

Nelle lezioni precedenti abbiamo discusso del secondo principio della termodinamica.

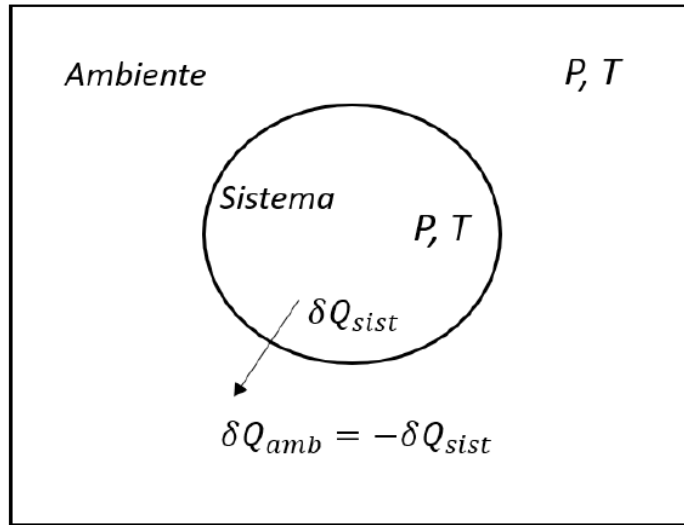
Ci siamo riferiti ai sistemi isolati per i quali l'energia interna totale U è una costante, e siamo arrivati a formulare un principio di massimo per l'entropia.

Abbiamo anche visto che le grandezze naturali e fondamentali attraverso le quali descrivere un sistema isolato sono l'entropia e il volume: in effetti esprimiamo U come funzione di S e V .

I sistemi di nostro interesse (quelli in Scienze della Terra), *non sono in generale isolati*, ma possono scambiare calore e lavoro con un ambiente esterno; scambiano in generale anche materia, ma questa è una variabile che considereremo più avanti. Passiamo quindi dall'analisi dei sistemi *isolati*, all'analisi di quelli *chiusi* (non scambiano materia, ma scambiano calore e lavoro).

Le ***variabili naturali*** (cioè le variabili di *controllo*) che assegniamo sono questa volta la ***temperatura*** e la ***pressione***. In effetti queste sono le variabili utilizzate nell'analisi dei processi geologici o, più specificamente, petrologici e geochimici.

L'argomento è trattato esaurientemente nel capitolo 2 delle dispense; si veda in particolare la sezione 2.1.



In sintesi, si considera un sistema e il suo ambiente. Nel complesso, l'insieme dei due (**sistema + ambiente**) è **isolato**. Il *sistema* è invece *chiuso* (ma non isolato) rispetto all'*ambiente*.

All'insieme complessivo, che è *isolato*, possiamo applicare il *principio di massimo dell'entropia* per una qualunque trasformazione spontanea che avvenga al suo interno (entro il sistema):

$$dS = dS_{sist} + dS_{amb} > 0$$

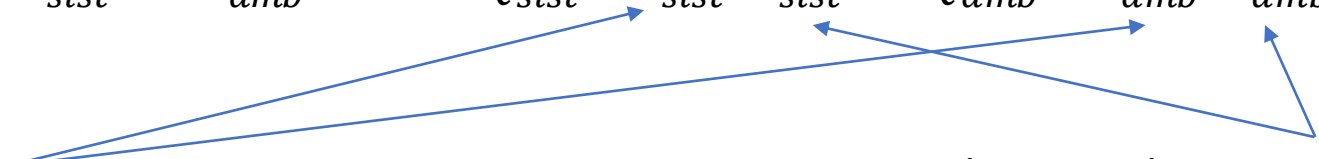
Questa trasformazione spontanea (irreversibile), per esempio una reazione chimica o un passaggio di fase, che avviene nel sistema determina in generale un flusso di calore verso (o da) l'ambiente, e di lavoro (il sistema si può espandere o contrarre, variando il suo volume).

Ammettiamo che il trasferimento di energia (appunto nelle forme di calore e lavoro) all'ambiente avvengano in modo reversibile, in modo che si possa esprimere $dS_{amb} = \delta Q_{amb}/T_{amb}$.

Abbiamo perciò:

$$dS = dS_{sist} + dS_{amb} = dS_{sist} + \frac{\delta Q_{amb}}{T_{amb}} > 0$$

D'altra parte, dal primo principio abbiamo:

$$dU = dU_{sist} + dU_{amb} = 0 = \delta Q_{sist} - P_{sist}dV_{sist} + \delta Q_{amb} - P_{amb}dV_{amb}$$


Se adesso imponiamo che le pressioni di sistema e ambiente siano identiche:

$$P_{sist} = P_{amb}$$

e

consideriamo che per una variazione di volume del sistema, quella dell'ambiente è uguale e opposta:

$$dV_{sist} = -dV_{amb}$$

ne possiamo concludere che:

$$dU = 0 = \delta Q_{sist} - \cancel{P_{sist}dV_{sist}} + \delta Q_{amb} + \cancel{P_{sist}dV_{sist}} \rightarrow \delta Q_{amb} = -\delta Q_{sist}$$

Dalle due relazioni:

$$\left\{ \begin{array}{l} dS = dS_{sist} + dS_{amb} = dS_{sist} + \frac{\delta Q_{amb}}{T_{amb}} > 0 \\ \delta Q_{amb} = -\delta Q_{sist} \end{array} \right. \leftarrow$$

dal secondo principio applicato all'insieme sistema + ambiente, *isolato*

dal primo principio applicato allo stesso insieme



$$dS_{sist} - \frac{\delta Q_{sist}}{T_{amb}} > 0$$

In questa derivazione abbiamo già imposto l'uguaglianza della pressione del sistema a quella dell'ambiente. Questo è il requisito necessario per avere uno scambio di energia, in forma di lavoro, che sia *reversibile* (la *pressione agente sul sistema deve essere uguale alla pressione del sistema* durante la variazione di volume).

Imponiamo adesso anche l'uguaglianza tra la temperatura del sistema e quella dell'ambiente (affinché sia reversibile anche il passaggio di calore):

$$dS_{sist} - \frac{\delta Q_{sist}}{T_{amb}} = dS_{sist} - \frac{\delta Q_{sist}}{T_{sist}} > 0$$

Tutte le grandezze che compaiono nell'ultima relazione si riferiscono al sistema, per cui togliamo l'etichetta *sist* e otteniamo:

$$dS - \frac{\delta Q}{T} > 0 \rightarrow TdS - \delta Q > 0$$

Abbiamo detto che la pressione del sistema (uguale a quella dell'ambiente esterno) è costante. Nelle prime lezioni di termodinamica avevamo definito l'entalpia H (funzione di S e P) come: $H=U+PV$. Avevamo visto che il *flusso di calore a pressione costante* (proprio quello che compare nella relazione scritta in alto) è pari alla *variazione di entalpia del sistema*, infatti:

$$dP = 0 \text{ se } P \text{ è costante}$$

$$dH = dU + VdP + PdV = TdS - PdV + VdP + PdV = TdS + VdP = TdS = (\delta Q)_P$$


$$\text{da: } dS = \delta Q/T$$

In definitiva: $dS - \frac{dH}{T} > 0 \rightarrow TdS - dH > 0 \rightarrow dH - TdS < 0$

Consideriamo adesso il fatto che le variabili di controllo del sistema sono P e T (e non S e V): attraverso le *trasformate di Legendre* ci eravamo costruiti una funzione che aveva *lo stesso contenuto informativo di $U(S, V)$* ma che dipendeva da P e T . Questa era la funzione $G(T, P)$ detta energia libera di Gibbs:

$$G = H - TS$$

Nel caso nostro (trasformazione a P e T costanti): $dG = dH - TdS - SdT = dH - TdS$

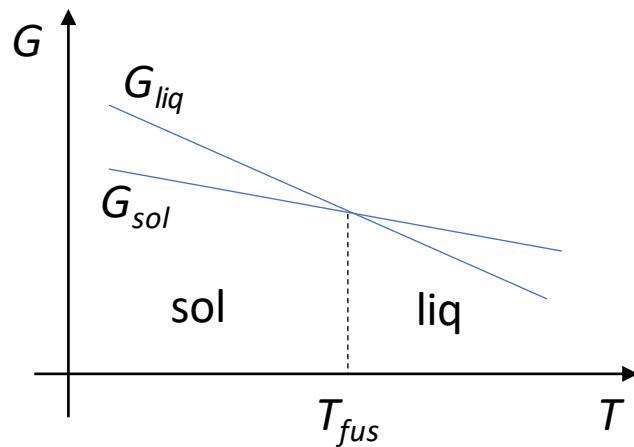

 $dT = 0$

Ne possiamo dunque concludere che la condizione: $dH - TdS < 0$ equivale a $dG < 0$

In un sistema *chiuso*, avente P e T come variabili di controllo, il *secondo principio* assume la forma di *principio di minimo dell'energia libera di Gibbs*: $dG < 0$.

In altri termini: un sistema chiuso, a P e T fissate, è all'equilibrio se la sua energia libera di Gibbs è *minima*. Nel caso il sistema non si trovi all'equilibrio, avvengono delle trasformazioni *spontanee* al suo interno che vanno nella direzione di un abbassamento di G .

Nelle prime lezioni di questo modulo abbiamo già usato estesamente questo principio nel determinare la stabilità relativa di fasi minerali in determinate condizioni temperatura e pressione: fissate P e T , è stabile quella fase (o quell'insieme di fasi) che ha la più bassa energia libera tra tutte le fasi possibili data la composizione chimica complessiva. Adesso conosciamo il *perché* di quel principio: non è nient'altro che il *secondo principio*, quello di *massimo dell'entropia per un sistema isolato*, riformulato per un *sistema chiuso*, controllato da P e T .



Avevamo anche considerato l'esempio di una transizione solido/liquido: l'entropia del liquido è maggiore di quella del solido di identica composizione (il liquido è una fase *disordinata* rispetto al solido), quindi la curva $G_{liq} = H_{liq} - TS_{liq}$ scende più rapidamente, all'aumentare di T , della corrispondente del solido. Esiste allora una temperatura (di fusione, T_{fus}), per la quale $G_{liq} = G_{sol}$ (le due fasi sono all'equilibrio e *coesistono*) al di sotto della quale è stabile il solido ($G_{sol} < G_{liq}$), mentre al di sopra è stabile il liquido ($G_{liq} < G_{sol}$).

Per un sistema all'equilibrio come quello solido/liquido, possiamo chiederci se e come varia la temperatura di fusione al variare della pressione: dall'equazione $G_{sol}(P, T) = G_{liq}(P, T)$ vogliamo derivare una relazione che legghi P a T :

$$G_{sol} = G_{liq}$$



$$dG_{sol} + G_{sol} = dG_{liq} + G_{liq}$$

a seguito di una variazione di P o T , G_{sol} e G_{liq} variano a loro volta, ma imponiamo che cambino delle stesse quantità in modo da mantenere l'uguaglianza delle energie libere delle due fasi, cosicché queste rimangano in equilibrio.

$$G_{sol} = G_{liq}$$



$$dG_{sol} = dG_{liq} \rightarrow V_{sol}dP - S_{sol}dT = V_{liq}dP - S_{liq}dT \rightarrow (V_{liq} - V_{sol})dP = (S_{liq} - S_{sol})dT$$

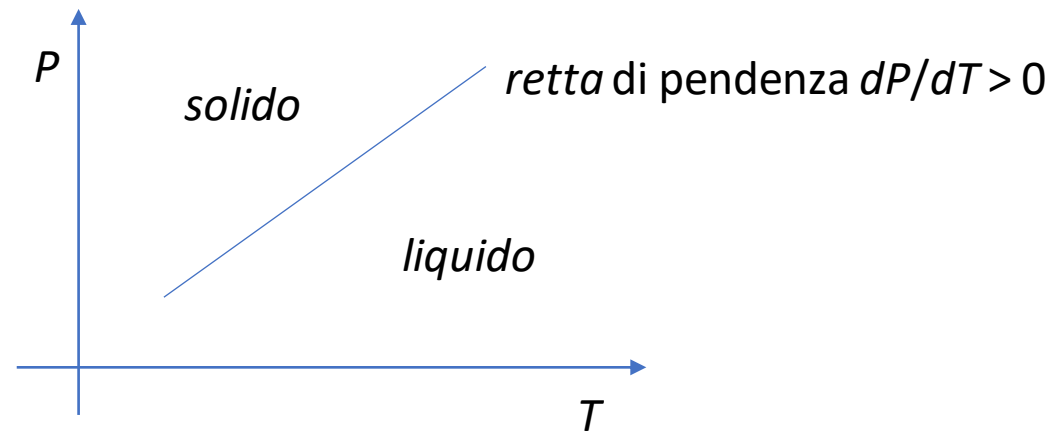


$$\begin{cases} \Delta S = S_{liq} - S_{sol} \\ \Delta V = V_{liq} - V_{sol} \end{cases} \rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

Poiché $dS = \delta Q/T$ e, a P costante $\delta Q = dH$, allora $\Delta S = \Delta H/T$ dove ΔH è la variazione di entalpia passando dal solido al liquido: si tratta di una quantità *positiva* corrispondente al cosiddetto *calore latente di fusione* (è l'energia necessaria per *fondere* il sistema). In definitiva:

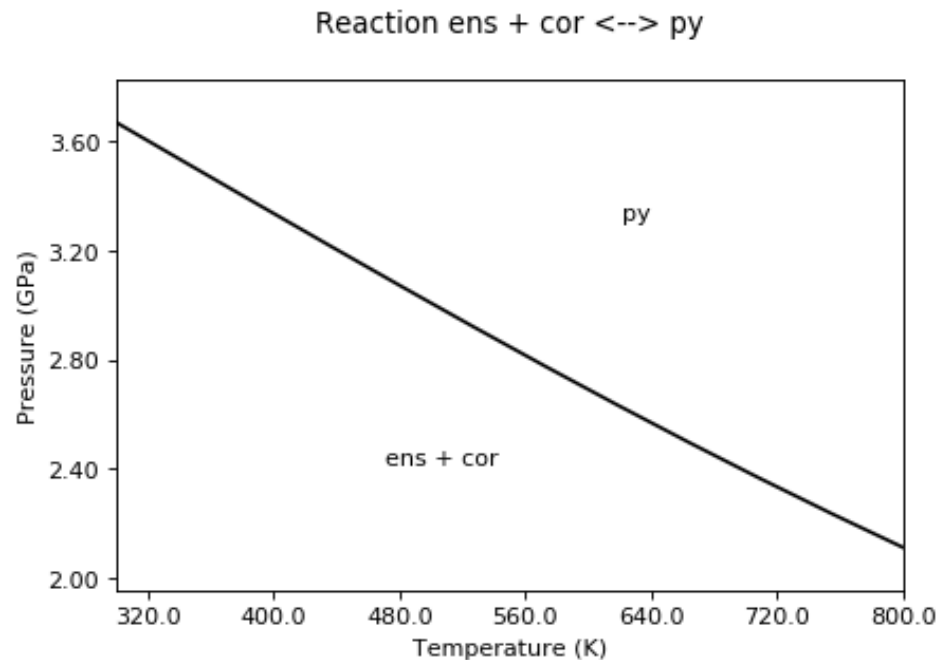
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

equazione di Clausius-Clapeyron: nel passaggio solido/liquido, oltre a $\Delta H > 0$, solitamente anche ΔV è positivo (il volume *molare* di un liquido è maggiore di quello del solido; la sua densità è inferiore); in tal caso dP/dT è maggiore di zero: la temperatura di fusione aumenta all'aumentare della pressione:



Un'eccezione notevole è la transizione ghiaccio/acqua: il ghiaccio ha una densità inferiore a quella del liquido, ΔV è negativo, e quindi $dP/dT < 0$. La temperatura di fusione allora diminuisce all'aumentare della pressione.

La *pendenza di Clapeyron* (appunto il dP/dT) è rilevante in qualsiasi transizione di fase o reazione chimica (in particolare quelle che ci interessano in campo geochimico o petrologico). Avevamo già considerato la reazione di formazione del piropo a partire da enstatite e periclasio: qui la pendenza di Clapeyron è negativa (vale in media circa -30 bar/K).



T (K)	P (GPa)	DH (J/mol)	DV (J/bar)	Slope (bar/K)
300.0	3.67	5306.978	-0.527	-33.55
345.5	3.52	6143.424	-0.532	-33.42
390.9	3.37	6992.298	-0.537	-33.29
436.4	3.22	7822.830	-0.543	-33.04
481.8	3.07	8617.037	-0.548	-32.63
527.3	2.92	9364.177	-0.554	-32.08
572.7	2.78	10057.822	-0.559	-31.40
618.2	2.63	10694.217	-0.565	-30.62
663.6	2.50	11271.319	-0.571	-29.76
709.1	2.36	11788.199	-0.576	-28.84
754.5	2.24	12244.674	-0.582	-27.87
800.0	2.11	12641.060	-0.588	-26.87

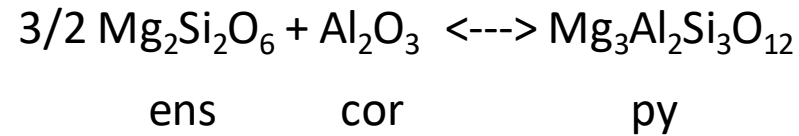
ΔH di reazione

ΔV tra prodotto (py) e reagenti (ens + cor)

Conoscere la pendenza di Clapeyron è importante perché ci permette di prevedere come si sposti la pressione di equilibrio al variare della temperatura, o viceversa. Se per esempio sappiamo quale sia la pressione a cui una data roccia si è equilibrata, la presenza o l'assenza di una certa fase minerale (come *py*) in luogo di un'altra o di insiemi di altre (come *ens+cor*) ci dà informazioni anche sugli intervalli di temperatura implicati.

Si noti che l'entalpia (ΔH) della reazione $ens+cor \leftrightarrow py$ è *positiva*: si tratta di una **reazione endotermica** (assorbe energia dall'ambiente). Al contrario, le reazioni associate a un ΔH negativo si dicono esotermiche e rilasciano energia nell'ambiente.

Il ΔV della reazione è invece negativo: il volume molare del piropo è inferiore alla somma dei volumi molari di enstatite e corindone, *pesati* per i coefficienti stechiometrici della reazione:



$$\Delta V = V_{py} - (1.5 V_{ens} + V_{cor})$$

La pendenza di Clapeyron è quindi *negativa*

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} < 0$$

↙ *positivo*
↘ *negativo*

Quindi la pressione a cui si verifica la reazione diminuisce all'aumentare della temperatura.

Abbiamo notato che la reazione di formazione del piropo a partire da enstatite e corindone è endotermica ($\Delta H > 0$) e quindi *assorbe* energia dall'ambiente; ciò generalmente implica un passaggio di calore dall'ambiente esterno al sistema di reazione, calore che viene *immagazzinato* nella fase *piropo* che ha entalpia più alta di quella dei reagenti. A volte si dice che l'energia, in tal caso il calore, si è trasformata in *forma chimica*.

Se una certa quantità di energia (*calore*) si è trasformata in *forma chimica* è logico presupporre che l'intero sistema si *raffreddi*.

Si possono fare delle previsioni su queste variazioni di temperatura causate da reazioni endotermiche o esotermiche, ipotizzando che il sistema non possa cedere calore all'esterno o riceverlo dall'esterno. In tal caso il sistema non è comunque isolato, perché può scambiare energia con l'ambiente sotto forma di lavoro (possiamo dire che il sistema sia *termicamente isolato*). Una trasformazione realizzata in condizioni di $\delta Q = 0$ si dice ***adiabatica***.

L'ipotesi adiabatica per descrivere le evoluzioni di un sistema è usata frequentemente nella modellistica termodinamica in Scienze della Terra; per esempio, nel descrivere uno *slab oceanico* che va in subduzione, si considera la sua *progressiva compressione* dovuta al *carico litostatico* che sopporta e che aumenta via via che lo slab scende più in profondità nel mantello terrestre; solitamente si ammette che il calore generato durante questa fase di compressione non venga rapidamente ceduto all'ambiente (mantello) circostante, perché la conducibilità termica delle rocce è bassa e la cessione di calore è quindi più lenta della sua generazione all'interno dello slab medesimo. Reazioni che eventualmente avvengono nello slab, dovute alla variazione delle condizioni termobariche, contribuiscono ulteriormente alla variazione del contenuto energetico dello stesso slab.

Nelle prime lezioni avevamo già considerato le trasformazioni (espansioni e compressioni) adiabatiche di un gas ideale; avevamo anche ottenuto una relazione che lega pressione e temperatura in condizioni adiabatiche:

$$PV^\gamma = \text{cost}$$

dove γ è il rapporto C_P/C_V (rapporto dei calori specifici a pressione e volume costante). Avevamo usato questa relazione per predire l'aumento di temperatura del gas dovuta a una compressione adiabatica.

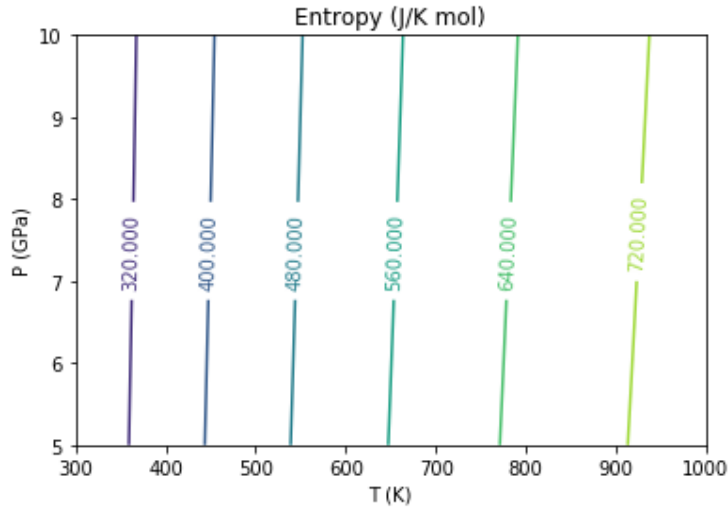
È possibile fare un calcolo simile anche per i solidi?

Si può, ma il tipo di calcoli è più complicato. Il calcolo non può essere *analitico* (non si arriva a una formula come quella ricavata per i gas ideali). La strategia che si segue consiste nel considerare che in una trasformazione adiabatica, poiché $\delta Q = 0$, anche $dS = \delta Q/T = 0$. ***Le trasformazioni adiabatiche sono dunque isoentropiche*** (purché lente: reversibili).

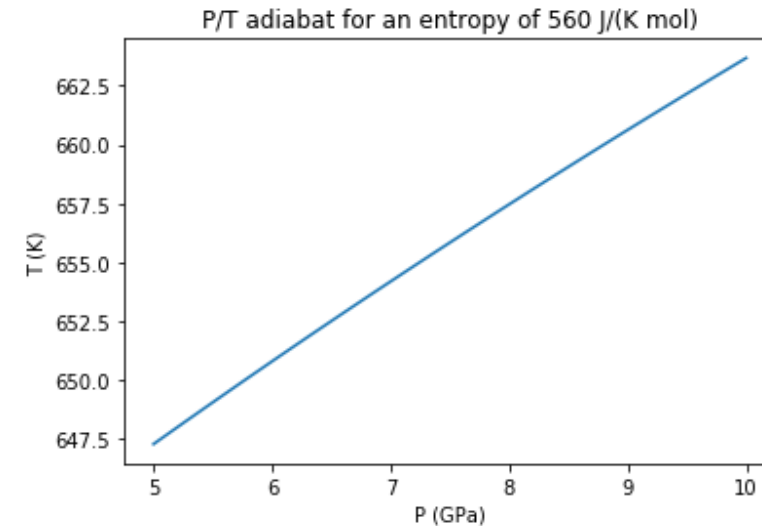
Poiché in ogni condizione di *pressione* e *temperatura* sappiamo calcolare l'*entropia* di un sistema, per seguire l'evoluzione adiabatica di un sistema nello spazio P/T sarà sufficiente seguire le *traiettorie a entropia costante*.

Si ricordi che l'entropia come funzione di P e T si può calcolare dall'energia libera G (derivata di G rispetto a T , a P costante):

$$dG = VdP - SdT = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT \rightarrow S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P ; V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$$




A sinistra è considerato il caso del piropo, per temperature comprese tra 300 e 1000K, e pressioni tra 5 e 10 GPa. Il grafico riporta le curve a entropia costante; ciascuna delle curve corrispondente a un dato valore di entropia definisce una traiettoria P/T adiabatica. Se ne isoliamo una specifica, per esempio quella a un'entropia di 560 J/K mole, abbiamo la traiettoria rappresentata sotto:



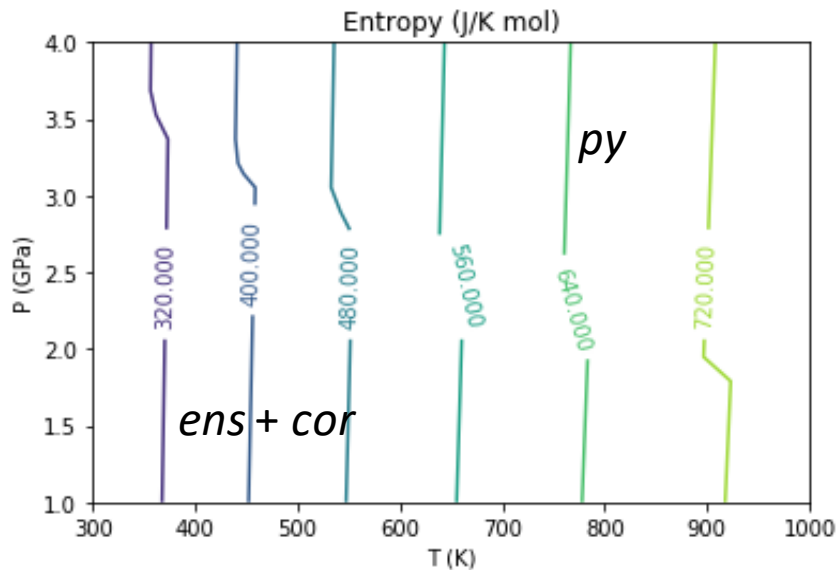
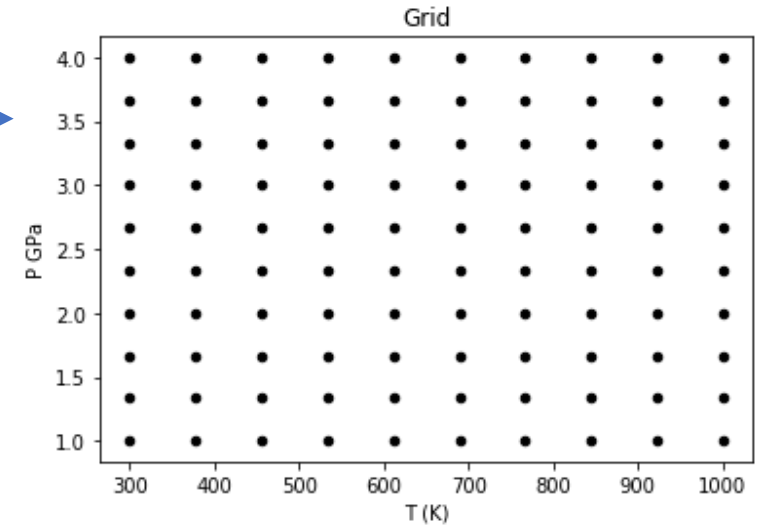
P (GPa)	T (K)	Vol (J/bar)
5.00	647.3	11.088
5.53	649.2	11.057
6.05	651.0	11.026
6.58	652.8	10.996
7.11	654.5	10.966
7.63	656.3	10.937
8.16	658.0	10.908
8.68	659.6	10.879
9.21	661.3	10.851
9.74	662.9	10.823

Vediamo che nella compressione adiabatica, a partire da 5 GPa (e 647 K) fino a 10 GPa, il sistema si riscalda fino a 663 K ($\Delta T \approx 16$ K). Nella tabella a destra si riporta anche il volume molare (in J/bar).

Se andiamo a pressioni più basse, sappiamo che il *piropo* diventa *instabile* rispetto all'insieme *enstatite + corindone*.

Si predispone dunque una *griglia di punti* nello spazio P/T .  Per ciascuno di questi punti:

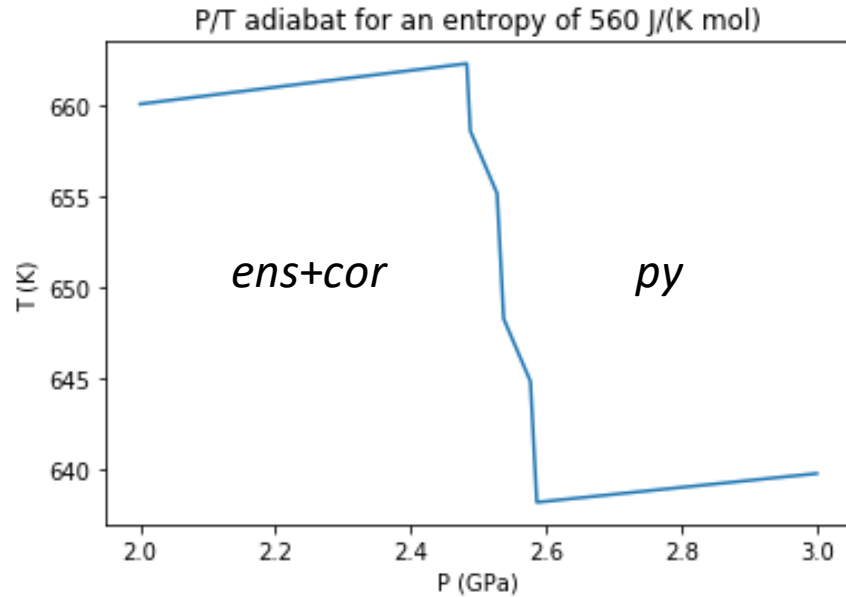
- ci si calcola l'energia libera del *piropo* e dell'insieme *ens+cor*; la fase (o l'insieme di fasi) stabile a ciascuna coppia di valori P/T è quella con la più bassa energia libera;
- si associa al punto l'entropia della fase stabile



Si cercano e si tracciano poi le curve a entropia costante, ottenendo la figura a sinistra.

Si noti l'andamento *discontinuo* delle curve a entropia costante: la discontinuità è legata alla reazione di formazione del *piropo*. Notate che la pressione a cui osservate la discontinuità si abbassa con l'aumentare della temperatura (perché? Tornate alla slide 10...)

Isoliamo la curva a entropia 560 J/K mole, e esploriamo la regione P/T dove si presenta la discontinuità:



P (GPa)	T (K)	Vol (J/bar)	
2.00	660.1	11.864	} <i>ens + cor</i>
2.10	660.6	11.854	
2.21	661.1	11.845	
2.31	661.5	11.835	
2.41	662.0	11.825	
2.48	662.3	11.819	
2.52	656.1	11.814	} <i>py</i>
2.54	648.3	11.810	
2.58	641.4	11.236	
2.66	638.4	11.231	
2.76	638.8	11.224	
2.86	639.2	11.218	
2.97	639.6	11.211	

L'andamento *segmentato* della curva è dovuto alla risoluzione (non troppo alta) della griglia.

Si noti la netta diminuzione di temperatura (di circa 20 K) che si ha quando si raggiunga la pressione a cui si verifica la reazione (circa 2.5 GPa). Questo salto in T verso valori più bassi è dovuto appunto al fatto che la reazione di formazione del piropo è endotermica e assorbe energia. Si noti anche la netta diminuzione del volume molare alla pressione di transizione (è il ΔV di reazione).

Le *discontinuità* nelle temperature, nei volumi di cella (e quindi nelle densità), e anche delle proprietà elastiche, in corrispondenza di reazioni e transizioni di fase, si traducono in *discontinuità sismiche* visibili nelle misure in tomografia sismica che fanno i geofisici. L'*interpretazione* dei dati sismici (di fatto dei profili di velocità delle onde longitudinali e trasversali in funzione della profondità) viene condotta proprio in base alle modellizzazioni termodinamiche come quelle considerate qui. Da queste analisi arriva il contributo più importante alla comprensione della struttura e della dinamica dell'interno del Pianeta. In generale, il *geofisico* conosce la teoria e ha gli strumenti per misurare le velocità sismiche e identificare le discontinuità; il *geologo* che si occupa di modellistica (e conosce bene la termodinamica) *spiega perché esistano* quelle discontinuità, e usa i dati sismici forniti dal geofisico per capire quale sia la struttura del Pianeta al suo interno.

I calcoli di cui alle slide precedenti sono stati fatti usando il programma [gibbs_tp_adiabat.py](#) che trovate nella sezione di esercitazioni. Come di consueto, potete provare ad esaminare e far girare il programma entro l'ambiente Spyder. Un notebook che ne illustra l'utilizzo lo trovate [qui](#) (l'immagine html è [qui](#)).

Il programma e il notebook sono presenti anche su [GitHub](#); il notebook può essere fatto funzionare anche sulla piattaforma Binder, cliccando [qui](#) (in tal caso si utilizza l'ambiente Jupyter lab, in luogo di Jupyter notebook; Jupyter lab è un ambiente integrato che comprende molte funzionalità aggiuntive oltre ai notebooks).