

Prima di procedere oltre sui sistemi *aperti*, consideriamo ancora un punto: abbiamo discusso della stabilità relativa di fasi minerali, per cui la fase stabile in date condizioni di pressione e temperatura è quella che ha la più bassa energia libera di Gibbs.

Per esempio, a  $T$  ambiente, sotto i 3 GPa è stabile il quarzo, mentre sopra quella pressione è stabile la coesite; alla pressione di 3 GPa le due fasi sono in equilibrio perché hanno esattamente la stessa energia libera: possono coesistere così come coesistono acqua liquida e vapore esattamente alla temperatura di ebollizione alla data pressione.

Se portiamo l'acqua liquida all'ebollizione, arrivati alla temperatura di transizione (100°C a  $P$  atmosferica), comincia a formarsi il vapore, e la temperatura non sale più nonostante venga fornito calore, fino a che tutto il liquido non si sia consumato e sia stato trasformato in vapore. **Perché?**

... perché fino a che le due fasi *coesistono*, sono in equilibrio (se ad un certo punto smettessimo di fornire calore, rimarremmo con una situazione stabile di coesistenza di liquido e vapore, a patto di essere in grado di mantenere il sistema *termicamente isolato* in modo che la temperatura non diminuisca), e se sono in equilibrio devono avere la stessa energia libera; ciò implica che la temperatura non cambi altrimenti, a una  $T$  differente, la  $G$  del liquido sarebbe diversa da quella del vapore e il sistema non sarebbe più all'equilibrio! *Coesistenza* vuol dire *equilibrio* e quindi *uguaglianza delle energie libere*.

Abbiamo visto che cambiando la pressione abbiamo conseguentemente una variazione della temperatura di transizione; abbiamo anche derivato l'equazione di Clapeyron che si può usare per descrivere la curva di equilibrio tra due fasi.

La curva di equilibrio tra due fasi è detta **univariante**: un sistema di due fasi in equilibrio (o anche di più di due fasi come *piropo* e *enstatite + corindone*) ha un solo grado di libertà: per esempio, fissata la *pressione*, la *temperatura* di transizione tra quarzo e coesite è determinata di conseguenza. Abbiamo solo la *libertà di decidere una variabile* (la pressione), al che la temperatura segue di conseguenza affinché si mantenga l'equilibrio. *Una sola variabile, un solo grado di libertà: sistema univariante.*

Possiamo *formalizzare* facilmente queste considerazioni: all'equilibrio tra quarzo e coesite abbiamo

$$G_q(P, T) = G_{coe}(P, T)$$

Ora, al di là di qualunque significato chimico-fisico o termodinamico che l'equazione su scritta possa avere, dal *punto di vista puramente matematico*, quell'equazione si configura come una relazione tra  $P$  e  $T$ : ogni relazione tra variabili determina la possibilità di esprimerne una in funzione dell'altra:

$$G_q(P, T) = G_{coe}(P, T) \rightarrow T(P)$$

quindi  $T$  viene fatta dipendere da  $P$ : la relazione  $T(P)$  rappresenta proprio la curva di equilibrio tra le due fasi nello *spazio  $P/T$* .

Se abbiamo tre fasi in equilibrio, per esempio al punto triplo del sistema andalusite/cianite/sillimanite, abbiamo le relazioni:

$$\left. \begin{array}{l} G_{and}(P, T) = G_{sill}(P, T) \\ G_{and}(P, T) = G_{ky}(P, T) \\ G_{sill}(P, T) = G_{ky}(P, T) \end{array} \right\} \curvearrowright$$

Ma queste tre relazioni non sono tutte *indipendenti*: per esempio, dalle prime due si può scrivere la terza; la terza è dunque *conseguenza* delle altre due. In sostanza abbiamo *due relazioni indipendenti* che devono essere soddisfatte *simultaneamente*. Pensate a quello che avete studiato a matematica: qui avete un *sistema di due equazioni in due incognite* ( $P$  e  $T$ ) che calcolate, in modo *univoco*, risolvendolo. Quindi determinate una specifica coppia di valori  $P$  e  $T$  a cui le tre fasi coesistono: *nessun grado di libertà; sistema zero variante*.

Questo tipo di ragionamento (basato sulle relazioni che potete scrivere tra le variabili che descrivono un dato sistema) ci porterà alla **regola delle fasi di Gibbs** che avete già visto e usato a mineralogia e petrologia senza però conoscere il perché della sua stessa esistenza. La rivedremo in dettaglio quando estenderemo il discorso termodinamico anche ai sistemi di composizione variabile (*sistemi aperti*).

Andiamo oltre...

Fino ad oggi abbiamo (apparentemente) *ignorato* una variabile importante di ogni sistema termodinamico: la *quantità di materia*. In realtà non l'abbiamo del tutto ignorata... a molte delle nostre grandezze abbiamo dato unità di misura che presuppongono una quantità di materia *unitaria* espressa in vari modi (spesso la *mole*): l'entropia, per esempio è stata data in J/(K mole); l'energia libera  $G$  è data in J/mole. Anche il volume è di solito un *volume molare*, o un volume per unità di massa.

Queste grandezze che *dipendono* dalla *quantità di materia* si dicono **estensive**. Raddoppiando la quantità di materia di un dato sistema, il valore delle grandezze estensive raddoppia a propria volta: chiaramente, se una mole di una data sostanza occupa un volume  $V$ , 2 moli della stessa sostanza occupano un volume  $2V$ ... Lo stesso dicasi per l'energia interna  $U$ , l'entalpia  $H$ , l'entropia  $S$  e l'energia libera  $G$ : sono tutte grandezze *estensive*.

Le grandezze o le variabili che *non dipendono* dalla quantità di materia sono invece dette **intensive**: la temperatura è per esempio una variabile intensiva, così come lo è la pressione, o le grandezze *specifiche* (per esempio, il *calore specifico* è, di fatto, la *capacità termica* di un sistema riferita all'unità di massa).

Le grandezze estensive sono anche *additive*: il volume totale  $V$  di un sistema costituito da due sottosistemi di volumi  $V_1$  e  $V_2$  è  $V=V_1+V_2$ ; lo stesso dicasi per l'energia o l'entropia (ovviamente lo stesso non vale per le grandezze intensive come la temperatura). Abbiamo già fatto uso di questa proprietà di *additività*, per esempio quando, discutendo dei sistemi a  $P$  e  $T$  costante, abbiamo scritto l'equazione  $dS = dS_{sist} + dS_{amb}$  applicata all'insieme *sistema + ambiente* (non era una cosa scontata...).

Ora, abbiamo detto che  $G$  è *estensiva*: dipende dalla quantità di materia, che possiamo descrivere attraverso una nuova variabile  $n$  (numero di moli della data sostanza, per esempio).

Abbiamo sempre scritto  $G(T,P)$ :  $G$  dipende da  $P$  e  $T$ , ma adesso stiamo dicendo che  $G$  dipende anche da  $n$ :  $G(T,P,n)$ . Che ne è del differenziale di  $G$ ? Questa *dovrebbe* essere la prima domanda che vi viene in mente! Sappiamo scrivere il differenziale generale di una funzione di tre variabili, in modo molto simile al differenziale delle funzioni di due variabili: semplicemente compare *un termine in più...*


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

D'altra parte, se  $G(P,T,n)$  è l'energia libera di  $n$  moli di una sostanza, a  $P$  e  $T$  assegnate, possiamo definire l'energia libera per **una** mole di sostanza semplicemente dividendo  $G$  per  $n$ : chiamiamo **potenziale chimico** (simbolo  $\mu$ ) *l'energia libera per una mole di sostanza*:

$$\mu(P, T) = \frac{G(P, T, n)}{n} \rightarrow G(P, T, n) = n\mu(P, T)$$

**Attenzione:** nelle lezioni successive, quando considereremo sistemi a *più componenti*, distingueremo tra *potenziale chimico di un dato componente*, ed *energia libera molare* del sistema in cui si trova: non sono la stessa cosa se non nei sistemi a *un solo* componente.

Se adesso manteniamo  $P$  e  $T$  costanti e facciamo variare  $n$  di una quantità  $dn$ , abbiamo:

$$G = n\mu \rightarrow dG = \mu dn$$

(si noti che  $\mu$  – energia libera per mole – dipende solo da  $P$  e  $T$ , quindi rimane costante a  $P$  e  $T$  costanti). Questo vuol dire che (sempre a  $P$  e  $T$  costanti):

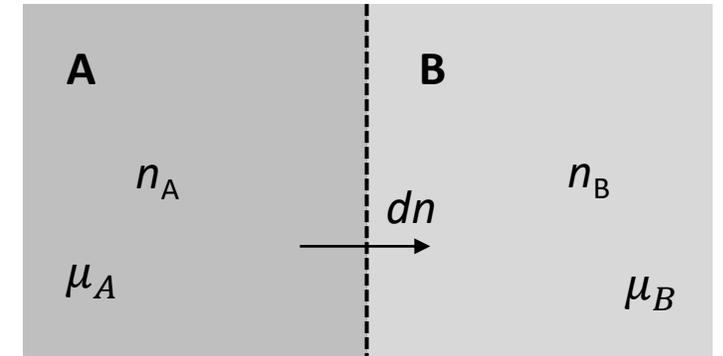
$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{P,T} dn = \mu dn \rightarrow \mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{P,T}$$

e, in generale, tenuto conto di quanto abbiamo già visto nelle lezioni precedenti:

$$**dG = VdP - SdT + \mu dn**$$

Stiamo passando dal considerare *sistemi chiusi*, che non possono scambiare materia ( $dn = 0$ ) a *sistemi aperti* che possono scambiarla, in aggiunta al calore e al lavoro.

Supponiamo di avere due sistemi A e B in contatto, separati da una parete *permeabile* che consenta lo scambio di materia; i due sistemi siano costituiti per esempio da una stessa sostanza. Siano presenti  $n_A$  moli in A e  $n_B$  moli (della stessa sostanza) in B, e supponiamo che il potenziale chimico della sostanza in A *non* sia uguale al potenziale chimico della stessa sostanza in B (per una qualunque ragione sulla quale adesso sorvoliamo):



$$G_A = n_A \mu_A; \quad G_B = n_B \mu_B$$

Sappiamo che per un qualunque **processo spontaneo** che avvenga nel sistema A+B (per esempio lo scambio spontaneo di materia da A e B) deve essere  $dG < 0$ , dove  $G = G_A + G_B$ , quindi:

$$G = G_A + G_B \rightarrow dG = dG_A + dG_B < 0 \rightarrow \mu_A dn_A + \mu_B dn_B < 0$$

D'altra parte, se  $n = n_A + n_B$  è costante,  $dn = 0 = dn_A + dn_B \rightarrow dn_B = -dn_A$

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B = \mu_A dn_A - \mu_B dn_A = (\mu_A - \mu_B) dn_A < 0$$

L'ultima equazione ci dice una cosa importante...

$$(\mu_A - \mu_B) dn_A < 0$$

... se  $\mu_A < \mu_B$ , allora  $\mu_A - \mu_B < 0$  e quindi, per un processo *spontaneo* di scambio di materia, deve essere  $dn_A > 0$  affinché la *disuguaglianza* sia soddisfatta.

Ma  $dn_A > 0$  vuol dire che della materia passa dal comparto B a quello A (appunto per *incrementare* le moli di A).

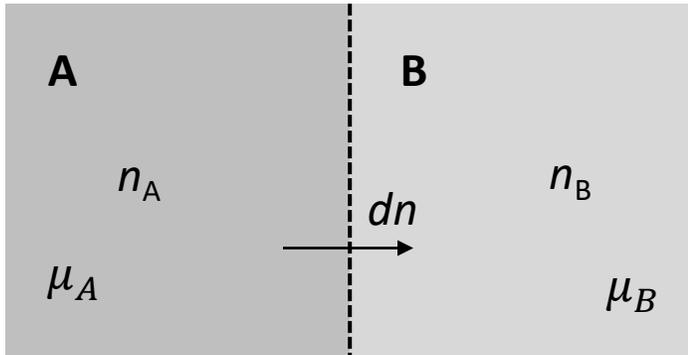
Nel caso opposto, se  $\mu_A > \mu_B$ , allora  $\mu_A - \mu_B > 0$  e, dalla stessa disuguaglianza scritta sopra, deriva che  $dn_A < 0$ , quindi una certa quantità di materia passa dal comparto A a quello B che ha potenziale chimico minore. Riassumendo:

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_A < \mu_B \rightarrow dn_A > 0 \\ \mu_A > \mu_B \rightarrow dn_A < 0 \end{array} \right.$$

da cui possiamo anche dedurre che

$$\mu_A = \mu_B \rightarrow dn_A = 0$$

Ciò che abbiamo appena visto è di *estrema* importanza; schematicamente:



*secondo principio* della termodinamica  
per sistemi *aperti* a  $T$  e  $P$  costante

$$dG = dG_A + dG_B < 0 \rightarrow (\mu_A - \mu_B)dn_A < 0$$

Usando una terminologia non ancora del tutto *appropriata*, possiamo rendere in modo verbale le formule riassunte a destra:

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_A < \mu_B \rightarrow dn_A > 0 \\ \mu_A > \mu_B \rightarrow dn_A < 0 \end{array} \right. \rightarrow \mu_A = \mu_B \rightarrow dn_A = 0$$

Il secondo principio della termodinamica applicato a sistemi *aperti*, a pressione e temperatura costante, ci dice che una data sostanza *migra* verso regioni dove ha il *potenziale chimico minore*.

L'equilibrio è raggiunto quando il potenziale chimico della sostanza è uguale in ogni regione; in tal caso  $dn = 0$  e quindi non si ha passaggio di materia.

La discussione che abbiamo fatto, condotta sulla base di un sistema per la verità un po' artificioso, in cui si immagina che una data sostanza possa distribuirsi tra due contenitori che abbiamo chiamato A e B, può essere applicata a sistemi più *reali* di nostro interesse.

Innanzitutto rivediamo la *nomenclatura*:

- ciò che abbiamo genericamente chiamato **sostanza** è quello che più propriamente, in termodinamica, viene chiamato **componente**;
- ciò che è il **contenitore** o il **comparto**, è quello che chiameremo **fase**.

È importante distinguere tra *fase* e *componente*; pensiamo al *quarzo* e alla *coesite*: qui il *componente* è la *silice*  $\text{SiO}_2$ ; *quarzo* e *coesite* sono invece due *fasi* il cui componente è appunto la silice. Il termine *silice* specifica la *chimica* del sistema, le fasi specificano invece lo *stato* in cui si trova il sistema.

Lo stesso dicasi per qualunque altra sostanza: *carbonato di calcio* ( $\text{CaCO}_3$ ) specifica la chimica di un sistema, mentre *calcite* e *aragonite* sono i nomi delle fasi in cui quel componente può venirsi a trovare.

Ancora, il termine *acqua* ( $\text{H}_2\text{O}$ ) rappresenta la chimica del sistema; le fasi dell'acqua sono  $\text{H}_2\text{O}_{(s)}$  (*ghiaccio*),  $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$  (*acqua liquida*),  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  (*vapore acqueo*).

Riflettete e distinguate sempre tra *fase* e *componente*. Confondere le due cose comporta necessariamente anche *confusione mentale* (almeno in campo geochimico, il che può essere controproducente ai fini dell'esame...).

Unico avvertimento da aggiungere a questo punto è che stiamo qui parlando di sistemi a *un solo componente*:  $\text{CaCO}_3$ , per esempio viene pensato come unico componente chimicamente *indivisibile*, ma se fossimo interessati a discutere di reazioni in cui il carbonato di calcio si *decompon*e per dare  $\text{CaO} + \text{CO}_2$ , lo penseremmo come un sistema a *due componenti*, appunto  $\text{CaO}$  e  $\text{CO}_2$  che possono dar luogo a fasi differenti: per esempio anidride carbonica + *lime* (ossido di calcio  $\text{CaO}$ ), calcite, aragonite... Ma lasciamo i sistemi multicomponente per la prossima lezione.

Anticipiamo solo il fatto che in generale, dal punto di vista termodinamico, una roccia è un sistema *polifasico* (le diverse fasi sono i minerali da cui è composta) e *multicomponente* (le sostanze chimiche che la compongono), che si è equilibrato in date condizioni di pressione e temperatura in modo da raggiungere lo stato caratterizzato dalla più bassa energia libera di Gibbs.

Usiamo questa *nomenclatura* in relazione a quanto abbiamo visto a proposito di potenziale chimico. Supponiamo di avere della *coesite* portata alle condizioni  $P/T$  standard (1 atm, 298 K). Sappiamo che in queste condizioni  $P/T$  il potenziale chimico (energia libera molare) della coesite è maggiore di quello del *quarzo*:

$$\mu_{\text{coe}} > \mu_{\text{q}} \rightarrow \mu_{\text{coe}} - \mu_{\text{q}} > 0 \rightarrow dn_{\text{coe}} < 0 \quad (\text{tornate alla slide 9 per convincervi della cosa...})$$

Questo vuol dire che il *componente silice* si *trasferisce* dalla fase coesite alla fase quarzo. Esattamente l'opposto accade se portiamo del quarzo in condizioni di alta pressione.

Se ci portiamo alle condizioni  $P/T$  per cui il potenziale chimico di quarzo e coesite siano uguali, le due fasi sono in equilibrio (coesistono) e non si ha scambio di materia (silice) tra le due.