

Nelle lezioni precedenti abbiamo imparato a calcolare l'*entropia* e la *variazione di entalpia* di un sistema, a seguito di una variazione di temperatura. Queste due grandezze possono essere usate, tra le altre cose per calcolare l'energia libera di Gibbs  $G$  a una data temperatura:

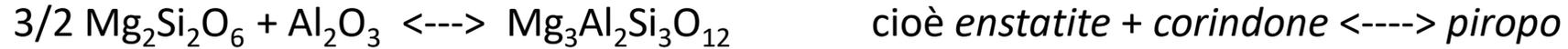
$$G = H - TS$$

Abbiamo visto che  $G$  è una funzione che ha lo stesso contenuto informativo dell'energia interna  $U$  del sistema ma che, a differenza di  $U$  (che dipende direttamente da  $S$  e da  $V$ ), dipende da  $T$  e da  $P$  che sono le *variabili di controllo* più usuali e utili nelle Scienze della Terra.

***Ma perché siamo così interessati a poter calcolare  $G$ ?***

Domanda lecita... che avrà una risposta *solo* dopo che avremmo discusso il *secondo principio* della termodinamica. Qui anticipiamo però il fatto che ***lo stato di equilibrio di un dato sistema, in determinate condizioni di temperatura e pressione, è quello che presenta la più bassa energia libera di Gibbs.***

Per esempio, il piropo è un granato con formula cristallografica  $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ ; potremmo immaginare che sia prodotto dalla reazione



Ma in quali condizioni  $P/T$  sarà stabile il piropo piuttosto che l'insieme di enstatite e corindone?

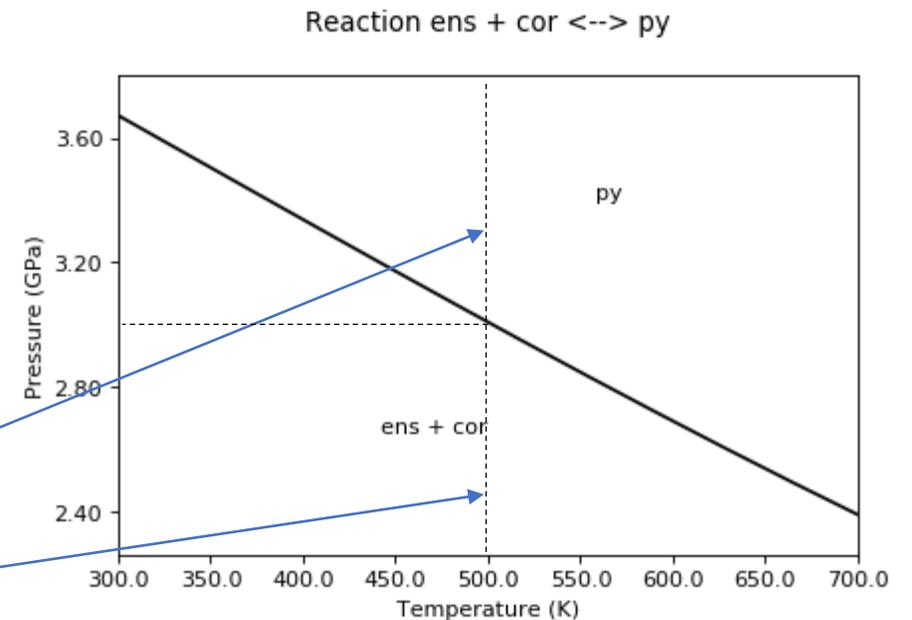
La risposta la trovate per esempio in grafici come quello a destra, che vi fa vedere che a pressione moderatamente bassa la reazione *non* avviene, e ci si ritrova con l'insieme enstatite (*ens*) e corindone (*cor*), mentre a pressioni più alte è stabile il piropo (*py*). All'aumentare della temperatura, la pressione a cui avviene la reazione si abbassa.

Ora, un grafico come quello riportato è calcolato in base all'energia di Gibbs  $G_{py}$  del piropo *confrontata* con  $3/2G_{ens} + G_{cor}$

Per esempio, a  $T=500K$ ,

se  $P < 3.0 \text{ GPa}$ ,  $G_{py} > 3/2 G_{ens} + G_{cor}$ ;

se  $P > 3.0 \text{ GPa}$ ,  $G_{py} < 3/2 G_{ens} + G_{cor}$



In questa lezione/esercitazione vediamo qualche dettaglio *pratico* su come calcolare la dipendenza dalla temperatura dell'energia  $G$  a pressione fissata (1 atm). Nelle lezioni precedenti abbiamo già visto che per fare questo abbiamo bisogno del calore specifico a pressione costante  $C_p$  e della sua dipendenza dalla temperatura.

Ci manca però ancora un parametro importante:  $H_0$  che è *l'energia di formazione nello stato standard* ( $T=298.15$ ,  $P=1$  atm). A differenza dell'entropia, per cui sappiamo calcolare il valore  $S_0$  alle condizioni standard integrando la funzione  $C_p(T)/T$  da 0 a 298K, per l'entalpia il discorso non è così immediato perché appunto dobbiamo considerare l'energia associata alla *reazione* che porta alla formazione della sostanza *a partire dai suoi elementi nello stato standard*. Nel caso del piropo:



dove i pedici (s) e (g) indicano lo stato, *solido* o *gassoso* a cui le diverse sostanze si trovano nelle condizioni  $P/T$  standard. L'entalpia  $\Delta H$  associata a una reazione è **la differenza tra l'energia dei prodotti** (piropo, nel caso specifico) **e quella dei reagenti** (Mg, Al, Si, O nelle debite proporzioni).

**Per convenzione, le entalpie degli elementi nello stato standard sono zero, e quindi l'energia  $H_0$  del piropo non sarà altro che l'energia  $\Delta H$  di quella reazione di formazione.**

Questo dato,  $H_0$ , viene da misure calorimetriche dirette (quando possibile, per i composti più semplici, di solito *ossidi*), oppure viene derivato per via *indiretta*.

Per esempio, se *conosciamo* l'energia di formazione di MgO (periclasio, *per*), SiO<sub>2</sub> (quarzo, *qz*) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (corindone, *cor*), potremmo misurare l'entalpia  $\Delta H_r$  della reazione



che vale  $\Delta H_r = H_0(\text{py}) - [3H_0(\text{per}) + 3H_0(\text{qz}) + H_0(\text{cor})]$

e quindi:  $H_0(\text{py}) = \Delta H_r + [3H_0(\text{per}) + 3H_0(\text{qz}) + H_0(\text{cor})]$

*Naturalmente non è sempre tutto sempre così semplice e lineare...* per esempio, la reazione di cui sopra *non avviene* in condizioni standard, quindi non potete misurare nessun  $\Delta H_r$ . E nemmeno, per motivi *cinetici*, il piropo si decompone spontaneamente in quella miscela di ossidi (in tal caso misurereste  $-\Delta H_r$ , che servirebbe ottimamente allo scopo, cambiandogli il segno): la termodinamica gli *imporrebbe* di farlo, ma la temperatura è troppo bassa perché la reazione possa avvenire con una velocità *apprezzabilmente diversa da zero* (altrimenti non avremmo piropi nelle vetrine dei collezionisti di minerali, e nemmeno nelle *sezioni sottili* dei campioni di roccia del Dora-Maira!)

Possiamo però fare avvenire la reazione a temperature (e pressioni) più alte, per poi *riconduci* alle condizioni standard conoscendo i calori specifici e le equazioni di stato di tutte le specie minerali coinvolte.

Comunque, *vinte* tutte le difficoltà , un valore di  $H_0$  per il piropo lo abbiamo...

$$H_0(py) = -6281969.6 \text{ J/mole}$$

Questi dati di entalpia di formazione nello stato standard sono ormai noti per quasi tutte le specie minerali conosciute e importanti nei sistemi petrologici (per adesso limitiamoci a considerare i cosiddetti *end-member*: per le soluzioni solide ci possono essere delle complicazioni che considereremo più avanti).

I dati termodinamici vengono inseriti in opportuni database e utilizzati in programmi che altro non fanno che calcolare le energie libere di Gibbs delle varie specie al fine di determinare quali fasi e paragenesi mineralogiche siano stabili in determinate condizioni di temperatura e pressione, *specificata una composizione chimica globale del sistema* (ma su questo punto torneremo ampiamente in seguito).

Veniamo adesso all'intento di questa *esercitazione*: calcolare  $G$  del piropo al variare della temperatura, alla pressione costante di 1 atm. La strategia di calcolo non è unica; per esempio potremmo sfruttare la relazione:

$$G = H - TS \rightarrow dG = dH - TdS - SdT = \overbrace{dU + PdV + VdP}^{H = U + PV} - TdS - SdT = \overbrace{TdS - PdV + PdV + VdP}^{\text{primo principio}} - TdS - SdT$$

differenziale del prodotto  $-TS$



Rifate questi passaggi a mano, per capirli e impraticchirvi; non limitatevi a *guardarli* sulle slide...

$$dG = VdP - SdT = -SdT$$

a  $P$  costante ( $dP=0$ )

$$\int_{G_0}^{G(T)} dG = - \int_{298.15}^T S(T) dT \rightarrow G(T) = G_0 - \int_{298.15}^T S(T) dT = \overbrace{H_0 - 298.15 * S_0}^{G_0} - \int_{298.15}^T S(T) dT$$

con la funzione  $S(T)$  calcolata dal  $C_p(T)$  in base all'integrale  $S(T) = \int_0^T \frac{C_p(T)}{T} dT$

Questo metodo implica il calcolo della funzione  $S(T)$  tramite l'ultimo integrale sul  $C_p/T$ , di cui alla slide precedente, che deve ulteriormente essere integrata per ottenere infine  $G(T)$ . Si tratta di fatto di fare un *integrale doppio*.

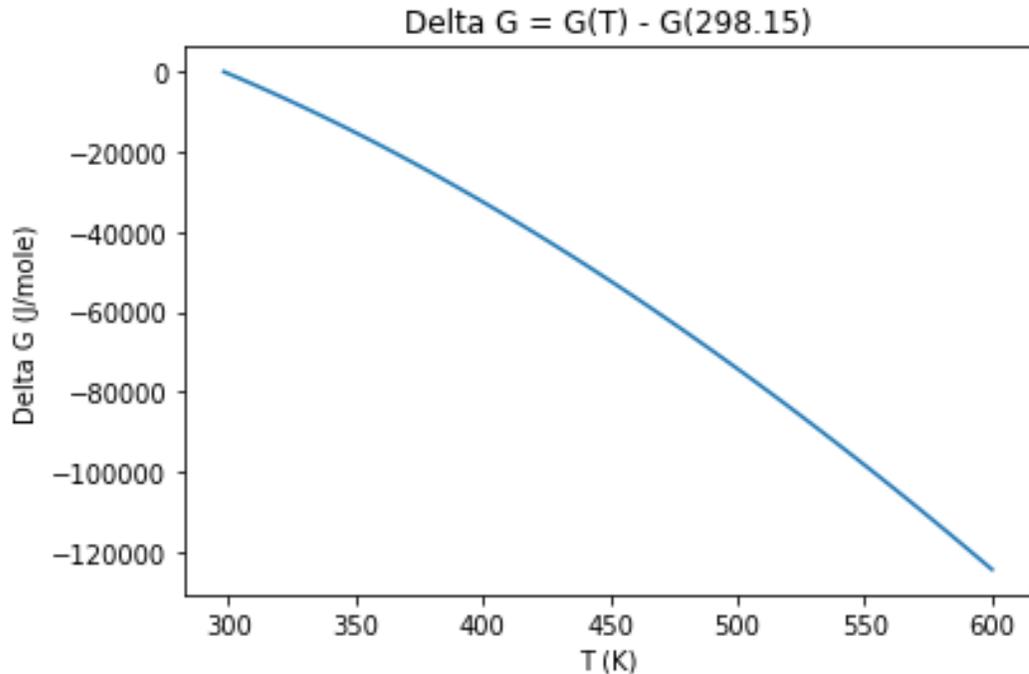
Un secondo metodo, che è quello che utilizzeremo qui, non implica il calcolo di un integrale doppio, ma di fare due integrali distinti, uno per valutare  $H(T)$ , l'altro per valutare  $S(T)$  e quindi calcolare  $G(T)$  dalla sua definizione:

$$H(T) = H_0 + \int_{298.15}^T C_P(T) dT, \quad S(T) = S_0 + \int_{298.15}^T \frac{C_P(T)}{T} dT \rightarrow G(T) = G_0 + H(T) - TS(T)$$

Il programma Python (che si invita a esaminare) per il calcolo dell'energia libera del piropo, in funzione della temperatura è [gibbs.py](#). L'uso del programma è illustrato nel *Jupyter notebook* predisposto [qui](#); per chi non avesse scaricato e installato [Anaconda](#) e l'ambiente Jupyter, esiste l'immagine [html](#) del notebook che però, ovviamente, non è interattiva e non consente la reale esecuzione del programma.

Se non si ricorda la procedura per l'utilizzo dei notebook, si ritorni alle slide del file *termodinamica\_5*, dove questa è spiegata (compreso l'uso del server remoto binder per l'utilizzo dei notebook senza aver installato Jupyter sul proprio PC o tablet).

Il risultato del programma gibbs.py è illustrato nella figura sottostante. Si tratta del  $\Delta G = G(T) - G_0$  del piropo, tra le temperature di 298.15 K e 600 K (dato in J/mole).



Come si vede, l'andamento è negativo:  $G(T)$  decresce con la temperatura. Del resto:

$$dG = -SdT$$

essendo  $S$  una quantità **sempre positiva** ad ogni temperatura. Se  $S$  fosse *costante* con la temperatura avremmo semplicemente

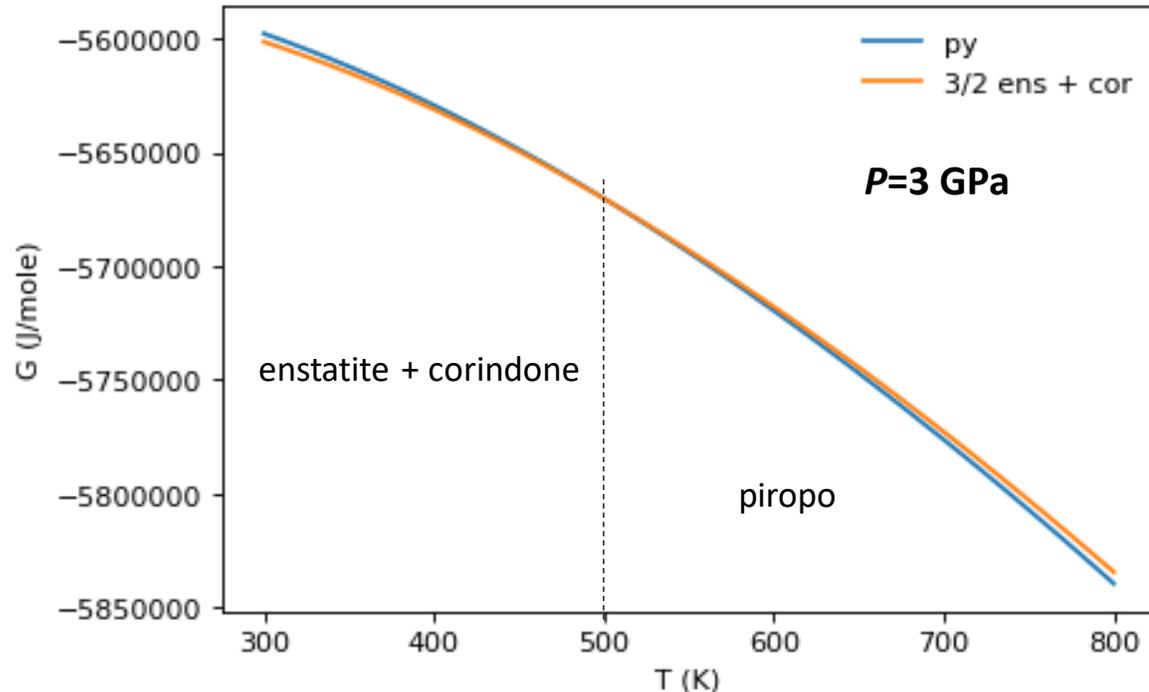
$$G(T) = G_0 - S(T - 298.15)$$

che è l'equazione di una *retta* con coefficiente angolare  $-S$  (*negativo*). La curvatura che osserviamo in  $G(T)$  è dovuta al fatto che  $S$  varia (*aumenta*) con  $T$ .

**L'energia libera di Gibbs diminuisce sempre con la temperatura:** la diminuzione è più marcata per le sostanze a *entropia maggiore*. Tendenzialmente, dunque, le sostanze a entropia maggiore sono più stabili ad alta temperatura ( $G$  basso) rispetto a quelle a entropia più bassa ( $G$  più alto).

In basso è riportato il risultato di un calcolo di  $G(T)$  fatto a una **pressione costante di 3 GPa**.

La curva in **azzurro** si riferisce al **piropo**; la curva in **arancio** è l'energia libera corrispondente a **3/2 enstatite + corindone**



Sotto i 500 K, l'energia libera della miscela **ens+cor** è più bassa di quella di **py**: quindi, a 3GPa, fino a  $T=500$  K il piropo non è stabile rispetto a enstatite+corindone.

Sopra i 500 K, la situazione si inverte e si forma il piropo.

Notate la *piccola* differenza tra le due curve rapportata ai cambiamenti dell'energia libera con  $T$ : ciò implica che errori anche *modesti* nelle misure del calore specifico, e/o nelle determinazioni di  $H_0$  e  $S_0$  (e quindi  $G_0$ ) possono avere un grosso impatto sulle posizioni relative delle due curve, e quindi sulla stima della temperatura a cui si ha il passaggio da enstatite + corindone a piropo.