

Nell'ultima lezione abbiamo introdotto il concetto di potenziale chimico per i sistemi a un solo componente: si tratta in sostanza dell'energia libera di Gibbs riferita a una mole del componente.

Abbiamo anche visto che l'equilibrio chimico tra più fasi si realizza attraverso l'uguaglianza dei rispettivi potenziali chimici. Nel caso si realizzi un disequilibrio, *il componente migra dalla fase con potenziale chimico maggiore verso quella che ha potenziale chimico minore disequilibrio (differenza di potenziale chimico)*.

Notiamo che parliamo di potenziale chimico riferito a una fase (è *l'energia libera per mole* di quella fase) o, il che è lo stesso per i sistemi *monocomponente*, di potenziale chimico del componente *in* quella fase: il potenziale chimico della silice nella coesite è, di fatto, il potenziale chimico della coesite.

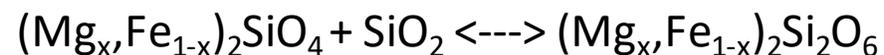
Nel caso di sistemi *multicomponente* questa terminologia che non distingue tra *potenziale chimico di una fase* e *potenziale chimico di un componente* viene però a trovarsi in difetto e, in generale, parleremo di ***energia libera di una data fase e di potenziale chimico dei componenti entro quella fase***. Parlare di *potenziale chimico di una fase* è una cosa *non esattamente corretta*.

Queste distinzioni nomenclatorie non vengono rimarcate a fini vessatori! Servono per costruirsi un linguaggio appropriato, chiaro, preciso e condiviso che sia utile nella descrizione dei sistemi di nostro interesse.

Consideriamo ad esempio l'olivina, soluzione solida  $(\text{Mg}_x, \text{Fe}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ ; potremmo pensare che questa fase sia costituita da *due* componenti in proporzione opportuna e, precisamente:  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (presente con frazione molare  $x$ ) e  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  (presente con frazione molare  $1-x$ ); parleremo allora dell'energia libera (molare) dell'olivina e del potenziale chimico dei due componenti  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  (entro l'olivina).

Potrà forse sembrare strano considerare l'olivina come costituita *chimicamente* da due *componenti* che sono anche due *fasi* minerali vere e proprie: *forsterite* e *fayalite*. In effetti, bisogna fare attenzione a non confondere, per esempio,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  quando sia considerato *componente* (chimico) della fase olivina, e quando sia invece considerato una fase minerale a sé stante: come componente, quella formula esprime semplicemente il rapporto fisso dei diversi atomi o ioni che entrano nella costituzione della fase olivina. Dal punto di vista termodinamico è dunque scorretto dire che l'olivina è una soluzione solida di *forsterite* e *fayalite* (seppure, gergalmente, non sia infrequente usare questo linguaggio...).

$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  sono *buone* componenti per descrivere la soluzione solida olivina  $(\text{Mg}_x, \text{Fe}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ , dove il rapporto  $(\text{Mg}+\text{Fe})/\text{Si}$  è fisso e costante (2:1); viceversa, non sono buone componenti per definire per esempio una reazione dove questo rapporto dovesse cambiare, come ad esempio:



(olivina + quarzo  $\rightleftharpoons$  enstatite): non possiamo descrivere chimicamente il sistema usando  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  come componenti, perché per non avete modo, con solo queste due, di ottenere il quarzo o l'enstatite...

Invece è molto più conveniente usare MgO, FeO e SiO<sub>2</sub> come componenti per descrivere tutte le fasi coinvolte nel sistema. Si noti che per descrivere la reazione scritta, non si possono utilizzare nemmeno MgSiO<sub>3</sub>, FeSiO<sub>3</sub>, MgO e FeO perché in questo modo si escluderebbe la presenza del quarzo; queste componenti andrebbero invece benissimo per descrivere una reazione del tipo:

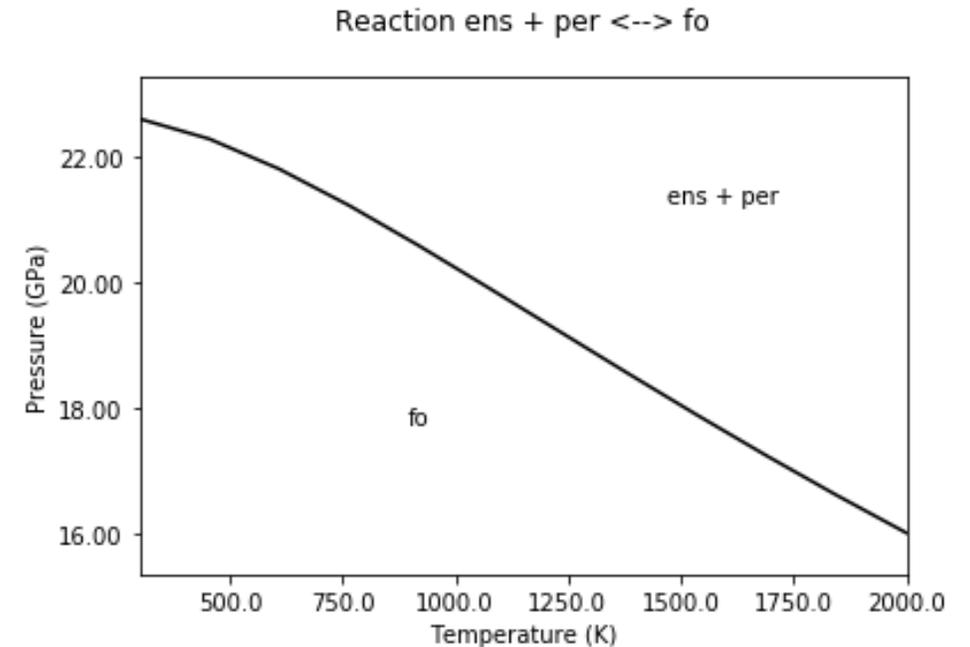


Usando il programma python *gibbs\_tp*, già visto precedentemente, provate a modellizzare la reazione su scritta, in assenza di ferro (nell'ambiente Spyder, oppure in un Jupyter notebook fatto girare in remoto su server binder).

La funzione da usare è *equilib*:

```
equilib(300,2000,12,1,prod=["fo",2],rea=["ens",1,"per",2])
```

che produce la figura a destra.

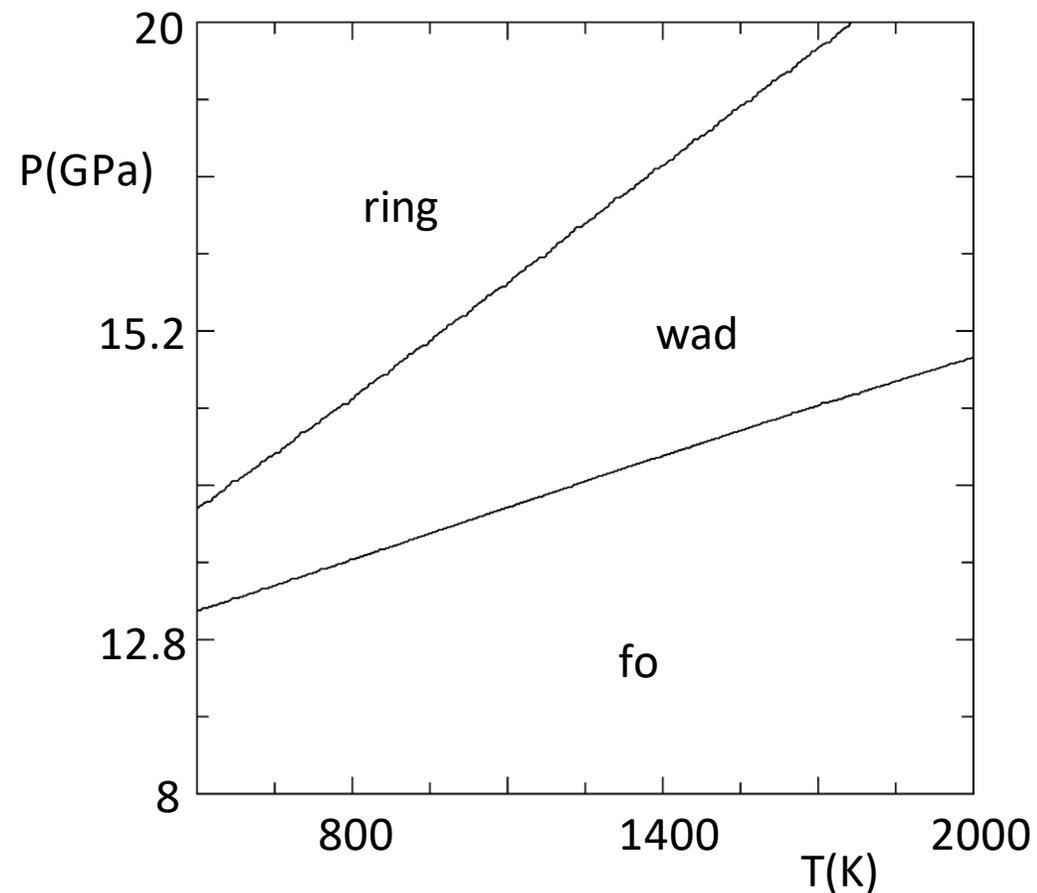


È da notare che la reazione descritta nella slide precedente, e modellizzata con la funzione *equilib*, non avviene nella realtà: se la forsterite, l'enstatite e il periclasio fossero le sole fasi minerali possibili con quella data composizione, allora si avrebbe quella reazione nel campo *P/T* indicato. Esistono tuttavia dei polimorfi di  $Mg_2SiO_4$  (*wadsleyite*, **wad**, e *ringwoodite*, **ring**) che sono più stabili della forsterite (**fo**) in alta pressione, come illustrato nella figura a destra (ottenuta usando il programma Perplex).

A pressioni più alte di 20 GPa, la ringwoodite si decompone in periclasio + stishovite, a temperature relativamente basse (minori di 1100 K), oppure in perovskite + periclasio a temperature più alte.

Queste transizioni di fase e reazioni determinano delle discontinuità sismiche nel mantello terrestre (nella cosiddetta *zona di transizione* tra mantello superiore e mantello inferiore).

Riprenderemo più avanti il discorso sulle componenti necessarie e/o convenienti per descrivere un dato sistema, soprattutto in connessione con l'utilizzo del programma Perplex dove è richiesta la descrizione di un sistema petrologico in termini di componenti, per poi procedere alla successiva modellizzazione termodinamica.



Stiamo quindi più o meno gradualmente passando dalla descrizione dei sistemi a un solo componente, a quella dei sistemi a più componenti.

I sistemi a più componenti necessitano di più variabili per la loro caratterizzazione: tornando all'esempio dell'olivina, oltre alla sua quantità globale, dobbiamo specificare la frazione molare del componente  $Mg_2SiO_4$  e quella del componente  $Fe_2SiO_4$ .

Vi ricorderete dal corso di chimica (e probabilmente anche da quello di mineralogia) che se abbiamo due componenti  $a$  e  $b$ , con  $n_a$  moli di  $a$  e  $n_b$  moli di  $b$ , la frazione molare di  $a$  è definita come  $x_a = n_a / (n_a + n_b)$ ; analogamente la frazione molare di  $b$  sarà:  $x_b = n_b / (n_a + n_b)$ .

E potete anche verificare molto facilmente che  $x_a + x_b = 1 \rightarrow x_b = 1 - x_a$ .

Parlando di olivina, dovrete allora in generale specificare le frazioni molari dei due componenti da cui è costituita: *due* variabili  $x_{Mg_2SiO_4}$  e  $x_{Fe_2SiO_4}$ ; due variabili che però *non sono indipendenti* perché soddisfano a una *relazione*... Quindi in realtà basterà specificarne solo una di quelle (chiamiamola semplicemente  $x$ ) per avere una completa caratterizzazione chimica del sistema *olivina*.

Notate che se  $x \equiv x_{Mg_2SiO_4} = 1$ , la nostra olivina corrisponde alla forsterite, mentre se  $x = 0$  stiamo descrivendo la fayalite; per questo talvolta si trova scritto, per brevità di notazione,  $x_{fo}$  in luogo di  $x_{Mg_2SiO_4}$ ; analogamente per  $x_{fa}$ . Certo, è comodo scrivere così (si risparmia tempo con l'editor di equazioni di PowerPoint...) ma non è esattamente corretto: la frazione molare si riferisce al componente; il termine *forsterite* si riferisce invece a una fase...

Passiamo adesso a scrivere l'espressione dell'energia libera di una fase costituita da  $n_a$  moli del componente  $a$  e  $n_b$  moli del componente  $b$ :

si ricordi che  $G$  è estensiva...

$$G(T, P, n_a, n_b) = G(T, P, nx_a, nx_b) = n \mu(T, P, x_a, x_b) \equiv n\mu(T, P, x)$$

dove  $n$  è il numero di moli totali ( $n = n_a + n_b$ ),  $x$  è la frazione molare di uno dei due componenti (ne indichiamo una sola, perché la frazione molare dell'altro componente segue di conseguenza), e  $\mu$  è l'energia libera molare della fase. Notate che uso l'espressione *energia libera molare*  $\mu$  e non *potenziale chimico* (terminologia che riserverò ai due componenti  $a$  e  $b$ ). D'altra parte, dal punto di vista puramente matematico (differenziale di una funzione di 4 variabili):

$$dG(T, P, n_a, n_b) = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_a, n_b} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_a, n_b} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_a}\right)_{T, P, n_b} dn_a + \left(\frac{\partial G}{\partial n_b}\right)_{T, P, n_a} dn_b$$

Definendo

$$\mu_a = \left(\frac{\partial G}{\partial n_a}\right)_{T, P, n_b}$$

$$\mu_b = \left(\frac{\partial G}{\partial n_b}\right)_{T, P, n_a}$$

$$\begin{aligned} dG(T, P, n_a, n_b) &= VdP - SdT + \mu_a dn_a + \mu_b dn_b = \\ &= VdP - SdT + \mu_a d(nx_a) + \mu_b d(nx_b) = \\ &= VdP - SdT + x_a \mu_a dn + x_b \mu_b dn \end{aligned}$$

a composizione  $x$  fissa:  $d(nx_a) = x_a dn \dots$

*potenziale chimico* dei due componenti

$\mu_a$  e  $\mu_b$  sono, **per definizione**, i potenziali chimici dei due componenti  $a$  e  $b$  nella fase considerata di composizione  $x$ .

A  $T$ ,  $P$  e  $x$  costanti ( $dP = dT = 0$ ):

$$\left\{ \begin{array}{l} dG = \mu dn \\ dG = x_a \mu_a dn + x_b \mu_b dn \end{array} \right. \Rightarrow \mu = x_a \mu_a + x_b \mu_b$$

In termini *verbali*:

***L'energia libera molare di un sistema a due componenti è data dalla somma dei potenziali chimici dei due componenti moltiplicati per le rispettive frazioni molari.***

Rimarco il fatto che il potenziale chimico di ogni componente dipende non solo dalla temperatura e dalla pressione, ma anche dalla composizione del sistema che è descritta dalla variabile *intensiva*  $x$  (la frazione molare di uno dei due componenti):  $\mu_a(T, P, x)$ , e analogamente per il componente  $b$ .

cosa vuol dire *intensiva*?

In analogia con quanto abbiamo già fatto per i sistemi a un solo componente, consideriamo adesso un sistema *bifasico* a due componenti. Abbiamo dunque due fasi che chiameremo  $\alpha$  e  $\beta$  e due componenti  $a$  e  $b$ . Supponiamo di avere un certo numero  $n_a$  di moli totali e *costanti* di  $a$  e, analogamente  $n_b$  moli totali e *costanti* di  $b$ , ripartite nelle due fasi:

osservate come l'aggettivo *costanti* si traduca nella corrispondente *espressione matematica*

$\alpha$	$T, P$	$\beta$	$T, P$
$n_a^\alpha$		$n_a^\beta$	
$n_b^\alpha$		$n_b^\beta$	

$$\left\{ \begin{array}{l} n_a = n_a^\alpha + n_a^\beta \rightarrow dn_a = 0 = dn_a^\alpha + dn_a^\beta \rightarrow dn_a^\beta = -dn_a^\alpha \\ n_b = n_b^\alpha + n_b^\beta \rightarrow dn_b = 0 = dn_b^\alpha + dn_b^\beta \rightarrow dn_b^\beta = -dn_b^\alpha \end{array} \right.$$

Mettiamo a *contatto* le due fasi che si trovano alla stessa temperatura e pressione. Tenuto conto che nel processo che vogliamo descrivere, la pressione e la temperatura non cambiano (e che le due fasi sono in equilibrio rispetto a queste due variabili), possiamo scrivere:

$$G = G^\alpha + G^\beta \rightarrow dG = dG^\alpha + dG^\beta = \underbrace{\mu_a^\alpha dn_a^\alpha + \mu_b^\alpha dn_b^\alpha}_{dG^\alpha} + \underbrace{\mu_a^\beta dn_a^\beta + \mu_b^\beta dn_b^\beta}_{dG^\beta} = (\mu_a^\alpha - \mu_a^\beta) dn_a^\alpha + (\mu_b^\alpha - \mu_b^\beta) dn_b^\alpha$$

La notazione è forse un po' *pesante* da seguire, ma i calcoli sono molto semplici...

Abbiamo ottenuto (a  $P$  e  $T$  costanti):

$$dG = (\mu_a^\alpha - \mu_a^\beta) dn_a^\alpha + (\mu_b^\alpha - \mu_b^\beta) dn_b^\alpha$$

Se adesso supponiamo che il potenziale chimico del componente  $a$  sia uguale nelle due fasi, allora la prima parentesi è nulla; parimenti se il potenziale chimico di  $b$  è uguale in entrambe le fasi, allora anche la seconda parentesi è nulla. In tal caso:

$$dG = 0$$

e il sistema è in *equilibrio*.

Se invece supponiamo che valga ancora  $\mu_b^\beta = \mu_b^\alpha$ , ma che il componente  $a$  non abbia lo stesso potenziale nelle due fasi, allora può avvenire una trasformazione *spontanea* che comporti una diminuzione di  $G$ :

$$dG < 0 \rightarrow (\mu_a^\alpha - \mu_a^\beta) dn_a^\alpha < 0$$

Questa è esattamente la stessa equazione che avevamo già ottenuto nei sistemi a un solo componente. Le sue conseguenze sono identiche a quelle che avevamo già derivato in quel caso: il componente  $a$  migra verso la fase in cui ha potenziale chimico minore (provate a ripercorrere il ragionamento della lezione scorsa).

Naturalmente se ripete la derivazione supponendo che il potenziale chimico di  $a$  sia uguale nelle due fasi, ma non così per il componente  $b$ , arriverete esattamente alla stessa conclusione relativamente a  $b$ .

Arriviamo dunque a un principio molto generale per i sistemi *polifasici e multicomponente (in una parola, le rocce...)*:

***all'equilibrio, il potenziale chimico di ogni componente è uguale in tutte le fasi***

Questa condizione è quella che comporta il raggiungimento del minimo dell'energia libera di Gibbs per il sistema complessivo.

Supponiamo ad esempio di avere un *ortopirosseno* e un *clinopirosseno* a contatto (le nostre due fasi  $\alpha$  e  $\beta$ ), contenenti entrambi Mg e Fe tra le componenti: il potenziale chimico del magnesio nell'ortopirosseno dovrà essere identico al potenziale del magnesio nel clinopirosseno; lo stesso dicasi per quello del ferro. Questo implicherà una precisa ripartizione di Mg e Fe tra le due fasi (a ogni valore di pressione e temperatura) affinché queste uguaglianze vengano stabilite. In formula:

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_{Mg}^{ort}(P, T, x^{ort}) = \mu_{Mg}^{clin}(P, T, x^{clin}) \\ \mu_{Fe}^{ort}(P, T, x^{ort}) = \mu_{Fe}^{clin}(P, T, x^{clin}) \end{array} \right.$$

ricordiamoci anche che  $x^{ort} \equiv x_{Mg}^{ort}$  e  $x_{Fe}^{ort} = 1 - x_{Mg}^{ort}$ , e analogamente per la fase monodina. Quindi abbiamo una sola variabile *indipendente* compositiva per ogni fase.

Vediamo questo sistema di equazioni dal punto di vista puramente matematico: abbiamo 2 equazioni e 4 incognite che sono  $P$ ,  $T$ ,  $x^{ort}$  e  $x^{clin}$ . Le due equazioni stabiliscono due relazioni tra le quattro variabili e quindi ci troviamo con  $4 - 2 = 2$  **variabili indipendenti**. Se ci si mette a pressione e temperatura *fissate (usiamo quelle 2 variabili)*, la varianza scende a zero, e le composizioni  $x^{ort}$  e  $x^{clin}$  delle due fasi risultano *univocamente* determinate.

Questo fatto viene sfruttato nei *geotermometri*, o nei *geobarometri*, o nei *termobarometri*. Per esempio, se misuriamo le composizioni del clinopirosseno ( $x^{ort}$ ) e dell'ortopirosseno ( $x^{clin}$ ), che vediamo a contatto in sezione sottile, il loro rapporto  $x^{ort}/x^{clin}$  (che fissiamo e conosciamo proprio attraverso la misura) definisce una ulteriore relazione tra le variabili del sistema, quindi la varianza scende di una unità e ci si riduce a una *monovarianza*: fissata la pressione esiste dunque un unico valore di temperatura a cui quel dato rapporto tra frazioni molari si realizza.

In alcuni casi particolari, questo rapporto di frazioni molari dipende poco dalla pressione e molto dalla temperatura; in questi casi abbiamo un *buon* geotermometro: misuriamo la composizione delle due fasi a contatto e abbiamo una stima della temperatura a cui si sono equilibrate.

Riprenderemo l'esempio dei geotermometri più avanti nel corso. Qui ci limitiamo a rimarcare il fatto che l'esistenza di una relazione tra temperatura e rapporti compositivi delle due fasi a contatto non è dettato da mere considerazioni di natura *empirica* (cioè basate soltanto su osservazioni sperimentali, senza alcuna elaborazione concettuale), ma su un ragionamento di tipo termodinamico che dà solidità alle osservazioni sperimentali, insieme a un potente strumento interpretativo che le rende *utili*.

**Senza una teoria interpretativa alla base, le osservazioni sperimentali sarebbero essenzialmente inutili.**

Gli stessi ragionamenti valgono per le ripartizioni dei diversi componenti tra una fase solida e una fase liquida: a una data pressione e a una temperatura tale per cui il liquido e il solido possano *coesistere*, le composizioni del solido e del liquido non sono solitamente uguali, ma sono quelle che determinano l'uguaglianza dei potenziali di ogni componente nella fase solida e nella fase liquida. Se fondete un'olivina e considerate le due componenti Mg e Fe, a fissate condizioni  $P$  e  $T$ , dovete avere le uguaglianze:

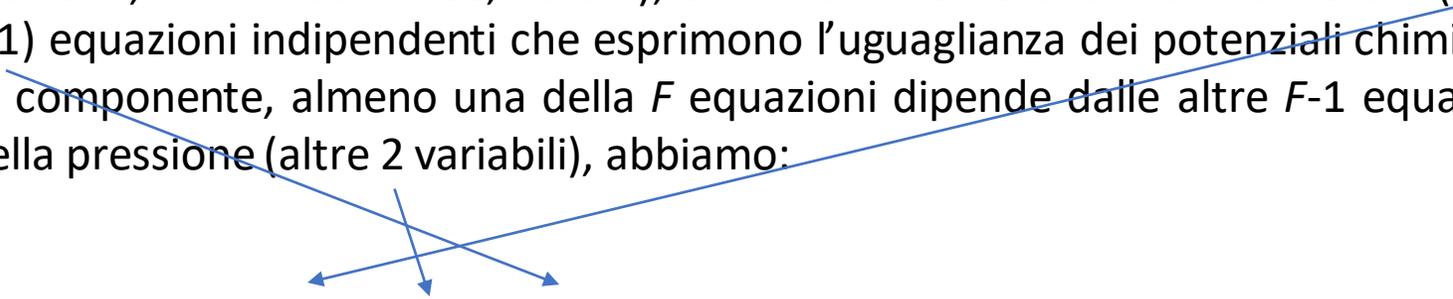
$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_{Mg}^{\ell}(P, T, x^{\ell}) = \mu_{Mg}^s(P, T, x^s) \\ \mu_{Fe}^{\ell}(P, T, x^{\ell}) = \mu_{Fe}^s(P, T, x^s) \end{array} \right.$$

e queste si realizzano in generale per diverse composizioni del solido ( $x^s$ ) e del liquido ( $x^{\ell}$ ). Ciò significa ancora una volta che le vostre variabili con cui descrivete il sistema (4:  $P$ ,  $T$  e due variabili compositive) si riducono a 2 indipendenti, esistendo due relazioni che le legano. Se fissate la pressione (delle due variabili rimaste, ne utilizzate una), vi rimane una sola variabile indipendente: se date anche la temperatura allora risultano univocamente determinate le composizioni della fase solida e di quella liquida, all'equilibrio.

Tutto questo voi lo avete già visto a petrologia (e mineralogia). Qui *ne comprendete la ragione: l'uguaglianza dei potenziali chimici dei diversi componenti nelle diverse fasi, che è una conseguenza diretta del secondo principio della termodinamica applicato ai sistemi aperti, aventi  $P$ ,  $T$  e  $X$  come variabili di controllo.*

Provate a studiare la sezione 2.3 sulle dispense dove si vedono alcuni degli argomenti affrontati in questa lezione e, in particolare, la sezione 2.3.1 dove si ricava in termini più generali la **regola delle fasi di Gibbs**. Il discorso è sempre il medesimo: conteggiare quante sono le variabili atte a descrivere il vostro sistema e sottrarre al loro numero il numero delle relazioni che le legano (uguaglianze dei potenziali chimici dei singoli componenti tra tutte le fasi). Ciò che rimane è la varianza del sistema.

Se abbiamo  $C$  componenti, per ogni fase avremo  $C-1$  variabili compositive (si ricordi che la somma delle frazioni molari dei diversi componenti, in una data fase, vale 1); su  $F$  fasi avremo allora un totale di  $F(C-1)$  variabili compositive. Esistono poi  $C(F-1)$  equazioni indipendenti che esprimono l'uguaglianza dei potenziali chimici dei  $C$  componenti tra le  $F$  fasi (, per ogni componente, almeno una della  $F$  equazioni dipende dalle altre  $F-1$  equazioni). Tenuto conto della temperatura e della pressione (altre 2 variabili), abbiamo:


$$F(C - 1) + 2 - C(F - 1) = FC - F + 2 - CF + C = C - F + 2$$

Questa è la *varianza* ( $\nu$ ) del sistema.

*Notate che le variabili a cui ci riferiamo sono tutte intensive ( $T$ ,  $P$  e  $X$ )*

Se nel sistema si verificano delle reazioni, queste determinano delle ulteriori relazioni tra le variabili: la curva che rappresenta l'equilibrio di una data reazione nello spazio  $P/T$  esprime infatti l'uguaglianza delle energie libere dei reagenti e dei prodotti. Per esempio, all'equilibrio



si avrà:  $\frac{3}{2} G^{ens}(T,P) + G^{cor}(P,T) = G^{py}(P,T)$  ← ma questa è una *relazione tra P e T!*

Qui non sono state considerate le variabili compositive perché ci riferiamo a fasi *pure*. Non abbiamo dunque variabili intensive in aggiunta alle 2  $P$  e  $T$ ; la varianza del sistema sarà dunque:

$$\nu = 2 - 1 = 1$$

La curva di equilibrio è dunque *monovariante* (a una data temperatura è univocamente determinata la pressione a cui si verifica la reazione).

Se oltre alla componente magnesifera, introduciamo del ferro nel nostro sistema, si formano le soluzioni solide *opx*: ortopirosseno di formula  $(\text{Mg}_x, \text{Fe}_{1-x})_2\text{Si}_2\text{O}_6$  e *grt*: granato di formula  $(\text{Mg}_x, \text{Fe}_{1-x})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ .

Abbiamo perciò 2 variabili compositive  $x^{\text{opx}}$  e  $x^{\text{grt}}$  e 2 equazioni che esprimono l'uguaglianza dei potenziali chimici di Mg e Fe in *opx* e *grt*. La varianza del sistema nella zona *P/T* di coesistenza delle diverse fasi è:

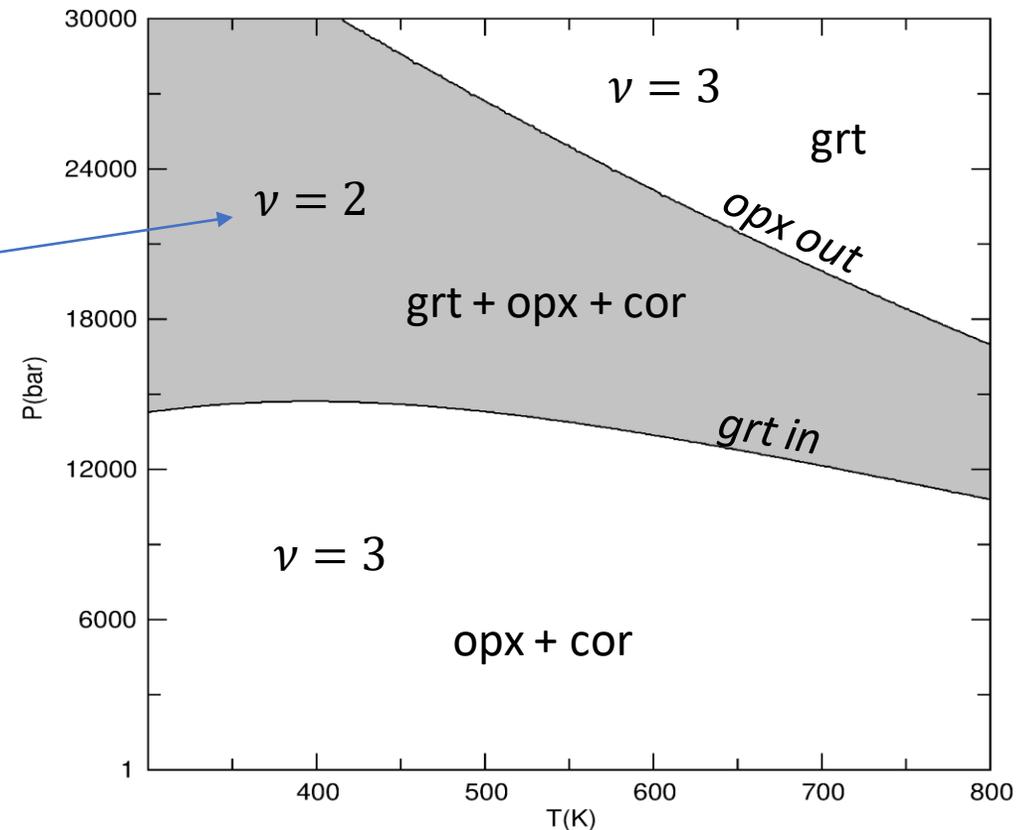
$$\nu = 2 + 2 - 2 = 2$$

$P$  e  $T$

All'equilibrio tra le diverse fasi il sistema è dunque *bivariante*: fissata per esempio la temperatura, esiste un intero intervallo di pressioni in cui le tre fasi coesistono (zona in grigio del diagramma *P/T* a lato; le pressioni sono qui date in bar; 1 bar =  $10^{-4}$  GPa).

Al variare di *P* e/o *T* nella zona di bivarianza, cambia la ripartizione di Fe e Mg tra *opx* e *grt*.

La figura è stata ottenuta con Perplex, specificando una composizione globale data da 2.5 moli di MgO, 0.5 moli di FeO, 1 mole di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 3 moli di  $\text{SiO}_2$ .



Volendo ragionare applicando la regola delle fasi al sistema di cui alla slide precedente, abbiamo 4 componenti (MgO, FeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub>), 3 fasi (*opx*, *cor* e *grt*) e 1 relazione dalla dovuta alla reazione:

$$v = 4 - 3 + 2 - 1 = 2$$

↑  
*P e T*

Arriviamo quindi allo stesso risultato per la zona di reazione.

Tornando al principio di uguaglianza del potenziale chimico di ogni componente tra tutte le fasi presenti nel sistema, lo stesso discorso vale anche per interpretare su base termodinamica la ripartizione tra elementi in *traccia* e per il partizionamento isotopico: il motivo per cui, in generale, certe specie chimiche si ripartiscono in diverse concentrazioni tra fasi diverse è legato al potenziale chimico di ognuna entro una data fase mineralogica. Le concentrazioni di ciascuna specie che si registrano equilibrio (o, meglio, le differenze di concentrazione entro fasi diverse) sono tali da rendere identici i potenziali chimici delle specie medesime; a propria volta, i potenziali chimici dipendono dalle condizioni *P/T* a cui la roccia si è equilibrata e, quindi, dalla misura di quelle concentrazioni e dai rapporti relativi che se ne ricavano, si derivano informazioni sui processi che la roccia ha subito.