



Repubblica e Cantone Ticino  
Dipartimento dell'educazione, della cultura e dello sport  
Divisione della scuola  
Ufficio dell'insegnamento medio superiore  
Centro Didattico Cantonale



*Strumenti per  
l'insegnamento interdisciplinare  
della termodinamica  
nelle scienze sperimentali*

Volume II – Applicazioni didattiche

**Approfondimenti e aspetti trasversali  
di un corso di termodinamica chimica**

*Claudio Arrivoli  
Liceo cantonale di Lugano 1*



Versione agosto 2011

Repubblica e Cantone Ticino  
Dipartimento dell'Educazione, della Cultura e dello Sport  
Divisione della scuola / Centro Didattico Cantonale e Ufficio dell'Insegnamento Medio Superiore

***Strumenti per l'insegnamento interdisciplinare della termodinamica nelle scienze sperimentali***

Estratto dal Volume 2 – Applicazioni didattiche (versione agosto 2011)

ISBN 88-86486-60-X

Responsabili del progetto: Michele D'Anna, Giuseppe Laffranchi, Paolo Lubini

Contatti: [michele.danna@edu.ti.ch](mailto:michele.danna@edu.ti.ch); [giuseppe.laffranchi@edu.ti.ch](mailto:giuseppe.laffranchi@edu.ti.ch); [paolo.lubini@edu.ti.ch](mailto:paolo.lubini@edu.ti.ch)

Gruppo di redazione:

Claudio Arrivoli, Luigi Croci, Paolo Danielli, Michele D'Anna, Giuseppe Laffranchi, Paolo Lubini,  
Fabio Lucchinetti, Ruben Moresi, Paolo Agostino Morini, Giancarlo Parisi, Christian Rivera, Stefano Russo,  
Marco Villa

Immagine di copertina:

*Pittura rupestre de la Cueva de la Araña en Bicorp: Individuo recolectando panales,*  
Apiculture - création Achilléa d'après peinture rupestre de la Cueva de Arana - libre disposition suivant  
GNU Public Licence, [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cueva\\_arana.svg](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cueva_arana.svg)

Approfondimenti e aspetti trasversali  
di un corso di termodinamica chimica

Claudio Arrivoli

agosto 2011



## Indice

<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>5</b>
1.1	Prefazione . . . . .	5
1.2	Il percorso didattico . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Il modello idraulico</b>	<b>9</b>
2.1	Obiettivi per l'allievo . . . . .	9
2.2	Indicazioni per il docente . . . . .	9
2.2.1	Premessa teorica . . . . .	10
2.3	Possibile percorso . . . . .	11
2.3.1	Un primo approccio . . . . .	11
2.3.2	I concetti di portatore e potenziale . . . . .	12
2.3.3	Spinte, correnti e resistenze . . . . .	12
2.3.4	L'equilibrio idraulico . . . . .	13
2.3.5	La capacità idraulica . . . . .	15
2.3.6	Dipendenza della capacità dal potenziale . . . . .	17
2.3.7	Strumenti di misura . . . . .	19
2.3.8	La pompa idraulica (processi accoppiati) . . . . .	20
2.3.9	L'equazione di bilancio e il regime stazionario . . . . .	21
<b>3</b>	<b>Le analogie</b>	<b>23</b>
3.1	Introduzione . . . . .	23
3.2	Il ruolo delle grandezze fisiche . . . . .	23
3.3	Il raggiungimento dell'equilibrio . . . . .	24
3.3.1	Equilibrio idraulico . . . . .	25
3.3.2	Equilibrio Termico . . . . .	29
3.3.3	Equilibrio chimico . . . . .	33
3.4	Il principio di Le Châtelier . . . . .	37
<b>4</b>	<b>La capacità</b>	<b>41</b>
4.1	La capacità idraulica . . . . .	42
4.1.1	I recipienti a forma di prisma o cilindro . . . . .	42
4.1.2	I recipienti irregolari . . . . .	42
4.2	La capacità entropica . . . . .	42
4.2.1	Introduzione alla capacità entropica . . . . .	43
4.2.2	La capacità entropica molare . . . . .	43
4.2.3	L'entropia molare in condizioni normali . . . . .	44
4.2.4	Il recipiente dell'entropia . . . . .	45
4.3	Il potenziale chimico in condizioni normali . . . . .	48
4.3.1	Il potenziale chimico relativo ed il potenziale normali . . . . .	48
4.3.2	La dipendenza del potenziale chimico dalla concentrazione . . . . .	50
4.4	La capacità chimica e $\Delta\mu^\circ$ . . . . .	52
4.4.1	Il raggiungimento dell'equilibrio . . . . .	52
4.4.2	Relazione tra $\Delta\mu^\circ$ e $\Delta\mu$ . . . . .	53



# 1 Introduzione

## 1.1 Prefazione

Questo documento riporta parte di un percorso didattico che è stato sviluppato lungo l'arco dell'intero anno scolastico 2009/2010 nell'ambito dell'opzione specifica BIC ed ha coinvolto due classi di terza del Liceo cantonale di Lugano 1. Il percorso proposto ha come scopo quello di trattare, durante il primo anno dell'opzione specifica BIC, gli argomenti fondamentali della chimica di base (equilibrio chimico ed equilibri acido-base in particolare, termodinamica, elettrochimica ed reazioni chimiche accoppiate) utilizzando come filo conduttore il modello spinta-corrente resistenza. Le conoscenze e competenze acquisite durante questo primo anno dagli allievi saranno reinvestite durante il secondo anno dell'opzione specifica BIC sia per lo studio della chimica organica, sia come ponte con il corso di biologia per l'interpretazione dei principali processi metabolici ed in particolare la respirazione cellulare e la fotosintesi clorofilliana.

Il vantaggio offerto da questo approccio consiste nella costruzione di conoscenze e competenze che, lungo tutto il percorso didattico, vengono consolidate ed affinate introducendo passo passo le peculiarità del nuovo argomento trattato. L'innovazione di questo approccio è sia quella di affrontare i nuovi argomenti con una terminologia ed una struttura comune a quella proposta durante la trattazione dei precedenti argomenti sia quella di utilizzare un unico modello per interpretare i fenomeni naturali che viene proposto dapprima in una forma molto semplice ed in seguito viene fatto evolvere attraverso lo studio di nuovi fenomeni.

Questo documento non tratta tutto il percorso didattico nella sua completezza<sup>1</sup>, ma ha come scopo quello di mettere in evidenza alcuni aspetti innovativi di questo approccio. In prima battuta verrà presentata una possibile modalità per costruire il modello didattico di riferimento in classe partendo dai fenomeni idraulici<sup>2</sup> che in seguito verrà utilizzato per analogia (Cap. 2). I capitoli seguenti non presenteranno delle unità didattiche vere e proprie, bensì mirano a mostrare come è possibile far evolvere un concetto o una metodologia introdotta con l'ausilio dei fenomeni idraulici: come è possibile utilizzare il modello idraulico per analogia, in particolare per impostare problemi di calcolo che coinvolgono il raggiungimento dell'equilibrio (Cap. 3); come far evolvere ed approfondire il concetto di capacità attraverso fenomeni diversi (Cap. 4).

## 1.2 Il percorso didattico

Il percorso didattico completo (Fig. 1) al quale questo testo fa riferimento può essere suddiviso in due grandi parti: in primo luogo vengono trattati i differenti fenomeni singolarmente, quindi i processi non accoppiati; secondariamente, una volta acquisita la conoscenza dei singoli fenomeni, si passa allo studio di pro-

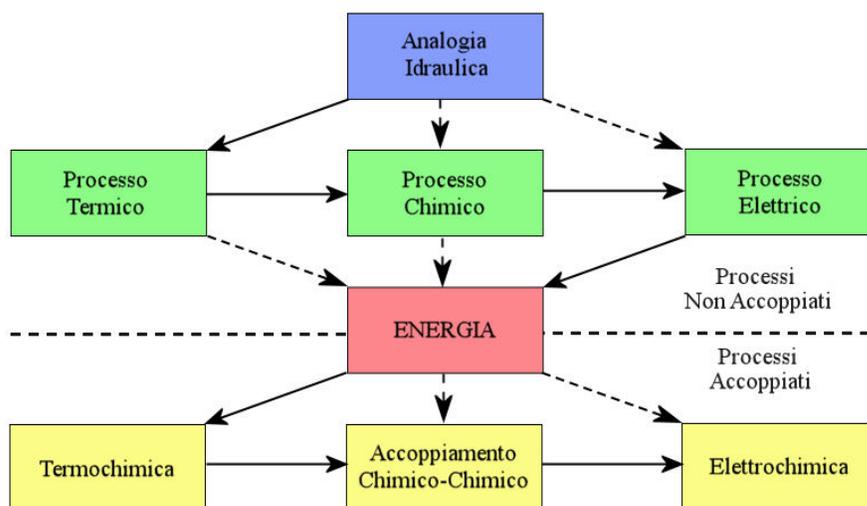
---

<sup>1</sup> Vedi Volume II, *Termodinamica chimica per il liceo*. Questa pubblicazione riporta il percorso didattico nella sua interezza.

<sup>2</sup> In questo testo vengono chiamati fenomeni idraulici i sistemi di vasi comunicanti.

cessi accoppiati. Entrambe le parti hanno bisogno di un capitolo introduttivo. Nel primo caso, prima di entrare in merito ai differenti fenomeni è necessario costruire il modello di riferimento. I fenomeni scelti per introdurre i concetti fondamentali del modello spinta-corrente-resistenza sono quelli idraulici, più precisamente lo studio di sistemi di vasi comunicanti. Questo capitolo, oltre a gettare le basi del modello didattico proposto, fungerà in seguito per analogia allo studio di tutti gli altri fenomeni appartenenti ad ambiti diversi. In questo modo, una volta che l'allievo padroneggia l'utilizzo del modello proposto nell'ambito dei processi idraulici, lo studio di processi di ambiti diversi sarà facilitato dal fatto che il nucleo del modello rimarrà lo stesso, ma cambieranno le grandezze fisiche prese in considerazione. Il primo importante passo da compiere quando ci si appresta a studiare dei nuovi fenomeni è infatti quello di scegliere delle grandezze fisiche che giocano lo stesso ruolo delle grandezze scelte nell'analogia idraulica.

Lo studio di processi accoppiati invece deve essere preceduto da una piccola introduzione sull'energia e il suo ruolo<sup>3</sup>. Nel modello spinta-corrente-resistenza infatti l'energia è considerata come la grandezza che mette in relazione due processi, uno spontaneo e l'altro non spontaneo.



**Figura 1:** *Il percorso didattico.* Le frecce piene indicano il percorso effettuato durante la sperimentazione, mentre le frecce tratteggiate indicano i possibili percorsi alternativi ed i possibili agganci con argomenti diversi.

Le lezioni si sono svolte perlopiù in forma frontale con alcune dimostrazioni pratiche ed utilizzando come ausilio e come traccia la proiezione di una presentazione<sup>4</sup>. Come anticipato, in questo documento verrà esposto unicamente il

<sup>3</sup> Generalmente il concetto di energia viene già introdotto gradualmente durante lo studio dei fenomeni termici, chimici e soprattutto elettrici.

<sup>4</sup> Vedi l'allegato: Presentazione, "Presentazione KPK Completa.pdf".

percorso effettuato nell'ambito del sistema idraulico, con scopo quello di gettare le basi del modello. Ciononostante, verrà presentato brevemente sotto forma di elenco lo scopo dello studio delle diverse aree fenomenologiche:

- **Analogia idraulica** (Cap. 2)<sup>5</sup>

Lo scopo principale di questo capitolo è la costituzione delle basi e della terminologia utilizzata in tutto il percorso didattico. In particolare mostra l'importanza di comprendere il ruolo delle grandezze fisiche che vengono utilizzate per determinare se sia presente una spinta e per caratterizzare la corrente. Infine, viene studiato il concetto di capacità e le sue implicazioni nel raggiungimento dell'equilibrio.

- **Processo Termico**<sup>6</sup>

Il questo capitolo si introducono le due grandezze principali ( $S$  e  $T$ ). Per l'introduzione dell'entropia come grandezza che fluisce durante i fenomeni termici si sfrutta l'idea di "calore" che gli allievi già conoscono. In seguito si introducono le proprietà dell'entropia in particolare quella di essere una grandezza non conservata in quanto può essere unicamente prodotta ma non distrutta. Questo porta all'introduzione dei concetti di trasformazione reversibile e irreversibile. Questo capitolo sarà poi fondamentale per lo studio della termochimica.

- **Processo Chimico**<sup>7</sup>

Lo scopo principale di questo capitolo è quello di introdurre la grandezza potenziale chimico  $\mu$  come grandezza che determina quando una reazione è possibile o meno. In seguito viene studiata la dipendenza del potenziale chimico dalla temperatura, dalla pressione e dalla concentrazione (con particolare enfasi su quest'ultima dipendenza). Infine, viene introdotta la costante di equilibrio come metodo alternativo per scrivere le condizioni di equilibrio: in questo modo, al termine di questa unità didattica, sarà possibile applicare il concetto di equilibrio chimico alla classe di reazioni acido-base<sup>8</sup>.

- **Processo Elettrico**<sup>9</sup>

Il sistema elettrico, che non è presente nel programma di chimica, può essere utilizzato come occasione per consolidare il modello spinta-corrente-resistenza sottolineando ancora una volta il ruolo delle grandezze fisiche (potenziale elettrico  $\varphi$  e carica elettrica  $q$ ) oppure come aggancio al capitolo sull'energia (per esempio trattando il funzionamento di una centrale idroelettrica).

<sup>5</sup> Vedi Volume II, *Termodinamica chimica per il liceo*, Cap. 4, *Il modello idraulico di riferimento per l'analogia*, pp. 7-14.

<sup>6</sup> Vedi Volume II, *Termodinamica chimica per il liceo*, Cap. 7, *La termologia*, pp. 21-31.

<sup>7</sup> Vedi Volume II, *Termodinamica chimica per il liceo*, Cap. 9, *Il sistema chimico*, pp. 34-46.

<sup>8</sup> L'attenzione durante la sperimentazione è stata focalizzata su questa classe di reazioni chimiche, ma possono essere presi a titolo di esempio altri equilibri chimici.

<sup>9</sup> Vedi Volume II, *Termodinamica chimica per il liceo*, Cap. 5, *L'elettrologia*, pp. 15-18.

- **Energia**<sup>10</sup>

Viene introdotta la grandezza energia e le sue proprietà, in particolare quella di essere portata da un'altra grandezza durante delle trasformazioni e la sua conservazione. In questo capitolo si vuole inoltre mettere in evidenza come sia possibile calcolare l'energia messa a disposizione da un processo (moltiplicando la grandezza che funge da portatore con la differenza di potenziale) indipendentemente dal tipo di fenomeno<sup>11</sup>.

- **Termochimica**<sup>12</sup>

Quando una reazione chimica non è accoppiata a nessun sistema, viene detta disaccoppiata e produce entropia (come tutti i processi irreversibili). In questo capitolo vengono introdotti i concetti di reazioni esotermiche e endotermiche ed inoltre può essere anticipato il concetto di efficienza di un accoppiamento.

- **Accoppiamento Chimico-Chimico**<sup>13</sup>

In questo capitolo vengono trattate le reazioni chimiche accoppiate, ovvero come si può sfruttare una reazione chimica spontanea per far avvenire una reazione chimica non spontanea. Questo capitolo permette il collegamento la parte di biologia del corso BIC nello studio della respirazione cellulare ed in particolare del ruolo dell'ATP negli organismi viventi.

- **Elettrochimica**<sup>14</sup>

Per poter affrontare questo argomento è necessario farlo precedere dallo studio delle reazioni di ossidoriduzione. Lo studio dell'elettrochimica mette in evidenza come una reazione chimica spontanea può essere utilizzata per produrre della corrente elettrica (celle galvaniche) oppure come si può utilizzare un processo elettrico spontaneo per far avvenire una reazione chimica non spontanea (celle elettrolitiche). È possibile collegare questo argomento allo studio della fotosintesi in parallelo con la parte di biologia.

---

<sup>10</sup> Vedi Volume II, *Termodinamica chimica per il liceo*, Cap. 6, *L'energia e le sue proprietà: parte 1 dopo l'elettrologia*, pp. 19-20 e

vedi Volume II, *Termodinamica chimica per il liceo*, Cap. 8, *L'energia e le sue proprietà: parte 2 dopo la termologia*, pp. 32-34.

<sup>11</sup> Vedi Volume I, Cap. 2.5, *Il ruolo dell'energia*, pp. 52-72, in particolare *Tabella 2.3*, p. 62.

<sup>12</sup> Vedi Volume II, *Termodinamica chimica per il liceo*, Cap. 10, *L'elettrologia*, pp. 46-52.

<sup>13</sup> Vedi Volume II, *Termodinamica chimica per il liceo*, Cap. 11, *L'accoppiamento chimico-chimico*, pp. 53-57.

<sup>14</sup> Vedi Volume II, *Termodinamica chimica per il liceo*, Cap. 12, *L'elettrochimica*, pp. 57-65.

## 2 Il modello idraulico di riferimento per l'analogia

### 2.1 Obiettivi per l'allievo

- Conoscere le due grandezze fisiche  $h$  e  $V$ , come proprietà misurabili di un sistema, che permettono di descrivere lo stato del sistema idraulico<sup>15</sup>.
- Riconoscere in  $\Delta h$  il ruolo di **spinta** alla trasformazione di un sistema idraulico.
- Differenziare trasformazioni spontanee da trasformazioni non spontanee.
- Riconoscere il volume  $V$  come la grandezza che fluisce da un recipiente all'altro per raggiungere l'equilibrio, generando in questo modo una **corrente** di volume d'acqua.
- Conoscere il ruolo della **resistenza** idraulica in relazione all'intensità della corrente di volume.
- Conoscere la condizione di equilibrio idraulico ( $\Delta h = 0$ ).
- Conoscere il ruolo di una pompa idraulica per far avvenire trasformazioni non spontanee.
- Conoscere il concetto di capacità idraulica e conoscere le implicazioni ed il suo ruolo nel raggiungimento dell'equilibrio.
- Saper riconoscere la condizione di regime stazionario e saper leggere un'equazione di bilancio.

### 2.2 Indicazioni per il docente

Questo primo capitolo prende in esame un sistema idraulico, più precisamente un sistema di vasi comunicanti, limitatamente agli aspetti essenziali per l'analogia. Questo capitolo, infatti, non vuole essere una trattazione completa dei fenomeni idraulici; lo scopo di questo capitolo è quello di introdurre il modello **spinta-corrente-resistenza**, i concetti di **capacità**, di **potenziale**, di **equilibrio** e di **regime stazionario**, di **spontaneità** e di **pompa** (processo accoppiato). Il modello idraulico si presta molto bene a questo fine poiché risulta molto intuitivo per gli allievi ed inoltre è possibile visualizzare i concetti necessari all'utilizzo del modello con semplici dimostrazioni sperimentali.

Il sistema idraulico ha il vantaggio rispetto agli altri sistemi che verranno sviluppati nelle prossime unità didattiche di avere un carattere più concreto; questa proprietà farà del modello idraulico il modello che utilizzeremo per analogia nella trattazione di fenomeni più complessi.

---

<sup>15</sup> Col il termine sistema idraulico si intende un insieme di due recipienti collegati da un tubo, i quali a loro volta sono considerati due sottosistemi.

### 2.2.1 Premessa teorica

Come anticipato questa unità didattica tratta dello studio di un sistema di vasi comunicanti allo scopo di identificare le grandezze primarie che ci consentono di descrivere il fenomeno ed il loro ruolo e, successivamente, quello di formalizzare gradualmente il modello concettuale di riferimento nel contesto di un sistema di vasi comunicanti, modello che sarà in seguito utilizzato per analogia. In altre parole, il percorso proposto è finalizzato alla costruzione del modello idraulico utilizzato per analogia e quindi non è una trattazione esaustiva dei fenomeni idraulici<sup>16</sup>. Per questa ragione, in questo testo con fenomeni idraulici si intende un sistema di vasi comunicanti nei quali i seguenti punti sono soddisfatti:

- Il volume d'acqua è conservato. Si considera quindi l'acqua come un liquido incomprimibile, a temperatura costante e non si considerano eventuali trasformazioni chimiche e fisiche dell'acqua<sup>17</sup>.
- Si considera il processo di trasporto del volume d'acqua da un vaso all'altro un processo dissipativo. Non vengono presi in considerazione fenomeni di oscillazione, bensì di raggiungimento di un equilibrio<sup>18</sup>. Anche negli altri campi fenomenologici saranno poi studiati processi di tipo dissipativo.
- Si considerano dei vasi a forma di cilindro retto o di prisma retto<sup>19</sup>, che poggiano sulla stessa superficie piana. Il tubo che collega i due vasi si trova anch'esso su questa superficie<sup>20</sup>.

Infine, è importante notare che nel percorso didattico qui proposto viene utilizzata come grandezza primaria intensiva il livello dell'acqua nel recipiente  $h$  (intesa come l'altezza raggiunta dall'acqua nel recipiente misurata a partire dal fondo), contrariamente a quanto richiesto dallo studio di fenomeni idraulici nel quale viene utilizzata la pressione (oppure il potenziale gravito-chimico)<sup>21</sup>. Questa scelta è condizionata proprio dal fatto che il presente percorso non vuole essere una trattazione dei fenomeni idraulici, ma un modello da utilizzare per analogia. L'utilizzo dell'altezza è stato infatti reputato più adatto ai fini dell'analogia senza in questo modo pregiudicare l'utilizzo del modello spinta-corrente-resistenza per l'interpretazione dei fenomeni idraulici. Questa scelta introduce però delle discrepanze rispetto a quanto esposto nel Volume I, in particolare riguardo alla definizione formale e matematica di alcuni concetti senza però modificarne

<sup>16</sup> Vedi Volume I, *Cap. 2.2, Una descrizione fenomenologica basata su grandezze primarie*, pp. 23-30.

<sup>17</sup> Vedi Volume I, *Cap. 2.2, Una descrizione fenomenologica basata su grandezze primarie*, p. 26.

<sup>18</sup> Vedi Volume I, *Cap. 2.5.5, Energia immagazzinata*, pp. 63-72.

<sup>19</sup> Come primo approccio per definire il modello è preferibile lavorare con dei recipienti retti che posseggono quindi una capacità idraulica costante. Questo permette agli allievi di avvicinarsi al modello ed ai concetti chiave in maniera intuitiva e matematicamente semplice. Più avanti verranno trattati i recipienti nei quali la capacità è funzione del volume d'acqua contenuto.

<sup>20</sup> Vedi Volume I, *Fig. 2.1*, p. 25.

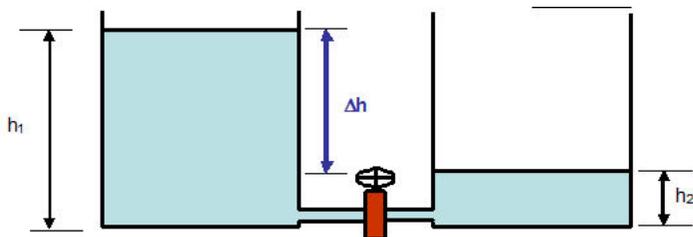
<sup>21</sup> Vedi Volume I, *Cap. 4.6.2, Potenziale gravitazionale e potenziale chimico*, pp. 212-214.

il ruolo che essi giocano nel modello proposto. Infatti, la pressione all’imboccatura del tubo ed il livello d’acqua nel vaso sono proporzionali secondo la legge di Stevino; è quindi possibile trasformare le grandezze che hanno un ruolo simile nei due approcci semplicemente con un fattore di conversione<sup>22</sup>. Per questa ragione, per evidenziare il ruolo di questi concetti e mantenere una terminologia comune anche negli altri campi di studio, si è reso necessario ridefinire alcune grandezze rispetto alle definizioni fornite nel Volume I semplicemente sostituendo la pressione ( $p$ ) con il livello ( $h$ )<sup>23</sup>.

## 2.3 Possibile percorso

### 2.3.1 Un primo approccio

Come primo approccio si propone agli studenti un sistema di vasi comunicanti (Fig. 2) composto da due contenitori uguali<sup>24</sup> e da un tubo che li collega. Quest’ultimo deve essere munito di rubinetto ed un mulinello per visualizzare l’intensità e la direzione della corrente d’acqua. Il sistema inizialmente presenta nei due recipienti due livelli diversi ed il rubinetto è chiuso.



**Figura 2:** *Sistema di vasi comunicanti.* La figura mostra lo schema del dispositivo utilizzato in classe.

Ponendo alcune domande agli allievi (“Perché i due livelli sono diversi?”, “Se apro il rubinetto cosa succede?”), si instaura una discussione che ha un triplice scopo:

- Identificare le grandezze fisiche rilevanti per descrivere il fenomeno.
- Far emergere il modello spinta-corrente-resistenza.
- Introdurre il concetto di equilibrio.

Questi tre concetti possono essere costruiti in maniera indipendente e senza un ordine preciso. Nei tre capitoli seguenti saranno trattati questi tre aspetti

<sup>22</sup>  $p = (\rho \cdot g_T) \cdot h = \text{cost.} \cdot h$ .

<sup>23</sup> Queste modifiche verranno segnalate nel testo a seguire.

<sup>24</sup> Utilizzare contenitori uguali (aventi capacità idraulica identica), semplifica il problema e permette di focalizzare il discorso sui concetti che si vogliono introdurre. Tuttavia alcuni allievi potrebbero erroneamente pensare che l’acqua fluisce dal contenitore che contiene il maggior volume d’acqua verso quello che ne contiene meno. In questo caso è possibile proporre l’esperimento con due vasi diversi (Cap. 2.3.5 e Fig. 5).

secondo un ordine ben preciso, ma esso può essere invertito a seconda di quello che emerge nella discussione con la classe.

### 2.3.2 I concetti di portatore e potenziale

Durante la discussione gli allievi hanno la tendenza a spiegare il fenomeno senza fare riferimento a nessuna grandezza fisica (a volte la pressione), ma parlando in termini di sostanza (acqua). È quindi opportuno indirizzare l'attenzione degli allievi verso quantità misurabili. Senza troppe difficoltà essi riescono ad individuare ed a capire che per spiegare il fenomeno è necessario utilizzare il volume ( $V$ ) e il livello ( $h$ ) o la pressione ( $p$ ). Come già anticipato e discusso (Cap. 2.2), viene preferito l'utilizzo di  $h$ .

Al termine della discussione gli allievi dovranno essere in grado di descrivere l'esperienza in questi termini: "Un volume d'acqua passa dal contenitore con il livello d'acqua più alto a quello con il livello d'acqua più basso".

Considerando il fatto che la terminologia del modello di riferimento è comune a tutti i sistemi, è utile formalizzare i concetti appresi:

- Il **livello**, se confrontato tra due sistemi, ci indica la direzione del trasferimento. È una **grandezza intensiva** e viene chiamata **potenziale**. Nei fenomeni idraulici, il livello ( $h$ ) sarà quindi il nostro **potenziale** idraulico.
- La **quantità** di volume ci indica quanto viene trasferito. È una **grandezza estensiva** ed ha il ruolo di **portatore**<sup>25</sup> di energia. Nei fenomeni idraulici, il volume d'acqua fluisce da un contenitore all'altro<sup>26</sup>.

### 2.3.3 Spinte, correnti e resistenze

Sempre durante la discussione è utile far emergere le seguenti considerazioni:

- Un trasferimento avviene unicamente quando sussiste una differenza di livello d'acqua tra i due recipienti. In questo caso si ha un flusso di volume d'acqua dal recipiente con il livello più alto a quello con il livello più basso.
- Per permettere il flusso di acqua è necessario che il rubinetto sia aperto. La velocità con la quale gira il mulinello dipende da quanto il rubinetto è aperto (e dal differenza di livello tra i due recipienti).

Nel contesto del modello vengono quindi esplicitati i ruoli giocati dalle grandezze primarie (intensiva ed estensiva) utilizzate:

$h$  - intensiva    La **differenza di potenziale**  $\Delta h$  gioca il ruolo di **spinta** al trasferimento di acqua dal recipiente con potenziale maggiore verso il recipiente con potenziale minore.

<sup>25</sup> Benché a questo punto del percorso il termine portatore non sia motivato, è utile introdurre la terminologia che verrà utilizzata più avanti. Eventualmente, per giustificare la scelta del nominativo portatore, è possibile introdurre la grandezza energia.

<sup>26</sup> Vedi Volume I, *Cap. 2.5.2, Un modello per l'energia*, p. 54.

$V$  - estensiva Il volume  $V$  è la grandezza che viene trasferita (fluisce) durante il processo da un recipiente all'altro. La velocità del trasferimento è misurata attraverso l'intensità della **corrente** di volume d'acqua  $I_V$ .

Qualitativamente si può mostrare agli allievi che l'intensità della corrente dipende dalla spinta, semplicemente facendo notare che la velocità di rotazione della ventola diminuisca con il diminuire della differenza di potenziale nel corso dell'esperimento. Quando il rubinetto è chiuso, pur essendoci una spinta al trasferimento, non avviene nessun trasporto di acqua tra i due recipienti. In altre parole oltre alla spinta al trasferimento esiste qualcosa che si oppone al trasferimento. Sperimentalmente si può verificare, in maniera qualitativa, che l'intensità della corrente di volume d'acqua dipende dalla posizione del rubinetto (e dalle caratteristiche del tubo che collega i due vasi). Si possono riassumere questi effetti che si oppongono al trasferimento nella grandezza fenomenologica **resistenza** al trasferimento, definita come<sup>27</sup>:

$$R_{idr} = \frac{\Delta h}{I_V}$$

dove:

$R_{idr}$ : Resistenza idraulica [ $s/m^2$ ], che dipende da sezione, lunghezza e materiale di cui è costituito il tubo<sup>28</sup>.  
 $I_V$ : Intensità di corrente di volume [ $m^3/s$ ].  
 $\Delta h$ : Differenza di potenziale [m].

Formalizzando si arriverà alla seguente conclusione: quando in un sistema idraulico è presente una **spinta**, se la **resistenza** idraulica lo permette, questa genera una **corrente** di volume d'acqua dal recipiente con potenziale più alto al recipiente con potenziale minore.

### 2.3.4 L'equilibrio idraulico

Durante la discussione dell'esperimento è importante far emergere il fatto che, se è presente una spinta e se la resistenza lo permette (rubinetto aperto), spontaneamente avviene un trasferimento di volume d'acqua finché i livelli nei due recipienti si eguagliano. Questa situazione, chiamata **equilibrio idraulico**, è caratterizzato dall'assenza di spinta (Fig. 3):

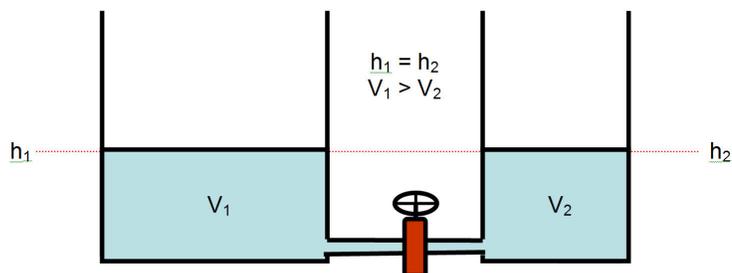
*Situazione di equilibrio:*  $\Delta h = 0$  quindi  $h_1 = h_2$

È importante far notare agli allievi che all'equilibrio il volume d'acqua contenuto nei due recipienti non è per forza lo stesso<sup>29</sup>.

<sup>27</sup> La definizione è valida se assumiamo un flusso laminare attraverso il tubo. Vedi Volume I, Cap. 2.4.2, *Esempio 2: regime stazionario*, p. 45.

<sup>28</sup> Questa definizione differisce da quella esposta in Volume I, *Relazione 2.8*, p. 45 come discusso in precedenza (Cap. 2.2).

<sup>29</sup> Dipende infatti dalle capacità dei due vasi (Cap. 2.3.5).



**Figura 3:** *Equilibrio idraulico.* Nella situazione di equilibrio il livello di acqua nei due recipienti è identico, ma non lo è il volume contenuto.

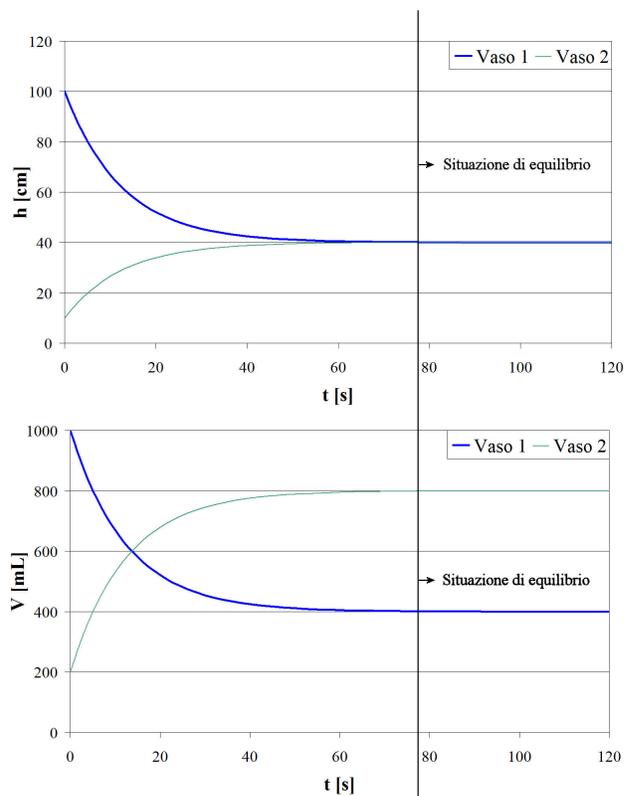
A questo punto potrebbe essere utile discutere dell'evoluzione temporale delle grandezze primarie scelte con l'ausilio di grafici. Questo aspetto, oltre a permettere agli allievi di consolidare le conclusioni emerse dalla discussione, risulta molto importante ai fini dell'analogia in quanto questi grafici riportano delle curve caratteristiche del raggiungimento dell'equilibrio, indipendentemente dal tipo di fenomeno considerato. È possibile ottenere questi grafici sia a livello quantitativo, con l'ausilio di sistemi di acquisizione dati on-line<sup>30</sup>, sia a livello qualitativo, utilizzando i dati misurabili all'inizio ed alla fine dell'esperienza (la forma della curva può essere approssimata utilizzando le considerazioni riguardo all'intensità della corrente di volume descritta nel capitolo precedente) (Fig. 4)<sup>31</sup>.

Generalizzando, si può affermare che qualsiasi situazione nella quale è presente una spinta evolve spontaneamente, senza un intervento esterno, verso una situazione di equilibrio nella quale la differenza di potenziale risulta nulla.

Un processo **spontaneo** è quindi un processo che avviene grazie ad una spinta, senza nessun aiuto esterno, fino allo stato finale di equilibrio, dovuto all'assenza di spinta. Al contrario il processo opposto, nel quale l'acqua fluisce dal vaso a potenziale più basso verso il vaso a potenziale più alto non avverrà mai spontaneamente. Un processo che avviene nella direzione opposta a quella prevista dalla spinta è detto **non spontaneo**; è un processo possibile, ma richiede un intervento esterno, come l'utilizzo di una pompa idraulica nel caso dei fenomeni idraulici (Cap. 2.3.8).

<sup>30</sup> Vedi dispositivo presentato in Volume I, *Fig. 2.2*, p. 27 (è possibile ricavare  $h$  dalle misure di pressione).

<sup>31</sup> Esperienza simulata con l'ausilio dell'applicativo Excel.

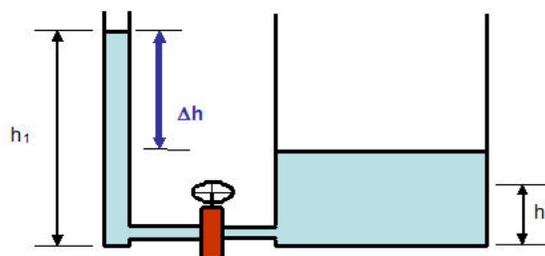


**Figura 4:** *Evoluzione temporale delle grandezze primarie.* All'inizio dell'esperimento è presente una spinta ed i volumi d'acqua contenuti nei recipienti sono diversi. Il sistema evolve verso l'equilibrio idraulico nel quale non è più presente una spinta ed i volumi contenuti nei vasi sono ancora diversi. Si nota come all'equilibrio non avviene più nessuna variazione delle grandezze primarie ed inoltre, la grandezza intensiva  $h$  raggiunge un valore comune per i due vasi, mentre la grandezza estensiva  $V$  valori diversi (se le capacità sono diverse).

### 2.3.5 La capacità idraulica

Viene proposta alla classe una nuova esperienza molto simile alla prima, ma questa volta si utilizzano due recipienti di sezione diversa (Fig. 5)<sup>32</sup>. Il recipiente che contiene il minor volume d'acqua sarà posto inizialmente con un livello maggiore rispetto al sistema che contiene una quantità maggiore di volume d'acqua. Viene chiesto alla classe di prevedere l'evoluzione del sistema; alcuni allievi, prevedono erroneamente un passaggio di volume dal contenitore nel quale è presente una maggiore quantità di acqua verso l'altro.

<sup>32</sup> Lo schema che rappresenta i vasi comunicanti è disegnato in due dimensioni. Si assume la profondità costante e uguale per tutti i recipienti, quindi la capacità risulta proporzionale alla larghezza del recipiente nello schema.



**Figura 5:** *Vasi comunicanti con capacità diversa.* Il volume d'acqua contenuto nei vasi non influenza la direzione della corrente d'acqua che si sviluppa all'apertura del rubinetto.

Questa esperienza da un lato permette di riconfermare l'idea che i trasferimenti avvengono nella direzione dettata dalla spinta, vale a dire dal recipiente con un potenziale maggiore verso il recipiente con un potenziale minore indipendentemente dalla quantità di liquido contenuta, d'altra parte permette agli studenti di discutere le implicazioni legate alla differenza di sezione dei due recipienti:

- Per lo stesso volume d'acqua trasferito, il livello dell'acqua nel contenitore con sezione maggiore aumenta di poco, mentre nel contenitore con sezione minore di molto.
- Il livello d'acqua all'equilibrio è più vicino al livello iniziale del contenitore con sezione maggiore. In altre parole, la differenza di livello tra la situazione iniziale e quella di equilibrio è maggiore per il recipiente con sezione minore.

La sezione del recipiente mette in relazione le grandezze  $h$  e  $V$  in quanto permette di prevedere la variazione del livello in funzione di quanto volume d'acqua viene aggiunto (o tolto) dal recipiente. La sezione è associata quindi alla **capacità idraulica** ( $C_{idr}$ )<sup>33</sup> del recipiente, definita per qualsiasi recipiente come:

$$C_{idr} = \frac{dV}{dh}$$

Poiché questa definizione richiede l'utilizzo delle derivate, al momento è preferibile fornire agli allievi la seguente definizione, valida per recipienti con capacità costante (a forma di cilindro o di prisma):

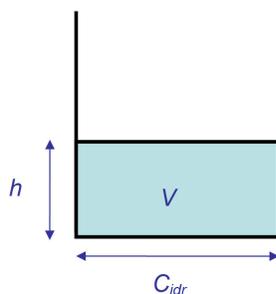
<sup>33</sup>Questa definizione differisce da quella esposta in Volume I, *Relazione 2.6*, p. 43 come discusso in precedenza (Cap. 2.2).

$$C_{idr} = \frac{\Delta V}{\Delta h}$$

dove:

- $C_{idr}$ : capacità idraulica del recipiente [m<sup>2</sup>].  
 $\Delta V$ : variazione di volume nello stesso recipiente [m<sup>3</sup>].  
 $\Delta h$ : variazione di livello nello stesso recipiente [m].

È interessante far notare agli studenti che in un recipiente retto (pareti verticali) la sezione è uguale in tutto il recipiente, non dipende dal livello di acqua e corrisponde all'area di base del recipiente (Fig. 6).



**Figura 6:** Calcolo della capacità idraulica. Il volume d'acqua contenuto nel recipiente può essere calcolato per analogia semplicemente come viene calcolata l'area di un rettangolo.

Ai fini dell'analogia è importante attirare l'attenzione degli allievi sul fatto che per tutti i fenomeni nei quali la capacità è costante:

$$Capacità = \frac{\Delta portatore}{\Delta potenziale}$$

### 2.3.6 Approfondimento: dipendenza della capacità dal potenziale

Con l'ausilio di grafici simili a quelli riportati qui di seguito è possibile mostrare, sotto forma di esercizio in classe<sup>34</sup>, che la capacità idraulica è la pendenza della curva che rappresenta il volume d'acqua contenuta in un recipiente in funzione del livello raggiunto<sup>35</sup>. È inoltre interessante studiare qualitativamente l'andamento dei grafici del volume in funzione del livello correlati alla forma del recipiente<sup>36</sup>:

<sup>34</sup> Vedi l'allegato: Esercizi, Capacità, "Esercizio - Capacità idraulica.pdf".

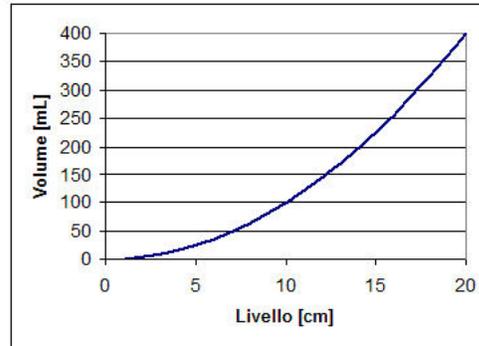
<sup>35</sup> Questo tipo di curve sono l'inverso delle curve capacitive descritte in Volume I,

Cap. 2.4.1, Esempio 1: riempimento di un vaso, pp. 43-45 .

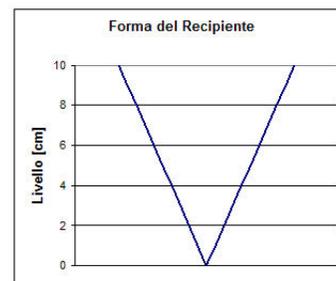
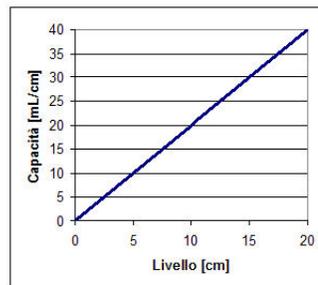
<sup>36</sup> Si assume la profondità del recipiente costante oppure un recipiente cilindrico.

**Esercizio**

*Dato un grafico del volume in funzione del livello disegnare qualitativamente la forma del recipiente:*

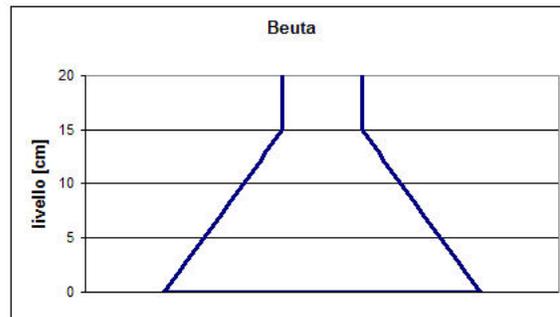
**Soluzione**

Dal grafico notiamo che man mano che il contenitore si riempie, è necessario sempre un maggiore volume d'acqua per ottenere una determinata variazione di livello d'acqua nel recipiente. In altre parole la pendenza di questo grafico è sempre in aumento, vale a dire che la capacità del contenitore è in continuo aumento. Il contenitore dovrà possedere quindi una forma a V:

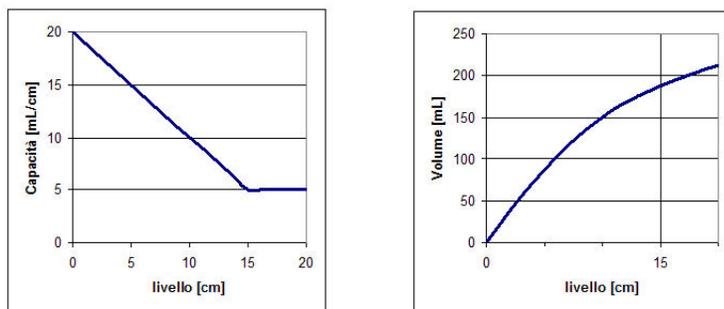


**Esercizio**

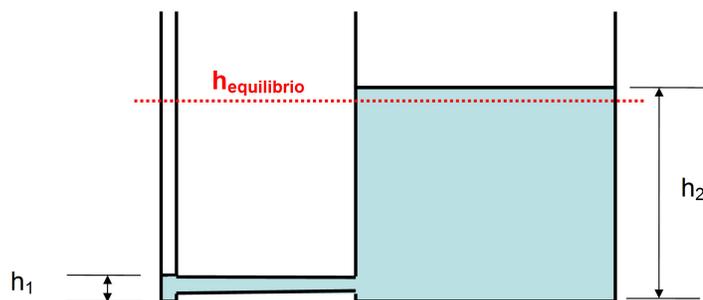
Disegnare in maniera qualitativa il grafico del volume in funzione del livello per una beuta:

**Soluzione**

In una beuta, possiamo notare 2 zone distinte: il corpo e il collo. Quando si riempie il corpo della beuta, la capacità decresce; la pendenza della curva nel grafico di  $V$  in funzione di  $h$  è sempre più piccola con l'aumentare di  $h$ . Nella zona del collo della beuta, la capacità non varia, quindi il volume varia in maniera lineare rispetto al livello dell'acqua (retta):

**2.3.7 Approfondimento: strumenti di misura**

Risulta interessante a questo punto discutere delle caratteristiche che devono avere gli strumenti di misura. In questo caso particolare si può chiedere alla classe di sviluppare un sistema per verificare il livello di acqua contenuta in una cisterna che non permette di vedere direttamente il livello (serbatoio dell'automobile). Per risolvere il problema è necessario quindi prendere un altro recipiente e collegarlo con la cisterna (vasi comunicanti). Del volume di liquido deve passare dalla cisterna al recipiente ausiliario. È importante discutere delle proprietà che questo recipiente deve avere per misurare correttamente il livello,



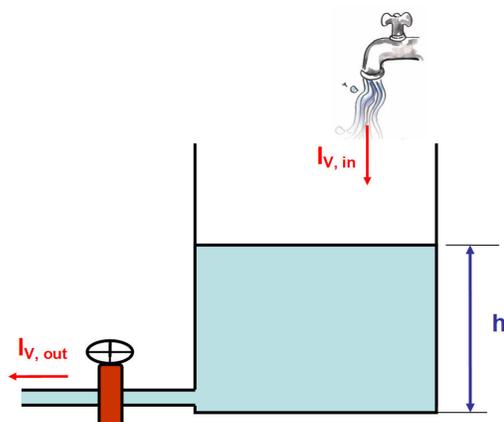
**Figura 7:** *Misura del livello d'acqua in una cisterna.* La capacità del recipiente ausiliario deve essere molto piccola per permettere il raggiungimento dell'equilibrio ad un livello molto vicino a quello del serbatoio prima della misura.

ciò che esso non deve modificare il livello di acqua nella cisterna. Per rispondere a questo requisito, il recipiente deve per forza avere una capacità molto piccola rispetto a quella della cisterna (Fig. 7); in questo modo si raggiungerà l'equilibrio ad un livello quasi uguale a quello che la cisterna aveva prima di collegare il recipiente ausiliario.

Questo esempio può essere preso come spunto per discutere anche del ruolo della resistenza. Per poter rilevare il valore del livello dell'acqua nel serbatoio dobbiamo attendere che il sistema raggiunga l'equilibrio. Per ridurre il tempo d'attesa (e soprattutto per disporre di uno strumento sensibile alle repentine variazioni di livello), è quindi necessario progettare lo strumento di misura in maniera tale da avere una resistenza idraulica abbastanza bassa.

### 2.3.8 La pompa idraulica (processi accoppiati)

A volte è necessario poter trasferire del volume d'acqua nella direzione opposta a quella prevista dalla spinta. Si può avviare la discussione ponendo alla classe la domanda "Come posso fare per prendere dell'acqua dal lago e portarla al rubinetto in classe?". Intuitivamente gli allievi capiscono che è necessaria una pompa idraulica. In questa maniera può essere introdotto il concetto di pompa. Quando un processo non è spontaneo è possibile comunque farlo avvenire con l'ausilio di un apporto esterno, garantito da una pompa. La pompa è un dispositivo che è in grado di far avvenire un processo non spontaneo. Il principio di funzionamento di una pompa si fonda su processi accoppiati, il quale studio necessita l'introduzione della grandezza energia, quindi non sarà trattato in questo contesto<sup>37</sup>.



**Figura 8:** *Il regime stazionario.* L'entrata e l'uscita d'acqua dal recipiente si bilanciano istante per istante in maniera da mantenere costante la quantità d'acqua contenuta nel recipiente.

### 2.3.9 L'equazione di bilancio e il regime stazionario

Il concetto di regime stazionario può essere facilmente introdotto con una semplice esperienza; si utilizza un bidone munito di rubinetto posto sotto un secondo rubinetto (Fig. 8)<sup>38</sup>. Si può mostrare che se si apre il rubinetto di uscita dell'acqua, e nel mentre dell'acqua viene aggiunta a regime costante da sopra, a partire da un certo istante il livello dell'acqua all'interno del bidone non varia più nel tempo. Questa situazione viene chiamata appunto **regime stazionario**. Un sistema raggiunge il regime stazionario quando, pur essendoci delle correnti in entrata ed in uscita, non c'è variazione del potenziale. Risulta ora utile introdurre l'**equazione di bilancio**<sup>39</sup> nella sua forma generale per poi focalizzare l'attenzione sui fenomeni idraulici. SI può introdurre la discussione semplicemente chiedendo agli allievi "Come può variare il numero di abitanti di una nazione?". Abbastanza intuitivamente gli allievi capiscono che le uniche modalità sono le nascite/morti (termine di produzione) e le immigrazioni/emigrazioni (termine di trasporto). In termini matematici è possibile formalizzare l'equazione di bilancio di un sistema per una qualsiasi grandezza estensiva  $X$  come segue<sup>40</sup>:

<sup>37</sup> Vedi Volume II, *Termodinamica chimica per il liceo*, Cap. 6.3.1, *L'energia come grandezza fisica relazionale*, pp. 20-21 e

vedi Volume II, *Termodinamica chimica per il liceo*, Cap. 11, *L'accoppiamento chimico-chimico*, pp. 53-57.

<sup>38</sup> Vedi Volume I, *Fig. 2.12*, p. 47.

<sup>39</sup> Ci limitiamo per semplicità in questo primo approccio a proporre l'equazione di bilancio nella sua forma integrata. Per la forma istantanea vedi Volume I, *Cap 2.3, L'equazione di bilancio*, pp. 35-41.

<sup>40</sup> Nelle seguenti equazioni si è scelto come convenzione di considerare positivi tutti i contributi che fanno aumentare la quantità associata alla grandezza estensiva nel sistema e negativi quelli che la diminuiscono.

$$\Delta X = X_{sc} + X_{prod}$$

dove:

- $\Delta X$ : variazione del valore numerico associato alla grandezza  $X$ .  
 $X_{sc}$ : quantità di  $X$  totale scambiata.  
 $X_{prod}$ : quantità totale di  $X$  prodotta o distrutta all'interno del sistema.

che a loro volta sono definiti:

$$X_{sc} = X_{in} + X_{out} \qquad X_{sc} = X_{prod}^+ + X_{prod}^-$$

dove:

- $X_{in}$ : quantità di  $X$  totale in entrata nel sistema ( $> 0$ ).  
 $X_{out}$ : quantità di  $X$  totale in entrata nel sistema ( $< 0$ ).  
 $X_{prod}^+$ : quantità totale di  $X$  prodotta all'interno del sistema ( $> 0$ ).  
 $X_{prod}^-$ : quantità totale di  $X$  distrutta all'interno del sistema ( $< 0$ ).

Riportando l'attenzione della classe ai fenomeni idraulici, è importante far notare che per grandezze conservate, come lo è il volume in questo contesto, i termini di produzione e distruzione sono nulli. Possiamo quindi scrivere l'equazione di bilancio integrata per un recipiente:

$$\Delta V = V_f - V_i = V_{sc} = V_{in} + V_{out}$$

In questo modo possiamo chiaramente notare che la variazione di volume di un sistema dall'inizio alla fine del processo è la somma del volume totale entrato nel sistema ( $V_{in}$ ) e del volume uscito dal sistema ( $V_{out}$ ).

In conclusione, è importante far notare la differenza tra una situazione di **regime stazionario** e di **equilibrio**: in entrambi i casi il la differenza di potenziale del sistema non cambia, quindi non c'è nessuna variazione della grandezza estensiva nel tempo ( $\Delta X = 0$ ). La differenza sostanziale è sia il motivo per il quale non vi sono variazioni alle grandezze primarie, sia il valore della differenza di potenziale ( $\Delta Y$ ).

Equilibrio:  $\Delta Y = 0 \quad \text{e} \quad X_{in} = X_{out} = X_{prod}^+ = X_{prod}^- = 0$

Un sistema si trova in una situazione di equilibrio quando: non è soggetto a nessuna spinta; le correnti (in entrata ed uscita) e i tassi di produzione (produzione e distruzione) sono nulli.

Regime stazionario:  $\Delta Y \neq 0 \quad \text{e} \quad X_{in} + X_{prod}^+ = - (X_{out} + X_{prod}^-) \neq 0$

Un sistema si trova in una situazione di regime stazionario quando: è soggetto a nessuna spinta; la correnti (in entrata ed uscita) e i tassi di produzione (produzione e distruzione) non sono tutti nulli, ma la somma dei loro valori è nulla.

## 3 Le analogie tra il modello idraulico e fenomeni di ambiti diversi

### 3.1 Introduzione

Il percorso presentato poc'anzi permette agli allievi di gettare le basi del modello concettuale di riferimento utilizzando come modello i fenomeni idraulici. La relativa semplicità e la familiarità che gli allievi hanno con questo tipo di fenomeni permette di creare un modello di riferimento solido che ora verrà sfruttato per analogia nell'interpretazione di fenomeni di ambiti diversi. Le analogie che sussistono tra questi diversi contesti sono numerose e non verranno trattate in maniera esaustiva nel presente contributo, tuttavia verranno esposti alcuni aspetti importanti.

Quando si vuole introdurre alla classe un nuovo ambito fenomenologico, una possibile strategia consiste infatti nel riproporre un percorso didattico analogo a quello proposto nel contesto dei fenomeni idraulici. Lo scopo di questo capitolo sarà quello di esemplificare per alcuni aspetti il ruolo delle analogie:

- Il ruolo che ricoprono le grandezze primarie.
- L'analogia tra aspetti grafici e matematici nel raggiungimento dell'equilibrio.
- L'utilizzo dell'analogia nella spiegazione di concetti.

I capitoli successivi tratteranno questi aspetti senza esporre tutto il percorso didattico, già descritto in un altro contributo<sup>41</sup>. Le definizioni nuovi concetti e grandezze sono coerenti con quanto esposto nel quadro concettuale di riferimento<sup>42</sup>.

### 3.2 Il ruolo delle grandezze fisiche

Quando si vuole affrontare con la classe un nuovo ambito fenomenologico, il primo passo consiste nel individuare quali grandezze fisiche ricoprono lo stesso ruolo di quelle utilizzate nell'interpretazione del modello idraulico, in particolare:

- Quale grandezza ricopre il ruolo di **potenziale**, le cui differenze hanno il ruolo di spinta.
- Quale grandezza **fluisce** tra i due sottosistemi, se è presente una spinta.

In seguito queste grandezze devono essere caratterizzate; in particolare è necessario conoscere se la grandezza estensiva è una grandezza conservata o meno per poter descrivere l'equazione di bilancio.

È possibile discutere questi punti con la classe partendo da semplici esperimenti nei quali un sistema evolve verso l'equilibrio, esperimenti del tutto analoghi a quelli proposti per i fenomeni idraulici.

<sup>41</sup> Vedi Volume II, *Termodinamica chimica per il liceo*.

<sup>42</sup> Vedi Volume I, *Quadro concettuale*.

Questi aspetti sono esposti e accuratamente approfonditi nel quadro concettuale di riferimento<sup>43</sup>, pertanto verrà qui riportato solo un riassunto sotto forma di tabella (Tab. 1)<sup>44</sup>:

Campo di studio	Grandezza estensiva	Conservata / non conservata	Corrente associata	Grandezza intensiva	“Spinta” al trasferimento
Idraulica	Volume d'acqua $V$	conservata	Corrente d'acqua $I_V$	Pressione $p$	$\Delta p$
Elettricità	Carica elettrica $Q$	conservata	Corrente elettrica $I_Q$	Potenziale elettrico $\varphi$	$\Delta\varphi$
Meccanica (traslazioni)	Quantità di moto $p_x$	conservata	Corrente meccanica (traslazioni) $I_{p_x}$ (o forza $F_x$ )	Velocità $v_x$	$\Delta v_x$
Meccanica (rotazioni)	Quantità di moto angolare $L_a$	conservata	Corrente meccanica (rotazioni) $I_{L_a}$ (o momento della forza $M_a$ )	Velocità angolare $\omega_a$	$\Delta\omega_a$
Termologia	Entropia $S$	non conservata	Corrente d'entropia $I_S$	Temperatura assoluta $T$	$\Delta T$
Chimica	Quantità chimica $n$	non conservata	Corrente chimica $I_n$ risp. tasso di trasformazione $\pi_n$	Potenziale chimico $\mu$	$\Delta\mu$

**Tabella 1:** *Le grandezze primarie.* La tabella mostra le grandezze primarie per ogni ambito di studio e ne specifica il ruolo nel contesto del modello di riferimento.

### 3.3 Il raggiungimento dell'equilibrio

Spesso nello studio della chimica (e non solo) si è confrontati con problemi relativi al raggiungimento dell'equilibrio nei quali vogliamo conoscere le quantità di

<sup>43</sup> Volume I, *Cap. 2.2, Una descrizione fenomenologica basata su grandezze primarie*, pp. 23-35.

<sup>44</sup> Fonte: Volume I, *Tab. 2.1*, p. 34

reagenti e prodotti presenti all'equilibrio; basti pensare a problemi di calcolo del pH, a problemi di prodotti di solubilità o semplicemente ad equilibri chimici. In questo capitolo si vuole mostrare come è possibile affrontare questi problemi con una metodologia indipendente dal campo di studio. Infatti è possibile risolvere in maniera del tutto analoga un problema di equilibrio idraulico e un problema di equilibrio chimico. Questo permette di introdurre una metodologia nell'affrontare questi problemi che faciliterà gli allievi quando si tratterà di risolvere problemi complessi nell'ambito della chimica<sup>45</sup>.

In breve è possibile risolvere questi problemi semplicemente scrivendo un sistema di equazioni che comprenda: la condizione di equilibrio (la differenza di potenziale è nulla, vale a dire che i potenziali dei due "vasi" sono gli stessi) ed i bilanci della grandezza estensiva su tutti i sottosistemi (o "vasi"). Inoltre, questi sistemi di equazione sono relativamente semplici da risolvere utilizzando il metodo di sostituzione: si sostituiscono le equazioni di bilancio nell'espressione che definisce la condizione di equilibrio e si risolve. Per meglio visualizzare quello che succede nei nostri sottosistemi e facilitare la stesura dell'equazione di bilancio conviene utilizzare una tabella nella quale vengono riportati i valori della grandezza estensiva prima e dopo la trasformazione, ma soprattutto come cambia in relazione agli altri sottosistemi. Sarà in fatti questa la parte che si differenzia maggiormente nei vari fenomeni ed è legata alle peculiarità della grandezza estensiva.

Questi esercizi permettono inoltre di evidenziare un altro aspetto dell'analogia, cioè l'evoluzione temporale delle grandezze primarie in funzione del tempo. La forma di grafici di questo tipo è infatti molto simile per fenomeni differenti e permette di cogliere informazioni interessanti riguardo al sistema studiato.

Nei sottocapitoli successivi vengono presentati tre esercizi del tutto simili, ma che coinvolgono fenomeni di ambiti diversi. Questi esercizi possono essere sottoposti agli allievi sia per verificare le competenze acquisite, sia nella forma di esercizio in classe come spunto di discussione.

### 3.3.1 Equilibrio idraulico

Questo esercizio<sup>46</sup> è proposto alla classe come esercizio conclusivo e svolto in classe. Oltre allo scopo di ridiscutere e riassumere i concetti trattati in questo capitolo, questo esercizio può essere utilizzato per altri importanti scopi:

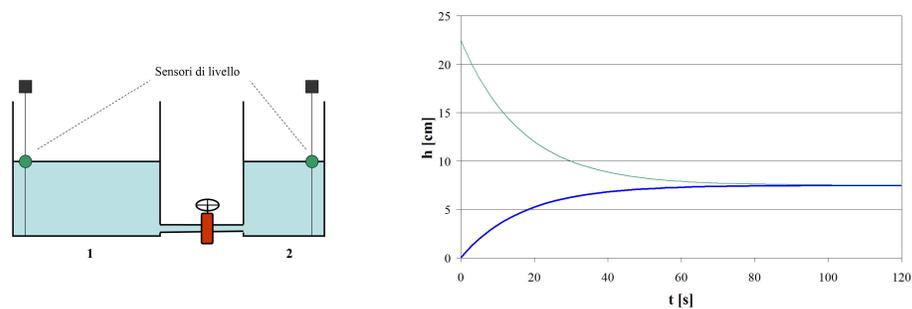
- Imparare a costruire i grafici della grandezza intensiva ed estensiva in funzione del tempo
- Fornire agli allievi un metodo generale per la risoluzioni di problemi nei quali un sistema evolve verso l'equilibrio. Questo servirà da allenamento e preparazione al futuro lavoro sugli altri fenomeni, in particolare alla trattazione di equilibri nel sistema chimico.

<sup>45</sup> Vedi l'allegato: Esercizi, Equilibrio, "Esercizio - Fenomeni Chimici.pdf".

<sup>46</sup> Vedi l'allegato: Esercizi, Equilibrio, "Esercizio - Fenomeni Idraulici.pdf".

**ESERCIZIO**

Due vasi cilindrici, di sezioni diverse (vaso **1** con area di base  $A_1 = 40 \text{ cm}^2$  e vaso **2** con area di base  $A_2 = 20 \text{ cm}^2$ ), provvisti di due sensori di livello, sono collegati come illustrato nella figura sottostante. Uno dei due vasi viene riempito con 450 mL di acqua mentre l'altro è inizialmente vuoto. In un secondo tempo si apre il rubinetto del tubo di collegamento e, mentre l'acqua fluisce da un recipiente all'altro, si registrano i valori del livello tramite i due sensori. I risultati sono riportati sul grafico sottostante. Nella figura a sinistra è raffigurata la situazione finale una volta raggiunto l'equilibrio:



Rispondi ai seguenti quesiti illustrando il tuo ragionamento:

- Quale dei due vasi era stato riempito con acqua all'inizio dell'esperimento?
- Calcola il livello dell'acqua nei vasi all'equilibrio e determina quanto volume d'acqua contiene ciascun vaso.
- Riporta sul grafico sottostante, in modo qualitativo ma accurato, con due colori differenti (blu per il vaso **1** e verde per il vaso **2**) come pensi che cambiano i volumi di acqua nei due vasi al passare del tempo mentre l'acqua fluisce da un vaso all'altro.

**SOLUZIONE**

- L'equilibrio viene raggiunto ad un livello che risulta più vicino a quello del livello iniziale del vaso che possiede una capacità idraulica maggiore, in questo caso il vaso 1. La curva che rappresenta la variazione minore di livello è quella che rappresenta il vaso inizialmente vuoto (curva blu), cioè il vaso 1. Il vaso riempito all'inizio dell'esperienza era quindi il vaso 2.

Il grafico del livello in funzione del tempo mostra come l'equilibrio è raggiunto quando il valore del potenziale per i due differenti sottosistemi si eguaglia e

rimane costante nel tempo, aspetto analogo in tutti i campi di studio. Un altro punto comune visualizzato nel grafico è la variazione del potenziale necessaria a raggiungere l'equilibrio: essa dipende dalla capacità del sottosistema.

b) Riassumiamo il problema nella tabella seguente:

		<i>Vaso 1</i>	<i>Vaso 2</i>	
		$C_{idr}(\text{cm}^2)$	40	20
<i>iniziale</i>	$h_i(\text{cm})$	0	22,5	
	$V_i(\text{mL})$	0	450	
<i>variazione</i>	$\Delta V(\text{mL})$	$x$	$-x$	
<i>equilibrio</i>	$V_{eq}(\text{mL})$	$x$	$450 - x$	
	$h_{eq}(\text{cm})$	$\frac{x}{40}$	$\frac{450-x}{20}$	

Viene costruita assieme agli allievi una tabella che da una parte aiuta la visualizzazione del problema, dall'altro lato introduce un metodo che verrà utilizzato in maniera analogo nella trattazione di equilibri chimici.

È utile notare che in questo caso, visto che il volume di acqua è conservato, tutto ciò che esce entra nel vaso 1 ( $x$ ) deve uscire dal vaso 2 ( $-x$ ), ciò che spiega il segno "meno" che precede l'incognita  $x$ . Spesso gli allievi chiedono, non sapendo a priori la direzione del trasferimento, come si determina dove inserire il segno "meno". È perciò utile puntualizzare che non vi è nessuna differenza, poiché il valore della variazione del volume acquista il valore corretto dopo aver risolto le equazioni.

Ora, scrivendo la condizione d'equilibrio utilizzando la grandezza intensiva e l'equazione di bilancio sulla grandezza estensiva per i due vasi formiamo un sistema di equazioni che ci permette di risolvere il problema:

$$\begin{array}{l} \text{condizione di equilibrio} \\ \text{equazione di bilancio: Vaso 1} \\ \text{equazione di bilancio: Vaso 2} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} h_{eq}(1) = h_{eq}(2) \\ V_{eq}(1) - V_i(1) = x \\ V_{eq}(2) - V_i(2) = -x \end{array} \right.$$

Utilizziamo la capacità idraulica per sostituire la grandezza intensiva con quella estensiva nella prima equazione:

$$\begin{array}{l} \text{condizione di equilibrio} \\ \text{equazione di bilancio: Vaso 1} \\ \text{equazione di bilancio: Vaso 2} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \frac{V_{eq}(1)}{C_{idr}(1)} = \frac{V_{eq}(2)}{C_{idr}(2)} \\ V_{eq}(1) = V_i(1) + x \\ V_{eq}(2) = V_i(2) - x \end{array} \right.$$

Possiamo inserire i valori numerici:

$$\begin{array}{l} \text{condizione di equilibrio} \\ \text{equazione di bilancio: Vaso 1} \\ \text{equazione di bilancio: Vaso 2} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \frac{V_{eq}(1)}{40 \text{ cm}^2} = \frac{V_{eq}(2)}{20 \text{ cm}^2} \\ V_{eq}(1) = x \\ V_{eq}(2) = 450 \text{ mL} - x \end{array} \right.$$

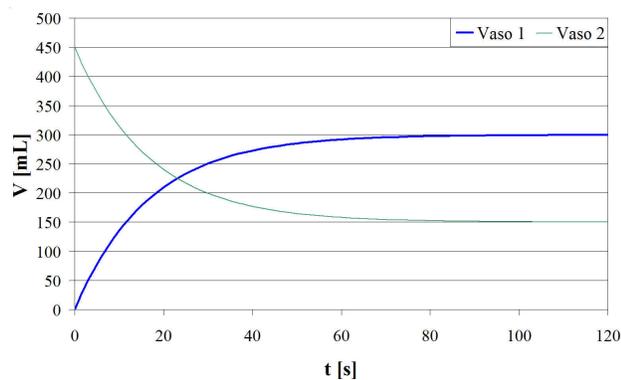
Le equazioni che esprimono il bilancio della grandezza estensiva all'equilibrio possono ora essere sostituite nella condizione di equilibrio e l'equazione risultante risolta per  $x$ :

$$\frac{x}{40 \text{ cm}^2} = \frac{450 \text{ mL} - x}{20 \text{ cm}^2} \Leftrightarrow x = 300 \text{ mL}$$

Risolviendo otteniamo:

$$\left\{ \begin{array}{l} h_{eq} = \frac{V_{eq}}{C_{idr}} = \frac{300 \text{ mL}}{40 \text{ cm}^2} = \frac{150 \text{ mL}}{20 \text{ cm}^2} = 7,5 \text{ cm} \\ V_{eq}(1) = x = 300 \text{ mL} \\ V_{eq}(2) = 450 \text{ mL} - x = 150 \text{ mL} \end{array} \right.$$

c) Evoluzione del volume nei due vasi in funzione del tempo:



Questo grafico mostra la tipica evoluzione della grandezza estensiva in funzione del tempo quando un sistema raggiunge l'equilibrio. Dal grafico si può notare come la somma delle due curve in qualsiasi momento è costante, ciò che indica che il volume è una grandezza conservata. Come è possibile notare anche nel grafico precedente, l'equilibrio è raggiunto quando il volume non subisce più variazioni. Un'altra constatazione molto importante è relativa al valore del volume all'equilibrio. Si vede chiaramente che i volumi all'equilibrio nei due vasi sono differenti<sup>47</sup> (al contrario del potenziale) ed è possibile correlare questo fatto alla capacità dei due vasi: il vaso con capacità maggiore sarà anche quello che conterrà più volume d'acqua all'equilibrio.

### 3.3.2 Equilibrio Termico

I fenomeni termici introducono un aspetto unico che differenzia lo studio di questi fenomeni rispetto agli altri proposti. Un sistema evolve verso lo stato di equilibrio se il processo è dissipativo, cioè se viene prodotta entropia, altrimenti si manifestano fenomeni di oscillazione. Il problema deriva dal fatto che l'entropia è proprio la grandezza estensiva associata ai fenomeni termici, quindi deve essere considerato anche l'apporto dovuto alla sua produzione<sup>48</sup>. Lo scopo di questi esercizi è quello di consolidare il modello, e preparare gli allievi allo studio della termochimica, per questa ragione verranno introdotte delle approssimazioni per mantenere la soluzione semplice dal punto di vista matematico. Se consideriamo il sistema come isolato, dobbiamo tenere conto, e soprattutto saper calcolare, l'entropia prodotta. In alternativa è possibile giungere ad una soluzione utilizzando il principio di conservazione dell'energia<sup>49</sup>. Per semplificare il problema è possibile considerare che l'entropia venga trasferita dai due corpi attraverso un motore termico ideale<sup>50</sup>, in questa maniera l'entropia non viene prodotta. Per rendere più semplice la comprensione di questo caso agli allievi si può considerare l'entropia prodotta dispersa nell'ambiente (equivalente dal punto di vista del sistema).

Sempre per garantire la semplicità matematica del problema è necessario introdurre un'altra approssimazione che consiste nel considerare la capacità entropica (Cap. 4.2) indipendente dalla temperatura<sup>51</sup>. Questo permette di correlare in maniera semplice la temperatura e l'entropia contenuta in un corpo.

Viene qui presentato un esercizio del tutto simile a quello presentato in precedenza<sup>52</sup>. Durante la correzione in classe di questo esercizio è utile confrontare la soluzione con quella proposta per l'esercizio relativo ai fenomeni idraulici.

<sup>47</sup> A meno che i due vasi siano identici, vale a dire che possiedono la stessa capacità idraulica.

<sup>48</sup> Per un approfondimento, Vedi [3], *Cap.4, Storage, flow and production of heat*, pp.99-188, in particolare *Cap 4.6.3, Uniform bodies in thermal contact*, pp.160-162

<sup>49</sup> Vedi [3], *Example 4.16*, p. 155

<sup>50</sup> Vedi [3], *Example 4.16*, p. 155 e [3], *Fig. Ex. 16*, p. 155

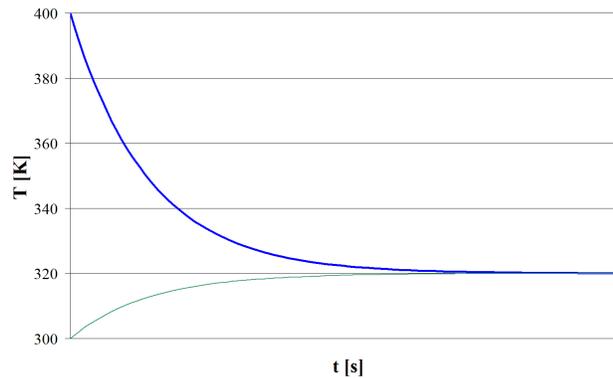
<sup>51</sup> La capacità entropica dipende generalmente dalla temperatura. Vedi [3], *Cap.4.5.3,*

*Warming factor and entropy capacitance*, pp. 148-149

<sup>52</sup> Vedi l'allegato: Esercizi, Equilibrio, "Esercizio - Fenomeni Termici.pdf".

**ESERCIZIO**

Due cubetti di metallo, di capacità entropiche diverse (cubetto 1 con  $K_S(1) = 0,1 \text{ J/K}^2$  e cubetto 2 con  $K_S(2) = 0,4 \text{ J/K}^2$ , assumendo le capacità entropiche costanti), provvisti di due sensori di temperatura sono messi in contatto termico. Uno dei due cubetti è inizialmente a 400K mentre l'altro è inizialmente a 300K. Il grafico sottostante mostra le variazioni di temperatura dei due cubetti durante l'esperienza (si considera l'entropia prodotta dispersa nell'ambiente).



Rispondi ai seguenti quesiti illustrando il tuo ragionamento:

- Quale dei due cubetti si trovava inizialmente a 400K?
- Calcola la temperatura all'equilibrio e determina quanta entropia contiene ciascun cubetto.
- Riporta sul grafico sottostante, in modo qualitativo ma accurato, con due colori differenti (blu per il cubetto 1 e verde per il cubetto 2) come pensi che cambiano i contenuti di entropia nei due cubetti al passare del tempo mentre l'entropia fluisce da un cubetto all'altro.

**SOLUZIONE**

- L'equilibrio viene raggiunto ad una temperatura che risulta più vicina a quella della temperatura iniziale del cubetto che possiede una capacità entropica maggiore, in questo caso il cubetto 2. La curva che rappresenta la variazione minore di temperatura è quella che rappresenta il cubetto inizialmente a temperatura bassa (curva verde), cioè il cubetto 2. Il cubetto che all'inizio dell'esperienza aveva una temperatura di 400 K è quindi il cubetto 1.

Viene costruita assieme agli allievi una tabella che da una parte aiuta la visualizzazione del problema, dall'altro lato introduce un metodo che verrà utilizzato in maniera analogo nella trattazione di equilibri chimici.

b) Riassumiamo il problema nella tabella seguente:

		<i>Cubetto 1</i>	<i>Cubetto 2</i>
	$K_S(\text{J/K}^2)$	0,1	0,4
<i>iniziale</i>	$T_i(\text{K})$	400	300
	$S_i(\text{J/K})$	40	120
<i>variazione</i>	$\Delta S (\text{J/K})$	$-x$	$x$
<i>equilibrio</i>	$S_{eq} (\text{J/K})$	$40 - x$	$120 + x$
	$T_{eq}(\text{K})$	$\frac{40-x}{0,1}$	$\frac{120+x}{0,4}$

La tabella risulta, grandezze a parte, molto simile a quella proposta nell'esercizio precedente. L'approssimazione introdotta che consiste nel considerare l'entropia prodotta dissipata nell'ambiente ci permette di affermare che tutta l'entropia che esce dal primo cubetto va nel secondo e viceversa.

Ora, scrivendo la condizione d'equilibrio utilizzando la grandezze intensiva e l'equazione di bilancio sulla grandezza estensiva per i due vasi formiamo un sistema di equazioni che ci permette di risolvere il problema:

$$\begin{array}{l} \text{condizione di equilibrio} \\ \text{equazione di bilancio: Cubetto 1} \\ \text{equazione di bilancio: Cubetto 2} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} T_{eq}(1) = T_{eq}(2) \\ S_{eq}(1) - S_i(1) = x \\ S_{eq}(2) - S_i(2) = x \end{array} \right.$$

Utilizziamo la capacità idraulica per sostituire la grandezza intensiva con quella estensiva nella prima equazione:

$$\begin{array}{l} \text{condizione di equilibrio} \\ \text{equazione di bilancio: Cubetto 1} \\ \text{equazione di bilancio: Cubetto 2} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \frac{S_{eq}(1)}{K_S(1)} = \frac{S_{eq}(2)}{K_S(2)} \\ S_{eq}(1) - S_i(1) = -x \\ S_{eq}(2) - S_i(2) = x \end{array} \right.$$

Possiamo inserire i valori numerici:

$$\begin{array}{l} \text{condizione di equilibrio} \\ \text{equazione di bilancio: Cubetto 1} \\ \text{equazione di bilancio: Cubetto 2} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \frac{S_{eq}(1)}{0,1 \text{ J/K}^2} = \frac{S_{eq}(2)}{0,4 \text{ J/K}^2} \\ S_{eq}(1) = 40 \text{ J/K} - x \\ S_{eq}(2) = 120 \text{ J/K} + x \end{array} \right.$$

Le equazioni che esprimono il bilancio della grandezza estensiva all'equilibrio possono ora essere sostituite nella condizione di equilibrio e l'equazione risultante risolta per  $x$ :

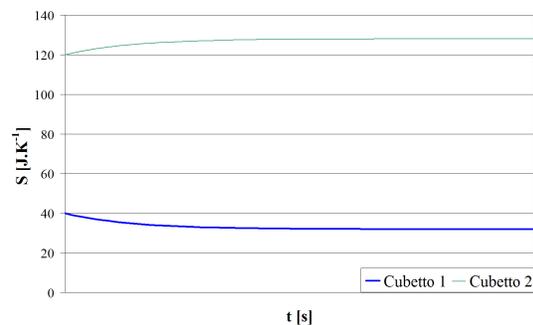
$$\frac{40 \text{ J/K} - x}{0,1 \text{ J/K}^2} = \frac{120 \text{ J/K} + x}{0,4 \text{ J/K}^2} \Leftrightarrow x = 8,0 \text{ J/K}$$

Risolviendo otteniamo:

$$\left\{ \begin{array}{l} T_{eq} = \frac{S_{eq}}{K_S} = \frac{32 \text{ J/K}}{0,1 \text{ J/K}^2} = \frac{128 \text{ J/K}}{0,4 \text{ J/K}^2} = 320 \text{ K} \\ S_{eq}(1) = 40 \text{ J/K} - x = 32 \text{ J/K} \\ S_{eq}(2) = 120 \text{ J/K} + x = 128 \text{ J/K} \end{array} \right.$$

Considerando la capacità entropica indipendente dalla temperatura è possibile esprimere la condizione di equilibrio utilizzando la grandezza estensiva entropia in maniera del tutto analoga a quella dell'esercizio precedente.

c) Evoluzione dell'entropia nei due cubetti in funzione del tempo:



Apparentemente questo grafico può sembrare diverso da quello presentato in precedenza, tuttavia si possono ritrovare le stesse considerazioni fatte precedentemente. Confrontando questo grafico con quello precedente relativo all'equilibrio idraulico risulta chiaro che il valore della grandezza estensiva all'equilibrio nei due sottosistemi è legata alla loro capacità e, se la capacità è costante, è proporzionale.

Questo fatto introduce un'altra osservazione molto interessante: se la grandezza estensiva non viene né prodotta né distrutta e se la quantità totale della grandezza estensiva nel sistema è la stessa, lo stato di equilibrio è raggiunto alle stesse condizioni ed è indipendente dalla situazione iniziale. In questo caso se partiamo dal cubetto 2 a 0 K ed il cubetto 1 a 1600 K (per un totale di 160 J/K di entropia), l'equilibrio è raggiunto alla stessa temperatura e i due cubetti conterranno lo stesso quantitativo di entropia della situazione nell'esercizio presentato.

### 3.3.3 Equilibrio chimico

L'esercizio che viene qui proposto<sup>53</sup> a titolo di esempio è un classico esercizio di prodotto di solubilità, ma si potrebbero risolvere vari esercizi sull'equilibrio a patto di conoscere la teoria chimica che sta a monte, come per esempio equilibri acido-base oppure equilibri di fase<sup>54</sup>. L'unico strumento necessario per risolvere questi esercizi è una tabella dei potenziali chimici dalla quale ricavare i potenziali in condizioni normali<sup>55</sup>. È inoltre importante notare che a differenza degli esercizi proposti precedentemente, questo si differenzia per il fatto che le capacità chimiche non sono costanti (infatti  $B = \frac{n}{RT}$ , cap. 4.3). Quindi, le condizioni di equilibrio non potranno essere risolte in maniera relativamente semplice come descritto in precedenza, ma i potenziali saranno descritti mediante la formula che esprime loro dipendenza dalla concentrazione. Questo fatto porta all'uguaglianza tipica utilizzata che esprime la condizione di equilibrio tramite il numero di equilibrio<sup>56</sup>.

L'esercizio svolto mostra la risoluzione utilizzando la dipendenza del potenziale chimico dalla quantità chimica per mantenere il parallelo con gli altri esercizi. Per equilibri in soluzione si può passare più tardi all'espressione di dipendenza dalla concentrazione molare (Cap. 4.3.2).

<sup>53</sup> Vedi l'allegato: Esercizi, Equilibrio, "Esercizio - Fenomeni Chimici.pdf".

<sup>54</sup> Volume I, Cap. 4.3, *Alcune applicazioni*, pp. 171-197.

<sup>55</sup> Vedi l'allegato: Tabelle, "Tabella potenziali standard.pdf" oppure [4].

<sup>56</sup> Volume I, Cap. 4.3.2, *La legge dell'azione di massa*, pp. 175-179.

**ESERCIZIO**

In un recipiente contenente 1L di acqua deionizzata vengono aggiunti 10 mg di cloruro d'argento ( $\text{AgCl}$ ) in condizioni normali che si sciolgono in acqua secondo il seguente equilibrio:



Consideriamo come approssimazione che dopo l'aggiunta del sale il volume della soluzione rimane 1L.

Rispondi ai seguenti quesiti illustrando di volta in volta il tuo ragionamento.

- Calcola la quantità chimica dell'cloruro d'argento utilizzato all'inizio dell'esperimento.
- Calcola le quantità chimiche e i potenziali chimici di tutte le specie presenti nella soluzione all'equilibrio
- Disegna un grafico che riporta i potenziali chimici al variare del tempo in questo esperimento ed un secondo grafico che riporta la variazione delle quantità chimiche al variare del tempo.

**SOLUZIONE**

- Calcoliamo la quantità chimica di cloruro d'argento:

$$n(\text{AgCl}) = \frac{m(\text{AgCl})}{M(\text{AgCl})} = \frac{10,0 \text{ mg}}{143 \text{ g/mol}} = 7,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

- Dalle tavole ricaviamo i potenziali chimici in condizioni normali:

$$\mu^0(\text{AgCl}_{(s)}) = -110 \text{ kJ/mol}$$

$$\mu^0(\text{Ag}_{(aq)}^{+}) = 77,1 \text{ kJ/mol}$$

$$\mu^0(\text{Cl}_{(aq)}^{-}) = -131 \text{ kJ/mol}$$

Possiamo riassumere in una tabella i dati relativi a questo problema nel suo stato iniziale, come varia e come lo troveremo all'equilibrio:

		Reagenti		Prodotti	
		AgCl <sub>(s)</sub>	Ag <sup>+</sup> <sub>(aq)</sub>	Cl <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub>	
		$\nu$	1	1	1
<i>iniziale</i>	$n_i$ (mol)	$7,00 \cdot 10^{-5}$	0	0	0
<i>variazione</i>	$\Delta n$ (mol)	$-x$	$x$	$x$	
<i>equilibrio</i>	$n_{eq}$ (mol)	$7,00 \cdot 10^{-5} - x$	$x$	$x$	

È importante far notare a questo punto che, a differenza dei fenomeni idraulici e termici (limitatamente all'esercizio esposto prima) in questo caso la quantità chimica non è conservata (quella che "esce" dal "contenitore" reagenti non "entra" nel "contenitore" prodotti<sup>57</sup>). A differenza dei fenomeni termici, in quelli chimici, grazie alla stechiometria, siamo in grado di definire esattamente le produzioni se consideriamo. Quindi è possibile conoscere la relazioni sulle variazioni di quantità chimica delle diverse sostanze con l'ausilio dei coefficienti stechiometrici (in questo caso tutti uguali a 1).

Possiamo ora scrivere un sistema di equazioni tenendo in considerazione la condizione di equilibrio e le equazioni di bilancio sulla grandezza estensiva entropia:

$$\begin{array}{l}
 \text{condizione di equilibrio} \\
 \text{eq. di bilancio: AgCl}_{(s)} \\
 \text{eq. di bilancio: Ag}^+_{(aq)} \\
 \text{eq. di bilancio: Cl}^-_{(aq)}
 \end{array}
 \left\{ \begin{array}{l}
 \mu_{eq}(\text{AgCl}_{(s)}) = \mu_{eq}(\text{Ag}^+_{(aq)}) + \mu_{eq}(\text{Cl}^-_{(aq)}) \\
 n_{eq}(\text{AgCl}_{(s)}) - n_i(\text{AgCl}_{(s)}) = -x \\
 n_{eq}(\text{Ag}^+_{(aq)}) - n_i(\text{Ag}^+_{(aq)}) = x \\
 n_{eq}(\text{Cl}^-_{(aq)}) - n_i(\text{Cl}^-_{(aq)}) = x
 \end{array} \right.$$

<sup>57</sup> Se consideriamo unicamente il sottosistema "prodotti" e il sottosistema "reagenti", è possibile considerare la quantità chimica di reazione  $n_R$  come grandezza conservata.

La condizione di equilibrio può essere riscritta in termini di numero di equilibrio e le equazioni di bilancio possono essere riarrangiate:

$$\begin{array}{l}
 \text{condizione di equilibrio} \\
 \text{equazione di bilancio: } \text{AgCl}_{(s)} \\
 \text{equazione di bilancio: } \text{Ag}_{(aq)}^+ \\
 \text{equazione di bilancio: } \text{Cl}_{(aq)}^-
 \end{array}
 \left\{
 \begin{array}{l}
 K_c = \frac{n_{eq}(\text{Ag}_{(aq)}^+)}{V \cdot c^0} \cdot \frac{n_{eq}(\text{Cl}_{(aq)}^-)}{V \cdot c^0} \\
 n_{eq}(\text{AgCl}_{(s)}) = n_i(\text{AgCl}_{(s)}) - x \\
 n_{eq}(\text{Ag}_{(aq)}^+) = x \\
 n_{eq}(\text{Cl}_{(aq)}^-) = x
 \end{array}
 \right.$$

La condizione di equilibrio nel sistema chimico, a differenza dei casi precedenti, non può essere trasformata per la grandezza estensiva così facilmente. Ciò è dovuto alla dipendenza della capacità chimica dal potenziale chimico. Quindi la condizione di equilibrio viene scritta in maniera del tutto equivalente utilizzando la legge di azione di massa. In questo modo nella condizione di equilibrio sono presenti solo le grandezze estensive, che possono essere sostituite, e il numero di equilibrio  $K_c$  che può facilmente essere calcolato conoscendo il valore dei potenziali normali.

Calcoliamo la costante di equilibrio:

$$\begin{aligned}
 K_c &= e^{-\frac{\mu^0(\text{Ag}_{(aq)}^+) + \mu^0(\text{Cl}_{(aq)}^-) - \mu^0(\text{AgCl}_{(s)})}{RT}} = \\
 &= e^{-\frac{77,1 \text{ kJ/mol} - 131 \text{ kJ/mol} + 110 \text{ kJ/mol}}{8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K} \cdot 298 \text{ K}}} = 1,47 \cdot 10^{-10}
 \end{aligned}$$

Possiamo sostituire la terza e la quarta equazione nella prima e risolvere:

$$\begin{aligned}
 K_c &= \frac{x^2}{(c^0 \cdot V)^2} \\
 \Leftrightarrow x &= c^0 \cdot V \cdot \sqrt{K_c} = 1 \text{ L} \cdot 1 \text{ M} \cdot \sqrt{1,47 \cdot 10^{-10}} = 1,21 \cdot 10^{-5} \text{ mol}
 \end{aligned}$$

Quindi:

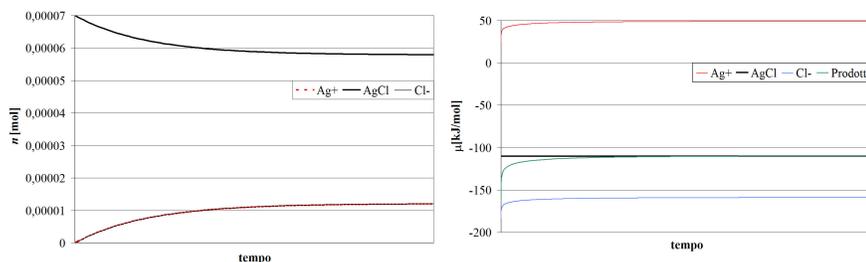
$$\begin{aligned}
 n_{eq}(\text{AgCl}_{(s)}) &= n_i(\text{AgCl}_{(s)}) - x = 5,79 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \\
 n_{eq}(\text{Ag}_{(aq)}^+) &= 1,21 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \\
 n_{eq}(\text{Cl}_{(aq)}^-) &= 1,21 \cdot 10^{-5} \text{ mol}
 \end{aligned}$$

Calcoliamo ora i potenziali all'equilibrio:

$$\begin{aligned}\mu_{eq}(\text{AgCl}_{(s)}) &= \mu^0(\text{AgCl}_{(s)}) = -110 \text{ kJ/mol} \\ \mu_{eq}(\text{Ag}_{(aq)}^+) &= \mu^0(\text{Ag}_{(aq)}^+) + RT \ln [\text{Ag}_{(aq)}^+] = 49,0 \text{ kJ/mol} \\ \mu_{eq}(\text{Cl}_{(aq)}^-) &= \mu^0(\text{Cl}_{(aq)}^-) + RT \ln [\text{Cl}_{(aq)}^-] = -159 \text{ kJ/mol} \\ \mu_{eq}(\text{P}) &= \mu_{eq}(\text{Ag}_{(aq)}^+) + \mu_{eq}(\text{Cl}_{(aq)}^-) = -110 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Anche in questo caso è possibile far notare agli allievi che il sottosistema *reagenti* ha lo stesso potenziale chimico del sottosistema *prodotti*, però le parti del sottosistema (vale a dire le singole sostanze) hanno potenziali diversi la cui somma è il potenziale del sottosistema.

c) Possiamo ora rappresentare questo esperimento nei seguenti grafici:



Si può notare come il potenziale chimico del cloruro d'argento, essendo allo stato solido, non varia durante l'esperienza. Il potenziale chimico dei prodotti (sostanze disciolte) aumenta sempre più fino a raggiungere quello del solido.

I grafici mostrano una soluzione simile a quella incontrata in precedenza. La particolarità nel caso di fenomeni chimici è quella di avere dei sottosistemi composti a loro volta da più parti. Nei grafici quindi sono riportate più di due curve. Inoltre, in questo genere di situazioni, il potenziale chimico dei solidi e dei liquidi è costante.

### 3.4 Il sistema idraulico per analogia per interpretare fenomeni chimici: il principio di Le Châtelier

Lo scopo di questo capitolo è quello di mostrare come il modello idraulico utilizzato per analogia può essere utilizzato in altri contesti per interpretare alcuni fenomeni e aiutare la comprensione di concetti. A titolo di esempio viene mostrato come è possibile interpretare il principio di Le Châtelier relativo agli equi-

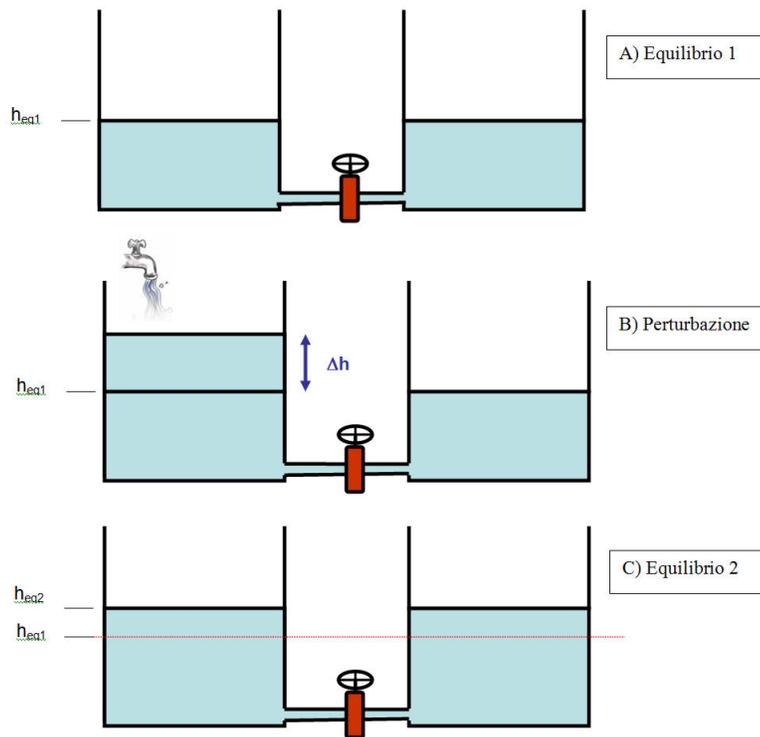
libri chimici utilizzando l'analogia idraulica (nel caso di perturbazioni dovute a variazioni di concentrazione).

È possibile visualizzare il principio di Le Châtelier sperimentalmente quando varia la concentrazione di specie chimiche all'equilibrio<sup>58</sup>. L'aspetto nuovo di questo approccio consiste nel mostrare questo esperimento parallelamente alla perturbazione di un equilibrio idraulico con la stessa apparecchiatura già specificata nel capitolo relativo (Cap. 2.3.1). In questa maniera è possibile in primo luogo facilitare la comprensione di questo principio tramite l'analogia, ma soprattutto permette di sottolineare un aspetto molto importante: dopo la perturbazione (intesa come un'azione che porta il sistema in una situazione diversa dall'equilibrio) il sistema reagisce (vale a dire che ci sarà una corrente di grandezza estensiva, in questo caso di quantità chimica) in maniera da opporsi alla perturbazione raggiungendo di nuovo un equilibrio, ma una situazione di equilibrio diversa da quella di partenza (ad un potenziale di equilibrio differente). Questo punto è facilmente visualizzabile con l'ausilio dell'analogia idraulica (Fig. 9).

Il sistema di vasi comunicanti permette molto bene di visualizzare il significato di perturbazione, di capire cosa si intende per "il sistema si oppone alla perturbazione" ed infine permette di notare come le grandezze primarie nei due vasi sono cambiate rispetto all'inizio. Lo stesso esperimento lo si può effettuare togliendo l'acqua da uno dei due vasi.

---

<sup>58</sup>Vedi l'allegato: Esperienze, Iron "Thiocyanate Equilibrium.pdf" e relativo video scaricabile da [1].



**Figura 9:** Analogia idraulica riferita al principio di Le Châtelier. Viene aggiunta dell'acqua in un vaso di un sistema idraulico all'equilibrio (A). Questa perturbazione ha come effetto quello di allontanare il sistema dall'equilibrio creando in questa maniera una spinta (B). Si stabilisce a questo punto una corrente di volume d'acqua sotto l'influsso della nuova spinta che riporta il sistema all'equilibrio, ad un potenziale diverso da quello di partenza (C).



## 4 Relazione tra grandezza estensiva e intensiva: la capacità

Spesso è necessario poter risalire alla grandezza estensiva conoscendo la grandezza estensiva e viceversa. Ad esempio, nel capitolo precedente, per poter risolvere i sistemi di equazione, è stato necessario riscrivere la condizione di equilibrio con le grandezze estensive al posto di quelle intensive. La grandezza che le mette in relazione è la capacità  $C$ . Per una qualsiasi grandezza estensiva  $Y$  associata ad una grandezza intensiva  $X$ :

$$C = \frac{dY}{dX}$$

L'utilizzo delle derivate e degli integrali è introdotto solamente durante l'ultimo anno di liceo e generalmente gli allievi non sono in grado di padroneggiare questi strumenti matematici. Per evitare l'introduzione di possibili difficoltà legate all'aspetto matematico si rende necessario riscrivere le capacità evitando le derivate. Nel caso più semplice, se consideriamo una zona a capacità costante, vale a dire che non dipende né dalla grandezza estensiva né dalla grandezza intensiva, è possibile scrivere la capacità come:

$$C = \frac{\Delta Y}{\Delta X}$$

Nel caso in cui le grandezze intensive e estensive sono direttamente proporzionali (curva caratteristica capacitiva lineare)<sup>59</sup>:

$$C_Y = \frac{Y}{X}$$

In questo capitolo vedremo come il concetto di capacità rimane lo stesso in tutti i fenomeni considerati, ma deve essere adattato alle caratteristiche specifiche del campo di studio. In particolare vedremo come nei vari ambiti cambia la curva caratteristica capacitiva ("forma del contenitore"). Vedremo come si può adattare l'utilizzo della capacità in situazione dove essa dipende dalla grandezza intensiva e come è possibile operare un cambiamento del sistema di riferimento. Questo lavoro può essere intrapreso sottoponendo agli allievi degli esercizi con difficoltà crescente basati sul sistema idraulico e poi adattati al sistema in analisi.

I capitoli che verranno presentati sono degli estratti riguardanti l'argomento capacità in ambiti fenomenologici diversi e pertanto non vanno trattati con la classe in maniera consecutiva. Il concetto di capacità viene infatti introdotto nel contesto dei fenomeni idraulici, in seguito, nell'ambito dei fenomeni termici, viene ripreso e approfondito. Lo stesso succederà in seguito nell'ambito dei fenomeni chimici. Questo capitolo mira appunto ad evidenziare come il modello didattico proposto permette di trattare lo stesso concetto in maniera analoga in vari campi di studio, permette di sfruttare l'analogia per presentare alcuni concetti sfruttando quanto già conosciuto dall'allievo, ma soprattutto come rende possibile approfondire lo stesso concetto in momenti diversi e in contesti diversi.

---

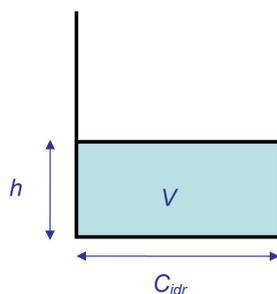
<sup>59</sup> Volume I, *Fig 2.11*, p. 44.

## 4.1 La capacità idraulica

### 4.1.1 I recipienti a forma di prisma o cilindro

Il caso più semplice è quello dove il recipiente ha una forma di prisma o cilindro. Questo significa che la sezione del recipiente è uguale a qualsiasi altezza. Per semplicità verranno in seguito trattati recipienti di questo tipo. In questo caso il calcolo della capacità è molto semplice e si basa sul fatto che è possibile rappresentare il sistema come un quadrato (Fig. 10). Nel caso del sistema idraulico, la capacità di un recipiente con pareti verticali (che corrisponde all'area di base del recipiente) può essere calcolata nella seguente maniera:

$$C_{idr} = \frac{V}{h}$$



**Figura 10:** Capacità di un recipiente con sezione costante. La capacità corrisponde alla base di un quadrato. È quindi possibile calcolarla dividendo l'area per l'altezza.

La capacità idraulica è trattata in maniera più dettagliata nel capitolo 2.3.5.

### 4.1.2 I recipienti irregolari

Il calcolo della capacità per recipienti che non hanno pareti verticali può risultare complicata a dipendenza della loro particolare forma e non può quindi essere calcolata con la formula proposta nel capitolo precedente. È necessario introdurre questi tipi di recipiente quando si affrontano fenomeni termici e soprattutto fenomeni chimici. È comunque possibile e consigliato abituare già da ora gli studenti a lavorare con recipienti di questo tipo in maniera qualitativa (Cap. 2.3.6).

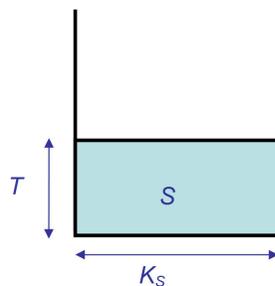
## 4.2 La capacità entropica

Nel seguente capitolo verrà presentata la capacità entropica e le sue proprietà. Inoltre, a differenza del sistema idraulico, verranno introdotte le **capacità molari** e le **capacità in condizioni normali**. È importante notare (a differenza del sistema chimico) che la misura della temperatura è sperimentalmente più semplice rispetto a quella dell'entropia contenuta in un corpo, quindi si esprime generalmente l'entropia in funzione della temperatura e non viceversa.

In un secondo momento, vengono introdotti i calcoli per recipienti non regolari tramite esercizi sulla capacità idraulica. Ancora una volta è importante notare che, per semplificare i calcoli, durante il biennio conclusivo si predilige lavorare alle condizioni normali, ricavando in questo modo i valori dell'entropia molare direttamente dalle tabelle termodinamiche. Ciononostante, il lavoro qui presentato è utile poiché gli stessi ragionamenti verranno ripresi nel caso dei fenomeni chimico nel quale è necessario il calcolo di valori a condizioni differenti da quelle normali.

#### 4.2.1 Introduzione alla capacità entropica

In maniera del tutto analoga al sistema idraulico è possibile definire la capacità nel sistema termico (Fig. 11):



**Figura 11:** *La capacità entropica.* Il concetto di capacità entropica può essere visualizzato per analogia con la capacità idraulica.

Questa prende il nome di capacità entropica ( $K_S$ )<sup>60</sup>. Come prima approssimazione per affrontare problemi di raggiungimento di equilibrio (Cap. 3.3.2) è possibile considerare il recipiente come un cilindro, vale a dire considerare la capacità entropica indipendente dalla temperatura. È quindi possibile calcolarla nella seguente maniera:

$$K_S = \frac{\Delta S}{\Delta T}$$

Se la temperatura viene espressa in K, è proporzionale all'entropia contenuta in un corpo e può essere calcolata con la seguente formula:

$$K_S = \frac{S}{T}$$

#### 4.2.2 La capacità entropica molare

Nel caso del sistema termico, come discusso in classe nelle “cinque lezioni di termodinamica”<sup>61</sup>, l'entropia contenuta in un corpo dipende dalla quantità del corpo in

<sup>60</sup> Volume I, Eq. 3.14, p. 124.

<sup>61</sup> Vedi l'allegato: Presentazione, “Presentazione KPK Completa.pdf”, p. 12

questione. Maggiore è la quantità del corpo e maggiore sarà l'entropia contenuta a parità di temperatura. Questo fatto è dovuto all'aumento della capacità entropica all'aumento della quantità del corpo preso in considerazione.

Si può definire quindi la **capacità entropica molare** ( $\hat{k}_S$ ) come la capacità entropica di una mole di sostanza considerata:

$$\hat{k}_S = \frac{K_S}{n}$$

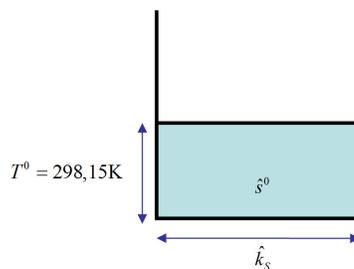
In questo modo il valore di questa grandezza non dipende più da una quantità, ma è *specifico* per il tipo di sostanza.

In maniera analoga si può definire qualsiasi grandezza che dipende dalla quantità come grandezza molare. Nel nostro caso è utile definire quindi l'**entropia molare** ( $\hat{s}$ ) come l'entropia contenuta in una mole di una sostanza ad una certa temperatura.

$$\hat{s} = \frac{S}{n}$$

### 4.2.3 L'entropia molare in condizioni normali

L'entropia molare è una grandezza intensiva, però dipende dalla temperatura. È possibile definire delle condizioni normali di temperatura (anche pressione e concentrazione) per poter tabulare delle entropie per sostanze diverse. Si definisce quindi l'**entropia molare normale** come l'entropia contenuta in una mole di sostanza alla temperatura di 298,15K (Fig.12).

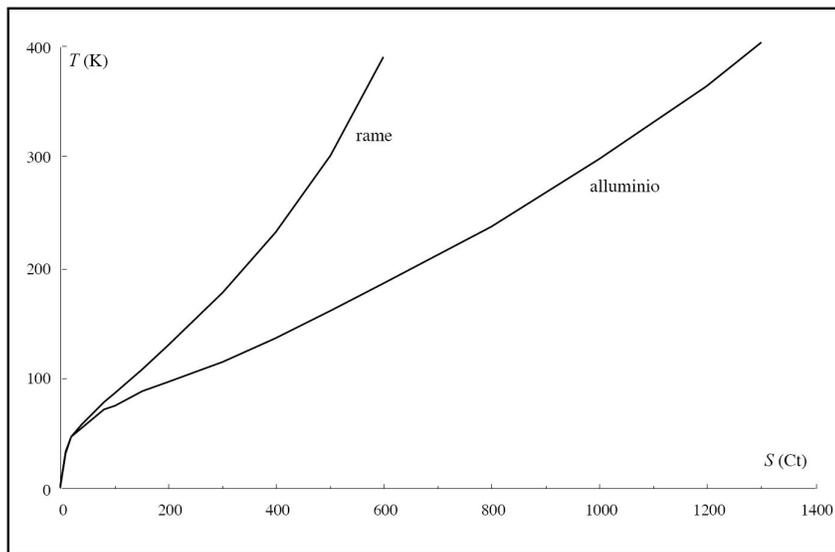


**Figura 12:** Capacità entropica normale. Relazione tra temperatura normale, entropia molare normale e capacità entropica molare.

Questa nuova grandezza è costante per una data sostanza ed è quindi possibile misurarla ed inserirla nelle tavole termodinamiche. Inoltre, diventa una caratteristica del contenitore, infatti da indirettamente un'informazione sulla capacità entropica. In altre parole, se un corpo A ha una capacità entropica molare maggiore di un corpo B, anche l'entropia molare normale del corpo A sarà maggiore di quella del corpo B (se la capacità è costante). L'entropia molare normale è la quantità di entropia che una mole di una data sostanza contiene alla temperatura normale.

#### 4.2.4 Il recipiente dell'entropia

Per semplificare l'introduzione delle grandezze relative al sistema termico, abbiamo considerato la capacità entropica indipendente dalla temperatura. La capacità entropica è però dipendente dalla temperatura. La figura 13 mostra la dipendenza della temperatura in funzione dell'entropia contenuta in 1 kg di rame e 1 kg di alluminio.



**Figura 13:** La capacità entropica dipende dalla temperatura. Temperatura in funzione del contenuto di entropia, per 1 kg di rame e 1 kg di alluminio. L'inverso della pendenza di queste curve corrisponde alla capacità entropica [2].

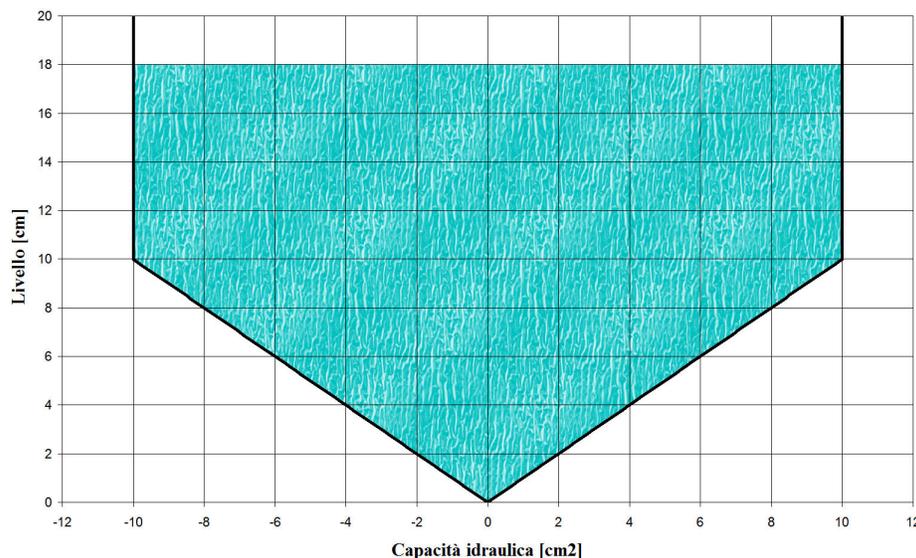
Come si può ben notare da questa figura temperatura ed entropia non sono direttamente proporzionali e soprattutto la dipendenza non è lineare. È comunque importante notare che attorno alla temperatura di  $25^\circ\text{C}$  ( $298\text{K}$ ) la dipendenza può essere approssimata ad una dipendenza lineare. Questo ci permetterà di calcolare l'entropia contenuta in un corpo in maniera semplice per temperature vicine ai  $25^\circ\text{C}$ .

Prima di continuare, viene proposto un esercizio agli allievi (da risolvere autonomamente ed in seguito discusso in classe)<sup>62</sup>. Questo esercizio ha come scopo quello di mostrare agli allievi come sia possibile calcolare in maniera relativamente semplice il volume contenuto in un recipiente in una zona nella quale le pareti sono verticali. Questo meccanismo verrà in seguito sfruttato per introdurre il calcolo dell'entropia contenuta in un corpo ad una temperatura vicina ai  $25^\circ\text{C}$  conoscendo il valore dell'entropia normale.

<sup>62</sup>Vedi l'allegato: Esercizi, Capacità, "Esercizio - Capacità entropica.pdf".

**ESERCIZIO**

Considera il seguente recipiente:



- a) Basandoti sulle informazioni che puoi ricavare dal grafico, calcola il volume d'acqua contenuto nel recipiente.
- b) Viene definito un livello normale  $h^{\circ}=12$  cm. Quando il recipiente è riempito fino al livello normale, il volume di acqua contenuta nel recipiente è di  $140 \text{ cm}^3$  (il volume normale  $V^0 = 140 \text{ cm}^3$ ). Utilizza quest'informazione per calcolare il volume di acqua contenuto nel recipiente.
- a) Proponi una formula generale per calcolare il volume contenuto nel recipiente quando il livello è maggiore a 10 cm.

**SOLUZIONE**

- a) Per calcolare il volume dobbiamo calcolare separatamente il volume fino a 10 cm (triangolo) ed il volume sopra i 10 cm (quadrato) e sommarli:

$$V(h = 18\text{cm}) = V(0\text{cm} - 10\text{cm}) + V(10\text{cm} - 18\text{cm})$$

$$V(h = 18\text{cm}) = \frac{C_h(h=10\text{cm}) \cdot h}{2} + C_h(h > 10\text{cm}) \cdot \Delta h$$

$$V(h = 18\text{cm}) = \frac{20\text{cm}^2 \cdot 10\text{cm}}{2} + 20\text{cm}^2 \cdot 8\text{cm} = 260\text{cm}^3$$

- b) In questo caso, possiamo sfruttare il volume già conosciuto ed aggiungere il volume che manca per arrivare al totale:

$$V(h = 18\text{cm}) = V^\circ + V(12\text{cm} - 18\text{cm})$$

$$V(h = 18\text{cm}) = 140\text{cm}^3 + 20\text{cm}^2 \cdot 6\text{cm} = 260\text{cm}^3$$

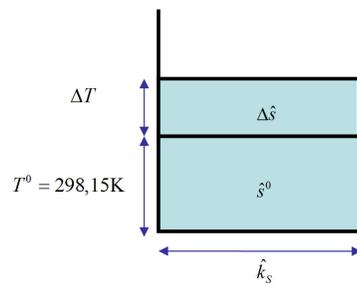
- c) Possiamo scrivere l'equazione del volume in funzione del livello nella maniera seguente:

$$V(h) = V^\circ + C(h) \cdot \Delta h = V^\circ + C(h) \cdot (h - h^\circ)$$

Abbiamo visto nei capitoli precedenti che, nel caso del sistema termico, è possibile considerare la variazione dell'entropia contenuta in un corpo in funzione della temperatura come lineare attorno alla temperatura normale. Inoltre, abbiamo visto come l'entropia molare normale può essere utilizzata come valore caratteristico di una sostanza e facilmente reperibile nelle tabelle termodinamiche.

Ora, possiamo definire l'entropia contenuta in un corpo a partire dai valori normali. L'entropia molare di una sostanza ad una temperatura qualsiasi sarà quindi la somma tra l'entropia molare normale e la differenza di entropia tra la temperatura desiderata e la temperatura normale (Fig. 14) considerando la dipendenza della capacità entropica dalla temperatura lineare attorno alla temperatura normale:

$$\hat{s} = \hat{s}^0 + \Delta\hat{s}$$



**Figura 14:** *Calcolo dell'entropia a partire dai valori normali.* All'entropia molare normale viene aggiunta l'entropia necessaria per raggiungere la temperatura del corpo.

Utilizzando la capacità entropica molare alla temperatura normale ( $\hat{k}_S^0$ ) possiamo calcolare l'entropia molare nel seguente modo:

$$\hat{s} = \hat{s}^0 + \Delta\hat{s} = \hat{s}^0 + \hat{k}_S^0 \Delta T$$

dove  $\Delta T = T - T^\circ$ .

Come risultato abbiamo approssimato in maniera più efficiente la relazione tra entropia e temperatura considerando la dipendenza lineare unicamente nell'intervallo di temperature che più ci interessano. In realtà durante il corso si

lavorerà quasi sempre in condizioni normali per mantenere i calcoli abbastanza semplici, quindi possiamo direttamente trovare sulle tabelle il valore dell'entropia molare normali che verrà utilizzato nel capitolo dedicato alla termochimica. Ciononostante in questo capitolo si introduce il calcolo a partire da valori normali piuttosto che dai valori "zero". Questo è un primo passo per l'utilizzo dei potenziali chimici normali presentati nel capitolo successivo.

### 4.3 Il potenziale chimico in condizioni normali

I contenuti presentati in questo capitolo possono essere introdotti all'inizio del capitolo riguardante il sistema chimico, dopo aver definito la grandezza intensiva potenziale chimico  $\mu$  e la grandezza estensiva quantità chimica  $n$ . Oltre a presentare la dipendenza del potenziale chimico dalla quantità chimica, questo capitolo aiuta ad introdurre la necessità di lavorare con i potenziali chimici relativi piuttosto che con i potenziali assoluti<sup>63</sup>.

È necessario puntualizzare che, in condizioni normali, il potenziale chimico di un corpo puro (solido, liquido o gas), al contrario del potenziale di sostanze disciolte, è un valore costante (non dipende dalla quantità chimica). Inoltre, gli equilibri chimici vengono trattati soprattutto in soluzione (o soluzioni in presenza di solidi), quindi questo capitolo sarà concentrato soprattutto sulla capacità chimica di una sostanza disciolta in acqua.

A differenza dei fenomeni termici, nell'ambito dei processi chimici viene definito lo stato normale per la grandezza estensiva (indirettamente attraverso la concentrazione molare) ed inoltre è sperimentalmente più semplice la misura delle concentrazioni rispetto alla misura del potenziale chimico<sup>64</sup>. Per questa ragione, viene espresso generalmente il potenziale chimico in funzione della concentrazione (la grandezza intensiva in funzione della grandezza estensiva), contrariamente al sistema termico.

Lo studio delle capacità chimiche introduce due nuove difficoltà rispetto quanto trattato precedentemente: l'utilizzo di potenziali relativi, che richiede un cambiamento del sistema di riferimento; la dipendenza del potenziale chimico non è più lineare rispetto alla quantità chimica, ma è logaritmica. Inoltre, è possibile conoscere questa dipendenza con una buona approssimazione solo per determinati valori della quantità chimica.

L'attività proposta in questo capitolo mira ancora una volta ad adattare le conoscenze acquisite per far fronte alle nuove difficoltà introdotte dal "vaso" chimico utilizzando l'analogia idraulica attraverso un esercizio.

#### 4.3.1 Il potenziale chimico relativo ed il potenziale normali

Il primo passo per discutere la dipendenza del potenziale chimico dalla quantità chimica viene introdotto tralasciando la difficoltà aggiuntiva della dipendenza logaritmica. Viene quindi proposto un esercizio<sup>65</sup> da svolgere a gruppi ed in

<sup>63</sup> Vedi l'allegato: Presentazione, "Presentazione KPK Completa.pdf", p. 34)

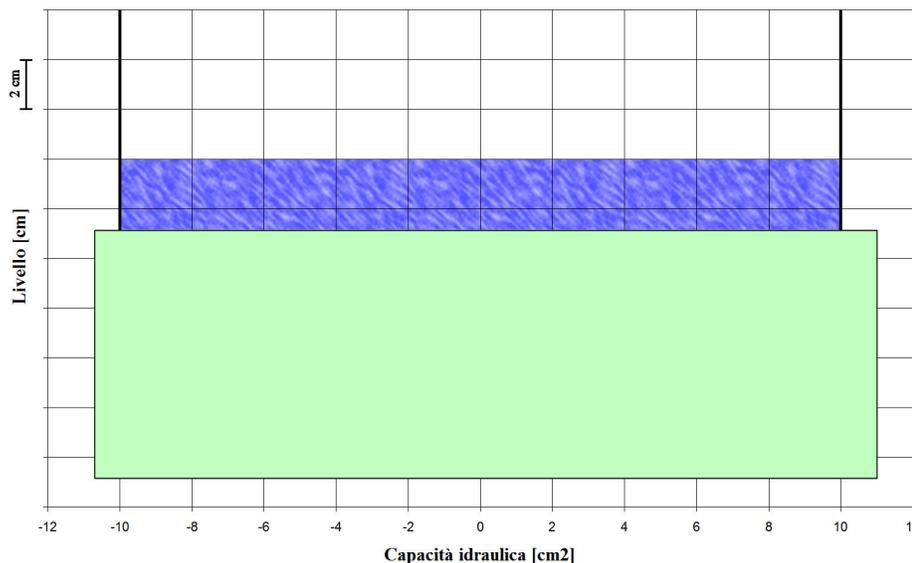
<sup>64</sup> Volume I, *Cap. 4.2.5, La misura del potenziale chimico*, pp. 160-162.

<sup>65</sup> Vedi l'allegato: Esercizi, Capacità, "Esercizio - Capacità chimica.pdf".

seguito da commentare in classe molto simile a quello proposto per la capacità termica, ma con la difficoltà aggiuntiva di non conoscere la forma del vaso alla base. Per risolvere questo esercizio sarà necessario cambiare il sistema di riferimento in base ai valori normali.

### ESERCIZIO

Considera il vaso mostrato nella figura seguente.



La base del vaso è nascosta e non è quindi possibile determinarne né la forma e né sapere se il vaso poggia sul tavolo o è rialzato. In questo vaso vengono versati  $100 \text{ cm}^3$  di acqua e si ottiene la situazione mostrata dalla figura. (la graduazione della scala verticale è di  $2 \text{ cm}$ )

- Basandoti sulle informazioni che puoi ricavare dalla figura, calcola il livello raggiunto dall'acqua se vengono versati  $180 \text{ cm}^3$  di acqua nel recipiente.
- Proponi una metodologia ed una formula generale per determinare il livello raggiunto dall'acqua conoscendo il volume versato nel recipiente.

### SOLUZIONE

- Il recipiente non porta nessuna scala, ma una graduazione. Dobbiamo prima di tutto dare dei valori a questa scala. Intuitivamente si

pone lo zero della scala alla base del recipiente, ma in questo caso non è possibile. Il sistema più semplice è allora quello di fissare lo zero al livello raggiunto da 100 cm<sup>3</sup> di acqua. Considerando che aggiungere 180 cm<sup>3</sup> di acqua è come aggiungere 100 cm<sup>3</sup> e successivamente altri 80 cm<sup>3</sup>, sappiamo che dopo la prima aggiunta raggiungiamo il livello 0 cm, ora dobbiamo determinare di quanto si alza aggiungendo 80 cm<sup>3</sup>.

$$h = h^{\circ} + \frac{\Delta V}{C_{idr}} = 0\text{cm} + \frac{80\text{cm}^3}{20\text{cm}^2} = 4\text{cm}$$

- b) Fissiamo, per praticità, lo zero della scala del livello all'altezza conosciuta. Utilizziamo i valori conosciuti come normali, vale a dire  $h^{\circ} = 0\text{cm}$  e  $V^{\circ} = 100\text{cm}^3$ . Ora possiamo calcolare il livello raggiunto semplicemente confrontando i valori con gli normali scelti:

$$h = h^{\circ} + \frac{\Delta V}{C_{idr}} = h^{\circ} + \frac{V - V^{\circ}}{C_{idr}}$$

Nella discussione con la classe è importante far notare che semplicemente conoscendo una coppia di valori di volume e livello, è possibile, conoscendo la capacità, descrivere un'equazione che permette di mettere in relazione le due grandezze nella parte di vaso conosciuta senza conoscere però la forma complessiva del recipiente e soprattutto senza conoscere esattamente dove si trova il fondo.

Ora è possibile introdurre alla classe il potenziale chimico relativo utilizzando come esempio la figura 15. La relazione tra potenziale chimico e quantità chimica per una soluzione può essere approssimata da una funzione matematica logaritmica che ha validità nella regione del vaso mostrata nella figura<sup>66</sup>, quindi quando la soluzione si comporta in maniera ideale. In alternativa si dovrebbe introdurre l'attività al posto della concentrazione.

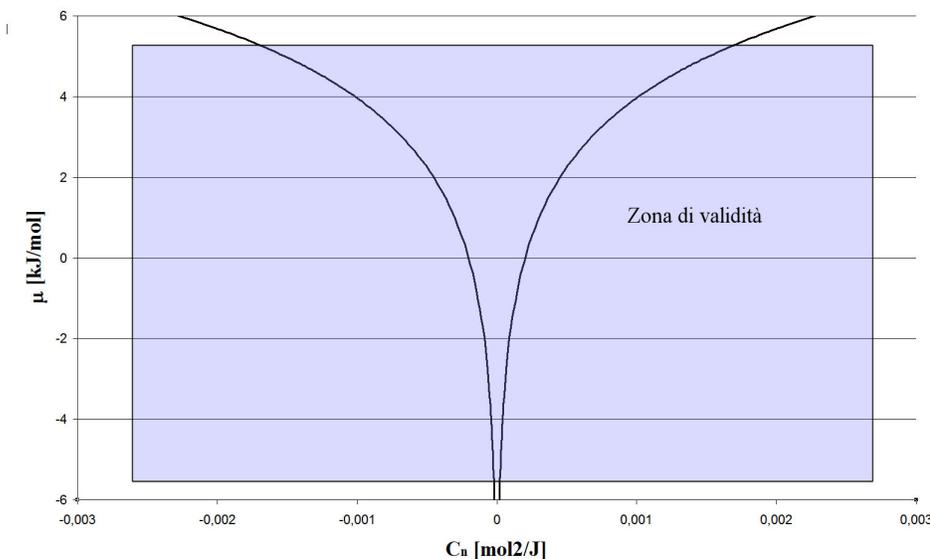
Risulta quindi pratico scegliere, in maniera analoga a quella mostrata nell'esercizio, uno zero per la scala dei potenziali nella zona di validità della relazione e calcolare i potenziali chimici a partire da un potenziale normale (che nel caso di una sostanza semplice coincidono).

In maniera analoga quindi viene definito un potenziale alle condizioni normali  $\mu^{\circ}$  e definito per una concentrazione normale  $c^{\circ} = \frac{n}{V_{soluzione}} = 1\text{M}$ .

### 4.3.2 La dipendenza del potenziale chimico dalla concentrazione

Una volta compreso l'utilizzo dei valori normali e relativi del potenziale chimico possiamo passare alla sua dipendenza dalla concentrazione. Ancora una volta è possibile definirla a partire dai valori normali, ma nel caso del potenziale chimico bisogna analizzare più da vicino la forma del recipiente, vale a dire la dipendenza della capacità chimica  $B$  in funzione del potenziale chimico (Fig. 16).

<sup>66</sup> Per una discussione dettagliata della dipendenza del potenziale chimico dalla temperatura, vedi [5] Cap. 5.2, *Concentration dependence of chemical potential*, e Volume I, Cap 4.2.6, *Prime approssimazioni*, pp. 166-167



**Figura 15:** Forma del “recipiente” chimico. Calcolato per una sostanza semplice disciolta in 1L di acqua

In questo caso, non essendo la dipendenza del potenziale dalla concentrazione lineare non è possibile ricavare la formula in maniera semplice e comprensibile per gli allievi. Viene quindi data la formula senza spiegazioni o eventualmente si può spiegare a grandi linee come viene ricavata la formula, vale a dire:

$$B = \frac{dn}{d\mu} = \frac{n}{RT}$$

integrando si ottiene:

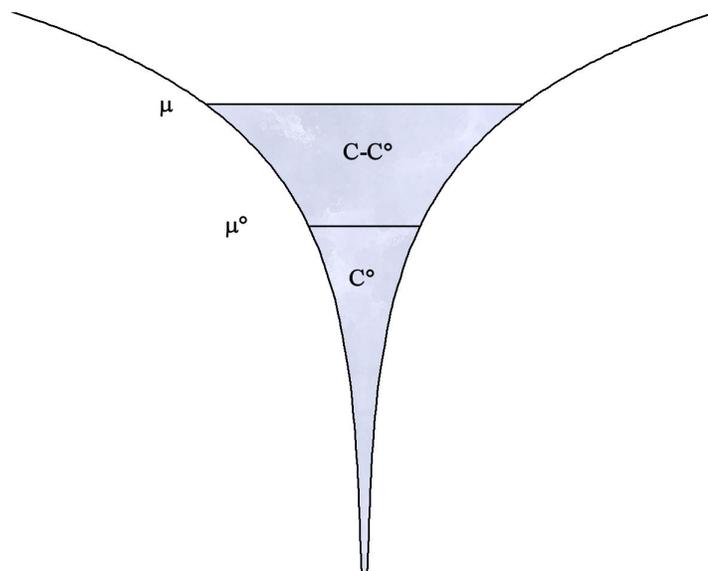
$$\mu - \mu^\circ = RT \cdot \ln\left(\frac{c}{c^\circ}\right)$$

$$\mu = \mu^\circ + RT \cdot \ln[X]$$

dove  $[X] = \frac{c(X)}{c^\circ}$ , X è la sostanza disciolta

È importante notare che malgrado la complessità matematica sia il potenziale sia la quantità chimica sono in relazione con il valore normale. Inoltre le parentesi quadre nell’ultima formula rappresentano il rapporto tra la concentrazione della sostanza disciolta e la concentrazione normale ed è quindi adimensionale.

Come ultimo punto, bisogna rendere attenti gli allievi al significato dell’equazione qui presentata e soprattutto al significato del potenziale chimico normale. Questa equazione non contiene nessun termine specifico di una sostanza a parte il potenziale chimico normale, quindi i “recipienti” chimici hanno tutti la stessa forma, ma capacità diverse allo stesso potenziale chimico.



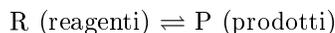
**Figura 16:** Dipendenza del potenziale chimico dalla concentrazione a partire dai valori normali

Il potenziale chimico normale indica il potenziale chimico di una soluzione a 1M, per qualsiasi soluto. Questo significa che il potenziale normale da un'informazione sulla capacità relativa del recipiente: in soluzione se una sostanza A ha una capacità chimica maggiore ad una sostanza B (misurata ad una stessa concentrazione), allora il potenziale chimico di A sarà minore del potenziale della sostanza B. Questa osservazione avrà una rilevanza nella trattazione degli equilibri chimici; una breve illustrazione dell'utilizzo dei potenziali normali come capacità è riportata nel prossimo capitolo.

#### 4.4 Potenziale chimico normali come informazione sulla capacità chimica

##### 4.4.1 Il raggiungimento dell'equilibrio

Nel capitolo relativo all'idraulica è stato discusso di come l'equilibrio venga raggiunto ad un livello più vicino al recipiente con capacità maggiore (Cap. 2.3.5). In maniera analoga, e tenendo conto dell'osservazione finale del capitolo precedente, si può affermare che per una reazione in soluzione:



L'equilibrio chimico viene raggiunto ad un potenziale più vicino al potenziale chimico normale del sottosistema (R o P) con valore più basso. Questo implica automaticamente che all'equilibrio sarà presente maggiormente (in termini di concentrazione) l'entità con potenziale chimico normale minore.

#### 4.4.2 Differenza tra $\Delta\mu^\circ$ e $\Delta\mu$ e la loro relazione con l'equilibrio chimico

Come conclusione, prendiamo in analisi una qualsiasi reazione chimica in soluzione. Per questa reazione è possibile calcolare la differenza di potenziale chimico normale  $\Delta\mu^\circ$  e, conoscendo la concentrazione di tutte le specie in gioco, la differenza di potenziale chimico "istantanea"  $\Delta\mu$ . Queste due grandezze però ci informano su due aspetti completamente diversi rispetto all'equilibrio. Come discusso precedentemente,  $\Delta\mu^\circ$  è in relazione con le capacità dei "recipienti" e quindi dà un'informazione riguardante il livello (potenziale) al quale verrà raggiunto l'equilibrio, infatti, è in stretta relazione con il numero di equilibrio<sup>67</sup>), ma non fornisce informazioni in nessun modo sulla direzione del trasferimento, in altre parole non è possibile determinare se la reazione sarà spontanea da  $R \rightarrow P$  o viceversa (piuttosto si potrà sapere quale direzione è la più probabile).

Dal valore di  $\Delta\mu$  invece si può determinare la direzione della reazione che porterà il sistema all'equilibrio e determina quando l'equilibrio è raggiunto.

Riassumendo:

$\Delta\mu^\circ > 0$ Reazione completa $P \rightarrow R$	$\Delta\mu > 0$ Spontanea da $P \rightarrow R$
$\Delta\mu^\circ = 0$ Equilibrio chimico	$\Delta\mu = 0$ Stato di equilibrio chimico
$\Delta\mu^\circ < 0$ Reazione completa $R \rightarrow P$	$\Delta\mu < 0$ Spontanea da $R \rightarrow P$

In altre parole quando il  $\Delta\mu^\circ$  è molto diverso da zero, dobbiamo trattare la reazione come una reazione completa, vale a dire approssimando al fatto che non rimarranno reagenti dopo la reazione oppure che la reazione non avviene (non avremo prodotti). Si può visualizzare questa situazione riutilizzando l'esempio degli strumenti di misura portato nel capitolo 2.3.5. Infatti, se la  $\Delta\mu^\circ$  ha un valore assoluto molto alto, i due "recipienti" (ad uno stesso potenziale) hanno una capacità molto diversa. Quindi l'equilibrio verrà raggiunto quando la concentrazione dei prodotti è di molto maggiore a quella dei reagenti e quindi è possibile approssimare dicendo che la quantità di reagenti rispetto a quella di prodotti è trascurabile. Questo è il classico genere di reazione proposte agli allievi nel primo anno di studi liceali, dove viene introdotto il concetto di reagente limitante e reagente in eccesso.

Quando invece il valore di  $\Delta\mu^\circ$  è vicino a 0, siamo in presenza di una classe di reazioni chiamate "equilibri chimici", vale a dire che all'equilibrio avremo quantità non trascurabili sia di reagenti sia di prodotti.

<sup>67</sup>  $K_c = e^{-\frac{\Delta\mu^\circ}{RT}}$ , Volume I, Cap. 4.3.2, La legge dell'azione di massa, pp. 175-179.



## Riferimenti bibliografici

- [1] *Iron(III) Thiocyanate Equilibrium*. World Wide Web, <http://job-stiftung.de/index.php?id=31,142,0,0,1,0> (agosto 2011).
- [2] F. Herrmann, *Der Karlsruher Physikkurs - Volume 1 - Energia Quantità di moto Entropia*, 2006. Una versione elettronica è reperibile sul sito <http://job-stiftung.de/index.php?id=50,134,0,0,1,0> (agosto 2011).
- [3] H. Fuchs, *The Dynamic of Heat: A Unified Approach to Thermodynamics and Heat Transfer*, Springer, New York, 2nd edition, 2010.
- [4] G. Job, *Table of chemical potentials*, World Wide Web, <http://job-stiftung.de/index.php?id=54,0,0,1,0,0> (agosto 2011). Una versione elettronica è reperibile sul sito [http://job-stiftung.de/pdf/datensammlung/chem\\_pot.pdf](http://job-stiftung.de/pdf/datensammlung/chem_pot.pdf).
- [5] G. Job, R. Rüdfler, Excerpt from: Physical Chemistry. World Wide Web, [http://job-stiftung.de/pdf/buch/physical\\_chemistry\\_five\\_chapters.pdf](http://job-stiftung.de/pdf/buch/physical_chemistry_five_chapters.pdf) (agosto 2011).