

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXIII.

1916

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTI. PIO BEFANI

1916

# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

*pervenute all'Accademia durante le ferie del 1916.*

Chimica-fisica. — *Sulla legge delle fasi di Gibb.* Nota del Socio CARLO VIOLA <sup>(1)</sup>.

In questa legge relativa all'equilibrio di un sistema eterogeneo di complessi in contatto, tre quantità intervengono: *fasi, componenti e variabili indipendenti o libere.*

Essendo  $N$  il numero delle fasi,  $n$  quello dei componenti ed  $F$  delle variabili indipendenti, la legge di Gibb è compendiata nell'equazione;

$$n + 2 - N = F.$$

Questa relazione è applicabile anche alle miscele meccaniche omogenee come fasi uniche? Naturalmente per rispondere a tale questione, dobbiamo intenderci sul significato di fase, se le miscele meccaniche possono riguardarsi come fasi, e se le contingenze connesse con la legge di Gibb sussistono ancora, ove in luogo di soluzione solida si sostituisca un miscuglio meccanico omogeneo.

Chwolson <sup>(2)</sup> chiama fasi le parti di un sistema eterogeneo separabili meccanicamente. Bakhuis Roozeboom <sup>(3)</sup> non comprende nella definizione di fase il carattere della separazione meccanica, ma, ciò che torna lo stesso, fase è uno stato separato da altri stati coesistenti negli equilibri eterogenei, poichè dicendo stato Bakhuis intende che è omogeneo, e che è separabile da

<sup>(1)</sup> Pervenuta all'Accademia il 14 ottobre (1916).

<sup>(2)</sup> O. D. Chwolson, *Traité de physique* (1910), II, 535.

<sup>(3)</sup> H. W. Bakhuis Roozeboom, *Die heterogenen Gleichgewichte*. I, 11.

altri stati pure omogenei. In van't Hoff <sup>(1)</sup> è implicita la separazione meccanica nella definizione di fase; e Nernst <sup>(2)</sup> « *i diversi complessi omogenei fisicamente e meccanicamente, formanti un sistema eterogeneo, si dicono fasi secondo Gibb* ».

Quest'ultima definizione dovuta a Gibb <sup>(3)</sup> mi pare la più esatta, poichè restringe il significato di fase a un complesso omogeneo, indipendentemente dal fatto se i complessi omogenei siano o no separabili per via meccanica. Infatti la separazione meccanica non è sempre possibile nemmeno là dove è sicuro che si tratta di un complesso analizzabile col microscopio e con la luce polarizzata; p. e. chi mai riuscirebbe a separare meccanicamente i singoli elementi che compongono un cristallo di leucite, di boracite, di microclino ecc. ecc.?

Dunque, carattere essenziale nella definizione di fase è quello dell'omogeneità, dove gli autori sono perfettamente concordi, poichè appena si verifica un salto nell'omogeneità, cioè un passaggio brusco da uno ad altro stato, si lascia una fase e si entra in un'altra; la separazione meccanica si può benissimo trascurare. Ma nemmeno con l'omogeneità tutto è perfettamente chiarito, poichè è sempre l'esperienza che deve fissare il limite, ove termina l'omogeneità e incomincia il complesso eterogeneo. Quando infatti non si riesce con la luce ad analizzare un complesso, essendo troppo grande l'onda, si ricorre all'ultramicroscopio, o anche ad ondulazioni infinitesime, come i raggi Röntgen, o infine a metodi termici, elettrici ecc., sempre nell'intento di determinare la discontinuità di un complesso.

L'omogeneità ha dunque varie gradazioni; oggi può essere eterogeneo quel complesso, che ieri fu omogeneo; ciò dipende dal nostro modo di osservare, dai mezzi di cui disponiamo per osservare. Così si può dire che omogeneo è un granito, il vetro, un colloide, un cristallo semplice; omogenea è una soluzione solida o liquida, una emulsione ecc. ecc.

Un cristallo attraversato da luce Röntgen apparisce discontinuo; come all'opposto un cristallo costituito di lamelle finissime alternate di due o più componenti può apparire continuo nella luce ordinaria e perciò omogeneo, non diversamente come lo è una soluzione solida nel senso di van't Hoff <sup>(4)</sup>.

Un esempio può chiarire il problema. Da molteplici esperienze risulta che un feldispato triclinico, composto di albite e anortite, non è una soluzione solida, ma una miscela meccanica omogenea, o più esattamente, tutte

<sup>(1)</sup> I. W. von't Hoff, *Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie*, I, 92, 93.

<sup>(2)</sup> W. Nernst, *Theoretische Chemie* (1903), 459.

<sup>(3)</sup> Gibb, *Trans. of the Connecticut Acad.*, III, 108 a 343 (1814-1878).

<sup>(4)</sup> J. H. von't Hoff, *Die theorie der festen Lösungen*. *Zeitsch. f. phys. Chemie* 5, 322 (1890).

le proprietà fisiche dei feldispati sono tali che possono spiegarsi con l'una o con l'altra ipotesi (<sup>1</sup>).

Gli estremi albite e anortite non possono riguardarsi come isomorfi, malgrado le artificiose argomentazioni di Tschermak e Becke.

Se la separazione meccanica non si può far entrare nella definizione di fase, e l'omogeneità ne è un fattore arbitrario ed imprecisabile, non rimane che ricorrere a un solo carattere, cioè al principio dell'energia. Se un complesso omogeneo è dissolvibile con consumo di lavoro e può ripristinarsi con risparmio di lavoro, esso riceve il carattere di fase. Una soluzione è fase (solida o liquida), poichè il soluto non può separarsi dal solvente senza lavoro, nè può entrare in soluzione senza ripristino della stessa quantità di lavoro. Altrettanto dicasi delle miscele meccaniche omogenee, quando le particelle finissime eterogenee, che le compongono, non siano separabili senza adeguata spesa di lavoro. Per separare due particelle finissime in intimo contatto, si aumenta la superficie e la tensione superficiale, corrispondente ad energia. Per questa ragione un conglomerato, ossia un miscuglio meccanico sciolto, i cui componenti eterogenei hanno tutto il contorno in contatto col solvente, non è fase.

In conclusione fasi sono le soluzioni solide e liquide, i gas, i vapori, i colloidi, i feldispati triclini, le miscele meccaniche omogenee ecc., e come tali dovrebbero entrare quale termine numerico nell'equazione di Gibb. Si vedrà fra breve se questa conclusione è accettabile.

Pertanto è inteso che le fasi hanno un carattere comune; sono cioè sedi di energia, che può cedere o far passaggio senza perdita alcuna per il sistema eterogeneo quando una fase si scambia con un'altra. Ma non per questo le fasi sono tutte identiche. Nelle fasi gassose i vari componenti sono dotati di espansione e di una completa diffusione; nelle soluzioni liquide e solide vi è la pressione osmotica dovuta all'espansione del soluto, e con essa la diffusione come nei gas. Nelle miscele meccaniche omogenee, la pressione osmotica è naturalmente esclusa, e con essa anche il fenomeno della diffusione. Ed infatti in certi cristalli misti, p. e. i feldispati triclini, di cui si sa che sono miscele meccaniche e non fisiche, non si è verificato il più piccolo indizio di diffusione per migliaia d'anni, che sono passati dopo la loro cristallizzazione, come dopo il loro intimo contatto.

Stabilita così la definizione di fase, determinato la differenza che alcuni fasi hanno fra di loro, veduto che le miscele meccaniche omogenee possono entrare nel novero di fasi uniche, rimane a esaminarsi se malgrado questa differenza, la legge delle fasi di Gibb è applicabile alle miscele mecca-

(<sup>1</sup>) F. Pockels, N. Jahrb. f. Mineralogie (1893), B. B. 8, 117. Vedi anche la critica di F. Becke su questo argomento. *Tschermaks min. u. petrogr. Mitt.*, Wien 1906. 25, 1-42.

niche omogenee come fasi. Questo è lo scopo della presente Nota, pubblicata nell'intento di portare un piccolo contributo alla teoria dell'equilibrio di contatto; la spinta di questa pubblicazione mi venne data da alcune esperienze su cristalli misti ancora in corso, che saranno pubblicate fra breve. Forse questa Nota porterà chiarezza nelle conclusioni relativamente ai detti cristalli misti.

Per risolvere il problema accennato è necessario vedere quali sono le condizioni fondamentali su cui si basa la legge delle fasi, e a quest'uopo possiamo seguire la dimostrazione datane da Gibb, che mi pare la più generale e completa.

Immaginiamo che l'equilibrio abbia luogo in un sistema eterogeneo fra un numero  $N$  di fasi in contatto ed  $n$  di componenti.  $N_1$  di esse sono fasi comunemente intese, come gas, liquidi, soluzioni liquide e solide ecc.;  $N_2$  sia il numero delle miscele meccaniche, a cui prendono parte i detti componenti, sicchè  $N_1 + N_2 = N$  numero totale di fasi. Per ipotesi ogni componente entri nelle  $N_1$  ed  $N_2$  fasi; si sa d'altronde che questa ipotesi restrittiva si può lasciar cadere senza alterare la generalità del problema.

Sia  $m_k^i$  la massa dell' $i^{mo}$  componente appartenente alla  $k^{ma}$  fase; inoltre sia  $\varphi_k^i$  il potenziale di essa calcolata per unità di massa, sicchè  $\varphi_k^i m_k^i$  rappresenti il potenziale totale, e  $\varphi_k^i \delta m_k^i$  la sua variazione infinitesima e virtuale, quando varia di  $\delta m_k^i$  la sua massa.

Temperatura assoluta, pressione esterna e volume del sistema siano rispettivamente  $T, p, v$ .

Immaginiamo effettuato nel sistema una variazione piccolissima, lasciando pel momento che l'energia totale varii di  $dU$ , l'entropia di  $dS$  e il volume di  $dv$ . L'equazione che lega queste trasformazioni è così definita:

$$(1) \quad dU = TdS - A p dv + \sum_{i=1}^{i=n} \sum_{k=1}^{k=N_1} \varphi_k^i \delta m_k^i + \sum_{i=1}^{i=n} \sum_{k=N_1+1}^{k=N} \varphi_k^i \delta m_k^i.$$

Oltre di ciò scriviamo la nota funzione di Gibb

$$(2) \quad \Phi = U - TS + A p v,$$

esprimente l'energia libera del sistema, differenziando la quale, si ottiene:

$$(3) \quad d\Phi = dU - TdS - SdT + A(pdv + vdp),$$

che risulta dalla fusione delle due leggi sulla termodinamica e quindi soddisfacente a una *trasformazione reversibile*, essendo  $A$  il coefficiente termico del lavoro.

Sostituendo nella (3) il valore di  $dU$  data dalla (1) si ha:

$$(4) \quad d\Phi = -SdT + \Delta vdp + \sum_{i=1}^{i=n} \sum_{k=1}^{k=N_1} \varphi_k^i \delta m_k^i + \sum_{i=1}^{i=n} \sum_{k=N_1+1}^{k=N} \varphi_k^i \delta m_k^i.$$

Qualora si voglia che le trasformazioni infinitesime abbiano luogo senza aumento nè diminuzione di energia libera, condizioni indispensabili dell'equilibrio, e così senza variazione nella temperatura e nella pressione, la condizione dell'equilibrio riceve la forma:

$$(5) \quad \sum_{i=1}^{i=n} \sum_{k=1}^{k=N_1} \varphi_k^i \delta m_k^i + \sum_{i=1}^{i=n} \sum_{k=N_1+1}^{k=N} \varphi_k^i \delta m_k^i = 0.$$

Qui è inteso che tutte le trasformazioni piccolissime sono possibili, ma che per l'equilibrio e la reversibilità del sistema, queste trasformazioni possono essere invertite. Di più si può supporre che le masse dei componenti soddisfino a qualche condizione, p. es. la più semplice che esse nel complesso non aumentino nè diminuiscono nelle  $N_1 + N_2$  fasi; in tal caso possiamo scrivere le  $n$  equazioni

$$(6) \quad \sum_{k=1}^{k=N_1+N_2} \delta m_k^i = 0. \quad i = 1, 2, \dots (n)$$

La (5) con l'applicazione delle (6) si scinde nelle seguenti:

$$\begin{aligned} \varphi_1' &= \varphi_2' = \varphi_3' = \dots = \varphi_{N_1}' = \dots = \varphi_{N_1+N_2}' = \varphi_0' \\ \varphi_1'' &= \varphi_2'' = \varphi_3'' = \dots = \varphi_{N_1}'' = \dots = \varphi_{N_1+N_2}'' = \varphi_0'' \\ &\dots \\ \varphi_1^{(n)} &= \varphi_2^{(n)} = \varphi_3^{(n)} = \dots = \varphi_{N_1}^{(n)} = \dots = \varphi_{N_1+N_2}^{(n)} = \varphi_0^{(n)}. \end{aligned}$$

Sono le  $n(N_1 + N_2 - 1)$  condizioni di equilibrio in un sistema eterogeneo reversibile, dove le trasformazioni piccolissime possono liberamente avere luogo in uno o nell'altro senso. Le incognite da determinarsi nel sistema sono in generale in numero maggiore delle equazioni disponibili. Esse sono temperatura, pressione, ed  $(N_1 + N_2)$   $(n - 1)$  concentrazioni. Da qui risulta che le variabili indipendenti o incognite arbitrarie si riducono in numero di

$$F = 2 + (N_1 + N_2)(n - 1) - n(N_1 + N_2 - 1) = 2 + n - (N_1 + N_2),$$

come appunto vuole la legge di Gibb.

Si può procedere anche in un altro modo per arrivare allo stesso risultato.



La supposizione fatta in principio di questa Nota è che in ogni fase come ogni miscela meccanica omogenea sia tale, che i singoli componenti non possono essere separati gli uni dagli altri senza consumo di lavoro. Per questo solo fatto la tensione del vapore di ciascun componente obbligato ad altri deve essere minore di quella dello stesso componente allo stato libero e alla stessa temperatura, poichè, se ciò non fosse, durante un ciclo completo si avrebbe produzione di lavoro dal nulla. Per la stessa ragione, e generalizzando, un componente avrà diversa tensione del vapore secondo che si trovi in contatto con uno, con l'altro o con più componenti diversi, anzi deve risultare che l'abbassamento della tensione del vapore è tanto maggiore quanto maggiore è il lavoro necessario per distaccarlo. Da qui viene che l'abbassamento della tensione del vapore è proporzionale alla concentrazione del componente ed è funzione dei fattori determinanti le proprietà fisiche della fase, in cui il componente viene a trovarsi.

Da queste considerazioni possiamo dedurre le condizioni necessarie dell'equilibrio, che così si riassumono: un componente che fa parte di due o più fasi deve avere la stessa tensione del vapore lungo la superficie di contatto, per evitare che il detto componente passi da una ad altra fase, e che il processo sia in ogni istante reversibile. Chiamiamo con  $c_1^i, c_2^i, c_3^i, \dots, c_k^i, \dots, c_N^i$  i coefficienti di concentrazione dell' $i^{\text{mo}}$  componente nelle  $N_1$  e  $N_2$  fasi, e con  $x_1^i, x_2^i, x_3^i, \dots, x_k^i, \dots, x_N^i$  funzioni relative alle  $N$  fasi, potremo con le seguenti  $N - 1$  condizioni stabilire l'equilibrio dell' $i^{\text{mo}}$  componente:

$$c_1^i x_1^i = c_2^i x_2^i = c_3^i x_3^i = \dots = c_{N_1}^i x_{N_1}^i = \dots = c_N^i x_N^i.$$

Ve ne sono  $n$  analoghe, essendo  $n$  componenti, che vogliamo ripetere:

$$c_1^i x_1^i = c_2^i x_2^i = c_3^i x_3^i = \dots = c_k^i x_k^i = \dots = c_N^i x_N^i$$

$$c_1^{ii} x_1^{ii} = c_2^{ii} x_2^{ii} = c_3^{ii} x_3^{ii} = \dots = c_k^{ii} x_k^{ii} = \dots = c_N^{ii} x_N^{ii}$$

$$c_1^{iii} x_1^{iii} = c_2^{iii} x_2^{iii} = c_3^{iii} x_3^{iii} = \dots = c_k^{iii} x_k^{iii} = \dots = c_N^{iii} x_N^{iii}$$

$$\dots$$

$$c_1^i x_1^i = c_2^i x_2^i = c_3^i x_3^i = \dots = c_k^i x_k^i = \dots = c_N^i x_N^i$$

$$\dots$$

$$c_1^{(n)} x_1^{(n)} = c_2^{(n)} x_2^{(n)} = c_3^{(n)} x_3^{(n)} = \dots = c_k^{(n)} x_k^{(n)} = \dots = c_N^{(n)} x_N^{(n)}$$

In queste  $n(N - 1)$  condizioni d'equilibrio vi sono propriamente  $N(n - 1)$  coefficienti di concentrazione, che devono essere determinate in ogni singolo

caso. Le funzioni  $x_{ic}^i$  non possono risultare naturalmente altro che dall'esperienza, si considerano come date, e possono essere costanti entro certi limiti delle concentrazioni.

Riassumendo e concludendo: *la legge di Gibb è applicabile all'equilibrio di miscele meccaniche omogenee considerate come fasi in contatto con altre fasi, a condizione che esse siano reversibili in qualsivoglia trasformazione entro l'esistenza del sistema.*

Se i cristalli misti in tutte le proporzioni fra due o più componenti isomorfi senza lacune non fossero fasi, la legge di Gibb ci darebbe risultati in contraddizione con l'esperienza. Si deve dunque ritenerli fasi, ma, per le cose ora dimostrate, rimane tuttavia indeciso se codeste fasi siano soluzioni solide ovvero miscele meccaniche omogenee, poichè l'una ipotesi entra nella legge di Gibb come l'altra; questo essendo il succo delle nostre considerazioni. Per esempio i due idrati isomorfi  $Mg SO_4 + 7 aq$  e  $Zn SO_4 + 7 aq$  in soluzione acquosa danno cristalli misti  $(Mg.Zn) SO_4 + 7 aq$  in tutte le proporzioni (1). Secondo la legge di Gibb i detti cristalli misti devono essere fasi; ma con ciò non è dimostrato che essi siano soluzioni solide, come ritiene il sig. Sommerfeld (2), esaminando altre proprietà fisiche non additive. E che essi debbano essere fasi risulta appunto dal fatto che mantengono l'equilibrio di contatto con la rispettiva soluzione e il vapore saturi, lasciando due variabili indipendenti come appunto insegna l'esperienza. In una prossima Nota esporrò le esperienze da me fatte intorno a questi cristalli misti, che ritengo miscele meccaniche omogenee. Mi pare perciò giustificato di avere innanzi tutto esaminato la legge di Gibb, in quanto essa possa estendersi alle miscele meccaniche omogenee quali fasi, e di avere con ciò sbarazzato il campo da un equivoco.

(1) W. Nernst, *Traité de Chimie générale*. Paris 1911. 132.

(2) E. Sommerfeld. *Thermochemische und Thermodynamische Methoden, angewandt auf den Vorgang der Bildung von Mischkristallen*. N. Jahrb. f. Min. ecc., 1900, BB. 13, 434-468.