{amb}/T = -\delta Q_{sist}/T$ , e scriviamo il secondo principio riferito all'insieme (isolato) del sistema più l'ambiente esterno:

$$dS = dS_{sist} + dS_{amb} = dS_{sist} - \delta Q_{sist}/T \geq 0 \quad (2.3)$$

Tutte le variabili che compaiono nell'espressione finale dell'equazione 2.3 si riferiscono al sistema, per cui potremmo omettere l'etichetta *sist* e scrivere:

$$dS - \delta Q/T \geq 0 \rightarrow TdS - \delta Q \geq 0 \quad (2.4)$$

Poichè la trasformazione avviene a pressione costante  $\delta Q = dH$ , da cui si ha che  $TdS - dH \geq 0$  o, anche,  $dH - TdS \leq 0$ .

Conviene a questo punto *richiamare* la funzione  $G$  (*energia libera di Gibbs*), di equazione

$$G = H - TS \quad (2.5)$$

che già era stata definita attraverso una trasformata di Legendre [equazione (1.27)] per descrivere il contenuto energetico di un sistema controllato dalle variabili  $P$  e  $T$ . *Differenziando* l'equazione 2.5 si ottiene:  $dG = dH - TdS - SdT$  e, a temperatura costante (siamo infatti all'equilibrio termico),  $dG = dH - TdS$ . In definitiva:

$$dG = dH - TdS \leq 0 \quad (2.6)$$

Il criterio di *massima entropia* si traduce, per le trasformazioni di un sistema aperto a pressione e temperatura costante, in un criterio di *minima energia libera* (di Gibbs): a  $T$ ,  $P$  assegnate, lo stato stabile del sistema è quello a cui compete la minima energia libera.

Tenuto conto della definizione di  $H$  (equazione 1.4) abbiamo per il  $dG$  di una trasformazione reversibile:

$$G = H - TS = U + PV - TS \rightarrow dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (2.7)$$

Introducendo nella 2.7 il primo principio (equazione 1.3) e tenuto conto del fatto che, per una trasformazione reversibile,  $dQ = TdS$ , si ha:

$$dG = TdS - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT = VdP - SdT \quad (2.8)$$

L'equazione 2.8 permette di calcolare la variazione di  $G$  a seguito di mutamenti nella  $P$  e/o  $T$ . Da un punto di vista puramente matematico, tale l'equazione mostra una dipendenza di  $G$  da  $P$  e  $T$ : una variazione di  $G$ , a seguito di una trasformazione, è proporzionale alle variazioni di  $P$  e  $T$ ; le costanti di proporzionalità sono date dai coefficienti  $V$  e  $S$ . Tale dipendenza può essere resa più esplicita con la scrittura  $G(P, T)$ . Matematicamente, il *differenziale* (variazione infinitesima) di una funzione di più variabili è calcolabile (al *primo ordine*) secondo un'espressione che, nel caso specifico di  $G$ , assume la forma:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT \quad (2.9)$$

Il confronto tra le equazioni 2.8 e 2.9 mostra immediatamente che

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \quad - S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad (2.10)$$

Fino a qui non si è fatto riferimento alcuno alla *massa* del sistema, eppure è chiaro che almeno alcune delle grandezze termodinamiche introdotte dipendono dalla quantità di materia. Per esempio, per riscaldare all'ebollizione un litro d'acqua (1 Kg a T ambiente) occorre meno calore rispetto a quello richiesto per 10 litri (10 Kg); la quantità di calore a  $P$  costante (entalpia  $H$ ) coinvolta in una trasformazione termodinamica è quindi funzione della massa del sistema. Viceversa, altre grandezze, come per esempio la temperatura, sono indipendenti dalla massa. Chiamiamo *estensive* le grandezze del primo tipo, *intensive* le seconde.  $G$  è estensiva perché somma di grandezze estensive ( $H$  e  $TS$ , con  $S$  estensiva).

## 2.2 Il potenziale chimico

In chimica è spesso più conveniente fare riferimento al numero di *moli* di una data sostanza piuttosto che alla sua quantità in peso. A sua volta, il numero di moli si calcola dividendo la massa della sostanza (espressa in grammi) per il suo *peso molecolare* (o *peso formula*, nel caso non siano chiaramente individuabili molecole nel sistema, come accade, per esempio, nel caso dei cristalli ionici). L'origine di questa procedura risiede nel fatto che 1 mole di una data sostanza, qualunque essa sia, contiene sempre un numero fisso di molecole di quella sostanza, pari al numero di Avogadro ( $\mathcal{N} = 6.022 \cdot 10^{23}$ ). Per esempio, il peso molecolare ( $PM$ ) dell'acqua ( $H_2O$ ) è pari a 18 UMA (*unità di massa atomica*)<sup>1</sup> una mole d'acqua pesa allora 18 grammi.

Nel caso dei gas *ideali*, il volume occupato da una 1 mole di sostanza non dipende dalla sostanza specifica: alla pressione di 1 atm e alla temperatura di 0° C (273.15 K; *condizioni P*,

---

<sup>1</sup>Per ottenere il peso molecolare occorre sommare i pesi atomici dei singoli elementi che compaiono nella formula chimica della sostanza. Nel caso specifico, come leggibile dalla *tavola periodica degli elementi*, il peso dell'ossigeno (O) è pari a 16 UMA, mentre il peso dell'idrogeno (H) è 1 UMA; il  $PM$  di  $H_2O$  è allora  $2 \cdot 1 + 16 = 18$  UMA.

$T$  standard), una mole di azoto ( $N_2$ , 1 mole = 28 grammi) occupa 22.4 litri, lo stesso volume occupato nelle medesime condizioni  $P$ ,  $T$  da 1 mole di elio (He, 1 mole = 4 grammi). Deviazioni dall'idealità si riflettono in deviazioni più o meno cospicue da questa legge.

Indicando con il simbolo  $n$  il numero di moli, possiamo evidenziare la dipendenza di  $G$  da  $n$  attraverso la scrittura  $G(P, T, n)$ . Risulta così per il differenziale di  $G$ :

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n} dP + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{P,T} dn \quad (2.11)$$

D'altra parte, se indichiamo con  $\mu$  l'energia libera di 1 mole di sostanza, essendo  $G$  estensiva, deve essere per  $n$  moli:  $G = n\mu$ . A  $P$  e  $T$  costanti, la variazione di  $G$  a seguito di una variazione  $dn$  nella quantità di materia, sarà calcolabile con l'equazione  $dG = \mu dn$  che, confrontata con la 2.11, conduce a

$$\mu(P, T) = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{P,T} \quad (2.12)$$

dove si è indicata esplicitamente la dipendenza di  $\mu$  da  $P$  e  $T$  ( $\mu$  è pur sempre un'energia libera);  $\mu$  viene chiamata *energia libera molare parziale* o, più comunemente, *potenziale chimico* (della specie chimica cui è riferito).

Riferendo le equazioni 2.9 e 2.10 a una mole di sostanza, abbiamo:

$$V_m = \left( \frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T \quad - S_m = \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P \quad (2.13)$$

$V_m$  è il *volume molare*, cioè il volume occupato da una mole di sostanza (abbiamo visto che per un gas ideale, in condizioni standard, vale 22.4 litri<sup>2</sup>). Parimenti,  $S_m$  è l'entropia molare, cioè l'entropia di 1 mole di sostanza. Si noti che vale la relazione:

$$d\mu(P, T) = V_m dP - S_m dT \quad (2.14)$$

Dalla prima delle equazioni 2.13 possiamo calcolare la dipendenza dalla pressione del potenziale chimico di un gas ideale (a  $T$  costante):

$$d\mu = V_m dP \rightarrow \int_{P_1}^{P_2} d\mu = RT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} \rightarrow \mu(P_2) = \mu(P_1) + RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (2.15)$$

Noto il potenziale chimico alla pressione  $P_1$ , l'equazione 2.15 consente la determinazione di  $\mu$  a una diversa pressione  $P_2$ .

## 2.2.1 Equilibrio rispetto allo scambio di materia

Consideriamo ora un sistema isolato costituito da una certa sostanza avente potenziale chimico  $\mu$ ; dividiamo tale sistema in due parti (etichettate dai simboli  $\alpha$  e  $\beta$ ) e supponiamo che il

---

<sup>2</sup>Il volume molare di un gas ideale è funzione di  $P$ ,  $T$  secondo quanto *prescritto* dalla legge dei gas ideali (di provenienza sperimentale):  $PV = RT$ , dove la temperatura deve essere espressa in Kelvin ( $K$ ); esprimendo la pressione in atmosfere ( $atm$ ) e il volume in litri ( $l$ ), la *costante dei gas perfetti*,  $R$ , vale  $0.0821 atm/K$ .

potenziale chimico *non* sia *uniforme* in tutto il volume occupato dalla sostanza; in particolare, supponiamo che  $\mu(\alpha) \neq \mu(\beta)$ . Se  $dn$  moli di materia *migrano* dalla parte  $\alpha$  verso la parte  $\beta$ , abbiamo:  $dG_\alpha = -\mu(\alpha) dn$  (se  $dn$  è una quantità positiva, allora l'energia libera della parte  $\alpha$  deve diminuire);  $dG_\beta = \mu(\beta) dn$ . La variazione complessiva di  $G$  è data da:

$$dG = dG_\alpha + dG_\beta = [\mu(\beta) - \mu(\alpha)] dn \quad (2.16)$$

Se  $\mu(\alpha) > \mu(\beta)$ ,  $dG$  è negativo per  $dn$  positivo, cioè si realizza un processo spontaneo (diminuzione di energia libera) di trasferimento di materia dalla parte  $\alpha$  alla parte  $\beta$ . Viceversa, se  $\mu(\alpha) < \mu(\beta)$ ,  $dG$  è negativo per  $dn$  negativo, vale a dire che si realizza un processo spontaneo (ancora abbassamento di  $G$ ) per trasferimento di materia in senso opposto al caso precedente. È solo nel caso in cui sia  $\mu(\alpha) = \mu(\beta)$  che il sistema diventa stabile rispetto allo scambio di materia: per qualsiasi variazione  $dn$  (positiva o negativa),  $dG = 0$ ;  $G$  si trova cioè in un *minimo* e il sistema è all'equilibrio. In altre parole, per una data specie chimica, l'equilibrio rispetto allo scambio di materia, tra parti diverse di un sistema termodinamico, si realizza con l'uguaglianza dei potenziali chimici della specie nelle varie parti.

In termini di pressione (equazione 2.15), per un gas, il risultato ottenuto si traduce nell'uguaglianza delle pressioni tra le varie parti in cui il sistema può essere idealmente suddiviso; l'equilibrio si ha cioè quando la pressione del gas è uniforme in tutto il sistema. Il risultato ottenuto, oltre a essere in accordo col nostro *intuito*, è simile a quello discusso nella sezione dedicata all'entropia statistica: la situazione che prevede uno stesso numero di particelle distribuite tra due parti, di pari volume, di uno stesso sistema è più probabile (quindi più stabile) di quelle aventi una distribuzione non uniforme. Nel caso classico tale risultato si ottiene minimizzando l'energia libera del sistema, cioè massimizzando l'entropia totale del *sistema+ambiente*.

## 2.3 Transizioni di fase: considerazioni di base

La seconda delle equazioni 2.13 permette di interpretare *transizioni di fase* tra stati a entropia diversa, che possono verificarsi al variare della temperatura. La figura (2.2) mostra la situazione nel caso della transizione di fase liquido/gas di una sostanza *pura* (per esempio  $H_2O$ ). A bassa temperatura, il liquido ha un potenziale chimico inferiore a quello del gas: dall'equazione  $\mu = H_m - TS_m$ , dove  $H_m$  è l'entalpia molare (l'entalpia per una mole di sostanza) emerge che, se  $T$  è piccola, il contributo *dominante* al potenziale è  $H_m$ ; un liquido ha contenuto entalpico *inferiore* al gas (per esempio, per portare in fase gassosa una certa quantità di acqua liquida, dobbiamo fornire calore, cosa che, a  $P$  costante, coincide con un aumento di entalpia) e quindi, a bassa  $T$ , il potenziale del liquido è inferiore a quello del gas (è stabile la fase liquida).

D'altra parte, l'entropia del gas è superiore a quella del liquido: in fase gassosa, le molecole sono più libere di muoversi rispetto alle stesse nella massa liquida (prova ne è il fatto che un gas occupa sempre tutto il volume a disposizione, a differenza di un liquido dove le molecole sono vincolate l'una all'altra da forze attrattive più o meno forti); poiché l'entropia è legata alla *pendenza* della curva  $\mu(T)$ <sup>3</sup>, segue che, all'aumentare della temperatura, la fase a entropia maggiore (il gas) *diminuisce più velocemente* il suo potenziale di quanto non faccia il liquido.

---

<sup>3</sup>Sia una funzione  $y = f(x)$ , per la quale una variabile  $y$  dipende da un'altra variabile  $x$ , secondo quanto

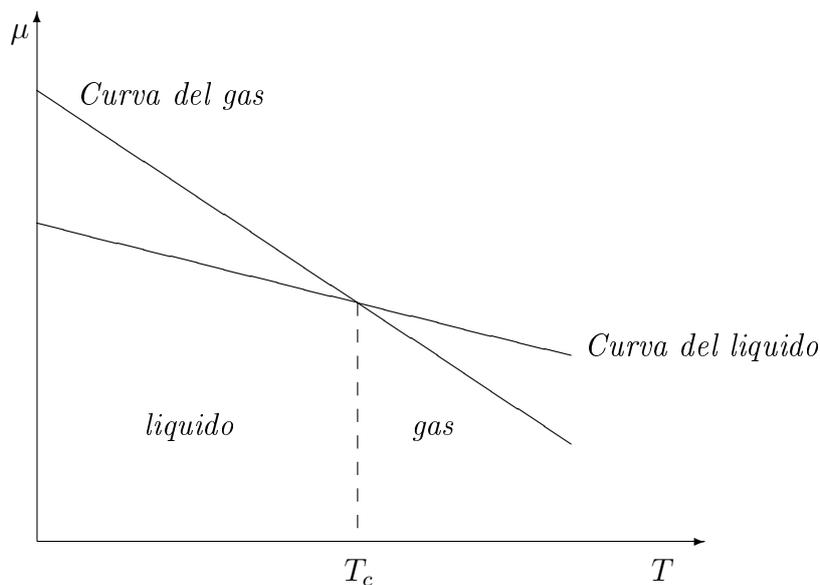


Figura 2.2: transizione di fase liquido/gas

Esisterà allora una temperatura  $T_c$  alla quale si manifesta un'inversione: il potenziale della fase gassosa diventa più basso del potenziale del liquido: il gas diventa quindi la fase stabile. Alla temperatura  $T_c$  osserviamo una transizione di fase liquido/gas e diciamo che  $T_c$  è la *temperatura di transizione*. Nel caso dell'acqua, alla pressione atmosferica, la corrispondente  $T_c$  è pari a  $100^\circ\text{C}$  ( $373.15\text{ K}$ ).

Una situazione del tutto analoga si ha anche nel caso delle transizioni solido/liquido.

È importante osservare che all'equilibrio liquido/gas, quando cioè si ha la coesistenza tra le due fasi liquida e gassosa, il potenziale chimico della specie in fase liquida ( $\mu_\ell$ ) uguaglia il potenziale della stessa specie in fase gassosa ( $\mu_g$ ): alla temperatura di transizione deve quindi esserci equilibrio rispetto allo scambio di materia tra le due fasi. Ricordando la dipendenza *funzionale* di  $\mu$  da  $P$  e  $T$ , possiamo scrivere:

$$\mu_\ell(P, T_c) = \mu_g(P, T_c) \quad (2.17)$$

Da un punto di vista meramente matematico, indipendentemente dalla specifica *forma funzionale* che lega i potenziali alle variabili da cui dipendono ( $P$  e  $T$ ; nei casi reali tale dipendenza può essere molto complicata da descrivere), l'equazione 2.17 esprime una *relazione* tra le variabili  $T_c$  e  $P$ : abbiamo cioè due variabili e un'equazione che le lega, il che vuol dire che l'una è inevitabilmente *funzione* dell'altra. La temperatura di transizione  $T_c$  dipende dalla pressione (e viceversa): cambiando la pressione cambia, in generale, pure  $T_c$  (il punto di ebollizione dell'acqua aumenta se aumenta la pressione). Una situazione del genere viene descritta come di *univarianza*: all'equilibrio liquido/gas, il sistema ha un solo *grado di libertà*: possiamo variare

---

*prescritto* dalla funzione  $f$ ; la *pendenza* ( $p$ ) della *curva* che rappresenta graficamente la funzione in oggetto, è il tasso di variazione di  $y$  ( $\Delta y$ ) a seguito di una variazione di  $x$  ( $\Delta x$ ):  $p = \Delta y / \Delta x$ ; per incrementi infinitesimi di  $x$  ( $dx$ ),  $p$  è la derivata di  $f(x)$  rispetto a  $x$ :  $p = dy/dx$ . Nel caso specifico,  $S_m$  è la derivata (cambiata di segno, c'è infatti un segno *meno* in gioco) del potenziale chimico rispetto alla temperatura.

solo uno dei due *parametri intensivi* che descrivono compiutamente il sistema ( $P$  o  $T$ ); l'altro parametro segue di conseguenza. Notiamo esplicitamente che, fissata la pressione, fino a che sono contemporaneamente presenti le due fasi liquida e gassosa, la temperatura *deve* rimanere necessariamente costante.

Contrapposta all'univarianza è la *bivarianza*: se non siamo all'equilibrio (abbiamo solo liquido o solo gas) possiamo variare entrambe  $T$  e  $P$ , in modo indipendente, senza cambiare lo stato del sistema.

Perché tre fasi (per esempio solida, liquida e gassosa), di una data specie chimica, possano essere contemporaneamente presenti (coesistano all'equilibrio), i tre rispettivi potenziali  $\mu_s$ ,  $\mu_\ell$ ,  $\mu_g$  devono essere uguali tra loro:

$$\mu_s(P, T) = \mu_\ell(P, T) = \mu_g(P, T) \rightarrow \begin{cases} \mu_s(P, T) = \mu_\ell(P, T) \\ \mu_s(P, T) = \mu_g(P, T) \\ \mu_\ell(P, T) = \mu_g(P, T) \end{cases}$$

Tuttavia, non tutte e tre le equazioni del sistema scritto a destra sono indipendenti: la terza equazione, per esempio, può essere ottenuta dalle prime due; solo due equazioni sono necessarie per descrivere l'equilibrio in termini di potenziale chimico. Abbiamo, in definitiva, due variabili  $P$  e  $T$  legate da due equazioni; ne segue che  $T$  e  $P$  *devono* avere valori ben determinati ( $P_c$ ,  $T_c$ ): siamo in una situazione di *zerovarianza*; se vogliamo avere l'equilibrio tra le tre fasi, la temperatura e/o la pressione non possono essere scelte a caso; non ci sono gradi di libertà: l'equilibrio esiste solo per una specifica coppia di valori ( $P$ ,  $T$ ). Nel caso dell'acqua, l'equilibrio solido/liquido/gas si ha alla pressione di  $0.006 \text{ atm}$  e alla temperatura di  $0.1^\circ\text{C}$  (*punto triplo*). Quanto visto in questo paragrafo corrisponde a un esempio della *regola delle fasi* nel caso di un sistema a *un solo componente*.

### 2.3.1 Approfondimento: la regola delle fasi in casi più generali

Nel caso più generale, con numero di componenti *indipendenti* pari a  $C$ , e un numero di fasi pari a  $F$ , si pone il problema di determinare la varianza  $\nu$  del sistema, ovvero il numero di variabili indipendenti che lo caratterizzano. Questo è dato dal numero di variabili complessivo, diminuito dal numero di relazioni (equazioni) che le legano. Se non esistessero relazioni tra le diverse variabili, il numero di gradi di libertà sarebbe esattamente  $CF + 2$  ( $F$  fasi, ciascuna costituita da  $C$  componenti; i 2 gradi di libertà aggiuntivi corrispondono alla pressione e alla temperatura, libere di variare in determinati intervalli, senza che venga alterato il numero delle fasi). Esprimendo la composizione del sistema attraverso le frazioni molari, una prima relazione viene stabilita dalla loro somma complessiva che, per ciascuna fase ( $\alpha = 1, \dots, F$ ), deve essere pari a 1:

$$x_1^\alpha + x_2^\alpha + \dots + x_c^\alpha = 1$$

Il numero di queste equazioni è evidentemente pari a  $F$ . Esistono poi le relazioni di uguaglianza tra le varie specie ( $\beta = 1, \dots, C$ ) nelle diverse fasi:

$$\mu_\beta^1(P, T) = \mu_\beta^2(P, T) = \dots = \mu_\beta^F(P, T)$$

Il numero di relazioni di uguaglianza *indipendenti* del potenziale chimico per ciascuna specie è pari a  $F - 1$ ; considerando il numero  $C$  di specie, risultano perciò  $C(F - 1)$  equazioni sul potenziale chimico. Dunque, dato un sistema costituito da  $F$  fasi, ciascuna composta da  $C$  componenti, la *varianza*  $\nu$  del sistema (il numero di gradi di libertà rimanenti) è pari a:

$$\nu = CF + 2 - F - C(F - 1) = C - F + 2 \quad (2.18)$$

### 2.3.2 Equazione di Clausius Clapeyron

Consideriamo una transizione tra due fasi  $A$  e  $B$  di una data sostanza. L'equilibrio tra le due fasi, in date condizioni  $P/T$ , esiste se sono uguali le rispettive energie libere  $G_A$  e  $G_B$ :

$$G_A = G_B$$

Differenziando l'equazione e ricordando le relazioni (2.9) e (2.10), otteniamo:

$$dG_A = dG_B \rightarrow V_A dP - S_A dT = V_B dP - S_B dT \rightarrow dP/dT = \Delta S/\Delta V$$

dove  $\Delta S = S_B - S_A$  e  $\Delta V = V_B - V_A$ . In condizioni di reversibilità, e a  $T$  costante (la  $T$  di equilibrio,  $T_e$ ), vale per definizione  $dS = dQ/T$ , e la variazione di entropia associata alla transizione  $A \rightarrow B$  sarà esprimibile come  $\Delta S = \Delta H/T$  (si veda a pagina 5), dove  $\Delta H$  è l'entalpia associata alla transizione di fase (detta anche *calore latente*) che riflette la differenza di energia tra le due fasi  $A$  e  $B$  in equilibrio;  $\Delta V$  è la variazione di volume associata alla transizione (le due fasi coinvolte hanno in generale una densità diversa per cui, parlando di transizioni *isochimiche*, si registra una variazione di volume nel passaggio  $A \rightarrow B$ ). In definitiva:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T_e \Delta V} \quad (2.19)$$

La (2.19) è l'equazione di Clausius Clapeyron che definisce la pendenza, nei diagrammi  $P/T$ , delle curve di equilibrio tra due fasi.

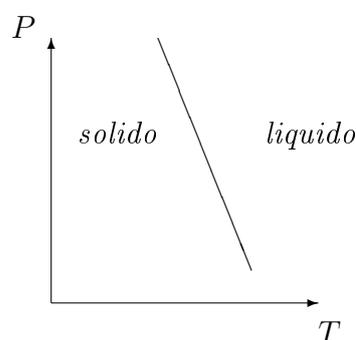


Figura 2.3: Transizione solido/liquido (caso dell'acqua)

Nelle transizioni solido/liquido il  $\Delta H$  è positivo (il contenuto energetico del liquido è maggiore di quello del solido; all'equilibrio la differenza di energia è il calore latente di fusione, cioè l'energia che bisogna fornire per fondere il solido); normalmente, anche il  $\Delta V$  è positivo,

perchè il volume per unità di massa del liquido è maggiore di quello del solido. Ne deriva che le curve di equilibrio hanno pendenza positiva (la stessa cosa accade nelle transizioni liquido/vapore). Una notevole eccezione è costituita dall'equilibrio ghiaccio/acqua(liquida), dove il  $\Delta V$  è negativo a causa della minore densità del ghiaccio rispetto a quella dell'acqua; in tal caso, la curva di equilibrio tra le due fasi ha pendenza negativa, ovvero, all'aumentare della pressione, la temperatura di fusione diminuisce [figura (2.3)].

# Capitolo 3

## Sistemi a più componenti

Fino a qui abbiamo discusso la termodinamica di sistemi costituiti da *un solo* componente, magari anche distribuito in più fasi, tutte comunque aventi la medesima composizione chimica corrispondente a quell'unica specie presente nel sistema. Si noti l'importanza di distinguere tra *fasi* e *specie chimiche*: la fase ha in qualche modo a che fare con lo stato fisico di una certa quantità di materia; le specie chimiche caratterizzano invece la *composizione* di ogni fase (ci dicono di *cosa è fatta*). Nel campo dei minerali abbiamo molti esempi di fasi diverse corrispondenti alla stessa specie chimica: diamante e grafite sono due stati fisici differenti (due fasi, entrambe solide) di una stessa sostanza, il carbonio. Silice è il nome attribuito alla sostanza  $\text{SiO}_2$ ; la silice può presentarsi sotto forma di quarzo, cristobalite, tridimite, coesite, stishovite (fasi solide cristalline); ancora può essere in forma vetrosa o liquida. Calcite e aragonite sono due fasi del carbonato di calcio ( $\text{CaCO}_3$ ). Per discutere della termodinamica di queste fasi (equilibri e transizione) si fa uso degli stessi concetti che, nella sezione precedente, sono stati illustrati con particolare riferimento agli equilibri liquido/gas.

Il formalismo sviluppato per i sistemi a un solo componente può comunque essere facilmente esteso ai sistemi aperti caratterizzati da più componenti indipendenti, come le *misccele* (altrimenti dette *soluzioni*, seppure impropriamente) o ai casi in cui intervengano reazioni chimiche.

### 3.1 Soluzioni

Supponiamo di avere due fasi distinte costituite da due specie chimiche diverse: se, per quanto accuratamente vengono mescolate insieme, le due specie continuano a mantenersi nelle due fasi originali, parliamo di *immiscibilità*: le due specie *non* entrano in *soluzione*. Per esempio, acqua e olio sono due fasi liquide costituite da specie diverse immiscibili: per quanto vengano mescolate, restano sempre chiaramente individuabili le due diverse fasi (si hanno al più delle sospensioni, dette *emulsioni*, di olio in acqua o viceversa).

Per contro, se pensiamo al sistema acqua/etanolo, le due diverse fasi liquide *pure*, divengono un'unica fase quando le due sostanze sono mescolate. In tal caso parliamo di *miscibilità* delle due specie o diciamo che l'etanolo è *solubile* in acqua o, viceversa, l'acqua è solubile nell'etanolo. In questo esempio, la miscibilità è totale perché acqua e etanolo entrano in soluzione

in qualsiasi proporzione. Esistono però dei casi intermedi alle due situazioni estreme (totale miscibilità - totale immiscibilità): si tratta allora di miscibilità *parziale* (per alcune composizioni si ottiene una sola fase; per composizioni diverse si hanno due fasi con composizioni distinte).

Il discorso si estende in modo naturale a sistemi costituiti da un numero qualunque di specie chimiche (dette anche *componenti*). Per esempio, dal punto di vista termodinamico, le rocce sono sistemi *multifasici* (i diversi minerali costituenti corrispondono alle diverse fasi) a più componenti: ogni fase minerale avrà una sua composizione chimica e sarà, in generale, una *soluzione solida* di un numero  $C$  di specie chimiche.

Nel caso delle soluzioni, ai fini della descrizione di una fase, oltre alla temperatura e alla pressione, occorrono anche le *variabili* (indicate genericamente col simbolo  $X$ ) che descrivono la composizione della stessa. In un sistema a  $C$  componenti potremmo per esempio specificare la quantità, in moli, di ogni componente presente in soluzione:  $n_1, \dots, n_C$ ; abbiamo così  $C$  nuove variabili *compositive*.

L'energia libera  $G$  della fase multicomponente sarà, in generale, dipendente dalla composizione del sistema:  $G(P, T, n_1, \dots, n_C)$ , da cui:

$$dG(P, T, n_1, \dots, n_C) = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_1, \dots, n_C} dP + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_1, \dots, n_C} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_2, \dots, n_C} dn_1 + \dots + \left( \frac{\partial G}{\partial n_C} \right)_{P, T, n_1, \dots, n_{C-1}} dn_C \quad (3.1)$$

In analogia a quanto fatto nei sistemi a un solo componente, definiamo *potenziale chimico della specie  $j$ -esima* la derivata parziale

$$\mu_j = \left( \frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{P, T, n_i \neq n_j} \quad (3.2)$$

in cui le variabili indicate a *deponente* (a destra dell'ultima parentesi) indicano le grandezze da mantenere costanti nella derivazione: cioè tutte le variabili termodinamiche ad eccezione della quantità  $n_j$  del componente  *$j$ -esimo*.

L'espressione per  $dG$  che ne deriva è dunque:

$$dG(P, T, n_1, \dots, n_C) = VdP - SdT + \mu_1 dn_1 + \dots + \mu_C dn_C \quad (3.3)$$

Con un ragionamento del tutto identico a quello illustrato nella sezione precedente, si dimostra che

l'equilibrio rispetto allo scambio di materia, in un sistema multifasico a più componenti, si realizza quando il potenziale chimico di *ogni* componente ha il medesimo valore in tutte le diverse fasi.

Supponiamo, per esempio, di avere un gas in equilibrio con il liquido nel sistema acqua/etanolo; indicando rispettivamente con  $\mu_{aq}^{\ell}(T, P, X_{\ell})$  e  $\mu_{et}^{\ell}(T, P, X_{\ell})$  i potenziali chimici dell'acqua e dell'etanolo nella fase liquida, e con  $\mu_{aq}^g(T, P, X_g)$  e  $\mu_{et}^g(T, P, X_g)$  quelli nella fase gassosa, deve essere:

$$\mu_{aq}^{\ell}(T, P, X_{\ell}) = \mu_{aq}^g(T, P, X_g); \quad \mu_{et}^{\ell}(T, P, X_{\ell}) = \mu_{et}^g(T, P, X_g) \quad (3.4)$$

Si noti che si sono indicate con simboli diversi ( $X_{\ell}$  e  $X_g$ ) le composizioni delle due fasi liquida e gassosa: questo perché nulla nel nostro formalismo termodinamico *impone* la medesima composizione alle due fasi; in effetti, sperimentalmente, tali composizioni sono diverse (prova ne è il fatto che la distillazione funziona!)

Non a caso, nella 3.4, la composizione di ogni fase a due componenti (fase *binaria*) è stata descritta usando una sola variabile ( $X$ ): per avere la composizione di una fase basta conoscere i *rapporti* tra i vari componenti; in una soluzione binaria esiste un solo rapporto, dunque serve una sola variabile.

### Frazioni molari

In chimica è d'uso lavorare con le *frazioni molari*: se si hanno  $n_1$  moli del componente 1, ...,  $n_C$  moli del componente  $C$ , si calcola dapprima il numero di moli totali  $n = n_1 + \dots + n_C$  e, successivamente, la frazione molare di ogni componente  $j$  si calcola dal rapporto  $x_j = n_j/n$ . La somma di tutte le frazioni molari è sempre pari a 1:

$$x_1 + \dots + x_C = \frac{n_1}{n} + \dots + \frac{n_C}{n} = \frac{n_1 + \dots + n_C}{n} = 1$$

A titolo di esempio, supponiamo di mescolare, a temperatura e pressione ambiente, 1/2 litro di acqua, con 1/2 litro di etanolo. La densità dell'acqua (nelle condizioni  $P, T$  specificate) è pari a  $1 \text{ Kg/litro}$ , quindi 1/2 litro d'acqua pesa 500 grammi; essendo il peso molecolare pari a  $18 \text{ UMA}$ , abbiamo  $n_{aq} = 27.78 = 500/18$  moli di  $\text{H}_2\text{O}$ . Analogo calcolo porta a  $n_{et} = 8.58$  moli di etanolo (densità dell'etanolo  $0.789 \text{ Kg/litro}$ ,  $PM = 46 \text{ UMA}$ ); il numero di moli totali è quindi 36.36 e le frazioni molari sono:  $x_{aq} = 0.764$ ,  $x_{et} = 0.236$ . Per descrivere la composizione della soluzione è sufficiente dare anche solo una delle due frazioni molari (l'altra segue di conseguenza, per esempio  $x_{et} = 1 - x_{aq}$ ).

### 3.1.1 Grandezze *d'eccesso*

Mescolando 1/2 litro di acqua con 1/2 litro di etanolo, non si ottiene affatto 1 litro di soluzione! I volumi non sono *additivi*: il volume di un liquido dipende da come si dispongono le molecole costituenti; mescolando liquidi di sostanze diverse cambiano, in generale, i modi in cui le molecole si organizzano nello spazio; quindi il volume non si può ottenere semplicemente come somma dei volumi dei liquidi puri. Bisogna allora conoscere i *volumi molari parziali* (ottenuti

sperimentalmente), che dipendono dalla composizione della soluzione; nel caso specifico il volume molare parziale dell'acqua ( $V_{aq}$ ) in soluzione alcoolica, con la composizione  $x_{aq} = 0.764$  vale  $0.0177$  litri/mole (il volume molare dell'acqua pura sarebbe invece  $0.018$  litri/mole) mentre, per la stessa composizione, quello dell'etanolo ( $V_{et}$ ) è  $0.0557$  litri/mole; il volume complessivo della soluzione vale:  $V = n_{aq}V_{aq} + n_{et}V_{et} = 0.970$  litri<sup>1</sup>. La differenza tra il volume reale della soluzione e quello dato dalla somma dei volumi dei liquidi puri ( $0.03$  litri =  $30$  cc) può essere presa come indice della *non idealità* della soluzione, e viene chiamata *volume d'eccesso*, che può sia positivo, sia negativo (come nel caso visto della soluzione acqua/etanolo).

Oltre che a ridisporsi nello spazio in modo differente, le molecole di una data specie stabiliscono interazioni più o meno forti con le molecole dell'altra specie; questo si manifesta *macroscopicamente* con variazioni di entalpia (in pratica, riscaldamento o raffreddamento della soluzione all'atto del mescolamento): se le molecole delle diverse specie chimiche stabiliscono solo deboli legami *intermolecolari* tra loro (più deboli di quelli esistenti tra molecole della stessa specie) o, addirittura, si respingono reciprocamente, allora sarà necessario introdurre energia nel sistema per *forzarle* a stare insieme e non separarsi in due fasi; l'energia introdotta corrisponde a un'entalpia di eccesso (o di *mescolamento*) positiva  $\Delta H_{mix} = \Delta U_{mix} + P \Delta V_{mix} > 0$  che, a pressione  $P$  costante, si manifesta come una quantità di calore [si ricordi che  $dH = (dQ)_P$ ] *entrante* nel sistema e *immagazzinata* sotto forma di energia potenziale *intermolecolare*. In pratica si ha la conversione di calore in energia potenziale e il sistema si raffredda. Viceversa, se le molecole delle due sostanze stabiliscono legami più forti, allora si ha liberazione di energia (emissione di calore) e l'entalpia di mescolamento è negativa.

Si noti che uno dei contributi a  $\Delta H_{mix}$  è proporzionale alla variazione di volume all'atto del mescolamento; quindi se il volume della soluzione è inferiore alla somma dei volumi dei componenti puri (come nell'esempio acqua/etanolo), sarà *probabile* (nel discorso andrebbe considerata pure  $\Delta U_{mix}$ ) osservare una emissione di calore ( $\Delta H_{mix}$  negativo). Viceversa nel caso di un  $\Delta V_{mix} > 0$ .

Un  $\Delta H_{mix} > 0$  indica un ostacolo di natura energetica alla formazione della soluzione; potremmo dire che, in tal caso, ciò che induce il mescolamento è la variazione di entropia del sistema (l'entropia della soluzione è sempre maggiore di quella data dalla somma dei componenti puri, separati: il mescolamento corrisponde infatti a un disordinamento). In tal modo, al contributo (*sfavorevole*) entalpico, si contrappone il contributo (*favorevole*) entropico e  $\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T \Delta S_{mix}$  risulta negativo (cioè il mescolamento diventa un processo spontaneo). Questa interpretazione *comoda* non è però del tutto corretta: il criterio di minimo dell'energia libera discende direttamente dal criterio di massimo dell'entropia del *sistema+ambiente*; nel caso specifico,  $-\Delta H_{mix}/T$  rappresenta la variazione di entropia dell'ambiente che è negativa ( $\Delta H_{mix} > 0$ ) perchè stiamo sottraendo calore all'ambiente e quindi la sua entropia diminuisce;  $\Delta S_{mix}$  è la variazione di entropia del sistema (soluzione) che è positiva a causa dell'aumento di disordine dovuto al mescolamento. Se la variazione positiva dell'entropia della soluzione *supera* la variazione negativa di entropia dell'ambiente, allora la variazione

<sup>1</sup>Il grado alcoolico, percentuale in volume di etanolo in un litro di soluzione, sarebbe, per quella soluzione, pari a  $51.5 = (0.5/0.97) \times 100$ ; non sarebbe  $50$  come un'analisi superficiale del problema potrebbe indicare.

complessiva è positiva e il mescolamento è spontaneo. La causa del mescolamento è dunque unicamente una questione *entropica*.

Per discutere del termine entropico dovuto al mescolamento, conviene rifarsi al caso delle soluzioni di gas *ideali* i cui risultati essenziali possono trasferirsi, con qualche *cautela*, alle soluzioni reali, non solo gassose ma anche liquide e solide.

### 3.1.2 Soluzioni ideali

Supponiamo di avere  $n_A$  moli di un gas  $A$  contenute in un recipiente di volume  $V$ , alla temperatura  $T$ ; la pressione ( $P_A$ ) esercitata dal gas sarà data dall'equazione  $P_A V = n_A RT$  (si veda la nota 5, che si riferiva al caso di una sola mole di gas:  $n_A = 1$ ). Parimenti, nelle medesime condizioni,  $n_B$  moli di un gas  $B$  esercitano una pressione  $P_B$  calcolabile in modo analogo. Se ora poniamo entrambi i gas nello stesso contenitore (stesso volume  $V$ ), la pressione risultante che, data l'idealità, non dipende dalla specificità dei gas ma solo dal numero complessivo di molecole (e, quindi, di moli  $n_A + n_B$ ), risulterà dall'equazione

$$PV = (n_A + n_B)RT = n_A RT + n_B RT = P_A V + P_B V = (P_A + P_B)V \quad (3.5)$$

vale a dire: la pressione  $P$  della soluzione gassosa è data dalla somma delle pressioni *parziali*  $P_A$  e  $P_B$  dei due componenti  $A$  e  $B$  (legge di *Dalton* delle pressioni parziali). D'altra parte, ponendo  $n = n_A + n_B$ , la frazione molare del componente  $A$  sarà  $x_A = n_A/n$ ; analogamente,  $x_B = n_B/n$  è la frazione molare del componente  $B$  in soluzione. Quindi:

$$P_A V = n_A RT = x_A n RT = x_A (n RT) = x_A PV \rightarrow P_A = x_A P; \quad P_B = x_B P \quad (3.6)$$

In parole: la pressione parziale di ogni componente, in soluzione, è data dal prodotto della frazione molare (di quel componente) per la pressione totale.

Poniamo ora  $A$  e  $B$  in due comparti separati da una parete *rimuovibile*, dimensionati in modo tale da ottenere pressioni identiche dei due gas:  $PV_A = n_A RT$ ,  $PV_B = n_B RT$  (essendo, appunto,  $V_A$  e  $V_B$  i volumi dei due comparti).

La dipendenza del potenziale chimico dalla pressione è data dall'equazione 2.15; sia  $P$  la pressione di *riferimento*:  $\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln P_A/P$  (analogamente per  $\mu_B$ ); segue che se  $P_A = P$  (per il gas  $A$  puro), allora  $\mu_A = \mu_A^\circ$ . Così, per  $B$  puro,  $\mu_B = \mu_B^\circ$ . Rimuovendo la parete divisoria, i due gas entrano in soluzione e la pressione totale rimane costante al valore di  $P$  (non vi era differenza di pressione tra i due comparti); tuttavia le pressioni parziali dei gas in soluzione sono diverse da  $P$  (equazioni 3.6), dunque i rispettivi potenziali chimici subiranno una variazione:

$$\begin{cases} \mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln \frac{P_A}{P} = \mu_A^\circ + RT \ln x_A \\ \mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln x_B \end{cases} \quad (3.7)$$

L'energia libera (molare) complessiva ( $\mu$ ) della soluzione gassosa è data dall'espressione

$$\mu = x_A \mu_A + x_B \mu_B = x_A \mu_A^\circ + x_B \mu_B^\circ + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (3.8)$$

Detta  $\mu_i$  l'energia libera molare complessiva dei due gas *separati* (evidentemente pari a  $x_A\mu_A^\circ + x_B\mu_B^\circ$ ) potremmo definire come *energia libera di mescolamento* ( $\Delta\mu_{mix}$ ) la differenza tra l'energia libera finale  $\mu$  (della soluzione) e quella iniziale  $\mu_i$ :

$$\Delta\mu_{mix} = \mu - \mu_i = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (3.9)$$

D'altra parte, a temperatura costante,  $\Delta\mu_{mix} = \Delta H_{mix} - T \Delta S_{mix}$ , da cui, essendo  $\Delta H_{mix} = 0$  (la soluzione è ideale), risulta

$$\Delta S_{mix} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (3.10)$$

Tenuto conto che le frazioni molari sono, per definizione, numeri inferiori all'unità, i logaritmi che compaiono nell'equazione 3.10 sono negativi, quindi l'entropia di mescolamento è sempre positiva.

La figura (3.1) illustra l'andamento della  $\mu$  in funzione della composizione descritta da una, a scelta, delle due frazioni molari (sempre nel caso di una soluzione ideale): in ascissa

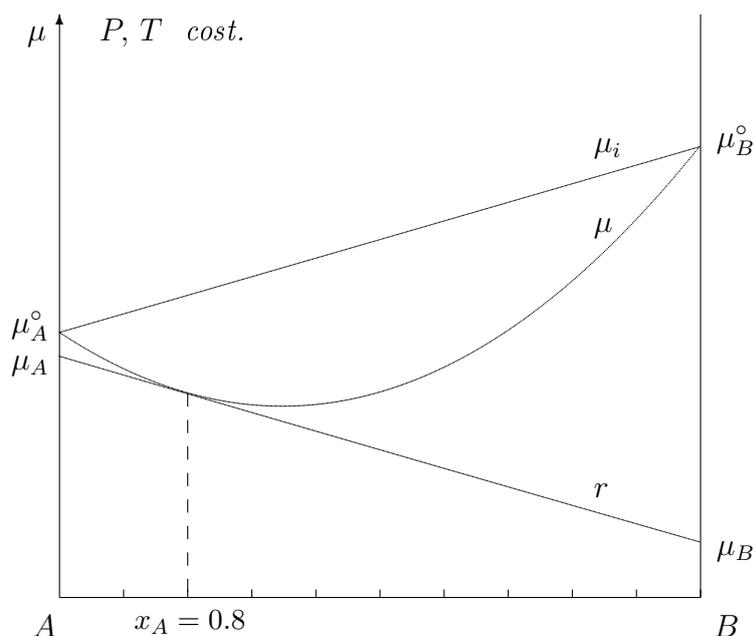


Figura 3.1: Energia libera molare di una soluzione ideale

è rappresentata la frazione molare del componente  $A$ :  $x_A = 1$  sul lato sinistro del grafico, contrassegnato dall'etichetta  $A$  (se  $x_A = 1$ ,  $x_B = 0$ , si ha quindi solo il componente  $A$ , puro); a destra (punto  $B$ ),  $x_A = 0$ ,  $x_B = 1$  ( $B$  puro). La retta tra le ordinate  $\mu_A^\circ$  e  $\mu_B^\circ$  rappresenta l'energia libera iniziale  $\mu_i$ , mentre la curva rappresenta  $\mu$ .

La *tangente* ( $r$ ) alla curva  $\mu$  nel punto di ascissa  $x_A^\circ$  (nella figura è esemplificato il caso  $x_A^\circ = 0.8$ ) permette di calcolare *graficamente* i potenziali chimici dei due componenti in soluzione ( $\mu_A$  e  $\mu_B$ ): dall'equazione  $\mu = x_A\mu_A + x_B\mu_B$  si ricava

$$\mu = x_A\mu_A + (1 - x_A)\mu_B = (\mu_A - \mu_B)x_A + \mu_B \quad (3.11)$$

Fissata la composizione della soluzione (fissato cioè un particolare valore  $x_A^\circ$ ) risultano determinati anche  $\mu_A$  e  $\mu_B$  (dalle equazioni 3.7); ora, la retta tangente alla curva  $\mu$ , nel punto di coordinate  $[x_A^\circ, \mu(x_A^\circ)]$ , di equazione generale  $r = mx_A + q$ , ha *pendenza* ( $m$ ) data dalla derivata  $d\mu/dx_A$  valutata in  $x_A^\circ$  (si veda la nota 6), da cui:

$$\begin{aligned}\mu &= x_A\mu_A^\circ + x_B\mu_B^\circ + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \\ \frac{\partial\mu}{\partial x_A} &= \mu_A^\circ - \mu_B^\circ + RT(\ln x_A + x_A \frac{1}{x_A} - \ln x_A - x_B \frac{1}{x_B}) = \mu_A - \mu_B\end{aligned}$$

(lo si dimostri in dettaglio), il che dimostra che il coefficiente angolare della retta tangente a  $\mu$ , nel punto  $x_A$ , vale proprio  $\mu_A - \mu_B$ . L'*intercetta*  $q$  si determina in base al fatto che  $r$  deve passare per il punto  $[x_A^\circ, \mu(x_A^\circ)]$ ; tenendo conto del fatto che  $\mu(x_A^\circ) = (\mu_A - \mu_B)x_A^\circ + \mu_B$ , (equazione 3.11) abbiamo:

$$\mu(x_A^\circ) = (\mu_A - \mu_B)x_A^\circ + \mu_B = (\mu_A - \mu_B)x_A^\circ + q \quad \rightarrow \quad q = \mu_B$$

dove tutti i potenziali sono valutati in  $x_A^\circ$ . In definitiva:

$$r = (\mu_A - \mu_B)x_A + \mu_B \quad (3.12)$$

Ponendo  $x_A = 1$  nell'equazione 3.12, si deriva  $r = \mu_A$ : l'intersezione della retta  $r$  con l'asse delle ordinate ( $\mu$ ), a sinistra, permette di leggere direttamente  $\mu_A$ , vale a dire, il potenziale chimico di  $A$  in soluzione; ponendo invece  $x_A = 0$  nella 3.12, si ottiene  $r = \mu_B$ , cioè: l'intersezione di  $r$  con l'asse delle ordinate, a destra, fornisce il potenziale di  $B$  in soluzione.

### Il potenziale chimico come trasformata di Legendre

Il metodo della tangente appena discusso consente immediatamente di ridefinire il potenziale chimico di un componente in soluzione come trasformata di Legendre del potenziale chimico della soluzione  $\mu$ :

$$\begin{cases} \mu_A = \mu - \left( \frac{\partial\mu}{\partial x_B} \right)_{T,P} x_B \\ \mu_B = \mu - \left( \frac{\partial\mu}{\partial x_A} \right)_{T,P} x_A \end{cases} \quad (3.13)$$

infatti (lo si dimostri in dettaglio):

$$\mu - \left( \frac{\partial\mu}{\partial x_B} \right)_{T,P} x_B = \underbrace{x_A\mu_A + x_B\mu_B}_{\mu} - \underbrace{(\mu_B - \mu_A)}_{(\partial\mu/\partial x_B)} x_B = x_A\mu_A + x_B\mu_A = (x_A + x_B)\mu_A = \mu_A$$

e analogamente per la seconda delle (3.13). Il vantaggio della formulazione attraverso le trasformate diviene evidente quando si debba trattare il caso della non idealità di una soluzione.

### Equilibrio tra due soluzioni ideali

Sfruttiamo il metodo della tangente per discutere dell'equilibrio tra due fasi che siano soluzioni di due componenti  $A$  e  $B$  totalmente miscibili. Le due fasi possono essere entrambe solide, oppure una può essere solida e l'altra liquida; in quest'ultimo caso si tratterà di discutere il comportamento alla fusione di una miscela (ideale) binaria (si pensi al caso classico dell'olivina).

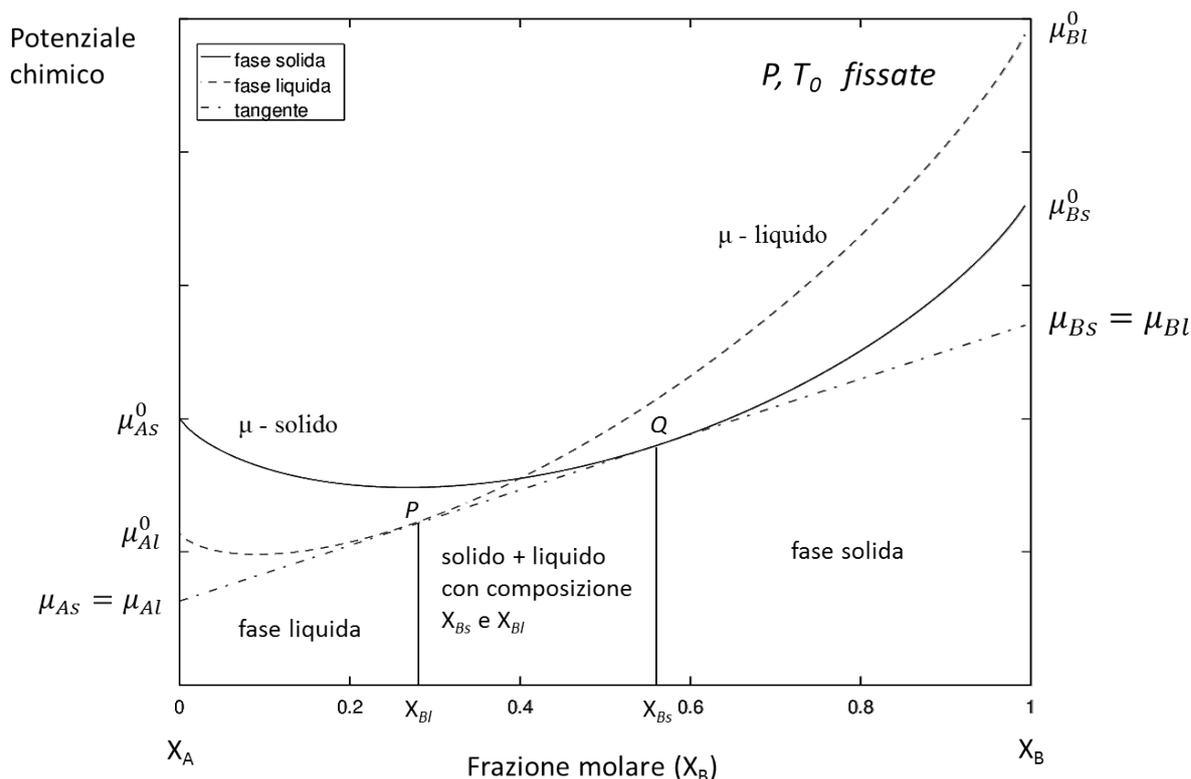


Figura 3.2: Equilibrio solido-liquido per soluzioni ideali

La figura (3.2) illustra la situazione per quanto riguarda il potenziale chimico delle soluzioni solida e liquida, fissate la temperatura ( $T_0$ ) e la pressione ( $P$ ), al variare della composizione del sistema. La curva continua rappresenta il potenziale chimico della soluzione solida, mentre la curva tratteggiata si riferisce al potenziale della soluzione liquida. Alla temperatura fissata, il potenziale chimico del componente  $A$  puro liquido ( $\mu_{Al}^0$ ) è inferiore a quello del solido  $A$  puro ( $\mu_{As}^0$ ), per cui per la composizione  $x_A = 1$  è stabile la fase liquida. L'opposto si verifica per  $B$  puro (per  $x_B = 1$  la fase stabile è solida). Questa situazione si verifica evidentemente per tutte le temperature comprese tra quella di fusione del solido  $A$  puro (*basso-fondente*) e quella di fusione del solido  $B$  puro (*alto-fondente*).

Le intercette con gli assi delle ordinate della *retta tangente comune* alle due curve del solido e del liquido (retta tratto-punto, tangente nei punti  $P$  e  $Q$ ) individuano i potenziali chimici dei componenti  $A$  (a sinistra) e  $B$  (a destra) in soluzione e, poiché detta retta è appunto tangente sia alla curva del liquido sia a quella del solido, l'intercetta a sinistra rappresenterà sia il potenziale chimico di  $A$  nel liquido, sia quello dello stesso componente nel solido, per cui risulterà

valida l'equazione  $\mu_{As} = \mu_{Al}$  che rappresenta la condizione di equilibrio di ripartizione di  $A$  tra le due fasi. Un discorso identico vale per il componente  $B$  (intercetta della retta tangente con l'asse a destra). Questo giustifica l'uso del costruito grafico della tangente comune: tale costruito rappresenta infatti graficamente la condizione di equilibrio termodinamico, che prevede l'uguaglianza del potenziale chimico di ogni dato componente in tutte le fasi presenti nel sistema.

I punti di tangenza  $P$  e  $Q$  individuano le composizioni  $x_{Bl}$  e  $x_{Bs}$  che corrispondono alle composizioni della fase liquida e della fase solida, in equilibrio alla temperatura fissata. Per l'intervallo di composizioni compreso tra  $x_B = 0$  e  $x_{Bl}$  (nella parte sinistra) esiste una sola fase stabile che è liquida (si segue la curva tratteggiata); nell'intervallo a destra compreso tra  $x_{Bs}$  e  $x_B = 1$ , l'unica fase stabile è solida (si segue la curva continua). Nell'intervallo intermedio tra  $x_{Bl}$  e  $x_{Bs}$  il potenziale chimico complessivo di un miscuglio *eterogeneo* di due fasi liquida e solida, con le rispettive composizioni  $x_{Bl}$  e  $x_{Bs}$  è proprio rappresentato dal segmento  $PQ$  sulla retta tangente (linea tratto-punto): non esistendo il termine entropico di mescolamento (si tratta appunto di un miscuglio eterogeneo delle due fasi solida e liquida, che sono quindi separate alla scala *microscopica*), il potenziale chimico varierà linearmente secondo la retta

$$\mu(r_l) = [\mu(x_{Bl}) - \mu(x_{Bs})]r_l + \mu(x_{Bs}) \quad (3.14)$$

dove  $r_l$  è la frazione (in moli) della componente liquida:  $r_l = n_l/(n_l + n_s)$ , essendo  $n_l$  il numero di moli di liquido, e  $n_s$  il numero di moli di solido. Si verifica facilmente che se  $n_l = 0$  allora  $r_l = 0$  (punto  $Q$ ), mentre se  $n_s = 0$  allora  $r_l = 1$  (punto  $P$ ). Quando  $r_l = 0$  (assenza di liquido),  $\mu(0) = \mu(x_{Bs})$  e, cioè, il potenziale chimico sarà evidentemente quello del solido a composizione  $x_{Bs}$ ; viceversa, quando  $r_l = 1$ ,  $\mu(1) = \mu(x_{Bl})$ , cioè il potenziale chimico sarà quello del liquido a composizione  $x_{Bl}$ . Per tutti gli altri valori di  $r_l$ , il potenziale del miscuglio eterogeneo varia linearmente secondo la (3.14). Si noti che le due composizioni  $x_{Bl}$  e  $x_{Bs}$  restano costanti al variare di  $r_l$ : la composizione del liquido e del solido restano fisse al variare di  $r_l$  (così come i potenziali delle due fasi); ciò che cambia, al variare di  $x_B$  tra i due estremi  $x_{Bl}$  e  $x_{Bs}$ , è solo il rapporto tra le quantità di liquido e di solido.

La variabile  $r_l$  può facilmente essere messa in relazione con  $x_B$ :  $r_l = 0$  quando  $x_B = x_{Bs}$  e, d'altra parte,  $r_l = 1$  quando  $x_B = x_{Bl}$ ; quindi possiamo immediatamente scrivere

$$x_B = r_l(x_{Bl} - x_{Bs}) + x_{Bs}$$

relazione che può essere rigirata ricavando  $r_l$  in funzione di  $x_B$ :

$$r_l = \frac{x_B - x_{Bs}}{x_{Bl} - x_{Bs}} \quad (3.15)$$

L'equazione (3.15) è nota col nome di *regola della leva*.

Dalla figura (3.2) si vede chiaramente che, nell'intervallo  $x_{Bl} - x_{Bs}$ , il potenziale chimico del miscuglio eterogeneo delle due fasi liquida e solida, a composizione fissa, è inferiore a quello di una sola fase (liquida o solida) a composizione variabile. Dunque, per  $x_B$  compreso in quell'intervallo, il sistema stabile sarà quello costituito dalla presenza delle due fasi, anziché da una

soltanto il cui potenziale segua una delle due curve del liquido o del solido.

Al variare di  $T$ , le due curve di potenziale del solido e del liquido si sposteranno (a causa della maggiore entropia del liquido, all'aumentare di  $T$  la curva del potenziale del liquido si sposterà maggiormente verso il basso rispetto a quella del solido) e, ad ogni  $T$  nell'intervallo tra le temperature di fusione di  $A$  e di  $B$  puri, si avranno conseguentemente diverse composizioni delle fasi liquida e solida all'equilibrio.

Tutto ciò è rappresentato nel diagramma  $TX$  di figura (3.3), dove è mostrata anche la situazione alla temperatura  $T_0$  (linea retta tratteggiata) discussa in figura (3.2). Ad ogni

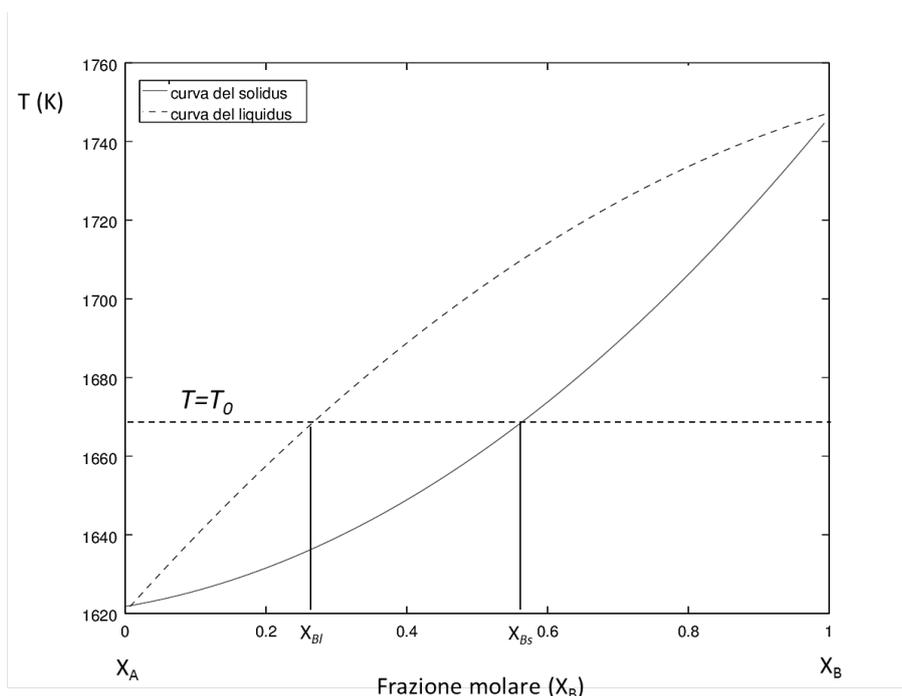


Figura 3.3: Diagramma TX solido-liquido per soluzioni ideali

temperatura, le composizioni del liquido e del solido si leggono sulle due rispettive curve del *liquidus* (tratteggiata) e del *solidus* (continua).

A parte il metodo grafico, utile per comprendere la fenomenologia in modo qualitativo o semi-quantitativo, fissata la temperatura  $T$ , noti i potenziali chimici delle fasi pure, sia solide, sia liquide (alla temperatura data), è possibile calcolare anche per via algebrica le composizioni del solido e del liquido in equilibrio. Per ottenere le variabili compositive (quattro variabili:  $x_A^l$ ,  $x_A^s$ ,  $x_B^l$ ,  $x_B^s$ ) sono necessarie quattro equazioni: due di queste sono le condizioni di uguaglianza dei potenziali chimici di  $A$  e di  $B$  nelle due fasi; in particolare,  $\mu_{Al} = \mu_{As}$  e  $\mu_{Bl} = \mu_{Bs}$ ; le altre due equazioni derivano dalla definizione delle frazioni molari:  $x_A^l + x_B^l = 1$ , e  $x_A^s + x_B^s = 1$ . Segue:

$$\begin{cases} \mu_{Al}^0 + RT \ln x_A^l = \mu_{As}^0 + RT \ln x_A^s \\ \mu_{Bl}^0 + RT \ln x_B^l = \mu_{Bs}^0 + RT \ln x_B^s \end{cases} \quad (3.16)$$

Ponendo  $\Delta\mu_A^0 = \mu_{Al}^0 - \mu_{As}^0$ ,  $\Delta\mu_B^0 = \mu_{Bl}^0 - \mu_{Bs}^0$ ,  $r_A = x_A^s/x_A^l$  e  $r_B = x_B^s/x_B^l$ , dalle equazioni (3.16) si ottiene facilmente (provare a dimostrare):

$$r_A = e^{\Delta\mu_A^0/RT}, \quad r_B = e^{\Delta\mu_B^0/RT} \quad (3.17)$$

Noti i due rapporti  $r_A$  e  $r_B$ , le composizioni  $x$  sono facilmente estraibili:

$$r_A = \frac{x_A^s}{x_A^l} \rightarrow x_A^s = r_A x_A^l$$

$$r_B = \frac{x_B^s}{x_B^l} = \frac{1 - x_A^s}{1 - x_A^l} = \frac{1 - r_A x_A^l}{1 - x_A^l} \rightarrow \begin{cases} x_A^l = \frac{1 - r_B}{r_A - r_B} \\ x_A^s = \frac{r_A(1 - r_B)}{r_A - r_B} \end{cases} \quad (3.18)$$

Conoscendo la dipendenza dalla temperatura dei potenziali chimici delle fasi corrispondenti ai componenti puri per cui (a  $P$  costante) vale  $d\mu^0(T) = -S_m(T)dT$ , dove  $S_m$  è l'entropia molare della fase, a propria volta derivabile dalla conoscenza del calore specifico e della sua dipendenza da  $T$ , si può dunque ricavare l'intero diagramma  $TX$  di figura (3.3) per la soluzione.

### Sistemi non miscibili: presenza dell'eutettico

Discutiamo adesso il comportamento alla fusione di un sistema costituito da due fasi solide completamente immiscibili che però, fondendo, danno luogo a una soluzione liquida ideale. Si tratta di solito di fasi di diversa natura, molto dissimili dal punto di vista strutturale, che quindi non danno soluzioni solide (l'esempio tipico è quello di ghiaccio e cloruro di sodio; oppure il sistema anortite-diopside o quello enstatite-quarzo). La figura (3.4) mostra l'andamento del potenziale chimico del solido e del liquido, alla temperatura  $T_e$  (la temperatura eutettica), al variare della composizione.

Il potenziale del solido varia linearmente con la composizione  $x_A$  del sistema, data dal rapporto tra la quantità della fase costituita dal solo componente  $A$  sul totale:  $x_A = n_A/(n_A + n_B)$ , dove  $n$  indica il numero di moli:

$$\mu_{solido}(x_A) = x_A\mu_{As}^0 + x_B\mu_{Bs}^0 = x_A\mu_{As}^0 + (1 - x_A)\mu_{Bs}^0 = (\mu_{As}^0 - \mu_{Bs}^0)x_A + \mu_{Bs}^0 \quad (3.19)$$

questo perché, non essendoci mescolamento, manca il termine entropico corrispondente [dato dall'espressione (3.9)], per cui la curva  $\mu(x)$  si riduce a una retta (di fatto, l'espressione di  $\mu$  rappresenta in questo caso la media *pesata*, in base alla composizione del sistema, dei potenziali chimici delle due fasi presenti). Il potenziale chimico del liquido riceve invece il contributo entropico di mescolamento (i due componenti  $A$  e  $B$  si mescolano nell'unica fase liquida) e quindi, necessariamente, la funzione  $\mu_{liquido}(x)$  presenterà una certa curvatura con concavità rivolta verso l'alto; ciò comporta il fatto che, ad ogni data temperatura, il potenziale chimico dei componenti puri nello stato liquido sia sempre maggiore del potenziale corrispondente a una loro soluzione liquida. Si supponga di partire da una temperatura sufficientemente

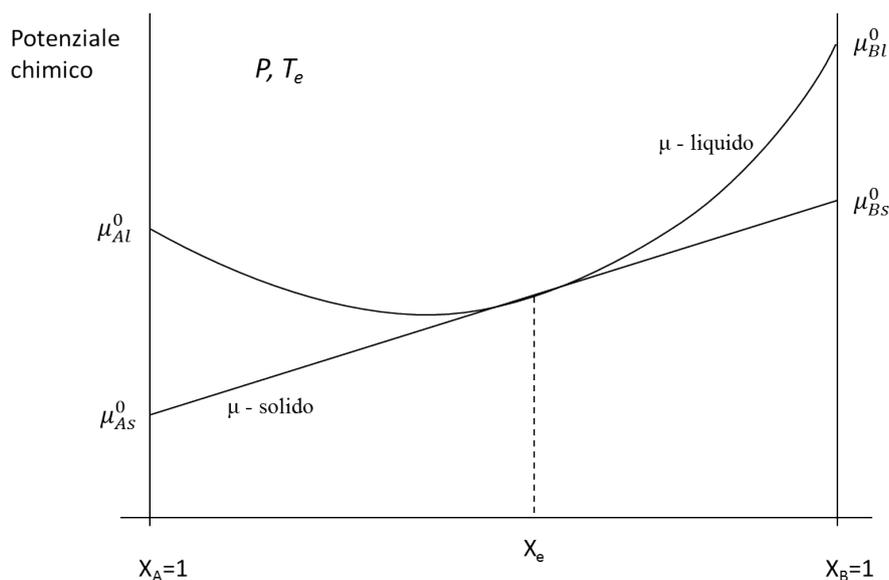


Figura 3.4: Diagramma  $\mu$ - $X$  per due fasi immiscibili allo stato solido

bassa, in modo da avere stabile il miscuglio eterogeneo solido per tutto l'intervallo compositivo [ $\mu_{solido}(x) < \mu_{liquido}(x)$ , per ogni  $x$ ] e di fornire calore aumentando progressivamente  $T$ ; avendo il liquido entropia maggiore rispetto al solido, la sua curva di potenziale si abbasserà più velocemente di quanto non faccia quella del solido, in accordo alla relazione (2.14), per cui si arriverà a una temperatura, detta *eutettica* ( $T_e$ ), alla quale la curva del liquido *tocca* quella del solido in un dato punto; la composizione  $x_e$  corrispondente al punto di tangenza è detta *eutettica*. Per quanto già considerato a proposito della forma della curva  $\mu_{liquido}$ ,  $T_e$  sarà inferiore a quella di fusione delle fasi corrispondenti ai componenti  $A$  e  $B$  puri, infatti a  $T_e$  abbiamo ancora  $\mu_{Al}^0 > \mu_{As}^0$  e  $\mu_{Bl}^0 > \mu_{Bs}^0$  [per cui sono stabili i rispettivi solidi e non i liquidi; si veda la figura (3.4)]. Il punto importante è che, a  $T_e$ , la curva del solido è proprio la *retta tangente* alla curva del liquido, per cui il potenziale chimico del componente  $A$  nel liquido (intercetta sull'asse  $A$  della tangente in  $x_e$  alla curva  $\mu_{liquido}$ ) sarà uguale al potenziale del solido puro  $A$ :  $\mu_{Al}(x_e) = \mu_{As}^0$ ; analogamente per  $B$ :  $\mu_{Bl}(x_e) = \mu_{Bs}^0$ . Queste ultime sono proprio le condizioni di equilibrio. Continuando a fornire calore al sistema, la temperatura *non* può aumentare, infatti al punto eutettico ci si trova in una condizione di zero-varianza [si veda la sezione (2.3.1); tre fasi coesistenti, di cui due solide e una liquida, e due componenti:  $\nu = C - F + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$ , ma poiché la pressione è fissata, anche l'unico grado di libertà viene vincolato] e quindi fino a che la composizione rimanga fissa, anche la  $T$  non può cambiare.

Alla temperatura  $T_e$  comincia dunque a formarsi un liquido di composizione  $x_e$  [si veda la figura (3.5)]; la composizione del solido rimane invece costante poiché le due fasi solide coinvolte non sono soluzioni, ma sono *pure* (tutto ciò che cambia nel solido è la proporzione tra le due fasi, ma loro rispettiva composizione rimane evidentemente costante). Continuando a fornire calore, aumenta la quantità di materiale fuso con composizione  $x_e$ , fino a che una delle due fasi solide non scompaia dal sistema; a questo punto la temperatura ricomincerà ad aumentare, infatti la varianza ( $\nu$ ) del sistema passa a 1, data la scomparsa di una fase (quindi

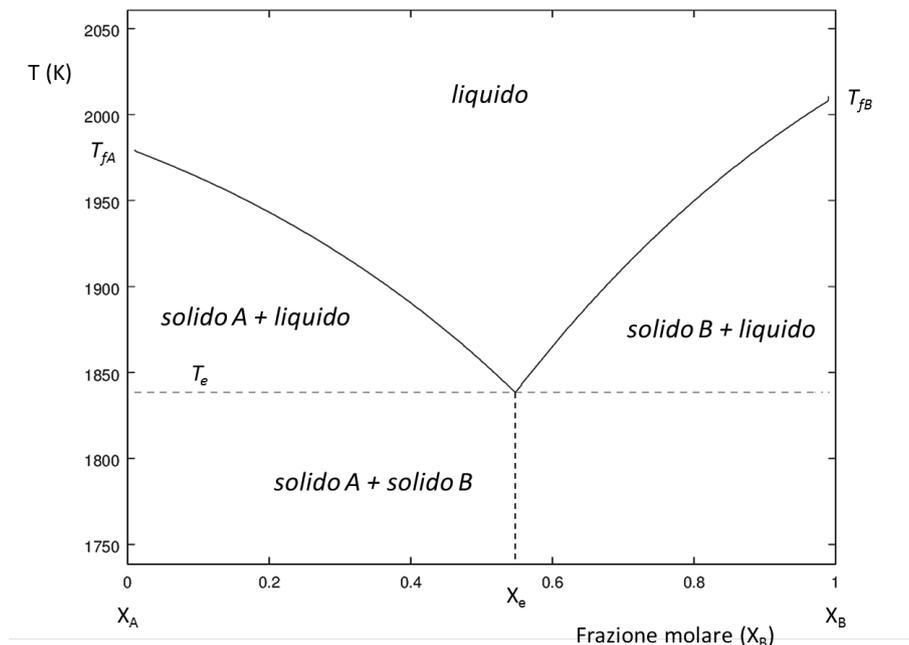


Figura 3.5: Diagramma TX per due fasi immiscibili allo stato solido

$F = 2$ ), e la composizione del liquido si arricchirà progressivamente nel componente residuo. Si noti la differenza rispetto al comportamento alla fusione di una soluzione solida: in tal caso la fusione comporta una variazione nella composizione del solido (che si impoverisce progressivamente nel componente basso-fondente) e dunque anche la temperatura di fusione aumenta in modo continuo via via che si somministra calore. Del resto, anche la varianza del sistema vale 1 seppur la fase liquida coesista con quella solida, per cui il sistema conserva un grado di libertà ( $T$  può aumentare, seppure questo determini univocamente la composizione delle due fasi solida e liquida).

Noti i potenziali chimici dei termini puri, liquidi e solidi, è possibile determinare la composizione eutettica e la temperatura  $T_e$ ; si hanno infatti due incognite ( $T_e$ , e  $x^e$ ) e due equazioni date dall'uguaglianza dei potenziali chimici all'equilibrio:

$$\begin{cases} \mu_{As}^0 = \mu_{Al}^0 + RT_e \ln x_A^e \\ \mu_{Bs}^0 = \mu_{Bl}^0 + RT_e \ln (1 - x_A^e) \end{cases} \quad (3.20)$$

Con facili passaggi si ricava una relazione tra composizione  $x_A^e$  e la  $T_e$ : posto  $k = e^{\Delta/RT_e}$ , con  $\Delta = \Delta\mu_A^0 - \Delta\mu_B^0$  e  $\Delta\mu_A^0 = \mu_{As}^0 - \mu_{Al}^0$ ,  $\Delta\mu_B^0 = \mu_{Bs}^0 - \mu_{Bl}^0$ , si ha:

$$x_A^e = \frac{k}{1 + k} \quad (3.21)$$

Il sistema delle due equazioni (3.21) e la prima delle (3.20) non si può risolvere analiticamente (si noti che  $k$  dipende da  $T_e$ ), ma lo si può affrontare per via numerica.

### 3.1.3 Soluzioni non ideali

Nel caso di soluzioni *non* ideali con  $\Delta H_{mix}$  negativo, i risultati non differiscono *qualitativamente* da quanto visto per le soluzioni ideali: l'energia libera della soluzione è sempre inferiore a quella dei componenti separati (che in figura 2 segue l'andamento della retta  $\mu_i$ ) e, dunque, la soluzione rappresenta l'equilibrio stabile.

Discutiamo ora il caso opposto di non idealità, quello caratterizzato da un  $\Delta H_{mix}$  positivo. Evidentemente, se  $x_B = 0$ ,  $\Delta H_{mix}$  deve pure essere nullo (se si ha solo  $A$  non c'è alcuna soluzione da formare); lo stesso vale se è  $x_A = 0$ . Dunque, la *curva*  $\Delta H_{mix}(x_A)$  deve passare per i due punti di coordinate  $(0, \mu_A^0)$  e  $(1, \mu_B^0)$ ; d'altra parte, esisterà un valore di  $x_A$  (intermedio ai due estremi 0 e 1) per cui il  $\Delta H_{mix}$  ha un valore massimo (maggiore di zero): la curva corrispondente deve perciò essere concava verso il basso.

La figura (3.6) mostra l'andamento con la composizione del potenziale chimico risultante.

$$\mu(x_A) = x_A \mu_A^\circ + x_B \mu_B^\circ + \Delta H_{mix}(x_A) - T \Delta S_{mix}(x_A) \quad (3.22)$$

ove si è evidenziata la dipendenza da  $x_A$  dell'entalpia e dell'entropia di mescolamento. Oltre che dai valori dei potenziali dei componenti puri ( $\mu^\circ$ ), l'aspetto della curva dipende dalla temperatura  $T$ : a bassa  $T$  l'andamento è fortemente condizionato dal  $\Delta H_{mix}$ , mentre ad alta  $T$  è il termine entropico a essere dominante.

Da quanto illustrato in figura, è evidente, che per alcune composizioni, l'energia libera della soluzione è maggiore di quella di un *miscuglio* di 2 fasi separate ( $\alpha$  e  $\beta$ , la composizione delle quali, *non* necessariamente uguaglia quella dei componenti puri, come vedremo tra breve). Quindi la situazione di equilibrio non prevede la formazione di una singola fase, ma di 2 fasi. In particolare, per composizioni a sinistra del punto  $a$  l'energia libera della soluzione è inferiore a quella di *ogni* miscela di 2 fasi; quindi all'equilibrio si ha una sola fase ( $\alpha$ ). Lo stesso accade per composizioni a destra del punto  $d$  dove  $\beta$  è la fase stabile.

Per composizioni comprese tra i punti  $b$  e  $c$ , l'energia libera della soluzione è maggiore del miscuglio  $\alpha + \beta$  (costituito da  $A$  e  $B$  puri), mentre per composizioni tra  $a$  e  $b$  e tra  $c$  e  $d$  *semberebbe* che la formazione di un'unica fase sia ancora la situazione più stabile. Tuttavia, per *tutte* le composizioni comprese tra  $a$  e  $d$ , la situazione a minore energia libera è quella rappresentata da un miscuglio di 2 fasi  $\alpha$  e  $\beta$ , aventi composizioni corrispondenti ai punti  $a$  ( $x_A$  circa 0.9, nell'esempio) e  $d$  ( $x_A$  di poco inferiore a 0.1): l'energia libera di tale miscuglio *segue* l'andamento della retta  $r$ , tangente alla curva  $\mu$  nei punti  $a$  e  $b$ . Ricordando quanto detto a proposito del significato fisico della *tangente* alla curva  $\mu$ , il costrutto illustrato in figura (3.6) si giustifica in base al fatto che, tracciata  $r$ , il potenziale chimico del componente  $A$  ( $\mu_A$ , leggibile sull'ordinata sinistra) nella fase  $\alpha$  è uguale al potenziale dello stesso componente in  $\beta$ :  $r$  è infatti tangente a  $\mu$  nei due punti  $a$ , *rappresentativo* della fase  $\alpha$ , e  $d$ , *rappresentativo* di  $\beta$ . Tutto ciò corrisponde all'equilibrio nella distribuzione di  $A$  tra le due fasi; analogamente per il componente  $B$ .

Una retta qualunque è determinata da due soli parametri (pendenza  $m$  e intercetta  $q$ ); nel caso della figura 3, la retta  $r$  deve soggiacere a due vincoli: la tangenza *contemporanea* a due

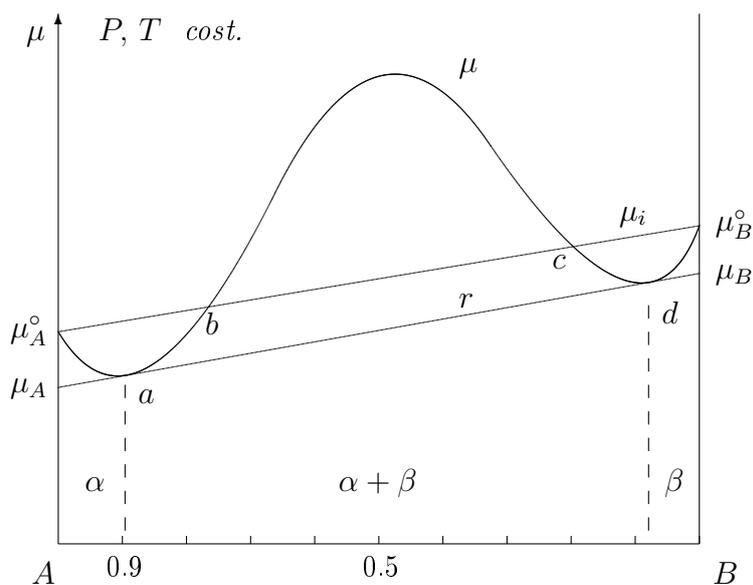


Figura 3.6: energia libera molare di una soluzione

punti di una data curva ( $\mu$ ), il che vuol dire che i due parametri  $m$  e  $q$  di  $r$  sono univocamente determinati; in altri termini, esiste una sola retta  $r$  avente la caratteristica richiesta (tangenza in due punti) e quindi anche i punti  $a$  e  $b$  risultano fissati. In definitiva, la composizione delle due fasi  $\alpha$  e  $\beta$  è univocamente determinata (a  $P$  e  $T$  assegnate): qualunque sia la composizione complessiva, se questa è compresa tra quelle corrispondenti ai punti  $a$  e  $d$  ( $x_A^a$ ,  $x_A^d$ ), l'equilibrio consiste in un miscuglio della fase  $\alpha$ , avente composizione  $x_A^a$ , e della fase  $\beta$ , con composizione  $x_A^d$ . Se a  $T$  e  $P$  assegnate, la composizione del sistema è fissata, vuol dire che si ci trova in una condizione di *zerovarianza*. In effetti, per descrivere compiutamente il sistema in presenza delle due fasi, abbiamo bisogno di 4 variabili:  $P$ ,  $T$ ,  $x_A^\alpha$  e  $x_A^\beta$ ; d'altra parte, l'equilibrio richiede la *soddisfazione* di 2 equazioni:

$$\begin{cases} \mu_A^\alpha(P, T, x_A^\alpha) = \mu_A^\beta(P, T, x_A^\beta) \\ \mu_B^\alpha(P, T, x_A^\alpha) = \mu_B^\beta(P, T, x_A^\beta) \end{cases} \quad (3.23)$$

vale a dire: le 4 variabili sono legate da 2 equazioni e, quindi, solo 2 sono indipendenti. Se fissiamo  $P$  e  $T$  il sistema diventa perciò *zerovariante*.

Per composizioni a sinistra di  $x_A^a$ , o a destra di  $x_A^d$ , abbiamo una sola fase e 3 variabili per descriverla ( $P$ ,  $T$  e  $x_A$ ); non ci sono equazioni sul potenziale chimico che le vincolino tra loro: a  $T$  e  $P$  assegnate, il sistema conserva ancora un grado di libertà e, purché non si scenda sotto  $x_A^a$  (o si salga sopra  $x_A^d$ ), possiamo variarne la composizione senza alterarne lo stato.

Al variare della temperatura, le curve  $-T\Delta S_{mix}$  e  $\Delta H_{mix}$  si *spostano* (l'entalpia è funzione della temperatura, anche se tale dipendenza non è stata discussa); cambiamenti si hanno pure nei potenziali chimici dei componenti puri; tutto ciò si traduce in una variazione della curva  $\mu$  con conseguente cambiamento delle composizioni di equilibrio.

In generale, il termine  $-T\Delta S_{mix}$  diviene dominante ad alta  $T$  e ciò si manifesta con un aumento di solubilità di  $B$  in  $A$  (nella fase  $\alpha$ ) o di  $A$  in  $B$  (nella fase  $\beta$ ). Eventualmente, a  $T$  sufficientemente alta, i due componenti divengono totalmente miscibili e si ha una sola fase per tutto il campo compositivo.

Nelle soluzioni solide può accadere che la  $T$  minima a cui si avrebbe la completa miscibilità, sia superiore alla temperatura a cui diventa stabile una fase liquida (temperatura di fusione); in tal caso la miscibilità totale allo stato solido non si osserva.

In figura (3.7) è mostrata graficamente la relazione tra temperatura e solubilità nel caso discusso ( $\Delta H_{mix} > 0$ ). La curva disegnata delimita la regione di coesistenza delle 2 fasi (zona di monovarianza;  $P$  è fissata). Nell'esempio, data una composizione complessiva pari a  $x_A = 0.6$  (quindi,  $x_B = 0.4$ ), alla temperatura  $T_1$  si ha la presenza di due fasi aventi composizione (frazione molare di  $A$ )  $x_1^\alpha$  (fase  $\alpha$ ) e  $x_1^\beta$  (fase  $\beta$ ); a una temperatura diversa,  $T_2$ , le composizioni passano a  $x_2^\alpha$  e  $x_2^\beta$ . Si noti che, assegnata  $T$ , la composizione delle due fasi è fissa (infatti, se  $T$  è fissa, il sistema diventa zerovariante) e indipendente dalla composizione complessiva. Ciò che cambia, al variare di quest'ultima, è la proporzione tra le *quantità* di fase  $\alpha$  e di fase  $\beta$ .

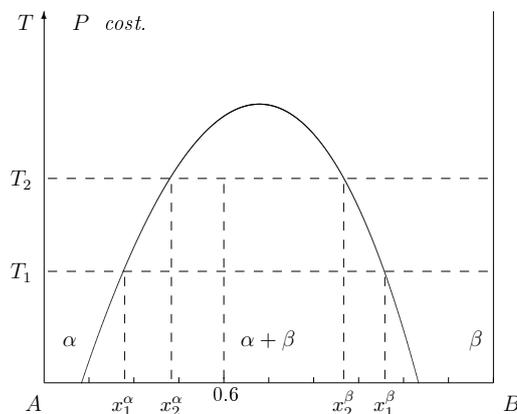
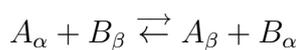


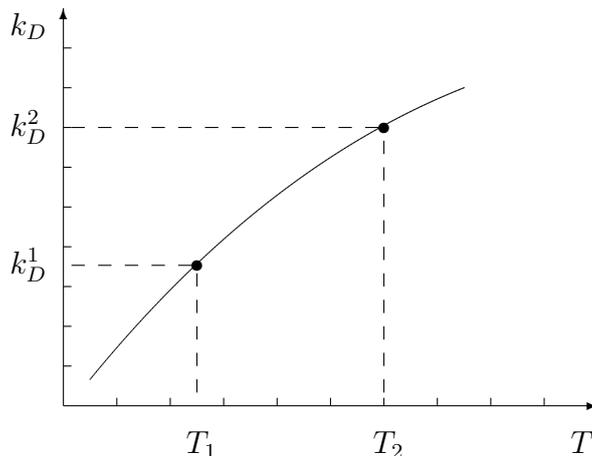
Figura 3.7: temperatura e solubilità

Alla temperatura  $T_1$ , il rapporto tra le concentrazioni di  $A$  e  $B$  in  $\alpha$  ( $[A]_\alpha/[B]_\alpha = [A/B]_\alpha$ ) è pari al rapporto  $x_1^\alpha(A)/x_1^\alpha(B) = x_1^\alpha/(1 - x_1^\alpha)$ ; lo stesso rapporto riferito alla fase  $\beta$  vale  $[A/B]_\beta = x_1^\beta/(1 - x_1^\beta)$ . Definiamo con *costante di distribuzione* (o di *ripartizione*,  $k_D$ ; costante a  $T$  costante) il rapporto  $[A/B]_\beta/[A/B]_\alpha$ :

$$k_D = \frac{[A/B]_\beta}{[A/B]_\alpha} = \frac{[A]_\beta [B]_\alpha}{[A]_\alpha [B]_\beta} = \frac{x_1^\beta}{1 - x_1^\beta} \cdot \frac{1 - x_1^\alpha}{x_1^\alpha} \quad (3.24)$$

In altri termini,  $k_D$  rappresenta la *costante di equilibrio* della *reazione di scambio*



Figura 3.8: dipendenza di  $k_D$  dalla temperatura

In figura (3.8) è rappresentata la variazione di  $k_D$  con la temperatura.

Poiché alla temperatura  $T_2$ , la concentrazione di  $A$  in  $\alpha$  è inferiore alla quella corrispondente a  $T_1$  ( $x_2^\alpha < x_1^\alpha$ ), mentre la concentrazione della stessa componente nella fase  $\beta$  è più alta a  $T_2$  rispetto a  $T_1$  ( $x_2^\beta > x_1^\beta$ ), deve essere  $k_D(T_2) > k_D(T_1)$ . In pratica,  $k_D$  aumenta all'aumentare della temperatura. Nei casi pratici, tale dipendenza può essere sfruttata per stimare la temperatura a cui si è stabilito l'equilibrio tra specie chimiche ripartite in fasi diverse.

### Soluzioni regolari

Trattiamo adesso il caso di un particolare tipo di non idealità e, precisamente, quello che prende il nome di *soluzione regolare*, per il quale l'energia libera di eccesso assume la forma data dalla funzione  $\mu_{ex} = W_G x_A x_B$ , dove  $W_G$  è un parametro che può dipendere dalla temperatura e/o dalla pressione, ma è costante al variare della composizione. In generale si ammette che  $\mu_{ex}$  descriva sia deviazioni dell'idealità di natura entalpica (il  $\Delta H_{mix}$  di cui alla sezione precedente), sia di natura entropica, per cui al  $\Delta S_{mix}$  ideale si aggiunge un termine d'eccesso. Al potenziale chimico della soluzione ideale va quindi aggiunto tale termine:  $\mu = \mu_{ideale} + \mu_{ex}$ , vale a dire:

$$\mu = x_A \mu_A^\circ + x_B \mu_B^\circ + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + W_G x_A x_B \quad (3.25)$$

Il potenziale chimico dei due componenti  $A$  e  $B$  in soluzione sarà allora determinabile dalla trasformata di Legendre della funzione (3.25) e, precisamente, dalla prima delle (3.13) si ha:

$$\mu_A = \mu - (-\mu_A^\circ + \mu_B^\circ + RT \ln x_B - RT \ln x_A + W_G x_A - W_G x_B) x_B$$

e analoga per  $\mu_B$ . Da ciò deriva (lo si dimostri per esercizio):

$$\begin{cases} \mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln x_A + W_G x_B^2 \\ \mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln x_B + W_G x_A^2 \end{cases} \quad (3.26)$$

È immediato verificare che, sommando le due equazioni (3.26), pesate dai coefficienti  $x_A$  e  $x_B$ , si ricostruisce il potenziale totale:

$$x_A\mu_A + x_B\mu_B = \mu$$

Il potenziale chimico dei due componenti in soluzione, dato dalle equazioni (3.26), si presenta quindi con una forma che include, oltre al contributo ideale  $\mu^\circ + RT \ln x$ , anche un contributo d'eccesso la cui forma dipende strettamente dal modello di soluzione solida adottato. Volendo continuare a esprimere, e utilizzare nelle applicazioni termodinamiche, una forma del potenziale chimico che ricalchi quello delle soluzioni ideali, e che sia indipendente dal modello di soluzione solida scelto per rappresentare la non idealità, si ricorre al concetto di *attività* ( $a$ ), che si definisce come:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln a_A \quad (3.27)$$

(analogo definizione per il componente  $B$ ). L'attività del componente  $A$  ( $a_A$ ) è una grandezza adimensionale che sostituisce la frazione molare. È ragionevole supporre che l'attività di un componente sia proporzionale alla frazione molare del medesimo, per cui si definisce parallelamente un *coefficiente di attività* ( $\gamma_A$ ) in modo che sia  $a_A = \gamma_A x_A$ , con  $\gamma_A$  che tende ad 1 al tendere di  $x_A$  ad 1 (se  $x_A$  si approssima all'unità, la soluzione viene ad identificarsi col solo componente  $A$  puro e, quindi, non c'è termine d'eccesso perché di fatto non c'è soluzione, e  $W_G = 0$ ). Tenuto conto del coefficiente di attività, confrontando la (3.27) con la prima delle (3.26) deriva che:

$$\begin{aligned} \mu_A^\circ + RT \ln x_A + W_G x_B^2 &= \mu_A^\circ + RT \ln a_A = \mu_A^\circ + RT \ln x_A + RT \ln \gamma_A \\ &\downarrow \\ RT \ln \gamma_A &= W_G x_B^2 \end{aligned} \quad (3.28)$$

Dalla (3.28) si noti che se  $x_B$  tende a 0 (ci si approssima ad  $A$  puro),  $\gamma_A$  tende a 1, così come ci si aspetta, e quindi l'attività di  $A$  si approssima alla sua frazione molare. L'intera deviazione dall'idealità del comportamento in soluzione del componente  $A$  viene descritta dal coefficiente di attività. Definito un modello di soluzione solida, in generale è quindi derivabile una relazione [di cui la (3.28) non è che un esempio] tra il coefficiente di attività di ogni componente e i *parametri di Margules* ( $W_G$ ) che parametrizzano il modello.

La risposta dei sistemi termodinamici al variare delle condizioni  $P/T$ , l'instaurarsi di equilibri di reazione, nonché il trasferimento di specifiche specie chimiche tra fasi diverse è dettata dal potenziale chimico di ogni componente del sistema. A propria volta, il potenziale chimico non è strettamente funzione della composizione espressa in termini di frazioni molari, ma dipende direttamente dalle attività dei singoli componenti. A ciò si deve l'importanza del concetto di attività in campo geochimico (o chimico-fisico in generale).

## 3.2 Reazioni

Il criterio di minima energia libera viene convenientemente utilizzato per determinare le *costanti di equilibrio di reazioni*. Consideriamo una reazione ( $R$ ) che coinvolga quattro sostanze  $A$ ,  $B$ ,  $C$  e  $D$ , descritta dall'equazione:



dove  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $d$  sono i coefficienti della reazione. La variazione di energia libera ( $\Delta\mu_R$ ) associata alla reazione (nella direzione da sinistra verso destra) è data dalla differenza tra il potenziale chimico dei prodotti ( $C$  e  $D$ ) e quello relativo ai reagenti ( $A$  e  $B$ ), tenuto conto dei rispettivi coefficienti stechiometrici:

$$\Delta\mu_R = c\mu_C(T, P) + d\mu_D(T, P) - a\mu_A(T, P) - b\mu_B(T, P) \quad (3.30)$$

Sfruttando la seconda delle equazioni (3.7), ottenute nel caso di miscele di gas, ed estese qui al caso più generale, dall'equazione (3.30) si ottiene:

$$\Delta\mu_R = c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ + RT \log \frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} = \Delta\mu_R^\circ + RT \log Q \quad (3.31)$$

dove i  $\mu^\circ$  sono i potenziali chimici delle sostanze *pure* nelle condizioni  $T$ ,  $P$  assegnate,  $\Delta\mu^\circ = c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ$ , e  $Q = x_C^c x_D^d / x_A^a x_B^b$ .

In base al criterio di minima energia libera, le fasi presenti in una data condizione  $P/T$  sono quelle che minimizzano  $\mu$ ; in altre parole, la reazione (3.29) procederà da sinistra a destra, con produzione di  $C$  e  $D$ , se  $\Delta\mu_R < 0$ ; viceversa se  $\Delta\mu_R > 0$ .

Definendo con  $K_R$  la *costante di equilibrio* della reazione, all'equilibrio deve valere la condizione  $\Delta\mu_R = 0$ ; in tal caso ( $Q \equiv K_R$ ):

$$\Delta\mu_R = 0 \longrightarrow RT \log K_R = -\Delta\mu_R^\circ \quad (3.32)$$

per  $K_R$  vale evidentemente:

$$K_R = e^{-\Delta\mu_R^\circ/RT} \quad (3.33)$$

Si noti che  $K_R$  dipende dalla temperatura sia a causa della presenza esplicita della variabile  $T$  nell'esponente, sia a causa della dipendenza da  $T$  delle grandezze implicate in  $\mu_R^\circ$ . Precisamente [si veda l'equazione (2.6)]:

$$\frac{\Delta\mu_R^\circ}{RT} = \frac{\Delta H_R^\circ}{RT} - \frac{\Delta S_R^\circ}{R} \quad (3.34)$$

dove si sono indicati con  $\Delta H_R^\circ$  e  $\Delta S_R^\circ$  rispettivamente l'entalpia e l'entropia di reazione.

Trascurando in prima approssimazione le dipendenze da  $T$  sia di  $H$ , sia di  $S$ , vediamo che, per una reazione che comporti sviluppo di calore (reazione *esotermica*,  $\Delta H_R^\circ < 0^2$ ), un aumento di  $T$  porta a una diminuzione dell'esponente che compare nell'equazione (3.33) con segno positivo, per cui  $K_R$  diminuisce: una reazione esotermica è sfavorita da un aumento di temperatura. Viceversa per le reazioni *endotermiche* ( $\Delta H_R^\circ > 0$ ), favorite invece dal crescere della temperatura.

---

<sup>2</sup>Si ricordi che la variazione di entalpia di un sistema equivale al calore scambiato a pressione costante. Un  $\Delta H$  negativo, e cioè una quantità di calore negativa, corrisponde dunque a un calore *uscente* dal sistema, secondo quanto discusso nel capitolo 1, con riferimento al primo principio della termodinamica

# Capitolo 4

## Modellizzazione termodinamica

Vediamo in questo capitolo come calcolare e predire *in pratica* gli equilibri e i campi di stabilità di fasi minerali, nello *spazio*  $P/T$ , assumendo una data composizione chimica *globale*. Lo *strumento* utilizzato nella *modellizzazione termodinamica* è l'energia libera di Gibbs  $G(P, T)$  calcolabile, per ogni possibile fase minerale, dati i valori di pressione ( $P$ ) e temperatura ( $T$ ), una volta che siano noti il calore specifico a pressione costante (e sua dipendenza dalla temperatura) e l'equazione di stato  $P(V, T)$  (oltre che l'energia libera e l'entropia in condizioni  $P/T$  standard). La discussione *formalizzata* sarà limitata al solo caso di sostanze pure (*no* soluzioni solide, per le quali sarebbe in generale necessario considerare un'entalpia e un'entropia di mescolamento, di *eccesso*, in aggiunta al contributo entropico ideale discusso nei capitoli precedenti). Le soluzioni solide verranno tuttavia considerate in alcuni esempi a fine capitolo.

### 4.1 Calcolo dell'energia libera di Gibbs a $P$ e $T$ assegnate

Con riferimento alla figura (4.1), consideriamo un sistema che si trovi nello stato (*standard*) **A** a pressione  $P_0$  e temperatura  $T_0$ , che abbia energia libera pari a  $G = G^A \equiv G(P_0, T_0)$ :

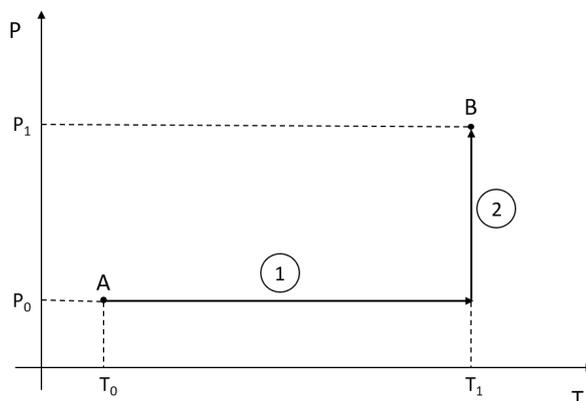


Figura 4.1: Variazione dell'energia libera di Gibbs tra gli stati **A** e **B**

Al variare nelle condizioni  $P/T$  il sistema si porterà nello stato **B** caratterizzato dalla pressione  $P_1$  e temperatura  $T_1$ . Si vuole calcolare l'energia libera  $G^B \equiv G(P_1, T_1)$ .

Essendo  $G$  una funzione di stato, possiamo usare il *cammino* più conveniente nello spazio  $P/T$  per giungere a  $\mathbf{B}$  partendo da  $\mathbf{A}$ ; in particolare è possibile seguire l'isobara (1), a pressione  $P_0$ , variando la temperatura fino a  $T_1$ , per poi percorrere l'isoterma (2), a temperatura  $T_1$ , aumentando la pressione fino a  $P_1$ .

Dalla relazione generale

$$dG(P, T) = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT$$

notiamo che possiamo calcolare  $G^B$  come:

$$G^1 \equiv G(P_0, T_1) = G^A + \int_{T_0}^{T_1} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P_0} dT \quad [\text{percorso (1)}]$$

$$G^B = G^1 + \int_{P_0}^{P_1} \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T_1} dP = G^A + \int_{T_0}^{T_1} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P_0} dT + \int_{P_0}^{P_1} \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T_1} dP$$

D'altra parte, ricordando le (2.10), per le quali

$$\begin{cases} V = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \\ S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \end{cases}$$

possiamo senz'altro scrivere:

$$G^B = G^A + \int_{P_0}^{P_1} V(P)_{T=T_1} dP - \int_{T_0}^{T_1} S(T)_{P=P_0} dT \quad (4.1)$$

I due contributi (*termico* e *barico*) all'equazione (4.1) vengono valutati separatamente.

### 4.1.1 Contributo termico all'energia libera

Il contributo termico alla variazione dell'energia libera indicato nell'equazione (4.1) è dato dall'integrale della funzione *entropia* tra le temperature  $T_0$  e  $T_1$  alla pressione costante  $P_0$  (che solitamente è la pressione standard di 1 bar).

Poiché  $dS = \delta Q/T$  e, a  $P$  costante,  $(\delta Q)_P = dH = C_P(T)dT$ , l'entropia  $S(T)$  a ogni data temperatura è calcolabile nota la dipendenza dalla temperatura del calore specifico a pressione costante ( $C_P$ ):

$$S(T) = S_0 + \int_{T_0}^{T_1} \frac{C_P(T)}{T} dT \quad (4.2)$$

Usando la (4.2) nell'integrale sull'entropia, si ottiene:

$$\begin{aligned}
\int_{T_0}^{T_1} S(T) dT &= \int_{T_0}^{T_1} \left[ S_0 + \int_{T_0}^T \frac{C_P(T')}{T'} dT' \right] dT \\
&= S_0 \cdot (T_1 - T_0) + \int_{T_0}^{T_1} \left[ \int_{T_0}^T \frac{C_P(T')}{T'} dT' \right] dT
\end{aligned} \tag{4.3}$$

dove  $S_0$  è l'entropia della data fase minerale alla temperatura  $T_0$  [cioè l'entropia di stato standard se  $T_0$  coincide con la  $T$  standard (298.15 K)].

Il calore specifico  $C_P$  è ottenibile da misure calorimetriche effettuate in un certo intervallo di temperatura; viene solitamente espresso come funzione di tipo polinomiale in alcune potenze di  $T$  (sia positive, sia negative). A titolo di esempio, consideriamo il caso (semplice) per cui  $C_P$  sia espresso attraverso la relazione

$$C_P(T) = a + b(T - T_0)$$

dove  $a$  e  $b$  siano costanti. Il caso esprime una variazione *lineare* del  $C_P$  con  $T$ , a partire da un certo valore  $a$  che  $C_P$  assume per  $T = T_0$ . Cominciamo con il calcolare l'integrale più interno della (4.3):

$$\int_{T_0}^T \frac{C_P(T')}{T'} dT' = a \int_{T_0}^T \frac{1}{T'} dT' + b \int_{T_0}^T \frac{T' - T_0}{T'} dT' = (a - bT_0) \log \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) \tag{4.4}$$

La (4.4) va poi ulteriormente integrata tra gli estremi  $T_1$  e  $T_0$ . Il primo termine dell'espressione risultante si ottiene dall'integrale

$$\int_{T_0}^{T_1} \log \frac{T}{T_0} dT = T_0 \int_1^{T_1/T_0} \log x dx = T_1 \log \frac{T_1}{T_0} - (T_1 - T_0) \tag{4.5}$$

(nell'eseguire l'integrale si è fatta la sostituzione di variabile  $T/T_0 \rightarrow x$ , da cui  $dT = T_0 dx$ ). Il secondo termine della (4.4) conduce a:

$$\int_{T_0}^{T_1} (T - T_0) dT = \frac{1}{2}(T_1 - T_0)^2 \tag{4.6}$$

Complessivamente, sostituendo le (4.5) e (4.6) nella (4.4), si ottiene come contributo termico alla (4.1):

$$- \int_{T_0}^{T_1} S(T) dT = -S_0 \cdot (T_1 - T_0) - (a - bT_0) \left[ T_1 \log \frac{T_1}{T_0} - (T_1 - T_0) \right] - \frac{1}{2} b (T_1 - T_0)^2 \tag{4.7}$$

Nei programmi sviluppati per la modellizzazione termodinamica, sovente questi integrali non vengono risolti analiticamente, come fatto qui per la (4.7), ma valutati con tecniche di integrazione numerica.

In sintesi, per calcolare il contributo termico alla variazione dell'energia libera, occorre conoscere la dipendenza dalla temperatura del calore specifico a pressione costante del minerale (nell'esempio, i coefficienti  $a$  e  $b$ ), nonché l'entropia di stato standard ( $S_0$ ).

### 4.1.2 Contributo barico all'energia libera

Il contributo barico alla (4.1) deriva dall'integrale del volume del sistema (normalmente si fa riferimento al volume molare della fase minerale in questione) tra gli estremi  $P_0$  a  $P_1$ .

In linea di principio, il calcolo richiede la conoscenza di una *equazione di stato* che metta in relazione le tre variabili di stato  $P$ ,  $V$  e  $T$ . Si noti che l'integrale si intende effettuato a  $T$  costante, ma la temperatura è la  $T_1$  e non quella standard ( $T_0$ ), per cui è necessario sapere come tale equazione di stato dipenda dalla temperatura per utilizzare quella appropriata alla temperatura  $T_1$ . Rispetto al caso semplice dei gas ideali dove l'equazione di stato mette esplicitamente in gioco la temperatura:  $PV = RT \rightarrow V = RT/P$  (equazione di stato *termica*), nel caso dei solidi una via spesso seguita consiste nell'utilizzare un'equazione  $P(V)$  *non termica*, invertibile analiticamente o numericamente in  $V(P)$ , in cui il parametro elastico (la compressibilità o il suo reciproco *incompressibilità*: *bulk modulus*  $K$ ) sia noto in funzione della temperatura. Nell'appendice matematica, alla sezione (A.2.3) si discute dell'equazione di stato di *Murnaghan* (A.18) riscritta qui per comodità:

$$P(V) = \frac{K_0}{K'} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{k'} - 1 \right]$$

dove il bulk modulus  $K$  che, per definizione, è:

$$K = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$$

viene fatto dipendere dalla pressione secondo la semplice relazione

$$K = K_0 + K'P \quad (4.8)$$

In questa relazione,  $K_0$  è il bulk modulus alla pressione 0 (in pratica, a pressione *ambiente*) a cui il minerale ha volume molare  $V_0$  [si tratta del  $V_0$  che compare nell'equazione (A.18)], mentre  $K'$  è una costante adimensionale solitamente prossima al valore di 4. L'equazione di Murnaghan è invertibile in

$$V(P) = V_0 \left( \frac{K'P}{K_0} + 1 \right)^{-1/K'} \quad (4.9)$$

Per valutare l'effetto della temperatura sull'integrale di  $V(P)$ ,  $K_0$  viene empiricamente fatto dipendere da  $T$  secondo un'espressione

$$K_0(T) = K_0(T_0) + b(T - T_0) \quad (4.10)$$

dove  $b$  è una costante da misurarsi sperimentalmente, il cui valore si attesta generalmente intorno a  $-0.02$  GPa/K;  $K'$  è mantenuto costante, mentre  $V_0(T)$  (il volume molare alla pressione

$P = 0$  e alla temperatura  $T$ ) viene calcolato nota l'espansione termica ( $\alpha$ , misurata, nonché la sua dipendenza dalla temperatura):

$$\alpha(T) = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

da cui, integrando, si ottiene:

$$V_0(T_1) = V_0(T_0) e^{\int_{T_0}^{T_1} \alpha(T) dT} \quad (4.11)$$

Così come il calore specifico, anche l'espansione termica viene espressa attraverso funzioni polinomiali in  $T$  in modo da rendere agevole il calcolo dell'integrale implicato nella (4.11).

Dunque, la valutazione del contributo barico richiede la conoscenza dell'espansione termica [ $\alpha(T)$ ] per poter dedurre il valore del volume molare ( $V_0$ ) del sistema alla temperatura  $T_1$ ; del bulk modulus ( $K_0$ ), della sua dipendenza dalla pressione ( $K'$ ) e del volume molare ( $V_0$ ) a  $T_0$ ; della dipendenza di  $K_0$  dalla temperatura. Inoltre deve essere fatta la scelta dell'equazione di stato specifica (di Murnaghan in molti casi, ma ne esistono anche altre più raffinate).

## 4.2 Database termodinamici

Le modellizzazioni termodinamiche vengono fatte utilizzando programmi (uno dei più noti per la petrologia del metamorfico, o per la modellistica relativa al mantello terrestre, è *Perplex*, sviluppato da James Connolly dell'ETH di Zurigo; si veda il sito web <http://www.perplex.ethz.ch/>) che si appoggiano su database che contengono tutti i parametri per il calcolo dell'energia libera, discussi nelle sezioni precedenti, per un gran numero di fasi minerali. Riassumendo, i parametri visti sono:

- Energia libera  $G_0$  ( $G^A$  nella discussione sopra) nello stato standard; in linea di principio, questa è valutabile nota l'entropia  $S_0$ , nello stato standard, e l'entalpia di formazione dagli elementi (o dagli ossidi)  $H_0$ , nello stato standard ( $G_0 = H_0 - T_0 S_0$ );
- Entropia nello stato standard  $S_0$ ;
- Volume molare nello stato standard  $V_0$ ; espansione termica  $\alpha(T)$  a pressione 0;
- Equazione di stato  $P(V)$ ; in particolare: tipo di equazione; bulk modulus  $K_0$ , sua dipendenza dalla pressione  $K'$  e sua dipendenza dalla temperatura;
- Calore specifico a pressione costante e sua dipendenza dalla temperatura.

Questi parametri possono essere derivati da misure sperimentali di tipo calorimetrico ( $H_0$ ,  $S_0$ ,  $C_P$ ) e da misure diffrattometriche anche in alta pressione e temperatura ( $V_0$ ,  $K_0$ ,  $K'$ , dipendenza di  $K_0$  da  $T$ ,  $\alpha$ ). In realtà, alcuni sono *stimati* in modo che sia possibile riprodurre, il più possibile correttamente, le posizioni delle curve di equilibrio tra fasi minerali diverse nello spazio  $P/T/X$  (si parla in questo caso di *assessment*). Un'altra possibile via per la loro

determinazione passa attraverso il calcolo quanto-meccanico *ab initio*.

Vediamo un esempio: il caso della cianite e dei suoi parametri termodinamici così come contenuti in un database molto diffuso: quello di Holland & Powell pubblicato nel 2011. I parametri termodinamici necessari sono riportati nelle tabelle (4.1) e (4.2). Per il calore specifico e per l'espansione termica [tabella (4.2)], i coefficienti  $c_i$  e le potenze  $p_i$  delle funzioni polinomiali che li esprimono in funzione di  $T$  fanno riferimento alle due espressioni:

$$\begin{cases} C_P(T) = \sum_i c_i T^{p_i} \\ \alpha(T) = \sum_i a_i T^{p_i} \end{cases} \quad (4.12)$$

Le unità di misura dei coefficienti  $c_i$  delle (4.12), così come riportati nella tabella (4.2), sono tali da dare le unità J/mol K e 1/K, rispettivamente per  $C_P$  e per  $\alpha$ , quando siano moltiplicati per la corrispondente potenza di  $T$ .

Tabella 4.1: Energia libera, entropia dello stato standard e parametri dell'equazione di stato della cianite

Parametro	Valore	Unità	Note
$G_0$	-2442541.00	J/mol	
$S_0$	83.50	J/mol K	
$V_0$	4.4140	J/bar	eq. (4.9)
$K_0$	159.00	GPa	eq. (4.9)
$K'$	4.00		eq. (4.9)
$b$	-0.0238	GPa/K	eq. (4.10)

Si noti l'unità di misura usata per il volume molare: J/bar: è facile verificare che questa unità corrisponde dimensionalmente a un volume ed equivale a  $10 \text{ cm}^3$ .

Tabella 4.2: Calore specifico ed espansione termica della cianite

<i>Calore specifico</i>		<i>Espansione termica</i>	
$c_i$	$p_i$	$a_i$	$p_i$
$+2.7940 \cdot 10^2$	0	$+4.0400 \cdot 10^{-5}$	0
$-7.1240 \cdot 10^{-3}$	+1.0	$-4.0400 \cdot 10^{-4}$	-0.5
$-2.0556 \cdot 10^6$	-2.0		
$-2.2894 \cdot 10^3$	-0.5		

Usando i dati della tabella (4.2), ad esempio, il calore specifico a pressione costante (e pari a 0 GPa), nell'intervallo di temperatura [300, 1000 K], assume l'andamento illustrato nella figura (4.2):

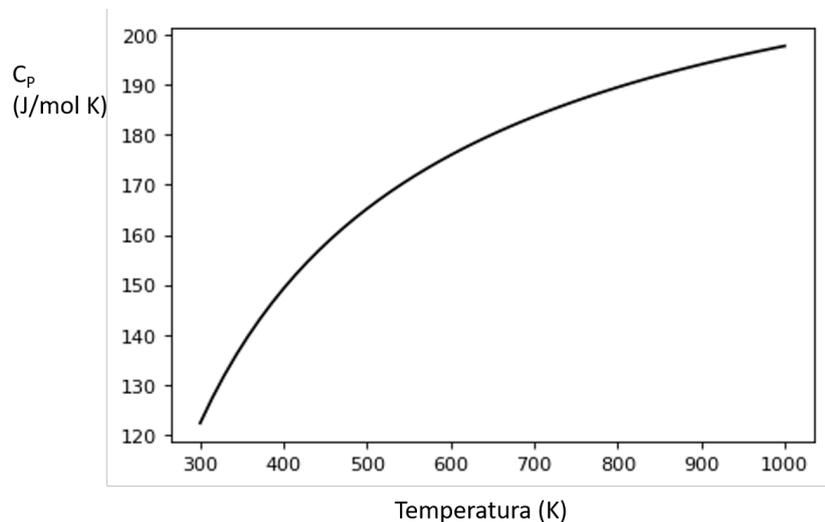


Figura 4.2: Calore specifico della cianite tra 300 e 1000 K, a  $P=0$  GPa

Parimenti, possiamo calcolare l'andamento dell'energia libera  $G$  nello stesso intervallo di temperatura, come visibile nella figura (4.3):

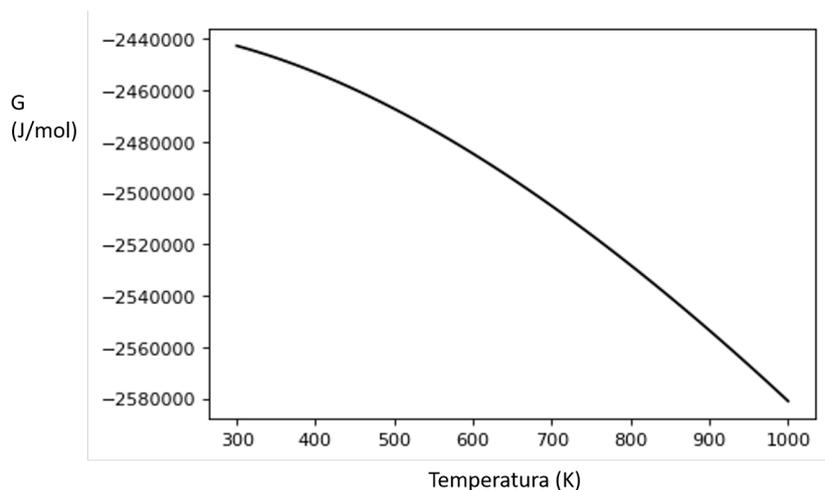


Figura 4.3: Energia libera di Gibbs della cianite tra 300 e 1000 K, a  $P=0$  GPa

Utilizzando anche i parametri termodinamici della fase andalusite, presenti nello stesso database, possiamo per esempio valutare la pressione a cui si verifica la transizione di fase andalusite/cianite ad una data temperatura (per esempio  $T = 600$  K). In particolare, nella figura (4.4) sono riportate le energie libere  $G$  di entrambe le fasi, al variare della pressione tra 0 e 0.4 GPa, alla temperatura fissa di 600 K. Per pressioni inferiori a circa 0.16 GPa, la fase che ha la minore energia libera è l'andalusite (linea continua), mentre a pressioni maggiori è la cianite che presenta l'energia libera più bassa. Questo vuol dire che, a una temperatura di 600 K, la

transizione di fase avviene alla pressione di circa 0.16 GPa, essendo l'andalusite la fase stabile a pressioni più basse di quella, e la cianite quella stabile a pressioni superiori.

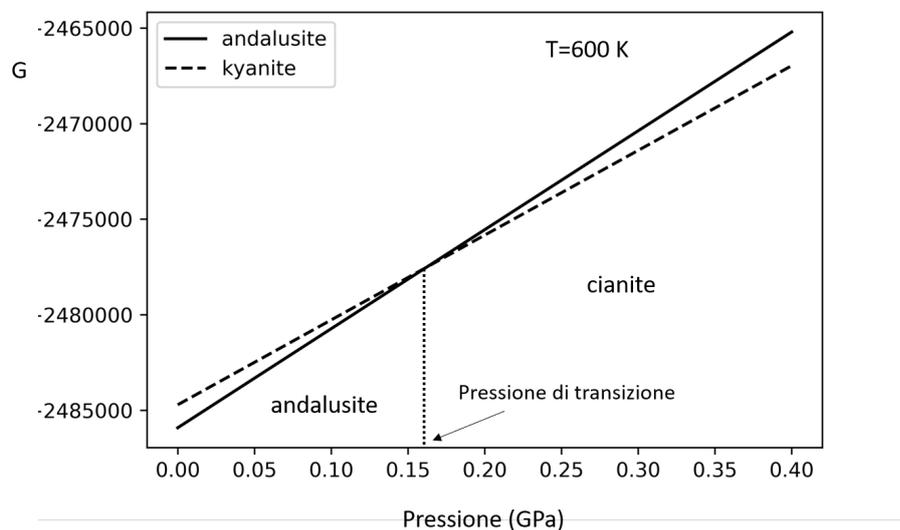


Figura 4.4: Energie libere di cianite e andalusite al variare della pressione, a  $T = 600$  K

Calcolando la pressione di transizione in un dato intervallo di temperature, si ricava il diagramma di stato  $P/T$  che mostra i campi di stabilità delle due fasi:

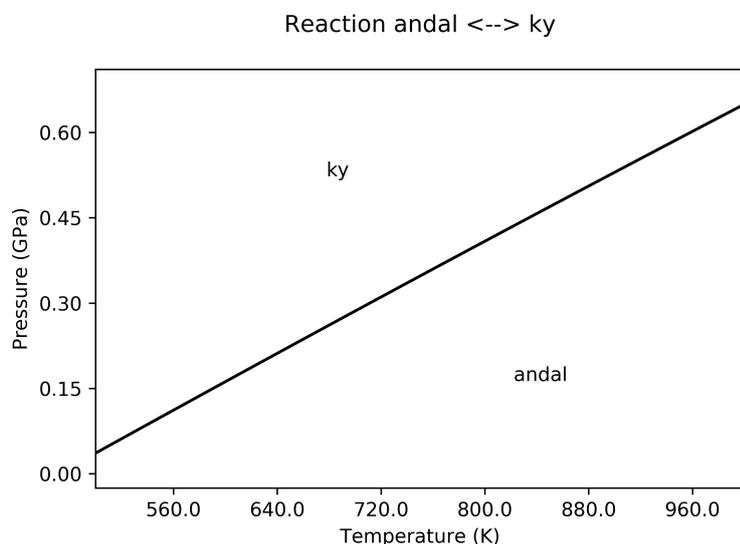


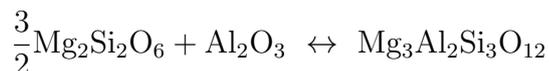
Figura 4.5: Campi di stabilità relativa delle due fasi andalusite e cianite, nello spazio  $P/T$

Il passaggio da andalusite a cianite è esotermico: la variazione di entalpia è di circa  $-5600$  J/mol a 600 K e comporta una diminuzione del volume molare di circa  $0.76$  J/bar; per questo si ha una pendenza di Clapeyron *positiva* [equazione (2.19)] che, mediamente nell'intervallo di temperatura considerato, è pari a  $12.3$  bar/K.

Nello stesso modo è possibile calcolare le curve di reazioni più complesse, come ad esempio

enstatite + corindone  $\longleftrightarrow$  piropo

che in formula è:



In tal caso, ad ogni temperatura e pressione, l'energia libera dei *reagenti* (enstatite e corindone) va sommata, dopo aver moltiplicato per 1.5 l'energia dell'enstatite, e confrontata con quella del *prodotto* (piropo), valutata alle stesse condizioni  $P/T$ . Operando in questo modo si ottiene la curva:

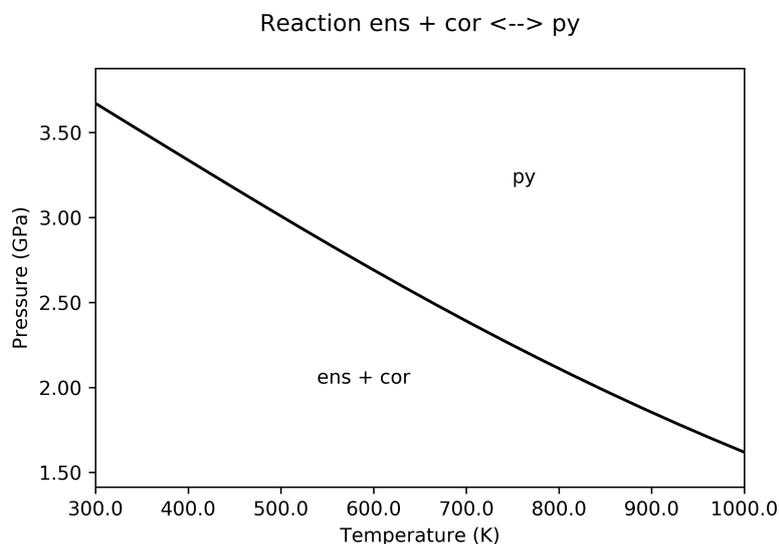


Figura 4.6: Curva di reazione *ens+cor*  $\longleftrightarrow$  *py* nello spazio  $P/T$

Si tratta di una reazione *endotermica* ( $\Delta H \approx 10$  kJ/mol, a 600 K) con una pendenza di Clapeyron *negativa* (mediamente  $-30$  bar/K), essendo associata a una diminuzione di volume molare (mediamente  $0.55$  J/bar nell'intervallo termico considerato). Il calcolo ci dice che il piropo è una fase stabile solo a pressioni moderatamente alte: per esempio, a temperature intorno ai 1000 K può formarsi solo a pressioni superiori a 1.5 GPa, perchè a pressioni inferiori diventa stabile il sistema enstatite+corindone. Tenuto conto che a una pressione di 1.5 GPa corrisponde una profondità di circa 55 km (e una temperatura di circa 1000 K, stimata un base alla *geoterma media*), il ritrovamento di piropo in una data roccia implica che questa si sia equilibrata nel corso di un processo metamorfico che l'abbia portata a una profondità di almeno 50 km.

In realtà, per temperature più alte dei 1000 K, a basse pressioni la paragenesi più stabile (sempre rimanendo su una composizione chimica globale corrispondente a quella del piropo che, in ossidi, è:  $3\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SiO}_2$ ) non è quella enstatite + corindone, ma sappirina

( $\text{Mg}_4\text{Al}_8\text{Si}_2\text{O}_{20}$ ) + ortopirosseno + sillimanite (oppure sappirina + ortopirosseno + quarzo, al diminuire della pressione).

La figura (4.7) mostra la *pseudosezione* calcolata con il programma Perplex, appunto per la composizione chimica anzidetta. Nel calcolo è stata ammessa la possibilità di avere soluzioni solide (i cui parametri termodinamici, nella forma di parametri di Margules (si veda la sezione 3.1.3), sono presenti nei database termodinamici). In particolare, secondo la modellizzazione fatta utilizzando i parametri di Holland & Powell (2011), l'ortopirosseno non sarebbe enstatite pura, ma conterrebbe una certa percentuale di alluminio e può essere specificato come una soluzione solida formata dai termini enstatite (en) e Mg-Tschermak (mgts); per esempio, a  $T = 1000 \text{ K}$  e  $P = 10 \text{ kbar}$ , si avrebbe un ortopirosseno di composizione  $0.92 \text{ en} + 0.08 \text{ mgts}$ . A più alta temperatura compare la sappirina insieme a ortopirosseno (en-mgts) e sillimanite; al diminuire della pressione, la sillimanite ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ) diventa instabile rispetto ad altre associazioni, per cui si forma quarzo e l'alluminio che contiene va, in parte, ad aumentare la componente mgts dell'ortopirosseno e, in parte, entra nella sappirina.

In figura è anche riportato un gradiente geotermico tipico (linea tratteggiata) che esprime l'andamento della temperatura in funzione della pressione (e quindi profondità) nella crosta terrestre; nell'esempio, la linea del gradiente geotermico interseca quella dell'equilibrio piropo  $\leftrightarrow$  enstatite + corindone a una pressione di poco superiore a  $17 \text{ kbar}$  e una temperatura di circa  $1000 \text{ K}$ ; con un simile gradiente geotermico, il campo di stabilità della sappirina non viene mai intersecato, per cui questo minerale non può in questo caso formarsi (almeno per la composizione chimica per la quale il calcolo della pseudosezione è stato effettuato).

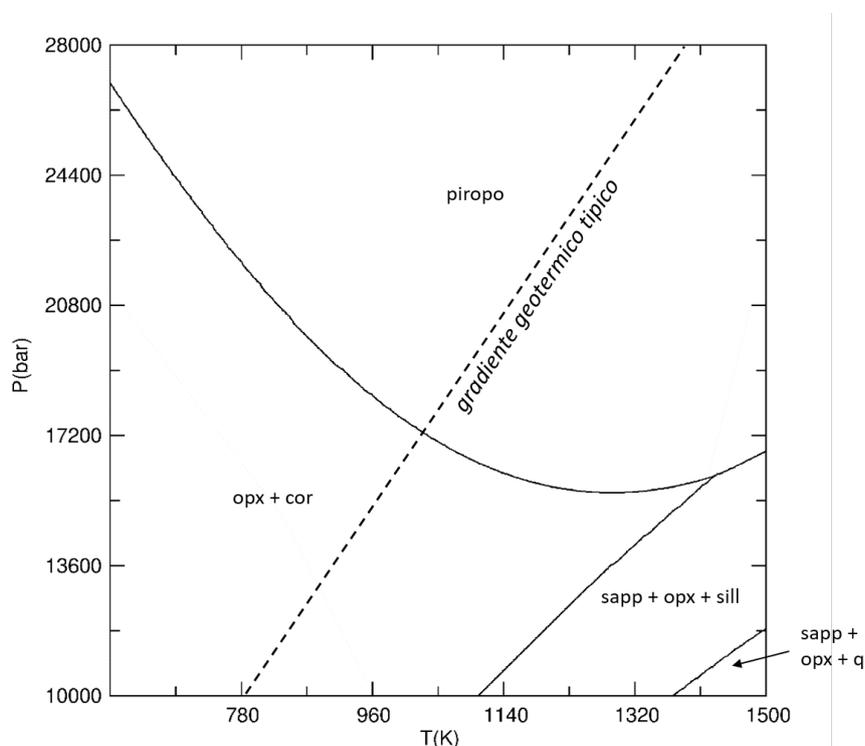


Figura 4.7: *Pseudosezione* per una composizione chimica corrispondente a quella del piropo

### 4.3 Esempi di modellizzazione con soluzioni solide

La figura (4.8) rappresenta una pseudosezione calcolata (con Perplex) per una composizione chimica corrispondente a quella di una soluzione solida di piropo e almandino (80% piropo - 20% almandino). L'ingresso di Fe non è limitato al solo granato, ma viene interessato anche l'ortopirosseno. In tal caso i calcoli sono più complicati perchè occorre tenere conto dell'energia libera di miscela sia per la componente ideale (entropia ideale di mescolamento), sia per le componenti d'eccesso (parametri di Margules). L'esistenza di soluzioni solide implica un campo nello spazio  $P/T$  in cui coesistono il granato e il pirosseno (quest'ultimo insieme al corindone che assume la quasi totalità dell'alluminio proveniente dal granato), in cui la partizione del ferro e del magnesio tra le due fasi è funzione della pressione e della temperatura. La situazione è strettamente analoga a quella degli equilibri tra un solido e un liquido, in cui le fasi coinvolte siano soluzioni: anche in quel caso, come abbiamo visto nelle sezioni precedenti, si ha una zona di coesistenza delle fasi solida e liquida, aventi entrambe una composizione dipendente dalla temperatura (e dalla pressione).

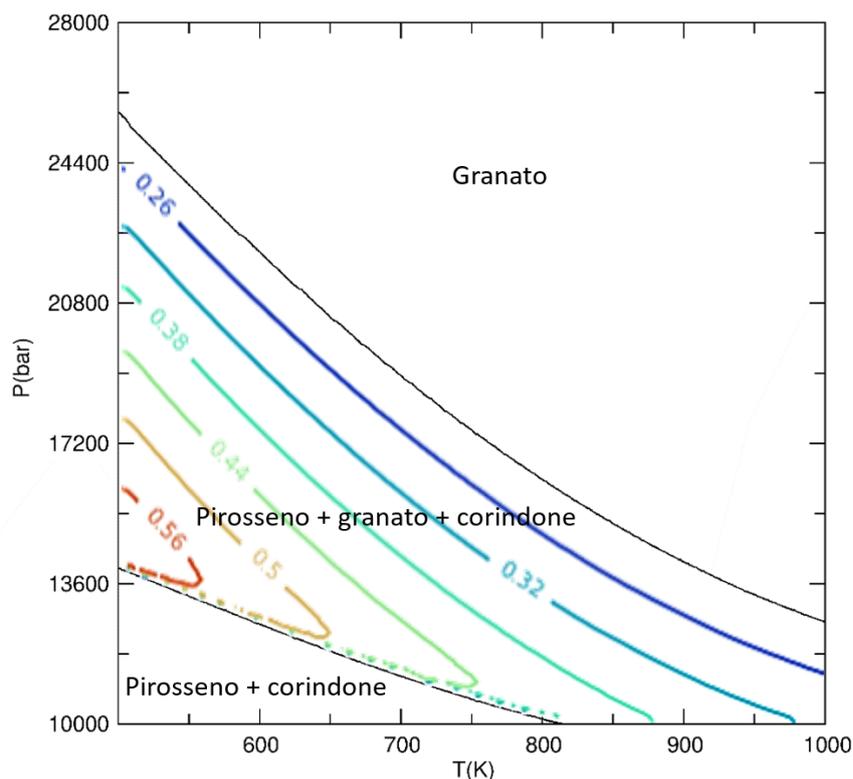


Figura 4.8: *Pseudosezione* per una composizione chimica corrispondente a quella di un granato di composizione  $(\text{Mg}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ . Le curve *di livello* rappresentano la frazione della componente *almandino* (alm) nella soluzione solida py-alm.

Nel caso illustrato in figura (4.8), la composizione del granato varia secondo le curve di livello tracciate nella zona di coesistenza con il pirosseno. Ad alta pressione e temperatura, dove è

presente solo granato, la frazione di almandino nella soluzione solida è pari a 0.2. Al diminuire della pressione, il granato si destabilizza e cede preferenzialmente il magnesio al pirosseno arricchendosi così nella componente almandino della soluzione; contestualmente la quantità di granato diminuisce fino ad azzerarsi e lasciare un pirosseno di composizione  $\text{Mg}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Si}_2\text{O}_6$  (+ corindone). Per esempio, a una temperatura di 700 K e a una pressione di 15 kbar, l'equilibrio (composizione corrispondente alla più bassa energia libera, stante la composizione chimica globale del sistema) è dato da: 40% (in peso) di granato ( $\text{Mg}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ ) $_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , 45% di pirosseno  $\text{Mg}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Si}_2\text{O}_6$  e 15% di corindone.

La figura (4.9) rappresenta un calcolo (Perplex) più complesso. La composizione chimica globale assunta corrisponde essenzialmente a quella di un basalto (in cui, per semplicità, sono state eliminate alcune componenti minoritarie come, ad esempio, il titanio). La pressione e la temperatura sono state vincolate a quelle di un gradiente geotermico *medio* in campo litosferico e, come variabile indipendente, è stata anche assunta la fugacità dell'ossigeno (rappresentata in scala logaritmica), per descrivere una progressiva variazione da condizioni riducenti (bassa fugacità) a condizioni ossidanti (alta fugacità).

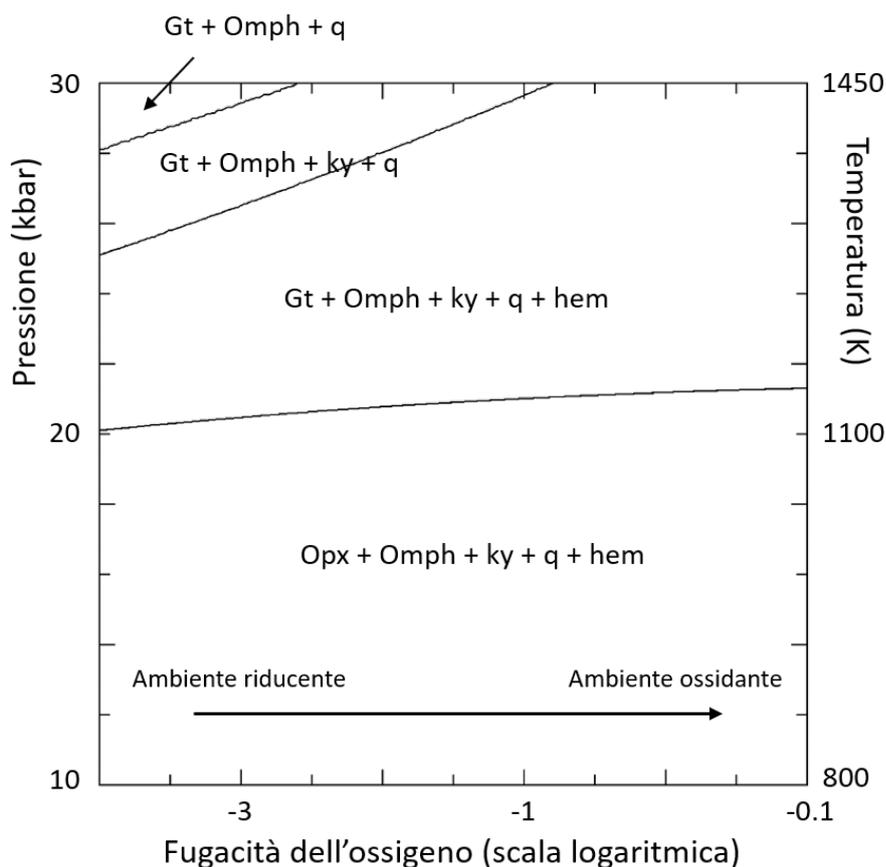


Figura 4.9: *Pseudosezione* per una composizione chimica corrispondente a quella di un basalto. Pressione e temperatura sono quelle tipiche date per un gradiente geotermico medio. Il calcolo è fatto imponendo la fugacità dell'ossigeno come variabile indipendente.

Indipendentemente dalla fugacità dell'ossigeno, spostandosi lungo il gradiente geotermico, non si forma granato (Gt) fino a pressioni superiori ai 20 kbar; sotto tale pressione le fasi stabili sono ortopirosseno (Opx; essenzialmente enstatite), omfacite (Omph; soluzione solida formalmente compresa tra gli estremi diopside, acmite e Ca-Tschermak), cianite (ky), quarzo (q) ed ematite (hem). A pressioni superiori scompare l'ortopirosseno e si forma granato (essenzialmente piropo); il contenuto di ematite dipende dalla fugacità dell'ossigeno: in condizioni riducenti l'ematite è assente, trovandosi il ferro nello stato di ossidazione +2; il ferro bivalente resosi disponibile entra preferenzialmente nel granato il quale passa dall'essere essenzialmente piropo, in ambiente ossidante, a una soluzione piropo-almandino in ambiente riducente; contestualmente la percentuale di granato aumenta, a spese della cianite e del quarzo. A pressioni ancora più alte, con bassa fugacità di ossigeno, si hanno solo granato, omfacite e quarzo (composizione chimica e mineralogica, e condizioni  $P/T$  tipiche dell'eclogite).

Un calcolo più sofisticato può essere fatto supponendo un dato *stato redox* del sistema (stato che può essere più o meno riducente o ossidante) imposto dalla presenza di un *buffer* che controlla la *fugacità* dell'ossigeno. La figura (4.10) illustra il caso di un sistema  $(\text{Mg}_{0.8}, \text{Fe}_{0.2})_2\text{SiO}_4$  con possibile *eccesso* di ossigeno determinato dalla presenza di un buffer magnetite-fayalite.

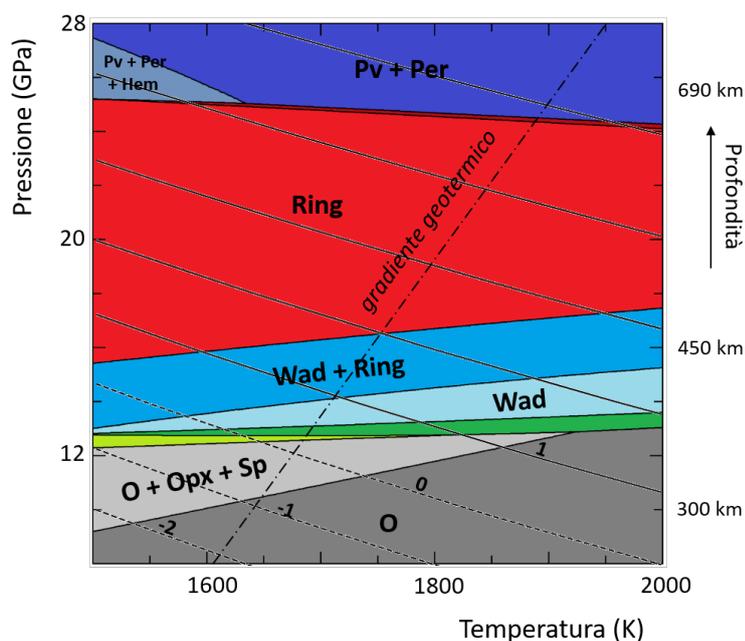
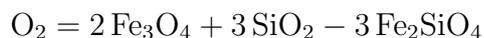


Figura 4.10: *Pseudosezione* per una composizione chimica corrispondente a quella di una olivina  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ . Il calcolo è fatto ipotizzando la presenza di una componente *satura* (ossigeno) la cui fugacità sia controllata dal buffer magnetite-fayalite. Le linee sub-perpendicolari alla linea che rappresenta il gradiente geotermico indicano condizioni di fugacità dell'ossigeno costante, il cui valore è dato in unità logaritmiche, e varia da -2 a valori maggiori di 5.

Il buffer scelto corrisponde alla reazione



considerata all'equilibrio: nel caso sopraggiunga nel sistema una certa quantità di ossigeno, la reazione si sposta verso destra producendo magnetite e consumando ossigeno ripristinandone la fugacità iniziale; nel caso opposto in cui dell'ossigeno venga sottratto dal sistema, la reazione si sposta verso sinistra producendo fayalite e ripristinando l'ossigeno sottratto. Il buffer funziona fino a che fayalite e magnetite siano contemporaneamente presenti nel sistema. Dal punto di vista del calcolo termodinamico (eseguito con Perplex), si opera in modo da fissare un potenziale chimico dell'ossigeno (e quindi della sua fugacità) corrispondente a quello che si registra in presenza dell'equilibrio magnetite-fayalite, indipendente dalla reale presenza nel sistema di queste due fasi. Nel caso specifico, si costruisce una *componente ossigeno* secondo la combinazione



e a questa componente viene assegnato un potenziale chimico nullo; così facendo, l'energia libera della reazione (4.13) viene identicamente annullata per tutti i possibili valori di pressione e temperatura, il che corrisponde alla condizione di equilibrio indipendentemente dalle condizioni termobariche.

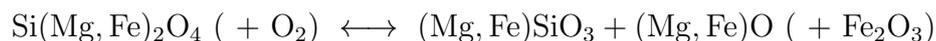
Tornando alla figura (4.10), a una pressione relativamente bassa (8 GPa, corrispondente a una profondità di circa 250 km), è stabile l'olivina (O): la bassa fugacità di ossigeno ( $\log f_{\text{O}_2} < -1$ ) non consente l'ossidazione del ferro bivalente a trivalente.

Spostandoci a più alte pressioni, scendendo verso la zona di transizione seguendo un gradiente geotermico tipico del mantello (per cui aumenta anche la temperatura con la profondità), si attraversa un campo a più alta fugacità di ossigeno, dove parte del ferro bivalente viene ossidato a trivalente: si forma magnetite o, meglio, uno spinello (Sp) corrispondente alla soluzione solida magnesioferrite-magnetite ( $\text{Fe}_{1-x}^{+2}, \text{Mg}_x$ ) $\text{Fe}_2^{+3}\text{O}_4$ ; d'altra parte, con la fuoriuscita di Fe e Mg dall'olivina, dovrà contestualmente formarsi una fase a più basso rapporto (Mg+Fe)/Si rispetto all'olivina e, in effetti, si forma un ortopirosseno (Opx). Abbiamo dunque un campo O + Opx + Sp. Per esempio, a una temperatura di 1650 K e a una pressione di 11 GPa, il calcolo ci dice che abbiamo il 96.5% in peso di olivina, il 2% di ortopirosseno e l'1.5% di spinello; il ferro trivalente entra unicamente nello spinello, mentre il ferro bivalente si distribuisce tra olivina, ortopirosseno e spinello [quest'ultimo avente composizione ( $\text{Mg}_{0.15}, \text{Fe}_{0.85}$ ) $\text{Fe}_2\text{O}_4$ ]; il magnesio che fuoriesce dall'olivina entra preferenzialmente nel pirosseno [composizione ( $\text{Mg}_{1.8}, \text{Fe}_{0.2}$ ) $\text{Si}_2\text{O}_6$ ].

Salendo ancora in pressione, spingendosi a profondità più elevate, si attraversano i campi della wadsleyite (Wad) e della ringwoodite (Ring), entrambi polimorfi di  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ , con un campo di coesistenza tra i due minerali che è conseguenza del fatto che entrambe le fasi sono soluzioni solide di termini magnesiferi e ferriferi. La ringwoodite ha struttura tipo spinello [formalmente  $\text{Si}(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{O}_4$ ] che ospita solo ferro bivalente (lo stesso per la wadsleyite). Dal punto di vista dell'energia libera, è più conveniente per il sistema avere esclusivamente ferro bivalente che entra in una di queste due fasi, piuttosto che anche ferro trivalente che potrebbe formare magnetite (così come accadeva a pressioni più basse), nonostante salendo in pressione ci si porti in zone ad alta fugacità di ossigeno.

Al termine della zona di transizione, a pressioni di circa 26 GPa, la ringwoodite diventa instabile rispetto alla perovskite (Pv) + Fe-periclasio (Per). Per esempio, a una temperatura di 1800 K e a una pressione di 26 GPa, il calcolo ci dice che si forma circa il 33% in peso di Fe-periclasio (50%

in moli) con una composizione  $(\text{Mg}_{0.67}, \text{Fe}_{0.33})\text{O}$  e il 67% (in peso) di perovskite (bridgmanite) con composizione  $(\text{Mg}_{0.93}, \text{Fe}_{0.07})\text{SiO}_3$ . Dunque il ferro (bivalente) entra preferenzialmente nel Fe-periclasio e solo una piccola parte entra nella perovskite. A più bassa temperatura, rimanendo in alta pressione ma lontani dalla geoterma (dunque in condizioni  $P/T$  più simili a quelle di uno slab relativamente *freddo* che affonda nel mantello), parte del ferro si ossida a trivalente (a causa dell'alta fugacità di ossigeno che abbiamo imposto, nel calcolo, con il buffer) formando ematite; la reazione che si verifica è del tipo



Le quantità in gioco dipendono dalle specifiche condizioni  $P/T$ ; per esempio, a  $T = 1500$  K e  $P = 26$  GPa, abbiamo il 7% (in peso) di ematite, il 27% di Fe-periclasio con composizione  $(\text{Mg}_{0.75}, \text{Fe}_{0.25})\text{O}$  e il 66% di perovskite  $(\text{Mg}_{0.95}, \text{Fe}_{0.05})\text{SiO}_3$ . Dal punto di vista termodinamico, la diminuzione di temperatura favorisce di meno il fattore entropico che tenderebbe a stabilizzare le soluzioni solide (entropia di mescolamento), per cui a 1500 K si forma meno Fe-periclasio (27%) rispetto a quanto se ne formi a 1800 K (33%) e, nell'abbassare l'energia libera, diviene perciò relativamente più conveniente ossidare il ferro e formare ematite.

Volendo imporre condizioni redox diverse, si possono utilizzare buffer differenti (per esempio, wustite/ferro; magnetite/hematite; magnetite/wustite). La figura (4.11), illustra un calcolo fatto per l'intervallo compositivo  $(\text{Mg} + \text{Fe})/\text{Si} = 2$ , con  $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe})$  variabile tra 1 e 0, in presenza di un buffer fayalite/ferro, lungo il gradiente geotermico medio per il mantello.

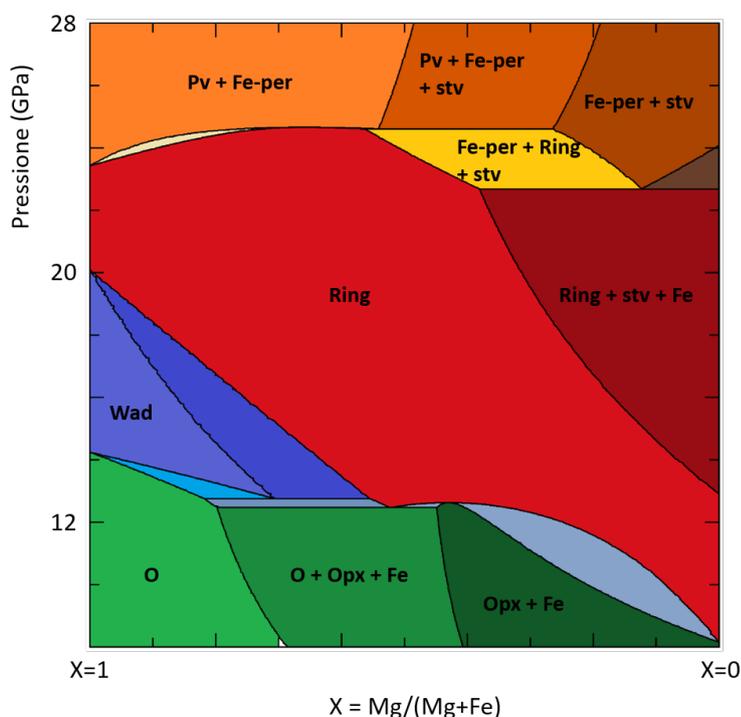


Figura 4.11: *Pseudosezione* per una composizione chimica corrispondente a quella dell'intervallo forsterite-fayalite, in condizioni riducenti.

La reazione associata al buffer è:



In assenza di un buffer che regola la quantità di ossigeno, questo sistema potrebbe essere il *classico* forsterite-fayalite, almeno per le pressioni più basse; tuttavia il buffer impone una fugacità dell'ossigeno variabile (in unità logaritmiche) tra -7 e 0.3 nell'intervallo di pressione (e temperatura) considerato (tra 8 e 28 GPa). Si tratta di condizioni redox essenzialmente riducenti. Alle pressioni più basse, per composizioni ricche in magnesio (a sinistra) si forma solo olivina; spostandosi verso destra, a composizioni più ricche in ferro, si osserva la riduzione di parte del ferro bivalente a ferro metallico e, conseguentemente, data la riduzione del rapporto (Mg+Fe)/Si in ciò che rimane dopo la riduzione del ferro (rapporto che è pari a 2 in un'olivina), si deve formare un minerale a rapporto (Mg+Fe)/Si minore di 2: si *osserva* quindi la formazione di ortopirosseno. Per esempio, per  $X = 0.5$ ,  $P = 10$  GPa (e  $T = 1780$  K, seguendo il gradiente geotermico), si ha il 20% di olivina di composizione vicina a  $(\text{Mg}_{1.5}, \text{Fe}_{0.5})\text{SiO}_4$ , il 50% di ortopirosseno  $(\text{Mg}_{1.7}, \text{Fe}_{0.3})\text{Si}_2\text{O}_6$  e il 30% di ferro metallico.

Al salire della pressione, si hanno le *classiche* transizioni a wadsleyite, ringwoodite e Mg-perovskite (+ Fe-periclasio); il ferro rimane generalmente bivalente (nonostante la più alta fugacità dell'ossigeno) se non per le composizioni relativamente ricche in ferro, a destra del grafico, dove contestualmente si osserva anche la formazione di stishovite (stv).

Va detto che i risultati ottenuti per casi come quelli illustrati nelle figure dipendono in una certa misura dal database termodinamico utilizzato e dalla scelta più o meno appropriata dei modelli di soluzione solida impiegati. Inoltre il buffer scelto, in questo caso supposto valido in tutta la zona di transizione del mantello, potrebbe essere inadatto ad esprimere lo stato redox delle rocce in quell'intervallo così ampio di profondità. La scelta del modello termodinamico più appropriato per interpretare un sistema, o predirne realisticamente lo stato e le sue proprietà in condizioni inaccessibili all'osservazione diretta, è un difficile lavoro che deve basarsi sul maggior numero possibile di dati e considerazioni provenienti da altre fonti, nonché su un'attenta analisi della qualità ed affidabilità dei dati termodinamici di ciascuna fase minerale rilevante che sia presente nel database.

# Appendice A

## Richiami di matematica

### A.1 Derivate

Definizione di derivata di una funzione come *limite del rapporto incrementale*. Con riferimento alla figura (A.1), sia data una funzione  $f(x)$  che supponiamo continua in un dato intervallo; fissato un punto  $x_0$ , valutiamo la differenza

$$\Delta f = f(x_0 + \Delta x) - f(x_0)$$

tra la funzione calcolata nei punti  $x_0$  e  $x_0 + \Delta x$ , dove  $\Delta x$  sia un incremento (in generale *piccolo*) della variabile indipendente.

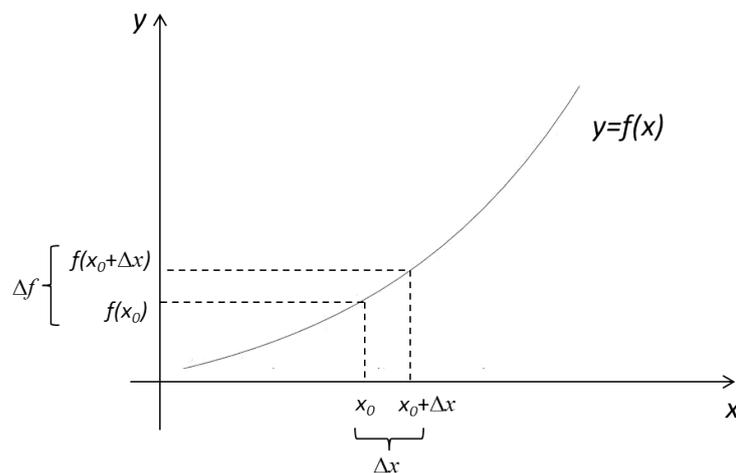


Figura A.1: Derivata di una funzione

Definiamo la derivata di  $f$  rispetto a  $x$ , nel punto  $x_0$ , come il limite per  $\Delta x$  tendente a zero del rapporto  $\Delta f/\Delta x$ :

$$\left(\frac{df}{dx}\right)_{x_0} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta f}{\Delta x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x_0 + \Delta x) - f(x_0)}{\Delta x} \quad (\text{A.1})$$

Il rapporto  $\Delta f/\Delta x$  rappresenta anche il coefficiente angolare della retta passante per i punti di

coordinate  $P_0 = [x_0, f(x_0)]$  e  $P_1 = [x_0 + \Delta x, f(x_0 + \Delta x)]$ . Al tendere di  $\Delta x$  a zero, i due punti  $P_0$  e  $P_1$  si avvicinano e, al limite di  $\Delta x = 0$ , tale rapporto  $\Delta f / \Delta x$  (identicamente uguale alla derivata di  $f$  in  $x_0$ , per definizione), coincide con il coefficiente angolare della retta tangente alla curva in  $x_0$ .

Si noti che

$$\Delta f = f(x_0 + \Delta x) - f(x_0) \rightarrow f(x_0 + \Delta x) = f(x_0) + \Delta f$$

e, poiché possiamo senz'altro scrivere

$$\Delta f \equiv (\Delta f / \Delta x) \Delta x$$

avendo semplicemente moltiplicato e diviso per  $\Delta x$ , ne segue che:

$$\Delta f \approx \left( \frac{df}{dx} \right)_{x_0} \Delta x$$

L'espressione diviene esatta (anzi, *identicamente soddisfatta*) per  $\Delta x$  tendente a zero. Da ciò deriva l'importante conseguenza che

$$f(x_0 + \Delta x) \approx f(x_0) + \left( \frac{df}{dx} \right)_{x_0} \Delta x \equiv f(x_0) + f'(x_0) \Delta x \quad (\text{A.2})$$

valida (al *primo ordine*) per  $\Delta x$  non *troppo* grandi. Si noti ancora che, per  $\Delta x$  infinitesimo ( $\Delta x \equiv dx$ ), si ha:

$$df \equiv f(x_0 + dx) - f(x_0) = f'(x_0) dx \quad (\text{A.3})$$

La quantità  $df$  viene denominata *differenziale* di  $f$ . La (A.3) si generalizza facilmente al caso di funzioni di più variabili. Per esempio, con due variabili indipendenti  $x$  e  $y$ , il differenziale di  $f(x, y)$  diventa:

$$df = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy \quad (\text{A.4})$$

dove si è usato il simbolo  $\partial$  di *derivata parziale*. La definizione (A.4) è usata continuamente nel testo, quando di voglia per esempio esprimere il differenziale di un potenziale termodinamico come  $G(T, P)$ :

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP$$

### A.1.1 Semplici derivate e regole di derivazione

A parte una funzione *costante*, la cui derivata è evidentemente sempre nulla, la funzione più semplice da derivare è  $f(x) = x$ :

$$\frac{df}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{x + \Delta x - x}{\Delta x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta x}{\Delta x} = 1$$

Consideriamo la funzione  $f(x) = x^2$ :

$$\begin{aligned}\frac{df}{dx} &= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{(x + \Delta x)^2 - x^2}{\Delta x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{x^2 + (\Delta x)^2 + 2x\Delta x - x^2}{\Delta x} = \\ &= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{(\Delta x)^2 + 2x\Delta x}{\Delta x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} (\Delta x + 2x) = 2x\end{aligned}$$

Si dimostra che per  $f(x) = x^n$ , con  $n$  intero positivo, vale:

$$\frac{d}{dx} x^n = nx^{n-1} \quad (\text{A.5})$$

(provare a dimostrare). Per  $f(x) = 1/x$  si ha:

$$\frac{d}{dx} \frac{1}{x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\frac{1}{x+\Delta x} - \frac{1}{x}}{\Delta x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta x} \left[ \frac{x - x - \Delta x}{x(x + \Delta x)} \right] = - \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{1}{x(x + \Delta x)} = -\frac{1}{x^2} \quad (\text{A.6})$$

Riconoscendo che  $1/x \equiv x^{-1}$ , si comprende che la (A.5) vale anche per  $n = -1$  (vale in realtà per tutti gli interi negativi).

Date due funzioni  $f(x)$  e  $g(x)$ , si consideri il loro prodotto  $k(x) = f(x) \cdot g(x)$ ; deduciamone quindi la derivata (**derivata di un prodotto**):

$$\frac{dk(x)}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{k(x + \Delta x) - k(x)}{\Delta x}$$

Esprimiamo  $k(x + \Delta x)$  sfruttando la (A.2):

$$\begin{aligned}k(x + \Delta x) &= f(x + \Delta x) \cdot g(x + \Delta x) = [f(x) + f'(x)\Delta x] \cdot [g(x) + g'(x)\Delta x] = \\ &= f(x) \cdot g(x) + \Delta x [f'(x) \cdot g(x) + f(x) \cdot g'(x)] + (\Delta x)^2 f'(x) \cdot g'(x)\end{aligned}$$

da cui si ricava immediatamente:

$$\frac{d}{dx} f(x) \cdot g(x) = f'(x) \cdot g(x) + f(x) \cdot g'(x) \quad (\text{A.7})$$

Consideriamo adesso il caso della **derivazione di una funzione di funzione** (*regola della catena*). Sia dunque  $k(x) = f[g(x)]$ . Poniamo  $y = g(x)$ ; si ha:

$$\begin{aligned}g(x + \Delta x) &= g(x) + g'(x)\Delta x = y + \Delta y, \quad \text{con } \Delta y = g'(x)\Delta x \\ f[g(x + \Delta x)] &= f(y + \Delta y) = f(y) + f'(y)\Delta y = f[g(x)] + \frac{df}{dg} \cdot \frac{dg}{dx} \Delta x\end{aligned}$$

da cui:

$$\frac{d}{dx} f[g(x)] = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f[g(x + \Delta x)] - f[g(x)]}{\Delta x} = \frac{df}{dg} \cdot \frac{dg}{dx} \quad (\text{A.8})$$

Un caso particolarmente importante è la **derivata della funzione logaritmo** (logaritmo *naturale* in base  $e$ ). Premettiamo la definizione del numero di *Nepero* ( $e$ ): il numero  $e$  è il limite della successione di numeri  $(1 + 1/n)^n$  per  $n$  che tende a infinito, e vale  $2.7183\dots$ . In formula:

$$e = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{n}\right)^n = \lim_{\mu \rightarrow 0} (1 + \mu)^{1/\mu}, \quad \mu = 1/n$$

Con questa premessa:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} \ln(x) &= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\ln(x + \Delta x) - \ln(x)}{\Delta x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\ln \frac{x + \Delta x}{x}}{\Delta x} = \\ &= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta x} \ln \left(1 + \frac{\Delta x}{x}\right) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \ln \left(1 + \frac{\Delta x}{x}\right)^{1/\Delta x} \end{aligned}$$

Ponendo  $\mu = \Delta x/x \rightarrow 1/\Delta x = 1/(x\mu)$ , si ottiene:

$$\begin{aligned} \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \ln \left(1 + \frac{\Delta x}{x}\right)^{1/\Delta x} &= \lim_{\mu \rightarrow 0} \ln(1 + \mu)^{1/(x\mu)} = \lim_{\mu \rightarrow 0} \frac{1}{x} \ln(1 + \mu)^{1/\mu} = \\ &= \frac{1}{x} \ln \lim_{\mu \rightarrow 0} (1 + \mu)^{1/\mu} = \frac{1}{x} \ln e = \frac{1}{x} \end{aligned}$$

In definitiva:

$$\frac{d}{dx} \ln(x) = \frac{1}{x} \tag{A.9}$$

In questa dimostrazione si è utilizzato il teorema per cui il *limite del logaritmo è uguale al logaritmo del limite*. Tale teorema discende dal fatto che, per una qualunque funzione continua in  $x_P$ , anche il suo logaritmo è continuo nello stesso punto. La continuità di una funzione (in  $x_P$ ) è definita dall'espressione

$$\lim_{x \rightarrow x_P} f(x) = f(x_P) \tag{A.10}$$

Questa definizione di continuità di una funzione in un punto  $P$  discende direttamente da quella *canonica* che recita:

$$\forall \epsilon > 0, \exists \delta > 0 / |x - x_P| < \delta \rightarrow |f(x) - f(x_P)| < \epsilon$$

che, in parole, significa che per qualunque numero  $\epsilon$  positivo e piccolo a piacere è sempre possibile trovare un numero  $\delta$  per cui, se  $x$  differisce da  $x_P$  (la coordinata associata al punto  $P$ ) per meno di  $\delta$ , allora  $f(x)$  differisce da  $f(x_P)$  per meno di  $\epsilon$ . Un *contro-esempio* chiarisce il significato di tutto ciò: la funzione rappresentata nella figura seguente, non è continua in  $P$ , infatti in quel punto, per valori di  $\epsilon$  più piccoli del  $\Delta f(x_P)$  indicato in figura, non è possibile

trovare alcun  $\delta$  tale che  $|x - x_P| < \delta$ : per quanto piccolo sia  $\delta$ , la differenza  $f(x) - f(x_P)$  non può mai scendere sotto  $\Delta f(x_P)$ , e quindi la definizione scritta sopra di funzione continua non può applicarsi per ogni  $\epsilon$ , ma solo per quelli maggiori di  $\Delta f(x_P)$ . Vale a dire che la  $f$  rappresentata non è continua in  $x_P$ .

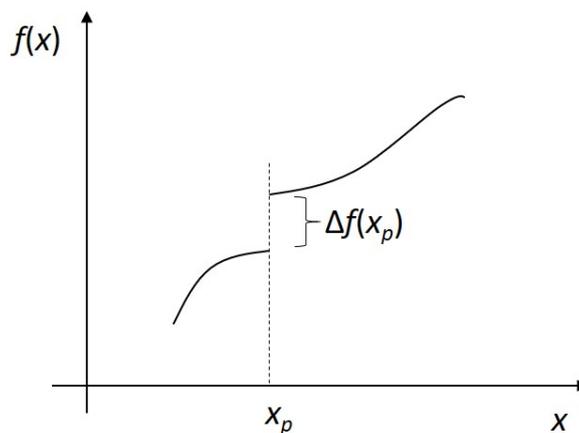


Figura A.2: Discontinuità di una funzione in  $x_P$

A partire dalla definizione di continuità data usando il concetto di limite

$$\lim_{x \rightarrow x_P} f(x) = f(x_P)$$

possiamo sempre scrivere:

$$\lim_{|x - x_P| \rightarrow 0} |f(x) - f(x_P)| = 0$$

oppure, equivalentemente

$$\lim_{|x - x_P| \rightarrow 0} |f(x) - f(x_P)| \rightarrow 0$$

ma ciò non vuol dire altro che

$$|x - x_P| < \delta \rightarrow |f(x) - f(x_P)| < \epsilon$$

essendo  $\delta$  e  $\epsilon$  numeri positivi infinitesimi la cui esistenza (implicita nella definizione di limite) garantisce la continuità della funzione  $f$  in  $P$  anche in accordo alla definizione *canonica* data sopra.

Tornando ai logaritmi, prendendo i logaritmi di entrambi i membri della (A.10)

$$\ln \lim_{x \rightarrow x_P} f(x) = \ln f(x_P)$$

D'altra parte, essendo pure il logaritmo una funzione continua,  $\ln f(x)$  è continua, così come si suppone sia  $f(x)$ , per cui

$$\lim_{x \rightarrow x_P} \ln f(x) = \ln f(x_P)$$

da cui, confrontando le due precedenti espressioni, segue:

$$\lim_{x \rightarrow x_P} \ln f(x) = \ln \lim_{x \rightarrow x_P} f(x)$$

che è appunto il teorema dell'uguaglianza del limite del logaritmo al logaritmo del limite.

Vediamo adesso la **derivata della funzione inversa**. Sia  $y = f(x)$ , da cui  $x = f^{-1}(y)$ ; si ha:

$$\frac{df(x)}{dx} = \frac{dy}{dx} = \frac{1}{\frac{dx}{dy} \Big|_{y=f(x)}} = \frac{1}{\frac{df^{-1}(y)}{dy} \Big|_{y=f(x)}} \quad (\text{A.11})$$

In definitiva: la derivata della funzione  $y = f(x)$  è il reciproco della derivata della funzione inversa  $x = f^{-1}(y)$ . Vediamo una applicazione di questa regola al caso della funzione esponenziale  $y = e^x$ : l'inversa di tale funzione è la funzione logaritmo, per cui  $x = \ln(y)$ , e quindi:

$$\frac{de^x}{dx} = \frac{1}{\frac{d \ln(y)}{dy} \Big|_{y=e^x}} = \frac{1}{\frac{1}{y} \Big|_{y=e^x}} = y = e^x \quad (\text{A.12})$$

Come ulteriore esempio di utilizzo della (A.11), consideriamo la funzione  $y = x^{1/2}$ , la cui derivata è:

$$\frac{dx^{1/2}}{dx} = \frac{1}{\frac{dy^2}{dy} \Big|_{y=x^{1/2}}} = \frac{1}{2y} = \frac{1}{2} x^{-1/2}$$

### A.1.2 Funzioni in più variabili: una proprietà dei differenziali

Richiamando la (A.4), sia  $z$  una funzione di due variabili  $x$  ed  $y$ , *invertibile* in  $y(z, x)$ . Possiamo esprimere il differenziale totale di  $z$  come:

$$dz = \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy \quad (\text{A.13})$$

D'altra parte, vale anche:

$$dy = \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z dx + \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x dz \quad (\text{A.14})$$

Sostituendo  $dy$  [dalla (A.14)] nella (A.13) e raccogliendo i termini in  $dz$  e  $dx$ , abbiamo:

$$\left[ 1 - \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \right] dz = \left[ \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y + \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \right] dx \quad (\text{A.15})$$

Per la proprietà di derivata della funzione inversa, il membro di sinistra della (A.15) è nullo, infatti:

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = \frac{1}{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x}$$

e dunque deve essere nullo anche il membro di destra, da cui:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \quad (\text{A.16})$$

Come esempio, se le tre variabili  $x$ ,  $y$  e  $z$  sono  $T$ ,  $V$  e  $P$ , dalla (A.16) abbiamo:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = K\alpha \quad (\text{A.17})$$

essendo  $K = -V(\partial P/\partial V)_T$  il *bulk modulus* (o *incompressibilità*) e  $\alpha = 1/V(\partial V/\partial T)_P$  il coefficiente di espansione termica di un materiale. Noti quindi il bulk modulus e l'espansione termica del materiale, dal loro prodotto è possibile calcolare la dipendenza della pressione del medesimo dalla temperatura, a volume costante [si veda la (1.45)].

## A.2 Integrazione

Si trattano qui solo alcune tecniche elementari di integrazione, che siano funzionali alla trattazione termodinamica di cui ai capitoli precedenti.

### A.2.1 Integrali indefiniti

L'operazione di integrazione è, di fatto, *l'operazione inversa della derivazione*. Dicesi *primitiva* di una funzione  $f$  quella funzione  $F(x)$  tale che:

$$f(x) = \frac{dF(x)}{dx}$$

Per esempio, la funzione  $F(x) = x^2/2$  è una primitiva della funzione  $f(x) = x$ , infatti derivando  $F$  rispetto a  $x$  si ottiene proprio  $x$  che è uguale a  $f(x)$ . Si noti che anche  $F(x) = x^2/2 + c$ , dove  $c$  è una costante, è una primitiva di  $f(x)$  (perché la derivazione rispetto a  $x$  di una costante vale 0). In definitiva, la funzione primitiva di una data  $f(x)$  è conoscibile a meno di una costante additiva ( $c$ ). La notazione usata per *risolvere* rispetto a  $F(x)$  è:

$$F(x) = \int f(x) dx$$

Gli integrali più elementari sono quelli per i quali sia immediatamente riconoscibile la primitiva, avendo in mente le derivate delle funzioni più semplici. Per esempio, se  $f(x) = 1$  (di fatto, una costante) vale evidentemente:

$$F(x) = \int f(x) dx \equiv \int dx = x + c$$

infatti, derivando  $F(x) = x + c$ , rispetto a  $x$ , si ottiene 1.

Nello stesso modo si verifichi che:

$$\int x \, dx = \frac{x^2}{2} + c; \quad \int x^n \, dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + c; \quad \int e^x \, dx = e^x + c$$

$$\int \frac{1}{x} \, dx = \ln x + c; \quad \int \frac{1}{x+a} \, dx = \ln(x+a) + c$$

### Integrazione per sostituzione

Alcuni integrali possono essere facilmente ricondotti agli integrali elementari con la tecnica *per sostituzione*:

$$\int \frac{1}{ax+b} \, dx = \frac{1}{a} \int \frac{1}{y} \, dy = \frac{1}{a} \ln y + c = \frac{1}{a} \ln(ax+b) + c \quad \text{avendo posto:}$$

$$ax+b=y \quad \rightarrow \quad x = \frac{y}{a} - b \quad \rightarrow \quad dx = \frac{1}{a} \, dy$$

Analogamente, si integri per sostituzione la funzione  $e^{ax}$ :

$$\int e^{ax} \, dx = \frac{1}{a} \int e^y \, dy = \frac{1}{a} e^y = \frac{1}{a} e^{ax}$$

$$ax=y \quad \rightarrow \quad x = y/a \quad \rightarrow \quad dx = 1/a \, dy$$

### Integrazioni di funzioni fratte

Sia da eseguire l'integrale della funzione  $f(x) = 1/(x^2 - 1)$ ; allo scopo, si cerchino due costanti  $a$  e  $b$  tali che:

$$\frac{1}{x^2-1} = \frac{1}{(x-1)(x+1)} = \frac{a}{x-1} + \frac{b}{x+1} = \frac{a(x+1) + b(x-1)}{(x-1)(x+1)} =$$

$$= \frac{x(a+b) + a-b}{x^2-1} \quad \text{da cui:}$$

$$a+b=0$$

$$a-b=1 \quad \rightarrow \quad a=-b; -2b=1 \quad \rightarrow \quad a=1/2; b=-1/2$$

$$\text{quindi: } \frac{1}{x^2-1} = \frac{1}{2} \frac{1}{x-1} - \frac{1}{2} \frac{1}{x+1} \quad \text{e perci\u00f2:}$$

$$\int \frac{1}{x^2-1} \, dx = \frac{1}{2} \int \frac{1}{x-1} \, dx - \frac{1}{2} \int \frac{1}{x+1} \, dx = \frac{1}{2} \ln(x-1) - \frac{1}{2} \ln(x+1) + c$$

Nello stesso modo, si dimostri che:

$$\int \frac{x}{x^2 - 1} dx = \frac{1}{2} \ln(x^2 - 1) + c$$

### Integrazione per parti

La tecnica sfrutta la proprietà del differenziale del prodotto di due funzioni:

$$d(f \cdot g) = g df + f dg$$

che può essere riscritto nella forma

$$f dg = d(f \cdot g) - g df$$

da cui, integrando

$$\int f dg = \int d(f \cdot g) - \int g df = f \cdot g - \int g df$$

dove si è tenuto conto del fatto che l'integrale del differenziale  $d(f \cdot g)$  vale  $f \cdot g$ , essendo l'integrale l'operazione inversa del differenziale; si consideri infatti l'integrale del differenziale di una qualunque funzione  $h(x)$ ; sapendo che  $dh(x) = h'(x) dx$ , si ha:

$$\int dh(x) = \int h'(x) dx = h(x)$$

dal momento che  $h(x)$  è la primitiva di  $h'(x)$ . La tecnica è utile quando non si sappia calcolare l'integrale di  $f dg$ , mentre si sappia come risolvere  $g df$ . Come esempio importante di applicazione, calcoliamo l'integrale della funzione logaritmo:

$$\int \ln x dx = x \ln x - \int x \frac{1}{x} dx = x \ln x - \int dx = x \ln x - x + c$$

avendo posto:

$$f(x) = \ln x \rightarrow df = \frac{1}{x} dx$$

$$g(x) = x \rightarrow dg = 1$$

### A.2.2 Integrali definiti

Data una funzione  $f(x)$ , l'area  $S$  sottesa da questa entro due estremi  $a$  e  $b$  è calcolabile in modo approssimato suddividendo l'intervallo  $b - a$  in  $N$  intervallini  $\Delta x_i$  ( $i = 1, \dots, N$ ) e ponendo:

$$S \approx \sum_{i=1}^N f(x_i) \Delta x_i$$

dove  $f(x_i)$  è il valore medio della funzione *all'interno* di ogni intervallo  $\Delta x_i$ . Al crescere di  $N$ , e quindi al diminuire dell'ampiezza degli intervalli, la sommatoria su scritta approssima sempre meglio il valore dell'area  $S$  e, al limite di  $N$  tendente a infinito (con l'ampiezza  $\Delta x_i = \Delta x$  per

tutti gli intervalli), la sommatoria fornisce esattamente  $S$ . Si definisce *integrale definito* della funzione  $f$ , tra gli estremi  $a$  e  $b$ , appunto:

$$S = \int_a^b f(x) dx = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \sum_i^{\infty} f(x_i) \Delta x$$

Il *teorema fondamentale del calcolo integrale* afferma che:

$$\int_a^b f(x) dx = F(x) \Big|_a^b = F(b) - F(a)$$

essendo  $F(x)$  la funzione primitiva della  $f$ , per cui  $f(x) = dF(x)/dx$ , che viene valutata negli estremi di integrazione.

*Dimostrazione* (seguendo l'approccio fisico)

Sia  $P$  un punto che si muove lungo una retta seguendo una legge del tipo  $s(t)$ , essendo  $s$  lo spazio percorso nel tempo  $t$ , a partire da un istante  $t_0 = 0$ , con  $s(t_0) = 0$ . Lo spazio percorso al tempo  $t_1$  sarà evidentemente  $s(t_1)$ . Ad ogni istante, la velocità  $v(t)$  di  $P$  sarà data dalla derivata di  $s$  rispetto a  $t$ :  $v(t) = ds(t)/dt$ . Potremmo calcolare lo spazio percorso al tempo  $t_1$ , dividendo l'intervallo  $t_1 - t_0$  in  $N$  intervallini  $\Delta t$  e, considerato che lo spazio  $\Delta s(t_i)$  percorso da  $P$  in un  $\Delta t$  è pari a  $v(t_i)\Delta t$ , abbiamo:

$$s(t_1) = s(t_1) - s(t_0) = \sum_{i=1}^N \Delta s(t_i) \approx \sum_{i=1}^N v(t_i) \Delta t$$

Passando al limite per  $\Delta t$  tendente a zero, per definizione di integrale definito, si ha:

$$s(t_1) - s(t_0) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \sum_i v(t_i) \Delta t \equiv \int_{t_0}^{t_1} v(t) dt$$

D'altra parte,  $s(t)$  è proprio la funzione primitiva di  $v(t)$ , per cui:

$$\int_{t_0}^{t_1} v(t) dt = s(t) \Big|_{t_0}^{t_1}$$

con  $v(t) = ds(t)/dt$ , il che è esattamente ciò che afferma il teorema fondamentale del calcolo integrale.

### A.2.3 Equazione di stato di un solido (*Murnaghan*)

A differenza di un gas (ideale) dove il bulk modulus è uguale alla pressione del gas (risultato ricavato a partire dall'equazione di stato dei gas ideali), in un solido si parte solitamente da un'espressione data per il bulk modulus e da quella si ricava l'equazione di stato  $P(V)$ .

Una definizione comune per il bulk modulus  $K$  è:

$$K = K_0 + K'P$$

dove  $K_0$  è il bulk modulus a pressione 0, e  $K'$  una costante adimensionale che rappresenta la derivata di  $K$  rispetto a  $P$ , e descrive l'aumento dell'incompressibilità con la pressione. Per

un gas ideale  $K_0 = 0$  e  $K' = 1$  (infatti  $K = P$ ). Per un solido, l'ordine di grandezza di  $K_0$  è 100 GPa (con grande variabilità tra una sostanza e l'altra), e  $K'$  è intorno a 4.

Abbiamo allora la relazione (a temperatura costante)

$$-V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = K_0 + K'P$$

dalla quale ci poniamo il problema di estrarre l'equazione di stato, ovvero la funzione  $P(V)$ .

$$\frac{dP}{K_0 + K'P} = -\frac{dV}{V} \rightarrow \int_0^P \frac{dP'}{K_0 + K'P'} = -\int_{V_0}^V \frac{dV'}{V'}$$

dove  $V_0$  è il volume a pressione 0. Per risolvere l'integrale di sinistra, operiamo la sostituzione

$$Q = K_0 + K'P'; \quad P' = \frac{1}{K'}(Q - K_0); \quad dP' = \frac{1}{K'}dQ$$

ponendo attenzione anche ai limiti di integrazione ( $P$  e 0) che devono essere cambiati consistentemente con il cambiamento di variabile da  $P'$  a  $Q$ :

$$\begin{cases} P' = 0 \rightarrow Q = K_0 \\ P' = P \rightarrow Q = K_0 + K'P \end{cases}$$

Ne deriva:

$$\int_0^P \frac{dP'}{K_0 + K'P'} = \frac{1}{K'} \int_{K_0}^{K_0 + K'P} \frac{1}{Q} dQ = \frac{1}{K'} \ln Q \Big|_{K_0}^{K_0 + K'P} = \frac{1}{K'} \ln \frac{K_0 + K'P}{K_0}$$

da cui:

$$\frac{1}{K'} \ln \frac{K_0 + K'P}{K_0} = -\ln \frac{V}{V_0} \rightarrow P(V) = \frac{K_0}{K'} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{k'} - 1 \right] \quad (\text{A.18})$$

L'ultima è l'**equazione di Murnaghan**, utile per calcolare il lavoro compressione su un solido attraverso l'integrale dal volume  $V_0$  a un volume  $V$

$$L = -\int_{V_0}^V P(V) dV$$

e quindi la variazione della sua energia interna  $U$  a seguito della compressione. Alternativamente, la variazione di energia libera  $G$  del solido, nella compressione dalla pressione 0 alla pressione  $P$  (a  $T$  costante), si può calcolare dalla

$$dG = V(P) dP$$

[si veda la (1.29) per  $dT = 0$ ] invertendo la Murnaghan in  $V(P)$ :

$$V(P) = V_0 \left( \frac{K'P}{K_0} + 1 \right)^{-1/K'}$$

e quindi

$$G(P) = G_0 + V_0 \int_0^P \left( \frac{K'P'}{K_0} + 1 \right)^{-1/K'} dP'$$

essendo  $G_0$  l'energia libera a pressione 0.

### A.2.4 Forme Jacobiane

Siano due funzioni  $f(x, y)$  e  $g(x, y)$ . Definiamo lo *Jacobiano* delle due funzioni come il determinante

$$\frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} (\partial f / \partial x)_y & (\partial f / \partial y)_x \\ (\partial g / \partial x)_y & (\partial g / \partial y)_x \end{vmatrix} \quad (\text{A.19})$$

Notiamo che se *identifichiamo*  $g$  con  $y$ , risulta:

$$\frac{\partial(f, y)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} (\partial f / \partial x)_y & (\partial f / \partial y)_x \\ (\partial y / \partial x)_y & (\partial y / \partial y)_x \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} (\partial f / \partial x)_y & (\partial f / \partial y)_x \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \quad (\text{A.20})$$

Siano ora  $u$  e  $v$  due nuove variabili attraverso le quali esprimere  $x$  e  $y$ :  $x = x(u, v)$ ;  $y = y(u, v)$ . Attraverso queste possiamo ovviamente anche esprimere qualunque funzione di  $x$  e  $y$

$$f(x, y) = f[x(u, v), y(u, v)] = f(u, v)$$

Il differenziale di  $f(x, y)$  è evidentemente

$$df = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy \quad (\text{A.21})$$

Ponendo

$$\begin{cases} dx = \left( \frac{\partial x}{\partial u} \right)_v du + \left( \frac{\partial x}{\partial v} \right)_u dv \\ dy = \left( \frac{\partial y}{\partial u} \right)_v du + \left( \frac{\partial y}{\partial v} \right)_u dv \end{cases} \quad (\text{A.22})$$

e sostituendo le (A.22) nella (A.21), si ottiene:

$$df = \left[ \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \left( \frac{\partial x}{\partial u} \right)_v + \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \left( \frac{\partial y}{\partial u} \right)_v \right] du + \left[ \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \left( \frac{\partial x}{\partial v} \right)_u + \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \left( \frac{\partial y}{\partial v} \right)_u \right] dv \quad (\text{A.23})$$

che confrontata con il differenziale di  $f(u, v)$  conduce a

$$\begin{cases} \left( \frac{\partial f}{\partial u} \right)_v = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \left( \frac{\partial x}{\partial u} \right)_v + \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \left( \frac{\partial y}{\partial u} \right)_v \\ \left( \frac{\partial f}{\partial v} \right)_u = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \left( \frac{\partial x}{\partial v} \right)_u + \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \left( \frac{\partial y}{\partial v} \right)_u \end{cases} \quad (\text{A.24})$$

Analogo risultato si ottiene evidentemente per una funzione  $g(x, y) = g(u, v)$ , per la quale:

$$\begin{cases} \left( \frac{\partial g}{\partial u} \right)_v = \left( \frac{\partial g}{\partial x} \right)_y \left( \frac{\partial x}{\partial u} \right)_v + \left( \frac{\partial g}{\partial y} \right)_x \left( \frac{\partial y}{\partial u} \right)_v \\ \left( \frac{\partial g}{\partial v} \right)_u = \left( \frac{\partial g}{\partial x} \right)_y \left( \frac{\partial x}{\partial v} \right)_u + \left( \frac{\partial g}{\partial y} \right)_x \left( \frac{\partial y}{\partial v} \right)_u \end{cases} \quad (\text{A.25})$$

Dalla definizione di Jacobiano, dalle (A.24) e (A.25), e dalla proprietà per cui il determinante del prodotto di due matrici è uguale al prodotto dei determinanti delle due matrici, si verifica allora facilmente che:

$$\frac{\partial(f, g)}{\partial(u, v)} = \frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} \cdot \frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} \quad (\text{A.26})$$

Dalla (A.26) deriva immediatamente che

$$\frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(f, g)}{\partial(u, v)} \Big/ \frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} \quad (\text{A.27})$$

Poste le identità  $f = u$ ,  $g = v$ , abbiamo:

$$\frac{\partial(f, g)}{\partial(u, v)} \equiv \frac{\partial(f, g)}{\partial(f, g)} = \begin{vmatrix} (\partial f / \partial f)_g & (\partial f / \partial g)_f \\ (\partial g / \partial f)_g & (\partial g / \partial g)_f \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = 1$$

da cui, usando la (A.27):

$$\frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} = 1 \Big/ \frac{\partial(x, y)}{\partial(f, g)} \quad (\text{A.28})$$

### A.2.5 Applicazioni delle forme Jacobiane

Usiamo il formalismo sviluppato nella sezione precedente per calcolare alcune derivate di interesse termodinamico. Per esempio, si voglia elaborare la derivata della pressione in funzione del volume, ad entropia costante [proporzionale alla (in)compressibilità adiabatica  $K_S$ ]; usando la (A.29):

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial(P, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(P, S)}{\partial(V, T)} \cdot \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(P, S)}{\partial(V, T)} \Big/ \frac{\partial(V, S)}{\partial(V, T)} \quad (\text{A.29})$$

D'altra parte

$$\frac{\partial(P, S)}{\partial(V, T)} = \begin{vmatrix} (\partial P/\partial V)_T & (\partial P/\partial T)_V \\ (\partial S/\partial V)_T & (\partial S/\partial T)_V \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (\text{A.30})$$

Ma:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{1}{V}K_T$$

dove  $K_T$  è il bulk modulus a temperatura costante. A  $V$  costante

$$dS = \delta Q/T = C_V dT/T \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$$

Ricordiamo la (A.17), per cui

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = K_T \alpha$$

essendo  $\alpha$  l'espansione termica. Inoltre,

$$\frac{\partial(V, S)}{\partial(V, T)} = \begin{vmatrix} (\partial V/\partial V)_T & (\partial V/\partial T)_V \\ (\partial S/\partial V)_T & (\partial S/\partial T)_V \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ (\partial S/\partial V)_T & C_V/T \end{vmatrix} = \frac{C_V}{T}$$

Per calcolare  $(\partial S/\partial V)_T$  usiamo la definizione di  $F(V, T)$ :

$$F = U - TS \rightarrow dF = dU - TdS - SdT = TdS - PdV - TdS - SdT \rightarrow dF = -SdT - PdV$$

da cui, vedendo  $F$  come funzione di  $V$  e  $T$  e sviluppandone il differenziale generale, ne deriva che

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V; \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

Perciò:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V\right]_T = -\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T\right]_V = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = K_T \alpha$$

Sostituendo i vari fattori nelle (A.29) e (A.30), otteniamo infine:

$$K_S = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = -V \left[ -\frac{1}{V} K_T \cdot \frac{C_V}{T} - K_T \alpha \cdot K_T \alpha \right] \cdot \frac{T}{C_V} = K_T \left( 1 + \frac{V T K_T \alpha^2}{C_V} \right) \quad (\text{A.31})$$

Per cui, nota la (in)compressibilità isoterma ( $K_T$ ), l'espansione termica e il calore specifico a volume costante, è possibile calcolare  $K_S$ .

### A.2.6 Compressibilità di un gas ideale e velocità del suono

Il bulk modulus isoterma ( $K_T$ ) di una sostanza è definito come

$$K_T = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (\text{A.32})$$

Per calcolarlo abbiamo bisogno dell'equazione di stato che lega la pressione ( $P$ ) al volume ( $V$ ) della sostanza e alla temperatura ( $T$ ). Nel caso dei gas ideali, tale equazione è notoriamente  $PV = RT$  (riferita a 1 mole di gas) da cui abbiamo:

$$P(V, T) = \frac{RT}{V}$$

che, derivata rispetto a  $V$ , a  $T$  costante, porta a:

$$K_T = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -V \cdot \left( -\frac{RT}{V^2} \right) = \frac{RT}{V} = \frac{PV}{V} = P \quad (\text{A.33})$$

Quindi il bulk modulus isoterma del gas ideale è pari alla sua pressione. Analogamente, il coefficiente di espansione termica ( $\alpha$ ) per il gas ideale si calcola dalla sua definizione:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \cdot \frac{R}{P} = \frac{R}{RT} = \frac{1}{T} \quad (\text{A.34})$$

Il calore specifico a volume costante ( $C_V$ ) di un gas ideale *biatomico*, come  $N_2$  o  $O_2$ , vale  $5/2 R$ :  $3/2 R$  è il contributo al  $C_V$  dato dai tre gradi di libertà traslazionali; un altro contributo, pari a  $2/2 R = R$ , proviene dai due gradi di libertà rotazionali della molecola lineare. Abbiamo così tutti i fattori necessari per calcolarci il bulk modulus adiabatico ( $K_S$ ) del gas ideale biatomico, utilizzando l'equazione (A.31):

$$K_S = P \left( 1 + \frac{2}{5R} V T P \frac{1}{T^2} \right) = P \left( 1 + \frac{2}{5R} \frac{PV}{T} \right) = P \left( 1 + \frac{2}{5R} \frac{RT}{T} \right) = \frac{7}{5} P \quad (\text{A.35})$$

La velocità del suono (velocità di un'onda acustica) nel gas ideale biatomico è data dall'equazione

$$v = \sqrt{\frac{K_S}{\rho}} = \sqrt{\frac{7}{5}} \cdot \sqrt{\frac{P}{\rho}} \quad (\text{A.36})$$

dove  $\rho$  è la densità (data dalla massa molare  $m$  divisa per volume molare  $V$ ); sostituendo  $\rho = m/V$  nella (A.36) (e usando l'equazione di stato dei gas) abbiamo:

$$v = \sqrt{\frac{7}{5}} \cdot \sqrt{\frac{PV}{m}} = \sqrt{\frac{7}{5}} \cdot \sqrt{\frac{RT}{m}} \quad (\text{A.37})$$

La velocità del suono nell'aria, misurata a 273.15 K, vale 331 m/sec. Invertendo la (A.37) in modo da ottenere la massa molare *media* dell'aria in funzione di  $v$ , otteniamo:

$$m = \frac{7RT}{5v^2} = \frac{7 \cdot 8.3145 \cdot 273.15}{5 \cdot 331^2} = 0.029021 \text{ Kg} = 29.021 \text{ g}$$

Ipotizzando che l'aria sia costituita da soli  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$ , la frazione relativa ( $a$ ) dei due gas, si determina facilmente dalla

$$m = a m_{\text{N}_2} + (1 - a)m_{\text{O}_2} \rightarrow 29.021 = a \cdot 28 + (1 - a) \cdot 32 \rightarrow a = 0.7448$$

essendo  $m_{\text{N}_2}$  e  $m_{\text{O}_2}$  le masse molari di azoto e ossigeno (28 e 32 g rispettivamente). Azoto e ossigeno sono dunque stimati essere rispettivamente presenti per il 74.5% e il 25.5% in peso. Le percentuali in volume (coincidenti con le percentuali in moli, ottenibili direttamente dalle percentuali in peso dei due gas) valgono rispettivamente 77% e 23% (calcolare per esercizio).

Il risultato non è molto distante da quello effettivamente misurato in atmosfera ( $\text{N}_2$  78%,  $\text{O}_2$  21% in volume). Nella stima attraverso la velocità del suono si è in effetti trascurata la presenza di Ar (circa 1%) e di altri gas presenti in basse concentrazioni ( $\text{CO}_2$ , acqua, metano...). Inoltre si è usato un *modello* (quello del gas ideale) che descrive solo in prima approssimazione il comportamento di un gas reale. Ferme restando tutte le limitazioni, comunque la stima ottenuta mostra una accuratezza decisamente alta.