



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 I

Il quadro concettuale

Michele D'Anna, Giuseppe Laffranchi, Paolo Lubini



Versione maggio 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

Volume 1 (versione maggio 2011)

ISBN 88-86486-60-X

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

Contatti: michele.danna@edu.ti.ch; giuseppe.laffranchi@edu.ti.ch; 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

Capitolo 3: fotografie e illustrazioni originali, eccetto

pp. 106, 107: F. Herrmann;

p. 107: P. Atkins, L. Jones, Fondamenti di Chimica, Zanichelli, Bologna,
Seconda Edizione, 1998, pp. 623

Capitolo 4: fotografie e illustrazioni originali, eccetto

pp. 162, 163, 167, 168, 172, 187, 191, 193, 195, 196, 209, 223, 224, 225,
235, 236: G. Job e R. Ruffeler [40];

pp. 168, 174, 220, 225, 233, 236: N. Hauf [26];

p. 194: H.U. Fuchs [15]; p. 216: D.L. Nelson e M.M. Cox [61];

p. 228: C. M. Wynn [68]

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

Indice

Indice	iii
Elenco delle tabelle	vii
Elenco delle figure	ix
Ringraziamenti	xiii
Presentazione del progetto	xv
Prefazione	xvii
1 Il coordinamento degli insegnamenti delle scienze sperimentali	1
1.1 Significato, oggetto e modalità del coordinamento degli insegnamenti	1
1.2 Gli organizzatori cognitivi	3
1.3 Il modello didattico di riferimento	4
1.4 Gli obiettivi di conoscenza e di competenza	8
1.5 Strategia e livelli di approfondimento	9
1.6 Gli strumenti	10
1.7 La valutazione	12
1.8 Le implicazioni riguardanti l'adozione del modello didattico di riferimento	12
Bibliografia	19
2 Il quadro disciplinare di riferimento	21
2.1 Introduzione	21
2.2 Una descrizione fenomenologica basata su grandezze primarie	23
2.3 L'equazione di bilancio	35
2.4 Il modello spinta - corrente - resistenza	41
2.4.1 Esempio 1: riempimento di un vaso	43
2.4.2 Esempio 2: regime stazionario	45
2.4.3 Esempio 3: raggiungimento dell'equilibrio	49
2.5 Il ruolo dell'energia	52
2.5.1 Energia a disposizione: la potenza	52
2.5.2 Un modello per l'energia	54
2.5.3 L'equazione di bilancio per l'energia	59

2.5.4	Intensità del flusso di energia	60
2.5.5	Energia immagazzinata	63
2.6	Una rappresentazione grafica: i diagrammi di processo . . .	72
2.7	Modelli, linguaggio e ruolo delle analogie	77
2.8	Strumenti per il coordinamento	80
	Bibliografia	82
3	L'entropia	87
3.1	Introduzione	87
3.2	Osservazioni sperimentali	88
3.3	Modello per i fenomeni termici	90
3.4	Pompe di calore e temperatura assoluta	95
3.5	Calore, entropia, energia	96
3.6	La conduzione termica	101
3.7	Produzione di entropia e irreversibilità	105
3.8	Macchine termiche	108
3.9	Entropia e secondo principio della termodinamica	116
3.10	La misura dell'entropia e l'entropia specifica delle sostanze .	120
3.11	Gli effetti dei trasferimenti di entropia	126
3.11.1	Le transizioni di fase	126
3.11.2	Le variazioni di temperatura di corpi uniformi . . .	128
3.12	Riassumendo e guardando in avanti	135
3.13	Uno sguardo allo sviluppo storico	137
3.14	Alcune considerazioni didattiche	141
	Bibliografia	145
4	Il potenziale chimico	151
4.1	Il concetto di potenziale chimico	152
4.1.1	Un approccio fenomenologico	153
4.1.2	L'idea	154
4.2	Gli strumenti	155
4.2.1	La quantità chimica	155
4.2.2	I valori dei potenziali chimici	156
4.2.3	Le sostanze semplici	157
4.2.4	Le sostanze composte	158
4.2.5	La misura del potenziale chimico	160
4.2.6	Prime approssimazioni	162
4.2.7	Uno sguardo d'assieme	169
4.2.8	Considerazioni dinamiche	169
4.3	Alcune applicazioni	171
4.3.1	Passaggi di stato	173
4.3.2	La legge dell'azione di massa	175
4.3.3	L'equilibrio di solubilità	180
4.3.4	La legge di ripartizione di Nernst	181
4.3.5	La legge di Henry	183
4.3.6	La tensione di vapore	184
4.3.7	La perturbazione dell'equilibrio	188
4.3.8	Le proprietà colligative	191

4.4	Il bilancio energetico delle reazioni chimiche	197
4.4.1	Dalla potenza all'energia	199
4.5	Il bilancio termico delle reazioni chimiche	203
4.6	Potenziali combinati	208
4.6.1	Potenziale chimico e potenziale elettrico	209
4.6.2	Potenziale chimico e potenziale gravitazionale	212
4.6.3	Potenziale chimico e potenziale chimico	214
4.6.4	Altri esempi	217
4.7	Accettori e donatori	218
4.7.1	Pressione protonica e pressione elettronica	218
4.7.2	Il ruolo del solvente	222
4.8	Modello particellare e modello di sostanza	227
4.9	Considerazioni didattiche	228
4.10	Appendici	229
4.10.1	Il calcolo della differenza di potenziale $\Delta\mu_R$	229
4.10.2	Potenziale chimico e temperatura	230
4.10.3	Dipendenze logaritmiche	232
4.10.4	Diagrammi di potenziale	234
	Bibliografia	237

Elenco delle tabelle

2.1	Tabella delle grandezze primarie	34
2.2	L'equazione di bilancio per le varie grandezze estensive . . .	40
2.3	Intensità dei flussi d'energia e potenza	62
3.1	Entropia specifica, volume e temperatura	128
4.1	Potenziali chimici di alcune sostanze semplici	158
4.2	Potenziali chimici di alcune sostanze composte	159
4.3	Esempio di reazione spontanea	159
4.4	Ossidazione del glucosio	159
4.5	Esempio di reazione non spontanea	160
4.6	Unità di misura dei potenziali	162
4.7	La dipendenza del potenziale chimico da T, p, c	169
4.8	Grado di avanzamento di una reazione	178
4.9	Esempio di perturbazione dell'equilibrio	191
4.10	Pressione protonica normale $\mu_{\text{H}^+(\text{HA}/\text{A}^-)}^\ominus$	219
4.11	Pressione elettronica normale $\mu_{\text{e}^-(\text{Red}/\text{Ox}^+)}^\ominus$	221

Elenco delle figure

2.1	Vasi comunicanti	25
2.2	Andamento della pressione in funzione del tempo	27
2.3	Contatto elettrico	31
2.4	Urto anelastico	32
2.5	Contatto termico	32
2.6	Equilibrio chimico	33
2.7	Equazione di bilancio nella forma integrata	37
2.8	Equazione di bilancio nella forma istantanea	39
2.9	Dal grafico del volume contenuto all'intensità degli scambi	41
2.10	Dalle intensità degli scambi alle variazioni del volume	42
2.11	Riempimento del vaso	44
2.12	Regime stazionario – I	47
2.13	Regime stazionario – II	48
2.14	Vasi comunicanti e raggiungimento dell'equilibrio	50
2.15	Dalla turbina alla lampadina	53
2.16	Equazione di bilancio per l'energia	59
2.17	Intensità del flusso di energia e entropia	61
2.18	Riempimento del vaso: aspetti energetici	63
2.19	Aspetti energetici	65
2.20	Trasferimento di quantità di moto	66
2.21	Flusso di energia ed energia cinetica	67
2.22	Aspetti energetici	68
2.23	Circuito con condensatori – I	69
2.24	Circuito con condensatori – II	69
2.25	Energia immagazzinata in un condensatore – I	71
2.26	Energia immagazzinata in un condensatore – II	72
2.27	Conduzione elettrica e dissipazione dell'energia	72
2.28	Diagramma di processo per un motore elettrico reale	76
2.29	Un approccio a spirale	80
2.30	Catena di trasferitori	81
3.1	Il termogeneratore	91
3.2	Termogeneratore utilizzato “a rovescio”	95
3.3	Relazione tra I_E e I_S	97
3.4	Confronto tra correnti di intensità di entropia	98
3.5	Flusso di entropia in un termogeneratore e potenza termica	98
3.6	Schematizzazione per una cella Peltier ideale	99

3.7	Energia termica scambiata dal sistema	100
3.8	Il ruolo del termine calore	101
3.9	Conduzione termica	102
3.10	Schematizzazione semplificata della conduzione termica	103
3.11	Conduzione termica e produzione di entropia	104
3.12	Produzione di entropia	108
3.13	Motore termico	109
3.14	Motore termico reversibile	110
3.15	Motore termico irreversibile	111
3.16	Motori termici ideali in cascata – I	112
3.17	Motori termici ideali in cascata – II	112
3.18	L'efficienza ϵ	114
3.19	Rendimento e efficienza di un termogeneratore – I	115
3.20	Rendimento e efficienza di un termogeneratore – II	117
3.21	Refrigerante /termopompa reversibile	118
3.22	L'enunciato di <i>Kelvin-Planck</i> del <i>II principio</i>	119
3.23	L'enunciato di <i>Clausius</i> del <i>II principio</i>	120
3.24	Misura dell'entropia scambiata	121
3.25	Produzione di entropia nel riscaldatore ad immersione	122
3.26	Riscaldamento di una certa quantità di acqua	123
3.27	Relazione tra temperatura ed entropia specifica	125
3.28	Transizione di fase acqua – ghiaccio	126
3.29	Relazione tra entropia specifica e temperatura – I	129
3.30	Relazione tra entropia specifica e temperatura – II	130
3.31	Processi particolari per una data quantità di gas ideale	131
3.32	L'equilibrio termico	132
3.33	Glicolo	134
4.1	Criteri di spontaneità	154
4.2	Reazione a regime stazionario	156
4.3	Analogia meccanica	157
4.4	Determinazione teorica dei potenziali chimici	162
4.5	Approssimazione lineare	164
4.6	Dipendenza del potenziale chimico dalla temperatura	165
4.7	Dipendenza del potenziale chimico dalla pressione	167
4.8	Dipendenza del potenziale chimico dalla concentrazione	168
4.9	Rapidità di reazione	170
4.10	Potenziale chimico e stato di transizione	172
4.11	Diagramma di fase dell'acqua	174
4.12	Rappresentazione grafica di $\Delta\mu_R$	178
4.13	Rappresentazione grafica di $\Delta\mu_R$ per differenti situazioni	179
4.14	Potenziale chimico del diiodio in soluzione acquosa	180
4.15	Potenziale chimico di A in due solventi non miscibili	182
4.16	Solubilità del diossigeno in acqua	184
4.17	Misura della tensione di vapore dell'etanolo	185
4.18	Tensione di vapore dell'etanolo	187
4.19	Solubilità dello ioduro di piombo	189

4.20	Perturbazione dello stato di equilibrio	190
4.21	Abbassamento crioscopico e innalzamento ebullioscopico . .	193
4.22	Patate in acqua	194
4.23	Osmosi	196
4.24	Abbassamento della tensione di vapore	196
4.25	Diagramma di flusso dell'energia per $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$.	197
4.26	Quantità chimica e tasso di trasformazione	198
4.27	Diagramma dei flussi dell'energia per una cella combustibile	199
4.28	Regime stazionario e potenza chimica \mathcal{P}_{chim}	200
4.29	Grado di avanzamento della reazione	201
4.30	Relazione tra ΔE_{sist} e $\Delta\mu_R$	202
4.31	Bilancio termico per un processo totalmente disaccoppiato .	204
4.32	Riallocazione dell'entropia in una reazione chimica	204
4.33	Bilancio entropico di una reazione chimica	205
4.34	Bilancio entropico per una reazione esotermica	207
4.35	Bilancio entropico per una reazione esotermica	207
4.36	Bilancio entropico per una reazione endotermica	208
4.37	Cella elettrochimica Daniell zinco/rame	210
4.38	Diagramma di flusso dell'energia per una cella elettrochimica	211
4.39	Il potenziale gravitochimico	213
4.40	Accoppiamento tra reazioni chimiche	216
4.41	Cella elettrochimica diidrogeno/argento	220
4.42	Corrispondenza tra la scala del pH e i valori di μ_{H^+}	223
4.43	Diagramma di potenziale del protone H^+ in acqua	223
4.44	Diagramma di potenziale di soluzioni tampone	225
4.45	Titolazione acido-base	225
4.46	Alpha-plot e curve di titolazione	226
4.47	Ruolo chiave del potenziale chimico μ in Chimica	229
4.48	Dipendenza del potenziale chimico dalla temperatura	231
4.49	Diagramma di flusso dell'energia	231
4.50	Dipendenza logaritmica del potenziale chimico	233
4.51	λ -sonda	234
4.52	Rappresentazione della capacità chimica	235
4.53	Diagrammi di potenziale per alcune specie chimiche	236

Ringraziamenti

Questa raccolta di materiali costituisce il risultato di un'esperienza di ricerca didattica che si è sviluppata sull'arco di alcuni anni e che risulta essere innovativa sia per i contenuti sviluppati, sia per la forma attraverso la quale è stata condotta. Il progetto "*Strumenti per l'Insegnamento interdisciplinare della Termodinamica nelle scienze sperimentali*" costituisce infatti l'ultima tappa di un percorso che trae le proprie origini nei lavori per la riforma liceale di fine anni '90 e che si è articolato attraverso diversi momenti. L'obiettivo mirato con questa ultima fase è la produzione in forma organica dei materiali in precedenza elaborati solo parzialmente, sia in relazione al quadro disciplinare di riferimento, sia come raccolta di testimonianze di esperienze dirette d'insegnamento.

I testi, pur avendo un rapporto diretto con la pratica didattica in classe, sono stati redatti prefigurandosi quali lettori dei docenti di scuola media superiore: attraverso di essi si intende infatti fornire ai colleghi interessati a conoscere e ad approfondire l'approccio proposto un ampio materiale di riferimento. Questi scritti non hanno tuttavia la pretesa di essere esaustivi dal punto di vista disciplinare e, ancorché prodotto conclusivo di un lungo lavoro, vanno quindi visti come punti di partenza per ulteriori riflessioni e sviluppi.

Il volume 1 e i contributi del volume 2 sono disponibili in una versione su carta, mentre tutti gli allegati, in particolare la documentazione delle attività in classe e le produzioni degli allievi, sono disponibili unicamente in formato elettronico; l'insieme dei contributi è reperibile all'indirizzo www.scuoladecs.ti.ch/StrIIT2011.

I contenuti dei capitoli 2, 3 e 4 del volume 1 sono stati in gran parte maturati congiuntamente da M. D'Anna e P. Lubini; la redazione dei testi è invece avvenuta separatamente a opera degli autori indicati. Per quanto riguarda i contributi del volume 2, la modalità che il gruppo di redazione ha scelto per portare avanti il lavoro di scrittura è stata la più partecipativa possibile: si è infatti cercato di far in modo che tutti i contributi venissero discussi ed emendati attraverso colloqui tra i diversi gruppi di sede, sempre alla presenza dei coordinatori. Questa impostazione ha richiesto un gran numero di incontri bilaterali, ma è sembrata la più adeguata in vista di garantire l'auspicata fruibilità per il lettore esterno. Le ripetute letture incrociate hanno permesso di affinare progressivamente i vari contributi – portandoli alla veste che oggi licenziamo sulla base dell'approvazione da parte del gruppo di lavoro – dei quali ogni autore porta comunque piena

responsabilità.

Desideriamo terminare queste brevi righe ringraziando tutti coloro che in un modo o nell'altro hanno permesso la realizzazione di questo progetto. Sull'arco degli anni sono davvero molte le persone che hanno creduto nella sua validità e che hanno offerto la loro collaborazione: dai rappresentanti istituzionali (il prof. D. Erba, capo Divisione Scuola; i direttori dell'UIMS, prof. R. Vago prima e prof. D. Sartori poi; i direttori SMS) ai responsabili dell'ASP che hanno garantito il finanziamento del progetto e le condizioni quadro perché esso potesse svilupparsi; dai docenti universitari che ci hanno seguito passo passo (prof. E. Di Iorio, prof. S. Rusconi, prof. L. Degiorgi, prof. S. Ghisla, prof. H.P. Naegeli) ai numerosi consulenti e "primi lettori" esterni, alcuni dei quali hanno pazientemente trovato il tempo per entrare nel merito delle numerose questioni da noi poste; dai colleghi del gruppo di redazione a tutti i colleghi nelle sedi che con discussioni e commenti hanno contribuito alla crescita del lavoro; senza dimenticare i molti studenti che con le loro reazioni hanno indirettamente collaborato alla validazione delle unità didattiche via via elaborate. Un pensiero di riconoscenza anche alle nostre rispettive famiglie, alle quali sappiamo di aver sottratto in questi anni molto tempo.

Il nostro auspicio è che il frutto di questo impegno possa costituire un fecondo punto di partenza.

Michele D'Anna, Giuseppe Laffranchi, Paolo Lubini
Coordinatori responsabili del progetto StrIIT

Gordola / Bellinzona / Savosa, maggio 2011

Presentazione del progetto

In una scuola di cultura generale, quale deve continuare ad essere il liceo svizzero, destinato in primo luogo alla preparazione degli allievi agli studi universitari (si veda, in particolare, l'art. 5 dell'*Ordinanza del Consiglio federale/Regolamento della CDPE sul riconoscimento degli attestati di maturità*, del 1995), l'insegnamento delle scienze sperimentali riveste un ruolo fondamentale. Nel Cantone Ticino, il *Piano degli studi liceali* (2001) che dà attuazione alle disposizioni federali in materia, così descrive gli obiettivi dell'insegnamento nelle discipline scientifiche: “[...] *L'insegnamento della matematica e delle scienze sperimentali si pone come obiettivo di far acquisire all'allievo strumenti intellettuali che gli permettano di progredire nella conoscenza scientifica riconoscendo il valore culturale e formativo delle singole discipline [...]. In questo senso, pur mantenendo le specificità disciplinari, si persegue un approccio interdisciplinare che permetta all'allievo di acquisire gli strumenti necessari per riconoscere e descrivere, con un linguaggio appropriato, fenomeni naturali e situazioni reali nei loro diversi aspetti e livelli di complessità [...].*”

La presente pubblicazione costituisce il risultato di un lungo lavoro di ricerca e sperimentazione che si è sforzato di perseguire gli obiettivi formativi indicati nel *Piano degli studi liceali*. Le proposte di percorsi didattici che qui si presentano, sviluppati in forma organica e con abbondanza di materiali, vogliono offrire agli insegnanti liceali delle scienze sperimentali stimoli e suggerimenti per possibili approcci innovativi nell'insegnamento coordinato delle rispettive discipline.

Nell'anno 2000, l'allora Dipartimento dell'istruzione e della cultura (DIC), decise di istituire il “Gruppo per il coordinamento degli insegnamenti di biologia, chimica e fisica”, cui diede il seguente mandato: “[...] *elaborare la sintesi dei piani cantonali delle discipline fondamentali biologia, chimica e fisica in una prospettiva di rinnovamento e [...]. impostare il lavoro di coordinamento degli insegnamenti nelle tre discipline per il primo biennio degli studi liceali [...].*”

Alla luce dei primi risultati pubblicati dal Gruppo nel 2003, le Autorità dipartimentali accolsero la proposta dell'UIMS e del Collegio dei direttori delle SMS di sostenere lo studio di un progetto di ricerca e sperimentazione didattica nell'ambito dell'insegnamento coordinato delle scienze naturali. Prese così avvio, presso l'Alta scuola pedagogica di Locarno (ASP), una ricerca in quest'ambito, con l'obiettivo di sondare le potenzialità di un approccio allo studio della “*termodinamica*”, mediante l'introduzione, quali

grandezze fondamentali, dei concetti di “*entropia*” e “*temperatura*” da una parte, di “*quantità chimica*” e “*potenziale chimico*” dall'altra.

A partire dall'anno scolastico 2004/2005 fino al 2007/2008, parallelamente al lavoro del “Gruppo di coordinamento”, è andata pertanto sviluppandosi una ricerca didattica che ha visto coinvolti quattro docenti dell'Alta scuola pedagogica e alcuni insegnanti, in qualità di collaboratori e sperimentatori, col sostegno concreto e fattivo dell'Ufficio dell'insegnamento medio superiore, nonché delle direzioni dei Licei cantonali. Dopo quattro anni di attività, la direzione dell'Alta scuola pedagogica ha ritenuto di non poter più partecipare al finanziamento della ricerca, che – superata la fase iniziale di riflessione e sviluppo teorici – era ormai giunta alla produzione e sperimentazione di materiale didattico. L'Ufficio dell'insegnamento medio superiore e il Collegio dei direttori delle SMS, d'intesa con la Divisione della scuola del DECS, riconoscendo la validità scientifica e didattica del progetto in corso, hanno allora deciso, in forma autonoma e per ulteriori due anni, di continuare a sostenere il Gruppo di ricerca, affinché si concretizzasse la pubblicazione dei risultati raggiunti.

Spinti dalla convinzione che il coordinamento degli insegnamenti nelle tre discipline scientifiche debba e possa facilitare e rinsaldare l'apprendimento degli allievi, gli autori della ricerca hanno maturato delle ipotesi d'impostazione didattica suscettibili di sviluppare nel discente degli “strumenti di pensiero” comuni alla biologia, alla chimica e alla fisica. Il potenziale dell'approccio sviluppato, al di là delle modalità d'implementazione nel lavoro quotidiano con le classi (che dipenderà, com'è ovvio, da scelte e orientamenti naturalmente lasciati alla libertà didattica dei singoli insegnanti), permetterà, a chi vorrà accettare di entrare nel merito di queste nuove proposte metodologiche, di scoprire forse aspetti della propria disciplina – quali, ad esempio, le analogie fra grandezze e leggi – che, in una visione per così dire “classica” dell'insegnamento, non sono normalmente evidenziati, ma la cui conoscenza e il cui approfondimento da parte degli insegnanti potrebbero comportare ricadute positive nella pratica didattica.

Il direttore dell'UIMS e i direttori delle SMS auspicano perciò che i risultati raggiunti possano trovare un riscontro positivo fra gli insegnanti delle scienze sperimentali e ringraziano i numerosi docenti che hanno contribuito in questi anni alla realizzazione del progetto, con spirito di collaborazione e in un contesto di formazione continua. Un riconoscimento doveroso vada inoltre, per l'impegno profuso senza riserve, ai coordinatori del lavoro di ricerca – i proff. M. D'Anna, G. Laffranchi e P. Lubini – i quali hanno potuto avvalersi del sostegno degli esperti di materia (fra i quali alcuni si sono impegnati come supervisor e garanti scientifici dell'intera operazione), cui pure vanno i dovuti ringraziamenti. Merita infine un particolare pensiero riconoscente il prof. Michele D'Anna, che è stato l'iniziatore dei lavori e senza il cui entusiasmo e la cui perseveranza non avremmo oggi a disposizione questa pubblicazione.

Daniele Sartori, *Direttore dell'UIMS*

M. Arrigoni, F. Cavallini, G. Cereghetti, O. Gianora, J. Nigsch, G. Zanini,
Direttori SMS

Prefazione

Dante Alighieri ci insegna che “Fatti non foste a viver come bruti ma per seguir virtute e canoscenza”. Alla base del sapere c'è da un lato l'apprendimento metodico e preciso di nozioni e concetti fondamentali e dall'altro la capacità di saper collegare e mettere in relazione fra loro, attraverso analogie e astrazioni, idee e concetti diversi.

La divulgazione del sapere scientifico è però difficile e richiede un grande impegno da parte degli insegnanti a ogni livello. In questo senso la ricerca didattica gioca un ruolo fondamentale e sempre più rilevante nella scuola moderna. Il nozionismo di un tempo è stato soppiantato da un approccio olistico dell'apprendere.

Questo implica che più parti siano coinvolte nella divulgazione e presuppone quindi un alto grado di coordinamento nell'insegnamento. Coordinamento è da intendere non solo come la capacità di integrare i contenuti delle varie materie in un percorso formativo condiviso, ma anche di saper scegliere un linguaggio (in senso ampio) coerente e preciso. In tal modo è possibile realizzare un insegnamento interdisciplinare.

La gestione, la comprensione e l'interpretazione dell'enorme quantità d'informazioni quotidianamente scambiata nella società moderna mettono oggi a dura prova le capacità del cittadino medio. Uno dei compiti della scuola a tutti i suoi livelli è di mettere a disposizione dello studente gli strumenti che gli saranno utili per l'elaborazione di queste informazioni. Una premessa per potersi confrontare con temi d'attualità è sicuramente un bagaglio minimo di conoscenze nel contesto delle scienze naturali.

L'organizzazione degli insegnamenti nell'ambito di queste scienze ha visto in passato una suddivisione in campi più specifici e ristretti come la fisica, l'astronomia, la chimica, la biologia e così via. Da un punto di vista didattico questo approccio – che risale alla metà del diciannovesimo secolo – si è dimostrato efficace e ha dunque trovato una sua giustificazione. In un periodo più recente – e in particolare a livello universitario dove si attua la ricerca – sono poi nate ulteriori suddivisioni in discipline più specifiche come la chimica-fisica, la biochimica, la chimica-biologica, la biofisica, solo per elencarne alcune tra le più comuni. I termini impiegati per designare queste nuove discipline evidenziano quantomeno come il bagaglio di conoscenze delle singole discipline si sia nel tempo dimostrato insufficiente per affrontare i nuovi problemi emergenti. Ne è quindi risultata la necessità di integrare le diverse scienze in un modo sinergico, portando a nuove combinazioni disciplinari come quelle elencate. Queste nuove scienze si fondano

su un'interdisciplinarietà che punta anzitutto a un'integrazione delle materie e che dovrebbe però sottintendere anche lo sviluppo di nuovi strumenti concettuali integranti (nuovi *modi di pensare*).

A queste considerazioni si aggiunge un'altra importante riflessione: negli ultimi 20-30 anni il patrimonio delle conoscenze scientifiche ha subito una rilevante crescita, che probabilmente aumenterà di vigore in un futuro sia prossimo che lontano.

La sfida che si pone all'insegnamento delle scienze naturali appare quindi ovvia: come coprire, con il pacchetto di ore-lezione a disposizione, il numero crescente e la moltitudine di temi correlati alle scienze naturali senza trascurare lo studio approfondito dei concetti basilari della fisica, della chimica e della biologia, indispensabili per la comprensione dei recenti sviluppi in campo scientifico?

Il presente lavoro si orienta verso questa sfida, cercando di fornire degli strumenti concettuali fondanti – applicabili, per mezzo delle analogie, a disparati campi del sapere scientifico e trasversalmente alle tre discipline – e contribuendo in questo modo ad abbassare le barriere che esistono ancora tra la fisica, la chimica e la biologia.

D'altra parte si può notare già da parecchi anni – con notevole preoccupazione – un calo d'interesse tra i giovani in Svizzera per lo studio in discipline scientifiche o tecniche. Solo un'esigua minoranza dei giovani nel nostro paese è oramai disposta ad affrontare una carriera professionale in questi ambiti. Come ovvia conseguenza di questa evoluzione negativa, si riscontra in molti istituti universitari di scienze sperimentali una prevalenza numerica di giovani collaboratori (dottorandi e assistenti) di provenienza estera. Questo fatto si ripercuote nei rispettivi rami industriali (per esempio nell'industria chimica o in quella farmaceutica), dove le diverse ditte residenti in Svizzera, sempre più spesso, si vedono obbligate a reclutare specialisti provenienti dall'estero. Si deve temere che, in un ambito internazionale sempre più dinamico e competitivo, una tale mancanza d'entusiasmo per le materie scientifiche o tecniche non sia compatibile con il necessario sviluppo socioeconomico del nostro paese.

Confrontati con questa difficile situazione, è opportuno chiedersi in quale maniera le scuole medie superiori potrebbero agire come catalizzatori iniziali per facilitare l'avvicinamento dei giovani alle scienze fondamentali, risvegliando così l'interesse per uno studio universitario e una carriera professionale in discipline scientifiche sperimentali.

La proposta di rinnovamento dell'insegnamento sviluppata dal gruppo di *Progetto StrIIT (Strumenti per l'Insegnamento Interdisciplinare della Termodinamica)* può anche essere letta come un tentativo per dare una concreta risposta all'interrogativo posto sopra. Il loro strumento di lavoro è infatti organizzato attorno alla proposta di un nuovo quadro concettuale per l'insegnamento delle scienze naturali che stabilisce interconnessioni, propone analogie concettuali e modelli interpretativi comuni alle tre discipline nell'intento, tra l'altro, di stimolare la curiosità intellettuale e la passione per lo studio delle scienze sperimentali.

Quest'approccio dovrebbe favorire la permeabilità tra biologia, chimi-

ca e fisica, eliminando inutili ostacoli dovuti alla ben nota mancanza di coerenza tra le tre discipline per quanto concerne la struttura concettuale, gli strumenti, il linguaggio e la metodologia. L'allievo dovrebbe pertanto essere in grado di cogliere gli aspetti comuni delle differenti materie scientifiche e di appropriarsi di una strategia che gli consenta di reinvestire le competenze acquisite in una particolare area scientifica durante i diversi momenti formativi nelle altre discipline.

In quale misura è stato raggiunto questo qualificante e importante obiettivo didattico? Grazie ad un costante impegno durato parecchi anni il gruppo di lavoro ci offre un approccio didattico d'estremo interesse e meritevole d'essere applicato all'insegnamento della termodinamica. Il lavoro svolto nell'ambito del *Progetto StrIIT* merita pertanto un significativo plauso e un riconoscimento per il concreto risultato di qualità.

La proposta è basata sulla forte convinzione che un vero coordinamento delle scienze non si esaurisce semplicemente con una trattazione superficiale di temi comuni. Lo scopo principale è invece di far maturare l'idea di un pensiero interdisciplinare coerente basato sull'interazione tra le discipline e catalizzato da concetti, da strumenti d'apprendimento e da traguardi comuni sempre fortemente sostenuti da un metodo scientifico sperimentale. In questo senso, un punto nodale dell'approccio proposto sono i cosiddetti *organizzatori cognitivi* (elencati nel volume 1, capitolo 1.2 e riferiti ai concetti di corpuscolarità della materia, di energia e di sistema), di fondamentale importanza per l'insegnamento e l'apprendimento delle scienze biologiche, chimiche e fisiche.

L'approccio qui proposto si rifà a un modello didattico per l'insegnamento della fisica elaborato negli ultimi decenni soprattutto dai fisici G. Falk, F. Herrmann e dal chimico G. Job che viene comunemente chiamato: "*Der Karlsruher Physikkurs*". Tale modello è stato elaborato anche per rispondere all'obsolescenza di alcuni concetti e approcci didattici, riscontrabile nei testi classici per l'insegnamento delle scienze sperimentali. Da tale constatazione ha origine l'esigenza di adattare l'insegnamento alle nuove necessità.

Il presente lavoro è un illuminante esempio di ricerca didattica, non fine a sé stessa ma applicata a due concetti di notevole portata: l'entropia e il potenziale chimico. La presentazione classica di queste grandezze rappresenta per ogni insegnante a qualsiasi livello e per chi apprende un *tour de force* notevole: questi temi sono spesso percepiti come astratti e poco avvincenti. La soluzione qui proposta per approfondire lo studio di queste grandezze basa la sua forza sull'uso di analogie. Chi apprende è così confrontato con situazioni diverse ma che si lasciano concettualizzare in modi simili comunque preservando il rigore matematico.

Il rigore scientifico e didattico di questo lavoro è notevole. Il lettore ha a disposizione un ottimo materiale di apprendimento e di approfondimento del metodo proposto, corredato da un'ampia documentazione pratica, scaturita da sperimentazioni al fronte e con gli allievi. Certamente, avvicinarsi a questo nuovo approccio non è facile e richiederà una grande volontà, nonché la capacità di mettere in discussione certezze acquisite in

anni d'insegnamento oppure metodologie didattiche alternative. La serietà del lavoro merita da parte di tutti attenzione e perlomeno il tentativo di confrontarsi con la proposta.

Una nota che dovrebbe sollecitare futuri sforzi e lavori riguarda la scelta di ulteriori temi di applicazione. I riferimenti alle leggi della termodinamica sono ad esempio certamente di rilevanza per l'insegnamento di alcuni principi basilari di biochimica e di fisiologia, come dimostrato da alcuni contributi del volume 2 nei quali vengono forniti degli esempi di attività didattiche concernenti il potenziale di membrana, il potenziale d'azione, nonché il trasporto massivo e diffusivo nel sistema cardiocircolatorio. Ci si può comunque chiedere se sia possibile estendere l'applicazione di un modello basato sui concetti di *spinta*, *corrente* e *resistenza* all'insegnamento di altri affascinanti fenomeni biologici, chimici e fisici. D'altra parte la ricerca d'analogie in grado di illustrare questi fenomeni potrebbe essere da stimolo per cercare altri spazi di approfondimento utili a cementare ulteriormente l'opera di integrazione trasversale degli organizzatori cognitivi.

Un possibile aspetto problematico che non deve essere perso di vista anche in futuro è la mancanza, per alcuni concetti e grandezze (per esempio il potenziale chimico), di precisi agganci teorici nei libri di testo di riferimento scolastici o universitari. Le difficoltà che potrebbero di conseguenza sorgere in successivi corsi o nella formazione universitaria, determinate dall'adozione di questo inconsueto approccio a grandezze proprie della termodinamica, rappresenta dunque un altro problema da affrontare in un prossimo futuro.

In conclusione è pure importante precisare che il proposto metodo didattico non comporta una modifica di contenuti dei corsi di biologia, di chimica o di fisica elencati nei *Piani degli studi liceali*. Al contrario, è lecito affermare che il quadro concettuale elaborato nell'ambito del progetto *StrIIT* permette di raggiungere, per esempio, alcuni importanti traguardi del *Piano di studio BIC*, soprattutto ampliando l'attività sperimentale in laboratorio e proponendo un metodo interdisciplinare che si presta ad approfondimenti di diversi argomenti delle scienze naturali.

Terminiamo ringraziando gli autori per l'immenso lavoro svolto con impegno e perseveranza.

Ci piace infine chiudere questa prefazione come abbiamo iniziato, con una citazione, questa volta di T. R. Dewar: "Minds are like parachutes – they only function when open." Ad alcuni può suonare come una provocazione, speriamo che per la maggioranza sia da stimolo per intraprendere strade simili – ancorché diverse e alternative – per mettersi in gioco con idee innovative e per impegnarsi in progetti didattici nell'interesse dei nostri giovani studenti.

Prof. Dr. Leonardo Degiorgi, ETH Zürich

Prof. Dr. Sandro Ghisla, Universität Konstanz

Prof. Dr. Hanspeter Naegeli, Universität Zürich

Esperti per le SMS cantonali di Fisica, Chimica e Biologia

Garanti scientifici del *Progetto StrIIT*.

Capitolo 1

Il coordinamento degli insegnamenti delle scienze sperimentali

Giuseppe Lafranchi, Liceo cantonale di Bellinzona

1.1 Significato, oggetto e modalità del coordinamento degli insegnamenti

Nel 2000 il *Gruppo per il coordinamento degli insegnamenti di biologia, chimica e fisica* riceveva dal DIC¹ il mandato [1] di:

- “elaborare la sintesi dei piani cantonali delle discipline fondamentali biologia, chimica, fisica in una prospettiva di rinnovamento”;
- “impostare il lavoro di coordinamento degli insegnamenti nelle tre discipline per il primo biennio”;

e per mezzo di successive risoluzioni [2], [3] di:

- “sviluppare la riflessione sulla definizione degli obiettivi e sulle modalità di un insegnamento coordinato delle scienze sperimentali nel primo biennio.”

A conclusione del biennio scolastico 2001/2003, il *Gruppo per il coordinamento* dava scarico dei mandati ricevuti pubblicando un documento costituito di due parti: nella prima [4] si proponeva uno schema generale per il coordinamento nelle scienze sperimentali (biologia, chimica e fisica), mentre nella seconda [5] si presentava un’esemplificazione nell’ambito dell’energia, concetto trasversale alle tre discipline.

La discussione esposta nella prima parte si articolava in particolare attorno a tre domande cardine:

- che cosa significa coordinare gli insegnamenti?

¹Dipartimento Istruzione e Cultura del Cantone Ticino.

- cosa è opportuno coordinare?
- come si può concretamente realizzare un coordinamento?

Le risposte a questi quesiti – fornite a suo tempo dal *Gruppo per il coordinamento* – costituiscono tuttora dei riferimenti chiave validi per gli indirizzi che intendiamo esporre in questa pubblicazione.

In base a questa prospettiva, “coordinare gli insegnamenti” significa fare in modo che l’allievo sia in grado di stabilire interconnessioni e di utilizzare analogie concettuali e modelli interpretativi comuni. Un insegnamento coordinato deve pertanto saper cogliere gli aspetti comuni anche nella trattazione di argomenti affrontati da angolature diverse o a differenti gradi di approfondimento e di complessità. In questo modo si vuole favorire la permeabilità tra le discipline, eliminando gli ostacoli all’apprendimento spesso fondati su linguaggi e formalismi che non trovano corrispondenze coerenti tra le diverse aree disciplinari.

Per raggiungere questi propositi – al pari del *Gruppo di coordinamento* – riteniamo che sia opportuno perseguire degli obiettivi formativi comuni alle tre discipline, piuttosto che proporre un coordinamento degli insegnamenti fondato esclusivamente sulla trattazione di argomenti comuni. Concretamente si tratta di permettere all’allievo di formarsi un’immagine della costruzione della conoscenza nelle tre discipline che miri a far maturare l’idea di un sapere fondato su strumenti di pensiero comuni e soggetto a una continua evoluzione sotto la spinta di un’analisi critica supportata dal metodo scientifico sperimentale.

Dal punto di vista metodologico, gli obiettivi formativi comuni possono essere raggiunti attraverso la strategia che abbiamo condiviso in questo progetto e che prevede le tappe elencate di seguito.

1. Individuare gli *organizzatori cognitivi* e il *modello didattico di riferimento* per le tre discipline.
2. Fissare gli *obiettivi di conoscenza e di competenza* comuni.
3. Adottare *strategie* che consentano agli allievi di reinvestire le conoscenze e le competenze acquisite nei diversi momenti del percorso formativo.
4. Definire i *livelli di approfondimento* sviluppati dalle singole discipline.
5. Concordare *linguaggi e formalismi* comuni.
6. Proporre *attività didattiche ed esperienze di laboratorio* che consentano agli allievi di costruire in modo coerente i diversi concetti a livelli sempre più approfonditi.
7. Definire *criteri di valutazione* condivisi.

1.2 Gli organizzatori cognitivi

Un organizzatore cognitivo rappresenta una sorta di attrattore che struttura l'informazione attorno a uno snodo cognitivo, inducendo dei legami tra le varie componenti del complesso sistema conoscitivo. Un organizzatore cognitivo permette di classificare, di categorizzare e di stabilire delle analogie, ossia, in sintesi, di strutturare la conoscenza in una rete complessa, stabilendo delle interconnessioni tra le diverse informazioni. Tale elemento strutturante del pensiero costituisce un'intelaiatura portante che è sempre presente in filigrana e alla quale ci si riferisce costantemente anche quando il concetto espresso dall'organizzatore cognitivo non viene tematizzato in modo esplicito.

Secondo questa logica *comprendere* significa acquisire la competenza di stabilire dei legami tra le varie componenti della conoscenza, evitando di limitarsi al semplice accumulo delle informazioni². Per favorire questo tipo di apprendimento è necessario promuovere la progressiva costruzione di una rete complessa di concetti disciplinari e organizzatori cognitivi trasversali alle discipline, in opposizione a una formazione che preveda l'acquisizione del sapere unicamente attraverso il sommarsi lineare di singoli temi³.

Un organizzatore cognitivo è quindi uno strumento concettuale che permette di spiegare e strutturare la realtà, definendo un ordine all'interno della rete complessa delle informazioni⁴.

Tenuto conto del fatto che il bagaglio delle conoscenze in campo scientifico è in continuo e accelerato aumento, una strategia che punta all'essenziale e che si basa sull'insegnamento di concetti chiave può risultare vincente, in quanto permette di costruire una struttura cognitiva di base attorno alla quale andranno a cristallizzarsi – passo dopo passo, lungo il percorso formativo – le nuove informazioni, in una rete viepiù complessa⁵.

Tale strategia didattica ci appare più coerente con quanto espresso nell'art. 5 dell'*Ordinanza del Consiglio federale/Regolamento della CDPE con-*

²“Un concept organisateur, quel qu'il soit, c'est donc d'abord une espèce de “centre de gravité” dans la masse des informations. On pourra dire qu'il induit des liens. Sorte de carrefour dans un réseau conceptuel, il évite l'empilement et l'accumulation des données non situées. En d'autres termes, il permet de rassembler, de classer, de catégoriser, de chercher des similitudes, bref, de comprendre. Car qu'est-ce que comprendre sinon établir des liens?” [6, p. 102].

³“Der Unterricht soll ausgehend von einem einheitlichen Begriffssystem der Lehrenden die Heranwachsenden Schritt für Schritt dazu befähigen, die abstrakte Welt der naturwissenschaftlichen Erklärungen zu erschliessen. Dieses ist umso notwendiger, als eine alleinige Orientierung von Unterricht an Schülervorstellungen die Gefahr der Kasuistik birgt: Einzelne Themen werden additiv aneinander gereiht. Kumulative Vernetzung fachspezifischer und fachübergreifender Konzepte ist gefordert.” [7, p. 5].

⁴“Un concept organisateur est aussi une “boîte à outils” qui fournit des instruments pour décoder la réalité, pour mettre en ordre le complexe.” [6, p. 102].

⁵“L'effort portera donc, non pas sur la totalité des connaissances [...], mais sur les connaissances cruciales, les points stratégiques, les noeuds de communication, les articulations organisationnelles entre les sphères disjointes. Dans ce sens, l'idée d'organisation, en se développant, va constituer comme le rameau de Salzbourg autour duquel pourront se consteller et se cristalliser les concepts scientifiques clés.” [8, p. 19].

cernente il riconoscimento degli attestati di maturità liceale (RRM)⁶ e con gli obiettivi dichiarati nel *Piano degli studi liceali*⁷.

Avendo scelto questa strategia per lo sviluppo di un coordinamento degli insegnamenti nell'ambito delle scienze sperimentali, si trattava conseguentemente di individuare quali fossero i concetti chiave, a partire dai quali organizzare il coordinamento degli insegnamenti nelle tre discipline.

Il *Gruppo per il coordinamento* individuava tre organizzatori cognitivi che – alla luce dello studio sviluppato – “ben si prestano per un insegnamento coordinato delle scienze sperimentali nel primo biennio” liceale [4, p. 3]. Questi organizzatori cognitivi sono rappresentati dai concetti di *corpusscolarità della materia*, di *energia* e di *sistema*. Tale analisi trova in parte riscontro in Giordan [6, p. 107]⁸ e collima con quanto proposto più tardi dalla *Deutscher Verein zur Förderung des mathematischen und naturwissenschaftlichen Unterrichts e. V.* (MNU)⁹. Quest'ultima corrispondenza ci sembra possa avvallare per via indiretta la bontà della proposta sviluppata precedentemente dal gruppo di docenti ticinese.

1.3 Il modello didattico di riferimento

Nel contesto della *Didattica*¹⁰, definita come l'insieme delle teorie e delle pratiche dell'insegnamento e dell'apprendimento, la *Didattica disciplinare* si occupa in modo precipuo dell'insegnamento e dell'apprendimento di determinati contenuti di una disciplina, sviluppando dei modelli didattici, intesi come costrutti teorici di riferimento che si prefiggono di analizzare e di pianificare un percorso formativo nel suo insieme [11]¹¹. È importante

⁶“Lo scopo delle scuole che preparano alla maturità è quello di offrire alle proprie allieve e ai propri allievi, nella prospettiva di una formazione permanente, la possibilità di acquisire solide conoscenze di base, adatte al livello secondario, e favorire la formazione di uno spirito d'apertura e di un giudizio indipendente. Queste scuole non aspirano a conferire una formazione specialistica o professionale, bensì privilegiano una formazione ampia, equilibrata e coerente che dia alle allieve e agli allievi la maturità necessaria per intraprendere studi superiori e per svolgere nella società tutte quelle attività complesse che essa richiede.” [9]

⁷“[...] pur mantenendo le specificità disciplinari, si persegue un approccio interdisciplinare che permetta all'allievo di acquisire gli strumenti necessari per riconoscere e descrivere, con un linguaggio appropriato, fenomeni naturali e situazioni reali nei loro diversi aspetti e livelli di complessità.” [10, p. 111]

⁸“On pourrait citer: espace, temps, énergie, matière, information, etc.”

⁹“Alle naturwissenschaftlichen Fächer treffen sich in einigen zentralen – kategorial allerdings unterschiedlichen – Konzepten (und damit Begriffen), die wir auch als “Knotenpunkte” bezeichnen. Es sind dies neben anderen vor allem: System (analytisches und systemisches Denken) [...] Bilanzierungskonzept (am Beispiel Energie) [...] Kontinuum/Diskontinuum.” [7, p. 6].

¹⁰“Definition 1.1: Die Didaktik ist die Theorie und Praxis des Lernens und Lehrens.” [11, p. 14].

¹¹Jank e Meyer forniscono una definizione dei modelli della Didattica che è estendibile ai modelli della Didattica disciplinare: “Defintion 1.4:

- Ein allgemeindidaktisches Modell ist ein erziehungswissenschaftliches Theoriegebäude zur Analyse und Modellierung didaktischen Handelns in schulischen und nichtschulischen Handlungszusammenhängen.
- Ein allgemeindidaktisches Modell stellt den Anspruch, theoretisch umfassend und

qui distinguere la *Didattica* in senso stretto, che si occupa di obiettivi e contenuti dell'insegnamento, dalla *Metodologia didattica*, intesa come campo della didattica che ha come oggetto di studio i metodi e gli strumenti utilizzati nell'insegnamento [8]¹².

Nello sviluppo esemplificativo del concetto di energia proposto dal *Gruppo per il coordinamento* si era ipotizzato [5, p. 7] che una trattazione coerente e completa di questo organizzatore cognitivo avrebbe potuto fare riferimento al modello didattico disciplinare sviluppato dal Dipartimento di Didattica della Fisica dell'Università di Karlsruhe nell'ambito del *Karlsruher Physikkurs*, citato in seguito anche come *modello KPK* [13], [14].

In base all'ipotesi proposta dal *Gruppo per il coordinamento*, un gruppo di docenti dell'Alta Scuola Pedagogica (Michele D'Anna, Urs Kocher, Paolo Lubini e Silvano Sciarini) proponeva alla stessa scuola un progetto di ricerca biennale (anni accademici 2004/2005 e 2005/2006) dal titolo "L'insegnamento della termodinamica nella scuola media superiore" [15], che vedeva coinvolti, come partner, l'UIMS¹³ e le Direzioni delle SMS¹⁴ e, come collaboratori sul territorio, un gruppo di docenti delle SMS.

L'obiettivo del progetto era quello di "sondare, a livello di SMS, le potenzialità di un approccio alla termodinamica attraverso l'introduzione dei concetti di entropia e di temperatura, nonché di quantità di sostanza e potenziale chimico quali grandezze fondamentali". L'utilizzo delle analogie e la restituzione della dimensione temporale ai fenomeni naturali costituivano inoltre due aspetti innovativi e caratterizzanti della ricerca didattica.

I risultati di questa attività a livello cantonale avevano permesso di allargarne gli obiettivi, proponendo un progetto di ricerca ASP per gli anni accademici 2006/2007 e 2007/2008 [16] che si prefiggeva di "proseguire la riflessione disciplinare avviata nel biennio precedente, di continuare il lavoro con i gruppi di docenti SMS per attività di ricerca-azione sul campo e di avviare un monitoraggio e una valutazione dei risultati della sperimentazione".

praktisch folgenreich die Voraussetzungen, Möglichkeiten, Folgen und Grenzen des Lehrens und Lernens aufzuklären.

- Ein allgemeindidaktisches Modell wird in seinem Theoriekern in der Regel einer wissenschaftstheoretischen Position (manchmal auch mehreren) zugeordnet." [11, p. 35].

Gli stessi autori indicano inoltre quali siano le funzioni dei modelli didattici: "Didaktische Modelle sollen eine Reihe von *Funktionen* erfüllen die wir [...] folgendermassen bestimmen:

1. Didaktische Modelle dienen der *Herstellung von Übersicht und Ordnung*. [...]
2. Didaktische Modelle dienen der *Verringerung von Komplexität*. [...]
3. Didaktische Modelle helfen, interessante Fragestellungen für die Unterrichtsforschung und -entwicklung zu formulieren." [11, p. 35].

¹²"[...] Die Didaktik im engeren Sinne befasst sich mit dem "Was", d. h. mit Zielen und Inhalten, die Methodik mit dem "Wie", d. h. den möglichen "Wegen" des Unterrichts, den *Methoden und Medien*" [12, p. 7-8].

¹³UIMS: Ufficio dell'Insegnamento Medio Superiore.

¹⁴SMS: Scuole Medie Superiori.

Nel corso del quadriennio, ma soprattutto a partire dall'anno accademico 2006/2007, il gruppo di docenti SMS coinvolti nel progetto di ricerca sperimentava direttamente il modello didattico nei corsi di biologia, di chimica e di fisica del primo biennio, nel corso di scienze sperimentali di terza e nel corso BIC.

Nella fase conclusiva (biennio 2008/2010) il gruppo *Progetto Strumenti per l'insegnamento interdisciplinare della Termodinamica (Progetto StrIIT)* riceveva dal DECS¹⁵ il mandato di "produrre strumenti didattici e organizzarli in forma organica" [17]. Il gruppo *Progetto StrIIT* ha dato seguito a tale mandato sviluppando la presente pubblicazione, nella quale vengono illustrati i fondamenti teorici che stanno alla base del modello didattico disciplinare di riferimento (contenuti del Volume I) e si espongono alcuni dei percorsi didattici sperimentati nell'ambito del progetto di ricerca (contributi al Volume II).

Più nel dettaglio, nel primo volume viene presentato il modello didattico adottato per sperimentare gli insegnamenti coordinati basati sugli organizzatori cognitivi energia e sistema (vedi: Capitolo 2 *Il quadro disciplinare di riferimento*). All'interno del quadro concettuale di riferimento le analogie e l'equazione di bilancio rivestono un ruolo centrale e strutturante. Tale ruolo si fonda sulla definizione delle grandezze estensive (volume, carica elettrica, quantità di moto, entropia e quantità di sostanza) e delle grandezze intensive (pressione, potenziale elettrico, velocità, temperatura assoluta e potenziale chimico), nonché sull'esplicitazione della funzione di queste grandezze e delle loro interdipendenze nei vari campi di studio.

Uno spazio particolare è stato dedicato a un approccio didattico per l'insegnamento dei fenomeni termici (vedi: Capitolo 3 *L'entropia*), nel quale si vuole delineare concretamente un possibile percorso d'insegnamento che si inserisca in modo coerente all'interno del quadro concettuale di riferimento descritto nel capitolo 2. La scelta di approfondire un approccio didattico che propone l'introduzione dell'*entropia sin dall'inizio* è giustificata soprattutto dal fatto che – pur non avendo la pretesa di essere la panacea per tutti i mali – questa strategia ha il pregio di fornire un quadro che sottolinea la centralità del concetto di produzione di entropia e che permette di collegare coerentemente i fenomeni termici ad altri ambiti fenomenologici, favorendo l'integrazione a spirale di nuovi acquisiti e il coordinamento tra le discipline. In questo senso il modello per lo studio dei fenomeni termici qui proposto vuole suggerire una risposta coerente in grado di rimediare alle principali lacune di apprendimento da più parti riscontrate nell'ambito dello studio della termodinamica a livello preaccademico.

Un ulteriore approfondimento è stato riservato alla grandezza intensiva potenziale chimico (vedi: Capitolo 4 *Il potenziale chimico*). La scelta è soprattutto determinata dal fatto che l'introduzione di tale grandezza nel contesto dell'insegnamento liceale permette – coerentemente con la struttura definita dal quadro concettuale di riferimento – di cogliere analogie con altri campi delle scienze naturali (idraulica, termologia, elettricità e meccanica) e di descrivere in maniera più coerente, sistemica e sistemati-

¹⁵DECS: Dipartimento dell'Educazione della Cultura e dello Sport del Cantone Ticino.

ca i fenomeni chimici. Il potenziale chimico assume in tal senso un ruolo unificante che rinforza la coesione tra i vari ambiti di studio.

Una motivazione aggiuntiva che può essere addotta per la scelta degli approfondimenti riguardanti le grandezze *entropia* e *potenziale chimico* è data dal fatto che lo studio di queste due grandezze è generalmente messo in secondo piano, relegandolo, come nel caso dell'entropia, ai curricula scientifici, oppure non affrontandolo del tutto come nel caso del potenziale chimico. Visto che lo studio dell'entropia nel percorso formativo liceale è generalmente limitato e focalizzato spesso solo sulla dimensione probabilistica dei processi microscopici¹⁶, riteniamo opportuno – per comprendere appieno la dimensione innovativa del modello proposto – di fornire delle solide basi teoriche di riferimento. Analogamente dicasi per il potenziale chimico: in questo caso però non esistono dei precisi rimandi teorici nei libri di testo di riferimento per l'insegnamento della chimica, considerato ad esempio il fatto che l'approccio alla spontaneità delle reazioni viene sviluppato sulla base dello studio della grandezza estensiva *energia libera di Gibbs* (G)¹⁷.

Le esperienze didattiche presentate nel Volume II costituiscono delle esemplificazioni di applicazioni del modello didattico di riferimento. I contributi sono stati organizzati in modo da fornire al docente-lettore tutte le informazioni utili per comprendere le logiche di costruzione dell'esperienza e per sviluppare, qualora interessato, un percorso didattico analogo. In questo senso, i contenuti del Volume II vanno intesi come strumenti per il docente, mentre gli allegati ad ogni esperienza didattica contengono i sussidi didattici distribuiti agli allievi nel corso dell'esperienza.

La maggior parte delle sperimentazioni sono centrate sugli ambiti idraulici, termici e chimici, da ciò consegue anche la necessità di fornire nel Volume I delle solide basi teoriche di riferimento riguardanti due grandezze cardine (l'entropia e il potenziale chimico) che sostengono l'intelaiatura delle sperimentazioni didattiche illustrate nel Volume II.

In base alle distinzioni proposte in precedenza, è importante qui sottolineare che si tratta di sperimentazioni che hanno come oggetto la *Didattica disciplinare* – in quanto si è riflettuto e si è sperimentato nel dominio degli obiettivi e dei contenuti disciplinari – e non di sperimentazioni specifiche nell'ambito dei metodi per l'insegnamento. I contributi del Volume II vanno quindi letti unicamente come trasposizioni nel concreto dell'insegnamento del modello didattico di riferimento che, come tale, struttura e organizza i percorsi formativi. Tali trasposizioni sono state sviluppate applicando – senza preclusione di sorta o scelte predeterminate dal gruppo di sperimen-

¹⁶Si veda a titolo di esempio la modalità con cui viene introdotta e definita l'entropia in un libro di testo di riferimento per l'insegnamento della chimica: “Data l'importanza della probabilità statistica nel determinare i risultati di eventi fisici e chimici, la termodinamica definisce una grandezza, chiamata entropia (simbolo S), che descrive il numero di modi equivalenti con cui l'energia può essere distribuita all'interno di un sistema. Maggiore è il valore dell'entropia, maggiore è il numero di versioni energeticamente equivalenti di un sistema e maggiore è la sua probabilità statistica.” [18, p. 537].

¹⁷Ad esempio: “a temperatura e pressione costanti, una trasformazione è spontanea solo se è accompagnata da una diminuzione dell'energia libera del sistema”. [18, p. 541].

tatori – i diversi metodi didattici a disposizione dell'insegnante (ad esempio: la *lezione frontale*, il dibattito guidato, l'apprendimento cooperativo, l'uso di situazioni-problema, ecc.).

1.4 Gli obiettivi di conoscenza e di competenza

Questa fase operativa è stata finalizzata alla definizione di traguardi per l'allievo condivisi dall'intero gruppo di docenti impegnati nel progetto di sperimentazione. In questo modo si è potuto disporre di un elenco di obiettivi che fungesse da riferimento per ogni percorso didattico sperimentato. Il lettore dovrebbe quindi ritrovare nell'esplicitazione particolare degli obiettivi di conoscenza e di competenza di ogni esperienza didattica parte o la totalità degli obiettivi generali che, per la loro centralità, riportiamo di seguito in questo capitolo introduttivo all'intera pubblicazione.

Confrontato con una data situazione sperimentale l'allievo deve saper:

- impostare la descrizione sul piano fenomenologico, individuando con precisione il sistema fisico da esaminare, le grandezze fondamentali da prendere in considerazione nonché gli scambi con l'ambiente circostante e gli eventuali processi di produzione/distruzione che avvengono al suo interno;
- riconoscere il ruolo delle differenze di potenziale come "spinta" ("forza motrice generalizzata") per i processi di trasferimento di tipo conduttivo;
- utilizzare i concetti di capacità e di resistenza per interpretare qualitativamente l'evoluzione temporale osservata;
- impostare il bilancio energetico in termini di energia che entra ed esce dal sistema; in particolare saper individuare in un dato processo il trasferimento di energia da un portatore ad un altro;
- riconoscere nei trasferimenti di energia da un portatore ad un altro (che avvengono sia in natura che in dispositivi tecnologici) il meccanismo in base al quale grazie ad una differenza di potenziale (a disposizione) è possibile crearne un'altra di natura diversa (quella desiderata);
- riconoscere i processi tipici che sono accompagnati da una produzione di entropia nonché il legame tra produzione di entropia e irreversibilità.

Dal punto di vista quantitativo, per i diversi ambiti, l'allievo deve:

- conoscere e saper utilizzare le grandezze estensive ed intensive, le loro unità di misura (SI) e le relazioni di base che le collegano (leggi costitutive per alcuni sistemi semplici);
- saper caratterizzare le situazioni di equilibrio in termini delle grandezze intensive;

- saper allestire in modo preciso ed utilizzare l'equazione di bilancio (in forma sia istantanea che integrata) sia per descrivere situazioni osservate, sia per prevedere l'evoluzione di un sistema;
- conoscere e saper utilizzare il legame dell'intensità dei flussi e dei potenziali a cui avviene il trasporto con l'intensità del trasporto di energia e della potenza messa a disposizione e/o richiesta in un dato processo;
- conoscere e saper utilizzare il legame tra il tasso di dissipazione dell'energia e il tasso di produzione di entropia.

L'allievo deve inoltre essere in grado di:

- ricavare e utilizzare informazioni quantitative da grafici che riportano le dipendenze tra grandezze (in particolare in relazione all'evoluzione temporale);
- saper dedurre dai grafici in funzione del tempo per le quantità immagazzinate le informazioni sui flussi in entrata e in uscita e viceversa;
- leggere e utilizzare i diagrammi di flusso per la schematizzazione dei vari processi;
- riconoscere e esplicitare le analogie tra situazioni in campi di studio diversi;

Ancora una volta è importante sottolineare come il coordinamento degli insegnamenti e la trasversalità concettuale tra le discipline venga garantita mediante il perseguimento di obiettivi comuni che fanno preciso riferimento ad un medesimo modello didattico condiviso. In base a quanto sopra esposto, si può infatti notare come l'allievo, a conclusione del percorso formativo, dovrà conoscere, riconoscere, utilizzare e applicare gli strumenti concettuali propri del modello didattico di riferimento, qui per il momento solo elencati, ma che verranno presentati e discussi nel dettaglio nei capitoli seguenti di questo volume.

1.5 Strategia e livelli di approfondimento

Osserviamo che questa interpretazione del coordinamento evita di dover definire un percorso didattico basato su rigidi vincoli di tempi e di contenuti fra le tre discipline. La nostra proposta si basa invece su una costruzione coordinata degli organizzatori cognitivi, in modo che l'allievo li sappia usare correttamente nelle diverse situazioni. Secondo questa *strategia didattica*, un concetto può essere affrontato per la prima volta da una qualsiasi delle tre discipline senza necessariamente stabilire una gerarchia e un approccio sistematico e rigidamente strutturato, evitando tuttavia di limitarsi a fornire definizioni di stampo puramente dogmatico.

Come già sottolineato, è importante dapprima definire gli obiettivi comuni di conoscenza e di competenza. A partire da questa base comune,

vengono in seguito definiti nello specifico di ogni percorso didattico i livelli di approfondimento che si intendono raggiungere.

Questa strategia didattica, che – a nostro modo di vedere – è in grado di garantire coerenza e coesione concettuale tra le discipline, ha trovato concreta applicazione nelle esperienze didattiche illustrate nel Volume II. All'interno dei vari contributi, il lettore dovrebbe poter ravvisare come lo stesso concetto trasversale possa essere:

- studiato nelle tre discipline senza vincoli temporali, evitando che i contenuti di un percorso disciplinare debbano essere necessariamente propedeutici a quelli di un altro;
- approfondito in modo mirato nei diversi curricula, calibrando i livelli di spiegazione al profilo del corso;
- applicato in contesti disciplinari diversi, favorendo nell'allievo l'esercizio di transfert delle conoscenze e delle competenze in situazioni fenomenologiche differenti e garantendo nel contempo la peculiarità delle discipline;
- affrontato attraverso un approccio a spirale (gradi di approfondimento diversi in momenti successivi) nelle tre discipline, evitando così lo sviluppo monografico dei percorsi didattici e l'eccessiva specializzazione delle discipline.

1.6 Gli strumenti

Si è segnalato in precedenza come il progetto didattico non abbia avuto come oggetto di studio specifico una riflessione sui metodi per l'insegnamento. Nell'ambito della *Metodologia didattica*, il gruppo di docenti coinvolti nel progetto ha per contro riservato uno spazio importante per individuare e per concordare strumenti coerenti con il modello didattico di riferimento, da utilizzare nell'ambito delle sperimentazioni didattiche.

Di seguito elenchiamo tali strumenti, le cui caratteristiche saranno approfondite nei capitoli seguenti di questo volume e il cui utilizzo verrà esemplificato nei contributi al volume II.

Il modello Il modello viene qui inteso come uno strumento che permette allo studente di costruire delle *immagini mentali* dei fenomeni osservati, di spiegarli e di formulare delle previsioni riguardanti i risultati di un esperimento di laboratorio o di un evento. Importante in questo contesto è far acquisire allo studente la competenza di saper costantemente distinguere una rappresentazione formale di un fenomeno (modello) dall'evento stesso (realtà). In questo senso il modello non è la realtà, ma uno strumento concettuale per descrivere e per interpretare la realtà.

La modellizzazione Il modello, in quanto *oggetto mentale*, deve essere costruito. A questo scopo si propone di fare uso di vari strumenti, quali la

verbalizzazione, il formalismo grafico e matematico, nonché le animazioni e la modellizzazione dinamica.

La costruzione verbale di un modello – ossia la costruzione di un racconto che riferisce di un fenomeno osservato – evolve da un *linguaggio comune* basato sulle conoscenze pregresse dello studente ad uno *scientifico* fondato su un lessico condiviso dalle tre discipline e coerente con il quadro concettuale di riferimento. Nella costruzione di un linguaggio rigoroso, un particolare accento viene dato alla distinzione tra l'oggetto materiale e la grandezza, che rappresenta una proprietà dell'oggetto e che entra come variabile nel modello adottato per descrivere i fenomeni osservati.

Il modello verbale – che fornisce una descrizione qualitativa del fenomeno – rappresenta il primo passo della concettualizzazione che evolve poi verso la formalizzazione matematica, strumento questo che permette di gestire la dimensione quantitativa del processo descritto.

La formalizzazione grafica alla quale si fa riferimento è costituita dai cosiddetti *diagrammi di processo*. Questi schemi permettono di rappresentare attraverso una particolare simbologia le grandezze e i processi che entrano in gioco nel fenomeno descritto dal modello.

Le animazioni per mezzo dell'applicativo *Geogebra*¹⁸ costituiscono un supporto per la visualizzazione dei rapporti dinamici tra le varie grandezze che entrano a far parte del modello.

L'evoluzione temporale di un processo può essere rappresentata mediante la modellizzazione dinamica. L'utilizzo di questo strumento rimanda tra l'altro all'acquisizione di dati online nel corso di attività di laboratorio, sottolineando, anche a questo livello, il carattere innovativo dell'approccio che fa riferimento a strumenti didattici di misura dell'ultima generazione. La modellizzazione dinamica permette inoltre di affrontare sistemi di una complessità tale da non consentire un approccio basato su modelli gestibili tramite un'algebra elementare.

L'analogia Le analogie rappresentano delle corrispondenze strutturali che vengono individuate tra rappresentazioni (modelli) sia concettuali (verbal) che formali (matematici e grafici) di fenomeni che avvengono in diversi ambiti (meccanico, idraulico, elettrico, chimico, termico, ecc.). L'uso di tale strumento permette allo studente di costruire un modello di riferimento che può essere applicato in contesti diversificati, rafforzando in questo modo una visione unitaria dei fenomeni naturali e favorendo nel contempo la permeabilità tra le discipline.

Anche in questo campo è importante aiutare lo studente a comprendere che le corrispondenze stabilite tra i modelli di ambiti diversi (meccanico, idraulico, elettrico, chimico, termico, ecc.) del mondo reale non sono da intendere come affermazioni sulla natura del mondo reale in quanto tale.

¹⁸Geogebra è un software libero per l'apprendimento e l'insegnamento della matematica, permette tra l'altro la costruzione di grafici interattivi (<http://www.geogebra.org/cms/it>).

L'attività sperimentale Un ruolo importante è affidato a questo strumento didattico. L'attività sperimentale permette infatti allo studente di chiedersi in base a quale fatti osservati egli può sostenere un'affermazione, di acquisire la capacità di distinguere tra osservazione e deduzione, nonché tra fenomeni osservati e ipotesi conseguenti. Il laboratorio è inoltre il luogo privilegiato dove raccogliere dati che – opportunamente organizzati – permettono di costruire modelli in grado di spiegare i fenomeni osservati e dove i modelli costruiti vengono costantemente validati, sottoponendo le previsioni a verifiche sperimentali. Una proposta didattica interessante in tal senso è costituita ad esempio dal confronto tra le previsioni fornite da una modellizzazione dinamica e i dati forniti dall'acquisizione online.

1.7 La valutazione

Nell'ottica di un coordinamento degli insegnamenti, la valutazione all'interno delle singole discipline deve tener conto, oltre che degli obiettivi disciplinari, anche delle finalità formative e degli obiettivi comuni alle discipline. Una procedura basata su una chiara definizione degli aspetti comuni di valutazione dovrebbe quindi garantire che la nota unica di fine anno scolastico sia l'espressione del grado di raggiungimento degli obiettivi del settore scienze sperimentali.

Indicazioni sulle finalità formative e sugli obiettivi sono già presenti nel *Piano degli studi liceali*, dove in particolare è posto l'accento sull'importanza che l'allievo sappia: formarsi un'idea generale della costruzione scientifica e dei rapporti tra le discipline sperimentali; comprendere il ruolo dell'approccio sperimentale nella pratica scientifica, nonché il valore e la necessità del rigore scientifico; cogliere i nessi trasversali tra tematiche affini e stabilire analogie; applicare per analogia procedimenti studiati in situazioni nuove e riconoscere gli aspetti interdisciplinari.

La costruzione coordinata di percorsi formativi centrati sugli organizzatori cognitivi rinforza e amplia l'idea di una valutazione multidisciplinare comune, la quale sancisce di fatto il perseguimento di obiettivi condivisi e certifica il livello di acquisizione di saperi e di competenze trasversali tra le discipline.

1.8 Le implicazioni riguardanti l'adozione del modello didattico di riferimento

Il modello didattico al quale facciamo riferimento, è bene sottolinearlo con forza, non presuppone una modifica dei contenuti dei corsi di Biologia, di Chimica e di Fisica così come presentati nei *Piani degli studi liceali*, ma piuttosto – proprio in virtù della definizione di *modello didattico* sulla quale abbiamo fondato lo studio – *organizza e struttura secondo una logica coerente* parte degli *Argomenti* elencati nel *Piano* cantonale, stabilendo nuove relazioni tra i vari campi di studio. In questo senso il rispetto delle disposizioni cantonali non va ricercata nella sezione “Campi e argomenti”

del *Piano* citato, ma in quella successiva: “Organizzazione dell’insegnamento e scelte metodologiche”, ricordando che una riflessione sui *Metodi* della didattica non è stata oggetto della sperimentazione svolta. Detto in altro modo: l’approccio qui proposto per l’insegnamento della termodinamica lascia totale libertà al docente di organizzare il proprio insegnamento secondo i metodi didattici che meglio gli aggradano.

Un’attenta analisi dei contenuti della sezione appena citata per ognuna delle tre discipline permette di rintracciare una coerenza sostanziale tra le indicazioni fornite dal *Piano* e l’impostazione didattica determinata dall’adozione del modello didattico di riferimento qui proposto.

Infatti in merito all’organizzazione del corso di Fisica, si afferma che: “Per tutti, comunque, l’insegnamento dovrà articolarsi attorno ai due poli indicati come la *fisica dei fenomeni* e la *fisica dei modelli*, anche se questo non deve essere inteso come un vincolo sulla successione temporale, soprattutto negli istituti dove il laboratorio è distribuito su due anni.” E più avanti si esplicita che: “il percorso scelto [nell’ambito della fisica dei fenomeni] dovrà quindi:

- privilegiare l’aspetto sperimentale, legando l’apprendimento dell’allievo alle attività di laboratorio;
- consentire percorsi articolati attorno ai due concetti fondamentali di leggi di conservazione e di struttura della materia;
- permettere di rimanere aperti alla collaborazione con i corsi di biologia e di chimica.

Il percorso didattico attraverso cui si articolerà la fisica dei modelli e l’approccio scelto dovranno:

- valorizzare gli aspetti già affrontati ad un livello più fenomenologico o descrittivo nella fisica dei fenomeni;
- permettere l’introduzione e la sistematicizzazione di nuovi argomenti nell’ambito dei modelli che verranno scelti;
- mantenere il carattere sperimentale della disciplina, sottolineando così una delle caratteristiche fondamentali del metodo scientifico.” [10, p. 135-136].

Le indicazioni per l’organizzazione del corso di Biologia sottolineano come: “Nella prima parte del corso, prendendo lo spunto da situazioni ambientali complesse, si metterà l’accento sulle interazioni a livello degli organismi nell’ecosistema, con un approccio prevalentemente macroscopico, descrittivo e comparativo, avvalendosi di un’importante componente sperimentale. In seguito l’orientamento del corso deve spostarsi maggiormente sul piano esplicativo mediante l’uso degli strumenti concettuali e delle costruzioni teoriche rappresentate dai modelli. [...] L’utilizzazione sempre maggiore di strumenti concettuali e tecnici forniti dalla chimica e dalla fisica deve portare a una visione integrata del vivente in modo da far

emergere dall'infinita diversità individuale l'unità di composizione chimica, di struttura e funzionamento cellulare, l'universalità dell'informazione genetica e dei meccanismi evolutivi." [10, p. 149].

Per quanto attiene al corso di Chimica, le disposizioni lasciano libertà alle singole sedi di definire i percorsi formativi disciplinari. Si legge infatti nel *Piano*: "È compito delle sedi definire il proprio percorso didattico. Sull'arco del biennio dovranno essere affrontati tutti i campi di studio elencati nella tabella. È data la libertà al docente di svilupparli con grado di approfondimento diverso; per almeno uno di questi la trattazione dovrebbe essere più estesa al fine di mettere in evidenza la complessità dell'approccio scientifico." [10, p. 143].

La logica didattica di fondare l'insegnamento attorno agli organizzatori cognitivi, come pure l'importanza dell'adozione di strumenti per l'insegnamento, quali l'attività sperimentale e l'uso di una terminologia condivisa – elementi questi che qualificano l'approccio didattico qui presentato – compaiono pure nell'indicazioni organizzative del corso di Scienze sperimentali di terza. Infatti: "Al momento della definizione dei piani di lavoro di sede si dovranno tenere in considerazione i seguenti aspetti:

- la necessità di mantenere il carattere sperimentale del corso, da realizzare con attività pratiche da parte degli allievi là dove è possibile;
- la definizione di un catalogo di concetti di base già acquisiti nei primi due anni nelle tre discipline;
- la necessità di uniformare fra i tre docenti la terminologia che verrà adottata." [10, p. 153].

L'idea di un percorso di studio dei fenomeni naturali secondo un approccio sistemico organizzato attorno a temi cardini esemplari emerge con forza dalle indicazioni fornite nella sezione *Modalità d'insegnamento* del *Piano* per l'Opzione specifica biologia e chimica. Infatti nell'ambito di questo corso: "si privilegia:

- un approccio multidisciplinare e sistemico piuttosto che monodisciplinare e sistematico (ciò che presuppone, tra l'altro, una stretta collaborazione tra i docenti di biologia e di chimica chiamati a tenere il corso);
- si imposta l'insegnamento su scelte esemplari di temi e contenuti piuttosto che su una trattazione sistematica di capitoli; [...]" [10, p. 165].

Il risultato di questa analisi ci porta quindi a due prime importanti conclusioni. L'adozione del modello didattico di riferimento:

- è una scelta conforme a quanto disposto dal *Piano degli studi liceali*;
- comporta un'organizzazione degli insegnamenti delle scienze sperimentali che s'inserisce nel ventaglio delle ipotizzabili proposte.

Le perplessità che sono state manifestate in passato nei confronti della nostra proposta vanno quindi collocate in altri contesti. Per un approfondimento in questo senso ci può essere d'aiuto uno sguardo sulle resistenze registrate in Germania nei confronti del modello didattico di riferimento. In merito ci riferiamo in particolare all' "MNU-Symposium Karlsruher Physikkurs - Pro und Contra" del 12 ottobre 1998 [19]. Tale convegno si era prefissato come obiettivo quello di affrontare di petto, in un dibattito aperto tra fautori e avversari del modello didattico KPK, le principali critiche formulate negli anni dall'MNU (*Deutscher Verein zu Förderung des mathematischen und naturwissenschaftlichen Unterrichts*) e arrivate agli ideatori della proposta perlopiù per via indiretta¹⁹.

I quesiti centrali attorno ai quali è stato organizzato il dibattito riguardano essenzialmente tre punti nodali:

- la scientificità dell'approccio;
- l'efficacia didattica del modello KPK rispetto ad altri tradizionalmente in uso;
- i problemi relativi alla convivenza del modello particolarmente innovativo con altri tradizionalmente adottati nell'insegnamento della termodinamica²⁰.

In base alla nostra esperienza distribuita su più anni di lavoro, ci sentiamo di poter affermare che questi aspetti problematici rientrano pienamente nel quadro delle perplessità – formulate negli anni da esperti di materia e da colleghi – che hanno riguardato l'approccio da noi studiato e sperimentato. Crediamo pertanto importante che – nelle conclusioni di questa nota introduttiva alla lettura della pubblicazione – si prendano ancora una volta in esame queste critiche, al fine di chiarire quali siano i risultati delle nostre riflessioni in merito.

La scientificità del modello didattico è attestata dalle numerose pubblicazioni riguardanti questo approccio apparse su autorevoli riviste scientifi-

¹⁹ "Fr. Heber begrüßt die Anwesenden und formuliert zunächst die Ziele der heutigen Veranstaltung: Da in der Vergangenheit die Kritik des Fördervereins MNU nur auf Umwegen nach Karlsruhe gelangte, soll die heutige Diskussion eventuelle Missverständnisse beseitigen." [19].

²⁰ "Folgende Fragen sollten in der heutigen Diskussion geklärt werden:

- Inwieweit sind die physikalischen Grundlagen mit dem Konzept des KPK vereinbar?
- Überwiegen die Vorteile des Unterrichtens nach dem KPK gegenüber dem Standard-Physikunterricht (SPU)?
- aben Schüler, die nach dem KPK unterrichtet werden, Schwierigkeiten beim Umstieg in den SPU (Lehrerwechsel, Kurswechsel, Schulwechsel etc.)? Gelingt der Eintritt in den Lehrberuf oder der Eintritt in ein technisches Studium? - Was passiert, wenn Lehrer sich nicht voll mit dem KPK identifizieren und zwischen dem KPK und SPU hin- und herspringen?" [19].

che²¹. Da parte nostra, una particolare attenzione alla validità scientifica del documento è stata data in fase di redazione attraverso continue e ripetute revisioni interne dei diversi contributi, mediante il confronto esterno con i garanti scientifici proff. Degiorgi L. (ETH Zürich), Naegeli H. (Universität Zürich) e Ghisla S. (Università degli Studi dell'Insubria), nonché sottoponendo parti del manoscritto ad altri accademici per ulteriori revisioni del testo. L'iter delle verifiche si conclude con un confronto con tutti gli esperti di materia delle scienze sperimentali sull'intero materiale prodotto.

A partire dal 1994, nel Land tedesco del Baden-Württemberg, è stata accordata la possibilità di adottare nell'insegnamento della fisica nella scuola secondaria (*Gymnasium*) il modello KPK sviluppato dall'Università di Karlsruhe. Dall'anno d'introduzione al 1998, mediamente 2000 studenti all'anno hanno seguito dei corsi di fisica nei quali è stato adottato il modello. Nel 1998 è stato realizzato uno studio, mettendo a confronto un campione di 266 studenti che hanno seguito la formazione basata sul modello KPK, con un campione di 286 studenti che hanno seguito una formazione tradizionale [20], [21].

Considerato il fatto che il modello KPK mira a far acquisire agli studenti la competenza di costruirsi un'intelaiatura concettuale alternativa, che permetta d'interpretare scientificamente i fenomeni naturali in un senso più ampio, lo studio si è posto come obiettivo di verificare in che misura questo obiettivo è stato raggiunto²². Lo studio ha dimostrato che gli studenti ai quali è stato insegnato secondo il modello KPK evidenziano un miglior apprendimento nel campo della termodinamica rispetto agli studenti che hanno frequentato una formazione tradizionale²³. I risultati dello studio permettono inoltre di ipotizzare che il modello KPK consenta di acquisire un linguaggio formale in grado di facilitare la costruzione di modelli per

²¹Per un elenco esaustivo delle pubblicazioni vedi i numerosi e precisi riferimenti bibliografici dei capitoli 2, 3 e 4 del presente volume. A ulteriore sostegno della scientificità dello studio risulta pure utile citare le affermazioni di Herrmann nel corso del simposio dell'MNU, non confutate dai presenti: "In den letzten 20 Jahren wurden alle wichtigen Themen bearbeitet, dabei wurde von der Karlsruher Gruppe immer dieselbe Arbeitsmethode angewandt: Nach einer Bearbeitung eines Themas – d.h. die traditionelle Darstellung eines Themas wurde kritisch betrachtet und neu durchdacht – folgte zunächst keine Umsetzung in der Schule, sondern es wurde eine Version für die Universität erarbeitet, die auch in Vorlesungen Anwendung fand. Die anschließende Veröffentlichung erfolgte in physikalischen Fachzeitschriften (American Journal of Physics, European Journal of Physics), jedoch nicht in Schulzeitschriften." e inoltre: "Die Veröffentlichung in Zeitschriften über anonyme Gutachter ist eine Zensur, die die Physik vor "Scharlatanen" bewahren soll. Dieses Verfahren ist allgemein akzeptiert. Sollten dennoch fachlich unrichtige Dinge erscheinen, so erfolgt eine Gegenveröffentlichung in derselben Zeitschrift. Alle Publikationen des KPK haben diese "Probe" bisher bestanden; es ist keine Gegenveröffentlichung erschienen. [19].

²²"The Karlsruhe Physics Course comes along with the following hypothesis: Instruction according to the KPC enables students to develop their alternative framework to a scientific view in a wider extent. Therefore, we investigated changes in students' frameworks, to verify or to reject the hypothesis." [20, p. 4].

²³"Es zeigt sich, dass im dreijährigen Physikunterricht von Klasse 8 bis Klasse 10 Schülervorstellungen nur in der Karlsruher Wärmelehre zu einem besseren Verständnis der Physik führt als der traditionelle Physikunterricht. In der Mechanik sind andere hemmende Schülervorstellungen entstanden." [20, p. 19].

l'interpretazione dei fenomeni termodinamici²⁴.

L'opportunità di svolgere un'indagine – che permettesse di valutare le ricadute dell'adozione del modello a livello dell'apprendimento della termodinamica da parte degli allievi sottoposti alla sperimentazione – è stata segnalata più volte dai garanti scientifici del progetto. Nel corso del biennio 2006 - 2008, senza alcuna pretesa di voler svolgere un'approfondita indagine scientifica, la sperimentazione del modello didattico è stata accompagnata da un'attività di monitoraggio, che – oltre ad avere lo scopo di analizzare il processo di formazione e di accompagnamento dei docenti coinvolti nel progetto di ricerca – si prefiggeva di “realizzare un'indagine di tipo esplorativo presso gli studenti, sulla base della sperimentazione avviata nella primavera 2006 in alcune classi” [22, p. 4]. I risultati di tale indagine hanno dato poche indicazioni significative, ma hanno contribuito ad avviare “una riflessione sulla dimensione pratica dell'elaborazione di situazioni e di domande che potessero concorrere alla valutazione dell'utilizzo dell'approccio proposto in situazioni inedite da parte degli studenti. È soprattutto grazie a riflessioni di questo tipo che è stato possibile giungere all'elenco delle competenze²⁵” [22, p. 7].

Un vero studio comparativo paragonabile a quello realizzato in Germania da Stauraschek non è stato per contro condotto essenzialmente per tre ragioni:

- un'indagine scientifica di tale rilevanza implica tempi di realizzazione e risorse molto superiori a quanto è stato messo a disposizione per il presente progetto di ricerca;
- uno studio scientifico, comparativo o meno, di valutazione delle competenze acquisite dagli studenti in relazione a un campo specifico dell'apprendimento rappresenta un oggetto di ricerca che esula dalla pratica professionale dei docenti coinvolti nel progetto;
- a garanzia di oggettività e di scientificità, un'indagine sull'efficacia del modello proposto deve essere svolta da un ente esterno con specifiche competenze professionali nel campo.

Pur condividendo l'opportunità di un approfondimento scientifico sulle ricadute a livello di apprendimento dell'adozione del modello didattico di riferimento, ipotizziamo che una tale operazione non possa essere data a priori come scontata. Infatti constatiamo che – a partire quantomeno dall'introduzione dell'ultima riforma degli studi liceali – non sia stata svolta

²⁴“Being careful, we can reformulate the hypothesis: Instruction according to KPC allows a useful language game. [...] KPC can be interpreted optimistically as a possible preliminary stage of conceptual change. There seems to be a way to support a conceptual change by telling the story of physics in an different way.” [20, p. 9] e ancora nelle conclusioni finali: “There exists a new language for physics, which is radically different from standard formulations of physics. It could facilitate students' reconstruction of physical models, taking for granted a learning environment in accordance with constructivist teaching and learning principles. There are hints, that a modified language of physics supports students' reconstruction of physical models even with standard instruction techniques.” [20, p. 10].

²⁵Vedi sezione 3 di questo capitolo.

alcuna indagine in tal senso su alcun modello didattico adottato nei licei cantonali per l'insegnamento delle scienze sperimentali.

Consideriamo infine l'ultimo punto problematico sul quale abbiamo pure riflettuto, esplicitabile con la domanda: "Come garantire un ponte con l'insegnamento tradizionale della termodinamica?". La ripercussione sull'apprendimento dettata dalla convivenza del modello innovativo con i modelli tradizionali è un aspetto di cui tenere conto nell'ipotesi di almeno tre situazioni rilevanti:

- il cambiamento di docenza, quando uno dei due insegnanti non fa riferimento al modello KPK;
- l'uso di un libro di testo che fa riferimento a un approccio tradizionale alla termodinamica;
- il passaggio dal liceo agli studi accademici in campo scientifico sperimentale.

Riteniamo che l'adozione da parte di un insegnante di una soluzione mista nella quale egli tenti di far convivere strettamente i due modelli sia da scartare, in quanto sottopone lo studente ad un'inutile tensione e ad uno sforzo aggiuntivo, confrontandolo con una situazione di apprendimento di per sé confusa e soggetta a continui possibili conflitti d'incoerenza.

Più costruttiva e produttiva ci sembra essere l'opzione basata su una scelta di campo chiara e, nel caso sia quella di optare per il modello innovativo, sullo sforzo di stabilire il più possibile delle corrispondenze tra i due modelli. In questo senso, si può proporre ad esempio delle riletture di testi tradizionali attraverso il linguaggio del modello di riferimento, oppure di precisare il significato assunto da determinate grandezze tradizionalmente introdotte nello studio della termodinamica (come la variazione di entalpia oppure la variazione di energia libera di Gibbs) nel contesto del modello di riferimento. Tentativi di applicazione di questa opzione nel campo della sperimentazione didattica sono rintracciabili in alcuni contributi al Volume II.

Pur non costituendo una modifica degli argomenti elencati nei *Piani di studio liceali*, ci rendiamo conto che l'approccio qui proposto richiede uno sforzo non indifferente per adeguare i percorsi didattici centrati sugli organizzatori cognitivi *energia* e *sistema* al modello di riferimento. Alle tre discipline è anzitutto richiesto di adeguare il linguaggio nell'intento di costruire un modello unitario innovativo. Gli altri sforzi richiesti vanno poi differenziati a seconda della disciplina:

- per la fisica, cui spetta il compito di dare un fondamento più ampio, si tratta di modificare il percorso tradizionale per la costruzione e il consolidamento del concetto di energia e di garantire la coerenza di questa modifica con lo sviluppo degli altri ambiti disciplinari (meccanica, idraulica, elettricità e termodinamica);
- per la chimica si tratta di introdurre una grandezza (il potenziale chimico) generalmente non studiata nei corsi liceali e di avvicinare

il concetto di entropia da un'angolatura fenomenologica che si differenzia in modo significativo dall'approccio microscopico solitamente adottato;

- per la biologia si tratta di introdurre maggiormente la dimensione quantitativa nello studio dei sistemi biologici e di utilizzare più frequentemente e in modo diverso l'entropia per dare conto dell'irreversibilità dei processi che concernono la vita degli organismi.

A seguito di questo sguardo dato all'intero percorso evolutivo del progetto confidiamo nel fatto che il lettore possa ora disporre di tutte le chiavi per la lettura di questa pubblicazione. Queste diverse prospettive sul progetto dovrebbero, nei nostri intenti, concorrere a dare un'immagine d'insieme del quadro verso il quale abbiamo costantemente puntato la nostra attenzione.

Bibliografia

- [1] Risoluzione DIC N° 00.645 del 29 novembre 2000.
- [2] Risoluzione DIC N° 228 del 26 settembre 2001.
- [3] Risoluzione DECS N° 210 dell'8 ottobre 2002.
- [4] Gruppo di docenti liceali per il coordinamento degli insegnamenti di biologia chimica e fisica. Per il coordinamento dell'insegnamento delle discipline fondamentali biologia, chimica e fisica. *Canton Ticino – UIMS/DECS*, 2003. Il documento può essere reperito al seguente indirizzo web: <http://www.gesn.ch/a/organizzatori-cognitivi-IV-03.pdf> (aprile 2010).
- [5] Gruppo di docenti liceali per il coordinamento degli insegnamenti di biologia chimica e fisica. L'energia nel corso di base delle scienze sperimentali del liceo: riflessioni e proposte. *Canton Ticino – UIMS/DECS*, 2003. I documenti possono essere reperiti ai seguenti indirizzi web: <http://www.gesn.ch/a/organizzatori-cognitivi-IV-03.pdf> e <http://www.gesn.ch/a/energia-IV-03.pdf> (aprile 2010).
- [6] A. Giordan. *Une autre école pour nos enfants?* Delagrave, Paris, 2002.
- [7] Deutscher Verein zur Förderung des mathematischen und naturwissenschaftlichen Unterrichts e. V. Naturwissenschaften besser verstehen, Lernhindernisse vermeiden – Anregung zum gemeinsamen Nutzen von Begriffen und Sprechweisen in Biologie, Chemie und Physik (Sekundarbereich I). *Der mathematische und naturwissenschaftliche Unterricht*, Aprile 2004. Insetto speciale.
- [8] E. Morin. *La méthode: I, La Nature de la Nature*. Seuil, Paris, 1977.
- [9] Ordinanza del Consiglio federale/Regolamento della CDPE concernente il riconoscimento degli attestati di maturità liceale (RRM) del 16 gennaio/15 febbraio 1995.

- [10] Divisione della Scuola, UIMS, Piano degli studi liceali, approvato dal Consiglio di Stato della Repubblica e Cantone Ticino il 6 novembre 2001.
- [11] H. Meyer W. Jank. *Didaktische Modelle*. Cornelsen Scriptor, Frankfurt, 5. völlig überarbeitete auflage edition, 2002.
- [12] P. Häussler E. Kircher, R. Girwidz, editor. *Physikdidaktik Theorie und Praxis*. Springer, Berlin – Heidelberg, 2007.
- [13] F. Herrmann. The karlsruhe physics course. In *Proceedings of the 1996 GIREP Conference in Ljubliana New ways of teaching physics*, page 46, 1996.
- [14] F. Herrmann. *Der Karlsruher Physikkurs – Schüülerband 1, 2, 3 und Unterrichtshilfen*. Aulis, Deubner, 2001. Una traduzione in italiano è reperibile sul sito <http://www.physikdidaktik.uni-karlsruhe.de/> (maggio 2005).
- [15] M. D’Anna, U. Kocher, P. Lubini, and S. Sciarini. L’insegnamento della termodinamica nella scuola media superiore. Progetto di ricerca ASP, Locarno 27 maggio 2004.
- [16] M. D’Anna, U. Kocher, P. Lubini, S. Sciarini, and A. Crescentini. L’insegnamento della termodinamica nella scuola media superiore. Progetto di ricerca ASP, Locarno 27 maggio 2004.
- [17] Risoluzione DIC N° 40 del 16 marzo 2009.
- [18] F. Senese J.E. Brady. *Chimica – La materia e le sue trasformazioni*. Zanichelli, Bologna, 2008.
- [19] Protocollo dell’ “MNU-Symposium Karlsruher Physikkurs – Pro und Contra”, Karlsruhe, 12 ottobre 1998. Il documento è reperibile all’indirizzo web http://www.mnu.de/concepta/show_page.php?id=77 (novembre 2010).
- [20] E. Starauschek. Physics education according the Karlsruhe physics course in German secondary schools. In *Proceedings of the SIEF Conference*, Santa Fe, 2001.
- [21] E. Starauschek. Ergebnisse einer Evaluationsstudie zum Physikunterricht nach dem Karlsruher Physikkurs. *Zeitschrift für Didaktik der Naturwissenschaften*, 8:7 – 21, 2002.
- [22] A. Crescentini, M. D’Anna, U. Kocher, and P. Lubini. L’insegnamento della termodinamica nella scuola media superiore. Rapporto finale di ricerca ASP, Locarno agosto 2008.

Capitolo 2

Il quadro disciplinare di riferimento

Michele D'Anna, Liceo cantonale di Locarno

2.1 Introduzione

Questo capitolo è dedicato alla presentazione del *quadro disciplinare di riferimento* all'interno del quale va collocata la proposta didattica che è stata sviluppata nell'insieme del nostro progetto. Il nucleo centrale è costituito dall'approccio elaborato a partire dagli anni '70 dai ricercatori dell'*Abteilung für Didaktik* del Dipartimento di fisica teorica dell'Università di Karlsruhe, conosciuto ai più soprattutto per i testi dedicati ai primi anni della scuola secondaria e che portano il titolo *Der Karlsruher Physik-kurs*¹: nel panorama delle proposte didattiche innovative presentate negli ultimi decenni, questo corso si connota per alcune scelte di fondo particolarmente “radicali”, frutto di un lavoro sistematico quanto profondo. Esso, secondo quanto indicato dagli estensori², persegue essenzialmente i seguenti obiettivi:

- la semplificazione del percorso didattico,
- l'ammodernamento dei contenuti,
- la riduzione delle barriere tra le discipline scientifiche.

¹La versione italiana del testo per la scuola secondaria inferiore [1] può essere trovata sul sito dell'*Abteilung für Didaktik der Physik* dell'università di Karlsruhe; da lì sono scaricabili anche molti altri materiali relativi a questo approccio didattico. Una raccolta particolarmente interessante e ricca di spunti è costituita dalla serie *Konzepte eines zeitgemässen Physikunterrichts* pubblicati nel 1979 [2–6]; i vari quaderni portano i seguenti titoli: 1. *Thermodynamik: nicht Wärmelehre, sondern Grundlage der Physik: I Energie und Entropie*; 2. *Thermodynamik: nicht Wärmelehre, sondern Grundlage der Physik: II Das Grössenpaar Menge und chemisches Potential*; 3. *Ein moderner Physik-kurs für Anfänger und seine Begründung*; 4. *Reaktionen in Physik, Chemie und Biologie*; 5. *Klassische Mechanik in moderner Darstellung*

²Si vedano ad esempio le considerazioni espresse in *The Karlsruhe Physics Course* [7] e *Le KPK: un cours de physique basé sur des analogies* [8].

Gli strumenti attraverso i quali gli autori intendono dare corpo agli obiettivi sopra elencati, o per dirla con le parole originali, i criteri operativi impiegati in questa operazione sono i seguenti:

- l’eliminazione dei “fardelli storici”³,
- l’analisi del ruolo del linguaggio,
- la messa in evidenza della struttura disciplinare soggiacente e l’utilizzo delle analogie.

A suo tempo, per quanto ci riguarda, soprattutto quest’ultimo punto aveva attirato l’interesse: esso corrispondeva infatti con l’idea che si stava sviluppando per dare un senso concreto alle “imposizioni” della riforma liceale. In particolare traduceva il desiderio di costruire dei percorsi di apprendimento a spirale e di consentire quindi agli studenti il reinvestimento di quanto appreso in un determinato ambito, spesso con fatica, in nuovi campi di studio. La riflessione, sviluppata soprattutto nell’ottica di superare le logiche strettamente disciplinari, ci aveva poi portato – come ampiamente ricordato nel capitolo 1 – all’introduzione degli *organizzatori cognitivi*⁴, intesi quali elementi strutturanti per l’insegnamento di tutte e tre le discipline scientifiche sperimentali.

A questo primo nucleo, negli anni si sono in seguito aggiunti e integrati altri elementi, in particolare l’estensione del formalismo, soprattutto grazie a contributi provenienti dalla fisica del continuo⁵, il rafforzamento della dimensione sperimentale, grazie all’utilizzo di sistemi di acquisizione dati on-line e all’introduzione di attività di modellizzazione dinamica⁶, nonché una particolare attenzione al ruolo del linguaggio, utilizzato in modo più consapevole come primo livello di concettualizzazione⁷.

³Con *Altlasten der Physik* si allude ad approcci, pratiche e soluzioni didattiche che, secondo gli autori, pur essendo comprensibili dal punto di vista dello sviluppo storico disciplinare, oggi costituiscono dei “residui fossili”, dei veri e propri ostacoli all’apprendimento della fisica, delle *concezioni inadatte all’insegnamento della fisica*. Una scelta dei contributi mensili apparsi dal 1994 sulla rivista *Praxis der Naturwissenschaften – Physik* [9] è stata tradotta in italiano ed è scaricabile all’indirizzo: http://www.physikdidaktik.uni-karlsruhe.de/publication/concezioni_inadatte.pdf. Per una presentazione della raccolta dei contributi tradotti in italiano si veda [10].

⁴Sul ruolo attribuito agli organizzatori cognitivi nell’impianto generale di coordinamento tra le discipline si vedano il capitolo 1, nonché i lavori originali lì indicati [11, 12]. Va comunque sottolineato che, per ottenere anche all’interno di una singola disciplina l’azione unificante di una struttura coerente e trasversale a capitoli tradizionalmente presentati come scorrelati, è necessaria una profonda ristrutturazione a livello dell’organizzazione concettuale disciplinare.

⁵Si vedano ad esempio *The Dynamics of Heat. A Unified Approach to Thermodynamics and Heat Transfer* [13], nonché i tre lavori dello stesso autore raccolti sotto il titolo *The Continuum Physics Paradigm in physics instruction: I – Images and models of continuous change; II – System dynamics modeling of physical processes; III – Using the Second Law* [14–16].

⁶Un’introduzione ricca di esempi può essere trovata nel testo *Modeling of uniform systems* [17].

⁷Alcuni risultati scaturiti da recenti studi nel campo della linguistica cognitiva sono presentati, con particolare riferimento all’insegnamento delle scienze, nel contributo

Nel seguito verranno presentate e discusse le caratteristiche principali della proposta, introducendo alcuni strumenti specifici, sia a livello disciplinare-concettuale che a livello didattico; essi verranno illustrati con alcuni esempi e accompagnati da alcuni riferimenti bibliografici per i necessari approfondimenti. L'obiettivo è di delineare gli strumenti di base che fungeranno da sfondo sia alla costruzione più puntuale dei concetti di *entropia* e di *potenziale chimico*, che verranno successivamente presentati nel presente volume, sia ai contributi del volume 2 che riportano alcune esperienze didattiche svolte in questi anni.

Una prima sezione è dedicata all'illustrazione del percorso che porta all'individuazione delle *grandezze primarie* sulle quali viene fondata la descrizione fenomenologica dei fenomeni naturali, dalla quale emerge in modo "naturale" la possibilità di utilizzare le analogie.

Una seconda sezione è dedicata all'*equazione di bilancio*, ossia allo strumento che permette di gestire gli aspetti quantitativi relativi alle grandezze estensive che caratterizzano i vari ambiti disciplinari. Attraverso un approfondimento del *modello spinta-corrente-resistenza*, nella sezione successiva vengono esplicitate, limitatamente al caso dei fenomeni conduttivi, le relazioni che consentono di collegare le intensità dei flussi con le differenze di potenziale.

Nella sezione successiva viene presentato il *modello per l'energia*: quest'ultima è caratterizzata attraverso l'esplicitazione delle sue proprietà, tra le quali spicca l'introduzione del concetto di portatore di energia. Su questa base è poi possibile la descrizione dei processi che avvengono sia tra sistemi (flussi di energia) sia all'interno dei sistemi (con cambio di portatore). In una ulteriore sezione vengono poi introdotti i *diagrammi di processo* quali strumenti per una rappresentazione grafica delle idee sopra discusse.

Il capitolo si conclude con due sezioni che presentano riflessioni di carattere più generale: quella dedicata a *modelli, linguaggio e ruolo delle analogie* vuole offrire qualche considerazione in merito all'importanza della scelta del linguaggio (che anche inconsapevolmente trasmette visioni epistemologiche ben precise), mentre in quella conclusiva *strumenti per il coordinamento* si vuole mettere in evidenza come la proposta costituisca una solida base per un insegnamento coordinato delle scienze sperimentali.

2.2 Una descrizione fenomenologica basata su grandezze primarie

Questa sezione è dedicata all'illustrazione del percorso, essenzialmente sperimentale, che porta all'individuazione delle *grandezze primarie* sulle quali viene fondata la descrizione fenomenologica dei fenomeni naturali e dalla quale emerge in modo "naturale" la possibilità di utilizzare le analogie.

Accanto all'importanza metodologica, che caratterizza una qualsiasi attività scientifica, di avere un fondamento empirico, la scelta di proporre un

Figurative Structures of Thought in Science. An Evolutionary Cognitive Perspective on Science Learning proposto da H. Fuchs all'Assemblea generale dei Direttori dei Licei romandi e del Ticino che si è tenuta nel mese di settembre 2009 a Mendrisio [18].

percorso sperimentale quale entrata nei diversi ambiti di studio ha come motivazione di fondo il desiderio di permettere agli studenti di cogliere il momento della formalizzazione come un'attività di traduzione e di sintesi, da operare con linguaggi adeguati, di un loro bagaglio di osservazioni, congetture e idee più o meno sviluppate e interconnesse⁸. Dapprima sarà quindi predominante l'aspetto descrittivo dei fenomeni osservati, mentre a poco a poco emergerà anche il potere predittivo legato ad una formalizzazione sorretta da un'adeguata concettualizzazione. In questo modo può essere introdotta, e via via affinata, la costruzione dei vari livelli di modellizzazione; più precisamente, in una prima fase, partendo da una descrizione verbale dei fenomeni osservati, vengono riconosciute e formalizzate, attraverso l'esplicitazione delle loro proprietà caratteristiche, le grandezze utili alla descrizione fenomenologica dei processi considerati. In seguito, attraverso l'introduzione di procedure di misura, si può iniziare ad assegnare valori numerici alle varie *grandezze primarie* introdotte. In un passo successivo vengono poi stabilite le relazioni funzionali tra di esse, codificandole sia attraverso lo strumento algebrico, sia attraverso opportune rappresentazioni grafiche (statiche e/o animate), specifiche per i vari sistemi considerati. Così a poco a poco emergono gli strumenti che, sulla base ad esempio della conoscenza della situazione "iniziale", permettono di determinare lo stato "finale" di un dato sistema⁹.

Tra le varie relazioni sarà importante far cogliere agli studenti al più presto possibile il diverso grado gerarchico che le caratterizza; in particolare sarà opportuno distinguere tra le *leggi generali* (come ad esempio le leggi di bilancio che caratterizzano alcune grandezze fisiche) che hanno validità per qualsiasi processo e per qualsiasi sistema considerato, le relazioni che caratterizzano processi che, pur nella loro molteplicità di forme, sono individuabili per la loro funzione (come è il caso per le *leggi capacitive*, le *leggi di trasporto* e le *leggi di produzione*) e quelle più specifiche che caratterizzano e definiscono i singoli sistemi considerati e che per questa ragione sono indicate come *leggi costitutive particolari*. In questo modo a poco a poco verrà messa in evidenza la struttura disciplinare soggiacente, che, al di là delle differenze "superficiali" tra i vari ambiti di studio, permetterà di riconoscere gli elementi di analogia tra le descrizioni, sia verbali che formalizzate, comunemente impiegate per i processi che avvengono nei diversi ambiti. In questo modo, sfruttando poche immagini unificanti, passo dopo

⁸Questa scelta ha come conseguenza che, anche per la descrizione formale, si intende operare con grandezze fenomenologiche macroscopiche, rinunciando quindi ad interpretazioni che attingono al livello microscopico. Questi aspetti, di per sé importanti, potranno essere ripresi in un secondo momento. È comunque importante sottolineare che il quadro concettuale che ne risulta costituisce a tutti gli effetti una descrizione teorica coerente e perfettamente in grado di descrivere l'insieme dei fatti osservati. In questo senso essa è semplicemente diversa, e, contrariamente a quanto spesso sembra si voglia lasciar intendere, non meno profonda rispetto a una descrizione basata su di un modello microscopico.

⁹In uno sviluppo ancora successivo, come ad esempio è il caso dei corsi opzionali, può poi essere introdotto lo strumento della modellizzazione dinamica, che, attraverso l'utilizzo di particolari software, permette di descrivere e prevedere nei dettagli e con grande accuratezza l'evoluzione temporale dei sistemi in esame.

passo prenderà forma e sostanza il quadro disciplinare di riferimento.

Avendo in mente l'utilizzo delle analogie, è possibile iniziare il percorso con alcuni semplici esperimenti che riguardano l'acqua in varie situazioni. Poter presentare alcuni pilastri fondanti della struttura disciplinare attraverso le caratteristiche dei fenomeni idraulici è infatti di grande utilità: gli studenti hanno un'ottima conoscenza del comportamento fenomenologico dell'acqua come liquido, nessuna resistenza psicologica ad operare con essa e ritrovano oggetti a loro familiari, facilmente reperibili e di costo praticamente nullo.

Il primo obiettivo è quello di ricavare da una serie di osservazioni sperimentali un modello operativo per i *fenomeni idraulici*, che possa consentire in un secondo tempo l'elaborazione di un quadro di riferimento sufficientemente articolato e valido anche per gli altri ambiti disciplinari.

A questo scopo si può partire considerando coppie di vasi (tra loro collegati da un tubicino provvisto di rubinetto e sistemato in modo da risultare perfettamente orizzontale¹⁰) come quelle raffigurate nell'immagine 2.1: il collegamento tra i vasi è provvisto di una "rotellina" (che funge da indicatore di flusso), nonché di un rubinetto, inizialmente chiuso.

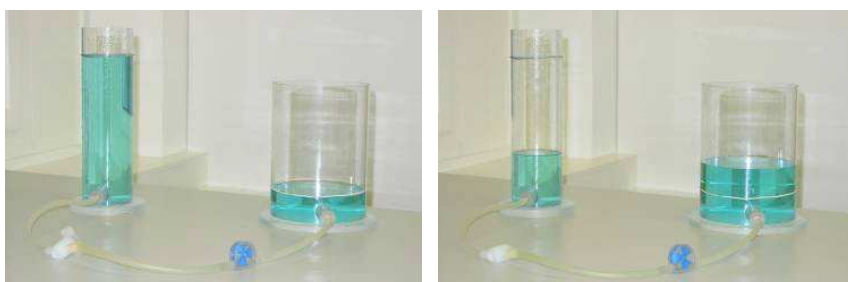


Figura 2.1: Vasi comunicanti: quando viene aperto il rubinetto, l'acqua inizia a fluire e a poco a poco verrà raggiunta una situazione di equilibrio.

Quando quest'ultimo viene aperto, si osserva che da un vaso inizia a fluire acqua verso l'altro¹¹. Niente di sorprendente, ovviamente, ma con gli studenti questa situazione permette sempre una proficua discussione delle "loro" osservazioni sperimentali e si presta bene per iniziare la costruzione del modello di riferimento.

¹⁰In realtà il sistema considerato non è così semplice come potrebbe apparire a prima vista. Di per sé infatti questa apparecchiatura non consente esperimenti "puramente" idraulici, ma coinvolge intrinsecamente anche aspetti gravitazionali: la pressione esercitata dalle due colonne d'acqua alla base dei rispettivi recipienti, infatti, è in ultima analisi dovuta alla presenza del campo gravitazionale terrestre. Tuttavia, la semplicità di realizzazione e la versatilità di queste situazioni ce le fa preferire, almeno in un primo approccio, all'alternativa più "pulita", costituita da circuiti idraulici posti su superfici orizzontali e in cui le differenze di pressione vengono originate con delle pompe.

¹¹È interessante notare che per giungere a questa conclusione *non* è necessario osservare l'apparecchiatura nel suo insieme: coprendo parzialmente l'apparecchiatura, ad esempio con uno strofinaccio, agli studenti si può lasciar vedere unicamente uno dei due vasi, oppure entrambi, oppure solo il collegamento tra di essi. Nei vari casi è utile esplicitare le differenze dei ragionamenti che portano alla medesima conclusione.

Analizzando varie situazioni con coppie di vasi di sezione e forma diverse, dalle *descrizioni verbali* proposte dagli studenti emergono, anche se con formulazioni ancora da affinare, gli elementi utili per la costruzione di un modello interpretativo; in particolare l'idea che ad ogni istante ha senso parlare del volume dell'acqua contenuta in un dato recipiente, oppure che nel corso di un processo la quantità di acqua contenuta nel recipiente può rimanere costante oppure aumentare o diminuire; o ancora che per la descrizione dei flussi da un recipiente all'altro risulta utile il concetto di *intensità del flusso* I_V che consente di esprimere il tasso istantaneo di trasferimento. Emergerà anche l'idea che nei vari processi il volume *totale* dell'acqua in gioco rimane costante, e che per ogni singolo vaso è sempre possibile correlare le variazioni di volume dell'acqua contenuta con le quantità scambiate (entrate contabilizzate positivamente, uscite negativamente). Queste osservazioni possono essere utilizzate per *precisare* che cosa intendiamo (scolasticamente) con processi idraulici. In primo luogo ci limitiamo a situazioni in cui l'acqua si comporta come un fluido incompressibile: le variazioni di volume che intercorrono nelle situazioni sperimentali considerate risultano infatti del tutto trascurabili. Inoltre non considereremo fenomeni in cui si osserva una creazione/distruzione della *sostanza* acqua nella sua fase liquida, come ad esempio nel processo di evaporazione, e nemmeno reazioni chimiche di sintesi e/o di scomposizione della sostanza acqua. Quindi, nei fenomeni "idraulici" così delimitati, potremo parlare del *volume d'acqua* V in quanto grandezza *conservata*.

Le considerazioni sopra emerse possono ora essere codificate in un *modello* per il fluido "acqua", in cui il *volume d'acqua* V viene considerato come la *grandezza primaria* estensiva, caratterizzata dalle seguenti proprietà:

- può essere immagazzinata;
- può fluire da un recipiente ad un altro;
- è soggetta ad una legge di bilancio;
- è una grandezza conservata.

Anche in vista dell'applicazione di modelli analoghi ad altre grandezze, è opportuno iniziare da subito a sottolineare la necessità di distinguere tra l'acqua realmente contenuta nei recipienti e la *grandezza* volume d'acqua V che compare in quanto variabile matematica all'interno del modello adottato per la descrizione dei fenomeni considerati. Come verrà discusso più avanti in modo dettagliato nel caso dell'energia, è importante che questa distinzione a livello ontologico sia ben presente: da questo punto di vista, l'approccio per analogie in un certo senso facilita questo compito del tutto generale, in quanto crea in modo "naturale" e concreto le condizioni per affrontare questo aspetto un po' astratto, che accompagna comunque qualsiasi discorso scientifico non appena si fa uso di un *modello*.

Ritornando alla situazione sperimentale considerata, è poi possibile integrare nella discussione alcune riflessioni sul *perché* ha inizio il trasferimento di acqua, di modo che a poco a poco emerga l'idea che la "spinta"

al trasferimento sia costituita dalla differenza di pressione ai capi del collegamento¹². A questo scopo può essere molto utile eseguire l'esperimento ponendo due sonde di pressione nelle immediate vicinanze delle imboccature del tubo di collegamento. La rappresentazione grafica che si ottiene (figura 2.2) permette di consolidare l'idea della differenza di pressione come "spinta" al trasferimento.

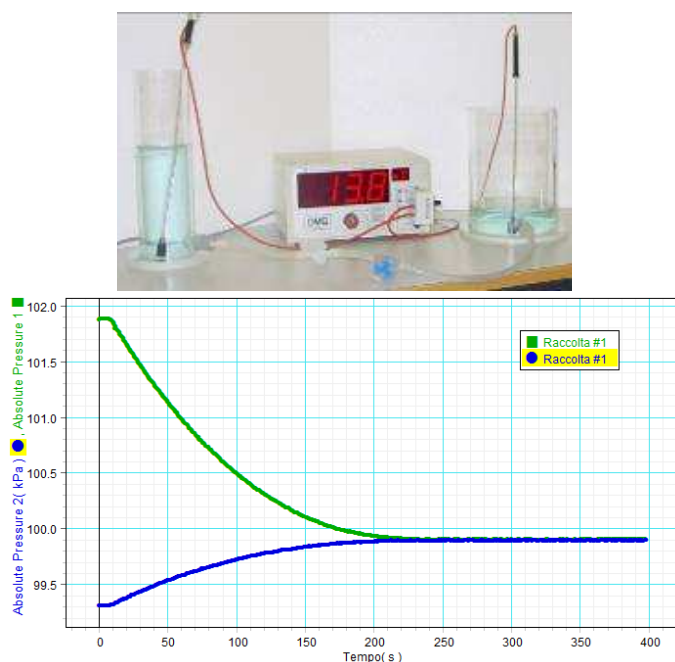


Figura 2.2: Andamento della pressione in funzione del tempo: man mano che il tempo passa, la differenza di pressione si riduce, fino ad annullarsi. Il sistema raggiunge una situazione di equilibrio.

Come indicato dal progressivo rallentamento della rotazione della "rotellina" inserita nel collegamento tra i due recipienti, man mano che la differenza di pressione diminuisce, diminuisce anche l'intensità del flusso di acqua. Il grafico riportato nella figura 2.2 mette bene in mostra come rispettivamente l'aumento e la diminuzione della pressione non abbiano necessariamente il medesimo valore nei due vasi, e consente quindi di creare un primo collegamento qualitativo tra il volume d'acqua scambiato, la sezione del recipiente e la variazione di pressione.

A questo punto la situazione è matura per introdurre gli aspetti quantitativi: in un primo momento in relazione ai valori numerici per le singole grandezze in gioco; in un secondo momento per consentire l'introduzio-

¹²In una prima fase la verbalizzazione proposta dagli studenti sarà probabilmente legata alle altezze e non alla pressione. A questo stadio il concetto di pressione viene introdotto come una grandezza primaria; gli aspetti quantitativi devono essere adeguatamente preparati, in particolare per quanto riguarda la legge di Stevino. Questo passaggio può comunque essere facilitato considerando anche situazioni in cui vengono impiegati fluidi con densità diversa, oppure casi in cui vi è un unico trasferimento di acqua da un recipiente (ad esempio in uscita attraverso un tubicino, o in entrata grazie all'azione di una siringa).

ne delle relazioni funzionali tra di esse, solitamente espresse in “formule” algebriche.

Senza entrare qui nel merito di un preciso percorso didattico¹³, tra le molte esperienze che possono essere presentate agli studenti vi sono tre tipologie particolarmente significative: quelle che con un apporto esterno portano al *riempimento* di un recipiente; quelle che considerano situazioni in cui può instaurarsi un *regime stazionario*; quelle che portano al raggiungimento di una *situazione di equilibrio*. Queste situazioni verranno esaminate in dettaglio più avanti, e serviranno da base per lo sviluppo del formalismo necessario alla descrizione quantitativa. Per il momento ci limitiamo ad osservare che esse permettono di identificare nella pressione p la *grandezza intensiva* che caratterizza l’ambito idraulico; in particolare, come indicato sopra nel caso dei due vasi comunicanti, alle *differenze di pressione* Δp viene attribuito il ruolo di “spinta” per i trasferimenti di acqua lungo un conduttore orizzontale.

Per quanto riguarda gli altri campi di studio, in ciascuno di essi è possibile proporre una serie di esperienze iniziali che ricalcano quelle presentate per il caso idraulico¹⁴. Ovviamente, l’obiettivo di utilizzare le *analogie*, rispetto alla trattazione tradizionale, impone una cura particolare nella scelta delle grandezze fisiche che devono essere introdotte per la descrizione dei fenomeni naturali: si tratta in sostanza di riconoscere la possibilità di utilizzare nei vari campi di studio determinate coppie di grandezze, una con *carattere estensivo*, l’altra, la sua coniugata, con *carattere intensivo*¹⁵. Queste sono introdotte come *grandezze primarie*, che vengono riconosciute e caratterizzate attraverso le loro proprietà fenomenologiche; per gli aspetti quantitativi, da subito si ha ovviamente la possibilità di confronti diretti, mentre la discussione dell’introduzione operativa di unità di misura può essere utilmente rimandata al momento in cui gli studenti hanno già esaminato un certo numero di fenomeni e acquisito alcune relazioni empiriche nell’ambito considerato.

La caratteristica principale di un approccio di questo tipo è la possibilità di dar conto di un largo spettro di processi sulla base di poche idee strutturanti di fondo: in questo modo è possibile costruire un percorso in cui i vari ambiti fenomenologici sono presentati in una forma la più aperta possibile, nell’intento di costruire passo passo gli elementi e gli strumenti per affrontare situazioni di complessità crescente. Ciò che lo studente deve realmente costruire è la competenza dell’utilizzo sempre più puntuale e differenziato della struttura generale; l’obiettivo dichiarato inizialmente della semplificazione del percorso didattico trova proprio espressione concreta in questo continuo rinforzo di poche idee strutturanti di base. Ciò consente

¹³Per un esempio concreto si veda il contributo *Sistemi dinamici* del volume 2.

¹⁴Un supporto ideale per introdurre gli aspetti quantitativi anche in questi ambiti è costituito dai sistemi di acquisizione dati on-line: in questo modo si dispone di materiale sperimentale (in particolare in forma di grafici) che consente di ricavare anche a livello elementare alcune delle proprietà più importanti delle grandezze in gioco.

¹⁵Per una presentazione accurata delle riflessioni disciplinari che stanno a monte di questa scelta didattica si veda il contributo di G. Falk *Die begriffliche Struktur der Physik* nel volume *Klassische Mechanik in moderner Darstellung* [6].

anche agli studenti più “impauriti” dalle discipline scientifiche¹⁶ di rendersi conto che in molte situazioni loro stessi non sono poi così del tutto sprovvisti di idee autonome, il più delle volte prese a prestito dal loro vissuto quotidiano, e quindi non ancora del tutto coerenti e non supportate da una sufficiente chiarezza concettuale; di conseguenza a poco a poco essi iniziano a maturare un minimo di coraggio per osare “pensare” con la propria testa *anche* in questi ambiti, senza sentirsi condannati ad un puro lavoro di restituzione di un bagaglio/fardello che è loro sostanzialmente estraneo¹⁷.

Affinché la formalizzazione matematica di un determinato ambito possa essere recepita dallo studente come un opportuno momento di sintesi che fornisce un comodo strumento operativo, è necessario che egli sia confrontato a questo compito quando è in possesso di *idee* che riguardano l’ambito in questione, ossia che egli sia in grado di parlarne, di descrivere in termini più o meno precisi gli elementi coinvolti, di esplicitare la giustificazione delle conclusioni che stanno emergendo, nonché di esprimere in qualche modo il loro significato. In altre parole: che sia in grado di dare senso all’operazione di formalizzazione. Dato che una visione di sintesi è un acquisito *a posteriori*, è importante mettere bene a fuoco il *processo di costruzione* che lo deve necessariamente precedere. In questo senso i risultati che stanno emergendo nell’ambito della linguistica cognitiva possono effettivamente avere un ruolo importante¹⁸. Tra di essi una funzione particolare la assume lo “storytelling”, ossia la capacità di riferire di un determinato fatto, traducendo quindi nel linguaggio momentaneamente a disposizione le proprie immagini mentali. Da questo punto di vista, il modello proposto in precedenza per i fenomeni idraulici ben si presta alla costruzione di questi “racconti”, che costituiscono un modello di riferimento a livello lessicale, ossia un vero e proprio *modello verbale*, e questo sia quando si tratta di dar conto istante per istante di ciò che sta avvenendo, sia quando si tratta di riassumere in un risultato globale l’insieme di un processo che ha avuto un suo decorso temporale definito¹⁹.

Ovviamente ciò risulta possibile unicamente quando il passaggio dal *linguaggio comune* utilizzato inizialmente dagli studenti (che costituisce la loro risorsa di partenza) ad un linguaggio scientifico più definito è già stato ben avviato: dal percorso utilizzato sono emersi gli elementi che giustificano

¹⁶Al di là delle più che legittime scelte personali dei singoli docenti, non si può infatti ignorare l’immagine che emerge in modo sempre più netto dalla ricerca didattica circa la disaffezione manifestata dagli studenti, a livello mondiale, nei confronti delle discipline scientifiche sperimentali. A questo proposito si veda ad esempio il recente studio di G. Merzyn *Naturwissenschaften, Mathematik, Technik – immer unbeliebter?* [19].

¹⁷Ci sembra importante osservare che, al di là delle buone intenzioni del singolo docente di proporre un insegnamento non nozionistico ma il più formativo possibile, il punto fondamentale sta proprio nel riuscire a fornire realmente allo studente gli strumenti che gli consentano di sviluppare a poco a poco un sua autonomia cognitiva. Da questo punto di vista, molto deve ancora essere fatto, e, come proposto recentemente da H.U. Fuchs [18,20], sarebbe oggi importante prendere in considerazione i recenti risultati emersi nell’ambito della linguistica cognitiva. Alcune tra le considerazioni da lui proposte saranno riprese e in parte sviluppate nella sezione finale del presente capitolo.

¹⁸Per referenze puntuali si vedano quelle indicate in [18].

¹⁹La prossima sezione è dedicata allo sviluppo degli strumenti che consentono di formalizzare le varie relazioni nel linguaggio matematico desiderato.

l'introduzione delle diverse grandezze, sono stati presentati i procedimenti attraverso i quali è possibile associare valori numerici per le singole grandezze in gioco e sono state discusse le situazioni che consentono l'introduzione delle relazioni funzionali tra di esse, solitamente espresse in "formule" algebriche.

È quindi opportuno proporre in tutti i vari ambiti di studio un buon numero di situazioni sperimentali che consentano agli studenti di riconoscere i vari elementi del modello: tuttavia è bene osservare che per questo scopo non esistono *singole* esperienze cruciali, ma che è piuttosto un *insieme* di situazioni che può aiutare lo studente in questo compito. Per ogni nuovo ambito è comunque importante non tralasciare le prime fasi di avvicinamento, in cui si forma e radica il modello verbale; la formalizzazione, attraverso i vari passi descritti sopra, avviene poi con sempre maggior facilità, man mano che gli studenti acquisiscono familiarità con il modello. È inoltre interessante osservare che il passaggio da un campo di studio ad un altro non è mai una semplice "copiatura": infatti, le caratteristiche specifiche di ognuno degli ambiti che vengono presi in considerazione fa sì che ci siano sempre, in qualsiasi sequenza vengano presi, degli elementi di novità caratterizzanti. Ma a dispetto di queste particolarità è anche possibile riconoscere, al livello più generale indicato sopra, gli elementi di analogia nella descrizione sia a livello verbale che formale. Per gli allievi in un primo tempo si tratta proprio di acquisire la competenza a riconoscere e a utilizzare questi elementi, e in seguito di saper utilizzare il modello sia per interpretare le situazioni proposte sia per predire l'evoluzione temporale almeno in alcune situazioni tipiche.

Qui di seguito sono elencati a titolo di esempio alcune situazioni relative al "raggiungimento dell'equilibrio" nei vari ambiti. Si tratta di situazioni che possono essere effettivamente presentate agli studenti quando essi già possiedono specifiche idee circa le grandezze estensive e intensive che caratterizzano il campo in questione; queste situazioni sono utili in particolare per illustrare il ruolo delle differenze di potenziale come "spinta" ai processi.

Così in ambito elettrico possono essere proposte delle situazioni con corpi carichi che vengono messi in contatto tra loro (figura 2.3): dall'analisi delle diverse situazioni emerge l'adeguatezza di utilizzare la "coppia" *carica elettrica e potenziale elettrico* per descrivere prima a parole, poi quantitativamente²⁰ i fenomeni in questo specifico ambito.

Nel caso meccanico, per quanto riguarda le traslazioni, partendo da una serie di urti tra carrelli posti su di un binario orizzontale, è possibile individuare nella coppia *quantità di moto e velocità* le grandezze su cui fondare la descrizione sia qualitativa che quantitativa²¹ dei vari fenomeni

²⁰Gli aspetti qualitativi relativi al potenziale elettrico possono essere illustrati servendosi degli usuali elettroscopi; sensori on-line tipo il PS-2160 *Galvanometer* e PS-2132 *Charge sensor* della PASCO consentono di gestire in modo soddisfacente anche gli aspetti quantitativi. Una evoluzione di questa situazione – scarica di un condensatore su di un secondo condensatore inizialmente scarico attraverso un resistore – verrà discussa più avanti quando verranno considerati anche gli aspetti energetici.

²¹Anche in questa situazione l'utilizzo di sensori on-line risulta molto efficace. Nel caso in esame la velocità di ciascuno dei due carrelli è registrata con un PS-2103A *Motion*

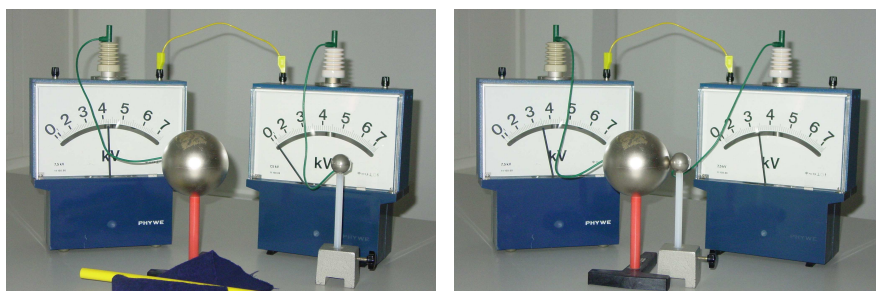


Figura 2.3: Contatto elettrico: una sfera metallica è inizialmente caricata; a un certo istante viene messa in contatto con una seconda sfera, inizialmente scarica. Con due elettroscopi viene visualizzato l'andamento del potenziale elettrico per i due oggetti: la differenza si riduce, fino ad annullarsi. Il sistema raggiunge una situazione di equilibrio.

meccanici²² (di traslazione). La figura 2.4 illustra un urto anelastico: la registrazione delle velocità in funzione del tempo permette di esplicitare tutta una serie di domande che hanno a che fare con molti degli aspetti fondanti del modello: da che cosa dipende il valore finale delle velocità? Come mai le variazioni di velocità non hanno il medesimo valore (assoluto)? Da che cosa dipende la rapidità del processo?

Anche nel caso termico è possibile rendere plausibile l'opportunità di dotarsi di un modello che utilizza una coppia di grandezze, l'una estensiva, l'altra intensiva, che consentono una descrizione fenomenologica dei processi osservati. Come sappiamo, nel linguaggio scientifico accreditato esse corrispondono rispettivamente a *entropia* e a *temperatura*²³. Allora, nel caso di un contatto termico tra oggetti a temperatura diversa, una prima descrizione fenomenologica può essere ottenuta registrando l'andamento della temperatura per ciascuno dei due oggetti in funzione del tempo (figura 2.5). Analogamente al caso elettrico, idraulico e meccanico, anche in questa semplice situazione possono essere riconosciuti molti degli aspetti caratterizzanti del modello: da che cosa dipende il valore finale della temperatura? Come mai le variazioni di temperatura non hanno il medesimo valore (assoluto)? Da che cosa dipende la rapidità del processo?

Anche i processi che coinvolgono trasformazioni di sostanze (tra cui

sensor della PASCO. Per poter registrare la velocità dei due oggetti anche durante la collisione, la durata di quest'ultima deve essere estesa. A questo scopo su uno dei due carrelli è montata una siringa: quando il pistone entra in contatto con il secondo carrello ha inizio l'"interazione meccanica" (ossia l'urto): la durata del movimento relativo tra pistone e corpo della siringa dipende dalla regolazione della pinza posta all'uscita. In questo modo è possibile ottenere una durata per l'urto di alcuni decimi di secondo.

²²La semplicità della riduzione didattica scelta per il corso di base non deve trarre in inganno. I fondamenti di questo approccio sono discussi in modo approfondito nel terzo volume intitolato *Klassische Mechanik in moderner Darstellung* della serie *Konzepte eines zeitgemässen Physikunterricht* [6]; preziosi spunti di riflessione si trovano anche nei due testi *Mechanik, Relativität, Gravitation* [21] e *Energie, Entropie* [22] di G. Falk e W. Ruppel.

²³Nel capitolo 3 sono presentati più in dettaglio l'introduzione e lo sviluppo del modello qui semplicemente accennato. Lì sono pure indicati i riferimenti bibliografici utili per un successivo approfondimento.

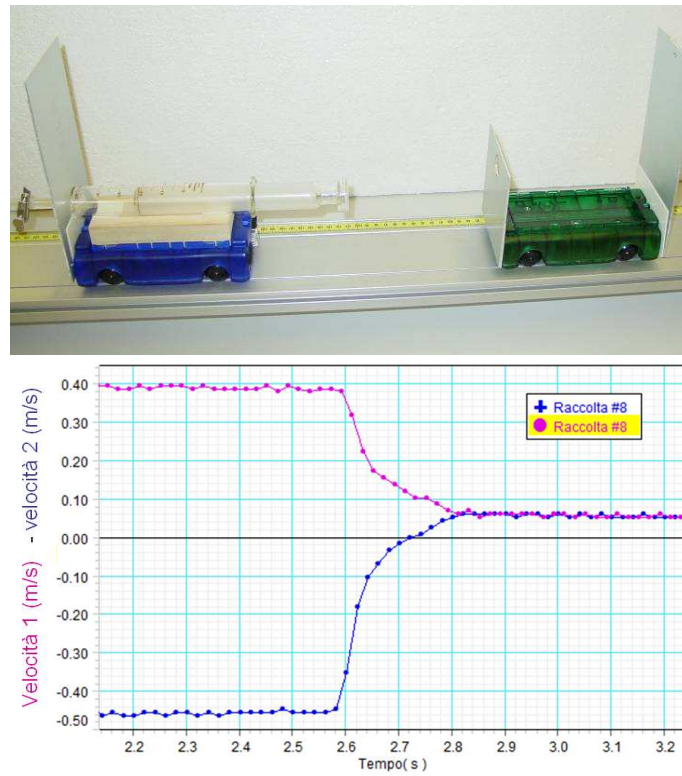


Figura 2.4: Urto anelastico: come si può desumere dal grafico per le velocità in funzione del tempo, inizialmente i due carrelli si muovono in direzione opposta. Dopo un certo tempo i due carrelli hanno acquistato una medesima velocità: proseguono uniti, ciò che ci permette di concludere che si tratta effettivamente di un urto anelastico.

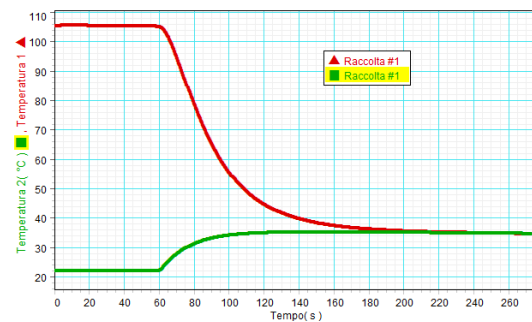


Figura 2.5: Contatto termico: un pezzo di rame riscaldato viene immerso a un certo istante in una bacinella contenente acqua alla temperatura ambiente. Con due sonde termometriche viene registrato l'andamento della temperatura per i due oggetti in funzione del tempo: man mano che il tempo passa, la differenza di temperatura si riduce, fino ad annullarsi. Il sistema raggiunge una situazione di equilibrio.

quindi anche le reazioni chimiche) possono essere interpretati all'interno di questo quadro concettuale. Le grandezze che devono essere introdotte sono rispettivamente la *quantità chimica* e il *potenziale chimico*²⁴. Quale esempio possiamo considerare il fenomeno della mutarotazione del D-glucosio²⁵ (figura 2.6); anche in questa situazione possono essere immediatamente riconosciuti alcuni degli aspetti caratterizzanti del modello: le quantità dei due anomeri coinvolti variano finché vi è una spinta alla trasformazione, ossia una differenza di potenziale chimico.

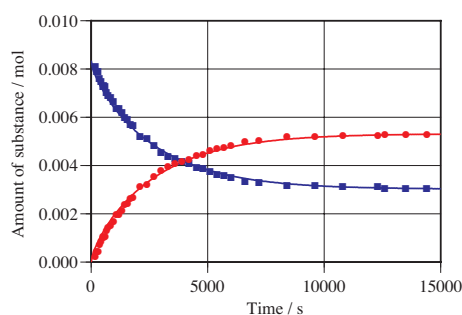


Figura 2.6: Equilibrio chimico: partendo da una soluzione acquosa di α -D-glucosio si osserva la tendenza ad una sua parziale trasformazione in β -D-glucosio. Attraverso il modificarsi nel tempo delle proprietà ottiche della soluzione, è possibile risalire all'evoluzione temporale della composizione del sistema. Nel grafico è riportato l'andamento della quantità di entrambi gli anomeri in funzione del tempo. Si osserva che ad un dato momento non ci sono più variazioni: da questi valori è possibile determinare la costante d'equilibrio che caratterizza la reazione considerata.

L'insieme delle grandezze utili alla descrizione della fenomenologia osservata è riassunto nella tabella 2.1. Da questo quadro di riferimento generale mancano tutti gli aspetti energetici. Questi ultimi infatti *non* caratterizzano l'uno o l'altro dei campi indicati, ma risultano essere trasversali a tutti. Per questa ragione all'energia è assegnato un ruolo strutturante ad un livello superiore, indicato nel capitolo 1, con il termine *organizzatore cognitivo*; il modello per l'energia verrà presentato e discusso nella sezione 2.5.

Sia da quanto precede che dagli sviluppi che verranno descritti nei prossimi paragrafi, dovrebbe risultare chiaro qual è l'utilizzo specifico che nell'approccio qui proposto viene fatto delle analogie, e in particolare in relazione a quali sono gli elementi fondanti²⁶. L'analogia sussiste unicamente tra le nostre rappresentazioni sia concettuali che formali dei fenomeni che

²⁴Il capitolo 4 è dedicato all'introduzione e allo sviluppo del modello basato sul potenziale chimico per i processi che coinvolgono trasformazioni di sostanze. Lì sono indicati i riferimenti bibliografici per un successivo approfondimento.

²⁵Per una descrizione e una accurata modellizzazione di questo processo si veda l'articolo *System Dynamics Modeling: from Mechanics to Chemistry. A Dynamical Model of Mutarotation of Glucose* [23].

²⁶Sia in relazione al corso *Karlsruher Physikkurs*, sia più in generale, il tema dell'utilizzo delle analogie nell'insegnamento trova da tempo sia fautori che irriducibili scettici. Già dalla lettura di alcuni contributi si può comunque evincere che al termine "analogia" non è

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	Δp
Elettricità	Carica elettrica Q	conservata	Corrente elettrica I_Q	Potenziale elettrico φ	$\Delta\varphi$
Meccanica (traslazioni)	Quantità di moto p_x	conservata	Corrente meccanica (traslazioni) I_{p_x} (o forza F_x)	Velocità v_x	Δv_x
Meccanica (rotazioni)	Quantità di moto angolare L_a	conservata	Corrente meccanica (rotazioni) I_{L_a} (o momento della forza M_a)	Velocità angolare ω_a	$\Delta\omega_a$
Termologia	Entropia S	non conservata	Corrente d’entropia I_S	Temperatura assoluta T	ΔT
Chimica	Quantità chimica n	non conservata	Corrente chimica I_n risp. tasso di trasformazione π_n	Potenziale chimico μ	$\Delta\mu$

Tabella 2.1: Tabella delle grandezze primarie: per i vari campi di studio sono indicate le grandezze estensive e intensive introdotte come grandezze primarie per la descrizione della fenomenologia osservata.

avvengono nei diversi ambiti (meccanici, idraulici, elettrici, termici, chimici, ecc) grazie alla possibilità di applicare singolarmente ad ognuno di essi e in senso metaforico un medesimo insieme di elementi concettuali astratti tra loro strutturalmente collegati. Nel caso specifico, essi sono costituiti dai pochi elementi ricorrenti e strutturanti, mutuati da schemi-immagine arcaici, quali i concetti di “quantità”, “qualità” e “forza-potenza”. L'insieme di questi elementi sarà indicato nel seguito come *modello spinta-corrente-resistenza* e sarà sviluppato e applicato nel prosieguo del capitolo. Dato che si tratta di un punto spesso fonte di malintesi o travisamenti, desideriamo sottolineare quindi con forza che, sulla base di questo modo di intendere l'origine e il ruolo delle analogie, nessun tipo di analogia ontologica o “fisica” può essere inferita sulla realtà esterna.

2.3 L'equazione di bilancio

Si tratta ora di delineare gli strumenti adatti per trasformare il *modello verbale* sviluppato in precedenza in uno strumento che permetta di gestire gli aspetti quantitativi, in particolare per quanto riguarda l'evoluzione temporale delle varie grandezze. Un ruolo particolare in questo contesto è quello delle *grandezze estensive*²⁷, ossia di quelle grandezze per le quali è possibile definire localmente una densità, una intensità per le relative correnti e se del caso anche una densità di produzione/distruzione, di modo che risulti possibile scrivere una relazione di bilancio locale²⁸. Per un primo approccio, tuttavia, ci limiteremo alla descrizione di sistemi uniformi, per la caratterizzazione dei quali sono sufficienti valori globali per le diverse grandezze considerate. Questa scelta porta infatti ad una notevole semplificazione formale, senz'altro opportuna in vista dell'utilizzo di questo strumento nel *corso di base* a livello liceale²⁹. Come risulterà chiaro da alcuni esempi concreti che verranno discussi più avanti, questa scelta

attribuita una funzione ben definita e univocamente accettata. Per questa ragione, senza aver l'intenzione di coniare neologismi pretenziosi, proponiamo di indicare con il termine *analogie strutturanti* il tipo di analogia impiegato nell'approccio che qui presentiamo.

²⁷Questa traduzione riporta purtroppo solo parzialmente il senso del termine originale tedesco “mengenartige Grösse”; una variante utilizzata in italiano è quella di “grandezza tipo quantità”, che illustra forse meglio il senso originale, ma che è più ingombrante dal punto di vista linguistico. Ma anche la traduzione più diffusa in lingua inglese non è priva di inconvenienti: il termine *substance-like*, nonostante le puntuali precisazioni sul significato dell'operare con modelli, ha spesso portato lettori frettolosi o poco attenti ad ascrivere al modello una (scomoda) intenzione reificante, ciò che invece non è assolutamente presente nelle intenzioni degli autori.

²⁸G. Falk, nel suo *Physik – Zahl und Realität* [24], utilizza proprio la possibilità di esprimere una relazione di bilancio locale quale criterio per caratterizzare le *mengenartige Größen* tra le varie grandezze fisiche (p. 68).

²⁹Per quanto attiene agli scambi con l'ambiente circostante, in realtà questa scelta “nasconde” la differenza tra i contributi dovuti ad un vero e proprio flusso attraverso la superficie del sistema e quelli legati invece alla presenza di “sorgenti” accoppiate localmente (come nel caso meccanico per le cosiddette forze di volume, quale ad esempio la forza gravitazionale). Se ritenuto opportuno, al momento adatto dello sviluppo formale, questa distinzione potrà comunque essere introdotta senza nessuna modifica sostanziale del modello sviluppato sino a quel momento.

va poi accompagnata da un'adeguata modellizzazione dei fenomeni di trasporto conduttivi: occorre infatti individuare il "luogo" in cui la quantità estensiva che fluisce passa da un valore elevato ad un valore inferiore della relativa grandezza intensiva coniugata³⁰. È però importante osservare che questa versione ridotta costituisce comunque un'adeguata base concettuale per un successivo sviluppo dello strumento formale.

Pertanto, fissato un determinato sistema, vogliamo introdurre gli strumenti che consentono la descrizione quantitativa di un generico processo; ossia quegli strumenti che, per una determinata grandezza estensiva X che caratterizza il sistema considerato, permettono di collegare tra loro le variazioni osservate all'interno del sistema, gli scambi tra sistema e ambiente circostante e gli eventuali processi di produzione/distruzione. Sulla base di quanto discusso in precedenza, abbiamo qui a disposizione due modalità complementari: da una parte abbiamo il racconto istante per istante dell'evoluzione temporale (una sorta di "radiocronaca"), dall'altra il bilancio complessivo relativo all'intervallo di tempo Δt considerato (ossia il "risultato"). Questa seconda possibilità è quella comunemente più impiegata nei libri di testo: in determinate circostanze essa offre infatti il grande vantaggio di collegare direttamente lo stato iniziale e quello finale senza dover conoscere i dettagli dell'evoluzione temporale realmente seguita dal sistema. Tuttavia, per gli studenti spesso ciò si traduce in uno scollamento tra l'interpretazione fisica del processo e la sua descrizione formale. La ragione di ciò sta probabilmente nel fatto che la nostra percezione dei fenomeni è dinamica e il nostro linguaggio naturale ci porta ad una descrizione istantanea degli avvenimenti. Per questa ragione, ci sembra importante sviluppare ed introdurre *anche* i termini e le relazioni formali relativi alla descrizione istantanea del processo. Come vedremo più avanti, ciò ha un ulteriore grande vantaggio: gli studenti acquisiscono lo strumento concettuale per esprimere e interpretare almeno a livello qualitativo le relazioni tra le varie grandezze anche nei casi in cui gli scambi tra il sistema considerato e l'ambiente circostante *non* possono più essere gestite con un livello algebrico elementare.

Nella sua forma *integrata* (relativa cioè ad intervallo di tempo finito Δt) l'equazione di bilancio è data dalla relazione:

$$\Delta X = X_{sc} + X_{prod} \quad (2.1)$$

dove ΔX indica la *variazione* del valore numerico associato alla grandezza X che caratterizza il sistema considerato, X_{sc} esprime il valore della

³⁰Nel caso di due vasi comunicanti non è difficile localizzare questo "luogo": esso è costituito semplicemente dal pezzo di tubo (conduttore idraulico) che collega i due vasi; analogamente, nel caso elettrico, esso può essere identificato nel pezzo di filo (conduttore elettrico) che collega i due oggetti coinvolti nel trasferimento di carica elettrica. Ma non sempre la situazione è così evidente: ad esempio, nel caso di un contatto termico tra due oggetti a temperatura differente, questo "luogo" apparentemente non esiste: per una corretta modellizzazione concettuale, l'ipotesi di corpi uniformi porta con sé la necessità di introdurre una "superficie" (o "zona") di scambio, all'interno della quale vengono localizzati sia la variazione della temperatura sia il processo dissipativo (con produzione di entropia) che sempre accompagna i processi conduttivi.

quantità totale scambiata con l'ambiente circostante, mentre X_{prod} indica il valore della quantità totale prodotta o distrutta all'interno del sistema durante l'intervallo di tempo considerato. In questa relazione, per le varie grandezze, sono fissate le seguenti convenzioni: $\Delta X > 0$ indica un aumento del "contenuto", $X_{sc} > 0$ indica che la "somma" di tutti gli scambi avvenuti tra sistema e ambiente circostante ha un saldo netto positivo dall'esterno verso l'interno, mentre $X_{prod} > 0$ indica che all'interno del sistema il saldo netto tra produzione e distruzione è positivo. Questa formulazione algebrica può essere utilmente supportata da una semplice rappresentazione grafica (figura 2.7).

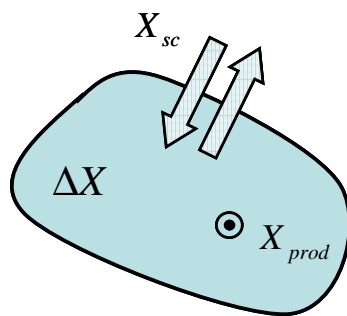


Figura 2.7: Equazione di bilancio nella forma integrata: lo schema raffigurato presenta i vari elementi che intervengono nella forma integrata dell'equazione di bilancio per la grandezza X . La variazione ΔX registrata all'interno del sistema considerato durante un dato intervallo di tempo può essere collegata agli scambi tra il sistema e l'ambiente circostante, nonché ai processi di produzione/distruzione che avvengono all'interno del sistema.

Come indicato sopra, l'osservazione diretta del processo porta spesso in modo naturale ad una verbalizzazione del tipo "istante per istante"; lo strumento che meglio si adatta a questo tipo di approccio è quindi quello dell'equazione di bilancio nella sua forma *istantanea*:

$$\frac{dX}{dt} = I_{X,tot} + \pi_X \quad \text{oppure} \quad \dot{X} = I_{X,tot} + \pi_X \quad (2.2)$$

dove il tasso istantaneo di variazione (per il quale sono impiegate equivalentemente le due notazioni indicate) descrive la variazione istantanea della grandezza considerata all'interno del sistema; $I_{X,tot}$ rappresenta l'*intensità totale* degli scambi fra il recipiente e l'ambiente circostante all'istante considerato, mentre π_X esprime il *tasso istantaneo (netto) di produzione*.

I simboli impiegati nella relazione (2.2) meritano qualche parola di commento; prima di tutto occorre ricordare che in generale possono esserci contemporaneamente parecchi scambi tra il sistema e l'ambiente circostante: con $I_{X,tot}$ si intende quindi la somma (algebraica) di tutti questi contributi, inteso che quelli in entrata *nel* sistema vengono contabilizzati come positivi, mentre quelli in uscita *dal* sistema sono contabilizzati come negativi³¹:

³¹Ciò significa ad esempio che quando vi è uno scambio tra due sistemi, al medesimo e

$$I_{X, tot} = I_{X, in} + I_{X, out} = I_{X, in} - |I_{X, out}| \quad (2.3a)$$

Analogamente, tra i processi che avvengono all'interno del sistema occorre distinguere quelli che portano ad una effettiva produzione da quelli che portano invece ad una distruzione; il tasso istantaneo di produzione complessivo π_X è dato dalla somma (algebrica) dei tassi associati ai singoli processi di produzione/distruzione: i primi vanno contabilizzati come positivi, mentre quelli di distruzione vanno contabilizzati come negativi:

$$\pi_X = \pi_{X, prod} + \pi_{X, distr} = \pi_{X, prod} - |\pi_{X, distr}| \quad (2.3b)$$

Nel seguito, tra le due presentate, utilizzeremo preferenzialmente la seconda scrittura, poiché essa visualizza in modo più esplicito quanto realmente avviene.

Per quanto attiene infine al simbolo utilizzato per indicare il tasso istantaneo di variazione della grandezza X all'interno del sistema, l'obiettivo è di far sì che dagli studenti (che in questa fase del loro cammino liceale *non* conoscono ancora ovviamente il calcolo infinitesimale) quest'ultimo sia da subito riconosciuto come una grandezza autonoma. Da questo punto di vista la notazione "puntata", dovuta a Newton, risulta forse più efficace, in quanto si presenta come un "unico" simbolo che, come verrà discusso a breve, nelle rappresentazioni grafiche si presta bene per rappresentare la "pendenza", interpretata appunto come tasso istantaneo di variazione. Tuttavia, proprio in prospettiva dello sviluppo formale successivo, l'esperienza suggerisce di abituare gli studenti anche all'altra notazione, introdotta da Leibnitz, anche se essa viene inevitabilmente da loro percepita, almeno inizialmente, come un rapporto tra due diverse quantità.

Anche per la formulazione algebrica relativa al bilancio istantaneo si può utilmente far ricorso ad una semplice rappresentazione grafica (figura 2.8).

Un caso particolare, ma assai importante è costituito dalle cosiddette *grandezze conservate*: per loro il termine di produzione/distruzione presente nell'equazione di bilancio è sempre identicamente nullo, qualsiasi sia il sistema considerato e il processo in questione:

$$\pi_X = 0 \quad (2.4)$$

Come oggi sappiamo, la presenza di grandezze conservate all'interno delle varie teorie è da mettere in relazione con proprietà generali della struttura concettuale soggiacente, riconoscibili nelle particolari proprietà di simmetria cui le rispettive equazioni fondamentali ubbidiscono. Alcune di queste fanno riferimento a proprietà dello spazio (omogeneità nel caso della quantità di moto, isotropia in quello del momento angolare) e del tempo

unico flusso è associato a un valore numerico positivo nell'equazione di bilancio del sistema che lo riceve, mentre è associato a un valore negativo nell'equazione di bilancio del sistema da cui esso fuoriesce. Questa situazione offre un'immagine particolarmente interessante nel caso della meccanica, in relazione al cosiddetto principio di *azione/reazione*.

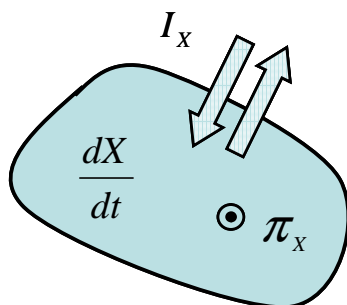


Figura 2.8: Equazione di bilancio nella forma istantanea: lo schema raffigurato presenta i vari elementi che permettono di esprimere l'equazione di bilancio per la grandezza X nella forma istantanea. Il tasso istantaneo di variazione \dot{X} all'interno del sistema considerato può essere collegato all'intensità I_X degli scambi che avvengono tra il sistema e l'ambiente circostante, nonché al tasso istantaneo di produzione/distruzione π_X che contraddistingue i processi che avvengono all'interno del sistema.

(omogeneità nel caso dell'energia), altre ad invarianze di gauge locali (come nel caso della carica elettrica)³².

In questo senso appare più che opportuno proporre l'introduzione, sia dal punto di vista concettuale che da quello didattico, di una chiara differenziazione, per una data grandezza, tra la proprietà di essere o meno *conservata*, e il fatto che il suo valore, in un determinato processo e per un determinato sistema, resti *costante*. Così ad esempio l'energia, la carica elettrica o la quantità di moto sono grandezze conservate, anche se evidentemente esistono processi in cui per determinati sistemi il loro valore non resta costante, mentre l'entropia o la quantità chimica *non* sono grandezze conservate, anche se esistono (teoricamente) processi in cui il tasso di produzione/distruzione è nullo.

La tabella 2.2 riporta la scrittura esplicita dell'equazione di bilancio per i principali ambiti disciplinari considerati nel corso di base³³: ciascuna di

³²Un ulteriore aspetto legato a questa problematica coinvolge una proprietà dei relativi potenziali coniugati: quando la grandezza estensiva è conservata, lo “zero” del potenziale può essere scelto arbitrariamente, mentre quando la grandezza non è conservata lo “zero” del potenziale è assoluto. Questo ultimo aspetto ci è ben familiare nel caso dei processi termici con lo *zero assoluto* per la temperatura; esso merita invece una puntualizzazione in relazione all'assegnazione dei valori per il potenziale chimico: per quanto riguarda le reazioni chimiche (per le quali intervengono notoriamente ulteriori specifiche leggi di conservazione a livello dei nuclei atomici), a dispetto del fatto che la quantità chimica non è una grandezza conservata, infatti, la prassi consolidata è quella di associare uno “zero” arbitrario a tutte le forme allotropiche più stabili delle sostanze semplici che si trovano a condizioni di riferimento definite (sezione 4.2.3 del capitolo 4). Per quanto riguarda invece le reazioni nucleari generiche o quelle fra particelle elementari, i valori dei potenziali chimici per i vari partner di reazione hanno necessariamente un carattere assoluto.

³³Nella tabella sono riportate le relazioni che si riferiscono al caso di traslazioni in una direzione fissa (asse x) e a rotazioni attorno ad un asse fisso a . Una successiva estensione al caso generale (con introduzione del formalismo e della notazione vettoriale) non pone nessuna difficoltà di principio.

esse possiede un proprio fondamento sperimentale autonomo e può quindi essere considerata a tutti gli effetti una legge empirica. L'analogia della struttura formale testimonia invece della possibilità di utilizzare una concettualizzazione unitaria nei vari ambiti di studio³⁴. Prima di continuare

$$\begin{array}{ll}
 \text{Idraulica} & \frac{dV}{dt} = I_{V, tot} \\
 \text{Elettricità} & \frac{dQ}{dt} = I_{Q, tot} \\
 \text{Meccanica (traslazioni, 1 dim.)} & \frac{dp_x}{dt} = F_{x, tot} \\
 \text{Meccanica (rotazioni, con asse } a \text{ fisso)} & \frac{dL_a}{dt} = M_{a, tot} \\
 \text{Termologia} & \frac{dS}{dt} = I_{S, tot} + \pi_S \quad (\pi_S > 0) \\
 \text{Chimica} & \frac{dn}{dt} = I_{n, tot} + \pi_n
 \end{array}$$

Tabella 2.2: L'equazione di bilancio per le varie grandezze estensive che caratterizzano i diversi ambiti disciplinari mette in luce analogie e differenze tra i vari casi. Ad esempio la presenza o meno del termine di produzione/distruzione ci dice immediatamente in quali ambiti le grandezze estensive introdotte sono conservate.

con la costruzione del modello di riferimento, può essere importante sottolineare un aspetto didattico. Per consolidare il significato di entrambe le formulazioni dell'equazione di bilancio è utile far lavorare gli studenti sulle rappresentazioni grafiche delle varie grandezze in funzione del tempo: in particolare si tratta di far cogliere i vari aspetti coinvolti a livello geometrico, come illustrato a titolo di esempio qui di seguito in relazione al caso dell'idraulica. La figura 2.9 presenta una sintesi del passaggio dal grafico del volume contenuto in funzione del tempo a quello del tasso di variazione istantaneo e, via equazione di bilancio, a quello dell'intensità degli scambi: la pendenza in un dato punto della curva, ossia ad un dato istante, fornisce il valore numerico dell'intensità totale degli scambi tra sistema e ambiente circostante a quell'istante. E questo indipendentemente dal fatto che si abbia a che fare con andamenti lineari o meno. La figura 2.10 illustra invece il passaggio inverso, ossia permette di determinare, in un dato intervallo di tempo, la variazione del volume dell'acqua contenuta nel recipiente sulla

³⁴Si potrebbe pensare di ricavare queste equazioni di bilancio dalle equazioni di continuità che possono essere scritte in una formulazione locale nell'ambito delle rispettive formalizzazioni teoriche. A questo proposito occorre osservare che vi è una differenza nella scelta del segno per i termini di trasporto tra la notazione usualmente utilizzata nell'equazione di continuità locale, dove il flusso risulta positivo in uscita a causa dell'orientamento scelto per la normale alla superficie, e la scelta qui effettuata di considerare positivi i contributi in entrata.

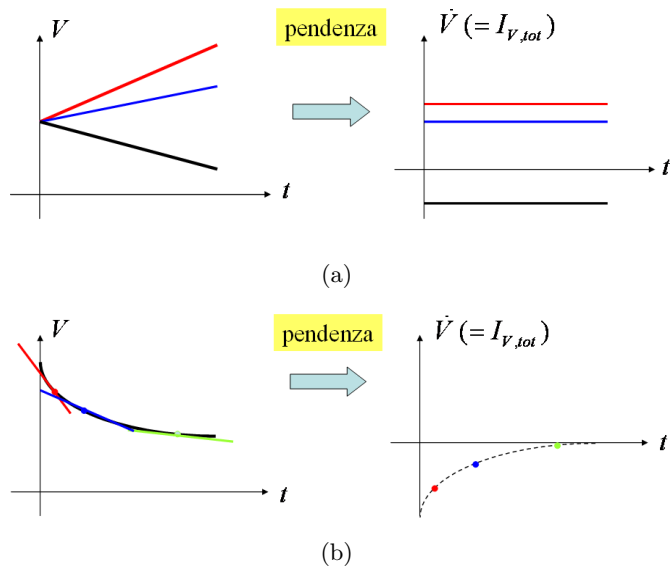


Figura 2.9: Dal grafico del volume contenuto all'intensità degli scambi: a) per tutte e tre le situazioni il volume varia linearmente in funzione del tempo; b) il volume varia con una legge oraria non lineare. In tutte le situazioni la pendenza della tangente visualizza istante per istante il tasso istantaneo di variazione; grazie all'equazione di bilancio, essa ci dà anche l'intensità (totale) degli scambi.

base del grafico dell'intensità totale in funzione del tempo. Per gli studenti non è immediato districarsi con queste rappresentazioni grafiche e acquisire le competenze loro richieste: tuttavia, dato che si tratta di competenze che potranno essere richiamate molte volte all'interno del curriculum, si tratta qui di porre (almeno) le basi in vista di un consolidamento progressivo. L'esperienza diretta d'insegnamento mostra inoltre che l'introduzione di questi aspetti formali è coronata da un buon successo soprattutto quando l'allievo riesce a realizzare il collegamento con il modello verbale sviluppato per la descrizione dei processi osservati; da questo punto di vista il fatto che la matematizzazione esplicita venga proposta unicamente nelle situazioni con i tassi di variazione costanti non sembra giocare un ruolo determinante³⁵.

2.4 Il modello spinta - corrente - resistenza

Come abbiamo visto nella sezione precedente, l'equazione di bilancio consente di collegare, per un dato processo, le variazioni all'interno del sistema con gli scambi con l'ambiente circostante (e se del caso con le quantità

³⁵Ad esempio, partendo da un grafico per l'intensità in funzione del tempo per la corrente d'acqua, non si riscontrano differenze significative nella capacità di individuare nell'area racchiusa la quantità di acqua fuoriuscita da un vaso a dipendenza che lo svuotamento avvenga con un'intensità mantenuta costante nel tempo oppure secondo il tipico andamento "esponenziale" facilmente osservabile sperimentalmente. Ovviamente solo nel primo caso allo studente può essere richiesta anche la competenza del calcolo esplicito.

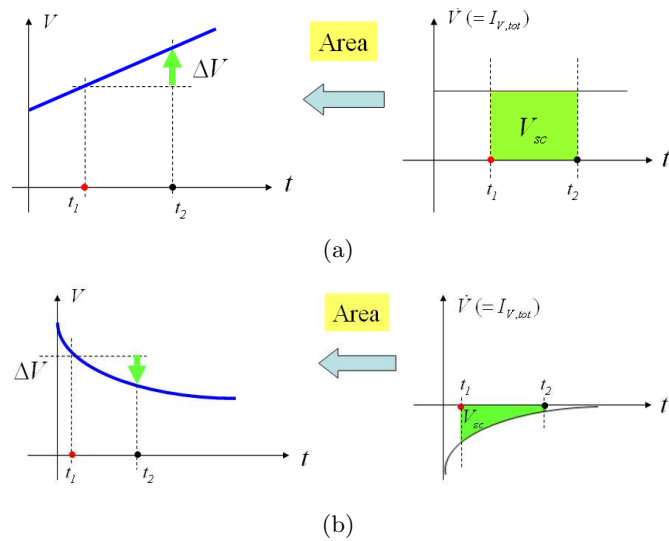


Figura 2.10: Dal grafico delle intensità degli scambi alle variazioni del volume contenuto: a) quando il tasso di variazione del volume è costante, la variazione durante un dato intervallo di tempo Δt è visualizzata dall'area del rettangolo; b) il tasso di variazione del volume non è costante: anche in questo caso tuttavia, l'area racchiusa dà il valore della variazione del volume d'acqua contenuto nel recipiente.

prodotte/distrutte all'interno del sistema). Per poter dar conto dell'evoluzione temporale effettivamente osservata mancano (almeno) due ulteriori strumenti: da una parte occorre saper individuare e descrivere quantitativamente gli scambi tra sistema e ambiente circostante (*legge di tipo conduttivo*); dall'altra occorre saper collegare la variazione del "contenuto" del sistema con la variazione di altre sue proprietà (*legge di tipo capacitivo*). In questo modo sarà possibile prevedere istante per istante come la variazione all'interno del sistema, dovuta a scambi con l'ambiente circostante, modifichi l'intensità di questi stessi scambi: vale senz'altro la pena di osservare come già questa semplice modellizzazione verbale permetta di rendere esplicita l'importante struttura di retroazione, che caratterizza molti processi.

Per illustrare questi aspetti utilizzeremo tre esempi tratti dall'ambito idraulico: il primo è costituito dal semplice *riempimento* di un vaso, il secondo permette di indagare le condizioni che consentono l'instaurarsi di un *regime stazionario* in un recipiente provvisto di un'entrata e di un'uscita, mentre con il terzo considereremo il processo che porta all'*equilibrio* tra due vasi comunicanti.

Nel caso idraulico, essendo il volume d'acqua una grandezza conservata, l'equazione di bilancio prende una forma particolarmente semplice e permette di collegare direttamente le variazioni del contenuto del recipiente con le quantità scambiate con l'ambiente circostante. Nella sua forma "integrata" (relativa cioè ad intervallo di tempo finito Δt) essa è data dalla

relazione:

$$\Delta V = V_{sc} \quad (2.5a)$$

dove ΔV indica la *variazione* del contenuto del recipiente, mentre V_{sc} esprime la *quantità totale scambiata* con l'ambiente circostante. Nella sua forma "istantanea" la relazione prende invece la seguente forma:

$$\frac{dV}{dt} = I_{V,tot} \quad \text{oppure} \quad \dot{V} = I_{V,tot} \quad (2.5b)$$

dove per il *tasso istantaneo di variazione* sono impiegate equivalentemente le due notazioni già discusse in precedenza, mentre $I_{V,tot}$ rappresenta l'*intensità totale* degli scambi fra il recipiente e l'ambiente circostante all'istante considerato. Come già sottolineato in precedenza, dato che l'equazione di bilancio ha *validità generale*, queste relazioni valgono per qualsiasi tipo di processo idraulico considerato e indipendentemente dalle caratteristiche dei "recipienti" scelti.

2.4.1 Esempio 1: riempimento di un vaso

Con questo primo esempio, apparentemente molto banale, si intendono introdurre gli strumenti che consentono di seguire passo passo il processo, senza limitarsi alle considerazioni globali che mettono unicamente in relazione lo stato iniziale e quello finale. A questo scopo, consideriamo un recipiente di forma cilindrica, inizialmente vuoto (figura 2.11a). Ad un certo momento, si inizia ad introdurre acqua nel vaso: a poco a poco il *volume dell'acqua* contenuta aumenta, così come il livello raggiunto dall'acqua e con esso il valore della *pressione* (idrostatica) p sul fondo del recipiente. La legge di Stevino e la relazione geometrica tra volume V e sezione A che caratterizza il cilindro ci permettono di esplicitare il legame tra volume contenuto V e pressione p :

$$p_{idr}(V) = \rho g_T h(V) = \frac{\rho g_T}{A} V = \frac{1}{C} V \quad (2.6)$$

dove la grandezza C introdotta nell'ultima uguaglianza rappresenta la *capacità idraulica* del recipiente ed esprime, nel caso in esame, il rapporto tra la variazione del volume dell'acqua introdotta e la variazione della pressione sul fondo del recipiente, ossia, in termini più generali, il rapporto tra la variazione della grandezza estensiva e la conseguente variazione di quella intensiva.

La rappresentazione grafica della relazione $p_{idr}(V)$ è proposta nella 2.11b): nel caso del recipiente cilindrico abbiamo un andamento lineare, e la pendenza è data dall'inverso della capacità idraulica. Un punto di questa curva, che indicheremo nel seguito con il termine *curva caratteristica capacitiva*, corrisponde univocamente ad un ben determinato stato idraulico del recipiente; nella sua totalità, la curva caratteristica può essere pertanto interpretata come l'insieme di tutti gli stati idraulici accessibili al recipiente considerato³⁶.

³⁶La figura 2.11b è tratta da un'animazione (realizzata con *Geogebra*) che permette

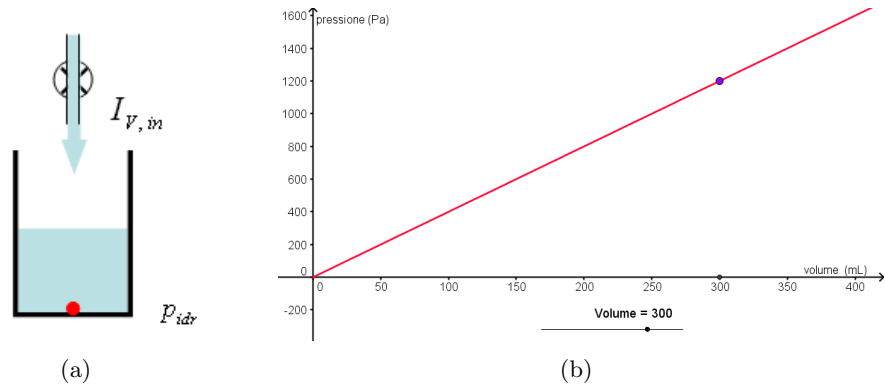


Figura 2.11: Riempimento del vaso: a) man mano che viene introdotta acqua la pressione sul fondo del recipiente aumenta. b) la “curva caratteristica” permette di visualizzare la relazione tra il volume d’acqua contenuto e la pressione idrostatica sul fondo del recipiente. La curva caratteristica rappresenta l’insieme degli stati idraulici accessibili al sistema considerato.

Vale la pena di osservare come la curva caratteristica evidenzia le proprietà geometriche del recipiente: in ogni punto infatti la pendenza indica l’inverso del valore della sua capacità e, grazie alla relazione costitutiva (2.6) sopra indicata, essa ci dà quindi informazioni sulla sezione del recipiente. In particolare, una curva caratteristica lineare contraddistingue quindi recipienti cilindrici. Nel caso generale in cui la forma del recipiente non è cilindrica, la sezione A , e quindi anche la capacità C , risultano essere una funzione del volume dell’acqua contenuta nel recipiente: $C = C(V)$. La curva caratteristica allora *non* avrà più un andamento lineare.

Può anche essere interessante osservare come, considerando su di un medesimo grafico le curve caratteristiche di recipienti diversi, sia possibile evidenziare il concetto di capacità: un medesimo apporto di acqua in recipienti diversi può infatti portare a variazioni di pressione diverse.

Per quanto riguarda l’andamento nel tempo del processo di riempimento del vaso cilindrico considerato in questo esempio, tutto dipende da come viene scelta l’intensità in entrata nel recipiente. Il caso più semplice ovviamente è quello in cui essa viene mantenuta costante; supponendo che il processo abbia inizio all’istante $t = 0$ s, il volume dell’acqua scambiata crescerà linearmente nel tempo e sarà dato dalla seguente relazione:

$$V_{sc}(t) = I_{V, in} \Delta t = I_{V, in} t \quad (2.7)$$

Allora avremo semplicemente un aumento lineare nel tempo sia per il volume d’acqua contenuta (vedi equazione di bilancio) che per la pressione idrostatica sul fondo (caratteristiche geometriche e legge di Stevino). In

di visualizzare come varia la pressione sul fondo del recipiente al variare del volume dell’acqua contenuta: in pratica quest’ultimo viene fatto variare manualmente attraverso un apposito cursore, e il punto che indica lo stato idraulico si sposta opportunamente lungo la curva caratteristica.

questo modo, partendo da questo semplice esempio, è possibile introdurre la relazione tra il tasso istantaneo di variazione di queste due grandezze:

$$\dot{V} = C \dot{p}$$

dove nel caso in esame la capacità C è una costante. Nel caso generale di recipienti di forma qualsiasi, questa relazione (*legge di tipo capacitivo*) resta valida³⁷, purché il valore per C (che in questa situazione dipende dal volume contenuto) venga costantemente aggiornato. Più che a livello algebrico, risulta utile applicare i concetti di tasso istantaneo di variazione rispettivamente del volume e della pressione per interpretare verbalmente i grafici delle varie curve caratteristiche.

2.4.2 Esempio 2: regime stazionario

Questo secondo esempio vuole consolidare le considerazioni sopra esposte, estendendole in particolare alle *leggi di tipo conduttivo*. A questo scopo consideriamo un recipiente cilindrico provvisto di un tubo di uscita sistemato nelle immediate vicinanze del fondo. Come nel caso precedente, una pompa provvede ad inserire dall'alto acqua con una intensità $I_{V, in}$ costante; sperimentalmente si osserva che l'intensità dell'acqua in uscita $I_{V, out}$ inizialmente è nulla (il vaso è vuoto) e tende ad aumentare man mano che il livello dell'acqua nel recipiente si alza. Ciò è del tutto ragionevole e prevedibile, in quanto all'aumentare del livello raggiunto aumenta non solo il valore della pressione idrostatica sul fondo del recipiente, ma soprattutto aumenta la differenza di pressione Δp_{tubo} ai capi del tubo d'uscita. Sperimentalmente si può inoltre osservare che l'intensità in uscita dipende anche dalle caratteristiche conduttive del tubicino, che possiamo riassumere nella grandezza fenomenologica *resistenza idraulica*. In generale il valore della resistenza idraulica di un dato collegamento non è una costante, ma dipende, oltre che dalle caratteristiche geometriche del condotto e dei fori all'entrata e all'uscita dei vasi, anche dall'intensità della corrente che lo attraversa. Solo in casi particolari è possibile esprimere la resistenza idraulica sulla base di una legge costitutiva, come ad esempio nel caso del flusso laminare di un fluido viscoso grazie alla legge di Hagen-Poiseuille. In questo caso, l'intensità della corrente risulta dipendere linearmente dalla differenza di pressione ai capi del tubo, ed è possibile quindi introdurre esplicitamente una grandezza R_{idr} definita proprio come rapporto tra la differenza di pressione Δp ai capi del conduttore e l'intensità I_V della corrente che lo percorre:

$$R_{idr} = \frac{\Delta p}{I_V} \quad \text{oppure} \quad \Delta p = R_{idr} I_V \quad (2.8)$$

La relazione (2.8) ci permette di prevedere qualitativamente che cosa succederà all'apertura del rubinetto d'entrata: inizialmente l'intensità della

³⁷Questa relazione costituisce infatti una forma parametrica della usuale *definizione* differenziale per le grandezze capacitive. Una sua introduzione in questi esempi idraulici si giustifica proprio in vista del suo utilizzo ad esempio in ambito elettrico, termico o chimico.

corrente in uscita è nulla (vaso vuoto), di modo che l'acqua inizia ad accumularsi nel vaso. Man mano che il livello si alza, l'intensità della corrente in uscita aumenta: l'aumento del volume d'acqua contenuto nel vaso viene rallentato. Ci aspettiamo quindi che col tempo venga raggiunto il *regime stazionario*, una situazione in cui entrate ed uscite si bilanciano esattamente istante per istante, di modo che il tasso istantaneo di variazione del volume contenuto nel recipiente risulterà nullo. Sperimentalmente si osserva inoltre facilmente che il livello raggiunto dall'acqua in questo caso dipende sia dall'intensità della corrente in entrata che dalla resistenza in uscita.

Per poter introdurre gli aspetti quantitativi, occorre ancora determinare con attenzione il valore della differenza di pressione ai capi del tubo d'uscita. Il suo valore infatti *non* coincide esattamente con il valore della pressione idrostatica sul fondo del recipiente, ma in generale andrebbe corretto tenendo conto ad esempio dell'effetto Bernoulli all'imboccatura del vaso e, nei casi in cui l'intensità non è costante, dell'inerzia meccanica del fluido così come della dipendenza della resistenza idraulica dalla velocità della corrente³⁸. Ma per l'obiettivo introduttivo assegnato a questo ambito, può essere sufficiente il modello semplificato in cui in prima approssimazione per il valore della differenza di pressione ai capi del tubo in uscita viene preso il valore della pressione idrostatica sul fondo del recipiente³⁹: l'esigenza di un affinamento nascerà al momento in cui si procederà eventualmente ad un confronto con i dati sperimentali misurati.

La situazione può essere realizzata sperimentalmente con un vaso cilindrico (figura 2.12) in cui l'acqua viene introdotta dall'alto con una pompa, mentre l'uscita avviene attraverso un tubicino inserito nel foro praticato alla base del vaso.

Qui sotto sono riassunte le relazioni che determinano il comportamento del *sistema* considerato (rettangolo rosso nella figura 2.12a): la *legge di bilancio* per il volume d'acqua, la *legge conduttiva* che regola l'intensità della corrente in uscita in funzione della differenza di pressione ai capi del tubicino e la *relazione capacitiva* che permette di prevedere il valore della pressione sul fondo del recipiente per un dato valore del volume contenuto. È qui opportuno sottolineare l'importanza di esplicitare *sempre* chiaramente il sistema fisico per il quale si applicano le varie leggi di bilancio.

$$\begin{aligned}\dot{V} &= I_{V, tot} = I_{V, in} - |I_{V, out}| \\ I_{V, in} &= cost \\ I_{V, out} &= -\frac{|\Delta p_{tubo}|}{R_{idr}} = -\frac{\rho g_T h}{R_{idr}} \\ |\Delta p_{tubo}| &= p_{idr}(V) = \rho g_T h(V) = \frac{\rho g_T}{A} V\end{aligned}$$

³⁸Dato che si tratta della *differenza* di pressione ai capi del tubo d'uscita, la pressione atmosferica non gioca invece nessun ruolo.

³⁹Sperimentalmente si può migliorare il grado di approssimazione limitando il più possibile la velocità del flusso d'acqua e impiegando fluidi caratterizzati da una viscosità più elevata di quella dell'acqua (in modo da restare all'interno del regime laminare), come ad esempio olio di colza o glicerina.

La figura 2.12c) presenta l'andamento del volume d'acqua all'interno del vaso in funzione del tempo. Ovviamente gli studenti potranno molte domande: come varia l'andamento del volume racchiuso al variare dell'intensità della corrente in entrata? Oppure della resistenza idraulica in uscita? Oppure ancora al variare del volume iniziale? Le relazioni di base del modello presentato in precedenza consentono di fare previsioni a livello qualitativo per le varie situazioni prospettate. Esse possono essere efficacemente supportate dai risultati quantitativi, presentati in forma grafica, ottenuti ad esempio attraverso l'utilizzo di applicativi che consentono una modellizzazione dinamica⁴⁰. Alcuni esempi sono riportati nella figura 2.13.

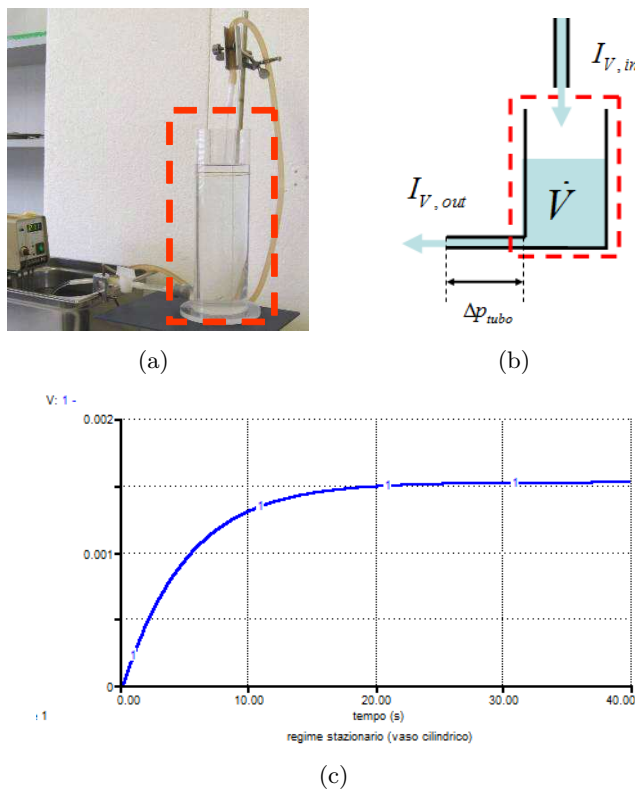
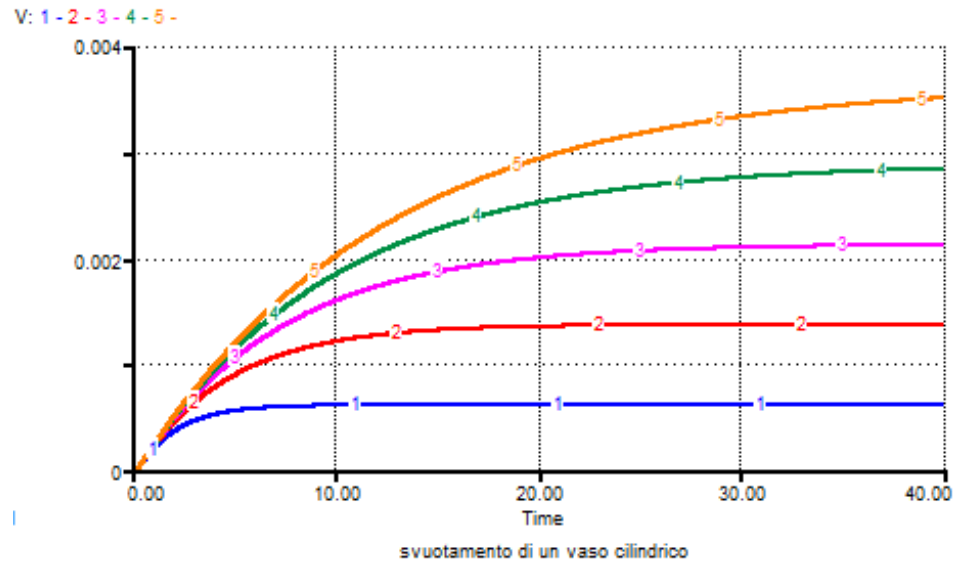
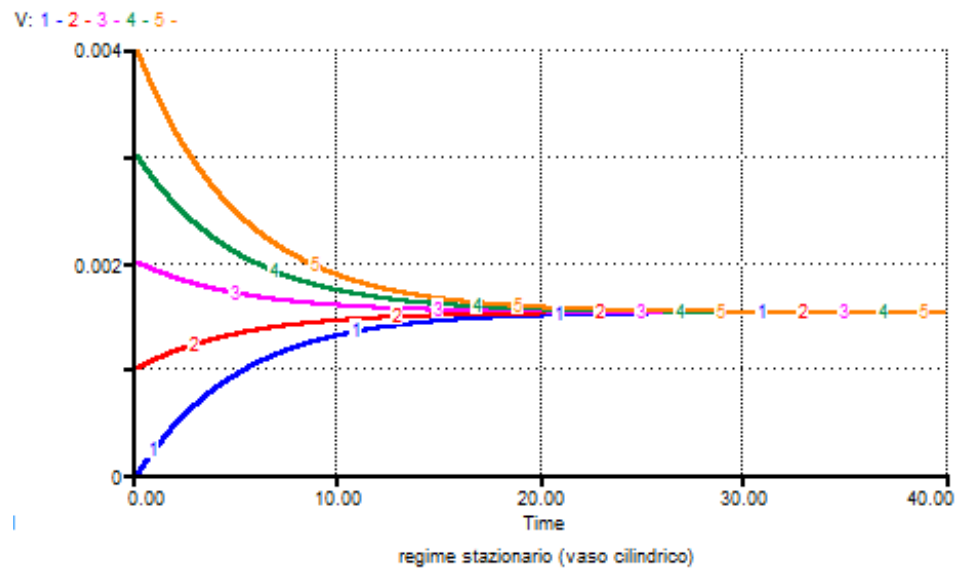


Figura 2.12: Regime stazionario: a) situazione sperimentale: il recipiente è inizialmente vuoto. Con una pompa, a partire da un certo istante, viene introdotta acqua con un'intensità costante. Dal foro praticato alla base del recipiente inizia a fuoriuscire acqua con intensità sempre crescente; b) schema di principio; c) andamento tipico osservato per il volume contenuto nel vaso: quando l'intensità dell'acqua in entrata e di quella in uscita hanno il medesimo valore il sistema ha raggiunto il regime stazionario.

⁴⁰I grafici delle figure 2.12 e 2.13 sono stati ottenuti con l'applicativo Stella (www.iseesystems.com). Ulteriori esempi per l'utilizzo della modellizzazione dinamica nell'ambito della descrizione dei fenomeni naturali, con particolare attenzione agli aspetti legati alle analogie, possono essere trovati nel contributo *La fisica del vaso: analogie, esperienze e modellizzazione* [25].



(a)



(b)

Figura 2.13: Regime stazionario: a) previsioni del modello per alcuni valori della resistenza idraulica totale R_{idr} del condotto da cui fuoriesce l'acqua (da $0,20 \cdot 10^7 \text{ N s m}^{-5}$ a $1,20 \cdot 10^7 \text{ N s m}^{-5}$); b) previsioni del modello per scelte diverse del volume iniziale V_0 (da 0 a $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$, con $R_{idr} = 0,50 \cdot 10^7 \text{ N s m}^{-5}$).

2.4.3 Esempio 3: raggiungimento dell'equilibrio

Come terzo esempio vogliamo riconsiderare il caso del raggiungimento dell'equilibrio idraulico tra due vasi cilindrici comunicanti tra loro attraverso un collegamento orizzontale posto alle loro basi. L'obiettivo è di esplicitare e verificare le relazioni quantitative che permettono di caratterizzare il processo che porta alla situazione finale di equilibrio. Per prima cosa rappresentiamo graficamente la situazione nel piano $p - V$, allo scopo di poter osservare come gli stati via via associati ai due vasi si “muovono” ciascuno lungo la propria curva caratteristica, determinate univocamente dalle rispettive capacità idrauliche, ossia dal valore delle sezioni dei due recipienti.

Nella situazione sperimentale cui si fa riferimento, $A_1 = 1,48 \text{ dm}^2$ e $A_2 = 4,98 \text{ dm}^2$, di modo che le capacità dei due vasi valgono rispettivamente $C_1 = 1,51 \cdot 10^{-6} \text{ m}^5 \text{ N}^{-1}$ e $C_2 = 5,08 \cdot 10^{-6} \text{ m}^5 \text{ N}^{-1}$. La situazione iniziale è scelta in modo che il vaso 1 contenga $3,89 \text{ dm}^3$ di acqua, mentre il vaso 2 sia vuoto. Le pressioni iniziali possono essere facilmente calcolate e confrontate con la situazione sperimentale già presentata nella figura 2.2. Utilizzando *Geogebra*, e vincolando opportunamente i punti che raffigurano gli stati idraulici dei due vasi, è possibile ottenere un'animazione che permette di seguire i cambiamenti man mano che l'acqua viene trasferita da un recipiente all'altro. Anche in questo caso il processo può essere “condotto” a mano dall'utilizzatore, che dovrà quindi arrestarsi quando la differenza di pressione si sarà a poco a poco annullata, ossia quando il livello dell'acqua nei due recipienti sarà il medesimo. La figura 2.14 è tratta da una tale animazione e mette in evidenza il fatto che la quantità di acqua ceduta da un vaso corrisponde esattamente alla quantità ricevuta dall'altro: si tratta qui di una conseguenza della conservazione della grandezza volume d'acqua.

Ovviamente risulta interessante poter prevedere anche quantitativamente per via algebrica i valori delle varie grandezze nella situazione di equilibrio: quale sarà la pressione p^* che la caratterizza? In quella situazione, come si sarà ripartito il volume totale d'acqua? A queste domande è facile dare una risposta utilizzando le relazioni capacitive che “definiscono” il comportamento dinamico dei due vasi, unitamente alle relazioni generali che già abbiamo a disposizione:

$$\begin{aligned} \Delta V_1 + \Delta V_2 &= 0 && \text{conservazione del volume d'acqua} \\ p_{1, \text{fin}} = p_{2, \text{fin}} &= p^* && \text{condizione di equilibrio} \end{aligned} \quad (2.9)$$

Con semplici passaggi algebrici otteniamo infatti:

$$\begin{aligned} \Delta V_1 + \Delta V_2 &= 0 \\ (C_1 p^* - C_1 p_{1, \text{in}}) + (C_2 p^* - C_2 p_{2, \text{in}}) &= 0 \\ p^* &= \frac{C_1 p_{1, \text{in}} + C_2 p_{2, \text{in}}}{C_1 + C_2} = \frac{C_1}{C_1 + C_2} p_{1, \text{in}} = \frac{A_1}{A_1 + A_2} p_{1, \text{in}} \end{aligned}$$

Dal punto di vista quantitativo, per la pressione finale si ottiene quindi:

$$p^* = \frac{A_1}{A_1 + A_2} p_{1, \text{in}} = \frac{1,48 \text{ dm}^2}{(1,48 + 4,98) \text{ dm}^2} 2,26 \text{ kPa} = 0,59 \text{ kPa}$$

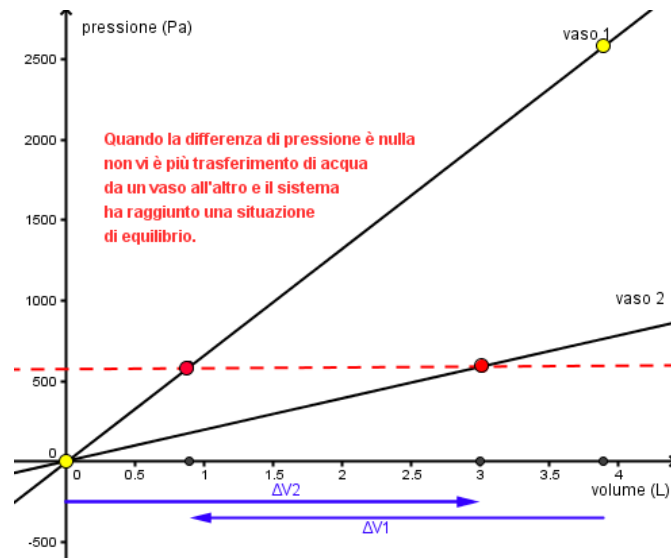


Figura 2.14: Vasi comunicanti e raggiungimento dell'equilibrio: partendo dai rispettivi stati iniziali (in giallo), il trasferimento di acqua da un recipiente all'altro fa diminuire la differenza di pressione. A poco a poco viene così raggiunta la situazione di equilibrio.

un valore in buon accordo con quanto è possibile ricavare dal grafico per la pressione riportato nella figura⁴¹ 2.2. Per quanto concerne la ripartizione del volume d'acqua nei due vasi, la condizione di equilibrio dà immediatamente la risposta cercata:

$$p_{1, fin} = p_{2, fin}$$

$$\frac{V_{1, fin}}{C_1} = \frac{V_{2, fin}}{C_2} \quad \text{ossia} \quad \frac{V_{1, fin}}{V_{2, fin}} = \frac{C_1}{C_2} = \frac{A_1}{A_2}$$

Come per l'esempio precedente, una descrizione completa dell'andamento nel tempo delle varie grandezze può essere ottenuta con la modellizzazione dinamica. A questo scopo, in aggiunta alle relazioni sopra indicate, è necessario modellizzare esplicitamente anche le proprietà conduttive del collegamento, in particolare la resistenza idraulica del condotto. In questo modo si può verificare che il valore di questo parametro *non* influenza i valori finali della pressione e/o del volume finale, ma influisce unicamente sulla rapidità con cui viene raggiunta la situazione di equilibrio.

Le tre situazioni discusse negli esempi presentati qui sopra non sono tipiche dei fenomeni idraulici: molti processi considerati usualmente in un corso di base sono infatti strettamente correlati. Per quanto riguarda il primo esempio, basta considerare una qualsiasi situazione in cui un dato sistema è soggetto ad un unico scambio (in entrata) con l'ambiente circostante, di modo che la quantità scambiata venga totalmente immagazzinata. In ambito meccanico si può considerare ad esempio la messa in moto

⁴¹Per il vaso inizialmente vuoto la pressione assoluta registrata dalla sonda passa infatti dal valore 99,3 kPa al valore finale di 99,9 kPa, ciò che corrisponde appunto ad una variazione di 0,6 kPa.

di un oggetto per ottenere sperimentalmente in modo molto elementare la *relazione costitutiva* tra quantità di moto e velocità (nella meccanica newtoniana): basta eseguire questa operazione con una forza di valore costante (ossia con un tasso di trasferimento di quantità di moto costante) e misurare l'andamento nel tempo della velocità. Questa situazione permette anche di riconoscere qualche proprietà della “capacità meccanica” dei vari oggetti; in particolare la proporzionalità diretta osservata tra quantità di moto e velocità dà una evidenza sperimentale per l'introduzione della *massa inerziale* quale “costante” che caratterizza le proprietà meccaniche (di traslazione) dell'oggetto considerato⁴². Anche per quanto riguarda le rotazioni, oppure in ambito elettrico, termico e chimico possono essere discusse situazioni analoghe su questa falsariga: nei vari casi è sempre possibile ricavare le rispettive leggi costitutive e introdurre il concetto di capacità.

Per quanto riguarda le situazioni che portano ad un *regime stazionario*, più che caratterizzarle attraverso gli usuali esempi meccanici di oggetti in moto all'interno di un fluido più o meno viscoso (caduta di un paracadute, sferetta in olio, ecc.), vale la pena di utilizzarle per mettere in evidenza la necessità di un apporto esterno, solitamente garantito da una “pompa”. A seconda delle situazioni, nel sistema viene introdotta direttamente la grandezza necessitata per dar luogo al processo desiderato, mentre in altri casi nel sistema entra un'altra grandezza che, attraverso un processo preliminare, consente la produzione di quella necessitata. In questo modo è possibile discutere, almeno qualitativamente, il funzionamento di una lampadina alimentata da una batteria, oppure il funzionamento di un motore a scoppio, oppure ancora la situazione di un essere vivente in rapporto ai processi metabolici.

La terza situazione è essenzialmente caratterizzata dal fatto che il “trasferimento” da un sottosistema ad un altro, dovuto alla presenza di una differenza di potenziale iniziale, porta ad una diminuzione della “spinta”, di modo che a poco a poco il dislivello tende a zero e viene raggiunta una situazione di equilibrio: anche questo processo è intrinsecamente accompagnato da processi dissipativi. Come discusso in precedenza, urti anelastici (in ambito meccanico), scarica di un condensatore su di un secondo condensatore inizialmente scarico attraverso un resistore (ambito elettrico), contatto termico tra oggetti a temperatura diversa (ambito termico), reazioni chimiche che portano all'equilibrio (ambito chimico) costituiscono esempi analoghi nei diversi ambiti.

Alcune di queste situazioni verranno riprese e approfondite nel seguito in relazione agli aspetti energetici: è proprio di questa grandezza infatti che

⁴²Questa situazione è interessante dal punto di vista didattico, in quanto presenta la relazione $p_x = m v_x$ come un risultato sperimentale e *non* come una definizione. Quando si vorrà estendere il modello newtoniano della meccanica (considerando oggetti che si muovono sempre più velocemente, compreso il caso limite dei fotoni), per lo studente non si tratterà di abbandonare una definizione, ma semplicemente di aggiornare la *relazione costitutiva* per quel particolare sistema. Ciò non pone alcun problema concettuale, in quanto è un passaggio del tutto analogo a quello precedentemente discusso da recipienti cilindrici a recipienti con sezione non costante.

dobbiamo occuparci se desideriamo mettere quantitativamente in relazione tra loro i diversi aspetti che accompagnano i vari processi.

2.5 Il ruolo dell'energia

Finora non abbiamo fatto nessun riferimento specifico agli aspetti energetici. La ragione sta nel fatto che abbiamo considerato solo “singoli” processi, anzi, per meglio dire, processi “dimezzati”. In effetti quando una certa quantità di una grandezza estensiva subisce una “caduta” (di potenziale), vi è sempre la possibilità che una determinata quantità di una seconda grandezza estensiva venga “elevata” ad un valore più alto rispetto al suo potenziale iniziale. I dispositivi tecnologici preposti a questo scopo vengono a ragione chiamati “pompe”: così ad esempio abbiamo la pompa per l'acqua oppure la pompa di calore, il generatore a manovella, la cella elettrochimica, ecc. Anche in natura si osserva una straordinaria varietà di modalità per realizzare processi di questo genere: si potrebbe quasi dire che il fatto saliente di un processo consista proprio nella capacità di creare una differenza “utile” a partire da una differenza “a disposizione”. O in altre parole, che un processo ne “tira” un altro. Così ad esempio avviene per il cosiddetto ciclo dell'acqua, oppure nel caso della fotosintesi, della respirazione cellulare o in generale nei processi biochimici che coinvolgono l'idrolisi dell'ATP.

Da questo punto di vista, la domanda interessante diventa quindi: da che cosa sono “regolati” questi trasferimenti? In base a quale principio certi processi possono aver luogo (e proprio con quelle modalità) ed altri invece no? Come sappiamo, la “contabilità” in questo ambito è affidata al concetto di *energia*, che assume quindi il ruolo di *principio regolatore*: in una data situazione, l'energia determina i tassi di trasferimento tra i vari aspetti (meccanici, termici, elettrici, idraulici, chimici, ecc.) coinvolti nel processo considerato. Come vedremo meglio nel seguito, può anche succedere che in un dato processo il trasferimento non possa essere realizzato in maniera “ideale” o risulti addirittura del tutto irrealizzabile: allora, invariabilmente, vi è produzione di entropia e il processo in questione si rivela essere irreversibile. Tali processi vengono chiamati processi dissipativi.

2.5.1 Energia a disposizione: la potenza

Come introdurre quindi l'energia nell'ottica sopra delineata? Un punto centrale è sicuramente quello di mantenere un approccio fenomenologico, costruendo gradatamente il concetto attraverso l'osservazione e la discussione di concrete situazioni sperimentali. Così ad esempio⁴³ si può prendere

⁴³Non vi è nessuna ragione vincolante per questa scelta. Viene qui riportata semplicemente perché nel contesto scolastico concreto, seguendo l'approccio qui presentato, spesso il primo ambito in cui si presenta l'occasione per l'introduzione degli aspetti legati all'energia è proprio quello idraulico. Esperienze analoghe a quella qui indicata saranno presentate e discusse nel seguito anche in relazione ai fenomeni elettrici e meccanici. Una illustrazione dettagliata delle situazioni sperimentali relative al caso *idraulico ed elettrico* è presentata nella comunicazione *Il gioco delle analogie e il ruolo dell'energia* [26].

le mosse da un dispositivo composto da una turbina idraulica, una dinamo e una lampadina ad incandescenza (figura 2.15).



Figura 2.15: Dalla turbina alla lampadina: una turbina idraulica viene impiegata per far funzionare una dinamo che a sua volta alimenta una lampadina ad incandescenza.

Azionando opportunamente i vari dispositivi per le regolazioni dell'intensità del flusso d'acqua I_V , e/o della differenza di pressione Δp tra entrata ed uscita, è immediato mostrare che il modo di brillare della lampadina dipende dalla scelta delle condizioni di impiego della turbina⁴⁴. Ciò permette di stabilire una relazione tra causa ed effetto tra gli aspetti idraulici da una parte e il comportamento della lampadina dall'altra, mentre è del tutto chiaro che i primi coinvolgono direttamente solo la turbina. Nasce quindi l'esigenza di introdurre nella descrizione un "qualcosa" che in qualche modo "fluisca" lungo la catena sperimentale considerata, dalla turbina alla lampadina. Che questo "qualcosa" meriti un suo nome specifico non è certo un problema; che esso sia immediatamente suggerito dagli studenti in modo conforme alle scelte scientifiche accreditate nemmeno. Relativamente più impegnativo risulta invece convincere gli studenti che attraverso la semplice assegnazione di un nome non è ancora stato loro fornito nessuno strumento di pensiero, di modo che l'aggancio con l'aspetto sperimentale risulta essere ancora più decisivo. A tale scopo è utile osservare che in questa situazione sperimentale lo studente non incontra in prima battuta *quantità* di energia, ma piuttosto *intensità* di flussi e in particolare il concetto di *tasso istantaneo* con cui l'energia viene messa a disposizione dal processo. Quest'ultimo viene indicato con il termine di *potenza*, e costituisce l'aggancio sperimentale cercato. L'idea è quella di realizzare un *medesimo effetto* attraverso *modalità differenti*. Sfruttando la possibilità di una regolazione indipendente dell'intensità della corrente d'acqua e della differenza di pressione, si osserva che l'intensità della luce prodotta da quest'ultima può avere un *determinato* valore⁴⁵ per regolazioni *diverse*, ma che in queste situazioni

⁴⁴In realtà la regolazione di questi due aspetti non è del tutto indipendente; tuttavia con un po' di pazienza e all'interno di un opportuno intervallo di impiego, è effettivamente possibile ottenere le coppie di valori desiderati.

⁴⁵In pratica non viene determinata l'intensità della luce emessa, ma il controllo del funzionamento della lampadina viene garantito misurando la differenza di potenziale

il prodotto tra l'intensità della corrente d'acqua e la differenza di pressione assume, nel limite dell'incertezza sperimentale, un medesimo valore⁴⁶. L'idea è quindi di utilizzare questo prodotto come misura per il tasso di trasferimento dell'energia, ossia per la *potenza idraulica* (\mathcal{P}_{idr}). Ponendo uguale a 1 la costante di proporzionalità (vale a dire, in pratica, fissando le unità di misura), per la potenza associata al processo idraulico considerato otteniamo:

$$\mathcal{P}_{idr} = I_V \Delta p \quad (2.10)$$

2.5.2 Un modello per l'energia

Ora siamo in grado perfezionare l'introduzione del concetto di energia attraverso l'esplicitazione delle sue proprietà. L'insieme delle osservazioni che emergono dalla discussione dei vari aspetti sperimentali possono essere infatti codificate in un *modello*, che presenta agli studenti l'energia come una grandezza caratterizzata dalle seguenti proprietà:

- l'energia può essere immagazzinata;
- l'energia può fluire da un sistema ad un altro;
- un flusso di energia è sempre associato al flusso di un'altra grandezza estensiva (che, per questa ragione, viene talvolta indicata con il termine di *portatore di energia*);
- l'energia può essere trasferita da un portatore ad un altro;
- l'energia è soggetta ad una legge di bilancio;
- l'energia è una grandezza conservata.

Attraverso le osservazioni e le precisazioni che verranno sviluppate qui di seguito si vogliono meglio profilare il significato e le ragioni delle scelte che stanno a monte del modello presentato, e questo da un duplice punto di vista: da quello prettamente disciplinare, con alcune osservazioni indirizzate al docente, e da quello pedagogico, in relazione all'apprendimento dello studente.

- Il primo aspetto da chiarire è che il *modello* dell'energia sopra proposto trae la sua legittimazione dall'insieme delle osservazioni sperimentali (quantitative) raccolte da molti scienziati durante secoli. Al

elettrico ai suoi capi.

⁴⁶Come può essere discusso in un secondo tempo anche con gli studenti, in realtà questa affermazione presuppone che l'efficienza della turbina non dipenda dalle condizioni di impiego. Ciò in generale non è sicuramente valido, per cui occorre limitare l'intervallo di variazione della pressione. Da questo punto di vista, l'esperienza analoga che può essere eseguita per la potenza elettrica risulta molto più semplice: ad esempio si può indagare il tasso istantaneo di aumento della temperatura di una data quantità di acqua, riscaldata con resistori di valore diverso. Il confronto tra situazioni che sono caratterizzate dal medesimo tasso istantaneo di aumento della temperatura permette di concludere che la potenza elettrica dipende dal prodotto tra l'intensità della corrente elettrica e la differenza di potenziale elettrico ai capi del resistore.

di là del fatto che questa circostanza permette di sottolineare come la scienza sia un'impresa collettiva e condivisa, è quindi importante prevedere nello sviluppo della trattazione degli aspetti energetici anche un'abbondante serie di situazioni sperimentali, sia qualitative che quantitative.

- Il modello per l'*energia* sopra indicato ripropone nella sua struttura quello incontrato in precedenza nell'ambito dell'idraulica per la grandezza *volume d'acqua*. Come vedremo quando ci occuperemo della formalizzazione (equazione di bilancio), ovviamente questo stesso fatto si ripete anche a livello formale. Ciò è di per sé un grande vantaggio operativo per gli studenti, anche se nasconde un pericolo che non deve essere sottovalutato. Infatti, anche se nell'utilizzo del *modello idraulico* il docente ha consciamente separato il livello iniziale fenomenologico di verbalizzazione (nel recipiente è contenuta dell'acqua; aggiungiamo acqua nel recipiente, ecc.) con quello più specifico della formalizzazione (il volume d'acqua, la variazione del volume d'acqua, ecc.), lo studente medio non ha ancora colto appieno il senso di questa distinzione. Il rischio che per lui i due campi semantici siano equivalenti è grande: la conquista della capacità di distinguere chiaramente tra gli elementi del mondo reale e quelli della descrizione astratta costa fatica!
- A questo scopo, l'esperienza di insegnamento mostra che con gli studenti, in relazione al concetto di energia, è auspicabile proporre in modo esplicito una riflessione in relazione al *significato di modello* all'interno di una teoria scientifica. In particolare è utile indicare che con modello si intende un insieme di concetti e di relazioni di cui conosciamo bene il funzionamento in un determinato ambito e che ipotizziamo di poter impiegare nella descrizione di un ambito che ci è al momento ancora sconosciuto⁴⁷. Così si può forse far capire come mai l'analogia della descrizione formale induce e giustifica lo slittamento semantico di un insieme di vocaboli ed espressioni da un ambito all'altro: in quello di "origine" essi possono anche avere un significato letterale, mentre in quello d'"arrivo" l'uso deve essere inteso unicamente come metaforico. Noi parleremo quindi dell'energia "come se" si trattasse di "qualcosa" che . . . può essere immagazzinata, può fluire, può essere caricata, ecc. mutuando questo vocabolario dall'ambito del *modello di sostanza*, ma ovviamente guardandoci bene dall'attribuire all'energia stessa un carattere di sostanza.
- Nel caso dell'energia occorre infatti sottolineare che essa, in quanto grandezza fisica, è "solo" una variabile matematica presente all'inter-

⁴⁷Vale naturalmente anche la pena di far notare agli studenti che un determinato modello, quindi, non è in sé giusto o sbagliato, ma piuttosto adeguato o non adeguato, e che in ogni caso, qualsiasi modello avrà sempre dei limiti di validità.

no di una teoria⁴⁸. In particolare il termine energia *non* può quindi indicare qualcosa che appartiene al mondo reale, come invece è il caso per i termini “albero”, “cane”, “luce” ecc., ciascuno dei quali indica un particolare sistema fisico. Ossia, detto con parole che colgono immediatamente l’attenzione degli studenti, l’energia non “esiste”. Ma allora, che cosa si intende ad esempio con l’espressione “l’energia può essere immagazzinata”? È questo il momento per chiarire agli studenti con un esempio concreto le varie tappe dello slittamento semantico di cui sopra. Consideriamo un qualsiasi sistema fisico, per semplicità in uno stato di equilibrio; tutto ciò che è possibile fare è associare un valore numerico alla grandezza fisica energia che caratterizza lo stato in cui si trova il sistema. Riferendoci a questo valore, spesso si dice un po’ sbrigativamente che il sistema “ha” quell’energia. Il passo allora è breve verso modi di dire come “l’energia del sistema è . . .”, oppure “il sistema possiede l’energia di . . .” o ancora “l’energia immagazzinata vale . . .”.

- Prima di passare agli aspetti quantitativi, vale la pena di mettere in evidenza la sottolineatura didattica che contraddistingue il modello di riferimento qui proposto rispetto alla trattazione tradizionale e che in seguito faciliterà grandemente l’utilizzo delle analogie. Dato che un flusso di energia risulta *sempre* essere accompagnato dal flusso di (almeno) un’altra grandezza estensiva, nel modello, in ragione del ruolo svolto, quest’ultima viene denotata con il termine di *portatore di energia*. Nel seguito del capitolo questo aspetto verrà sviluppato dal punto di vista delle implicazioni didattiche; qui si vogliono brevemente richiamare le ragioni che hanno spinto il gruppo di ricerca didattica di Karlsruhe a privilegiare questa scelta.

Tradizionalmente si parla di *forme di scambio* e di *forme di immagazzinamento*. Per quanto riguarda le prime, è noto che attraverso la cosiddetta *forma fondamentale dell’energia secondo Gibbs* è possibile esprimere la variazione di energia di un dato sistema come somma di prodotti tra le variazioni delle grandezze estensive dX_i che caratterizzano il sistema e i valori delle corrispondenti grandezze intensive coniugate φ_i all’interno del sistema:

$$dE_{sist} = \sum_i \varphi_i dX_i \quad (2.11a)$$

A seconda del sistema considerato, la relazione assumerà quindi espressioni diverse, mantenendo tuttavia la tipica struttura riportata sopra. Consideriamo ad esempio una quantità di gas racchiusa in un cilindro poroso (in modo da consentire lo scambio di *quantità* chimica con l’esterno), dotato di pistone mobile (in modo da consentire variazioni del *volume*) e termicamente conduttore (in modo da poter scambiare

⁴⁸Per un approfondimento si veda F. Herrmann *La cosa e la misura* [27]. Interessante da questo punto di vista anche l’articolo di R. Duit *Should Energy be illustrated as something quasi-material?* [28].

entropia con l'ambiente circostante); allora per il sistema così definito avremo:

$$dE_{sist} = T dS - p dV + \mu dn \quad (2.11b)$$

Ispirati da questa relazione di carattere generale, G. Falk ed il suo gruppo di ricerca didattica, riferendosi originariamente a fenomeni conduttivi, hanno proposto una relazione “parallela” per l'*intensità totale* degli scambi di energia⁴⁹; in questo particolare caso, infatti, quest'ultima può sempre essere espressa come la somma di diversi contributi, ciascuno dei quali risulta essere il prodotto tra l'intensità del flusso di una grandezza estensiva e il valore del potenziale (ossia della corrispondente grandezza intensiva coniugata) al quale avviene il trasporto⁵⁰:

$$I_{E\ tot} = \sum_i \varphi_i I_{X_i} \quad (2.12a)$$

Ad esempio, nel caso in cui il sistema è costituito da un resistore che funziona a regime stazionario, l'intensità totale degli scambi di energia (che in questo caso dovrà essere nulla) può essere scritta come:

$$I_{E\ tot} = \varphi_{in} I_Q - \varphi_{out} I_Q + T I_S = (\varphi_{in} - \varphi_{out}) I_Q + T I_S \quad (2.12b)$$

Oppure nel caso in cui il sistema è un oggetto che scivola con attrito lungo una superficie piana avremo:

$$I_{E\ tot} = \vec{v} \cdot \vec{F} + T I_S \quad (2.12c)$$

La struttura di queste relazioni suggerisce l'interpretazione anticipata sopra per le grandezze estensive, attraverso la quale viene sottolineato il loro ruolo di *portatore di energia*. Nella sua essenza, questa interpretazione si è rivelata essere corretta in generale, ossia anche in presenza di fenomeni di trasporto di tipo convettivo e/o radiativo⁵¹: l'esperienza mostra infatti che ad un flusso di energia è *sempre* associato il flusso di (almeno) un'altra grandezza estensiva. Occorre sottolineare che nella sua forma generalizzata questa interpretazione costituisce un elemento di innovazione e *non* può essere ricavata in modo generale dalla relazione 2.11a. È tuttavia interessante osservare che, almeno nell'ambito di validità del paradigma della fisica

⁴⁹Per una presentazione più circostanziata si veda l'articolo di G. Falk, F. Herrmann e B. Schmid, *Diverse forme di energia o portatori di energia?* [29]. Può risultare interessante anche la lettura delle argomentazioni critiche presentate da P. Guidoni in occasione dell'uscita della traduzione italiana di questo articolo nel suo contributo di risposta *Forme d'energia: perché no?* [30].

⁵⁰È importante ricordare che la forma fondamentale di Gibbs collega tra loro le variazioni che avvengono all'*interno* del sistema scelto, ossia di una regione dello spazio ben definita, mentre le relazioni che riguardano le intensità degli scambi coinvolgono termini definiti sulla *superficie chiusa* che delimita il sistema scelto dall'ambiente circostante. Ovviamente continua a valere la medesima convenzione discussa in precedenza a proposito dei segni dei vari contributi: positive le entrate, negative le uscite.

⁵¹Questo anche se l'espressione algebrica che li descrive assume, a seconda dei casi, una forma o una struttura diversa. Per un approfondimento si veda ad esempio la *Guida per l'insegnante* in [1] e le referenze lì indicate.

del continuo, disponiamo oggi degli strumenti per esplicitare nei vari casi concreti il collegamento tra questa relazione e la forma fondamentale di Gibbs: utilizzando congiuntamente il principio generale di conservazione dell'energia, la formulazione istantanea delle equazioni di bilancio, nonché le leggi costitutive particolari che caratterizzano il sistema considerato, risulta infatti sempre possibile esprimere le variazioni dell'energia del sistema secondo la forma data dalla 2.11a⁵².

I vari termini della relazione 2.12a sono solitamente indicati come scambi rispettivamente di energia meccanica, di energia elettrica, termica, ecc. È importante osservare che, pur mantenendo questa terminologia, all'interno del modello proposto, l'aggettivo qualificativo non sta ad indicare una particolare "forma" (o tipo) di energia, ma piuttosto la *natura* del portatore al quale, in quello specifico scambio, è associato il flusso di energia. Ricollegandoci al modello spinta-corrente-resistenza illustrato precedentemente, è inoltre opportuno osservare che nel presente modello *non* vi è nessuna grandezza intensiva che agisca direttamente sulla grandezza energia, ossia che possieda il ruolo di "spinta" per l'energia; i flussi di energia sono *sempre* associati ai flussi originati dalle diverse differenze di potenziale che agiscono sulle rispettive grandezze estensive coniugate. Nel caso di trasporti conduttivi, la relazione 2.12a ci permette di determinare la loro intensità: essa è data dal prodotto tra l'intensità del flusso del portatore e il valore del potenziale al quale avviene il trasporto.

Per quanto riguarda l'utilizzo delle forme di immagazzinamento vi sono due controindicazioni maggiori. La prima è di natura disciplinare: una classificazione in "forme" lascia intendere la possibilità di separare, per un qualsiasi sistema fisico, in termini additivi *distinti* l'espressione dell'energia totale del sistema, ciascuno dipendente da una sola delle variabili introdotte per la sua descrizione. Questo si verifica effettivamente per parecchi sistemi fisici, ma *non* è una proprietà generale. Ci sono infatti numerose situazioni in cui questa suddivisione non è possibile, come nel caso del gas ideale, per il quale la funzione energia *non* è separabile nelle variabili entropia e volume, oppure nel caso di una particella relativistica, per la quale la funzione energia *non* può essere espressa come somma di un termine cinetico e uno di energia interna⁵³. La seconda ragione è invece di natura di-

⁵²È importante osservare che, contrariamente a quanto potrebbe sembrare da un primo superficiale esame, il passaggio dalla 2.11a alla 2.12a per un dato processo che coinvolge un dato sistema non consiste in una semplice "derivazione" rispetto al tempo; ciò è dovuto al fatto che i tassi di variazione all'interno del sistema sono legati sì alle corrispondenti intensità degli scambi tra sistema e ambiente circostante, ma a volte anche ai tassi istantanei di produzione/distruzione. Tuttavia un'analisi più accurata di alcuni esempi, mostra come i processi di produzione che avvengono all'interno del sistema non siano collegati direttamente a flussi di energia, quanto piuttosto a trasferimenti di energia da un portatore all'altro all'interno del sistema. Per un approfondimento si vedano i capitoli 8 e 10 in H. Fuchs *The dynamics of Heat* [13].

⁵³Oltre al già citato contributo di G. Falk, F. Herrmann e B. Schmid, *Diverse forme di energia o portatori di energia?* [29], per una discussione più dettagliata del rapporto tra

dattica: il linguaggio delle “forme” rischia di essere fuorviante, poiché favorisce l’idea che all’interno di un determinato sistema coesistano diverse “forme” di energia: però non è così. L’energia può certo entrare in un sistema con portatori diversi, ma all’interno del sistema vi è semplicemente energia (che se proprio si vuole, può essere indicata globalmente come *energia interna* del sistema). Come vedremo in dettaglio più avanti, anche per i processi in cui tradizionalmente si parla di “trasformazioni” di energia, la descrizione rimane semplice e coerente: l’energia viene *trasferita* da un portatore ad un altro.

2.5.3 L’equazione di bilancio per l’energia

Attraverso l’equazione di bilancio (che, a seconda delle esigenze, può essere espressa nella forma istantanea oppure in quella integrata) è possibile dare una veste matematica a diverse delle proprietà sopra elencate. Innanzitutto è facile immaginarsi che nel corso di un processo l’energia del sistema considerato possa cambiare: in questo senso è naturale introdurre rispettivamente un *tasso istantaneo di variazione* dell’energia del sistema (\dot{E}_{sist}), e la *variazione* dell’energia del sistema (ΔE_{sist}). Come controparte per la descrizione degli scambi di energia con l’ambiente circostante, vengono introdotti rispettivamente l’intensità totale dei flussi di energia ($I_{E,tot}$) e la quantità d’energia scambiata (E_{sc}). Dato che l’energia è una grandezza conservata, possiamo anche dire che il *tasso istantaneo di produzione e/o distruzione* dell’energia è sempre identicamente nullo per ogni e qualsiasi processo ($\pi_E = 0$)⁵⁴. La figura 2.16 riporta la schematizzazione relativa alla forma istantanea.

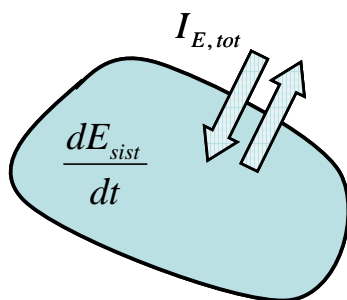


Figura 2.16: Equazione di bilancio per l’energia: l’intensità totale degli scambi tra sistema e ambiente circostante determina il tasso istantaneo di variazione dell’energia del sistema.

Così, l’equazione di bilancio per l’energia può essere espressa, a seconda

forma fondamentale di Gibbs per l’energia, funzione di Gibbs e separabilità del sistema si veda il capitolo 10 in G. Falk e G. Ruppel, *Energie und Entropie* [22] oppure il capitolo 4 in F. Herrmann, *Skripten für Experimentalphysik, Vol III-Thermodynamik* [31].

⁵⁴Si veda ad esempio l’*Atlas* 86, intitolato *Der Energiesatz* [32], in cui è particolarmente sottolineata l’efficacia didattica di questa formulazione.

delle necessità, con una delle seguenti forme⁵⁵:

$$\frac{dE_{sist}}{dt} = I_{E, tot} \quad \text{oppure} \quad \dot{E}_{sist} = I_{E, tot} \quad \text{forma istantanea} \quad (2.13)$$

$$\Delta E_{sist} = E_{sc} \quad \text{forma integrata}$$

Come abbiamo già sottolineato, queste relazioni consentono di esprimere l'importante proprietà dell'energia di essere una *grandezza conservata* e, dal punto di vista didattico, risultano particolarmente utili per esprimere la proprietà della conservazione in modo *indipendente* dal cosiddetto *primo principio della termodinamica*. Spesso, infatti, quest'ultimo viene presentato nei libri di testo come una attestazione della conservazione dell'energia⁵⁶, mentre il suo ruolo storico è piuttosto da cogliere nel riconoscimento avvenuto verso il 1840 dell'universalità dell'equivalenza tra gli scambi termici (calore) e meccanici (lavoro), ciò che storicamente ha permesso la determinazione di un "equivalente meccanico del calore"⁵⁷.

2.5.4 Intensità del flusso di energia

La possibilità di generalizzazione della relazione (2.10) per tutti gli ambiti disciplinari e il modello appena introdotto per l'energia suggeriscono di interpretare la potenza messa a disposizione in un determinato processo (di tipo conduttivo⁵⁸) come differenza fra l'intensità I_E dell'energia rispettivamente in entrata e in uscita dal sistema, associata al flusso I_X del relativo

⁵⁵In queste relazioni e nel seguito è tacitamente assunto che i sistemi in esame siano inizialmente omogenei e che lo rimangano anche durante il processo, ossia che al loro interno non vi sia mai alcuna distribuzione spaziale non uniforme delle varie grandezze. Se questo *non* fosse il caso, occorrerebbe sostituire le varie quantità con le rispettive densità: le relazioni risultanti diverrebbero quindi a tutti gli effetti delle equazioni di continuità locali, la cui integrazione spaziale fornirebbe poi le relazioni indicate.

⁵⁶A titolo di esempio riportiamo quanto si legge a p. 557 della più recente versione italiana del *Corso di Fisica* del Walker: "Il primo principio della termodinamica è un'affermazione della conservazione dell'energia che include in modo specifico anche il calore" [33].

⁵⁷Ad esempio, si era infatti potuto osservare sperimentalmente che quando la temperatura di una data quantità di acqua veniva portata da una certa temperatura iniziale ad una determinata temperatura finale, indipendentemente dal processo utilizzato (meccanico e/o elettrico), la quantità di lavoro necessario aveva sempre il medesimo valore. L'esperienza del mulinello di Joule, in questa prospettiva, non è che una comoda realizzazione (scolastica) che permette la determinazione numerica dell'equivalente. Per una discussione dettagliata di questo aspetto si veda ad esempio il capitolo 2 del libretto di P. Atkins *The laws of thermodynamics* [34] oppure il lavoro di G. Job e T. Lankau *How Harmful is the First Law?* [35]. Si noti che è proprio da questo risultato che trae origine la diffusissima abitudine di "definire" l'energia come la *capacità di un sistema di compiere lavoro*. Ma come annotava M. Planck già nel 1887 commentando la situazione da un punto di vista generale, "si può anche bene immaginare il caso in cui sia del tutto impossibile trasformare interamente in effetti meccanici il nuovo agente, e in tal caso viene meno la spiegazione data del concetto di valore del lavoro e quindi la definizione dell'energia" [36].

⁵⁸Più precisamente si tratta di quei processi in cui la differenza di potenziale rappresenta la spinta motrice per la corrente della grandezza estensiva coniugata. È bene inoltre osservare che per altre situazioni (trasporti convettivi e/o radiativi) la relazione costitutiva può assumere altre forme.

portatore:

$$\begin{aligned}\mathcal{P} &= I_X \Delta\varphi_X = I_X (\varphi_{X, in} - \varphi_{X, out}) \\ &= I_X \varphi_{X, in} - I_X \varphi_{X, out} = I_{E, in} - |I_{E, out}|\end{aligned}\quad (2.14)$$

Risulta allora comodo porre in generale⁵⁹:

$$I_E = I_X \varphi_X \quad (2.15)$$

Questa relazione esprime sostanzialmente il fatto che ad un flusso di data intensità di un determinato portatore X è associato un flusso di energia di intensità sempre maggiore man mano che il livello del relativo potenziale aumenta. Questa idea di un “carico variabile” di energia costituisce un’immagine molto semplice e diretta che facilita non poco agli studenti l’interpretazione dei vari processi, anche perché essa trova un semplice supporto grafico, come indicato nella figura 2.17 per il caso termico.

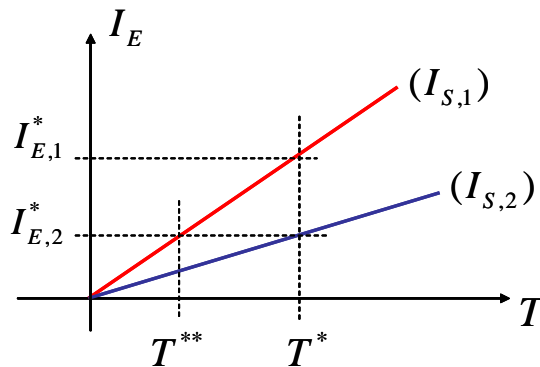


Figura 2.17: Intensità del flusso di energia: consideriamo due situazioni con flussi di entropia di intensità differente. La pendenza delle rette ci dice che nelle due situazioni considerate l’intensità del flusso di entropia è maggiore nella prima ($I_{S1} > I_{S2}$).

Sempre dalla figura 2.17 possiamo dedurre che a parità di temperatura l’intensità del flusso di energia associato al flusso di entropia è maggiore nel primo caso $I_{E,1}^* > I_{E,2}^*$. Oppure che, scegliendo opportunamente le temperature, è possibile che ai due flussi di entropia siano associati flussi di energia di uguale intensità: deve semplicemente valere la condizione $T^{**} I_{S,1} = T^* I_{S,2}$.

La tabella 2.3 riassume la situazione nei vari campi di studio, rendendo esplicite le analogie.

⁵⁹Questo risultato evidentemente è valido a meno di una costante additiva. Sappiamo che quando l’energia è associata a grandezze *non* conservate, questa costante deve essere posta identicamente nulla, poiché in quel caso i valori del relativo potenziale sono assoluti. Negli ambiti da noi considerati ciò è il caso solo per i fenomeni termici e per quelli chimici. Negli altri casi ciò non è prescrittivo, e questa interpretazione potrebbe anche essere ritenuta, se non arbitraria, per lo meno non vincolante. Per un suo utilizzo privo di ambiguità, occorre quindi specificare di volta in volta la scelta dello “zero” del potenziale, in modo del tutto analogo a quanto si fa usualmente ad esempio con le velocità indicando il sistema di riferimento. In questi casi, se non si vuole attribuirle un significato fisico diretto, l’intensità I_E del flusso di energia può comunque essere mantenuta come grandezza ausiliaria.

Campo di studio	Grandezza estensiva	Grandezza intensiva	Corrente associata	Trasporto di energia	Scambi di energia
Idraulica	Volume d'acqua V	Pressione p	Corrente d'acqua I_V	$I_E = I_V p$	$\mathcal{P} = I_V \Delta p$
Elettricit�	Carica elettrica Q	Potenziale elettrico φ	Corrente elettrica I_Q	$I_E = I_Q \varphi$	$\mathcal{P} = I_Q \Delta \varphi$
Meccanica (traslazioni)	Quantit� di moto p_x	Velocit� v_x	Corrente meccanica (traslazioni) I_{p_x} (o forza F_x)	$I_E = F_x v_x$	$\mathcal{P} = F_x \Delta v_x$
Meccanica (rotazioni)	Quantit� di moto angolare L_a	Velocit� angolare ω_a	Corrente meccanica (rotazioni) I_{L_a} (o momento della forza M_a)	$I_E = I_{L_a} \omega_a$	$\mathcal{P} = I_{L_a} \Delta \omega_a$
Termologia	Entropia S	Temperatura assoluta T	Corrente d'entropia I_S	$I_E = I_S T$	$\mathcal{P} = I_S \Delta T$
Chimica	Quantit� chimica n	Potenziale chimico μ	Corrente Chimica I_n risp. tasso di trasformazione π_n	$I_E = I_n \mu$	$\mathcal{P} = I_n \Delta \mu$ $\mathcal{P} = \pi_{n(R)} \Delta \mu$

Tabella 2.3: Intensit  dei flussi d'energia e potenza: per i vari campi di studio sono indicate le relazioni che esprimono rispettivamente l'intensit  del trasporto di energia I_E e la potenza relativa ad un processo \mathcal{P} in funzione delle grandezze estensive e intensive introdotte come grandezze primarie per la descrizione della fenomenologia osservata.

2.5.5 Energia immagazzinata

Con gli strumenti sviluppati sopra è ora possibile esprimere, almeno per alcuni sistemi fisici particolarmente semplici, il valore dell'energia da associare ad un dato sistema fisico in base agli scambi intervenuti con l'ambiente circostante.

Consideriamo ad esempio nuovamente la situazione del riempimento di un vaso, modificando però la situazione sperimentale come indicato nella figura 2.18a): l'acqua viene introdotta "dal basso" attraverso un foro praticato alla base del vaso, sempre però mantenendo l'ipotesi che l'intensità della corrente d'acqua con cui viene riempito il vaso sia mantenuta costante. Dal punto di vista energetico, utilizzando la relazione generale vista nella sezione precedente, è possibile determinare il valore dell'energia che occorre fornire per introdurre una certa quantità di acqua.

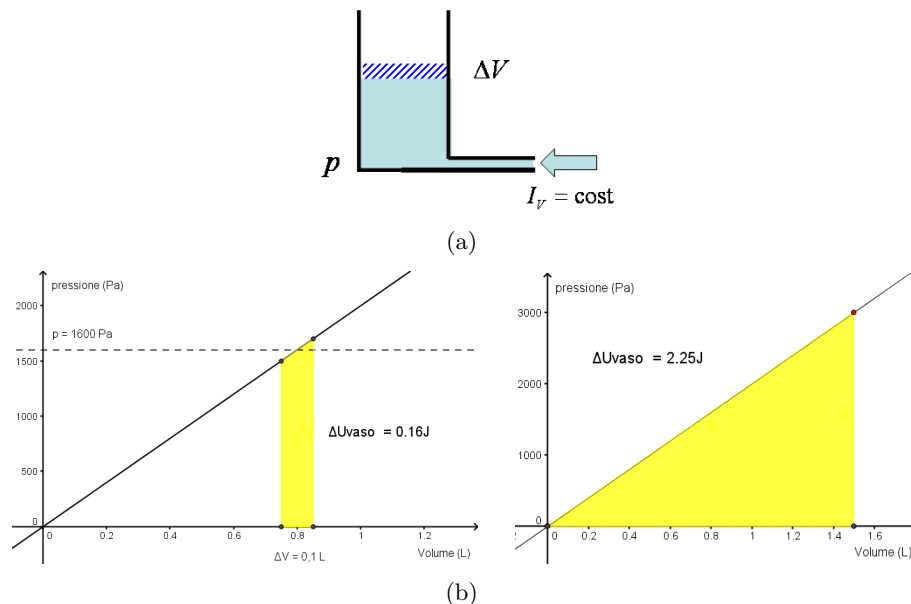


Figura 2.18: Riempimento del vaso: a) schema della situazione sperimentale. b) l'area racchiusa viene interpretata come una misura dell'energia fornita. Nelle condizioni scelte, essa rappresenta anche la quantità di energia immagazzinata.

La relazione generale tra le intensità del flusso di energia e quello della grandezza estensiva associata prende qui la seguente forma:

$$I_{E,idr} = p I_V \quad (2.16)$$

Utilizzando le equazioni di bilancio per l'energia e il volume d'acqua, possiamo mettere in relazione la variazione dV del volume d'acqua con la variazione ΔU_{vaso} dell'energia del vaso (equazione 2.17a⁶⁰) e quindi ricava-

⁶⁰È stata mantenuta la notazione utilizzata con studenti che *non* conoscono ancora il calcolo differenziale, per cui questa relazione è da interpretare come il bilancio relativo ad un intervallo di tempo breve, ma finito. Inoltre per l'energia (interna) del vaso è impiegato il simbolo U_{vaso} .

re l'energia del vaso U_{vaso} quando esso contiene una quantità di acqua di volume V (equazione 2.17b):

$$\Delta U_{vaso} = p \Delta V \quad (2.17a)$$

$$U_{vaso} = \frac{1}{2} V_{fin} p_{fin} = \frac{1}{2} C p_{fin}^2 \quad (2.17b)$$

L'ultima relazione, nel contesto didattico concreto, trova una sua giustificazione grafica attraverso l'interpretazione fisica dell'area racchiusa nel grafico della curva caratteristica come quantità di energia trasferita dall'esterno al "vaso". Ovviamente, per poter identificare questa quantità con l'energia "immagazzinata", occorre ancora supporre che il sistema "vaso" non sia soggetto ad altri scambi energetici e riesca quindi ad immagazzinare il 100 % dell'energia che gli viene fornita, così che l'area da "integrare" risulti effettivamente essere un triangolo (figura 2.18b).

In realtà questa interpretazione, seppur scolasticamente proponibile ad un primo livello di approfondimento, non è del tutto soddisfacente; il sistema "acqua" è infatti indissolubilmente accoppiato alla "Terra" attraverso l'interazione gravitazionale, di modo che un'immagine migliore risulta essere la seguente: l'energia fornita determina la variazione dell'energia interna del sistema "acqua-Terra", e quest'ultima è localizzabile nella variazione di energia della configurazione del campo gravitazionale complessivo del sistema⁶¹. Questa argomentazione, di nuovo con l'aiuto della legge di Stevino e delle proprietà geometriche del cilindro, trova una semplice conferma algebrica:

$$\begin{aligned} U_{vaso} &= \frac{1}{2} V_{fin} p_{fin} = \frac{1}{2} V_{fin} (\rho g_T h_{fin}) \\ &= \frac{1}{2} (V_{fin} \rho) g_T h_{fin} = m_{fin} g_T \frac{h_{fin}}{2} \end{aligned} \quad (2.18)$$

L'ultimo termine viene appunto indicato come energia potenziale gravitazionale dell'acqua contenuta nel vaso.

Questi risultati permettono di discutere immediatamente anche la situazione dei vasi comunicanti: riprendendo i dati sperimentali dell'esempio discusso nella sezione 2.4.3, dall'equazione (2.17b)⁶² otteniamo:

$$\begin{aligned} U_{vaso1, in} &= \frac{1}{2} C_1 p_{1, in}^2 = \frac{1}{2} 1,51 \cdot 10^{-6} \text{ m}^5 \text{ N}^{-1} (2,58 \text{ kPa})^2 = 5,02 \text{ J} \\ U_{vaso1, fin} &= \frac{1}{2} C_1 p_{1, fin}^2 = \frac{1}{2} 1,51 \cdot 10^{-6} \text{ m}^5 \text{ N}^{-1} (0,59 \text{ kPa})^2 = 0,27 \text{ J} \\ U_{vaso2, fin} &= \frac{1}{2} C_2 p_{2, fin}^2 = \frac{1}{2} 5,08 \cdot 10^{-6} \text{ m}^5 \text{ N}^{-1} (0,59 \text{ kPa})^2 = 0,88 \text{ J} \end{aligned}$$

⁶¹In altre parole si propone un più esplicito riconoscimento dei *campi* come *sistemi fisici reali* (a rigore non dovremmo quindi parlare di sistema "acqua+Terra", ma del sistema "acqua+Terra+campo gravitazionale totale"). In questo modo è possibile dare un senso concreto alla dicitura "energia potenziale gravitazionale", spesso lasciata in un imbarazzante stato di incompiutezza. È inoltre interessante osservare le differenze (del tutto immotivate) che si sono instaurate nelle abitudini verbali tra il caso gravitazionale e quello elettrico (si pensi ad esempio al processo di carica di un condensatore).

⁶²Per comodità di calcolo l'energia viene espressa in funzione della capacità e della pressione. Questa scrittura risulta anche essere più facilmente collegabile alle espressioni comunemente conosciute in ambito elettrico (v. più avanti).

Questi valori ci consentono di calcolare le *variazioni* dell'energia per ciascuno dei due vasi:

$$\Delta U_{vaso1} = 0,27 \text{ J} - 5,02 \text{ J} = -4,75 \text{ J}$$

$$\Delta U_{vaso2} = 0,88 \text{ J} - 0 \text{ J} = +0,88 \text{ J}$$

Come vanno interpretati questi valori? Apparentemente infatti mancano 3,87 J! Ciò che sin da ora è quindi sicuro è che la diminuzione dell'energia in un "vaso" *non* è accompagnata da un equivalente aumento dell'energia nell'altro "vaso". Per chiarire anche visivamente questo aspetto possiamo nuovamente far ricorso ad una rappresentazione grafica (figura 2.19).

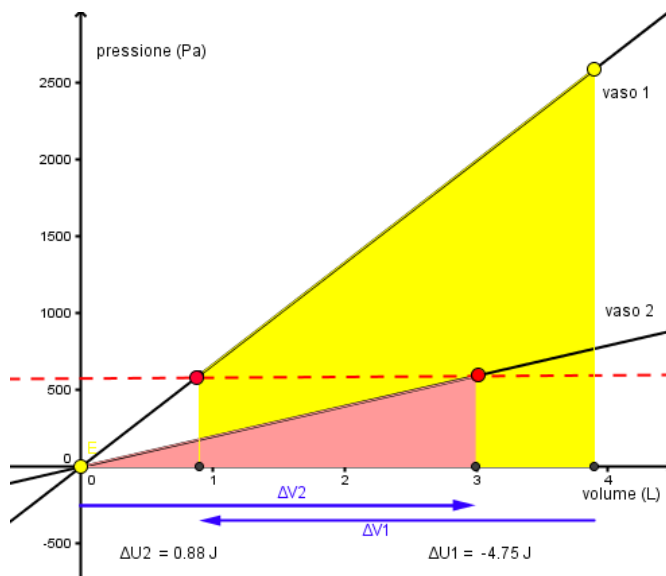


Figura 2.19: Aspetti energetici: un semplice colpo d'occhio alle aree che rappresentano le variazioni dell'energia dei due "vasi" rende evidente la differenza tra la diminuzione dell'energia di un "vaso" (in giallo) e l'aumento dell'energia dell'altro "vaso" (in rosa). La figura è ricavata da un'animazione realizzata con *Geogebra*.

Dato che è assai arduo pensare di aver scoperto un caso di manifesta violazione del principio di conservazione dell'energia, dobbiamo chiederci qual è la ragione di questa "mancanza". In realtà la soluzione *non* è molto nascosta: il processo di trasporto dell'acqua da un vaso all'altro è un processo dissipativo, al pari di tutti i fenomeni conduttivi dovuti ad una differenza di potenziale, e come tale caratterizzato da produzione di entropia. Dal punto di vista fenomenologico, questo aspetto è racchiuso nella grandezza "resistenza idraulica" che caratterizza il sistema considerato; immaginando per un momento (poco realisticamente) una situazione priva di resistenza, si otterrebbe una situazione in cui non vi sarebbe nessuno smorzamento del moto di oscillazione dell'acqua e di conseguenza non verrebbe raggiunta nessuna situazione di equilibrio.

Per meglio mettere in evidenza il ruolo delle analogie, vogliamo esplicitare due ulteriori esempi.

Slitta posta su di un binario

Come primo caso vogliamo scegliere una situazione che può essere considerata come l'analogo meccanico del riempimento del vaso⁶³. Consideriamo una slitta posta su di un binario a cuscino d'aria orizzontale, lungo il quale essa può muoversi con attrito trascurabile. Essa viene messa in moto grazie all'azione di una forza di intensità costante; quest'ultima viene determinata grazie ad un dinamometro fissato direttamente sulla slitta (figura 2.20).



Figura 2.20: Trasferimento di quantità di moto: una slitta, che può muoversi (praticamente) senza attrito su di un binario a cuscino d'aria, viene messa in moto con una forza costante. La sua quantità di moto aumenta linearmente in funzione del tempo. Il dinamometro fissato sulla slitta permette di conoscere il valore della forza agente. Separatamente viene misurata la velocità in funzione del tempo.

Assieme alla quantità di moto, alla slitta viene fornita anche dell'energia, che nel caso in questione possiamo supporre venir immagazzinata al 100%. In accordo con le relazioni generali discusse in precedenza, il tasso istantaneo di trasferimento di energia, ossia l'intensità del flusso di energia fornita alla slitta, è dato dal prodotto tra intensità della forza agente e la velocità istantanea della slitta:

$$I_{E, mecc}(t) = F_{x, est} v_{x, fin}(t) \quad (2.19)$$

Nella situazione considerata, in cui l'intensità della forza esterna $F_{x, est}$ resta costante, man mano che il tempo passa avremo un aumento lineare dell'intensità del flusso di energia (figura 2.21).

Supponendo che il sistema "slitta" nelle condizioni sperimentali indicate sia effettivamente in grado di immagazzinare *tutta* l'energia che gli viene fornita, questo risultato ci permette di determinare in modo elementare il valore dell'*energia cinetica* E_{cin} della slitta in funzione della sua velocità:

$$\begin{aligned} E_{cin} &= \frac{1}{2} (v_{x, fin} F_{x, est}) \Delta t = \frac{1}{2} v_{x, fin} (F_{x, est} \Delta t) \\ &= \frac{1}{2} v_{x, fin} p_{x, fin} = \frac{1}{2} m v_{x, fin}^2 \end{aligned} \quad (2.20)$$

Anche in questa situazione, vale la pena di osservare che nell'approccio che viene qui presentato, l'usuale relazione per l'energia cinetica non ha

⁶³Una situazione analoga nel caso elettrico può essere la carica di un condensatore, eseguita con una corrente di intensità costante. Una descrizione di questa situazione sperimentale si trova in [26].

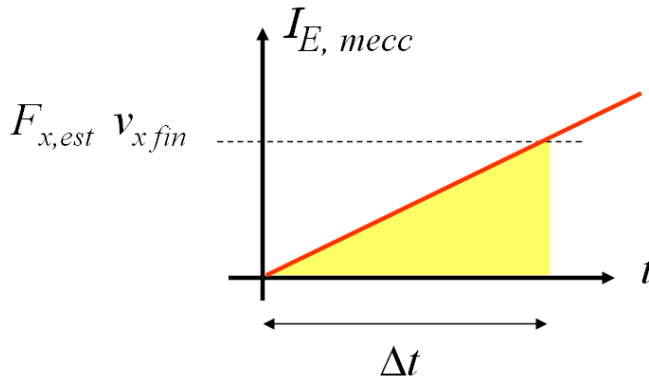


Figura 2.21: Flusso di energia ed energia cinetica: dalla figura si ricava il valore dell'energia trasferita alla slitta durante il processo considerato; nelle condizioni scelte, l'area racchiusa ci dà allora il valore dell'energia di movimento immagazzinata nella slitta.

lo statuto di definizione, ma risulta essere una seconda *legge costitutiva meccanica* che definisce il sistema considerato dal punto di vista fisico.

Il procedimento qui adottato per ricavare l'energia immagazzinata è il più diretto possibile e risulta facilmente comprensibile per gli studenti: in fondo si tratta solo di “sommare” tutti i contributi dell'energia trasferita alla slitta nel corso dell'intervallo di tempo considerato. L'esecuzione esplicita di una tale “somma” è tuttavia in generale un punto delicato: nel caso considerato essa si riduce al calcolo dell'area di un triangolo poiché vi è una sola forza agente, mantenuta costante (ossia vi è un unico scambio di quantità di moto con intensità costante); di conseguenza la velocità e quindi anche l'intensità del flusso di energia hanno una crescita lineare nel tempo. Ma in generale questa condizione non è soddisfatta e risulta quindi di grande utilità il fatto che il medesimo risultato può essere ottenuto anche considerando la *curva caratteristica capacitiva* $v_x - p_x$ che descrive le proprietà meccaniche della slitta (figura 2.22), in totale analogia a quanto già visto per il caso idraulico.

Dal punto di vista algebrico, possiamo partire ancora una volta dalla relazione che lega l'intensità del flusso di energia e l'intensità del flusso della grandezza estensiva, in questo caso quindi l'intensità del flusso della quantità di moto (equazione 2.19).

Utilizzando le equazioni di bilancio per l'energia e la quantità di moto, possiamo mettere in relazione la variazione di quantità di moto Δp_x con la variazione ΔE_{cin} dell'energia cinetica della slitta (equazione 2.21a) ed esprimere infine l'energia cinetica E_{cin} della slitta in funzione della quantità di moto da essa posseduta (equazione 2.21b):

$$\Delta E_{cin, slitta} = v_x \Delta p_x \quad (2.21a)$$

$$E_{cin, slitta} = \frac{1}{2} v_{x, fin} p_{x, fin} = \frac{1}{2} m v_{x, fin}^2 = \frac{1}{2m} p_{x, fin}^2 \quad (2.21b)$$

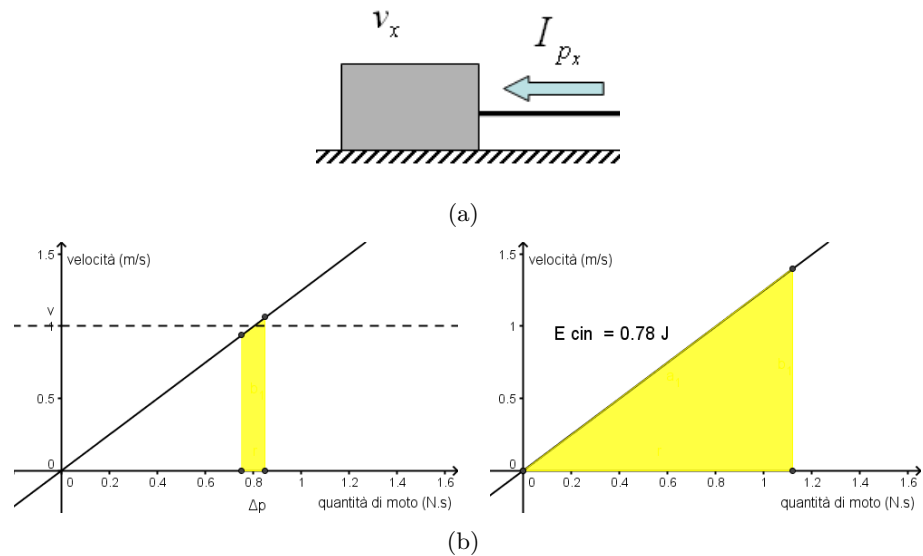


Figura 2.22: Aspetti energetici: l'area racchiusa viene interpretata come una misura dell'energia fornita. Nelle condizioni scelte, essa rappresenta anche la quantità di energia immagazzinata.

Per un oggetto di data massa (inerziale), l'energia cinetica ad un dato istante risulta quindi determinata dal valore della sua velocità (o della sua quantità di moto) a quell'istante.

Due condensatori

Quale secondo caso consideriamo l'esempio dei due condensatori: riprendendo quanto indicato nella nota 20, consideriamo la scarica di un condensatore su di un secondo condensatore inizialmente scarico attraverso un resistore. Anche in questa situazione, per poter affrontare con successo gli aspetti quantitativi, oltre alle leggi generali, abbiamo bisogno di leggi costitutive particolari che definiscono il sistema fisico in questione, nel nostro caso concreto i due condensatori. Come per il caso idraulico e quello meccanico discussi in precedenza, occorre determinare *sperimentalmente* qual è la relazione tra la grandezza estensiva e quella intensiva, ossia tra la carica elettrica e il potenziale elettrico⁶⁴. Per rendere facilmente accessibile l'esperienza agli studenti, si può procedere alla carica del condensatore con un apposito generatore in grado di fornire una corrente di intensità costante. In questo modo, oltre a rendere esplicita l'analogia con il caso idraulico e meccanico (in cui avevamo appunto scelto un processo di "carica" mantenendo l'intensità costante), osservando che la tensione ai capi del condensatore in funzione del tempo cresce linearmente, è possibile ricavare la relazione che definisce la *capacità elettrica* C dei vari oggetti. Così la

⁶⁴Ipotezzando che entrambi i condensatori siano "messi a terra" (ossia che per ciascuno di essi un'armatura sia costantemente mantenuta al potenziale "zero"), possiamo per semplicità parlare di *potenziale elettrico* del condensatore anche se in realtà la grandezza che caratterizza il condensatore è la differenza di potenziale tra le sue due "armature".

capacità elettrica C risulta essere indipendente dalle condizioni di impiego:

$$Q = C \varphi \quad (2.22)$$

Questo significa che la curva caratteristica capacitiva, ossia l'insieme degli stati elettrici accessibili al condensatore considerato come sistema, risulta avere nel piano $\varphi - Q$ un andamento lineare.

La realizzazione pratica dell'esperienza è illustrata in figura 2.23: uno dei due condensatori viene inizialmente caricato; in seguito un commutatore S permette di “mettere tra loro in contatto elettrico” i due condensatori attraverso un resistore.

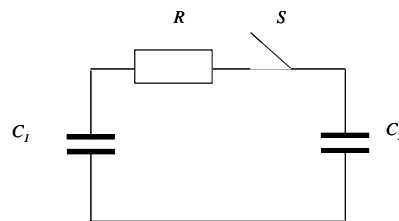
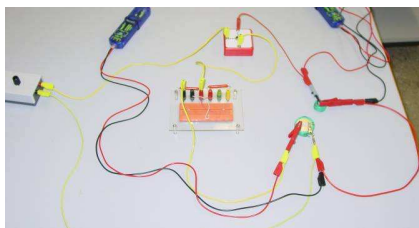
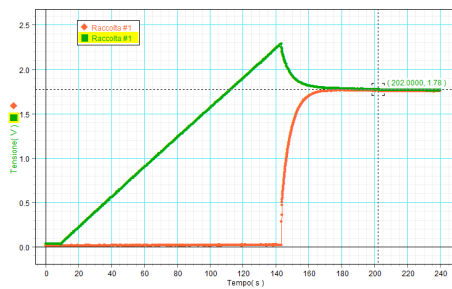
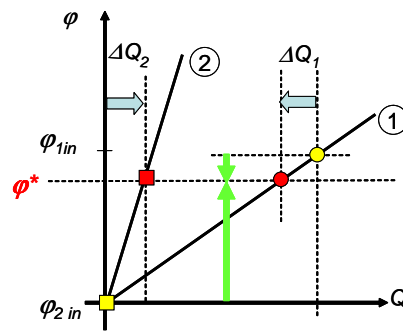


Figura 2.23: Apparecchiatura e schema concettuale: alla chiusura dell'interruttore S i due condensatori (di capacità rispettivamente C_1 e C_2) vengono messi tra loro in contatto elettrico attraverso il resistore R . È così possibile studiare quantitativamente l'evoluzione temporale della tensione ai capi dei due condensatori.

Attraverso due apposite sonde, è possibile registrare l'andamento nel tempo della tensione ai capi di ciascun condensatore (figura 2.24a)).



(a)



(b)

Figura 2.24: Due condensatori: a) risultati sperimentali; b) schematizzazione del processo.

A partire dal momento in cui viene azionato il commutatore, la differenza di potenziale tra i due condensatori inizia a diminuire; quando essa risulta nulla è stata raggiunta la situazione di equilibrio. La rappresentazione schematica mette in evidenza lo svolgersi del processo: partendo dai rispettivi stati iniziali e “muovendosi” lungo le rispettive curve caratteristiche, a poco a poco gli stati dei due condensatori arrivano ad avere il medesimo potenziale. Nello schema è anche messo in evidenza il fatto

che la quantità di carica elettrica ceduta da un condensatore corrisponde esattamente alla quantità ricevuta dall'altro: ciò è richiesto dalla conservazione della grandezza carica elettrica. Dal punto di vista quantitativo, nella situazione considerata abbiamo i seguenti valori: $C_1 = 0,97 \text{ F}$, $C_2 = 0,28 \text{ F}$, mentre $\varphi_{1, in} = 2,29 \text{ V}$, $\varphi_{2, in} = 0,00 \text{ V}$ e $\varphi_{1, fin} = \varphi_{2, fin} = \varphi^* = 1,78 \text{ V}$.

Come in precedenza, la domanda più semplice è: sulla base di questi valori, possiamo prevedere quantitativamente i valori che caratterizzano la situazione di equilibrio? In particolare: quale sarà il valore del potenziale elettrico? In quella situazione, come si sarà ripartita la carica elettrica? A queste domande è facile dare una risposta utilizzando le relazioni capacitive che "definiscono" il comportamento dinamico dei due condensatori, unitamente alle relazioni generali che già abbiamo a disposizione:

$$\begin{aligned} \Delta Q_1 + \Delta Q_2 = 0 & \quad \text{conservazione della carica elettrica} \\ \varphi_{1, fin} = \varphi_{2, fin} = \varphi^* & \quad \text{condizione di equilibrio} \end{aligned} \quad (2.23)$$

Con semplici passaggi algebrici otteniamo infatti:

$$\begin{aligned} \Delta Q_1 + \Delta Q_2 &= 0 \\ (C_1 \varphi^* - C_1 \varphi_{1, in}) + (C_2 \varphi^* - C_2 \varphi_{2, in}) &= 0 \\ \varphi^* &= \frac{C_1 \varphi_{1, in} + C_2 \varphi_{2, in}}{C_1 + C_2} = \frac{C_1}{C_1 + C_2} \varphi_{1, in} \end{aligned}$$

Dal punto di vista quantitativo, per il valore del potenziale finale si ottiene pertanto:

$$\varphi^* = \frac{C_1}{C_1 + C_2} \varphi_{1, in} = \frac{0,97 \text{ F}}{(0,97 + 0,28) \text{ F}} 2,29 \text{ V} = 1,78 \text{ V}$$

un valore più che in buon accordo con quanto è possibile ricavare dal grafico riportato nella figura 2.24a). Per quanto concerne la ripartizione della carica elettrica sui due condensatori, la condizione di equilibrio dà immediatamente la risposta cercata:

$$\begin{aligned} \varphi_{1, in} = \varphi_{2, in} \\ \frac{Q_1}{C_1} = \frac{Q_2}{C_2} \quad \text{ossia} \quad \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{C_1}{C_2} \end{aligned}$$

Anche per quanto riguarda gli aspetti energetici possiamo procedere come in precedenza; la relazione generale tra l'intensità della corrente del portatore e quella dell'energia continua evidentemente a valere:

$$I_{E, el} = \varphi I_Q \quad (2.24)$$

Nell'ipotesi che l'energia trasferita venga completamente immagazzinata nel sistema, possiamo ricavare l'espressione per l'energia del condensatore per via algebrica:

$$\Delta U_{cond} = \varphi \Delta Q \quad (2.25a)$$

$$U_{cond} = \frac{1}{2} \varphi_{fin} Q_{fin} = \frac{1}{2} C \varphi_{fin}^2 \quad (2.25b)$$

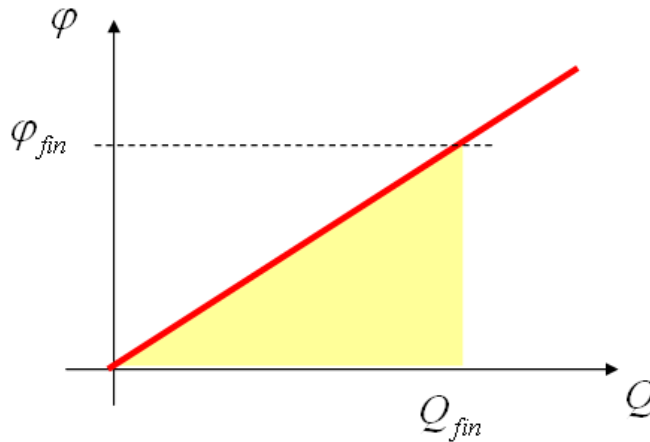


Figura 2.25: Energia immagazzinata: dalla figura si ricava il valore dell'energia trasferita al condensatore durante il processo.

oppure graficamente, considerando la curva caratteristica e in particolare determinando l'area racchiusa (figura 2.25).

Il processo del raggiungimento dell'equilibrio può allora essere facilmente analizzato dal punto di vista dell'energia. Come per il caso dei vasi comunicanti, sia algebricamente che graficamente si giunge alla medesima conclusione: nel processo in questione l'energia totale immagazzinata nei due condensatori diminuisce. Infatti, inserendo semplicemente i valori numerici otteniamo:

$$U_{cond1, in} = \frac{1}{2} C_1 \varphi_{in}^2 = \frac{1}{2} 0,97 \text{ F} \cdot (2,29 \text{ V})^2 = 2,54 \text{ J}$$

$$U_{cond1, fin} = \frac{1}{2} C_1 \varphi_{fin}^2 = \frac{1}{2} 0,97 \text{ F} \cdot (1,78 \text{ V})^2 = 1,53 \text{ J}$$

$$U_{cond2, fin} = \frac{1}{2} C_2 \varphi_{fin}^2 = \frac{1}{2} 0,28 \text{ F} \cdot (1,78 \text{ V})^2 = 0,44 \text{ J}$$

valori che ci consentono di determinare le variazioni dell'energia per ciascun condensatore:

$$\Delta U_{cond1} = 1,53 \text{ J} - 2,54 \text{ J} = -1,01 \text{ J}$$

$$\Delta U_{cond2} = 0,44 \text{ J} - 0 \text{ J} = +0,44 \text{ J}$$

Nel bilancio del processo sembrano quindi “mancare” 0,57 J! Il medesimo risultato è fornito dall'animazione il cui risultato è rappresentato in figura 2.26.

Ovviamente anche in questa situazione non si tratta di un processo che viola la conservazione dell'energia, quanto piuttosto di un processo dissipativo legato alla conduzione elettrica attraverso il resistore che collega i due condensatori⁶⁵. In altre parole, il resistore R , oltre che determinare, assieme alla differenza di potenziale $\Delta\varphi_R$, l'intensità del tasso di trasferimento

⁶⁵Come nel caso idraulico, qualora si riuscisse ad annullare la resistenza del collegamento, si otterrebbe un fenomeno senza dissipazione che, ammettendo di poter trascurare i fenomeni radiativi, si manifesterebbe come una oscillazione non smorzata.

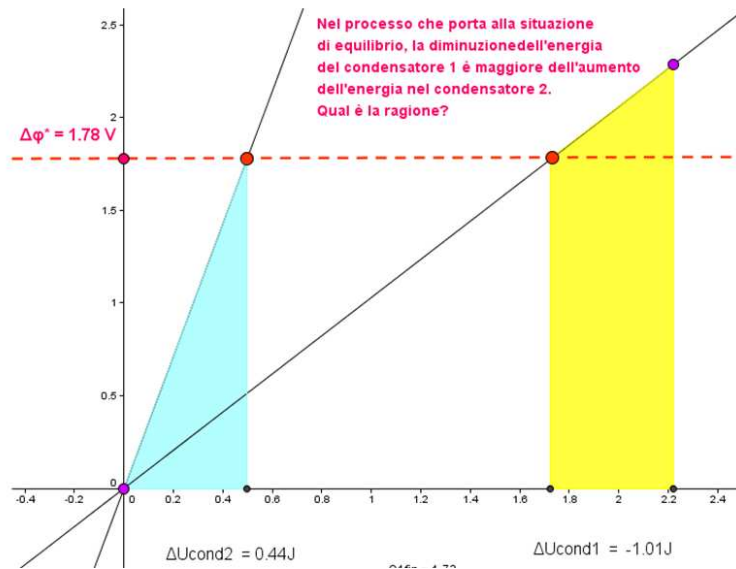


Figura 2.26: Aspetti energetici: un semplice colpo d'occhio alle aree che rappresentano le variazioni dell'energia dei due "condensatori" rende evidente la differenza tra la diminuzione dell'energia dell'uno e l'aumento dell'energia dell'altro. L'animazione è costruita con gli stessi procedimenti utilizzati in precedenza.

della carica elettrica da un condensatore all'altro, determina anche la potenza dissipata. L'integrale di quest'ultima sull'arco dell'intero processo dà l'energia totale dissipata, che, come ci aspettiamo, corrisponde esattamente alla differenza tra l'energia immagazzinata nella situazione iniziale e in quella finale (figura 2.27).

$$I_Q = \frac{\Delta\varphi_R}{R} = \frac{(\Delta\varphi_{cond1} - \Delta\varphi_{cond2})}{R}$$

$$\mathcal{P}_{diss} = R I_Q^2$$

$$E_{diss} = \int \mathcal{P}_{diss} dt$$

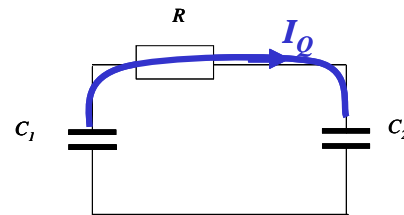


Figura 2.27: Conduzione elettrica e dissipazione dell'energia: nel resistore, per effetto Joule, una parte dell'energia inizialmente immagazzinata nel condensatore viene dissipata.

2.6 Una rappresentazione grafica: i diagrammi di processo

Un ulteriore strumento grafico che consente di evidenziare i vari elementi del quadro di riferimento è costituito dai cosiddetti *diagrammi di processo*. L'obiettivo è sviluppare uno schema grafico che consenta in particolare di visualizzare:

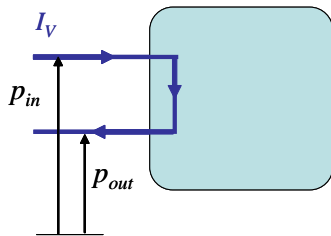
- quali sono i *portatori* che partecipano a un dato processo, gli scambi con l'ambiente circostante, eventuali processi di produzione e/o distruzione, e quando ci sono, le variazioni all'interno del sistema, nonché, per vari *potenziali coniugati*, i livelli ai quali avvengono le entrate e le uscite;
- i vari *flussi di energia* associati ai flussi dei portatori in entrata e in uscita⁶⁶, la *potenza* liberata e come essa viene trasferita sui vari portatori, nonché, quando ci sono, le variazioni dell'energia interna del sistema.

A questo scopo sono introdotti alcuni simboli specifici per:

- il sistema considerato (rettangolo arrotondato);
- il flusso in entrata e in uscita delle grandezze estensive (linee orientate, di colore diverso a seconda dei portatori);
- i processi di produzione / distruzione (cerchio rispettivamente con punto centrale o croce);
- le quantità immagazzinate che stanno aumentando o diminuendo;
- i livelli dei vari potenziali (asse verticale);
- i flussi di energia (frece rosse);
- la potenza disponibile e la potenza trasferita (frece gialle bordate di rosso).

Qui sotto sono riportate alcune situazioni tipiche, ciascuna delle quali illustra qualcuno tra i vari simboli introdotti (troppo numerosi per essere inseriti tutti in un unico schema), unitamente alle relative equazioni di bilancio che devono essere rispettate:

Sistema in cui un portatore conservato entra ad un livello elevato del potenziale e esce ad un livello più basso. Concretamente potrebbe trattarsi della schematizzazione del flusso di acqua in regime stazionario attraverso una turbina.

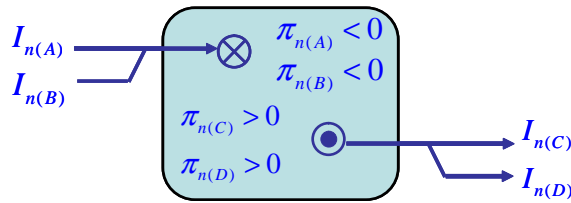


$$\dot{V} = I_{V,tot} = 0$$

$$I_{V,in} - |I_{V,out}| = 0$$

⁶⁶Ricordiamo che si tratta di un modello didattico semplificato e proposto in questa forma per un corso introduttivo; esso può tuttavia essere adeguatamente precisato e completato a seconda delle esigenze in un secondo momento. Ad esempio nel caso di un circuito elettrico costituito da una batteria e da una lampadina, il trasferimento di energia notoriamente non avviene lungo i “fili”, ma nello “spazio”, attraverso il campo elettromagnetico; così, quando in un corso di livello superiore questo “meccanismo” potrà essere convenientemente esplicitato, non sarà difficile precisare che i termini in entrata e in uscita presi singolarmente non hanno qui una realtà fisica diretta.

Sistema con due portatori in entrata che vengono distrutti e due portatori in uscita che vengono creati nel processo. Concretamente questa situazione potrebbe corrispondere alla modellizzazione di un reattore in regime stazionario in cui avviene la reazione chimica $A + B \rightarrow C + D$.



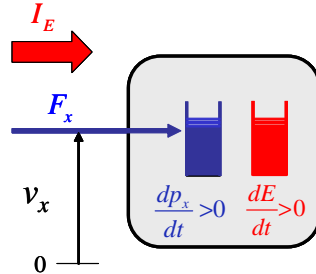
$$\dot{n}_A = I_{n(A)} + \pi_{n(A)} = 0$$

$$\dot{n}_B = I_{n(B)} + \pi_{n(B)} = 0$$

$$\dot{n}_C = I_{n(C)} + \pi_{n(C)} = 0$$

$$\dot{n}_D = I_{n(D)} + \pi_{n(D)} = 0$$

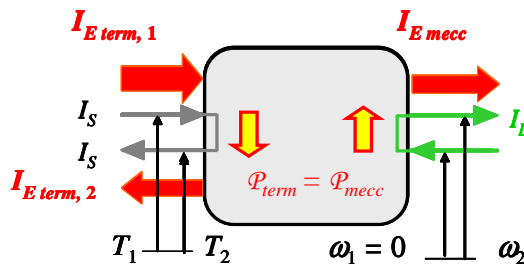
Sistema con una entrata del portatore che viene accumulato nel suo interno. Questa situazione potrebbe corrispondere alla messa in moto di un oggetto che immagazzina tutta la quantità di moto che riceve. Nello schema sono introdotti anche i simboli relativi agli aspetti energetici.



$$\dot{p}_x = F_x$$

$$\dot{E}_{sist} = I_{E,mecc} = v_x F_x$$

Scambi energetici di un sistema ideale: tutta la potenza che viene liberata nel processo può essere caricata sul portatore desiderato. La situazione indicata potrebbe essere quella di un motore termico ideale (regime stazionario).



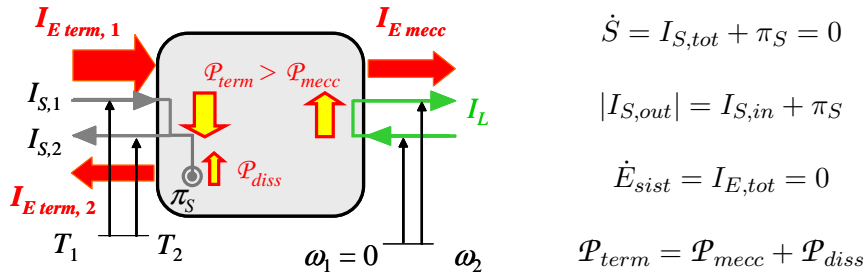
$$\dot{S} = I_{S,tot} = 0$$

$$I_{S,in} - |I_{S,out}| = 0$$

$$\dot{E}_{sist} = I_{E,tot} = 0$$

$$\mathcal{P}_{term} = \mathcal{P}_{mecc}$$

Scambi energetici di un sistema reale: solo una parte della potenza che viene liberata nel processo può essere caricata sul portatore desiderato. La situazione indicata potrebbe essere quella di un motore termico reale (regime stazionario).



$$\dot{S} = I_{S,tot} + \pi_S = 0$$

$$|I_{S,out}| = I_{S,in} + \pi_S$$

$$\dot{E}_{sist} = I_{E,tot} = 0$$

$$P_{term} = P_{mecc} + P_{diss}$$

Questi diagrammi ben si accordano con i modelli verbali discussi in precedenza⁶⁷; essi infatti mettono in evidenza quali sono le “spinte” che originano i processi, quali sono i portatori coinvolti, se ci sono processi di produzione e/o distruzione oppure variazioni delle quantità immagazzinate. Essi permettono inoltre di cogliere visivamente una delle caratteristiche principali dei processi che avvengono in natura, ossia il fatto che in generale in un processo una differenza di potenziale (a disposizione) viene utilizzata per crearne un’altra, della stessa natura o diversa (che potrà in seguito essere impiegata per uno scopo desiderato). Questa immagine da una parte illustra la “vecchia” metafora dell’universo come grande “meccanismo”, ma è anche utile per chiarire il ruolo dell’energia quale principio regolatore⁶⁸. I vari “dispositivi” naturali o tecnologici, da questo punto di vista, possono essere infatti considerati dei *trasferitori* di energia: ad esempio un riscaldatore ad immersione è in grado di trasferire energia dal portatore elettrico a quello termico; oppure un motore termico è in grado di trasferire energia dal portatore termico a quello meccanico; oppure ancora un apparecchio per elettrolisi è in grado di trasferire energia dal portatore elettrico a quello chimico, analogamente a quanto fa una foglia, grazie al processo della fotosintesi. Nel mondo *reale* questi trasferimenti non avvengono mai al 100%, ma sono sempre accompagnati da processi dissipativi in cui viene prodotta entropia. Anche questo aspetto è messo in evidenza dai diagrammi di processo. A titolo di esempio, nella figura 2.28 è riportato il *diagramma di processo* di un motore elettrico reale, che supporremo funzionare a regime stazionario.

Secondo quanto discusso precedentemente, dal punto di vista dell’energia, devono essere soddisfatte le seguenti relazioni di bilancio:

⁶⁷I diagrammi di processo relativi ai motori termici verranno ripresi e discussi in dettaglio nel prossimo capitolo. Qui si vuole unicamente presentare la struttura generale di questi diagrammi.

⁶⁸Questa caratteristica non è limitata ai processi di tipo conduttivo che abbiamo considerato in questo capitolo, ma è di validità generale, ed è quindi applicabile anche a processi di tipo convettivo o radiativo.

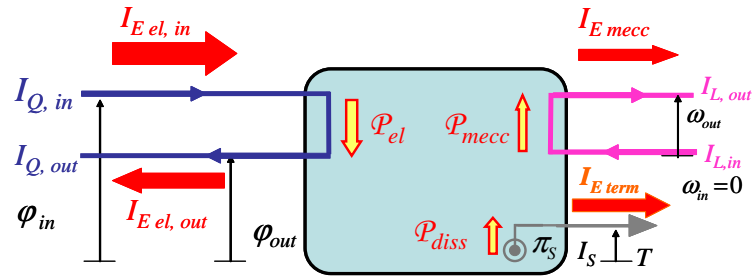


Figura 2.28: Diagramma di processo per un motore elettrico reale: la presenza di un processo dissipativo fa sì che non tutta l'energia che viene liberata dal portatore elettrico nel passaggio da un livello elevato ad uno inferiore del potenziale elettrico, possa essere trasferita su quello meccanico.

- *scambi con l'ambiente circostante:* l'intensità in entrata deve avere il medesimo valore della somma di tutte le intensità in uscita:

$$I_{E\,el,\,in} = |I_{E\,el,\,out}| + |I_{E\,term,\,out}| + |I_{E\,mecc,\,out}|$$

- *processi interni al sistema:* nel caso in esame, la potenza che il portatore elettrico libera nel passaggio da un livello elevato ad uno inferiore del potenziale elettrico viene trasferita solo parzialmente sul portatore meccanico; il resto viene associata all'entropia prodotta nel processo e rappresenta quindi il *tasso di dissipazione*. Tra i valori delle varie potenze in gioco vale quindi la seguente relazione⁶⁹:

$$\mathcal{P}_{el} = \mathcal{P}_{mecc} + \mathcal{P}_{diss}$$

- *bilancio per ogni singolo portatore:* nel caso in esame sono coinvolti sia aspetti elettrici che meccanici e termici. Avremo quindi tre bilanci separati:

$$I_{E\,el,\,in} = |I_{E\,el,\,out}| + \mathcal{P}_{el}$$

$$\mathcal{P}_{mecc} = |I_{E\,mecc,\,out}|$$

$$\mathcal{P}_{diss} = |I_{E\,term,\,out}|$$

Queste relazioni ci permettono di definire in generale i concetti di *rendimento* η e di *efficienza* ϵ per un generico processo.

⁶⁹Come si vede dall'uso che ne è fatto, *tutti* i valori numerici delle potenze sono indicati come positivi. Per una corretta contabilizzazione dei vari contributi è sufficiente tener conto della descrizione verbale proposta che distingue tra *potenza messa a disposizione* dal portatore in entrata e che subisce la "caduta" di potenziale, e *potenza caricata o trasferita* sui portatori in uscita. L'assegnazione di valori positivi o negativi richiederebbe infatti l'introduzione di una formalizzazione per i vari sistemi considerati molto più complessa, con distinzioni di "sottosistemi" al loro interno. La scelta qui effettuata per motivi di semplicità non pregiudica ovviamente un affinamento della descrizione qualora ciò fosse ritenuto utile o necessario.

Con *rendimento* η si intende il rapporto tra l'intensità del flusso di energia in entrata e l'intensità del flusso di energia utile in uscita⁷⁰; nell'esempio del motore elettrico avremo:

$$\eta = \frac{I_{E\ mecc}}{I_{E\ el,\ in}} \quad (\text{rendimento di un motore elettrico})$$

Con *efficienza* ϵ (detta anche rendimento di II principio) si intende il rapporto tra la potenza messa a disposizione nel processo e la potenza che è effettivamente possibile caricare sul portatore desiderato; nell'esempio del motore elettrico avremo:

$$\epsilon = \frac{\mathcal{P}_{mecc}}{\mathcal{P}_{el}} \quad (\text{efficienza del motore elettrico reale})$$

2.7 Modelli, linguaggio e ruolo delle analogie

Il quadro concettuale esposto nei paragrafi precedenti, come qualsiasi altro approccio strutturato, possiede valenze che vanno oltre agli aspetti puramente disciplinari. Come abbiamo già osservato, un punto fondamentale dell'insegnamento sta proprio nel riuscire a fornire agli studenti gli strumenti che consentano loro di sviluppare a poco a poco una propria autonomia cognitiva. In questa ottica, riuscire ad andare oltre alla pura ripetizione nozionistica deve essere un obiettivo irrinunciabile di qualsiasi percorso didattico. E a questo scopo occorrono strumenti adatti. Negli ultimi decenni la ricerca didattica si è occupata in modo esplicito di alcune delle problematiche che stanno dietro all'acquisizione di tali competenze; in particolare ha sondato le strategie per migliorare le capacità di ragionamento logico astratto, ha indagato il ruolo delle rappresentazioni spontanee degli studenti e ha sondato in modo sistematico nei vari ambiti di studio le difficoltà incontrate dagli studenti. Tra le molte persone che si sono occupate di queste problematiche vale la pena di citare A. Aarons che, nel capitolo 13 della sua *Guida per l'insegnamento della fisica* dedicato alla formazione di quello che lui denomina *pensiero critico* [37], prospetta una serie di atteggiamenti che dovrebbero consolidarsi quali abitudini mentali dei nostri studenti. Tra questi: il chiedersi sistematicamente in base a quali ragioni noi possiamo sostenere una data affermazione; il distinguere tra osservazione e deduzione, tra fatti stabiliti e congetture che ne conseguono; il riconoscere che le parole sono simboli per esprimere le idee, e non le idee stesse; l'indagare sulla presenza di ipotesi (specialmente quelle implicite e inesprese) alla base di una linea di ragionamento.

Ma A. Arons, già nel 1973 [38] ci ricordava anche che:

⁷⁰Propriamente si dovrebbe qui introdurre e lavorare con il concetto di intensità media, in quanto nulla garantisce che in generale, nelle varie fasi di funzionamento del dispositivo (come nel caso dei motori termici ciclici), l'entrata e l'uscita abbiano valori costanti. Tuttavia, per non appesantire la notazione, non introduciamo esplicitamente un nuovo simbolo; per il calcolo della media nel tempo occorre inoltre scegliere un intervallo di tempo sufficientemente lungo (in ogni caso almeno della durata di un singolo ciclo).

Una comprensione allargata della scienza potrà essere raggiunta unicamente dando agli studenti la possibilità di sintetizzare esperienza e pensiero teorico in conoscenza e comprensione. Una tale possibilità non è realizzabile all'interno del diluvio di nomi incomprensibili e di espressioni settoriali che vengono riversate a ritmo e in quantità inimmaginabili in gran parte dei nostri corsi, e non è neppure realizzabile considerata l'assenza, in questi corsi, di una prospettiva umanistica, storica o filosofica. La soluzione non potrà di certo essere trovata con l'introduzione di corsi specialistici su temi via via "popolari", quali la crisi energetica, i problemi ambientali o l'impatto sociale – fintanto almeno che essi saranno affrontati senza che in precedenza sia stata acquisita una genuina comprensione delle idee di base della scienza⁷¹.

A questo punto occorre tuttavia ricordare che la "spiegazione" scientifica, almeno in ambito scolastico, essenzialmente consiste in una operazione mentale nel corso della quale determinate situazioni vengono ricondotte ad aspetti considerati acquisiti e/o più elementari. Per questa ragione, a livello disciplinare, è quindi importante che gli studenti acquisiscano ad esempio la capacità di distinguere chiaramente tra *ipotesi e conseguenze*, oppure tra *leggi e principi*; in altre parole che siano almeno "localmente coscienti" della struttura del sapere disciplinare che stanno acquisendo. Da questo punto di vista, l'approccio proposto presenta sicuramente diversi aspetti interessanti: a livello dell'esplicitazione e dell'organizzazione gerarchica della struttura disciplinare; a livello linguistico, sia con una notevole riduzione del numero dei termini utilizzati, sia esplicitando il più possibile già nella scelta del nome delle varie grandezze il ruolo da loro ricoperto. Il modello spinta-corrente-resistenza sostiene poi lo studente nel formarsi proprie *immagini mentali* dei vari fenomeni, consentendogli di attingere al suo bagaglio pregresso sia verbale che d'esperienze concrete. E tutto questo aiuta in un compito forse ancora più importante: far acquisire allo studente l'abitudine di distinguere tra elementi della descrizione formale (teorica) e elementi del mondo reale. Per questo obiettivo occorre una grande pulizia concettuale che non è fine a sé stessa, ma è integrata nel telaio portante della didattica⁷². Da questo punto di vista, molto interessanti risultano es-

⁷¹ *Wider understanding of science will be achieved only by giving students a chance to synthesize experience and thought into knowledge and understanding. Such a chance is not available in the deluge of unintelligible names and jargon precipitated at unmanageable pace and volume in so large a proportion of our college courses, and it is not available in the absence of humanistic, historical, or philosophical perspectives within these courses. Neither will salvation be found in topical courses on currently "popular" matters such as the energy crisis, environmental problems or societal impact – so long as these problems are plunged into without any genuine prior understanding of the underlying scientific ideas.*

⁷² Questo aspetto è stato sottolineato in precedenza nel caso della grandezza energia; esso traspare tuttavia tra le righe sin dall'inizio dell'intero progetto del gruppo di ricerca didattica di Karlsruhe. Per un approfondimento si veda *La cosa e la misura* [27], molti dei contributi pubblicati negli *Alllasten der Physik* [9], nonché il più impegnativo *Physik – Zahl und Realität* [24].

sere le considerazioni proposte da A. Drago nel contributo *I paradigmi della didattica della fisica: il caso della termodinamica* [39] in cui egli analizza l'impianto soggiacente alla proposta del Karlsruher Physikkurs (KPK) da un punto di vista storico, filosofico e in particolare epistemologico. Egli così sintetizza la sua analisi:

In definitiva, possiamo considerare l'esperienza del KPK come la nascita spontanea di una didattica della fisica, che, almeno attraverso i concetti, pone in questione qualcosa di fondamentale della fisica e quindi inizia una didattica di tipo epistemologico.

Ma forse, come suggerito da H.U. Fuchs⁷³ c'è di più: alcuni recenti risultati, in particolare della linguistica cognitiva, stanno gettando un po' di luce sugli elementi di base del funzionamento del nostro modo di relazionarci con l'esterno, di strutturare le informazioni, di pensare e di utilizzare il linguaggio. Non è certamente questo il luogo per entrare nei dettagli; ci limitiamo a segnalare che, anche da questo punto di vista, il quadro concettuale delineato in questo capitolo possiede alcuni importanti punti di contatto: da una parte in relazione alla strutturazione concettuale con l'utilizzo delle *analogie*, dall'altro a livello disciplinare per l'utilizzo del *modello di sostanza* e del *modello spinta-corrente-resistenza*. Il primo traduce infatti il concetto di *quantità*, uno dei concetti arcaici (*image schemas*) già presente nelle prime forme di organizzazione del pensiero, mentre il secondo riprende in chiave scientifica la strutturazione binaria delle *polarità opposte*, anch'esso un elemento che compare già all'inizio dell'evoluzione della mente, nonché il concetto arcaico e ancora indifferenziato di *"forza"*, che trova nel concetto di *potenza* l'elemento specifico che lo rappresenta all'interno del formalismo oggi accreditato. Per quanto riguarda lo statuto delle *analogie*, secondo la teoria della *Force Dynamic Gestalt* proposta da Fuchs, esse emergerebbero in modo del tutto naturale quale conseguenza del fatto che le descrizioni dei diversi ambiti nascono come proiezioni metaforiche di un insieme ristretto di concetti arcaici, tra i quali appunto quelli di *quantità*, *polarità opposte* e *"forza"*. Da questo punto di vista il pensiero analogico non solo acquista un suo statuto specifico, ma rappresenta anche uno dei principali strumenti a disposizione dell'intelletto umano. Se questi progressi nelle conoscenze del funzionamento della mente e dei processi che stanno alla base dell'organizzazione della conoscenza verranno confermati, ci attendono anni di grande innovazione con nuovi strumenti, utilizzabili in particolare per la concezione e la strutturazione dei curricula scolastici.

Sul piano didattico, dove è richiesto un utilizzo cosciente di queste strutture, è importante sottolineare con chiarezza, come già ricordato in precedenza, che le relazioni di *analogia* coinvolgono le rappresentazioni concet-

⁷³Per una introduzione al tema e per una riflessione sul possibile utilizzo di queste nuove acquisizioni nella progettazione di un curriculum moderno in ambito scientifico si veda [18] e le referenze lì indicate, in particolare G. Lakoff [40], M. Johnson [41] e L. Talmy [42]. Il contributo originale di Fuchs consiste nella sintesi tra la struttura della fisica del continuo e i risultati delle scienze cognitive, e più specificamente della linguistica cognitiva, che trova forma nella sua *teoria della Force Dynamic Gestalt* [20, 43].

tuali che *noi* diamo dei vari ambiti del mondo reale e *non* sono quindi da intendere come asserzioni dirette sulla realtà esterna.

2.8 Strumenti per il coordinamento

A proposito del coordinamento, nel capitolo 1 è già stato messo in evidenza il percorso che ha portato alla nascita del presente progetto di ricerca didattica, assieme ai vincoli strutturali entro i quali si è sviluppato e gli obiettivi mirati. In questa sede vogliamo in particolare ricordare l'idea chiave dell'introduzione degli *organizzatori cognitivi*, come tentativo di superare un coordinamento basato su vincoli temporali o propedeutici: l'obiettivo è di mettere a disposizione degli strumenti trasversali su alcuni aspetti di fondo che consentano alle tre discipline di muoversi autonomamente. La *coerenza didattica*, indispensabile per far percepire allo studente l'unitarietà del quadro concettuale complessivo, è garantita dalla condivisione del quadro disciplinare di riferimento⁷⁴.

Tra i vari aspetti che caratterizzano questo modo di intendere il coordinamento vi è la possibilità di un'articolazione a spirale dei curricoli di formazione (figura 2.29): su questa base, infatti, pensare di superare le tradizionali barriere tra le discipline e, all'interno delle stesse, andare oltre all'usuale presentazione in termini monografici dei vari capitoli, diventa un'operazione possibile grazie al telaio strutturante fornito dagli organizzatori cognitivi.



Figura 2.29: Un approccio a spirale: i vari ambiti disciplinari possono essere affrontati a diversi gradi di approfondimento in momenti successivi. La possibilità di riconoscere i vari elementi strutturanti in situazioni variegata favorisce un rinforzo sia globale che puntuale.

Da questo punto di vista, negli anni il particolare tentativo di articolazione didattica che sta alla base del presente progetto, ha aggiunto allo scenario delineatosi inizialmente alcuni elementi caratterizzanti: dapprima è stato possibile dare forma concreta all'intenzione originaria di utilizzare le

⁷⁴Il sentimento di distacco e frammentazione, nonché la percezione della scienza come qualcosa che coinvolge solo pochi specialisti riscontrato a livello mondiale sia presso la gran parte degli studenti che presso i generici cittadini, hanno forse le loro radici proprio nella mancata cura riservata a questo aspetto: il risultato di insegnamenti, ciascuno sicuramente pensato individualmente per ottimizzare l'apprendimento nel proprio ambito, paradossalmente si rivela controproducente. Le diversità di impostazione e le incongruenze a vari livelli rischiano di fatto di rendere i tre insegnamenti tre sistemi dogmatici tra loro incoerenti se non addirittura contraddittori, che a livello scolastico non lasciano agli studenti altra possibilità se non tentare di gestirli a compartimenti stagni.

analogie⁷⁵ e all'integrazione nel modello di base dei processi che riguardano le trasformazioni delle sostanze (in particolare quindi le reazioni chimiche); poi si è aggiunta la dimensione legata alla visione sistemica, in particolare attraverso la possibilità di utilizzare strumenti di modellizzazione dinamica, che consentono di allargare notevolmente il campo dei fenomeni che possono essere considerati dal punto di vista quantitativo, e ciò in connessione anche con la comparsa sul mercato di sensori on-line affidabili e a prezzi accessibili praticamente per tutte le grandezze rilevanti. Ciò fornisce concretamente uno strumento molto duttile e adattabile anche a situazioni dove la capacità di formalizzazione (almeno a livello scolastico liceale) è minore.

Dal punto di vista dell'applicazione didattica, è importante osservare come questo approccio garantisca una grande flessibilità di scala: il sistema in esame può essere considerato nella sua totalità quando si è interessati unicamente a descrivere i bilanci globali, oppure suddiviso in sottosistemi tra loro interagenti quando si è interessati a metterne in evidenza il funzionamento interno. In questo caso la modellizzazione porta ad una "catena" (o nei casi più complessi ad una "rete") di sottosistemi interagenti, come indicato ad esempio nella figura 2.30 in relazione ad una sequenza di dispositivi che illustrano un possibile utilizzo dell'energia solare.

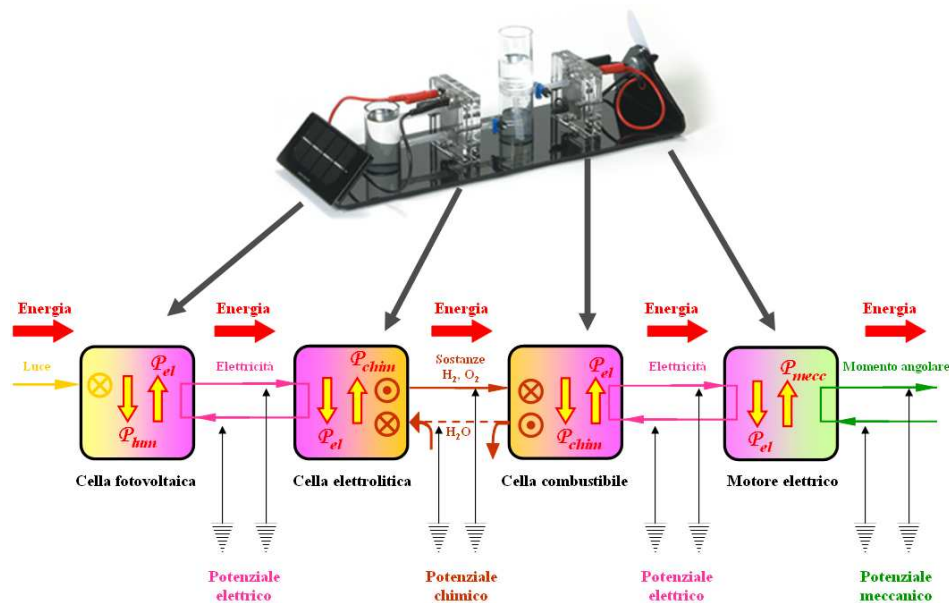


Figura 2.30: Catena di trasferitori: gli elementi di base del modello consentono una descrizione coerente di una serie di processi concatenati. Nel caso raffigurato, la carena è "aperta" sia in entrata che in uscita.

Questa modularità è infatti particolarmente interessante man mano che la complessità dei sistemi considerati aumenta, come potrebbe essere il caso prendendo in considerazione sistemi biologici o ecosistemi.

⁷⁵L'idea originaria, frutto soprattutto della preoccupazione legata alla riforma liceale degli anni '90, era quella di permettere agli studenti un reinvestimento regolare nel corso del curriculum di quanto appreso, spesso con fatica, in un determinato ambito.

In conclusione, oggi riteniamo di essere in possesso di strumenti che consentono di mirare, oltre che ad una solida e corretta formazione disciplinare, anche alla coerenza trasversale tra le discipline: ciò non significa ovviamente né elevare la pretesa che il progetto qui delineato costituisca l'unico modo per realizzare il coordinamento, né tantomeno pretendere di avere già a disposizione materiali didattici maturi e validati per l'insieme del corso liceale.

Un obiettivo di questo tipo richiede infatti un importante sforzo di ristrutturazione a livello dell'organizzazione concettuale disciplinare da parte dei docenti⁷⁶, che sarebbe interessante, in una comunità ristretta come la nostra, poter compiere con la collaborazione di tutti gli interessati. La presente pubblicazione costituisce in questo senso un primo tassello, mentre le prospettive di sviluppo delineate nella sezione precedente aprono scenari sicuramente stimolanti, anche in relazione a possibili collaborazioni con altre discipline.

Bibliografia

- [1] F. Herrmann. *Der Karlsruher Physikkurs*. Aulis, Köln, 1985. Una traduzione in italiano è reperibile sul sito <http://www.physikdidaktik.uni-karlsruhe.de/> (maggio 2005).
- [2] G. Falk and F. Herrmann. *Konzepte eines zeitgemässen Physikunterrichts – Heft 1 – Thermodynamik - nicht Wärmelehre, sondern Grundlage der Physik - Teil 1: Energie und Entropie*. Schroedel, Hannover, 1977.
- [3] G. Falk and F. Herrmann. *Konzepte eines zeitgemässen Physikunterrichts – Heft 2 – Thermodynamik - nicht Wärmelehre, sondern Grundlage der Physik - Teil 2: Das Grössenpaar Menge und chemisches Potential*. Schroedel, Hannover, 1978.
- [4] G. Falk and F. Herrmann. *Konzepte eines zeitgemässen Physikunterrichts – Heft 3 – Ein moderner Physikkurs für Anfänger und seine Begründung*. Schroedel, Hannover, 1979.
- [5] G. Falk and F. Herrmann. *Konzepte eines zeitgemässen Physikunterrichts – Heft 4 – Reaktionen in Physik, Chemie und Biologie*. Schroedel, Hannover, 1981.
- [6] G. Falk and F. Herrmann. *Konzepte eines zeitgemässen Physikunterrichts – Heft 5 – Klassische Mechanik in moderner Darstellung*. Schroedel, Hannover, 1982.

⁷⁶Qui si aprirebbe un discorso importante e articolato riguardante la formazione iniziale e continua degli insegnanti, sia nelle sue dimensioni di trasversalità tra le discipline, sia per quanto attiene ad una coerenza di tipo longitudinale che dovrebbe percorrere i vari gradi scolastici. In questa sede ci limitiamo a segnalare l'urgenza di trovare una soluzione adeguata.

- [7] F. Herrmann. The karlsruhe physics course. In *Proceedings of the 1996 GIREP Conference in Ljubljana New ways of teaching physics*, page 46, 1996.
- [8] F. Herrmann. Le kpk: un cours de physique basé sur des analogies. *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 99:43–58, 2005.
- [9] F. Herrmann and G. Job. *Atlasten der Physik*. Aulis, Köln, 2002. Una versione in lingua italiana del testo può essere ottenuta in formato elettronico al seguente indirizzo web: http://www.physikdidaktik.uni-karlsruhe.de/publication/concezioni_inadatte.pdf (febbraio 2010).
- [10] M. D'Anna. Concezioni inadatte all'insegnamento della fisica. *La Fisica nella Scuola*, Anno XLII n. 3:59–61, Supplemento, luglio-settembre 2009.
- [11] Gruppo di docenti liceali per il coordinamento degli insegnamenti di biologia chimica e fisica. L'energia nel corso di base delle scienze sperimentali del liceo: riflessioni e proposte. *Canton Ticino – UIMS/DECS*, 2003. I documenti possono essere reperiti ai seguenti indirizzi web: <http://www.gesn.ch/a/organizzatori-cognitivi-IV-03.pdf> e <http://www.gesn.ch/a/energia-IV-03.pdf> (aprile 2010).
- [12] Gruppo di docenti liceali per il coordinamento degli insegnamenti di biologia chimica e fisica. Per il coordinamento dell'insegnamento delle discipline fondamentali biologia, chimica e fisica. *Canton Ticino – UIMS/DECS*, 2003. Il documento può essere reperito al seguente indirizzo web: <http://www.gesn.ch/a/organizzatori-cognitivi-IV-03.pdf> (aprile 2010).
- [13] H.U. Fuchs. *The Dynamics of Heat: A Unified Approach to Thermodynamics and Heat Transfer*. Springer, New York, 2nd edition, 2010.
- [14] H.U. Fuchs. The continuum physics paradigm in physics instruction – I images and models of continuous change. Department of Physics and Mathematics Zurich University of Applied Sciences at Winterthur, 1997. Il documento può essere reperito al seguente indirizzo web: https://home.zhaw.ch/~fusa/MATERIALS/PPP_I.pdf (luglio 2010).
- [15] H.U. Fuchs. The continuum physics paradigm in physics instruction – II system dynamics modeling of physical processes. Department of Physics and Mathematics Zurich University of Applied Sciences at Winterthur, 1997. Il documento può essere reperito al seguente indirizzo web: https://home.zhaw.ch/~fusa/MATERIALS/PPP_II.pdf (luglio 2010).
- [16] H.U. Fuchs. The continuum physics paradigm in physics instruction – III using the second law. Department of Physics and Mathematics

- Zurich University of Applied Sciences at Winterthur, 1997. Il documento può essere reperito al seguente indirizzo web: [https://home.zhaw.ch/~fusa/MATERIALS/ CPP_III.pdf](https://home.zhaw.ch/~fusa/MATERIALS/_CPP_III.pdf) (luglio 2010).
- [17] H.U. Fuchs. *Modeling of uniform dynamical systems*. Orell-Füssli, Zürich, 2002.
- [18] H.U. Fuchs. Figurative structures of thought in science. an evolutionary cognitive perspective on science learning. In *Talk presented to the General Assembly of the Conférence des directeurs de gymnase de Suisse Romande et du Tessin, Mendrisio*, September 18 2009. Il documento può essere reperito al seguente indirizzo web: https://home.zhaw.ch/~fuh/MATERIALS/Mendriso_Talk.pdf (luglio 2010).
- [19] G. Merzyn. *Naturwissenschaften. Mathematik, Technik – immer unbeliebter?* Schneider-Verlag, Hohengehren, 2008.
- [20] H.U. Fuchs. From images schemas to dynamical models in fluids, electricity, heat and motion. an essay on physics education research. Department of Physics and Mathematics Zurich University of Applied Sciences at Winterthur, 1997. Il documento può essere reperito al seguente indirizzo web: https://home.zhaw.ch/~fusa/COURSES/JO/Files_V/PER_Essay.pdf (luglio 2010).
- [21] G. Falk and W. Ruppel. *Mechanik, Relativität, Gravitation*. Springer, Berlin, 1975.
- [22] G. Falk and W. Ruppel. *Energie und Entropie – Eine Einführung in die Thermodynamik*. Springer, Berlin, 1976.
- [23] M. D’Anna, H.U. Fuchs, and P. Lubini. System dynamics modeling: from mechanics to chemistry. a dynamical model of mutarotation of glucose. In *Proceedings of the 2008 GIREP-EPEC Conference, Cyprus*, 2008.
- [24] G. Falk. *Physik – Zahl und Realität*. Birkhäuser, Berlin, 1990.
- [25] M. D’Anna. La fisica del vaso: analogie, esperienze e modellizzazione. In *Atti del IV Convegno Nazionale di Didattica della Fisica e della Matematica 2009 “Il laboratorio in matematica e fisica”, Torino*, 7-9 settembre 2009.
- [26] M. D’Anna. Il gioco delle analogie e il ruolo dell’energia. In *Atti del XLI Congresso AIF Casarano*, 2002.
- [27] F. Herrmann. La cosa e la misura. *La Fisica nella scuola*, XLII(2):80, 2009.
- [28] R. Duit. Should energy be illustrated as something quasi-material? *Int. J. Sci. Educ.*, 9:139, 1987.

- [29] G. Falk, F. Herrmann, and B. Schmid. Energy forms or energy carriers? *Am. J. Phys.*, 51:1074, 1983. v. traduzione italiana *Diverse forme di energia o portatori di energia?*, La Fisica nella Scuola, XXII, 4, 1989.
- [30] P. Guidoni. *Forme d'energia: perché no?* *La Fisica nella Scuola*, XXII:4, 1989.
- [31] F. Herrmann. *Physik III – Thermodynamik - Skripten zur Experimentalphysik*. Universitätsdruckerei Karlsruhe, Karlsruhe, 2003. Il testo può essere ottenuto in formato elettronico al seguente indirizzo web: <http://www.physikdidaktik.uni-karlsruhe.de/skripten/thermod.pdf> (agosto 2009).
- [32] F. Herrmann. Der energiesatz – altlasten der physik (86). *Praxis der Naturwissenschaften – Physik*, 54(8):47, 2005.
- [33] J. Walker. *Corso di Fisica*. Paerson, Milano-Torino, 2010.
- [34] P. Atkins. *The Laws of Thermodynamics: A Very Short Introduction*. Oxford University Press, New York, 2010.
- [35] G. Job and T. Lankau. How harmful is the first law? *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 988:171–181, 2003.
- [36] M. Planck. *Das Princip der Erhaltung der Energie*. Teubner Verlag, Leipzig, 1887. Traduzione italiana in preparazione a cura di F. Bevilacqua, Università di Pavia.
- [37] A.B. Arons. *Guida all'insegnamento della fisica*. Zanichelli, Bologna, 1992.
- [38] A.B. Arons. Toward wider public understanding of science. *Am. J. Phys.*, 41:769–782, 1973.
- [39] A. Drago. I paradigmi della didattica della fisica: il caso della termodinamica. In *Atti del convegno tenuto a Napoli nel 2006, Innovazione nella didattica della fisica di base – La fisica di Karlsruhe: risultati e prospettive*, Napoli, 2009. Loffredo. I documenti possono essere reperiti al seguente indirizzo web: <http://www.fedoa.unina.it/3021/> (agosto 2010).
- [40] G. Lakoff. *Women, Fire and Dangerous Things. What Categories Reveal about the Mind*. University of Chicago Press, Chicago, 1987.
- [41] M. Johnson. *The Body in the Mind. The Bodily Basis of Meaning, Imagination, and Reason*. University of Chicago Press, Chicago, 1987.
- [42] L. Talmy. *Toward a Cognitive Semantics. Vol I: Concept Structuring Systems*. The MIT Press, Cambridge, Massachusetts, 2000.
- [43] H.U. Fuchs. System dynamics modeling in fluids, electricity, heath and motion. In *Proceedings of the 2006 GIREP Conference, Amsterdam*, 2006.

Capitolo 3

L'entropia

Michele D'Anna, Liceo cantonale di Locarno

3.1 Introduzione

Questo capitolo è dedicato ai *fenomeni termici* o, per essere più precisi, alla presentazione di un *approccio didattico* per l'insegnamento dei fenomeni termici. Esso non vuol quindi costituire un trattato teorico, ma piuttosto delineare concretamente un possibile percorso d'insegnamento che si inserisca in modo coerente all'interno del quadro concettuale di riferimento descritto nei capitoli precedenti. Queste pagine hanno anche lo scopo di fornire il quadro concettuale all'interno del quale leggere i contributi presentati nel volume 2 e nel volume 3.

Per le ragioni presentate nel capitolo precedente, il taglio dell'approccio qui proposto è essenzialmente sperimentale: questo significa che, anche per la descrizione formale, si opera con grandezze fenomenologiche macroscopiche, rinunciando ad esempio ad interpretazioni che attingono al livello microscopico. La scelta didattica più caratterizzante è quella di *introdurre l'entropia sin dall'inizio*¹, come grandezza termica estensiva primaria, accanto alla temperatura assoluta, la grandezza intensiva nei fenomeni termici.

La proposta didattica prende avvio con alcune *osservazioni sperimentali* (3.2), proponendo una rapidissima carrellata su alcune tra le situazioni più tipiche dei fenomeni termici. Il *modello per i fenomeni termici* (3.3) introduce poi gli strumenti concettuali per una lettura coerente delle varie situazioni considerate, presentando in particolare un modello per l'entropia, che viene caratterizzata attraverso l'esplicitazione delle sue proprietà fenomenologiche, e la temperatura, inizialmente presentata come parametro che induce una relazione d'ordine. Attraverso la discussione dei risultati ottenuti con l'impiego di *pompe di calore* viene poi introdotto il concetto di *temperatura assoluta* (3.4). In seguito viene discusso il legame tra *calore*, *entropia*, *energia* (3.5): dapprima viene chiarito il legame tra le intensità



Friedrich Herrmann
(1939)

[Entropia sin dall'inizio!](#)

[Struttura del capitolo](#)

¹È questa la sintesi spesso utilizzata da F. Herrmann per chiarire l'idea di fondo dell'approccio proposto.

dei flussi di entropia e quelli di energia nei processi conduttivi, in seguito vengono presentate alcune riflessioni sull'uso del termine "calore". *La conduzione termica* (3.6) viene poi analizzata in dettaglio, sia dal punto di vista della descrizione fenomenologica, sia in relazione all'intrinseca irreversibilità di questo processo. Nella sezione successiva viene illustrato in termini più generali il legame tra *produzione di entropia e irreversibilità* (3.7), mostrando in particolare come la produzione di entropia caratterizzi i processi irreversibili. Nella sezione *La misura dell'entropia e l'entropia specifica delle sostanze* (3.10) viene poi mostrato come l'utilizzo di processi totalmente dissipativi permetta l'introduzione di una procedura operativa per la misura dell'entropia. La sezione seguente completa la presentazione dell'apparato concettuale generale, delineando gli strumenti concettuali necessari per la descrizione degli *effetti dei trasferimenti di entropia* (3.11) attraverso leggi costitutive particolari: prima in relazione alle *transizioni di fase* e poi alle *variazioni di temperatura di corpi uniformi*. La sezione successiva, *riassumendo e guardando in avanti* (3.12), presenta una sintesi del percorso e una serie di possibili spunti per un suo sviluppo, in parte a livello disciplinare, in parte legati all'ampliamento dell'apparato strumentale a disposizione. *Uno sguardo allo sviluppo storico* (3.13) presenta alcuni aspetti storici legati alla specifica visione qui presentata, in particolare in relazione all'opera di *S. Carnot*. Il capitolo si chiude con *alcune considerazioni didattiche* (3.14) che prendono spunto da alcuni risultati anche recenti della ricerca didattica nell'ambito dell'insegnamento della termodinamica.

3.2 Osservazioni sperimentali

L'idea è di introdurre gli studenti nell'ambito dei processi termici attraverso un approccio sperimentale: dalla descrizione verbale delle varie situazioni potranno emergere a poco a poco le loro concezioni più o meno appropriate, interpretazioni coerenti o contraddittorie, basate in parte sul vissuto proprio, in parte su un sapere scolastico pregresso generalmente non del tutto digerito. Qui di seguito vengono brevemente descritte alcune esperienze, di carattere qualitativo e che coinvolgono situazioni con strumenti possibilmente già da loro utilizzati nella vita di tutti i giorni, che possono servire a creare una base empirica adeguatamente estesa cui riferirsi per il successivo processo di affinamento concettuale e formale:

Alcune situazioni sperimentali

riscaldatore ad immersione: un riscaldatore ad immersione (costituito essenzialmente da una resistenza elettrica opportunamente rivestita) è posto all'interno di un recipiente contenente dell'acqua. Si osserva che la temperatura dell'acqua aumenta quando il riscaldatore è in funzione;



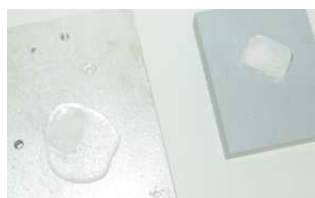
conduzione termica: tra gli estremi di una sbarra di rame viene creata una differenza di temperatura. Un termogeneratore posto in contatto termico con l'estremità a temperatura più bassa è utilizzato per alimentare un piccolo motore elettrico. Si osserva che l'elica del motore inizia a ruotare;



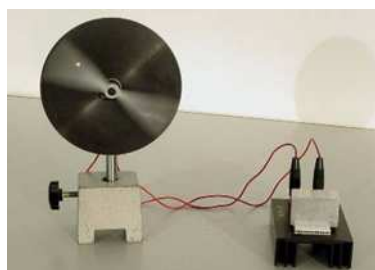
contatto termico: due oggetti metallici, aventi inizialmente temperature diverse, vengono posti in contatto. Si osserva, registrando le temperature indicate da due termometri, che la temperatura di uno aumenta, mentre quella dell'altro diminuisce. Questo avviene finché le due temperature non raggiungono un medesimo valore;



conduttori/isolanti: due cubetti di ghiaccio identici vengono posti rispettivamente sopra un pezzo di alluminio e sopra un pezzo di PVC. Si osserva che il pezzo di ghiaccio posto sopra l'alluminio fonde in poche decine di secondi, mentre nello stesso tempo quello posto sopra il PVC lo fa in misura estremamente più ridotta;



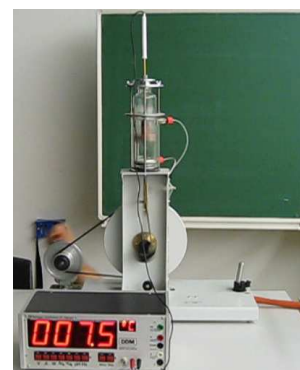
termogeneratore: sopra una cella Peltier, che costituisce il cuore del dispositivo, vengono posti oggetti che hanno una temperatura significativamente diversa da quella dell'ambiente. Si osserva che il motore elettrico ad esso collegato inizia a funzionare: il senso della rotazione cambia a seconda che la temperatura dell'oggetto scelto è superiore o inferiore a quella dell'ambiente. Il funzionamento di questo dispositivo sarà analizzato da diversi punti di vista nelle prossime sezioni;



motore ad aria calda: si osserva il comportamento di un modellino dimostrativo di motore Stirling che funziona con una differenza di temperatura minima (basta tenerlo qualche minuto appoggiato sul palmo della mano). Può essere utile far osservare anche altre varianti del dispositivo, come la “tradizionale” e diffusissima versione scolastica, discutendone differenze e analogie;



macchina frigorifera: diversi dispositivi utilizzati come motori termici possono essere impiegati “al contrario”, ossia come macchine frigorifere, per far diminuire la temperatura di un oggetto (per esempio di una data quantità di acqua, sino a farla diventar ghiaccio). Anche se solo qualitativamente, è utile mettere in luce le differenze e le analogie tra i due modi di impiego.



3.3 Modello per i fenomeni termici

Sulla base delle osservazioni fenomenologiche riportate nella precedente sezione, si tratta ora di delineare il quadro concettuale che ne permetta un'interpretazione fisica soddisfacente. Inizialmente l'obiettivo *non* è quello di dar conto degli aspetti quantitativi (che verranno affrontati in dettaglio più avanti), quanto piuttosto di fornire agli studenti un *modello* che permetta loro di interpretare qualitativamente i processi proposti, nonché di prevedere l'evoluzione di sistemi analoghi in nuove situazioni. In particolare si vuole introdurre uno strumento coerente con il quadro concettuale di riferimento esplicitato nel capitolo precedente, basato sull'introduzione – come *grandezze primarie* per i fenomeni termici – di due grandezze termiche specifiche, l'una estensiva, l'altra intensiva.

La temperatura come potenziale termico

La *temperatura*, anche se per il momento ancora unicamente come parametro fenomenologico (ed espressa quindi in gradi Celsius) viene facilmente individuata come la grandezza intensiva, le cui differenze hanno il ruolo di “spinta”, di “forza motrice” per i fenomeni termici in cui vi è un “trasferimento” da un oggetto caldo a un oggetto più freddo. Questo è ad esempio particolarmente evidente sia nelle esperienze che portano ad una situazione di equilibrio termico², sia in quelle che coinvolgono il termogeneratore

²È proprio grazie al raggiungimento dell'equilibrio termico (spesso indicato come *principio zero* della termodinamica) che è possibile introdurre operativamente la temperatura

(figura 3.1).

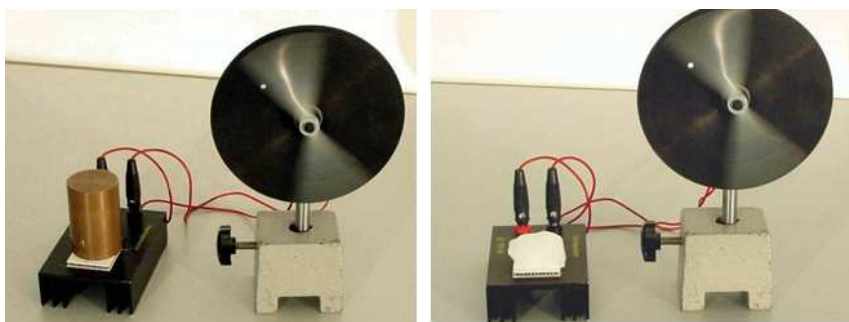


Figura 3.1: Il termogeneratore è un dispositivo che utilizza una cella Peltier; esso permette di evidenziare il ruolo delle differenze di temperatura nei fenomeni di conduzione termica.

Quando sulla faccia libera della cella Peltier si pone un oggetto che ha una temperatura maggiore (o minore) della temperatura ambiente (alla quale risulta essere ancorata la faccia inferiore), si osserva che il dispositivo è in grado di generare una differenza di potenziale elettrico³.

La verbalizzazione di questo processo può correre del tutto parallela a quella impiegata in altre situazioni come per esempio nel caso del generatore a manovella: una differenza di potenziale (qui, termico) è in grado di generarne un'altra (qui, elettrico). In altre parole, è immediato riconoscere la *temperatura* come la grandezza intensiva relativa ai fenomeni termici e in particolare le differenze di temperatura come responsabili dei processi in questione.

A questo punto è interessante chiedere: che “cosa” fluisce dall’oggetto caldo a quello freddo? La risposta è invariabilmente: *calore*. Poco chiaro invece risulta essere il significato fisico attribuito a questo termine, che in questo contesto, senza dubbio, deve essere riferito al registro di “linguaggio comune”.

Un primo parziale chiarimento della situazione può essere ottenuto facendo riferimento alla proprietà dell’energia di “non fluire mai da sola”. Appare quindi opportuno⁴ introdurre anche per i fenomeni in questione una grandezza estensiva che abbia il ruolo di portatore d’energia. Fissato il suo ruolo all’interno del quadro interpretativo che si vuole sviluppare, assegnarle un nome è questione di economicità: per garantire un raccor-

come parametro che induce una *relazione d’ordine* per il “livello termico” dei vari corpi.

³Può essere curioso notare che l’effetto qui sfruttato è stato scoperto da T. Seebeck nel 1821; J.C. Peltier nel 1834 scoprì invece l’effetto opposto, ossia quello che permette di generare una differenza di temperatura forzando una corrente attraverso la cella. I dispositivi commerciali prendono il nome da quest’ultimo effetto, in quanto l’impiego più frequente è proprio quello di fungere da refrigeratori.

⁴Al di là dell’esigenza di una correttezza disciplinare, è interessante utilizzare il quadro riassuntivo presentato nel capitolo 2 per far notare come dal punto di vista didattico l’interpretazione dei fenomeni termici sulla base del concetto di *calore*, ossia di una grandezza intrinsecamente afferente all’ambito energetico, introdurrebbe una palese asimmetria sia concettuale che formale nella descrizione dei fenomeni naturali (ci si può infatti immaginare di non parlare di carica elettrica per i fenomeni elettrici?).

Differenze di potenziale
come “spinte”

do privo di difficoltà con il linguaggio scientifico accreditato, chiameremo questa quantità *entropia* (indicandola anche con il consueto simbolo S).

La sua introduzione viene completata dall'elencazione delle sue proprietà, che emergono in larga misura ripercorrendo con gli studenti le situazioni sperimentali precedentemente proposte e che possono essere riassunte con il seguente *modello*:

Un modello per l'entropia
 S

l'entropia è una grandezza fisica che

- può essere immagazzinata;
- può fluire da un sistema ad un altro;
- ha il ruolo di portatore di energia nei fenomeni termici;
- per un qualsiasi processo è soggetta ad una legge di bilancio;
- *non* è una grandezza conservata: l'entropia può essere prodotta, ma non può *mai* essere distrutta.

Naturalmente è buona cosa insistere sulla costruzione di una corretta interpretazione di queste affermazioni. Così ad esempio, con l'espressione "può essere immagazzinata" si vuole semplicemente sottolineare una delle proprietà comuni a tutte le grandezze estensive già incontrate, ossia che per un dato sistema in un dato stato (di equilibrio) è possibile indicare "quanta" entropia è contenuta (ciò che invece non ha senso se riferito ad una grandezza intensiva). Per quanto riguarda i flussi, da una parte è bene ricordare che al momento ci si vuole limitare ai flussi di tipo conduttivo, ossia a quelle situazioni in cui sono coinvolte differenze di temperatura, e dall'altra che non vi è nulla di "materiale" che si sposta spazialmente, ma che le sue proprietà ci permettono di parlare dell'entropia *come se* si trattasse di una sostanza. In altre parole: come sempre in fisica, stiamo utilizzando un *modello*.

Anche l'espressione "non è una grandezza conservata" merita un chiarimento specifico, soprattutto perché è molto probabile che tutte le altre grandezze estensive utilizzate fino a questo momento nello sviluppo del percorso didattico siano grandezze conservate, ossia grandezze che in nessun processo possono essere prodotte oppure distrutte (annichilate)⁵. Questo è infatti il caso per il volume d'acqua, la quantità di moto, la carica elettrica o l'energia.

L'equazione di bilancio
per l'entropia

Per chiarire questo punto è utile riferirsi all'*equazione di bilancio* per l'entropia, nella sua forma globale (relativa cioè ad un determinato intervallo di tempo):

$$\Delta S = S_{sc} + S_{prod} \quad (3.1a)$$

⁵È importante non confondere questa caratteristica con il fatto che in un determinato processo e per un determinato sistema il valore della quantità totale della grandezza resti costante. Così ad esempio l'energia, la carica elettrica o la quantità di moto sono grandezze conservate, anche se evidentemente esistono processi in cui per determinati sistemi il loro valore diminuisce, mentre l'entropia *non* è una grandezza conservata, anche se esistono processi in cui il tasso di produzione è nullo.

dove S rappresenta la *variazione dell'entropia* del sistema, S_{sc} indica la quantità totale di *entropia scambiata* dal sistema con l'ambiente circostante, mentre S_{prod} rappresenta la quantità di *entropia prodotta* (all'interno del sistema); oppure nella sua forma istantanea:

$$\frac{dS}{dt} = I_S + \pi_S \quad \text{oppure} \quad \dot{S} = I_S + \pi_S \quad (3.1b)$$

dove dS/dt indica il *tasso istantaneo di variazione* dell'entropia del sistema, I_S rappresenta l'*intensità (totale) degli scambi* con l'ambiente circostante e π_S il *tasso istantaneo di produzione*. In generale, è infatti proprio la possibilità che il termine di produzione nell'equazione di bilancio possa essere diverso da zero a indicare che si tratta di una grandezza *non conservata*⁶.

La produzione di entropia

Tuttavia, nel caso in questione, il tasso istantaneo di produzione di entropia può assumere, per un qualsiasi processo riguardante un qualsiasi sistema, unicamente valori *non* negativi:

$$\pi_S \geq 0 \quad (3.2)$$

Ritourneremo nelle prossime sezioni su questa relazione da più punti di vista. Per quanto riguarda il lato sperimentale, è opportuno soffermarsi sulla possibilità di produzione: in realtà un esame attento di un semplice processo come lo sfregamento delle due mani può essere sufficiente a questo proposito. Proprio il fatto che *entrambe* le mani si scaldano permette di escludere che si tratti di un processo di conduzione: in questo caso infatti dovrebbe esserci un flusso di entropia da una mano all'altra, ciò che ovviamente porterebbe a sensazioni fisiologiche alquanto diverse da quelle sperimentate in molte occasioni da chiunque!

Sulla base di questo *modello*, risulta estremamente utile “rileggere” le esperienze proposte nella sezione 3.2: anche se non ancora con una terminologia definitiva. Questo “secondo passaggio” permette di familiarizzare gli studenti con gli elementi introdotti, di far sperimentare il potere esplicativo dei vari concetti, di chiarire analogie e differenze con i modelli che possono essere diversi a seconda del percorso didattico scelto; per esempio, nel caso dell'idraulica, con quello per il *volume d'acqua*, o dell'elettricità con quello per la *carica elettrica*, o ancora della meccanica con quello per la *quantità di moto*, nonché di evidenziare alcuni degli aspetti che devono ancora essere affinati (v. sezioni seguenti). È anche l'occasione per allargare il quadro fenomenologico, discutendo alcune variazioni sulle esperienze presentate (spesso suggerite dagli allievi) e per iniziare ad introdurre qualitativamente l'idea che per ogni sistema fisico esiste una relazione tra l'entropia immagazzinata e la temperatura: grazie a semplici considerazioni relative a recipienti che contengono acqua in quantità diverse e/o con temperature

⁶Vale forse la pena di sottolineare da subito che esistono altre grandezze non conservate, come ad esempio il numero di individui di una popolazione (in virtù dei processi di nascita e di morte); la più vicina all'esperienza scolastica è invece rappresentata dalla *quantità chimica (n)*: già la terminologia solitamente utilizzata (*reagenti e prodotti*) è a questo proposito almeno in parte rivelatrice.

diverse, è possibile giungere alle seguenti conclusioni provvisorie⁷: 1) ad una data temperatura, maggiore è la quantità d'acqua considerata, maggiore è l'entropia in essa immagazzinata; 2) per una data quantità d'acqua, maggiore è la temperatura, maggiore è l'entropia in essa immagazzinata.

L'unità di misura dell'entropia:
 $[S] = \text{JK}^{-1}$

Un commento particolare lo merita senza dubbio la questione dell'unità di misura. Coerentemente al suo ruolo di grandezza primaria, l'entropia meriterebbe una sua propria unità di misura⁸. Dato che nel *sistema internazionale* (SI) essa non è esplicitamente contemplata, introdurla o no potrebbe essere considerata come una questione prettamente didattica. Sono tuttavia parecchi gli indizi che mostrano che una sua esplicita introduzione faciliterebbe la comprensione a livello disciplinare. Ad ogni modo questo aspetto (l'assegnazione di un termine specifico) non va confuso con la definizione operativa dell'unità di entropia: indipendentemente dalla scelta puntuale di introdurre o no un termine specifico per l'unità di misura dell'entropia⁹, nel percorso didattico va comunque presentata la base sperimentale attraverso cui è possibile ottenere il consueto risultato $[S] = \text{JK}^{-1}$. Questo passo garantisce anche che lo studente è in ogni caso in grado di comprendere e di utilizzare la letteratura tradizionale¹⁰.

Il ruolo didattico del modello proposto

Un ulteriore aspetto da sottolineare è quello relativo al ruolo didattico attribuito al modello. Ciò che si intende costruire non è tanto il contenuto disciplinare del modello, quanto piuttosto la capacità degli studenti ad applicarlo. In altre parole: l'obiettivo non è la costruzione (formale) del modello in sé, quanto piuttosto quella delle competenze necessarie per un corretto impiego del quadro concettuale fornito, sia per l'interpretazione di situazioni sperimentali viste, che per fare delle previsioni sull'evoluzione temporale di determinati sistemi. Da questo punto di vista, appare evidente che nel percorso didattico occorrerà costruire passo dopo passo anche tutti gli strumenti che permettano una descrizione precisa degli aspetti quantitativi.

⁷Si veda ad esempio la sequenza di situazioni considerate all'inizio del capitolo 10 del volume 1 del testo del *Karlsruher Physikkurs* [1].

⁸L'esperienza diretta di insegnamento mostra con regolarità che una tale aspettativa è presente negli studenti di tutte le classi. Anche A. Thess, nel suo volume *Das Entropieprinzip: Thermodynamik für Unzufriedene* [2, p. 39], propugna l'introduzione di un'unità dedicata all'entropia, sottolineando proprio l'obiettivo didattico di presentare l'entropia, e non la temperatura, come grandezza di base primaria della termodinamica; la sua scelta cade sul *clausius* (un vetusto termine oggi caduto completamente in disuso).

⁹La scuola didattica di Karlsruhe non ha fatto altro che riprendere il termine di *carnot* proposto già nel 1911 da H.L. Callendar [3] in onore di S. Carnot (v. [4]).

¹⁰Rinunciare ad un'unità di misura propria per la grandezza estensiva specifica di un dato ambito di studio non è un'esclusività della terminologia. Anche nel caso meccanico, né la *quantità di moto* né la *quantità di moto angolare* possiedono una propria unità di misura. Questa rinuncia, tuttavia, ci sembrerebbe grottesca e incomprensibile ad esempio nell'ambito idraulico: come afferrare le proprietà della grandezza volume qualora questa ci venisse proposta come rapporto tra energia e pressione $[V] = \text{JPa}^{-1}$?

3.4 Pompe di calore e temperatura assoluta

Riprendendo e affinando alcune delle esperienze iniziali è possibile chiarire un ulteriore punto spesso fonte di confusione: non vi è contraddittorietà tra l'impossibilità di distruggere entropia ed il fatto che in un determinato processo l'entropia di un dato sistema possa diminuire! Ciò che occorre fare è mettere in atto processi in grado di “far fluire fuori dal sistema” entropia. La soluzione più semplice consiste nel mettere in contatto il corpo che si vuole “raffreddare” con un corpo a temperatura più bassa; i limiti di questa procedura appaiono subito evidenti: non sarà mai possibile ottenere una temperatura più bassa di quella del corpo freddo a disposizione. Nei processi di conduzione, infatti, l'entropia fluisce sempre da corpi caldi a corpi più freddi. Tuttavia, anche in ambito termico esistono dei dispositivi in grado di far fluire entropia da un corpo ad una data temperatura ad un altro corpo a temperatura maggiore. Essi svolgono quindi il ruolo di una “pompa”, e vengono perciò generalmente denominati *pompe di calore* o *termopompe*. Con il loro aiuto è possibile abbassare la temperatura di un oggetto al di sotto della temperatura di tutti gli altri oggetti che ci sono attorno. Un esempio di un tale dispositivo è illustrato nella figura 3.2.

Flussi di entropia e pompe di calore

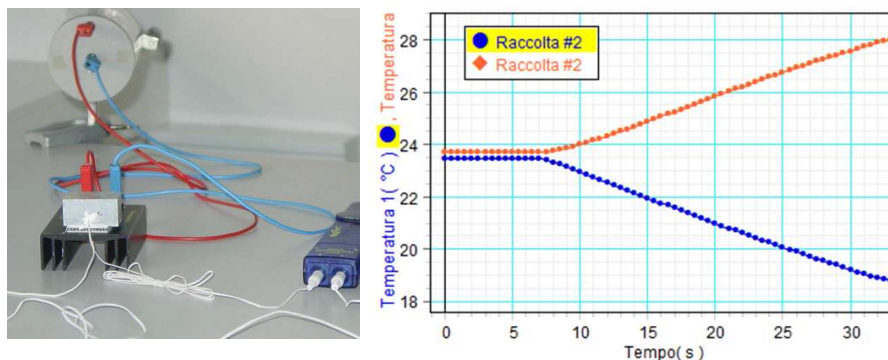


Figura 3.2: Un termogeneratore viene utilizzato “a rovescio”: attraverso l’elemento viene forzata una corrente elettrica. Questa genera una differenza di temperatura tra la faccia superiore e quella inferiore (effetto Peltier): è così possibile trasferire entropia dall’oggetto appoggiato sulla faccia superiore all’ambiente circostante. Il grafico a destra mostra la temperatura registrata da una sonda termometrica fissata sull’oggetto che viene raffreddato e da una sonda posta sulla faccia inferiore (ambiente).

Questa osservazione porta automaticamente alla domanda: fino a quale temperatura è possibile raffreddare un corpo? A questo punto del percorso didattico, la risposta non può essere altra che quella ottenuta per via sperimentale: per quanto ci si sia sforzati, già a partire dalla seconda metà del XIX secolo, di migliorare le tecniche impiegate, non è mai stato possibile scendere sotto ad una ben determinata temperatura, che sperimentalmente risulta essere $-273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Una tale situazione suggerisce evidentemente una modifica nella scelta dello “zero” nella scala delle temperature: innanzitutto esso acquista un

Lo “zero assoluto”

carattere “assoluto”, e inoltre consente un'interpretazione fisica abbastanza agevole. L'immagine può essere infatti la seguente: allo zero assoluto il contenuto di entropia di un qualsiasi sistema è nullo¹¹. Quindi, allo zero assoluto, tutta l'entropia è già stata estratta: questa è la semplice ragione per la quale non se ne può estrarre ulteriormente. Si può anche esprimere questo fatto dicendo che l'entropia di un sistema può assumere unicamente valori positivi.

Su questa base risulta immediato introdurre il concetto di *temperatura assoluta* (indicata con il simbolo T) e presentare le caratteristiche della *scala Kelvin* e le sue relazioni con la scala Celsius.

3.5 Calore, entropia, energia

L'obiettivo di questa sezione è duplice: da una parte precisare la relazione tra l'intensità dei flussi di entropia e quella dei flussi di energia nei processi di conduzione termica, dall'altra presentare alcune considerazioni sull'impiego del termine “calore”.

Il punto di partenza è costituito da una delle proprietà precedentemente elencate, ossia dall'idea che l'entropia ha il ruolo di portatore dell'energia nei fenomeni termici. Questo significa che quando vi è un flusso di entropia allora vi è anche un flusso di energia. Il compito è quindi essenzialmente quello di precisare, almeno limitatamente ai fenomeni di tipo conduttivo, quale relazione esiste tra le intensità di questi due flussi. È facile convincersi che vi è una proporzionalità diretta tra l'intensità della corrente di entropia I_S e l'intensità della corrente di energia I_E ; ciò può essere reso plausibile con semplici dispositivi sperimentali, ragionando ad esempio con conduttori termici di sezione diversa, oppure con conduttori identici posti tra loro in parallelo impiegati nelle medesime condizioni.

In analogia con la descrizione in ambito meccanico, idraulico e elettrico, dove la costante di proporzionalità è data dalla corrispondente grandezza intensiva, è lecito supporre che negli scambi termici dovuti ad una differenza di temperatura la costante di proporzionalità sia data dalla temperatura assoluta T alla quale avviene il trasporto (figura 3.3):

$$I_E = T I_S \quad (3.3)$$

¹¹Alla luce delle varie formulazioni moderne del *terzo principio* della termodinamica, questa affermazione può sembrare un po' audace. In realtà essa è del tutto in linea con la formulazione tradizionalmente attribuita a W. Nernst e costituisce senz'altro un buon punto di partenza per una successiva sistemazione. È comunque interessante osservare che la cosiddetta *entropia residua* non sembra in realtà costituire un ostacolo a questa interpretazione: infatti quando essa è attribuita alla degenerazione degli stati fondamentali, si deve ricordare che una degenerazione perfetta è conseguenza unicamente di ipotesi semplificatrici dei modelli utilizzati; quando essa è invece attribuita alla presenza di difetti reticolari, occorre considerare che non tutti i sottosistemi di cui è costituito l'oggetto in questione si trovano necessariamente alla medesima temperatura di 0 K: ci può essere infatti un disaccoppiamento termico tra i vari sottosistemi, mentre il pompaggio di entropia è solitamente realizzato attraverso l'accoppiamento di *uno solo* di essi al dispositivo esterno utilizzato quale pompa [5].

La relazione (3.3) permette anche, a seconda della scelta didattica, di introdurre o no un'unità di misura specifica per l'entropia, di definire o di mettere in relazione le unità di misura dell'entropia con quelle dell'energia e della temperatura:

$$[S] = \frac{W_s}{K} = \frac{J}{K}$$

La scelta di riferirsi a valori istantanei (intensità delle correnti) e non a quelli globali (quantità scambiate in un definito intervallo di tempo) è motivata dal fatto che generalmente durante il processo termico la temperatura del sistema in esame non resta costante. Come vedremo più avanti, nei casi in cui la temperatura *non* varia è facile ritrovare le espressioni tradizionali, mentre utilizzando ad esempio metodi numerici, partendo da questa formulazione, è possibile “seguire” anche processi più “reali”, come il raggiungimento dell'equilibrio termico tra due oggetti.

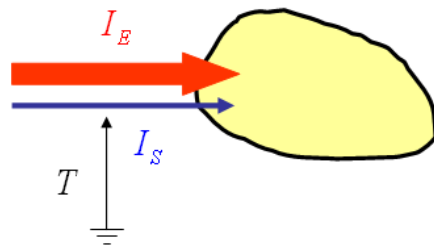


Figura 3.3: Relazione tra l'intensità della corrente di energia I_E e l'intensità della corrente di entropia I_S : quando un sistema scambia energia ed entropia con l'ambiente esterno (per via conduttiva), la temperatura assoluta alla quale avviene lo scambio determina il rapporto tra le intensità dei due flussi.

La struttura della relazione (3.3) ci permette di considerare una rappresentazione grafica che si rivelerà molto utile in diversi contesti nelle prossime sezioni. L'equazione ci dice infatti che il “contenuto energetico” di una data corrente di entropia è direttamente proporzionale (anche) alla temperatura assoluta alla quale avviene il trasporto. Pertanto, per una data intensità della corrente di entropia, possiamo raffigurare la situazione come illustrato nella figura 4.

Nella figura 3.4, la pendenza delle rette è collegata all'intensità delle rispettive correnti di entropia ($I_{S,1} > I_{S,2}$). Dal grafico è immediato vedere che, per una data temperatura T^* , l'intensità della corrente di energia cresce all'aumentare dell'intensità della corrente di entropia; oppure che per ottenere un dato valore della corrente di energia, avendo a disposizione una corrente di entropia di intensità minore occorre far avvenire il trasporto ad una temperatura maggiore.

Quale esempio, possiamo riconsiderare con questi strumenti il funzionamento del termogeneratore: per semplicità assumiamo che l'intensità della

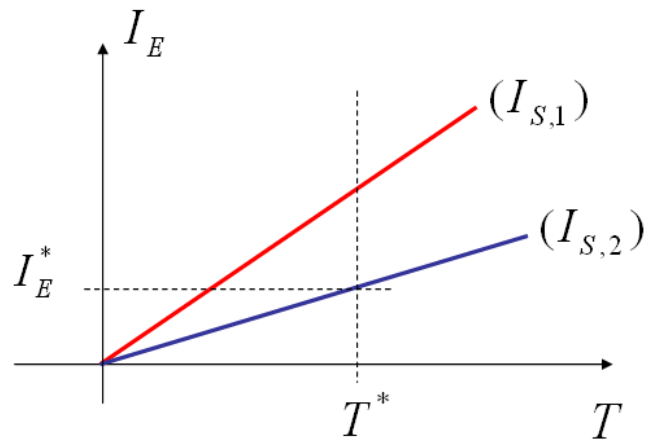


Figura 3.4: Il grafico riporta la situazione relativa a due diversi valori $I_{S,1}$ e $I_{S,2}$ per l'intensità della corrente di entropia e permette di confrontare l'intensità dell'energia trasportata da due differenti correnti di entropia.

corrente di entropia in entrata sia uguale a quella della corrente in uscita (ossia ipotizziamo che non vi sia produzione di entropia¹²).

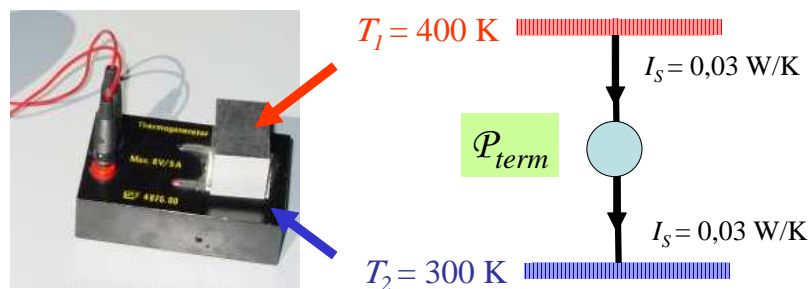


Figura 3.5: Tra la faccia superiore e quella inferiore del termogeneratore vi è un flusso di entropia dovuto alla differenza di temperatura. I dati riportati nello schema permettono di determinare la potenza termica \mathcal{P}_{term} .

La situazione è illustrata nella figura 3.5: un pezzo di alluminio precedentemente riscaldato è posto sulla faccia superiore della cella Peltier; la faccia inferiore è mantenuta alla temperatura ambiente (le temperature indicate nel disegno sono da considerarsi unicamente come indicative, così come il valore per l'intensità della corrente di entropia). Su questa base, riprendendo lo schema della figura 3.4, possiamo facilmente vedere che l'energia associata all'entropia in entrata è maggiore di quella associata all'entropia in uscita (figura 6).

¹²Nella sezione dedicata alle macchine termiche verranno discussi più approfonditamente sia il caso della macchina termica ideale (reversibile) che quello della macchina reale (irreversibile). Questo esempio serve unicamente per illustrare le potenzialità della rappresentazione grafica proposta.

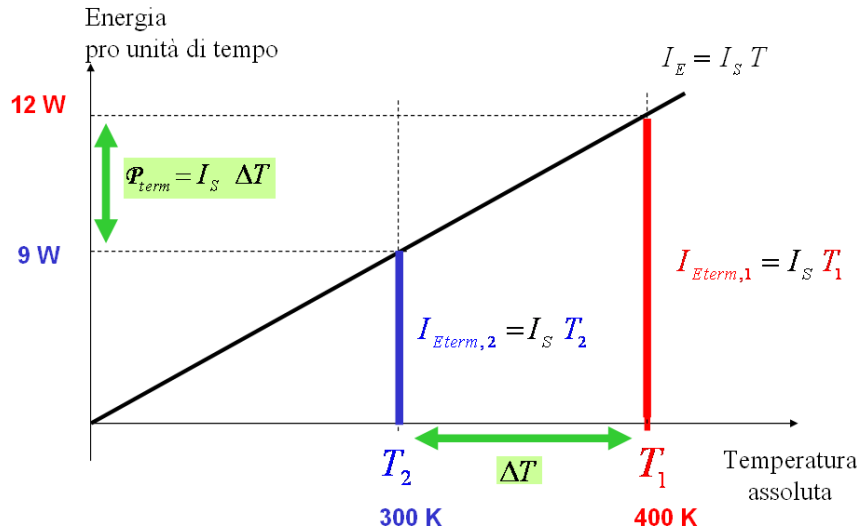


Figura 3.6: Esempio di schematizzazione per una cella Peltier ideale soggetta a due scambi termici: una corrente di entropia alla temperatura $T_1 = 400\text{ K}$ in entrata e una in uscita di pari intensità, ma alla temperatura inferiore $T_2 = 300\text{ K}$. La pendenza della retta corrisponde al valore della corrente di entropia: $I_S = 30\text{ mW K}^{-1}$.

Dal grafico di figura 3.6 è immediato ottenere anche l'espressione per la potenza termica \mathcal{P}_{term} associata al processo, vale a dire per il tasso istantaneo con cui il processo rende disponibile l'energia:

$$\mathcal{P}_{term} = I_{E,term\ in} - |I_{E,term\ out}| = T_1 I_S - T_2 I_S = (T_1 - T_2) I_S \quad (3.4)$$

Infatti, come per le altre situazioni, anche nel caso termico il passaggio di una certa quantità di portatore dell'energia da un livello di potenziale elevato ad un livello di potenziale più basso mette a disposizione (ovvero “libera”) una certa quantità di energia¹³.

A questo punto disponiamo di tutti gli strumenti per operare una scelta didattica coerente in relazione al termine di “calore” ; per prima cosa è importante osservare che con un unico vocabolo non è possibile riferirsi contemporaneamente in modo adeguato:

“calore”: una parola, molti possibili significati

- alla grandezza termica che *risiede* nei corpi;
- alla grandezza che *misura* i flussi;
- alla grandezza che *contabilizza* gli aspetti energetici.

Come abbiamo appena visto, è infatti necessario disporre di due concetti distinti, quali appunto entropia e energia. Il termine calore (Q^{\sphericalangle}), dal punto di vista del linguaggio disciplinare, può quindi assumere il consueto

¹³Quale sarà il portatore con cui questa quantità di energia uscirà dal sistema, oppure se essa andrà ad aumentare l'energia interna del sistema dipende dal tipo di processo considerato. Nelle sezioni seguenti verranno discussi alcuni casi particolari.

significato di quantità di energia scambiata dal sistema a seguito di un flusso (conduttivo) di entropia. Formalmente esso rappresenta semplicemente l'integrale nel tempo della corrente di energia che accompagna il flusso di entropia:

$$Q \sphericalR = \int_{t_1}^{t_2} I_E dt \quad (3.5)$$

Ovviamente questa non può essere la formulazione adottata per il corso base liceale; in quel contesto è opportuno chiarire il concetto per via grafica, considerando ad esempio inizialmente il caso di scambi che avvengono con intensità costante e generalizzando in seguito – almeno concettualmente – al caso con intensità variabile (figura 3.7).

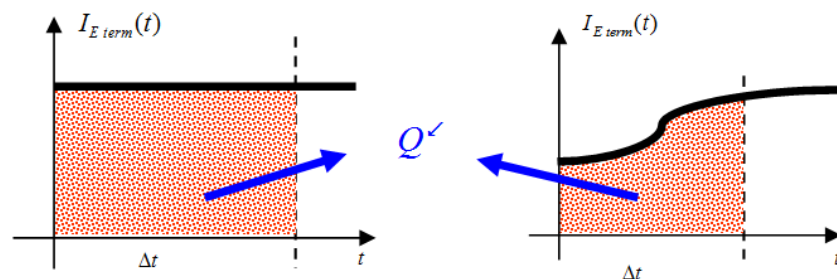


Figura 3.7: Dal punto di vista grafico, l'area racchiusa ha il significato di quantità totale di energia termica scambiata dal sistema durante l'intervallo di tempo Δt considerato e viene indicata con il termine di "calore".

Il significato della parola "calore" nel linguaggio comune

Ciò che invece occorre considerare con cura è il fatto che il termine "calore" nel linguaggio comune (e quindi nella rappresentazione che i nostri allievi portano con sé) racchiude in sé tutte le diverse connotazioni che nel lungo e tormentato percorso dello sviluppo storico hanno a poco a poco trovato una loro precisa connotazione.

Ricerche a questo proposito¹⁴ hanno infatti messo in luce che esso rappresenta a seconda del contesto uno dei vari aspetti del mondo termico, con comunque grande predominanza per la grandezza termica che *risiede* nei corpi. Per questa ragione, dal punto di vista didattico, non è sufficiente "definire" con cura e rigore la grandezza fisica, ma occorre costruire passo dopo passo un'evidenza per la necessità della dissociazione tra gli aspetti entropici e quelli energetici. Da questo punto di vista, l'approccio che qui viene proposto fornisce un'interessante base concettuale, che può essere rinforzata a più riprese (si veda ad esempio la discussione dei fenomeni dissipativi, sezione 3.7). A titolo di esempio, nella figura 3.8 viene riportato lo schema utilizzato con gli studenti per delineare la situazione.

¹⁴Si vedano ad esempio M-L. Zimmermann-Asta, *Concept de chaleur, Contribution à l'étude des conceptions des élèves et de leurs utilisations dans un processus d'apprentissage* [6], oppure L. Viennot, *Experimental facts and ways of reasoning in thermodynamics: learners' common approach* [7] o ancora S. Kesidou, R. Duit, *Students' conceptions of the second law of thermodynamics – An interpretive study*, [8].

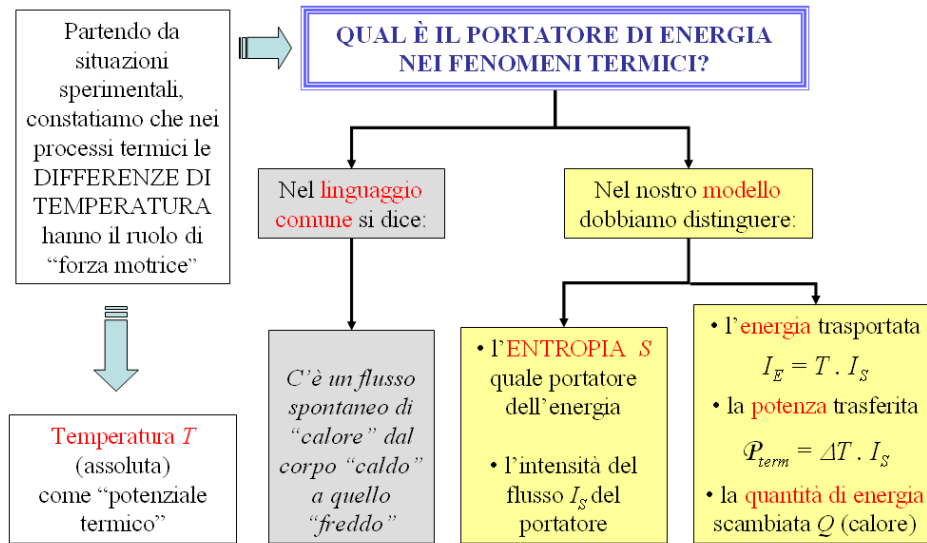


Figura 3.8: Il ruolo del termine calore: a seconda del registro linguistico utilizzato, il vocabolo calore rappresenta un termine scientifico specifico, oppure, nel linguaggio comune, un insieme di aspetti non ancora differenziati.

3.6 La conduzione termica

A questo punto, possiamo analizzare più in dettaglio il fenomeno della conduzione termica. Oltre a dare un esempio di applicazione quantitativa del modello, saremo in grado di trarre una prima importante conclusione relativa al carattere intrinsecamente irreversibile del processo di conduzione termica.

La situazione sperimentale è rappresentata in figura 3.9: una sbarra di rame è posta verticalmente sopra un termogeneratore ed è riscaldata all'altra estremità con un saldatore. Si osserva che quando viene raggiunto il regime stazionario, l'elica fissata all'albero del motore è in rotazione. Dal punto di vista dell'energia, interpretiamo questo fatto dicendo che, attraverso la sbarra di rame, vi è un flusso di energia dal saldatore al motore elettrico. Questo processo è dovuto alla differenza di temperatura tra le due estremità della sbarra e prende il nome di *conduzione termica*.

Vogliamo ora analizzare più da vicino la situazione: prima di tutto ipotizziamo di rivestire l'intera superficie laterale della sbarra con uno spesso strato di materiale isolante, in modo che idealmente possiamo immaginare che gli unici scambi termici avvengano alle estremità. In queste condizioni, sapendo che la sbarra si trova in un regime stazionario, il principio di conservazione dell'energia ci permette di concludere che l'intensità della corrente in entrata $I_{E,in}$ deve avere il medesimo valore di quella in uscita $I_{E,out}$ (e che d'ora in poi indicheremo semplicemente con I_E quando ciò non è fonte di ambiguità).

Dal punto di vista sperimentale abbiamo quindi una "spinta", rappresentata dalla differenza di temperatura, e un "effetto", il flusso di energia.

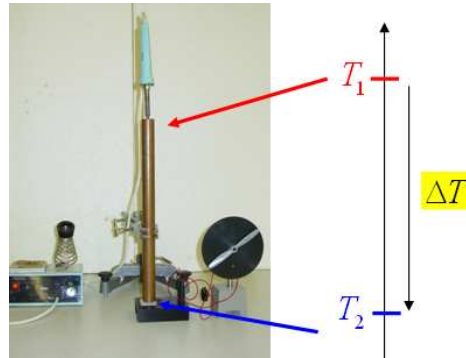


Figura 3.9: Conduzione termica: una sbarra di rame è riscaldata ad un'estremità con un saldatore; l'altra estremità è appoggiata su di un termogeneratore collegato ad un piccolo motore elettrico.

La resistenza termica
R_{term}

Possiamo quindi definire il concetto di *resistenza termica* R_{term} del conduttore (qui rappresentato dalla sbarra di rame di lunghezza L e sezione A) attraverso la seguente relazione fenomenologica che definisce appunto la resistenza termica¹⁵:

$$R_{term} = \frac{\Delta T}{I_E} \quad (3.6)$$

Inoltre, senza entrare in laboriose esperienze quantitative, è possibile convincersi che la resistenza termica dipende dalle *caratteristiche geometriche* del conduttore (essa è direttamente proporzionale alla sua lunghezza L e inversamente proporzionale alla sua sezione A)¹⁶, nonché dal tipo di materiale. Le proprietà di quest'ultimo sono generalmente riassunte nel cosiddetto *coefficiente di conducibilità termica* λ , i cui valori possono facilmente essere reperiti sulle tabelle¹⁷. Riassumendo, si ottiene quindi:

$$R_{term} = \frac{1}{\lambda} \frac{L}{A} \quad (3.7)$$

Vogliamo ora indagare il processo di conduzione termica dal punto di vista dell'entropia. Sulla base della situazione sperimentale delineata sopra, possiamo schematizzare la situazione come indicato nella figura 3.10.

Nella situazione in esame, lungo la sbarra di rame il flusso di energia è accompagnato da un flusso di entropia: è infatti la differenza di temperatura presente agli estremi della sbarra a fungere da "spinta" per quest'ultima.

¹⁵Più propriamente qui viene definita la resistenza termica al flusso di energia; naturalmente è possibile definire anche la resistenza relativa al flusso di entropia, che sarebbe la grandezza analoga a quella che solitamente viene definita nel caso elettrico o idraulico. Da osservare comunque che il passaggio dall'una all'altra è immediato.

¹⁶Dopo aver già incontrato sia in idraulica che in elettricità questo tipo di dipendenza dai fattori geometrici, non è difficile produrre i ragionamenti che portano a questo risultato.

¹⁷Rispetto ad altri casi già incontrati, in ambito termico si preferisce infatti introdurre il coefficiente di conduzione termica λ invece della resistività specifica ρ . Tra di loro vale comunque la semplice relazione $\rho = 1/\lambda$, così che la perfetta analogia con la cosiddetta *II legge di Ohm* risulta evidente. È bene inoltre osservare che, in generale, il coefficiente di conduzione termica λ per un dato materiale dipende anche dalla temperatura; ma per gli scopi che ci prefiggiamo possiamo tralasciare questo aspetto, ricordando comunque di scegliere oculatamente i casi concreti di applicazione.

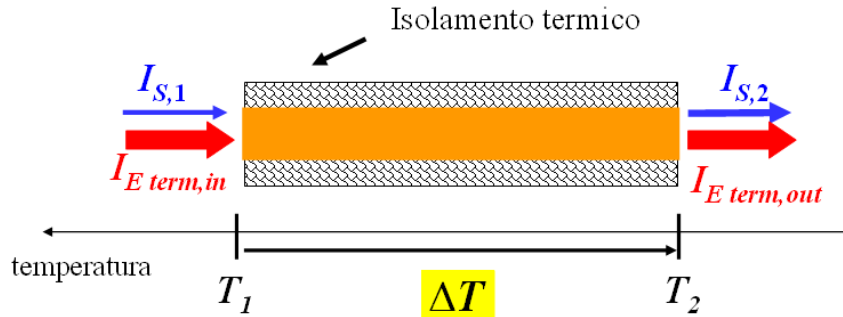


Figura 3.10: Schematizzazione semplificata: l'isolamento termico laterale garantisce che gli unici scambi termici avvengano alle estremità della sbarra.

Come abbiamo già messo in evidenza, la legge della conservazione dell'energia, applicata alla sbarra in regime stazionario, ci permette di concludere che l'intensità delle correnti in entrata $I_{E,in}$ e in uscita $I_{E,out}$ devono avere il medesimo valore (assoluto). Utilizzando anche la relazione (3.3) tra le intensità dei flussi conduttivi di energia e di entropia, questa uguaglianza ci permette di ottenere quanto desiderato a proposito dei flussi di entropia:

$$\begin{aligned} I_{E,term\ in} &= |I_{E,term\ out}| \\ T_1 I_{S,1} &= T_2 |I_{S,2}| \end{aligned} \quad (3.8)$$

Così, dato che per ipotesi la temperatura T_1 è maggiore di T_2 , possiamo concludere che l'intensità della corrente di entropia in uscita dalla sbarra è maggiore di quella in entrata:

$$|I_{S,2}| > I_{S,1} \quad (3.9)$$

Ricordando che nella situazione sperimentale considerata l'entropia può entrare nella sbarra solo dall'estremità mantenuta alla temperatura T_1 , questo risultato viene interpretato nel seguente modo: nel processo di conduzione termica all'interno della sbarra viene *prodotta* entropia. Il tasso istantaneo di produzione π_S può essere determinato in funzione delle altre grandezze note utilizzando (oltre alla relazione (3.3)) la *legge di bilancio* per l'entropia:

$$\begin{aligned} |I_{S,2}| &= I_{S,1} + \pi_S \\ \pi_S &= |I_{S,2}| - I_{S,1} = I_E \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \end{aligned} \quad (3.10)$$

Qualsiasi processo di conduzione termica è quindi accompagnato da produzione di entropia: questo risultato è estremamente importante. Infatti, come vedremo nella prossima sezione, ciò riviene a dire che *la conduzione termica è un processo irreversibile*.

Dove e a quale temperatura viene prodotta entropia? La risposta alla prima parte della domanda è molto semplice: in ogni punto della sbarra.

Così il tasso istantaneo di produzione π_S deve essere inteso come il tasso complessivo relativo alla sbarra, cioè come la “somma” di tutti i contributi della produzione che avviene in tutti i “punti” della sbarra. A questo proposito può essere utile suddividere la sbarra in due parti (che indicheremo con a e b): la struttura dell’equazione (3.10) ci mostra immediatamente che vale la relazione $\pi_S = \pi_{S_a} + \pi_{S_b}$, ossia che il tasso istantaneo di produzione totale è dato dalla somma dei tassi relativi a ciascuna delle due parti in cui è stata suddivisa la sbarra. Evidentemente questo processo di suddivisione può essere reiterato a volontà, fino ad ottenere una suddivisione della sbarra in un numero grande a piacere di “fettine”: in questo modo, pur senza parlare di densità spaziale di produzione e di integrali, si può dare un’idea dell’additività della produzione di entropia.

Nella figura 3.11 sono riportate due diverse rappresentazioni grafiche per la produzione di entropia nel processo di conduzione.

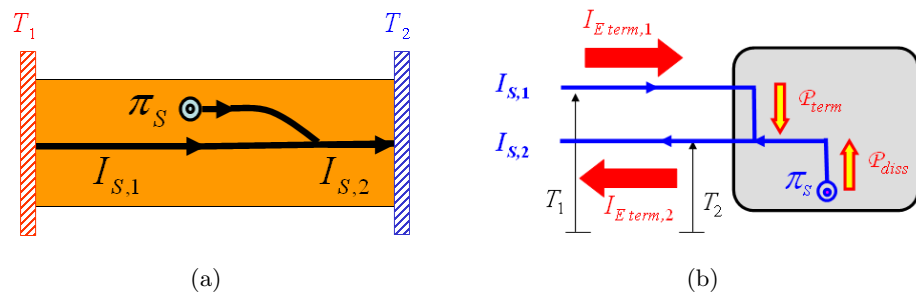


Figura 3.11: Due rappresentazioni per la conduzione termica nella sbarra e la produzione di entropia: la conduzione termica è un esempio di un processo in cui tutta l’energia resa disponibile viene dissipata.

In particolare la figura 3.11b) mette in risalto come tutta l’energia liberata nel processo di conduzione (per il fatto che l’entropia che entra nella sbarra subisce “caduta termica” dalla temperatura T_1 alla temperatura T_2) all’uscita sia associata all’entropia prodotta. Si tratta in altre parole di un *processo totalmente dissipativo*.

Queste considerazioni ci aiutano anche a rispondere alla seconda parte della domanda: la temperatura da associare all’entropia prodotta (considerando la sbarra nel suo insieme) non è altro che la temperatura alla quale l’entropia esce dal sistema, quindi, nel nostro caso, T_2 . Sulla base della relazione (3.10) possiamo convincerci di ciò con qualche passaggio algebrico:

$$\begin{aligned} \pi_S &= I_E \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = I_E \frac{\Delta T}{T_2 T_1} = \frac{1}{T_2} \left(\frac{I_E}{T_1} \Delta T \right) \\ &= \frac{1}{T_2} (I_{S1} \Delta T) = \frac{1}{T_2} \mathcal{P}_{term} \end{aligned} \quad (3.11)$$

ossia

$$\mathcal{P}_{term} = \pi_S T_2 = \mathcal{P}_{diss}$$

dove \mathcal{P}_{diss} sta a indicare la potenza dissipata, ossia il tasso istantaneo di dissipazione, che qui ha il medesimo valore della potenza termica \mathcal{P}_{term} ,

ossia del tasso istantaneo con cui l'energia viene liberata nel processo. Nella prossima sezione vedremo che questo comportamento è del tutto generale e *non* specifico dei fenomeni termici.

3.7 Produzione di entropia e irreversibilità

Per prima cosa è bene chiarire che cosa si intende con *processo reversibile*. A questo scopo consideriamo un sistema qualsiasi ed un processo qualsiasi che lo coinvolge. In generale avremo dei cambiamenti al suo interno, delle interazioni (scambi) tra sistema e ambiente circostante, nonché dei cambiamenti nell'ambiente circostante.

Un processo è detto *reversibile* quando esiste un processo inverso che riporta *sia* il sistema *sia* l'ambiente circostante nello stato iniziale¹⁸. Altrimenti il processo è detto *irreversibile*.

Allora, considerata l'impossibilità di distruggere l'entropia ($\pi_S \geq 0$), è evidente che *tutti i processi in cui viene prodotta entropia sono processi irreversibili*. Infatti, il processo "inverso" dovrebbe essere accompagnato da una distruzione di entropia. In realtà vale anche la relazione simmetrica: quando un processo è irreversibile, allora vi è sicuramente anche produzione di entropia.

Vista la grande importanza di questo aspetto, è opportuno proporre agli studenti qualche riflessione in merito alle ragioni che giustificano l'ipotesi della non-distruttibilità dell'entropia, sottolineando che essa ha la sua origine in tutte le osservazioni sperimentali sino ad oggi compiute e in un certo senso ne rappresenta la quintessenza. Addirittura, la *fiducia* in questa proprietà fondamentale dell'entropia è tale che essa è stata elevata allo statuto di principio (v. anche sezione 3.9 dedicato al *II principio della termodinamica*).

Dal punto di vista sperimentale è utile presentare, accanto al caso già discusso della *conduzione termica*, qualche altra situazione in cui vi è produzione di entropia, con l'obiettivo di riuscire a delineare quindi in modo generale le condizioni per le quali si hanno fenomeni dissipativi.

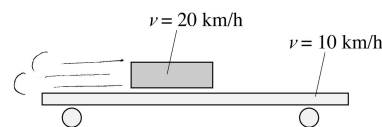
Ecco alcuni esempi:

- *attrito meccanico*: consideriamo ad esempio un oggetto che scivola sulla superficie di un secondo oggetto. È esperienza comune osservare che in breve tempo esso si arresta. Possiamo descrivere la situazione anche nei seguenti termini: inizialmente, tra i due corpi interagenti, vi è una differenza di velocità; poi, man mano che il processo avanza vi è un trasferimento di quantità di moto da uno all'altro, fino a che la "spinta" (qui: la differenza di potenziale meccanico, ossia la differenza di velocità) si annulla¹⁹. Il processo non *genera* nessuna

¹⁸È importante non confondere il concetto di *reversibilità* con quello di *ritornabilità*. Quest'ultimo si riferisce unicamente all'esistenza di una trasformazione inversa in grado di riportare il sistema in questione nel suo stato iniziale. Ciò significa che una trasformazione che gode della proprietà di ritornabilità non è necessariamente reversibile.

¹⁹Solitamente questo tipo di processo è indicato con il termine di *urto totalmente inelastico* o *urto anelastico*.

differenza di potenziale e, istante per istante, tutta l'energia liberata nel processo viene dissipata. Supponendo che T sia la temperatura dei due oggetti, possiamo allora determinare anche il tasso istantaneo di *produzione di entropia*:



$$\mathcal{P}_{diss} = \mathcal{P}_{mecc}$$

$$\pi_S T = F_{attrito} \Delta v = F_{attrito} (v_1 - v_2)$$

$$\pi_S T = F_{attrito} |v_{rel}|$$

- *conduzione idraulica*: consideriamo ad esempio due vasi, l'uno pieno l'altro vuoto, collegati da un tubicino provvisto di rubinetto. È esperienza comune osservare che, quando il rubinetto viene aperto, in breve tempo viene raggiunta una situazione di equilibrio. Possiamo descrivere la situazione anche nei seguenti termini: inizialmente, tra i due recipienti, vi è una differenza di pressione; poi, man mano che il processo avanza vi è un trasferimento (di volume) d'acqua da uno all'altro, fino a che la “spinta” (qui: la differenza di potenziale idraulico, ossia differenza di pressione) si annulla. Il processo non *genera* nessuna altra differenza di potenziale e, istante per istante, tutta l'energia liberata nel processo viene dissipata. Supponendo che T sia la temperatura del sistema, possiamo allora determinare anche il tasso istantaneo di *produzione di entropia*:

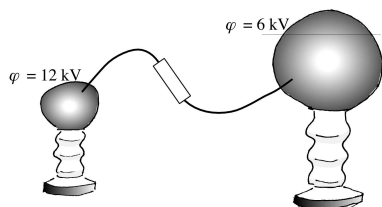


$$\mathcal{P}_{diss} = \mathcal{P}_{idr}$$

$$\pi_S T_{amb} = I_V |\Delta p|$$

- *conduzione elettrica*: consideriamo ad esempio il processo che si osserva quando due corpi, inizialmente caricati in modo da trovarsi a potenziali elettrici diversi vengono tra loro collegati. È esperienza comune osservare che in breve tempo viene raggiunta una situazione di equilibrio. Possiamo descrivere la situazione anche nei seguenti termini: inizialmente, tra due recipienti, vi è una differenza di potenziale elettrico; poi, man mano che il processo avanza vi è un trasferimento di carica (elettrica) da uno all'altro, fino a che la “spinta” (qui: la differenza di potenziale elettrico) si annulla. Il processo non *genera* nessuna altra differenza di potenziale e, istante per istante, tutta l'energia liberata nel processo viene dissipata: in altre parole, si tratta

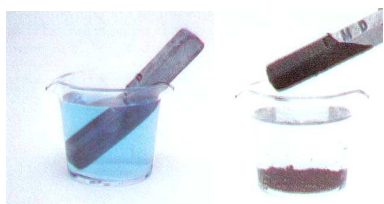
del ben conosciuto *effetto Joule*. Supponendo che T sia la temperatura del resistore in cui avviene la dissipazione, possiamo allora determinare anche il tasso istantaneo di *produzione di entropia*:



$$\mathcal{P}_{diss} = \mathcal{P}_{elett}$$

$$\pi_S T = I_Q |\Delta\varphi|$$

- *reazione chimica (non accoppiata)*: consideriamo ad esempio il processo che si osserva quando una barra di zinco metallico viene immersa in una soluzione di solfato di rame. Si può facilmente osservare che col passare del tempo la soluzione da bluastro diventa incolore e la barra di zinco si “consuma”, mentre sul fondo del bicchiere appare del rame metallico. Possiamo descrivere la situazione anche nei seguenti termini: la differenza di potenziale chimico tra reagenti e prodotti funge da spinta per il processo. Man mano che il processo avanza, la concentrazione di ioni di zinco in soluzione aumenta, mentre quella degli ioni di rame diminuisce. La differenza di potenziale chimico diventa sempre più piccola, fino ad annullarsi: è così raggiunta la situazione di equilibrio. Dato che la reazione in questione *non* è accoppiata, ossia non genera nessuna altra differenza di potenziale, istante per istante, tutta l’energia liberata nel processo viene dissipata. Supponendo che la dissipazione avvenga alla temperatura T , e denotando con $\pi_{n(R)}$ il tasso istantaneo di trasformazione, possiamo allora determinare anche il tasso istantaneo di *produzione di entropia*²⁰:



$$\mathcal{P}_{diss} = \mathcal{P}_{chim}$$

$$\pi_S T = \pi_{n(R)} |\Delta\mu_R|$$

Tutti questi esempi ci aiutano a delineare una formulazione più generale per caratterizzare le condizioni in cui viene prodotta entropia: quando nel corso del processo una certa quantità di una grandezza estensiva passa da un potenziale elevato ad uno di valore più basso, una certa quantità di energia viene “liberata”²¹, ossia in linea di principio può essere trasferita ad

²⁰Per una discussione completa degli aspetti termici legati alla reazione occorre considerare anche la variazione di entropia tra reagenti e prodotti (riallocazione dell’entropia): questo aspetto verrà sviluppato nel capitolo 4 sul potenziale chimico.

²¹Questo modo di esprimersi un po’ *geometrico* è scelto in modo da preparare lo studente alla terminologia utilizzata da S. Carnot nelle sue *Réflexions sur la puissance motrice du feu* [9] per illustrare l’analogia tra il caso idraulico e quello termico (v. anche la sezione 3.13, dedicato agli aspetti storici).

un altro portatore (generando così una *nuova* differenza di potenziale). Nel caso in cui questo trasferimento avviene integralmente non vi è produzione di entropia e possiamo dire che il processo è reversibile. Se invece questo trasferimento avviene in misura parziale (come per esempio nel caso di una *turbina idraulica reale*, figura 3.12a) oppure non avviene per nulla (come nel caso di un *riscaldatore ad immersione*, figura 3.12b) abbiamo produzione di entropia e parliamo di processo irreversibile.

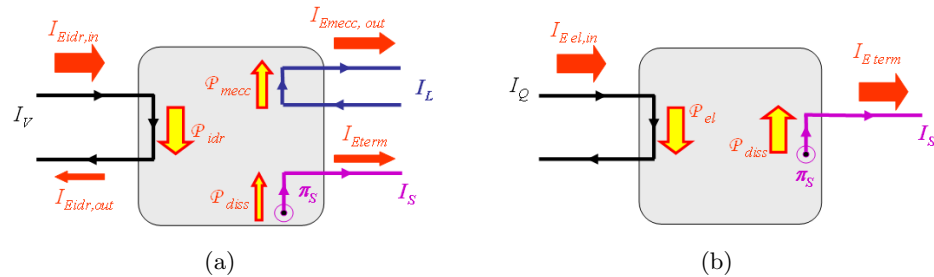


Figura 3.12: Produzione di entropia: due esempi, in cui l'energia che viene liberata nel processo viene dissipata parzialmente, come nel caso di una turbina reale (a), oppure totalmente, come nel caso di un riscaldatore ad immersione (b).

Da un punto di vista più strettamente didattico, un breve commento va dedicato a una preoccupazione abbastanza diffusa relativa alla *non-conservazione* dell'entropia: questa proprietà risulterebbe di difficile comprensione per gli studenti, abituati a lavorare con grandezze conservate. Tuttavia, come gli esempi che precedono mostrano chiaramente, l'entropia è sì una grandezza non-conservata, ma in ogni processo essa soggiace ad una legge di bilancio e il termine di produzione che lì compare è strettamente vincolato alla conservazione dell'energia. La proprietà di non essere conservata non fa quindi dell'entropia una grandezza sfuggitiva, senza controllo quantitativo²².

3.8 Macchine termiche

Abbiamo ora tutti gli strumenti per affrontare la discussione delle *macchine termiche*, un ambito che a partire dal XVIII secolo ha dato molto allo sviluppo della struttura concettuale della termodinamica. Pensiamo qui ovviamente in primo luogo agli importantissimi risultati di validità generale ottenuti da S. Carnot studiando le proprietà della *puissance motrice du feu* [9].

Iniziamo occupandoci dei motori termici, ossia di quei dispositivi in grado di fornire energia associata ad un portatore meccanico (solitamente momento angolare, attraverso un asse rotante).

²²Ovviamente risulta utile presentare e discutere con gli studenti anche altre grandezze non conservate, come ad esempio il numero di individui di una data specie su di un dato territorio, rendendoli attenti alla specificità dell'entropia; infatti gli individui possono essere sia prodotti (nascite) che distrutti (decessi), mentre l'entropia può essere prodotta, ma non può *mai* essere distrutta.

La figura 3.13 riporta lo schema nella versione tradizionale, nonché il *diagramma di processo* relativo al modello che desideriamo qui illustrare basato sull'entropia e sul trasferimento di energia dal portatore termico a quello meccanico.

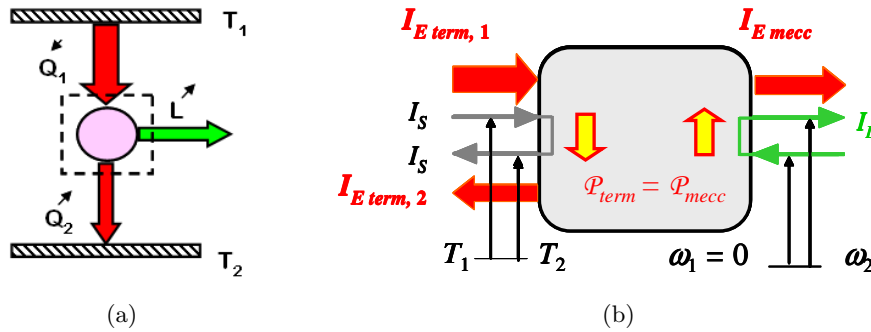


Figura 3.13: Motore termico: a) la rappresentazione tradizionale e b) quella con l'entropia (per il caso reversibile, ossia senza produzione di entropia).

Nella versione tradizionale si parla di una quantità di calore Q_1^\curvearrowright che fluisce dal serbatoio a temperatura elevata alla macchina e che viene in parte trasformata in lavoro (L_1^\curvearrowright), in parte ceduta al serbatoio più freddo (Q_2^\curvearrowright). Per determinare il rendimento η del motore, ossia il rapporto tra il lavoro ottenuto e il calore prelevato dalla sorgente calda, ci si può limitare all'enunciazione delle conclusioni ottenute da S. Carnot già nel 1824 (ma esse sono basate sulla teoria del calorico, una teoria oggi in sé del tutto abbandonata) oppure occorre affrontare esplicitamente le trasformazioni termodinamiche del gas ideale, trattando prima il *ciclo di Carnot* e successivamente il *teorema di Carnot* che sancisce il ruolo peculiare del ciclo reversibile e la generalità del risultato.

Se consideriamo il motore termico all'interno del quadro concettuale che stiamo qui illustrando (figura 3.13b), esso costituisce un dispositivo in grado di trasferire *parte* dell'energia in entrata dal portatore termico a quello meccanico. Quale parte?

Iniziamo con il caso del *motore termico reversibile*. La risposta ci viene data immediatamente dal grafico che riporta l'intensità dell'energia trasportata da una certa quantità di entropia in funzione del tempo; la figura 3.14 rappresenta la situazione per il caso del motore reversibile.

La macchina reversibile è caratterizzata dall'assenza di produzione di entropia; ciò significa che l'intensità della corrente di entropia in entrata ha il medesimo valore di quello in uscita²³. Allora, la *potenza* disponibile \mathcal{P}_{mecc} con il portatore meccanico ha il medesimo valore della potenza

²³Propriamente si dovrebbe qui introdurre e lavorare con il concetto di intensità media, in quanto nulla garantisce in generale che, nelle varie fasi di funzionamento del dispositivo, l'entrata e l'uscita abbiano valori costanti. Tuttavia, per non appesantire la notazione, non introduciamo esplicitamente un nuovo simbolo; per la media nel tempo occorre inoltre scegliere un intervallo di tempo sufficientemente lungo (in ogni caso almeno la durata di un singolo ciclo).

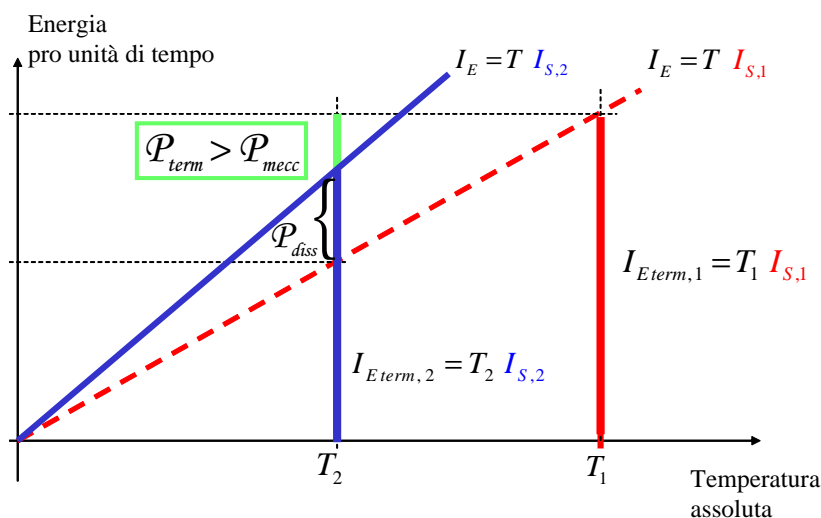


Figura 3.15: Motore termico irreversibile: dato che vi è produzione di entropia, il punto da considerare per determinare l'intensità della corrente di energia termica in uscita si trova su di una retta con pendenza maggiore (nella figura in blu) di quella che ci permette di determinare l'intensità dell'energia termica in entrata (nella figura in rosso).

vo²⁴, così che in generale dobbiamo limitarci a constatare che il rendimento in questa situazione sarà sicuramente minore di quello che caratterizza il motore termico reversibile che lavora tra le medesime temperature:

$$\begin{aligned}
 |I_{S,2}| &= I_{S,1} + \pi_S \\
 \mathcal{P}_{term} &= \mathcal{P}_{mecc} + \mathcal{P}_{diss} \\
 \eta &= \frac{|I_{E mecc, out}|}{I_{E term, 1}} = \frac{\mathcal{P}_{mecc}}{I_{E term, 1}} < \frac{T_1 - T_2}{T_1} < \eta_{rev}
 \end{aligned} \tag{3.13}$$

È forse opportuno osservare a questo punto, che il concetto di rendimento definito sopra non caratterizza il motore termico in sé, ma dipende *anche* dalle condizioni di impiego scelte. Per convincersi di questo, basta ad esempio considerare due motori termici ideali, identici e utilizzati in cascata (figura 3.16).

Nella situazione scelta, il valore per il loro rendimento risulta diverso, nonostante il fatto che sia l'intensità della corrente di entropia che le attraversa, sia la differenza di temperatura tra il serbatoio caldo e quello freddo abbiano il medesimo valore e che esse erogino anche la medesima potenza (figura 3.17), un po' come se in elettricità per due lampadine identiche messe in serie nel medesimo circuito dovessimo concludere che esse possiedono un rendimento diverso.

Accanto al rendimento η , appare quindi interessante introdurre una seconda grandezza che “misuri” la bontà del dispositivo in questione rispetto

²⁴Come caricatura potremmo quindi considerare la sbarra di rame utilizzata per la conduzione termica come la “peggiore macchina termica” possibile: lì, infatti, tutta l'energia liberata nel processo di conduzione viene dissipata (figura 3.11 a pagina 104).

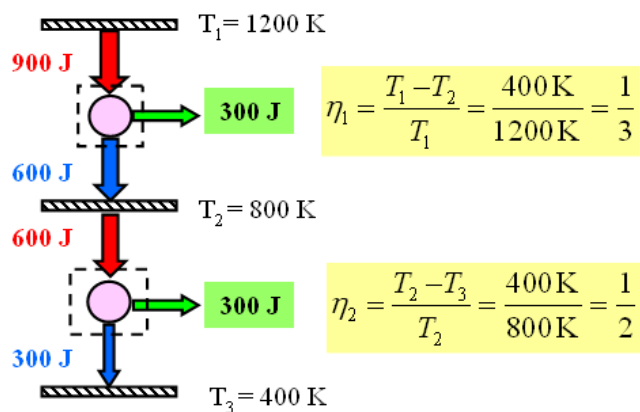


Figura 3.16: Motori termici ideali in cascata: schema dei flussi di energia e relativi rendimenti.

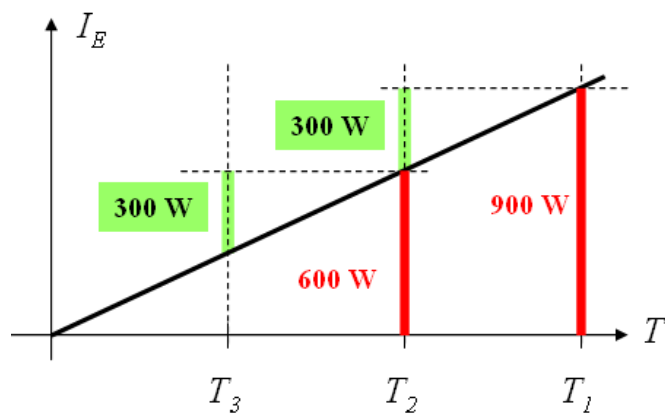


Figura 3.17: Motori termici ideali in cascata: la medesima potenza erogata va riferita a valori diversi dell'energia in entrata.

al grado di dissipazione, ossia che ci dia informazioni su quanto la macchina in questione si discosta dalla macchina reversibile. Chiameremo questa grandezza *efficienza*²⁵ (denotandola con il simbolo ϵ) e richiederemo che:

- i suoi valori siano compresi tra 0 e 1;
- una macchina ideale abbia un'efficienza uguale ad 1 (una macchina è ideale quando lavora in modo reversibile o, in altre parole, quando in essa non viene prodotta entropia);
- una macchina *non* ideale abbia un'efficienza minore di 1.

Possiamo formalizzare queste richieste imponendo che l'efficienza di un dispositivo sia data dal *rapporto* tra l'energia che occorrerebbe fornire ad una macchina ideale per avere, a parità di condizioni d'impiego, la medesima prestazione e l'energia che occorre effettivamente fornire al dispositivo in questione, vale a dire:

$$\epsilon = \frac{I_{E \text{ term in, ideale}}}{I_{E \text{ term in, reale}}} \quad (3.14)$$

I relativi diagrammi di processo (figura 3.18) permettono di illustrare convenientemente la situazione.

Ci si può facilmente convincere che, nel caso di macchine termiche, la definizione più generale data nel capitolo 2 (v. sezione 2.6) coincide con quella qui indicata. A questo scopo è sufficiente esprimere l'intensità del flusso di energia meccanica in uscita in funzione delle due temperature, dell'intensità del flusso di energia termica in entrata e dell'efficienza della macchina:

$$I_{E \text{ mecc}} = \mathcal{P}_{\text{mecc}} = \epsilon \mathcal{P}_{\text{term}} = \epsilon \frac{T_1 - T_2}{T_1} I_{E \text{ term } 1} \quad (3.15a)$$

e considerare due macchine termiche, l'una reale, l'altra ideale: imponendo la condizione richiesta (e cioè che esse forniscano la medesima energia meccanica) dal confronto tra le due espressioni si ottiene immediatamente la relazione voluta.

Parimenti si verifica che, nel caso del confronto tra motori termici, l'efficienza definita sopra coincide con il coefficiente di prestazione (o rendimento di II principio) talvolta introdotto nei libri di testo:

$$\epsilon = \frac{I_{E \text{ term } 1, \text{ ideale}}}{I_{E \text{ term } 1, \text{ reale}}} = \frac{I_{E \text{ term } 1, \text{ ideale}}}{I_{E \text{ term } 1, \text{ reale}}} \frac{|I_{E \text{ mecc, reale}}|}{|I_{E \text{ mecc, ideale}}|} = \frac{\eta_{\text{reale}}}{\eta_{\text{ideale}}} \quad (3.15b)$$

In questo caso, l'efficienza ϵ risulta essere data dal rapporto tra il rendimento reale del dispositivo in questione e il rendimento di una macchina ideale che lavora nelle medesime condizioni.

²⁵Nel capitolo 2 abbiamo già introdotto il concetto di efficienza in maniera generale. Qui di seguito esso viene presentato da un'angolazione un po' diversa, riprendendo essenzialmente quanto proposto di F. Herrmann nel contributo *Wirkungsgrad und Carnotfaktor* [10].

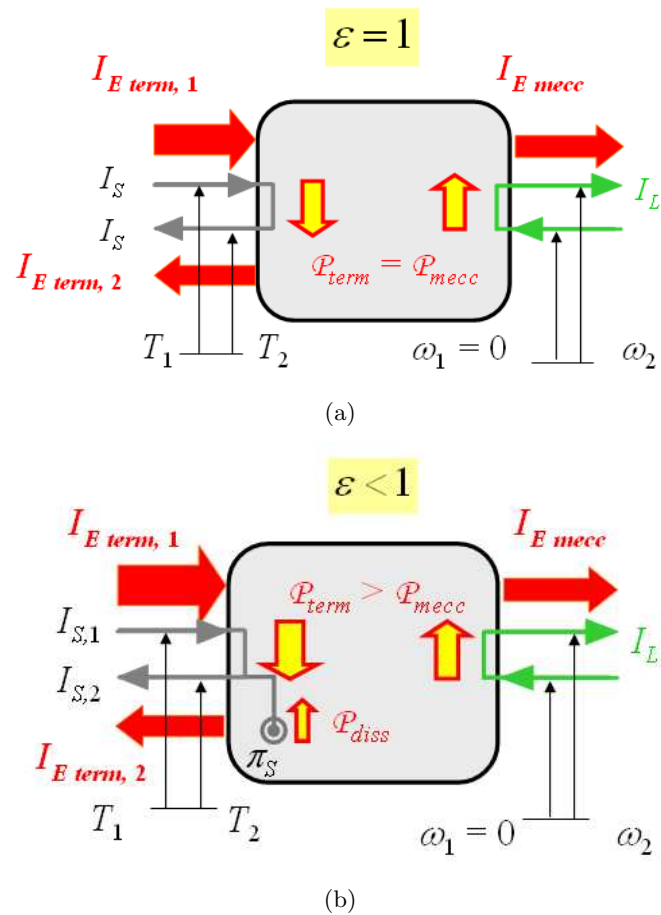


Figura 3.18: L'efficienza ϵ esprime come viene sfruttata l'energia a disposizione: essa ci dà il grado con cui avviene il trasferimento dell'energia da un portatore di energia all'altro nel processo considerato. Il dispositivo a) lavora nel modo migliore possibile quando non vi è produzione di entropia: in questo caso la sua efficienza è del 100%. Un dispositivo con questa caratteristica è chiamato ideale. Nel dispositivo b) vi è invece produzione di entropia e la sua efficienza risulta essere strettamente minore di 1.

La definizione qui proposta per l'efficienza permette di caratterizzare anche altri dispositivi, come ad esempio un riscaldatore ad immersione (termoresistore) che fornisce una corrente di entropia I_S alla temperatura T_1 . La macchina ideale corrispondente è una pompa di calore (v. sotto) che fornisce la stessa corrente di entropia I_S alla stessa temperatura T_1 . Essa riceve questa entropia dall'ambiente a temperatura T_2 . Per l'efficienza avremo quindi:

$$\epsilon = \frac{I_{E\ in,\ ideale}}{I_{E\ in,\ reale}} = \frac{(T_1 - T_2) I_S}{T_1 I_S} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Prima di passare ad una rapida discussione di refrigeranti / termopompe, vogliamo discutere un'esperienza quantitativa riguardante il rendimento e l'efficienza di un termogeneratore (figura 3.19): le due facce di una cella *Peltier* vengono mantenute a temperature definite, l'una attraverso una circolazione forzata di acqua prelevata da un recipiente contenente acqua e ghiaccio e l'altra riscaldata con un resistore. La differenza di temperatura che così si ottiene funge da "forza (termo)motrice" per un flusso di entropia, ciò che porta come risultato la comparsa di una differenza di potenziale elettrico ai capi della cella, grazie alla quale è possibile alimentare per esempio un motore elettrico, impiegato quale carico elettrico esterno²⁶.

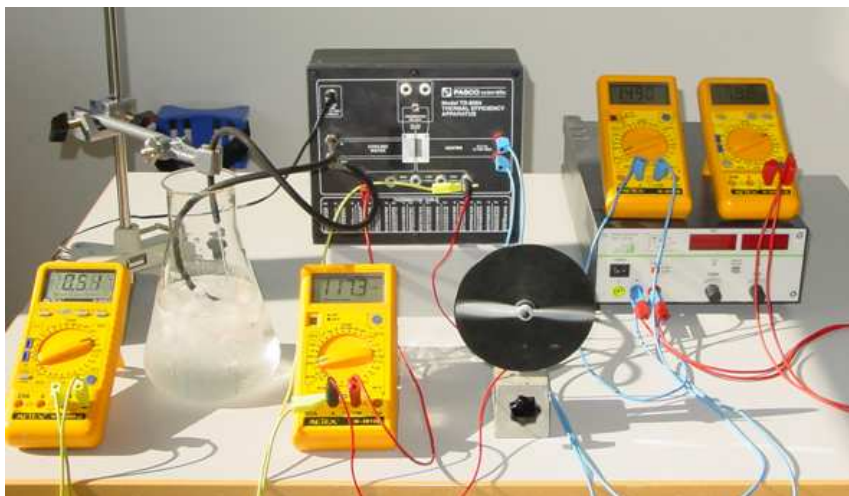


Figura 3.19: Determinazione sperimentale del rendimento e dell'efficienza di un termogeneratore: l'apparecchiatura permette la determinazione sperimentale del rendimento e dell'efficienza del dispositivo. Come carico esterno è impiegato un piccolo motore elettrico.

Nella figura 3.20a è illustrato lo schema dei flussi relativo all'apparecchiatura e sono presentati i risultati sperimentali ottenuti: la potenza trasferita dall'elemento riscaldante alla cella *Peltier* è determinata misurando l'intensità della corrente e la differenza di potenziale ai capi del resistore impiegato come elemento riscaldante; le temperature sono determinate grazie

²⁶Di per sé l'apparecchiatura è provvista di alcuni resistori, collocati internamente, che possono essere utilizzati come carico esterno. Si preferisce però rendere ben visibile agli studenti l'oggetto che costituisce il carico esterno.

a due sonde termometriche incorporate nelle facce della cella *Peltier* stessa; la potenza in uscita, quella cioè messa a disposizione del carico, viene determinata ad esempio misurando l'intensità della corrente e la differenza di potenziale ai suoi capi. In questo modo è possibile calcolare il rendimento effettivo, il rendimento ideale e l'efficienza del dispositivo. Considerato che nell'esperienza la temperatura T_2 è mantenuta costante, è comodo riportare i rendimenti ottenuti in funzione dell'inverso della temperatura T_1 (figura 3.20b). Si osserva che anche i dati sperimentali hanno un andamento lineare, ciò che sta ad indicare che l'efficienza del dispositivo rimane la medesima nelle varie condizioni di impiego. Dal punto di vista quantitativo si ottiene $\epsilon = 0,13$.

Refrigeranti e pompe di calore sono due dispositivi che essenzialmente compiono la medesima operazione: sono in grado di prelevare entropia ad una data temperatura e di cederla ad un corpo a temperatura superiore. Dispositivi di questo tipo sono molto comuni in ogni economia domestica, e anche in laboratorio è possibile lavorare efficacemente con i "soliti" termogeneratori sfruttando l'*effetto Seebeck*. La figura 3.21 riporta il relativo diagramma di processo per il caso in cui non vi è produzione di entropia:

Per quanto riguarda gli aspetti più quantitativi, anche in questo caso è possibile determinare rendimento²⁷ ω_{TP} , rispettivamente ω_{refr} ed efficienza ϵ sia per la termopompa che per il refrigerante secondo la linea già seguita per i motori termici. Qui di seguito vengono riportate sinteticamente le varie relazioni che definiscono i diversi concetti, che possono essere dedotti facilmente da uno schema come quello utilizzato per il motore termico (figura 3.14 a pagina 110):

$$\begin{aligned} \omega_{TP} &= \frac{|I_{E\text{ term, out}}|}{I_{E\text{ mecc}}}, & \omega_{TP\text{ rev}} &= \frac{T_1}{T_1 - T_2}, & \omega_{TP} &= \epsilon \omega_{TP\text{ rev}} \\ \omega_{refr} &= \frac{I_{E\text{ term, in}}}{I_{E\text{ mecc}}}, & \omega_{TP\text{ rev}} &= \frac{T_2}{T_1 - T_2}, & \omega_{refr} &= \epsilon \omega_{refr\text{ rev}} \end{aligned} \quad (3.16)$$

3.9 Entropia e secondo principio della termodinamica

All'interno dell'approccio qui presentato, il *II principio della termodinamica* trova la seguente formulazione: *l'entropia può essere prodotta, ma non può mai essere distrutta*. In altre parole, si tratta di una delle proprietà di base dell'entropia, che trova la sua espressione matematica nella disuguaglianza che accompagna il termine di produzione nell'equazione di bilancio, come espresso nelle equazioni (3.1b) e (3.2):

$$\frac{dS}{dt} = I_S + \pi_S \quad \text{oppure} \quad \dot{S} = I_S + \pi_S, \quad \text{dove} \quad \pi_S \geq 0$$

²⁷In molti testi scolastici si utilizza un vocabolo differente per distinguere il caso dei motori da quello di termopompe / refrigeranti. Questa diversificazione terminologica non appare opportuna, in quanto il concetto che si vuole esprimere in tutti i vari casi è esattamente il medesimo (un rapporto tra determinati flussi di energia: quello desiderato e quello investito). Tuttavia, per facilitare agli studenti la distinzione fra i vari casi, può essere utile diversificare il simbolo impiegato.

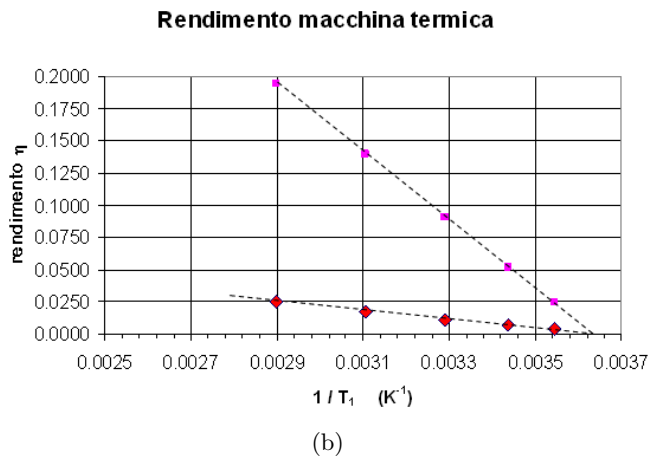
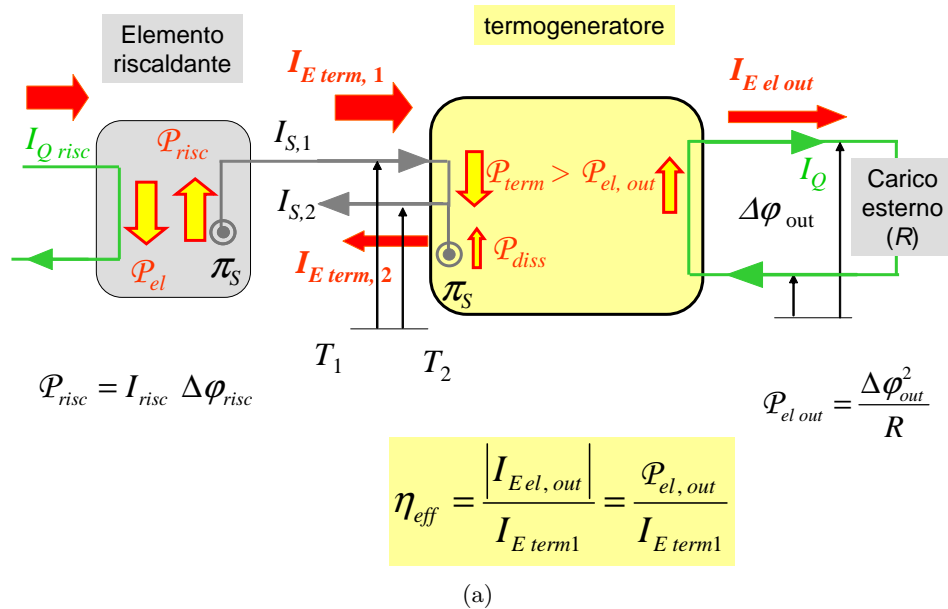


Figura 3.20: Rendimento ed efficienza di un termogeneratore: (a) schema a flussi: attraverso l'elemento riscaldante viene apportata energia al sistema; la cella Peltier carica parte di essa sul portatore elettrico; il carico esterno riceve una certa potenza; (b) risultati sperimentali (pallini rossi) a confronto con i corrispondenti valori per una macchina ideale.

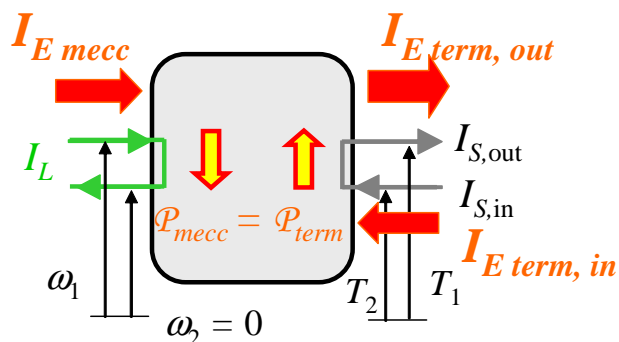


Figura 3.21: Rappresentazione schematica del processo per refrigerante /termo-pompa reversibile: l'energia fornita dall'esterno (qui indicata con il portatore meccanico) viene trasferita integralmente sul portatore termico prelevato dalla sorgente fredda.

Per lo studente quindi, la novità rispetto a quanto già visto non sta in nuovi contenuti disciplinari, quanto piuttosto nel consolidamento della proprietà più caratteristica dell'entropia. In particolare è opportuno confrontare e discutere la formulazione qui presentata con quelle tradizionali di *Kelvin-Planck* e *Clausius* riportate in tutti i manuali scolastici. Per entrambe, a questo scopo, procederemo in due tappe: prima viene considerata e interpretata la formulazione "storica"²⁸ nell'ambito del quadro di riferimento qui proposto; poi, in un secondo momento, si mostra lo stretto rapporto con l'impossibilità di distruggere entropia.

Formulazione di Kelvin-Planck: *non si può realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia assorbire una data quantità di calore da un'unica sorgente e trasformarla integralmente in lavoro.*

La figura 3.22 mostra la rappresentazione grafica che nel testo accompagna l'enunciato, nonché lo schema attraverso il quale la ragione dell'impossibilità diviene evidente.

Per poter lavorare ad un regime stazionario, la macchina *deve evacuare* tutta l'entropia che riceve dal serbatoio caldo; il flusso in uscita verso il serbatoio alla temperatura T_2 porta con sé una parte dell'energia che era entrata nella macchina grazie al contatto con il serbatoio alla temperatura T_1 . Ciò significa che *nemmeno* nel caso di una macchina reversibile, che come abbiamo visto è quella con il rendimento massimo, tutta l'energia in entrata può essere trasferita dal portatore termico a quello meccanico. Ciò che resta a disposizione è unicamente la differenza tra l'energia in entrata (in rosso) e quella in uscita (in blu).

²⁸Per la verità, le versioni attribuite a *Kelvin* e *Clausius* dai vari manuali differiscono leggermente tra loro (forse per ragioni di traduzione o più probabilmente per la diversa accentuazione di questo o quell'aspetto). Qui vengono riportate le formulazioni e le figure che si trovano nel diffusissimo testo *La Fisica di Amaldi* [11] (per mantenere coerenza nella notazione, in queste ultime è stata invertita la denominazione originale data ai due serbatoi).

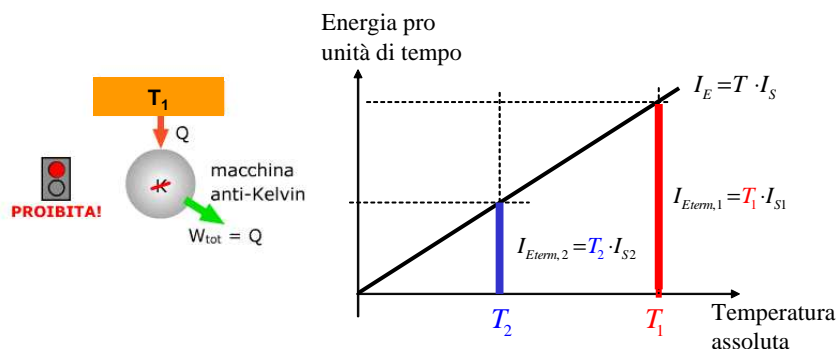


Figura 3.22: L'enunciato di Kelvin-Planck del II principio della termodinamica: la figura a sinistra è tratta da un diffuso manuale.

Su questa base, appare del tutto evidente che, se fosse possibile distruggere l'entropia in entrata, allora sarebbe possibile realizzare la macchina "anti-Kelvin". In altre parole: l'impossibilità di distruggere l'entropia è una condizione equivalente all'impossibilità espressa dall'enunciato di Kelvin-Planck. È forse interessante far osservare agli studenti che l'origine della formulazione di Kelvin sta nell'evidente asimmetria della trasformabilità di lavoro in calore e quella di calore in lavoro²⁹, come si diceva a quei tempi. La descrizione basata sull'entropia toglie a questo aspetto qualsiasi alone di mistero.

Formulazione di Clausius: *non si può realizzare una trasformazione la cui unico risultato sia far passare calore da un corpo più freddo ad un corpo più caldo.*

La figura 3.23 mostra la rappresentazione grafica che nel testo accompagna l'enunciato, nonché lo schema attraverso il quale la ragione di questa impossibilità diviene evidente.

Anche in questo caso per poter lavorare ad un regime stazionario, la macchina *non deve accumulare* l'entropia che riceve dal serbatoio freddo e deve quindi essere in grado di cederla integralmente al serbatoio alla temperatura T_1 . Ma il flusso in uscita verso il serbatoio alla temperatura T_1 richiede una quantità di energia maggiore di quella che era entrata nella macchina grazie al contatto con il serbatoio alla temperatura T_2 . Ciò significa che non vi è abbastanza energia in entrata con il portatore termico nemmeno nel caso di una macchina reversibile, che come abbiamo visto è quella con il rendimento massimo: la differenza (doppia freccia in verde nella figura 3.23) deve essere fornita dall'esterno. Dispositivi di questo tipo li abbiamo già incontrati: si tratta di pompe di calore / refrigeranti, che sono in grado quindi di "pompate" entropia da un livello termico basso ad

²⁹Si veda ad esempio la seguente citazione tratta dalla copertina di P. Atkins, *Il secondo principio* [12]: "Lo straordinario interesse che il secondo principio della termodinamica riveste per la cultura, non solo scientifica, del Novecento è dovuto in massima parte alle sue implicazioni in ogni campo dell'esperienza umana. È da esso infatti che emerge l'intrinseca asimmetria della Natura."

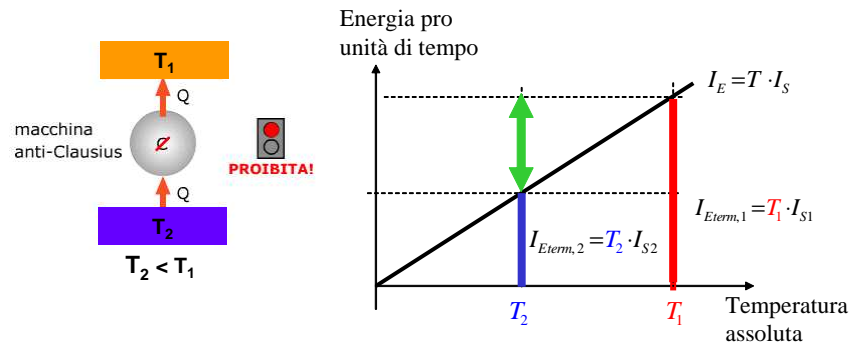


Figura 3.23: L'enunciato di *Clausius* del *II principio della termodinamica*: la figura a sinistra è tratta da un diffuso manuale.

un livello termico più alto. E come tutte le pompe, essi devono essere, come si dice, “alimentati” (figura 3.21).

Questa operazione sarebbe invece possibile se l'entropia potesse essere distrutta: scegliendo oculatamente la quantità da distruggere, *tutta* l'energia prelevata dal serbatoio freddo potrebbe essere ceduta al serbatoio caldo con il portatore termico senza bisogno di altri interventi esterni, realizzando così la macchina “*anti-Clausius*”. In altre parole: l'impossibilità di distruggere l'entropia è una condizione equivalente all'impossibilità espressa dall'enunciato di Clausius.

3.10 La misura dell'entropia e l'entropia specifica delle sostanze

La possibilità di eseguire esperimenti e misure quantitative con l'entropia, come per tutte le grandezze fisiche, costituisce un aspetto importante nel percorso didattico. A dispetto di ciò, ben pochi sono i manuali che mantengono un approccio sperimentale quando trattano l'entropia³⁰. In realtà non è che la misura dei valori per la grandezza entropia sia particolarmente difficile da eseguire o ponga problemi concettuali particolari. Come per tutte le grandezze infatti, anche per l'entropia vi sono in linea di principio due possibilità: attraverso una metrizzazione diretta, oppure in modo indiretto, utilizzando relazioni costitutive di particolari sistemi³¹. La metrizzazione diretta (per confronto) costituisce un utile esercizio concettuale, ma la sua applicazione concreta risulta in generale – quindi anche nel caso termico – estremamente difficoltosa. Nell'ambito delle procedure indirette, nel caso termico risulta estremamente efficace utilizzare situazioni in cui

³⁰Un'interessante eccezione è costituita dal libro di P. Atkins *Il secondo principio* [12] in cui viene presentata una procedura che sostanzialmente coincide con quella proposta e qui ripresa da [13].

³¹Per un approfondimento si vedano per esempio i testi di G. Falk e W. Ruppel [14], di G. Job [15] (in cui è descritto ad esempio un dispositivo che permette di determinare la quantità di entropia scambiata sulla base delle variazioni del volume di una certa quantità di acqua e ghiaccio racchiusa in un recipiente munito di un'apposita canna graduata) e di H.U. Fuchs [16].

l'apporto di entropia al sistema avviene attraverso processi totalmente dissipativi³². Per illustrare questo aspetto, vogliamo rispondere alla seguente domanda: quanta entropia occorre fornire ad una certa quantità di acqua per far passare la sua temperatura dal valore iniziale T_{in} ad un valore finale T_{fin} ? La risposta può essere ottenuta semplicemente attraverso la seguente procedura: mettiamo l'acqua in un recipiente, vi immergiamo un riscaldatore elettrico (determinando e facendo in modo che la potenza che gli viene fornita rimanga costante), mescoliamo regolarmente in modo da avere una distribuzione il più uniforme possibile della temperatura e, oltre ai valori iniziali e finali della temperatura, misuriamo la durata del processo di riscaldamento. La figura 3.24 illustra l'apparecchiatura necessaria, nonché le relazioni di base e lo schema di principio dell'esperienza.

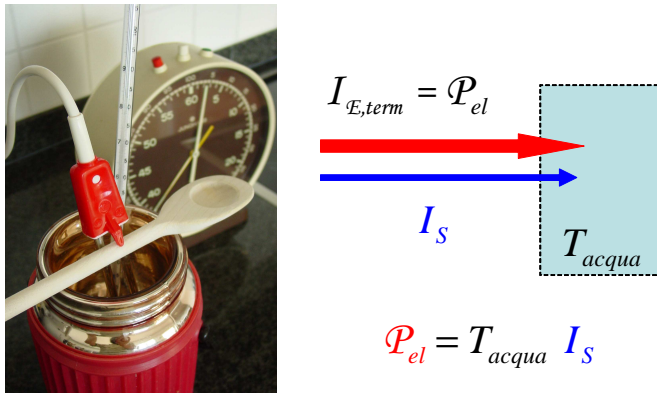


Figura 3.24: Misura dell'entropia scambiata: dispositivo sperimentale e schema di principio per gli scambi ad un dato istante.

In queste condizioni risulta facile determinare istante per istante l'intensità della corrente di entropia in entrata nell'acqua e quindi anche la quantità totale di entropia fornita all'acqua:

$$I_S = \frac{\mathcal{P}_{el}}{T_{acqua}}$$

e quindi

$$\Delta S_{sc} = \int_0^{\Delta t} \frac{\mathcal{P}_{el}}{T_{acqua}} dt \approx \frac{\mathcal{P}_{el} \Delta t}{\bar{T}_{acqua}} \quad (3.17)$$

dove

$$\bar{T}_{acqua} = \frac{T_{in} + T_{fin}}{2}$$

Un primo commento riguarda la relazione istantanea: a prima vista potrebbe infatti sembrare sorprendente che la temperatura coinvolta sia quella

³²Si potrebbe pensare anche a situazioni in cui viene "contabilizzato" il flusso di entropia da un oggetto ad un altro (un po' come facciamo in elettricità misurando l'intensità della corrente elettrica caricando o scaricando un condensatore); nel caso termico questa procedura risulta poco efficace, in quanto, come abbiamo visto nella sezione 3.9, il tasso istantaneo di variazione dell'entropia nel sistema non coincide necessariamente con l'intensità misurata lungo il conduttore in cui fluisce l'entropia che viene poi ceduta al sistema (processi dissipativi).

dell'acqua e non quella del riscaldatore (dove avviene il trasferimento dell'energia dal portatore elettrico a quello termico). Un esame più oculato, tuttavia, ci fa capire che accanto al processo dissipativo che avviene nel resistore vi è *anche* un secondo processo dissipativo, costituito dal successivo fenomeno di conduzione termica dal riscaldatore all'acqua. Per semplicità possiamo modellizzare la situazione nel modo seguente: il riscaldatore e l'acqua vengono considerati corpi a temperatura uniforme (situati ciascuno ad un proprio livello termico), mentre tra loro la superficie di contatto è vista come il “luogo” in cui avviene il processo di conduzione. Allora l'intensità della corrente di entropia in entrata nell'acqua è data dalla somma dei tassi istantanei di produzione dei due processi:

$$\begin{aligned} I_{S, in} &= \pi_{S, risc} + \pi_{S, cond} \\ &= \frac{\mathcal{P}_{el}}{T_{risc}} + \mathcal{P}_{el} \left(\frac{1}{T_{acqua}} - \frac{1}{T_{risc}} \right) = \frac{\mathcal{P}_{el}}{T_{acqua}} \end{aligned} \quad (3.18)$$

Da queste relazioni possiamo vedere qual è l'influenza della temperatura del riscaldatore ad immersione (figura 3.25): essa determina il *rapporto* tra la produzione di entropia nel resistore e la produzione dovuta alla conduzione termica. Più elevata viene scelta la temperatura del resistore, maggiore risulta essere il contributo dovuto al processo conduttivo legato al “salto termico”.

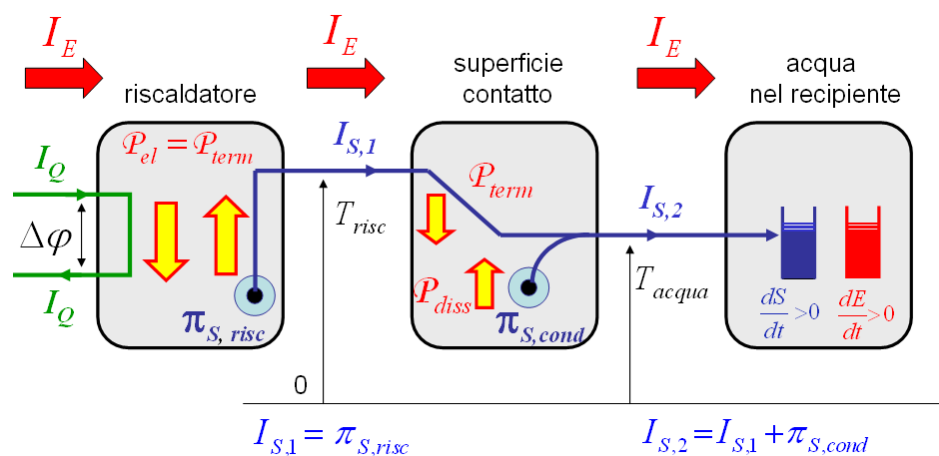


Figura 3.25: Il diagramma di processo mette in evidenza il fatto che la produzione di entropia ha due origini. Tuttavia la scelta della temperatura a cui lavora il riscaldatore ad immersione non influenza il valore totale dell'entropia prodotta.

Per quanto riguarda la relazione “integrata”, occorre osservare che in generale per effettuare l'integrazione occorrerebbe conoscere in dettaglio l'andamento della temperatura in funzione del tempo. L'approssimazione qui proposta, a prima vista, può quindi sembrare abbastanza grossolana; non è difficile convincersi³³ che, quando la potenza impiegata è mantenuta costante, lo scarto rispetto al valore esatto risulta essere ben inferiore

³³L'andamento lineare osservato sperimentalmente per la temperatura in funzione del

all'1%. Sperimentalmente è interessante eseguire in classe almeno una misura di questo tipo; nella figura 3.26 è riportato un risultato tipico per la variazione della temperatura in funzione del tempo.

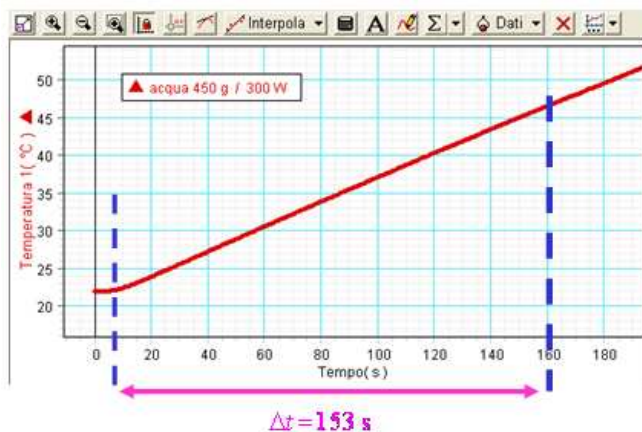


Figura 3.26: La temperatura relativa al riscaldamento di una certa quantità di acqua (450 g) è misurata con una sonda termometrica on-line. Si osserva un andamento sostanzialmente lineare. La potenza elettrica del riscaldatore è di 300 W. La temperatura iniziale dell'acqua è di 21,9 °C, quella finale di 46,4 °C, mentre la durata risulta essere di 153 s. Il valore per la temperatura media è quindi di 33,7 °C ossia di 307 K.

Nel caso in esame, possiamo così determinare la quantità di entropia fornita:

$$S_{sc} = \int_0^{\Delta t} \frac{P_{el}}{T_{acqua}} dt \approx \frac{P_{el} \Delta t}{\bar{T}_{acqua}} = \frac{300 \text{ W} \cdot 153 \text{ s}}{307 \text{ K}} = 149 \text{ J K}^{-1}$$

Abbiamo così risposto alla domanda posta. Ciò che non possiamo invece sapere *a priori* è la variazione di entropia dell'acqua, ossia quanta entropia è effettivamente rimasta nell'acqua. Ciò dipende infatti dall'*insieme* delle interazioni termiche che la coinvolgono: per esempio dalla capacità termica del recipiente, non necessariamente trascurabile, oppure dal coefficiente di conduzione termica delle pareti di quest'ultimo sia con l'acqua che con l'ambiente circostante. Ognuna di queste interazioni dovrebbe infatti essere convenientemente modellizzata e considerata nell'equazione di bilancio per l'entropia.

Questa esperienza permette anche di indicare agli studenti la strada per determinare la relazione costitutiva $S(T)$ che lega entropia e temperatura per una data *quantità* di acqua e in generale per un qualsiasi sistema: dovremmo poter eseguire l'esperienza in modo che *tutta* l'entropia fornita resti nel "sistema" considerato. Per la verità sperimentalmente si ottengono le *variazioni* dell'entropia rispetto ad una data situazione di riferimento,

tempo (figura 3.15) permette di eseguire in modo diretto l'integrazione (altrimenti si potrebbe determinarla per via numerica), così che il confronto con il valore approssimato risulta immediato.

che permettono passo passo di costruire una relazione algebrica che, quando possibile, viene poi estrapolata anche al di fuori del campo di misura. Uno strumento importante in questo contesto è la cosiddetta *capacità entropica* K_S che esprime come varia una grandezza al variare dell'altra e che è quindi definita dal rapporto tra i tassi istantanei di variazione dell'entropia e della temperatura:

$$\dot{S} = K_S \dot{T} \quad (3.19)$$

Per sistemi omogenei è ovviamente interessante caratterizzare direttamente le proprietà della sostanza in questione: a seconda del contesto, possono essere introdotti il concetto di *entropia specifica* s oppure di *entropia molare* \hat{s} definiti dalle seguenti relazioni:

$$S = m s \quad \text{rispettivamente} \quad S = n \hat{s} \quad (3.20)$$

Per una gran moltitudine di sostanze i valori di riferimento dell'entropia specifica e/o per l'entropia molare sono disponibili in apposite tabelle.

Analogamente viene definita la *capacità entropica specifica* (sia per unità di massa che molare):

$$K_S = m k_S \quad , \quad \text{rispettivamente} \quad K_S = n \hat{k}_S \quad (3.21)$$

Con queste definizioni, la relazione tra entropia specifica e temperatura può essere espressa dalle seguenti relazioni:

$$\dot{s} = k_S \dot{T} \quad , \quad \text{rispettivamente} \quad \dot{\hat{s}} = \hat{k}_S \dot{T} \quad (3.22)$$

Nella figura 3.27 riportiamo i risultati sperimentali ottenuti per la sostanza acqua e per la sostanza rame.

Nella prossima sezione torneremo su questi aspetti, discutendo brevemente anche alcuni modelli specifici per solidi, liquidi e gas.

Va da sé che è possibile ripetere analoghe considerazioni per la relazione fra energia e temperatura, attraverso l'introduzione delle seguenti grandezze: *capacità termica* (C), *calore specifico* (c) e/o *calore molare* (\hat{c}). Dato che si tratta di grandezze ben conosciute, esse non vengono qui definite per esteso. Al contrario può risultare interessante esplicitare le relazioni che legano le grandezze "energetiche" a quelle "entropiche"; per una data temperatura, tra le grandezze capacitive abbiamo ad esempio le seguenti relazioni:

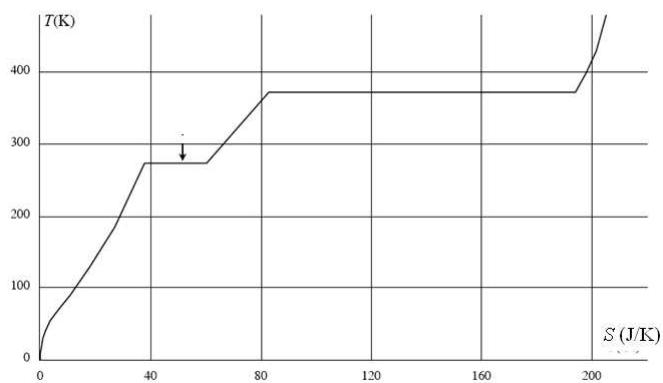
$$c = k_S T \quad , \quad \text{rispettivamente} \quad \hat{c} = \hat{k}_S T \quad (3.23)$$

Così, ad esempio, con i dati dell'esempio riportato sopra, partendo dall'usuale relazione calorimetrica ed estendendola agli aspetti entropici, possiamo determinare il calore specifico per l'acqua:

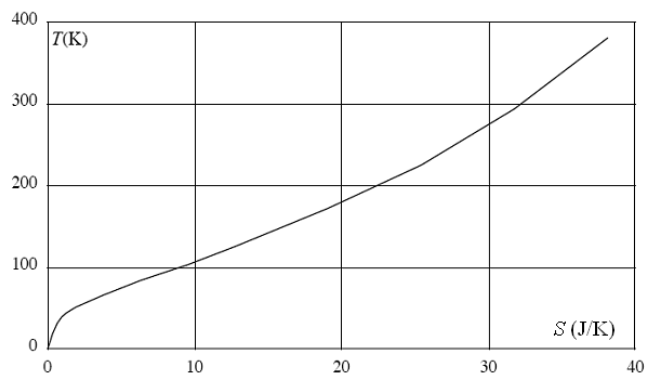
$$m c \Delta T = \Delta S \bar{T} = \mathcal{P}_{el} \Delta t$$

Sperimentalmente si ottiene un valore medio di $4,16 \cdot 10^3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ con una precisione quindi ca. dello 0,5% rispetto al valore accreditato.

Come si vede dai risultati sperimentali riportati nella figura 3.27, risulta difficile poter pensare ad un *singolo modello* per le varie grandezze con validità estesa a tutto lo spettro di temperature. In particolare nel grafico relativo all'acqua osserviamo anche che ci sono delle situazioni in cui l'apporto di entropia *non* è accompagnato da una variazione della temperatura.



(a)



(b)

Figura 3.27: Relazione tra temperatura ed entropia specifica: i grafici riportano l'andamento sperimentale osservato per 18 g di acqua (ossia per 1 mol di acqua) (a) e l'andamento per 63,5 g di rame (ossia per 1 mol di rame) (b). La pendenza della tangente alla curva in un dato punto corrisponde all'inverso della capacità entropica specifica a quella temperatura (figure tratte da [17]).

3.11 Gli effetti dei trasferimenti di entropia

3.11.1 Le transizioni di fase

Finora, l'accento è stato posto sulle proprietà dell'entropia, l'equazione di bilancio e la relazione tra flussi di energia e flussi di entropia. Abbiamo così tralasciato un aspetto importante, ossia l'indagine degli effetti che gli scambi termici provocano su di un determinato sistema. Le *transizioni di fase* costituiscono un primo esempio che può essere affrontato in questo senso. La parte sperimentale è molto ampia e accattivante, e offre parecchi spunti che possono essere rapidamente toccati anche in un corso introduttivo, almeno a livello qualitativo (il diagramma di fase per le varie sostanze e per l'acqua in particolare, con l'introduzione dei concetti di *stato di coesistenza*, punto critico e punto triplo; la precisazione della definizione della scala Celsius; l'osservazione di un'isoterma al di sotto e al di sopra della temperatura critica per una stessa sostanza, con la possibilità di una prima discussione dei modelli del gas; l'osservazione della repentina scomparsa del menisco, che caratterizza un riscaldamento isocoro quando il volume iniziale è scelto uguale al volume critico).

Nel presente contesto ci limiteremo a considerare la più classica delle esperienze, ossia l'osservazione e la descrizione della *sosta termica*³⁴ che caratterizza il comportamento di un bicchiere contenente inizialmente acqua e ghiaccio alla temperatura di 0 °C e lasciato per qualche tempo semplicemente in contatto termico con l'ambiente circostante (ossia con una pressione molto vicina a quella standard). La figura 3.28 mostra l'apparecchiatura e un tipico risultato sperimentale.

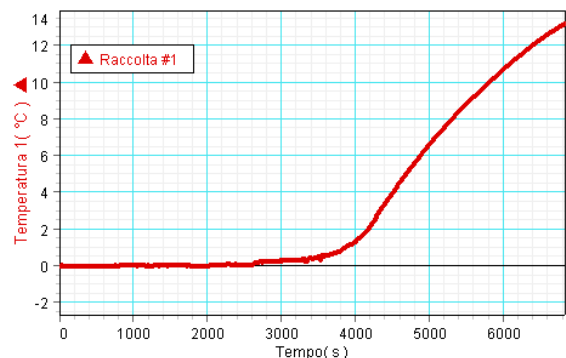


Figura 3.28: Transizione di fase acqua – ghiaccio: per mantenere il più possibile uniforme la temperatura del sistema, il bicchiere è posto su di un agitatore magnetico. La temperatura è registrata attraverso un sensore di temperatura on-line.

Si osserva che la temperatura del sistema rimane (praticamente) costante finché nel bicchiere vi è ancora del ghiaccio. Questa situazione ha due aspetti interessanti: uno relativo alla comprensione di aspetti disci-

³⁴È il termine con cui generalmente gli studenti conoscono il fenomeno. Curiosamente non è invece per loro molto chiaro a quale processo concreto faccia riferimento il termine *sosta* utilizzato.

plinari (ma che fine fa l'entropia che fluisce dall'ambiente al bicchiere?), l'altro, relativo alla semplicità della modellizzazione matematica richiesta (la temperatura rimane infatti costante durante il processo).

Per quanto riguarda il primo aspetto, è per tutti chiaro che il sistema acqua e ghiaccio riceve entropia; la descrizione macroscopica fenomenologica che se ne può dare fa esplicito riferimento ai valori che possono essere trovati sulle tabelle per l'*entropia specifica*: quella dell'acqua liquida risulta essere maggiore rispetto a quella del ghiaccio³⁵. Quindi il processo, dal punto di vista dell'entropia, può essere in definitiva così interpretato: la differenza di temperatura tra l'aria circostante e il sistema acqua e ghiaccio genera un flusso di entropia dall'ambiente al sistema considerato. All'interno del sistema la quantità di ghiaccio Δm che fonde è data dal rapporto fra l'entropia che entra nel sistema e la differenza tra le entropie specifiche dell'acqua e del ghiaccio³⁶:

$$S_{sc} = \Delta S = \Delta m \left(s_{\text{H}_2\text{O}(l)} - s_{\text{H}_2\text{O}(s)} \right) \quad (3.24)$$

Il collegamento con gli aspetti energetici solitamente impiegati nella descrizione delle transizioni di fase risulta essere estremamente semplice: la solita relazione tra l'intensità del flusso di entropia, flusso di energia e temperatura ci dice infatti che il *calore latente*³⁷ L_{fus} relativo al processo di fusione è dato dal prodotto tra la differenza delle entropie specifiche e la temperatura di fusione:

$$L_{fus} = T_{fus} \left(s_{\text{H}_2\text{O}(l)} - s_{\text{H}_2\text{O}(s)} \right) \quad (3.25)$$

Dal punto di vista quantitativo, nel caso della sostanza acqua, è possibile controllare la coerenza tra i valori forniti dalle tabelle o determinabili da quelli riportati a condizioni standard per l'entropia specifica dell'acqua liquida ($s_{\text{H}_2\text{O}(l)} = 3,52 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e solida ($s_{\text{H}_2\text{O}(s)} = 2,31 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$), per il calore latente di fusione dell'acqua ($L_{fus} = 3,34 \cdot 10^2 \text{ kJ kg}^{-1}$), nonché per la sua temperatura di fusione ($T_{fus} = 0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$).

La relazione (3.25) suggerisce anche in linea di principio una modalità sperimentale abbastanza semplice per la determinazione quantitativa della variazione dell'entropia specifica tra due differenti stati di aggregazione per una sostanza qualsiasi.

Per concludere un'osservazione di carattere didattico: è importante far notare agli studenti che il contenuto della presente sezione è puramente descrittivo. Esso ci permette infatti di collegare tra loro, in modo coerente, alcuni aspetti osservati, ma non ci dà nessuna risposta in merito alla

³⁵In realtà (e un po' a sorpresa per gli studenti) sulle tabelle sono generalmente riportati i valori dell'entropia specifica alla canonica temperatura di riferimento di 25°C . Per ottenere i valori numerici adatti alla situazione considerata, occorre far esplicito uso delle relazioni che verranno illustrate per solidi e liquidi nella prossima sezione.

³⁶Utilizziamo qui i valori per l'entropia specifica per unità di massa; relazioni analoghe possono essere scritte per l'entropia specifica molare, descrivendo poi con Δn la quantità di ghiaccio che fonde.

³⁷Come nel caso delle altre grandezze utilizzate nella rappresentazione energetica, supponiamo che si tratti di grandezze ben conosciute; esse non vengono quindi definite qui per esteso.

domanda principale: perché ad esempio nel sistema acqua e ghiaccio non vi è un aumento di temperatura, ma ha luogo la transizione di fase? In realtà, per formulare un modello esplicativo e predittivo, ci manca ancora la grandezza fondamentale che permette di descrivere per le varie sostanze la tendenza a trasformarsi, ossia il potenziale chimico. Il prossimo capitolo sarà dedicato a questa grandezza e vedremo come elaborare un modello predittivo anche per le transizioni di fase (sezione 4.3.1).

3.11.2 Le variazioni di temperatura di corpi uniformi

Sulla base delle varie grandezze discusse in precedenza, in questa sezione vogliamo introdurre alcuni semplici modelli per descrivere il comportamento di alcuni sistemi soggetti a scambi termici che portano a variazioni di temperatura.

La tabella 3.1 riporta una sintesi dei modelli che emergono dalle osservazioni *sperimentali* a proposito dell'entropia specifica.

Entropia specifica per una data sostanza		
solidi e liquidi	dipende solo dalla <i>temperatura</i>	$s(T)$
gas	dipende sia dalla <i>temperatura</i> che dal <i>volume</i>	$s(T,V)$

Tabella 3.1: Entropia specifica, volume e temperatura: principali evidenze sperimentali per la descrizione del comportamento delle varie sostanze.

Per solidi e liquidi è ragionevole assumere che l'entropia specifica per una data fase di una data sostanza dipenda unicamente dalla temperatura, mentre nel caso dei gas essa dipende sia dalla temperatura che dal volume occupato.

Nel caso dei *solidi* e dei *liquidi* è comunque importante osservare che l'affermazione precedente *non* ci dice ancora qual è la dipendenza funzionale tra entropia specifica e temperatura. In realtà, come mostrato anche dai grafici riportati per acqua e rame (figura 3.27), non esiste una legge universale, ma ogni sostanza mostra proprie particolarità. Tuttavia, per una descrizione quantitativa, è utile introdurre i seguenti due modelli³⁸:

1. capacità entropica specifica k_S indipendente dalla temperatura:

$$k_S = \frac{\dot{s}}{\dot{T}} = \frac{dS}{dT} = \text{cost} \quad (3.26)$$

Sulla base della relazione costitutiva (3.22), l'entropia specifica $s(T)$ avrà quindi un andamento lineare, così come la funzione inversa $T(s)$,

³⁸Per entrambi l'idea è di approssimare la funzione reale, in un intervallo di temperatura più o meno esteso, attorno ad un valore di riferimento $s_0(T_0)$ opportunamente scelto.

spesso utilizzata per la rappresentazione grafica di processi e cicli di trasformazioni (figura 3.29).

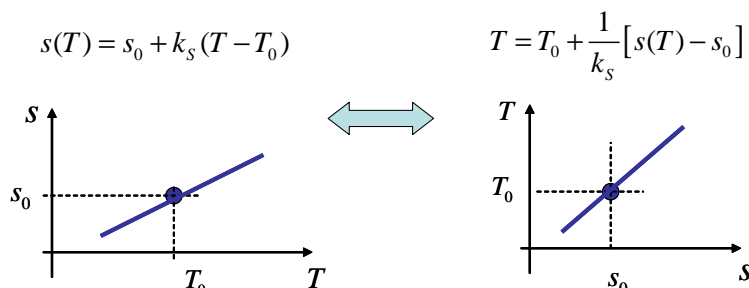


Figura 3.29: Quando la capacità entropica specifica è indipendente dalla temperatura, la relazione tra entropia specifica e temperatura risulta di tipo lineare.

Questo primo modello, che trova qualche applicazione concreta ad esempio nel caso del glicolo (v. l'esperienza descritta sotto), è interessante soprattutto per la sua semplicità matematica, che permette agli studenti di seguire passo passo tutti i passaggi che portano alle relazioni finali.

Dal punto di vista geometrico, è interessante far notare il legame tra il coefficiente angolare e la capacità entropica specifica, legame che resterà valido punto per punto anche nel caso di modelli più elaborati.

È interessante considerare anche una rappresentazione grafica analoga a quella riportata sopra per la temperatura in funzione dell'entropia di un dato sistema. Partendo da un determinato punto iniziale (S_0 , T_0) è per esempio possibile seguire la variazione della temperatura in funzione dell'entropia scambiata. La curva in questione rappresenta quindi i possibili stati termodinamici accessibili al sistema in questione, e da questo punto di vista assume il significato di *curva caratteristica*. Questo strumento si presta particolarmente bene per visualizzare l'evolversi di processi, come ad esempio il raggiungimento di situazioni di equilibrio termico. Un'eventuale evoluzione di questo strumento potrebbe essere costituita dall'impiego di animazioni³⁹, che permettono di visualizzare dinamicamente le variazioni dei rispettivi stati termici.

In un secondo tempo, il medesimo grafico può poi essere utilizzato per la discussione degli aspetti energetici collegati ai processi descritti.

2. calore specifico c indipendente dalla temperatura:

$$c = k_S T = \text{cost} \quad \text{vale a dire} \quad k_S = \frac{\dot{s}}{\dot{T}} = \frac{ds}{dT} = \frac{\text{cost}}{T} \quad (3.27)$$

³⁹Un applicativo che può essere utilmente impiegato a questo scopo è *Geogebra* (www.geogebra.org).

Sulla base di una tale relazione costitutiva, l'entropia specifica $s(T)$ avrà pertanto un andamento logaritmico⁴⁰, mentre la funzione inversa $T(s)$ avrà allora un andamento esponenziale (figura 3.30).

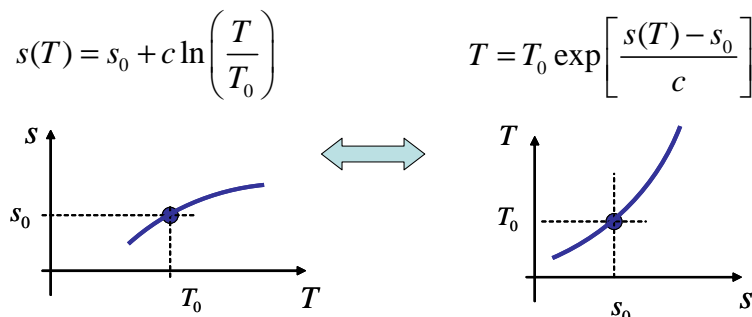


Figura 3.30: Quando il calore specifico è indipendente dalla temperatura, la relazione tra entropia e temperatura è di tipo logaritmico. Le relazioni sono ricavate in modo analogo al caso precedente.

Sperimentalmente questo modello risulta avere un ampio campo di applicazione: per molte sostanze infatti una modellizzazione con il calore specifico c indipendente dalla temperatura risulta adeguata.

La relazione sopra indicata è quindi anche di grande utilità per ottenere i valori dell'entropia specifica alla temperatura T desiderata sulla base di quelli riportati sulle tabelle alla temperatura T_0 di riferimento.

Questo ultimo risultato permette di introdurre almeno a livello qualitativo un modello per i *gas*. Innanzitutto ci si può convincere facilmente che l'entropia, per una *data* quantità di gas, dipende non solo dalla temperatura, ma anche dal volume: per esempio, considerando processi in cui *non* vi sono scambi termici con l'ambiente circostante, si osserva una variazione della temperatura al variare del volume. Per l'entropia molare dei gas avremo quindi una funzione che dipende dalle due variabili indicate; qui sotto è riportato il risultato che si ottiene nel caso del gas ideale:

$$\hat{s}(T, V) = \hat{s}_0(T_0, V_0) + \hat{c}_v \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + R \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) \quad (3.28)$$

In primo luogo osserviamo che, dato che per i gas risulta comodo descrivere la quantità di gas attraverso la grandezza *quantità chimica* n , viene qui data la relazione per l'entropia molare $\hat{s}(T, V)$; in essa coerentemente compare quindi \hat{c}_v , ossia il calore molare, qui relativo a trasformazioni a volume costante⁴¹. Inoltre è facile osservare

⁴⁰Questo è il solo passaggio matematico tecnicamente *non* alla portata di uno studente di II liceo; il risultato, con una pendenza che diminuisce man mano che la temperatura aumenta, può comunque essere riconosciuto come plausibile da punto di vista geometrico: la pendenza della curva diminuisce all'aumentare della temperatura.

⁴¹Senza approfondire la questione, si può citare il fatto che il calore molare a volume costante assume per i gas dei valori caratteristici; ad esempio per i gas monoatomici risulta $\hat{c}_v = 3R/2$.

che, se il volume viene mantenuto costante, la relazione si riduce essenzialmente a quella già incontrata per solidi e liquidi.

Il fatto che l'entropia specifica ora sia una funzione di due variabili ha delle importanti conseguenze per quanto riguarda gli stati accessibili al sistema a partire da una data situazione $S_0(V_0, T_0)$: nel caso dei gas ci si può muovere su tutto il piano $T - S$ e sono quindi possibili trasformazioni con carattere e proprietà differenti. Così ad esempio, per una data quantità di *gas ideale*, tra le "infinite" possibili trasformazioni ne avremo alcune particolari, per le quali risulta immediato determinare la variazione di entropia (figura 3.31).

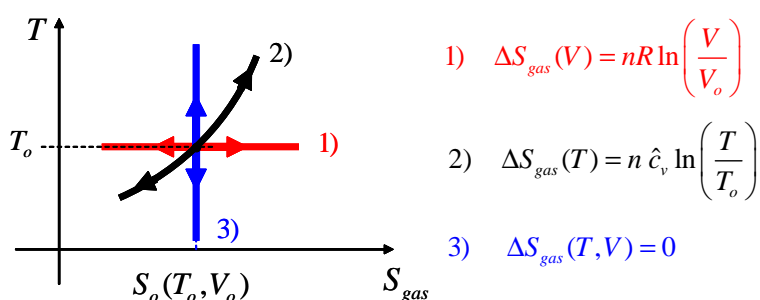


Figura 3.31: Alcuni processi particolari per una data quantità di gas ideale:
 1) trasformazione isoterma (rosso); 2) trasformazione isocora;
 3) trasformazione isoentropica (blu).

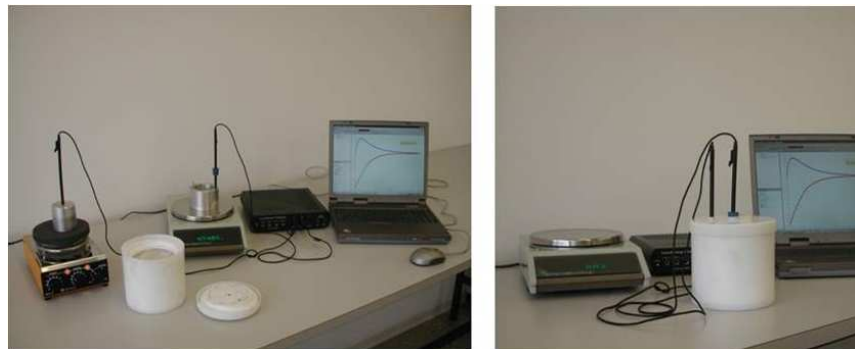
Oltre alle trasformazioni in cui una delle due variabili viene mantenuta costante (ottenendo così le trasformazioni rispettivamente isoterme e isocore), si osserva in particolare la possibilità di "muoversi" a entropia costante, ossia di realizzare trasformazioni *isoentropiche*.

Per concludere due situazioni sperimentali, che mostrano come sia possibile integrare in questo approccio le usuali relazioni calorimetriche, pur se con qualche ... variazione.

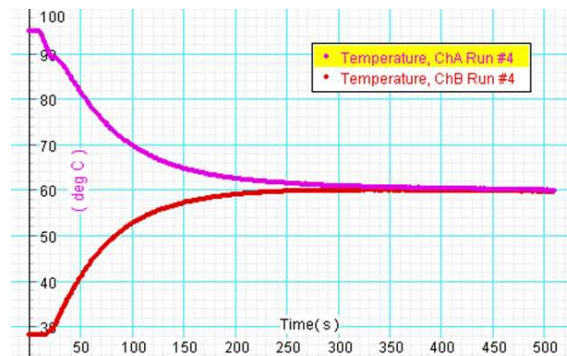
Quale primo esempio consideriamo il caso del *contatto termico* tra due corpi solidi, inizialmente a temperatura diversa, e che vengono messi in contatto termico. Già sappiamo che la differenza di temperatura genera un flusso (conduttivo) di entropia dal corpo a temperatura maggiore a quello a temperatura inferiore e che l'intensità della corrente va man mano scemando fino al raggiungimento dell'equilibrio termico. Qui vogliamo descrivere più in dettaglio il processo in questione, in particolare come si può determinare la temperatura che caratterizza la situazione di equilibrio. La figura 3.32 si riferisce ad una tipica situazione sperimentale.

Uno sguardo più attento ci fa subito capire che nel processo reale le cose sono più complesse. Innanzitutto, la pendenza non proprio nulla dell'ultima parte degli andamenti registrati per le temperature ci dice che il sistema non è isolato termicamente in modo ideale: l'effetto non sembra tuttavia essere molto grande, per cui almeno in un primo momento verrà trascurato. In secondo luogo, appare evidente che la temperatura per ogni

oggetto non può essere uniforme: si pone quindi il problema di interpretare che cosa misurano le due sonde e/o di come posizionare le stesse in modo che le temperature da esse indicate risultino “rappresentative” per i rispettivi oggetti. La modellizzazione concettuale più semplice consiste invece nel supporre che la temperatura dei due oggetti rimanga perfettamente uniforme e che la superficie di contatto sia il “luogo” in cui avviene il processo conduttivo⁴². Per poter determinare la temperatura di equilibrio è ancora necessario avere qualche informazione circa le grandezze termiche che caratterizzano gli oggetti in questione, in particolare circa la dipendenza dalla temperatura del calore specifico c e /o della capacità entropica k_S che caratterizzano il materiale di cui sono costituiti gli oggetti interagenti. Il modello più semplice, suffragato a posteriori dai valori sperimentali ottenuti per il dominio di temperatura solitamente accessibile in laboratorio, è quello con il calore specifico c indipendente dalla temperatura.



(a)



(b)

Figura 3.32: Due oggetti che possiedono inizialmente due temperature diverse sono posti in contatto termico e isolati termicamente il meglio possibile dall’ambiente circostante (a). Con due sonde termometriche viene registrata la temperatura per entrambi gli oggetti (b).

Assumendo che tutte queste semplificazioni possano essere applicate,

⁴²Considerate le temperature in gioco, anche altri contributi come quello legato ai processi radiativi possono qui essere trascurati. In un secondo momento sarebbe tuttavia opportuno mostrarne l’esistenza e discutere quantitativamente le ragioni che, nel presente contesto, permettono di trascurarli.

la determinazione della *temperatura di equilibrio* risulta allora agevole. È infatti sufficiente allestire un bilancio energetico per il processo in questione: l'aumento dell'energia dell'oggetto 2 corrisponde esattamente la diminuzione dell'energia dell'oggetto 1:

$$\begin{aligned}\Delta E_2 &= -\Delta E_1 \\ Q_2^{\leftarrow} &= -Q_1^{\leftarrow} = Q_1^{\rightarrow} \\ C_2 (T_{fin} - T_{2,in}) &= C_1 (T_{1,in} - T_{fin}) \quad \text{ossia} \quad T_{fin} = \frac{C_1 T_{1,in} + C_2 T_{2,in}}{C_1 + C_2}\end{aligned}\tag{3.29}$$

Si osserva immediatamente che in questo caso la temperatura finale può essere interpretata come la media ponderata tra le temperature iniziali degli oggetti, in cui i pesi sono dati dalle rispettive capacità termiche⁴³. Così ad esempio, per due quantità uguali della stessa sostanza, la temperatura di equilibrio risulta semplicemente la media aritmetica tra le temperature iniziali. Il ruolo della capacità termica può essere messo in evidenza variando le quantità e diversificando i tipi di sostanza: la relazione che esprime il bilancio energetico ci dice immediatamente che il rapporto tra le variazioni di temperatura dei due oggetti interagenti è dato dall'inverso del rapporto tra le loro capacità termiche. Algebricamente:

$$\begin{aligned}Q_2^{\leftarrow} &= Q_1^{\rightarrow} \\ C_2 \Delta T_2 &= -C_1 \Delta T_1 \\ \frac{\Delta T_2}{|\Delta T_1|} &= \frac{C_1}{C_2}\end{aligned}$$

Un secondo aspetto da sottolineare è il fatto che le considerazioni qui proposte *non* ci permettono di fare nessuna previsione circa la rapidità con cui avviene il processo: quest'ultima dipende infatti anche dalla resistenza termica che caratterizza il processo di conduzione da un oggetto all'altro. Per avere una previsione sull'evoluzione temporale del fenomeno occorre quindi inglobare nel modello anche l'aspetto conduttivo.

Un ulteriore aspetto da mettere in evidenza è la comodità dell'uso del bilancio energetico: dato che l'energia è una grandezza conservata, il bilancio complessivo viene descritto da un'elementare relazione algebrica. Meno conveniente in questo contesto risulta essere l'utilizzo del bilancio entropico: la presenza di termini dissipativi (il cui valore in aggiunta dipende dalla differenza istantanea di temperatura) rende infatti abbastanza complessa la gestione formale⁴⁴.

La seconda situazione sperimentale che vogliamo considerare coinvolge due uguali quantità di uno stesso liquido, con temperature iniziali

⁴³Si veda l'analogia con il caso idraulico, con quello meccanico e con quello elettrico.

⁴⁴Nella prossima sezione verrà menzionata una possibilità basata sull'utilizzo della modellizzazione dinamica; un tale approccio permette di considerare anche altri aspetti, come ad esempio la conduzione termica verso l'ambiente circostante, dovuta al non perfetto isolamento del sistema.

diverse. L'esempio concreto qui scelto è quello del glicolo (figura 3.33): una data quantità di glicolo (200 g) è posta in un recipiente e riscaldata alla temperatura $T_1 = 89,8^\circ\text{C}$; successivamente nel recipiente vengono introdotti a poco a poco altri 200 g di glicolo alla temperatura ambiente $T_2 = 23,8^\circ\text{C}$. Con un sensore termico viene determinato l'andamento della temperatura in funzione del tempo (figura 3.33), mentre con una bilancia viene man mano determinata la quantità di glicolo introdotta.

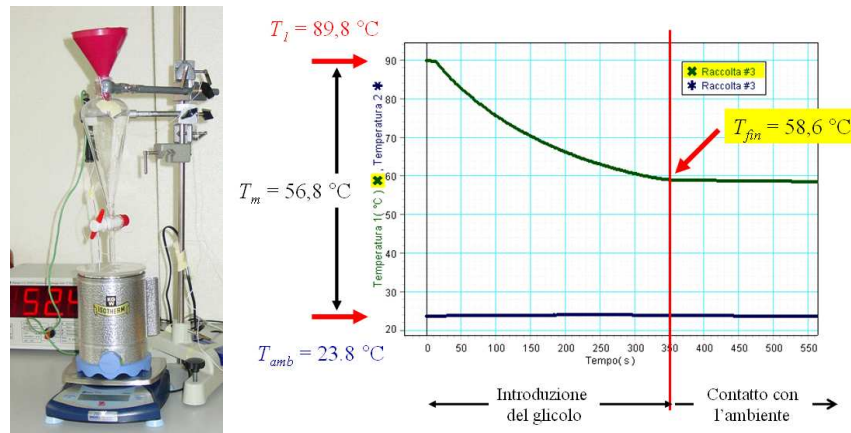


Figura 3.33: Apparecchiatura e risultati sperimentali: sia la sonda termometrica che misura la temperatura del glicolo che si trova nel recipiente sia la bilancia impiegata per determinare la quantità di glicolo che viene man mano inserita sono collegate ad un sistema di acquisizione dati on-line.

Sperimentalmente si osserva che la *temperatura finale* T_{fin} del sistema è *maggiore* della media aritmetica T_m tra le due temperature iniziali: come si può spiegare, almeno qualitativamente, questo risultato? Le relazioni generali ricavate nell'esempio precedente portano ad una conclusione univoca: la capacità termica dei 200 g di glicolo inizialmente presenti nel bicchiere alla temperatura $T_1 = 89,8^\circ\text{C}$ deve essere maggiore della capacità termica dei 200 g di glicolo che a poco a poco sono stati inseriti nel bicchiere alla temperatura $T_2 = 23,8^\circ\text{C}$.

Questo è interpretabile come una manifestazione del fatto che il calore specifico del glicolo aumenta all'aumentare della temperatura. Di per sé si potrebbe anche pensare che la differenza sia imputabile al fatto che la media aritmetica è il risultato atteso *solo* quando si trascura la presenza del recipiente, anch'esso inizialmente alla temperatura T_1 . In realtà vi è però un secondo effetto, che qui è stato trascurato, ossia la perdita termica del recipiente verso l'esterno. Un'analisi quantitativa accurata, che tiene conto di *entrambi* i fattori⁴⁵, permette non solo di confermare l'ipotesi relativa all'aumento del calore specifico del glicolo all'aumentare della temperatura espressa in precedenza, ma addirittura di stabilire che i valori sperimentali

⁴⁵La capacità termica del recipiente può venir misurata in un'esperienza separata (per il recipiente utilizzato si ottiene un valore acqua $W = 11$ g), mentre la parte finale della misura riportata in figura 3.33 permette di determinare il valore della resistenza termica complessiva del sistema.

misurati per la temperatura istante per istante sono compatibili con un calore specifico che segue la relazione (3.23): possiamo cioè concludere che per il glicolo è la capacità entropica specifica a risultare indipendente dalla temperatura ($k_S = \text{cost}$).

3.12 Riassumendo e guardando in avanti

Rifacendoci al quadro delle *competenze relative al modello di riferimento* discusso nel capitolo 2 ed elaborato sulla scorta delle indicazioni del *Piano di studio cantonale*, le caratteristiche e gli obiettivi principali del percorso proposto possono essere riassunti dicendo che l'allievo ha acquisito gli strumenti per:

- collocare il modello utilizzato per i fenomeni termici all'interno del quadro concettuale di riferimento generale;
- utilizzare il modello *entropia/differenze di temperatura* per interpretare qualitativamente e descrivere quantitativamente i vari processi termici (in particolare: conduzione termica, variazioni di temperatura in sistemi omogenei, transizioni di fase);
- riconoscere il ruolo della produzione di entropia in relazione all'irreversibilità di un dato processo e quantificare il tasso di produzione in alcune situazioni particolari (ad esempio: effetto Joule, conduzione termica);
- riconoscere, descrivere e rappresentare i flussi di energia, in particolare individuare i processi in cui vi è il trasferimento di energia da un portatore ad un altro e quelli in cui vi è dissipazione; utilizzare l'equazione di bilancio dell'energia per caratterizzare quantitativamente alcuni casi semplici;
- conoscere l'influsso della capacità termica degli oggetti coinvolti e della resistenza termica sulla rapidità dei processi di conduzione osservati.

È importante che per lo studente i vari ambiti presentati costituiscono un'unità coerente: questo permette infatti di avvicinarlo all'obiettivo inizialmente dichiarato, ossia di effettivamente dargli la possibilità di costruire, passo dopo passo, le proprie competenze nell'applicazione mirata del modello adottato per la descrizione dei fenomeni termici. Va aggiunto che nessuno tra i temi qui sviluppati può essere considerato come “esaurito”: in ogni ambito possono essere colti degli spunti di approfondimento riguardanti sia gli altri ambiti disciplinari della fisica, sia il coordinamento con altre discipline⁴⁶.

⁴⁶Oltre al coordinamento con biologia e chimica, infatti, questo approccio attraverso l'entropia può costituire un interessante collegamento con altre discipline, come l'ecologia o l'economia.

Da questo punto di vista può quindi essere interessante aprire anche esplicitamente qualche “finestra” su alcuni possibili sviluppi del percorso che potrebbero poi essere proposti concretamente nel contesto dell'opzione specifica o dell'opzione complementare del secondo biennio. A titolo di esempio:

- una discussione più in dettaglio dei *processi ciclici* impiegati dalle macchine termiche, in particolare in relazione al ciclo di Carnot: per ottemperare all'esigenza di non produrre entropia ed avere il rendimento massimo, occorre *evitare* processi con produzione di entropia, vale a dire occorre in particolare *evitare* qualsiasi processo in cui il fluido di lavoro entri in contatto con parti della macchina che si trovano ad una temperatura diversa dalla propria. Ciò pone ovviamente severi vincoli, lasciando come uniche candidate le trasformazioni *isoentropiche* (o adiabatiche reversibili) e *isoterme*, ossia le trasformazioni che, come sappiamo, costituiscono proprio il ciclo di Carnot;
- l'aggiunta nei diagrammi $T - S$ (curve caratteristiche) degli *aspetti energetici*: il termine $T dS$ presente nella relazione fondamentale di Gibbs ci fornisce una comoda strada per determinare le quantità di energia scambiata in una data trasformazione lavorando sulle aree nel piano $T - S$, come, ad esempio, in relazione al processo del raggiungimento dell'equilibrio termico tra due corpi, oppure nel caso del *ciclo di Carnot*, dove si ottiene una rappresentazione grafica particolarmente semplice: un rettangolo;
- l'allargamento dei processi considerati ai *trasferimenti di entropia di tipo convettivo e/o radiativo*: queste modalità di trasferimento sono infatti coinvolte in processi molto comuni, e possono essere facilmente inglobate nella struttura generale qui sviluppata; ad esempio, l'intensità della corrente convettiva di entropia $I_{S, conv}$ è data semplicemente dal prodotto tra l'intensità della corrente di materia I_m e l'entropia specifica $s(T)$ della sostanza in questione, presa alla temperatura T opportuna;
- l'estensione delle considerazioni termiche a processi con una trasformazione delle “sostanze” coinvolte: in primo luogo si può pensare al bilancio termico per le reazioni chimiche, ma possono essere almeno menzionate anche reazioni nucleari o tra particelle elementari, così come anche i processi con assorbimento/emissione di luce.

Ma oltre che ad un allargamento sul piano dei contenuti disciplinari, può essere utile far acquisire agli studenti anche degli strumenti che consentono loro di affrontare situazioni in cui le dipendenze tra le varie grandezze in gioco non permettono più modelli gestibili in termini algebrici elementari⁴⁷.

⁴⁷Questo obiettivo *non* è specifico al tema della termodinamica: gli strumenti possono anche essere introdotti a livello elementare precedentemente in altri ambiti disciplinari e qui utilizzati in situazioni già relativamente complesse.

Particolarmente utili risultano essere, ad un primo livello, le *animazioni*⁴⁸, attraverso le quali è possibile visualizzare l'interdipendenza tra le varie grandezze in gioco, e in seguito la *modellizzazione dinamica*⁴⁹ dei sistemi presi in esame, costituita da una rappresentazione completa del modello fisico assunto e che è in grado di fornire previsioni quantitative sull'evoluzione temporale del sistema che possono essere confrontate con i dati sperimentali raccolti.

Per quanto riguarda le animazioni, ad esempio, spostando a mano un "cursore", è possibile visualizzare l'andamento della temperatura di due sistemi che interagiscono termicamente in funzione della quantità di "calore" scambiata, mettendo in particolare in luce il ruolo delle capacità termiche. Oppure è possibile costruire esplicitamente i diagrammi $T - S$ indicati sopra per le varie trasformazioni termodinamiche, mettendo in evidenza, ad esempio, gli scambi di energia.

La modellizzazione dinamica offre uno strumento più potente: attraverso la realizzazione di un modello dinamico si può infatti seguire, ad esempio, passo passo l'evoluzione della temperatura nell'esperienza del glicolo presentata sopra, e valutare, sulla base del confronto con i dati sperimentali, l'adeguatezza delle varie ipotesi costitutive del modello assunto.

3.13 Uno sguardo allo sviluppo storico

Può risultare forse utile collegare brevemente l'impianto dell'approccio qui presentato con lo sviluppo storico delle conoscenze in campo termico. Senza avere la pretesa di una sintesi esaustiva, desideriamo considerare da questo punto di vista l'opera di due grandi uomini di scienza: *Joseph Black* e *Sadi Carnot*. Al primo vengono solitamente attribuite le relazioni quantitative tra le varie grandezze termiche, nonché l'introduzione della terminologia ancora oggi in uso, come, ad esempio, il concetto di capacità termica, di calore specifico e di calore latente. La chiara distinzione effettuata da parte di *Joseph Black*, già a partire dal 1757, dei concetti di temperatura e di quantità di calore è attestata ad esempio dal seguente passo tratto dalle *Lectures*

⁴⁸Ad esempio *Geogebra* è un applicativo che si presta allo scopo. Per dettagli si veda il sito www.geogebra.org, da cui è possibile scaricare gratuitamente l'applicativo e che contiene ampie librerie.

⁴⁹A questo scopo possono essere impiegati molti applicativi; tra questi *Stella* (www.iseesystems.com) e *Berkeley Madonna* (www.berkeleymadonna.com) sono due strumenti che permettono la realizzazione di vere e proprie mappe concettuali quantitative, lavorando direttamente su di una superficie grafica con gli elementi costitutivi del modello. Va da sé che gli allievi devono essere introdotti passo passo a questo potente strumento: i primi rudimenti di un approccio numerico possono essere introdotti con esempi che vengono "calcolati a mano", mentre un primo passo di automazione è raggiunto con l'utilizzo di un foglio di calcolo come *Excel*. Il passaggio ad un applicativo per la modellizzazione dinamica, a questo punto, risulta molto facile: in poche ore di addestramento specifico, gli allievi sono in grado di realizzare propri semplici modelli. Per un'introduzione alla modellizzazione dinamica si veda [18].

*on the elements of chemistry*⁵⁰ che egli tenne a Edimburgo e che è dedicato all'uso, a suo dire scorretto, delle indicazioni fornite dal termometro⁵¹:

“Ma in tal modo si adotta una concezione completamente errata del problema: si confonde la quantità di calore nei differenti corpi con la sua intensità [temperatura], mentre è evidente che queste sono due cose diverse e dovrebbero sempre essere mantenute distinte.”

Al di là quindi dello specifico modello impiegato per il “calore”⁵², ci interessa sottolineare come *Black* proponga in modo esplicito la distinzione fra una grandezza termica intensiva e una estensiva per l'interpretazione dei risultati sperimentali a sua disposizione.

Una situazione ancora più profilata è quella di *Sadi Carnot*, che, riprendendo l'impianto teorico sviluppato da suo padre *Lazare Carnot* per le macchine ad acqua⁵³, presenta per le macchine termiche una vera e propria sistemazione teorica. Nel 1824, nelle sue *Reflexions sur la puissance motrice du feu* [9], egli elabora chiaramente il principio di funzionamento di una (qualsiasi) macchina termica, raggiungendo risultati ancora oggi attuali:

“La production de la puissance motrice est donc due, dans les machines à vapeur, non à une consommation réelle du calorique, mais à son transport d'un corps chaud à un corps froid, c'est-à-dire à son rétablissement d'équilibre, équilibre supposé rompu par quelque cause que ce soit, par une action chimique, telle que la combustion, ou par toute autre. Nous verrons bientôt que ce principe est applicable à toute machine mise en mouvement par la chaleur.” [pp. 10-11 – corsivo come nel testo originale]

“D'après les notions établies jusqu'à présent, on peut comparer avec assez de justesse la puissance motrice de la chaleur à celle d'une chute d'eau: toutes deux ont un maximum que l'on ne peut pas dépasser, quelle que soit d'une part la machine employée à recevoir l'action de l'eau, et quelle que soit de l'autre la substance employée à recevoir l'action de la chaleur.” [p. 28]

“La puissance motrice de la chaleur est indépendante des agents mis en œuvre pour la réaliser; sa quantité est fixée uniquement par les températures des corps entre les-quels se fait en dernier résultat le transport du calorique.” [p. 38 – corsivo come nel testo originale]

⁵⁰Black non ha mai pubblicato le sue *lezioni*. La raccolta delle *Lectures on the elements of chemistry* [19] è avvenuta ad opera di suoi studenti ed è stata pubblicata postuma nel 1803 a Edimburgo a cura di J. Robison.

⁵¹La traduzione italiana è tratta dal testo di F. Sebastiani *I fluidi imponderabili*, [20, p. 123].

⁵²Il modello fisico utilizzato da Black per il calore è quello di un *fluido materiale elastico e imponderabile* che, penetrando nei corpi, ne eleva la temperatura.

⁵³Una discussione a questo proposito è presentata, ad esempio, da A. Drago e P. Iacono in *Il legame tra i due Carnot nella nascita della termodinamica* [21].

Senza entrare in problemi che competono agli storici della scienza, risulta comunque chiaro che *S. Carnot* considera *calorico* e *puissance motrice* come due entità necessariamente tra loro non omogenee: al pari dell'acqua nelle macchine idrauliche, il calorico infatti di *S. Carnot* è una sostanza conservata. È quindi evidente che con “*puissance motrice*” egli intenda qualcosa che non può essere il risultato di una trasformazione del calorico. Detto in altri termini: il titolo stesso del trattato e la concezione del calorico come sostanza conservata testimoniano chiaramente di questa duplicità di lettura dei fenomeni termici, che, senza forzare, possiamo considerare come anticipatoria della nostra attuale visione, in cui energia ed entropia sono sì collegate, ma rappresentano due grandezze fisiche distinte⁵⁴.

Sulla base di questi elementi, una domanda è a questo punto inevitabile: come mai si è radicata la presentazione “tradizionale” dei fenomeni termici che tutti conosciamo, in cui per la gran parte del capitolo dedicato ai fenomeni termici, accanto alla temperatura vi è un'unica grandezza estensiva, l'energia? La risposta sta nelle pieghe delle vicende legate alla vita e al contesto concreto degli uomini coinvolti: *S. Carnot* muore nel 1832, e i suoi lavori sono sostanzialmente ignorati; solo attraverso il fratello *Hypolite* e per interessamento di *E. Clapeyron*, essi trovano negli anni '40 in *William Thomson*, futuro *Lord Kelvin*, un attento e interessato “lettore”, o meglio traduttore. Ed è proprio in questa operazione del passaggio dal testo francese a quello inglese che avviene l'appiattimento su di un unico vocabolo: da qui in avanti *heat* starà infatti sia per *chaleur* che per *calorique*⁵⁵. L'emergere in quegli stessi anni del cosiddetto *I principio della termodinamica*, ossia dell'idea della conservazione dell'energia e del fatto che il “calore” debba essere considerato una “forma di energia”, hanno poi fatto il resto. Già nel 1851 ad esempio *R. Clausius* [28] così si esprimeva al riguardo dell'opera di *S. Carnot*:

“Carnot hat, wie schon oben erwähnt wurde, angenommen, dass der Erzeugung von Arbeit als Aequivalent ein blosser Uebergang von Wärme aus einem warmen in einen kalten Körper entspricht, ohne dass die Quantität der Wärme dabei verringert werde.

⁵⁴Si tratta qui di un aspetto di sostanza poco considerato dagli storici della scienza che si sono occupati dell'opera di *Carnot*; essi si sono invece prevalentemente occupati dell'uso fatto da *Carnot* dei termini *chaleur* e *calorique*, mettendo in luce le diversità tra le versioni a stampa e il manoscritto originale, analizzando in dettaglio tutto l'apparato delle note e delle successive correzioni che correda quest'ultimo. Qualcuno, sulla base della famosa nota presente a p. 15 nella versione a stampa del 1824, ipotizza l'equivalenza per *Carnot* tra i due termini, altri analizzano l'insieme dello scritto e giungono a conclusioni opposte. Non mancano nemmeno coloro che propongono una rilettura dell'opera di *Carnot*, in cui il fluido calorico può essere da noi oggi visto – pur con tutte le dovute precisazioni – come *anticipazione* del concetto di entropia [3], [22], [23]. Al di là delle questioni propriamente storiografiche, per le quali non abbiamo nessuna competenza, appare comunque importante mettere in evidenza l'impossibilità logica che *puissance motrice* e *calorique* possano essere per *S. Carnot* due grandezze omogenee.

⁵⁵Questa la tesi sostenuta in particolare da *V. La Mer* [24]. La sua interpretazione del rapporto tra la terminologia utilizzata da *Carnot* e i concetti moderni è stata commentata e criticata da altri studiosi tra cui *T. Kuhn* [25] e *M.A. Hirshfeld* [26] e nuovamente ribadita dallo stesso *La Mer* [27].

Der letzte Theil dieser Annahme, nämlich dass die Quantität der Wärme unverringert bleibe, widerspricht unserem früheren Grundsatz und muss daher, wenn wir diesen festhalten wollen, verworfen werden. Der erste Theil dagegen kann seinen Hauptinhalte nach fortbestehen.” [da Ostwald Klassiker 99, p. 30 – corsivo originale]

“Carnot, come abbiamo già detto in precedenza, ha assunto che alla produzione di lavoro corrisponda come equivalente un semplice passaggio di calore da un corpo caldo ad uno più freddo, senza che ciò porti ad una diminuzione della quantità di calore. L’ultima parte di questa ipotesi, vale a dire che la quantità di calore non diminuisca, contraddice il principio da noi espresso in precedenza e deve quindi essere rigettata. Al contrario, la prima parte, nella sua essenza, può essere mantenuta.”

È almeno curioso osservare come questo infortunio linguistico e le conseguenti misinterpretazioni siano chiaramente riconoscibili nelle formulazioni tradizionali del secondo principio che abbiamo discusso precedentemente. È forse però ancora più interessante osservare come a poco a poco proprio nell’opera di Clausius si cristallizzi l’idea che solo *una parte* dell’energia prelevata dalla sorgente calda può “trasformarsi” in lavoro meccanico, e che il suo valore dipenda dalle temperature in gioco. Proprio per esprimere questo “contenuto di trasformabilità (energetica) di un corpo” (*Verwandlungsinhalt des Körpers*) egli introduce nel 1865 il termine di *entropia*, reintroducendo quindi *de facto* la seconda grandezza estensiva nella teoria dei fenomeni termici [29]. Ma la definizione data da Clausius ha fatto dell’entropia un concetto recepito da molti (ancora ai nostri giorni!) come difficile, persino un po’ misterioso, quasi che il suo uso possa essere riservato ad una ristretta cerchia di eletti, lontano quindi dal saper esprimere la grandezza primaria da porre al centro della descrizione fenomenologica nei fenomeni termici⁵⁶, che è – lo ricordiamo – l’idea centrale dell’approccio qui presentato. A questo proposito è forse utile ricordare come già negli scritti di Callendar [3] e di Brønsted [31] sia espresso, seppur con accenti diversi, l’auspicio di una rivisitazione del concetto di entropia; ma è molto più recentemente, con G. Job [15] e indipendentemente G. Falk [14] e soprattutto con la trasposizione didattica per l’insegnamento secondario da parte di F. Herrmann [1], che questa operazione ha trovato un suo pieno sviluppo.

Un ulteriore aspetto che merita almeno un brevissimo cenno è costituito dallo sviluppo avvenuto negli ultimi 50 anni e che ha portato alla possibilità di descrivere una vera e propria “dinamica del calore”, superando quindi la “vecchia” termostatica in grado di descrivere unicamente stati di equilibrio e restituendo così la dimensione dell’evoluzione temporale ai fenomeni

⁵⁶Per sottolineare la “particolarità” del percorso storico, H.U. Fuchs ha proposto il racconto *A surrealistic tale of electricity*, in cui presenta una ricostruzione fittizia dello sviluppo delle conoscenze elettriche sulla falsariga di quello effettivamente seguito in ambito termico [30].

termici. Oltre al filone che ha portato alla nascita delle formulazioni nell'ambito della fisica del continuo, in questo contesto, pur senza entrare nei dettagli dello sviluppo della termodinamica del non equilibrio, vogliamo menzionare i lavori di I. Prigogine che, attraverso uno studio dettagliato del bilancio per l'entropia, in particolare dei processi irreversibili che sono intrinsecamente collegati ad una sua produzione, hanno aperto la via allo studio delle strutture dissipative, la cui importanza cresce viepiù, specie in ottica interdisciplinare. Alcuni passi tratti dalla prefazione del libro *Termodinamica. Dalle macchine termiche alle strutture dissipative* [32], di cui egli è coautore, delineano in modo efficace la portata di questo cambiamento:

“Da circa mezzo secolo a questa parte la nostra visione della natura è cambiata radicalmente. Laddove la scienza classica parlava di equilibrio e di stabilità vediamo invece fluttuazioni, instabilità, processi evolutivi; e questo a tutti i livelli, dalla cosmologia alla biologia, passando per la chimica. Ovunque osserviamo processi irreversibili, in cui la simmetria rispetto al tempo è rotta. Passato e futuro rivestono ormai ruoli diversi. [...] In questo libro presentiamo una formulazione della termodinamica in cui la relazione tra produzione di entropia e processi irreversibili viene evidenziata sin dall'inizio. L'equilibrio costituisce senza dubbio un campo di ricerca importante, ma allo stato attuale delle conoscenze, è necessario includere i processi irreversibili nella presentazione generale della termodinamica. [...] Una caratteristica comune delle situazioni lontane dall'equilibrio è la comparsa di una coerenza sovramolecolare. Nelle situazioni di equilibrio invece il raggio tipico delle correlazioni è determinato dalle forze intermolecolari. È per questo che strutture impossibili in situazioni di equilibrio divengono possibili fuori dall'equilibrio. Ciò ha conseguenze importanti in numerosi campi. Si possono ad esempio produrre dei nuovi materiali in situazioni di non-equilibrio, i quali non sono più soggetti alle restrizioni poste dalla regola delle fasi. La biologia ha anch'essa incontrato fenomeni di non-equilibrio, e questo a tutti i livelli di organizzazione. Oggi si riconosce che l'evoluzione biologica combina meccanismi di selezione darwiniani a processi di auto-organizzazione risultanti da fenomeni irreversibili.”

3.14 Alcune considerazioni didattiche

Questa sezione vuole fornire alcune brevissime annotazioni che permettano di riconsiderare l'approccio all'insegnamento dei fenomeni termici, basato sull'introduzione dell'*entropia sin dall'inizio*, delineato nelle precedenti sezioni *anche* dalla prospettiva fornita dai risultati emersi negli ultimi decenni dalla ricerca didattica. Le problematiche legate alla didattica della “scienza del calore” hanno infatti ricevuto una grande attenzione sia dal punto di vista strettamente pedagogico, in relazione ad esempio alla dissociazione, osservata spesso come problematica, dei concetti di “calore” e di

“temperatura”, sia da un punto di vista più disciplinare - curricolare, in particolare in relazione alle possibili strategie per la costruzione di solide competenze sia del primo che del secondo principio della termodinamica. A titolo di esempio ricordiamo lo sforzo profuso già sul finire degli anni '50 dal gruppo del *PSSC* in relazione ai processi termici, in particolare per quanto riguarda l'introduzione dell'entropia nel curriculum della scuola secondaria⁵⁷; oppure il doppio volume *Entropy in the School* [36] che raccoglie gli atti di una conferenza interamente dedicata proprio a questo tema. Non è certamente questa la sede per una panoramica analitica dei risultati prodotti; nell'insieme colpiscono tuttavia due aspetti.

Il primo, la *convergenza* nel constatare una scarsa solidità ed una ancor più preoccupante volatilità degli acquisiti scolastici: tra le difficoltà incontrate dagli studenti vengono ad esempio evidenziate la mancanza della capacità di collegare coerentemente i fenomeni termici al resto del quadro disciplinare, oppure la scarsissima propensione degli studenti a riferirsi in modo autonomo al secondo principio della termodinamica [37], oppure ancora, in relazione all'entropia, l'incapacità degli studenti di collegare gli strumenti formali ad immagini mentali che permettano loro di operare già anche a livello qualitativo;

Il secondo, la grande eterogeneità dei rimedi suggeriti, talvolta tra loro complementari, talvolta tra loro contraddittori: essi spaziano dall'indicazione di partire dalle concezioni pregresse degli allievi⁵⁸ all'opportunità di rifarsi al cammino storico⁵⁹, dall'abolizione del termine “calore” (al pari di quello di “lavoro”)⁶⁰ alla richiesta di più accurate definizioni dei concetti e di revisione delle usuali relazioni⁶¹, dalla proposta di ancorare maggiormente i concetti di base a modelli elaborati a livello microscopico all'utilizzo di simulazioni numeriche per evidenziarne il significato⁶².

⁵⁷Occorre sottolineare come nella versione inglese e italiana il materiale sviluppato abbia comunque trovato posto *solo* in un volume comprendente alcuni *complementi* [33], [34]. Non fu invece così per l'edizione tedesca [35], in cui due interi capitoli del testo base portavano rispettivamente i titoli *Irreversibilità* e *Entropia*.

⁵⁸A questo proposito si vedano i lavori già indicati nella nota 10.

⁵⁹Si vedano ad esempio i *Proceedings of the International Conference on Using History of Physics in Innovative Physics Education* edito da F. Bevilacqua e P. Kennedy [38], nonché i contributi di S. Brush sull'impiego della storia della fisica nell'insegnamento [39] e [40]. Per un contributo più recente si veda anche l'articolo di A. Baracca *Una proposta di introduzione storica intuitiva ai concetti entropici* [41]. Una ricca bibliografia è invece presentata da R. Stuewer nella pagina *History and physics* [42].

⁶⁰*The energy concept without heat and work* è il chiaro titolo della proposta di H. Kemp [43]. Si vedano anche gli articoli di M. Zemansky *The use and misuse of the word “heat” in physics teaching* [44], G. Barrow *Thermodynamics should be built on Energy – not on heat and work* [45] e di R. Romer *Heat is not a noun* [46].

⁶¹Si veda ad esempio il lavoro di S. Canagaratna *A critique to the definition of heat* [47], oppure il lavoro di M. Samiullah *What is a reversible process?* [48], nonché la serie di articoli di J.W. Jewett, *Energy and the confused student* in cui vengono esaminati successivamente i concetti di lavoro e di sistema, il ruolo del linguaggio, un approccio globale all'energia e un modello specifico per il problem solving [49], [50], [51], [52], [53].

⁶²Si vedano ad esempio R. Baierlein *Entropy and the second law: a pedagogical alternative* [54], F. Reif, *Thermal physics in the introductory physics course: why and how*

Tutto questo lavoro ha comunque sinora trovato ben poco spazio nei manuali scolastici più diffusi, dove essenzialmente l'entropia continua ad essere introdotta *dopo* la presentazione dei principali processi termici e in particolare dopo la trattazione delle macchine termiche, quasi si trattasse di un complemento ad un discorso di per sé già compiuto. Questa marginalizzazione dell'entropia come grandezza fenomenologica rispetto al quadro generale di riferimento viene poi accentuata dall'insistenza sugli aspetti microscopici, quasi si volesse sottintendere che solo in quell'ambito sia possibile farsi un'idea adeguata del concetto di entropia⁶³. Una tale impressione è (purtroppo) supportata anche dagli obiettivi di apprendimento generalmente presi in considerazione per l'ambito termico; esempi emblematici sono l'*Introductory thermal concept evaluation* [62] in cui la parte da leone è fatta dalla distinzione tra calore e temperatura, mentre il concetto di entropia non viene praticamente nemmeno menzionato come pure l'*Investigation of students' reasoning regarding heat, work, and the first law of thermodynamics in an introductory calculus-based general physics course* [63]. È comunque interessante segnalare anche la presenza di qualche proposta basata sull'entropia: tra queste il testo di M. Vicentini *Dal calore all'entropia* [64], oppure l'articolo di T. Marcella *Entropy production and the second law of thermodynamics: An introduction to second law analysis* [65]. Anche nella ricerca didattica più recente si trovano progetti centrati sul monitoraggio del ruolo dell'entropia nell'apprendimento dei concetti di base dei fenomeni termici, come nel caso di quello di W. Christensen et al. *Students ideas regarding entropy and the second law of thermodynamics in an undergraduate physics course* [66], oppure nella costruzione di un quadro disciplinare coerente, come nel lavoro di C. Ferrari e C. Gruber *Friction force: from mechanics to thermodynamic*, dove, partendo da un approccio essenzialmente formale e senza entrare nei dettagli della traduzione didattica, essi sottolineano l'importanza di introdurre esplicitamente la grandezza entropia nella discussione dei fenomeni meccanici dissipativi, insistendo in particolare sul fatto che il passaggio dalla meccanica alla termodinamica viene in questo modo realizzato in maniera naturale [67].

Come già sottolineato nel capitolo precedente, lo scarso rilievo apparentemente dato al formalismo nella fase iniziale merita pure una riflessione a parte: per un corso introduttivo come quello cui si riferisce gran parte dell'approccio presentato, la scelta infatti è quella di partire da un livello fenomenologico descrittivo, di consolidare l'utilizzo verbale del modello adottato e di introdurre solo in seguito la descrizione formale con la rela-

to teach it from a unified atomic perspective [55], R-M. Sperandeo, *Teaching the entropy concept by transforming Boltzmann's conjectures into computer experiments* [56], R.H. Swendsen, *Explaining irreversibility* [57].

⁶³Dal punto di vista didattico, nella costruzione dei concetti è importante non mescolare paradigmi di riferimento diversi, come il piano fenomenologico-macroscopico e quello fondato sulla concezione corpuscolare della materia a livello microscopico. Non vi è quindi un rifiuto in sé dei modelli microscopici e delle teorie che collegano il piano microscopico alla fenomenologia osservata: anzi sarà utilissimo, in un secondo tempo, trattare anche questi aspetti. Sui rapporti tra il *modello particellare* e il *modello di sostanza* si può vedere ad esempio l'articolo di F. Herrmann *La cosa e la misura* [58] oppure gli articoli di W. Jensen [59], [60] e [61].

tiva matematizzazione, ossia solo al momento in cui lo studente possiede delle immagini mentali che possano trovare nella codifica formale una traduzione cui egli riesce a dare senso compiuto. È importante notare che questo processo di ricerca di semplificazione dello strumento matematico non deve risultare un impoverimento, ma al contrario uno strumento per ancorare più saldamente i concetti e le loro relazioni nell'immagine che a poco a poco lo studente si costruisce. Assumendo questo punto di vista diventa poi rilevante trovare almeno inizialmente delle situazioni sperimentali adatte, ossia gestibili in termini puramente algebrici dagli studenti. Come abbiamo visto, il passo successivo, ossia l'estensione a processi in cui i tassi di trasferimento non sono necessariamente costanti, risulta naturale e comprensibile dal punto di vista concettuale, mentre sul piano formale può anche essere temporaneamente supportato dall'utilizzo di animazioni e/o dalla modellizzazione dinamica.

Dal punto di vista del modello didattico qui proposto, al di là delle variegate osservazioni puntuali che ogni singolo contributo meriterebbe, dall'insieme dei lavori considerati emerge la seguente impressione complessiva: se da una parte l'analisi delle difficoltà incontrate può essere per la gran parte condivisa, dall'altra risulta evidente l'inadeguatezza delle soluzioni proposte, praticamente mai centrate sull'essenza degli elementi disciplinari, ma quasi sempre confinate su aspetti tutto sommato marginali⁶⁴.

Ciò che manca è un quadro di riferimento coerente e sufficientemente ampio e, in particolare, in relazione al secondo principio e alla problematica dell'irreversibilità, manca la messa in evidenza della centralità del concetto di produzione di entropia⁶⁵. Attenzione però: con ciò non si vuole dire che l'approccio qui proposto possa essere considerato alla guisa di una panacea universale; esso costituisce unicamente un quadro di riferimento coerente, che si presta per un apprendimento a spirale e all'integrazione degli aspetti sperimentali, in cui l'utilizzo del ragionamento per analogia non appiattisce le specificità dei singoli ambiti, ma piuttosto mette in evidenza le relazioni strutturanti di validità generale, favorendo così il coordinamento tra le discipline. Si tratta quindi di far fruttare al meglio questa promettente base di partenza, dove l'introduzione dell'*entropia sin dall'inizio* semplifica la descrizione⁶⁶: ovviamente si può fare anche senza, ma così risulta più sem-

⁶⁴Emblematica da questo punto di vista la serie di cinque articoli pubblicata un paio di anni or sono sulla rivista *The Physics Teacher* [49-53] dedicata alle difficoltà degli studenti in relazione all'apprendimento dei vari aspetti del concetto di energia, oppure l'analisi proposta da M. Cochran e P. Heron [37] sulle difficoltà in relazione alle macchine termiche.

⁶⁵Come diceva E. Fabri nel corso della discussione in un seminario in cui era stato presentato questo approccio, da questo punto di vista occorre quasi un cambiamento culturale e forse il "merito" di questa impostazione è ascrivibile addirittura a E. Fermi, autore del bellissimo e diffusissimo trattato di *Termodinamica* [68], assunto a testo di riferimento a livello mondiale e in cui l'aspetto della produzione di entropia è appunto del tutto assente.

⁶⁶Può forse risultare utile elencare alcune fonti bibliografiche in cui possono essere trovati materiali didattici consonanti con quanto qui esposto. Innanzitutto da menzionare i volumi del *Karlsruher Physikkurs (KPK)*, testo per gli studenti e relativa guida per il docente) dedicati ai fenomeni termici sia per la secondaria I [1] sia per la secondaria II [17], nonché il testo di accompagnamento per i docenti *Energie und Entropie* elaborato a cura

plice, e con vantaggi non solo nello specifico ambito termico, come verrà messo in evidenza anche dal prossimo capitolo, dedicato all'introduzione del potenziale chimico.

Bibliografia

- [1] F. Herrmann. *Der Karlsruher Physikkurs*. Aulis, Köln, 1985. Una traduzione in italiano è reperibile sul sito <http://www.physikdidaktik.uni-karlsruhe.de/> (maggio 2005).
- [2] A. Thess. *Das Entropieprinzip: Thermodynamik für Unzufriedene*. Oldenburg, München, 2007.
- [3] H.L. Callender. The Caloric Theory of Heat and Carnot's Principle. *Proc. Phys. Soc. London*, 23:153, 1911.
- [4] G. Job and R. Ruffeler. *Physikalische Chemie – Eine Einführung nach neuem Konzept mit zahlreichen Experimenten*. Vieweg + Teubner, Stuttgart, 2010. Parte del testo può essere ottenuto in formato elettronico al seguente indirizzo web: <http://job-stiftung.de/index.php?id=3,10,0,0,1,0> (agosto 2009).
- [5] F. Herrmann. The third law. In *Workshop Problems With The Teaching Of Entropy – Incongruities And Inadequacies From School And University Books And Their Remedy*, Cyprus, 2008. Proceedings GIREP Conference.
- [6] M-L. Zimmermann-Asta. Concept de chaleur, Contribution à l'étude des conceptions des élèves et de leurs utilisations dans un processus d'apprentissage. Master's thesis, Université de Genève, 1990. Thèse FPSE N° 172.

di J. Leisen dal Pädagogisches Zentrum Rheinland-Pfalz [69]. Tra gli articoli in riviste e proceedings di conferenze possono risultare utili ad esempio il contributo di J. Ferbar *The irresistibility of irreversibility* [70], il lavoro di D. Plappert *Kumulatives Lernen: die Bildung des Entropiebegriffs in Sekundarstufe I* [71] in relazione alla costruzione del concetto di entropia e quello di F. Herrmann et al. *Problems With The Teaching Of Entropy – Incongruities And Inadequacies From School And University Books And Their Remedy* [5] che analizza dal punto di vista dell'approccio KPK alcune incongruenze presenti nell'insegnamento tradizionale della termodinamica. Segnaliamo inoltre i due contributi in italiano *L'entropia giocosa* [72] in cui le prime lezioni del corso sono presentate in forma di un dialogo tra studente e docente e *L'equazione di bilancio dell'energia e dell'entropia* dove viene tra l'altro presentato un confronto tra la descrizione tradizionale e quella qui proposta [73]. Degni di attenzione anche i contributi di J. Ferbar *Words and their meaning in teaching thermodynamics* [74] e di E. Starauschek *Zur Sprache im Karlsruher Physikkurs* [75] che sono dedicati ad un esame degli aspetti legati al linguaggio. Come manuale ad un livello superiore senz'altro degno di menzione è il testo di H. U. Fuchs *The dynamics of heat* [16]. Per quanto attiene alle indagini sui risultati osservati, da menzionare lo studio mirato a cura di E. Starauschek *Physikunterricht nach dem Karlsruher Physikkurs – Ergebnisse einer Evaluationsstudie* [76] in cui, a riguardo della termodinamica, emerge un quadro sostanzialmente positivo dell'approccio proposto. Di tale lavoro è disponibile anche una versione ridotta in inglese [77].

- [7] L. Viennot. Experimental facts and ways of reasoning in thermodynamics: learners' common approach in connecting research in physics education with teacher education. Ed. by A. Tiberghien et al., ICPE, 1998. <http://www.physics.ohio-state.edu/~jossem/REF/57.pdf>.
- [8] S. Kesidou and R. Duit. Students' conceptions of the second law of thermodynamics – an interpretive study. *Journal of research in science teaching*, 30, 1993.
- [9] S. Carnot. *Réflexions sur la Puissance motrice du feu*. Bachelier, Paris, edizione critica a cura di R. Fox, Ed. Vrin, Paris, 1978 edition, 1824.
- [10] F. Herrmann. *Wirkungsgrad und Carnotfaktor*. In [78], 2002. Traduzione italiana in Concezioni inadatte all'insegnamento della fisica, p. 79.
- [11] U. Amaldi. *La fisica di Amaldi*. Zanichelli, Bologna, 2007.
- [12] P.W. Atkins. *Il secondo principio*. Zanichelli, Bologna, 1988.
- [13] F. Herrmann. *Die Messung der Entropie*. In [78], 2002. Traduzione italiana in Concezioni inadatte all'insegnamento della fisica, p. 71.
- [14] G. Falk and W. Ruppel. *Energie und Entropie*. Springer, Berlin, 1976.
- [15] G. Job. *Neudarstellung der Wärmelehre – Die Entropie als Wärme*. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main, 1972. Il testo può essere ottenuto in formato elettronico al seguente indirizzo web: http://job-stiftung.de/pdf/buch/neudarstellung_der_waermelehre.pdf (luglio 2009).
- [16] H.U. Fuchs. *The Dynamics of Heat: A Unified Approach to Thermodynamics and Heat Transfer*. Springer, New York, 2nd edition, 2010.
- [17] F. Herrmann. *Thermodynamik – Ein Lehrbuch für die Sekundarstufe 2*. Aulis, Köln, 1999.
- [18] H.U. Fuchs. *Modeling of uniform dynamical systems*. Orell-Füssli, Zürich, 2002.
- [19] J. Black. *Lectures on the elements of chemistry*. Edinburgh, 1803.
- [20] F. Sebastiani. *I fluidi imponderabili*. Dedalo, Bari, 1990.
- [21] A. Drago and P. Iacono. Il legame tra i due Carnot nella nascita della termodinamica. In *Atti del XXI congresso nazionale di storia della Fisica e dell'Astronomia*, 2001.
- [22] G. Falk. Entropy, a resurrection of caloric – a look at the history of thermodynamics. *Eur. J. Phys.*, 6:108–115, 1985.

- [23] A. Drago and R. Pisano. Interpretazione e ricostruzione delle Réflexions di Sadi Carnot mediante la logica non classica. *Giornale di Fisica*, XLI:4, 2000.
- [24] V. La Mer. Some current misinterpretations of N.L. Sadi Carnot's memoir and cycle. *Am. J. Phys.*, 22:20–27, 1954.
- [25] T.S. Kuhn. Carnot's version of Carnot's cycle. *Am. J. Phys.*, 23:91–95, 1955.
- [26] M.A. Hirshfeld. On some current misinterpretation of Carnot's memoir. *Am. J. Phys.*, 23:103–105, 1955.
- [27] V. La Mer. Some current misinterpretations of N.L. Sadi Carnot's memoir and cycle. ii. *Am. J. Phys.*, 23:95–102, 1955.
- [28] R. Clausius. *Über die bewegende Kraft der Wärme*. 1851. reprint Ostwald Klassiker N 99, H. Deutsch, Frankfurt am Main 1996.
- [29] R. Clausius. Über verschiedene für die Anwendung bequeme formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie. *Annalen der Physik und Chemie*, 7, 1865.
- [30] H.U. Fuchs. A surrealist tale of electricity. *Am. J. Phys.*, 54:907, 1986.
- [31] N.J. Brønsted. The fundamental principles of energetics. *Phil. Mag.*, 7:449, 1940.
- [32] I. Prigogine and D. Kondepudi. *Termodinamica. Dalle macchine termiche alle strutture dissipative*. Bollati Boringhieri, Torino, 2002.
- [33] U. Haber-Schaim, J. Cross, J. Dodge, and J. Walter. *PSSC Physics*. Heath and company, Lexington, 3rd edition, 1972.
- [34] PSSC. *Complementi alla Fisica*. Zanichelli, Bologna, 1976.
- [35] *PSSC Physik*. Vieweg, 1974.
- [36] G. Marx, editor. *Entropy in the school (2 vol), Proceedings of the 6th Danube Seminar on Physics Education*, Budapest, 1983. R. Eötvös Society.
- [37] M. Cochran and P. Heron. Development and assessment of research-based tutorials on heat engines and the second law of thermodynamics. *Am. J. Phys.*, 74, 2006.
- [38] F. Bevilacqua and P.J. Kennedy, editors. *Proceedings of the International Conference on Using History of Physics in Innovative Physics Education*, Pavia, 1983. Centro Studi per la Didattica della Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali Università di Pavia.
- [39] S.G. Brush. The role of history in the teaching physics. *Phys. Teach.*, 7:271, 1969.

- [40] S.G. Brush. The use of history. *Phys. Teach.*, page 424, 1978.
- [41] A. Baracca. Una proposta di introduzione storica intuitiva ai concetti entropici. *La Fisica nella Scuola*, XLI:4, 2008.
- [42] R. Stuewer. History and physics. Revised version of a paper presented at a conference in Bielefeld, Germany, and published in W. Misgeld, K.P. Ohly, H. R uhaak and H. Wiemann (Eds.) *Historisch-genetisches Lernen in den Naturwissenschaften*. Weinheim: Deutscher Studien Verlag., p. 41-68. 1994; <http://www.physics.ohio-state.edu/~jossem/ICPE/B3.html>.
- [43] H.R. Kemp. The concept of energy without heat and work. *Phys. Educ.*, 19:234, 1984.
- [44] M. Zemansky. The use and misuse of the word “heat” in physics teaching. *Phys. Teach.*, page 295, 1970.
- [45] G. Barrow. Thermodynamics should be built on energy – not on heat and work. *J. Chem. Ed.*, 65:123, 1988.
- [46] R.H. Romer. Heat is not a noun. *Am. J. Phys.*, 69:107–109, 2001.
- [47] S. Canagaratna. A critique to the definition of heat. *Am. J. Phys.*, 87:679, 1969.
- [48] M. Samiullah. What is a reversible process? *Am. J. Phys.*, 75:608, 2007.
- [49] J.W. Jewett. Energy and the confused student I: Work. *Phys. Teach.*, 46:38–43, 2008.
- [50] J.W. Jewett. Energy and the confused student II: Systems. *Phys. Teach.*, 46:81–86, 2008.
- [51] J.W. Jewett. Energy and the confused student III: Language. *Phys. Teach.*, 46:149–153, 2008.
- [52] J.W. Jewett. Energy and the confused student IV: A global approach to energy. *Phys. Teach.*, 46:210–217, 2008.
- [53] J.W. Jewett. Energy and the confused student V: The energy/momentum approach to problems involving rotating and deformable systems. *Phys. Teach.*, 46:269–274, 2008.
- [54] R. Baierlein. Entropy and the second law: a pedagogical alternative. *Am. J. Phys.*, 62:15, 1993.
- [55] F. Reif. Thermal physics in the introductory physics course: why and how to teach it from a unified atomic perspective. *Am. J. Phys.*, 47:1051, 1999.

- [56] R-M. Sperandeo. Teaching the entropy concept by transforming Boltzmann's conjectures into computer experiments. *Acta Scient.*, 22:1249, 2000.
- [57] R.H. Swendsen. Explaining irreversibility. *Am. J. Phys.*, 76:643, 2008.
- [58] F. Herrmann. La cosa e la misura. *La Fisica nella scuola*, XLII(2):80, 2009.
- [59] W.B. Jensen. Logic, history, and the chemistry textbook – I. Does chemistry have a logical structure? *J. Chem. Educ.*, 75:679–687, 1998.
- [60] W.B. Jensen. Logic, history, and the chemistry textbook – II. Can we unuddle the chemistry textbook? *J. Chem. Educ.*, 75:817–828, 1998.
- [61] W.B. Jensen. Logic, history, and the chemistry textbook – III. One chemical revolution or three? *J. Chem. Educ.*, 75:961–969, 1998.
- [62] S.Y. Yeo and M. Zadnik. Introductory thermal concept evaluation – assessing student's understanding. *Phys. Teach.*, page 39, 2001.
- [63] D. Meltzer. Investigation of students' reasoning regarding heat, work, and the first law of thermodynamics in an introductory calculus-based general physics course. *Am. J. Phys.*, 72:1432, 2004.
- [64] M. Vicentini. *Dal calore all'entropia*. La Nuova Italia Scientifica, Roma, 1992.
- [65] T. Marcella. Entropy production and the second law of thermodynamics: An introduction to second law analysis. *Am. J. Phys.*, 60:888, 1992.
- [66] W. Christensen, D. Meltzer, and C. Ogilvie. Students ideas regarding entropy and the second law of thermodynamics in an undergraduate physics course. *Am. J. Phys.*, 77:907, 2009.
- [67] C. Ferrari and C. Gruber. Friction force: from mechanics to thermodynamic. *European Journal of Physics*, 31:1159, 2010. Il testo può essere ottenuto in formato elettronico al seguente indirizzo web:http://arxiv.org/PS_cache/arxiv/pdf/0911/0911.3342v2.pdf (agosto 2010).
- [68] E. Fermi. *Thermodynamics*. 1936. traduzione italiana Boringhieri, 1972 (2 ed).
- [69] J. Leisen. Energie und Entropie. Handreichung zum neuen Lehrplan Physik I und II. Pädagogisches Zentrum Rheinland-Pfalz, 1999.
- [70] J. Ferbar. Irreversibility of irreversibility. In *Proceedings of the 1996 GIREP Conference in Ljubliana – New ways of teaching physics*, page 15, 1996.

- [71] D. Plappert. Kumulatives Lernen: die Bildung des Entropiebegriffs in Sekundarstufe I. *Praxis der Naturwissenschaften - Physik*, 4:53, 2004.
- [72] C. Agnes, M. D'Anna, F. Herrmann, and P. Pianezzi. Un atto di fisica o l'entropia giocosa. In *Atti del XLI congresso nazionale AIF*, 2002.
- [73] M. D'Anna, U. Kocher, P. Lubini, and S. Sciarini. L'equazione di bilancio dell'energia e dell'entropia. *LFnS*, XXXVIII.:290, 2005.
- [74] J. Ferbar. *Words and their meaning in teaching thermodynamics*. Plenum Press, New York, 1995.
- [75] E. Starauschek. Zur Sprache im Karlsruher Physikkurs. *Praxis der Naturwissenschaften - Physik*, 2:47, 1998.
- [76] E. Starauschek. *Physikunterricht nach dem Karlsruher Pysikkurs – Ergebnisse einer Evaluationsstudie*. Logos-Verlag, Berlin, 2001.
- [77] E. Starauschek. Physics education according the Karlsruhe physics course in German secondary schools. In *Proceedings of the SIEF Conference*, Santa Fe, 2001.
- [78] F. Herrmann and G. Job. *Atlanten der Physik*. Aulis, Köln, 2002. Una versione in lingua italiana del testo può essere ottenuta in formato elettronico al seguente indirizzo web: http://www.physikdidaktik.uni-karlsruhe.de/publication/concezioni_inadatte.pdf (febbraio 2010).

Capitolo 4

Il potenziale chimico

Paolo Lubini, Liceo cantonale di Lugano 2

Abstract

Il concetto di potenziale chimico (μ) non è difficile, può essere introdotto sin dall'inizio e il suo esplicito utilizzo permette di descrivere in maniera coerente, sistemica e sistematica tutti i fenomeni che coinvolgono trasformazioni di sostanze. Esso offre inoltre la possibilità di cogliere parecchie analogie a livello strutturale con altri campi delle scienze naturali quali l'idraulica, la termologia, l'elettricità e la meccanica in termini di spinte, correnti e resistenze¹.

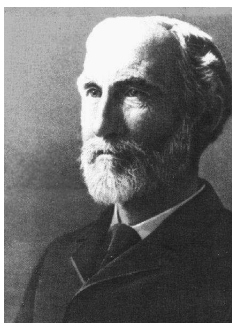
Uno degli obiettivi principali dell'insegnamento delle scienze naturali dovrebbe essere quello di dotare gli studenti, e quindi i futuri cittadini, di strumenti che permettano loro di guardare con consapevolezza e spirito critico al mondo naturale cui intimamente appartengono. Di fronte allo sterminato pluralismo dei fenomeni naturali l'uomo ha da sempre cercato di trovare una spiegazione coerente da condividere socialmente e, a tale scopo, ha proposto teorie di vario genere che hanno avuto più o meno fortuna e che si sono evolute negli anni, non sempre in modo indolore, grazie ad una continua dialettica tra mondo empirico, mondo sociale e mondo formale.

Se pensiamo alla Chimica, questa necessità di trovare degli organizzatori cognitivi [3] [4] a fronte di una mole non indifferente di dati sperimentali, risulta essere particolarmente sentita [5] e ha trovato parziale coronamento e sintesi nella formulazione della teoria particellare della materia e, nella seconda metà del XIX secolo, nella proposta del sistema periodico degli elementi. Questi due risultati, che permettono una descrizione estremamente coerente della materia a livello di composizione e di struttura [6], hanno ormai trovato diritto di cittadinanza in tutti i corsi di chimica, e nessuno, allo stato attuale delle conoscenze, osa metterli in discussione.

Vi sono però, almeno stando ai manuali scolastici attualmente in uso, altri aspetti relativi alla varietà dei fenomeni chimici che faticano a trovare una loro descrizione semplice e facilmente accessibile. Se consideriamo, ad esempio, un legno che brucia, del ghiaccio che fonde, una ringhiera che ar-

“Quello che vediamo dipende da ciò che siamo preparati a vedere.”
P.M. Senge

¹Parti del presente testo sono state pubblicate in [1] e [2].



“Uno degli obiettivi principali della ricerca applicata ... è di individuare il punto di vista dal quale l’argomento oggetto di studio appare nella sua massima semplicità.”

Josiah Willard Gibbs
(1839-1903)

rugginisce o del profumo che diffonde in un locale e cerchiamo, sempre nei manuali liceali, un singolo modello che permetta di render conto dei motivi del verificarsi di questi fenomeni, nella quasi totalità dei casi ci imbattiamo nel secondo principio della termodinamica, nei concetti di energia (spesso definita come “capacità di compiere lavoro”) e di entropia (associata al “disordine molecolare”). Molto diffuse sono anche le trattazioni incentrate sull’energia libera G e sulla relazione $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$: in tale contesto si afferma che una trasformazione è spontanea quando l’energia libera del sistema diminuisce (ΔG è cioè negativo) [7, p. 366-370]. In sostanza la spiegazione del perché accade ciò che accade è condensata nell’affermazione che ogni trasformazione spontanea implica un aumento dell’entropia dell’universo [8, 9].

Di seguito vorremmo mostrare come, utilizzando il concetto di potenziale chimico, sia possibile dotarsi di uno strumento in grado di render conto in modo chiaro e semplice del perché alcuni fenomeni chimici accadono ed altri no [10–12] [13, p. 9-25] [14] [15].

4.1 Il concetto di potenziale chimico

Il concetto di potenziale chimico μ_i per una data sostanza pura i , introdotto da W. Gibbs alla fine del XIX secolo, è generalmente presentato nei libri di termodinamica [16–19] come la derivata parziale dell’energia libera (G) rispetto alla quantità chimica di una sostanza (n_i) a pressione e temperatura costanti e come tale ha la dimensione di J mol^{-1} :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} \quad (4.1)$$

È soprattutto a tale definizione, benché sicuramente rigorosa da un punto di vista formale, che il concetto di potenziale chimico deve la sua fama di grandezza difficile, misteriosa e improponibile in un corso di chimica per principianti.

Come proposto da G. Job, è tuttavia possibile utilizzare il concetto di potenziale chimico senza dover conoscere nel dettaglio le argomentazioni termodinamiche che hanno portato alla sua definizione². D’altra parte la quasi totalità delle persone è in grado di utilizzare un calcolatore elettronico, un televisore o un telefonino pur essendo completamente ignara dei principi elettrotecnici che ne permettono il funzionamento. Si noti inoltre, a titolo di paragone, che, in un corso introduttivo, il concetto fenomenologico di temperatura non viene di certo presentato quale derivata parziale dell’energia interna (U) rispetto all’entropia a volume e quantità chimica costanti:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n} \quad (4.2)$$

²A quanto ci è dato di sapere, Georg Job [20] è stato il primo a proporre un approccio didattico incentrato sul concetto di potenziale chimico quale grandezza primaria e facilmente accessibile per la descrizione dei processi che coinvolgono la trasformazione delle sostanze. Altri contributi in quest’ottica si possono trovare anche nei lavori di Herrmann [13] e di Fuchs [15].



Georg Job
(1936)

Benché tale definizione sia ineccepibile da un punto di vista formale, essa non permette di cogliere gli aspetti fenomenologici più immediati, operativi e direttamente accessibili del concetto di temperatura. Di fatto, però, la temperatura è considerata una grandezza fondamentale e irrinunciabile per una descrizione coerente dei fenomeni termici e come tale è introdotta sin dall'inizio.

Un confronto tra le equazioni 4.1 e 4.2 mostra come il potenziale chimico non sia altro che il potenziale legato alla quantità chimica di una sostanza, esattamente come la temperatura può essere interpretata come il potenziale termico legato all'entropia. Il potenziale chimico viene anche spesso presentato in rapporto con l'energia libera G secondo la seguente relazione:

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

anche se non è vincolato ad essa. Infatti possiamo trovare più definizioni "equivalenti":

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p,S,n_j} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V,S,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V,T,n_j}$$

dove U sta a indicare l'energia interna, H l'entalpia e F l'energia libera di Helmholtz del sistema oggetto di studio. Il concetto di potenziale chimico risulta quindi essere di carattere generale e non legato a condizioni sperimentali particolari.

In molti testi, per descrivere una differenza di potenziale chimico, al posto dell'espressione $\Delta\mu_R$ (sezioni 4.1.2 e 4.4.1 a pagina 202) si utilizza l'espressione³ $\Delta_r G$.

$$\Delta_r G \equiv \Delta\mu_R$$

Nell'esposizione che segue vedremo come è possibile introdurre ed utilizzare il concetto di potenziale chimico sin dall'inizio in maniera del tutto fenomenologica, al pari di quanto avviene abitualmente, ad esempio, con la temperatura, senza dover ricorrere alla definizione di particolari funzioni di stato e al concetto di derivata parziale.

4.1.1 Un approccio fenomenologico

Il ferro, esposto alle intemperie, arrugginisce, un panno steso asciuga, l'acqua scioglie lo zucchero. Da queste semplici constatazioni e da moltissime altre simili, possiamo concludere che ogni sostanza è soggetta ad una "spinta al cambiamento", cioè a:

- reagire con altre sostanze;
- cambiare fase;
- diffondere nell'ambiente circostante.

Ad ogni specie chimica (A) può essere associata una grandezza μ_A , chiamata appunto potenziale chimico di A, che ne quantifica la tendenza alla trasformazione.

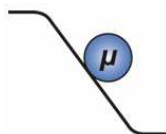
³Il simbolo Δ_r è noto come operatore di Lewis ed è definito come $\Delta_r = \left(\frac{\partial}{\partial \xi} \right)_{T,p}$, dove ξ sta a indicare il grado di avanzamento della reazione.

Grazie ad un'unica grandezza fisica, il *potenziale chimico* μ appunto, è possibile descrivere queste trasformazioni sia a livello qualitativo che quantitativo. Nel sistema internazionale di misura il valore del potenziale chimico viene espresso in kJ mol^{-1} ed è determinato:

- dalla natura della sostanza;
- dall'ambiente in cui la sostanza in questione si trova (temperatura, pressione, concentrazione, solvente, ...);
- ma **non** dalla natura dei partner o dei prodotti di reazione.

4.1.2 L'idea

Per stabilire se il passaggio di un determinato sistema da uno stato chimico A ad uno stato chimico B possa o meno avvenire in modo spontaneo, basta confrontare il potenziale chimico della situazione iniziale con quello della situazione finale: se il potenziale chimico μ diminuisce, allora la trasformazione sarà possibile, se μ rimane uguale, si avrà una situazione di equilibrio chimico, mentre se μ aumenta, la trasformazione, così come descritta, non potrà avvenire spontaneamente (figura 4.1). In quest'ultimo



Affinché una reazione possa essere spontanea, il potenziale chimico deve diminuire.

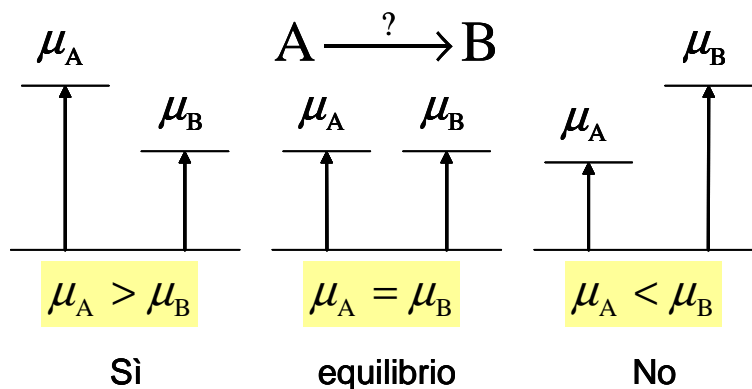


Figura 4.1: Criteri per stabilire se una trasformazione da A a B possa o meno avvenire spontaneamente.

caso, per permettere alla trasformazione di avvenire sarà necessario ricorrere ad un intervento esterno: a qualche cosa che potremmo chiamare una “pompa chimica”.⁴ Per una generica trasformazione del tipo:



⁴L'idea di una spinta (intesa come differenza di potenziale) quale “forza motrice” per un cambiamento è un potente strumento di analisi per la razionalizzazione dei fenomeni naturali: in elettricità abbiamo infatti una differenza di potenziale elettrico quale spinta per una corrente elettrica, in termologia abbiamo una differenza di potenziale termico (differenza di temperatura) quale spinta per una corrente di calore (entropia), in idraulica abbiamo una differenza di pressione quale spinta per una corrente di un volume di acqua.

la differenza di potenziale chimico $\Delta\mu_R$ è determinata nel seguente modo⁵:

$$\Delta\mu_R = (c \mu_C + d \mu_D) - (a \mu_A + b \mu_B)$$

Accanto alla differenza di potenziale chimico ($\Delta\mu_R$), viene anche utilizzato il concetto di spinta o di tensione chimica (\mathcal{A}_R) per rendere più evidenti l'analogia con altri ambiti (si pensi ad esempio alla tensione elettrica). La relazione tra spinta e differenza di potenziale chimico è semplicemente:

$$\mathcal{A}_R = -\Delta\mu_R$$

Una reazione è quindi spontanea quando la spinta (tensione chimica) è positiva ($\mathcal{A}_R > 0$), rispettivamente la differenza di potenziale chimico è negativa ($\Delta\mu_R < 0$). In molti testi \mathcal{A}_R viene anche indicata come affinità (vedi, ad esempio, [21, cap. 4] e [22]).



La fotosintesi può essere vista come un processo nel quale interviene una "pompa chimica".

\mathcal{A}_R :
tensione chimica e affinità

4.2 Gli strumenti

Due sono le grandezze fisiche principali che utilizzeremo: la quantità chimica n e il potenziale chimico μ .

4.2.1 La quantità chimica

La quantità chimica⁶ n è espressa in mol. Essa non è una grandezza conservata: le sostanze possono essere infatti sia prodotte che distrutte. L'equazione di bilancio per la quantità chimica di una data sostanza (ossia la descrizione della sua variazione temporale \dot{n}) assume quindi il seguente aspetto:

$$\dot{n}_A = \underbrace{\sum I_{n(A)}}_{\text{trasporti}} + \underbrace{\sum \pi_{n(A)}}_{\text{reazioni}}$$

dove $\sum I_{n(A)}$ sta ad indicare la somma di tutte le correnti di A sia in entrata ($I_{n(A)} > 0$) che in uscita ($I_{n(A)} < 0$) dal sistema a seguito di fenomeni di trasporto e $\sum \pi_{n(A)}$ la somma sia dei tassi di produzione ($\pi_{n(A)} > 0$) che di distruzione ($\pi_{n(A)} < 0$) di A a seguito di reazioni chimiche che avvengono all'interno del sistema oggetto di studio. A titolo di esempio si consideri una reazione che avviene a regime stazionario, cioè senza accumulo di sostanze, in un ipotetico "reattore". In questa situazione la relazione di bilancio completa che lega per le varie sostanze le variazioni temporali \dot{n}_i delle quantità n_i , l'intensità $I_{n(i)}$ degli scambi con l'ambiente circostante e il tasso di produzione/distruzione $\pi_{n(i)}$ si riduce alla formula $I_{n(i)} + \pi_{n(i)} = 0$. Ciò permette di riconoscere che in questa situazione il tasso di trasformazione delle sostanze coinvolte nella reazione può essere determinato direttamente misurando le correnti chimiche delle rispettive sostanze in entrata ed in uscita dal "reattore chimico". Nelle figura 4.2 viene riportata una descrizione schematica di un tale reattore nel caso di un'ipotetica reazione:

La quantità chimica n
non è conservata.

Tasso di trasformazione
 $\pi_{n(R)}$ e
corrente chimica $I_{n(R)}$

⁵Nell'appendice 4.10.1 è riportata una derivazione di questa relazione.

⁶In qualsiasi manuale di chimica si può trovare una dettagliata descrizione di questa grandezza fisica. Per un approfondimento legato agli aspetti storici e metrologici si vedano gli articoli di F. Turco e L. Cerruti [23–25].

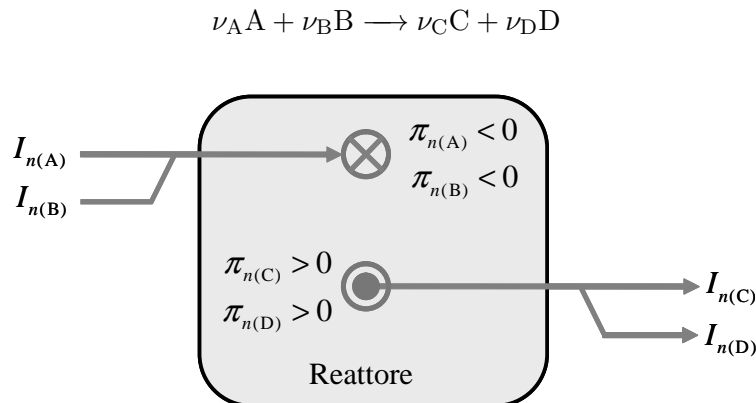


Figura 4.2: Schema di una reazione chimica a regime stazionario: all'interno del reattore la quantità chimica di ogni sostanza coinvolta nella trasformazione non varia nel tempo ($n_i = 0$).

I tassi di produzione $\pi_{n(i)} > 0$ e di distruzione $\pi_{n(i)} < 0$ delle varie sostanze coinvolte sono rigorosamente accoppiati tra loro dai rispettivi coefficienti stechiometrici ν_i che compaiono nell'equazione chimica bilanciata. Ciò permette di descrivere con un'unica grandezza il grado di avanzamento di una reazione chimica. Tale grandezza viene generalmente chiamata grado di avanzamento della reazione ξ [18, p. 883] ed è espressa in mol; essa permette di definire un tasso di trasformazione della reazione chimica $\pi_{n(R)}$ attraverso la relazione:

Il tasso di trasformazione di una reazione chimica

$\pi_{n(R)}$

$$\pi_{n(R)} = \frac{d\xi}{dt} = \frac{|\pi_{n(A)}|}{\nu_A} = \frac{|\pi_{n(B)}|}{\nu_B} = \frac{\pi_{n(C)}}{\nu_C} = \frac{\pi_{n(D)}}{\nu_D} \quad (4.3)$$

il tasso di trasformazione $\pi_{n(R)}$ della reazione chimica corrisponde così alla variazione di ξ in funzione del tempo. Nel caso di un processo a regime stazionario, per il quale cioè $I_{n(i)} + \pi_{n(i)} = 0$, otteniamo la seguente espressione per l'intensità della corrente chimica di reazione $I_{n(R)}$ (in seguito indicata semplicemente come corrente chimica):

$$I_{n(R)} = \frac{d\xi}{dt} = \frac{I_{n(A)}}{\nu_A} = \frac{I_{n(B)}}{\nu_B} = \frac{|I_{n(C)}|}{\nu_C} = \frac{|I_{n(D)}|}{\nu_D}$$

Per una reazione chimica gli aspetti stechiometrici possono essere descritti con un solo parametro.

Nella figura 4.3 è proposta un'analogia meccanica per illustrare il concetto di corrente chimica $I_{n(R)}$ e l'intimo grado di accoppiamento, espresso dai coefficienti stechiometrici, tra i vari tassi di distruzione $\pi_{n(A)}$, $\pi_{n(B)}$ e di produzione $\pi_{n(C)}$, $\pi_{n(D)}$ delle sostanze coinvolte in una reazione chimica.

4.2.2 I valori dei potenziali chimici

Così come la temperatura di ebollizione, la densità, la capacità termica, la massa molare e molte altre proprietà delle varie sostanze possono essere determinate sperimentalmente e sono raccolte in apposite tabelle, allo stesso modo anche i valori dei potenziali chimici delle varie sostanze sono stati

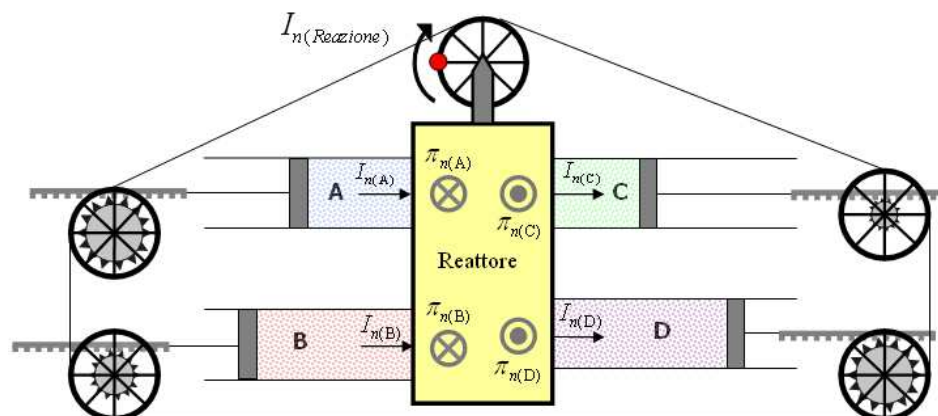


Figura 4.3: Analogia meccanica per illustrare il concetto di corrente chimica $I_{n(R)}$. La differenza dei raggi delle varie ruote dentate (definiti in base ai coefficienti stechiometrici della reazione chimica) regola i differenti tassi di afflusso e deflusso delle sostanze nel reattore in cui avviene una reazione chimica a regime stazionario (senza cioè accumulo di sostanze) [26, p. 16]. In una reazione la variazione di una singola quantità chimica implica una variazione proporzionale di tutte le altre e viceversa.

misurati e tabulati. Questi valori, a temperatura e pressione normali, corrispondono numericamente ai valori dell'energia libera molare di formazione ΔG_f^0 riportati nelle abituali tabelle termodinamiche. Concettualmente è però importante non confondere il potenziale (grandezza intensiva) con l'energia (grandezza estensiva).

Una raccolta dei valori dei potenziali chimici di alcune sostanze (circa 1300) in condizioni di riferimento normali (temperatura di $T^0 = 298\text{ K}$, pressione di $p^0 = 101\text{ kPa}$ e, nel caso di specie chimiche in soluzione, concentrazione $c^0 = 1,0\text{ M} = 1,0\text{ kmol m}^{-3}$) può essere consultata sul sito della Job-Stiftung [27] nella rubrica “*Datensammlung*”. Qui si possono anche trovare i coefficienti per la dipendenza dei valori del potenziale chimico da temperatura e pressione nell'approssimazione lineare (vedi sezione 4.2.6 a pagina 162).

A T e p costanti il valore di μ^0 corrisponde a quello di ΔG_f^0 .

Banca dati:
<http://job-stiftung.de>

4.2.3 Le sostanze semplici

Nella tabella 4.1 sono riportati i valori dei potenziali chimici di alcune sostanze semplici. I valori dei potenziali chimici sono assoluti. Poiché però durante le trasformazioni chimiche, che avvengono in condizioni abituali, il numero dei nuclei dei singoli elementi è sempre conservato, per la determinazione dei potenziali chimici si dispone di tanti gradi di libertà quanti sono gli elementi chimici⁷. Così, per convenzione, si è deciso di assegnare il valore di 0 kJ mol^{-1} al potenziale chimico della sostanza semplice del rispettivo elemento nella forma allotropica più stabile alla temperatura di 298 K e alla pressione di 101 kPa . Il grado di libertà a disposizione dell'elemento

Condizioni normali:
 $T = 298\text{ K}$
 $p = 101\text{ kPa}$

⁷Per un approfondimento di questo aspetto si veda [28, p. 464].

Lo zero dei potenziali chimici:
uno per ciascun elemento.

Carbonio⁸, ad esempio, viene utilizzato assegnando il valore del potenziale chimico di 0 kJ mol^{-1} alla grafite. Il diamante, un'altra forma allotropica del Carbonio, ha per contro un potenziale chimico di $+3 \text{ kJ mol}^{-1}$: da ciò si può immediatamente dedurre che il diamante, in condizioni di pressione e temperatura normali, è soggetto ad una spinta a trasformarsi spontaneamente in grafite. Osservazioni analoghe valgono anche per l'elemento Ossigeno: il potenziale di 0 kJ mol^{-1} viene assegnato alla sostanza semplice diossigeno (O_2) poiché risulta essere la più stabile nelle condizioni di temperatura e pressione considerate. Anche qui si noti come sia l'ossigeno monoatomico che l'ozono tendono, nelle condizioni di pressione e temperatura considerate, a trasformarsi in diossigeno. Interessante anche, a titolo esemplificativo, il caso dello Iodio: qui il potenziale chimico permette di stabilire in quale stato fisico la sostanza semplice diiodio (I_2) si presenterà nelle condizioni di riferimento. La modificazione con il potenziale chimico minore risulta essere la più stabile nelle condizioni di temperatura e pressione indicate.

Elemento	Sostanza semplice	Formula chimica	μ^0 (kJ mol^{-1})
Carbonio	grafite	C	0
	diamante	C	+3
Iodio	diiodio (solido)	I_2	0
	diiodio (liquido)	I_2	+3
	diiodio (gassoso)	I_2	+19
Ossigeno	monoossigeno	O	+232
	diossigeno	O_2	0
	ozono	O_3	+163

Tabella 4.1: Potenziali chimici di alcune sostanze semplici. I valori si riferiscono alle rispettive sostanze pure alla temperatura di 298 K e alla pressione di 101 kPa (condizioni normali).

4.2.4 Le sostanze composte

Altre considerazioni di carattere generale possono essere ricavate considerando i valori dei potenziali chimici di alcune sostanze composte riportati nella tabella 4.2.

⁸Purtroppo il linguaggio dei chimici in questo contesto è assai carente ed ambiguo: l'elemento e la rispettiva sostanza semplice vengono quasi sempre designati con lo stesso nome (si pensi ad esempio alle tavole periodiche ove le proprietà dell'elemento sono elencate, senza alcuna distinzione, assieme a quelle riferite alla rispettiva sostanza semplice nello stato allotropico più stabile nelle condizioni normali). Questo fatto, da un punto di vista didattico, rappresenta un grosso problema poiché può ingenerare negli studenti non poche confusioni. È interessante notare come già nel 1898 Mendeleev aveva esplicitamente sollevato la questione [29, p. 131-133]: “Così idrogeno è chiamato sia la sostanza semplice in stato gassoso sia l'elemento, contenuto nell'acqua e nella massa di altre sostanze composte liquide, gassose e solide. Si può pensare che col tempo questa imperfezione della lingua sarà corretta.”

Sostanza composta	Formula chimica	μ^0 (kJ mol ⁻¹)
carbonato di calcio	CaCO ₃	-1128
diossido di silicio	SiO ₂	-857
cloruro di sodio	NaCl	-384
saccarosio	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	-1544
glucosio	C ₆ H ₁₂ O ₆	-910
etanolo	C ₂ H ₆ O	-175
acqua	H ₂ O	-237
diossido di carbonio	CO ₂	-394
acetilene	C ₂ H ₂	+209
azoturo di sodio	NaN ₃	+91

Tabella 4.2: Potenziali chimici di alcune sostanze composte comuni. I valori si riferiscono alle rispettive sostanze pure, alla temperatura di 298 K e alla pressione di 101 kPa (condizioni normali).

		A		→	B	
	Ca	+	C	+	$\frac{3}{2}$ O ₂	→ CaCO ₃
μ^0 (kJ mol ⁻¹)	0		0		0	→ -1128

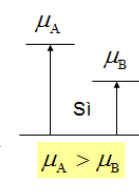


Tabella 4.3: Un valore **negativo** del potenziale chimico indica che, in condizioni normali, la sostanza composta può essere prodotta partendo dalle sostanze semplici degli elementi che la compongono, rispettivamente che la sostanza composta non è soggetta ad una spinta a scomporsi spontaneamente nelle sostanze semplici degli elementi che la compongono.

		A		→	B	
	C ₆ H ₁₂ O ₆	+	6 O ₂	→	6 CO ₂	+ 6 H ₂ O
μ^0	-910	+	6 × 0		6 × (-394)	+ 6 × (-237)
(kJ mol ⁻¹)	-910				-3786	

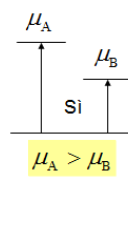


Tabella 4.4: La spontaneità dell'ossidazione del glucosio in condizioni normali:
 $\Delta \mu_R^0 < 0$.

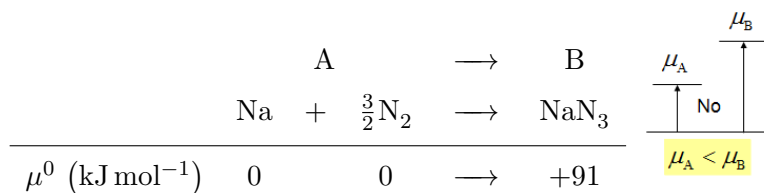


Tabella 4.5: Un valore **positivo** del potenziale chimico indica che, in condizioni normali, la sostanza composta non può essere prodotta partendo dalle sostanze semplici degli elementi che la compongono *senza* un intervento esterno, rispettivamente che la sostanza composta è soggetta ad una spinta a decomporsi spontaneamente nelle sostanze semplici degli elementi che la compongono.

La stragrande maggioranza delle sostanze composte ha, in condizioni normali, un potenziale chimico negativo. Ciò significa che queste sostanze composte, nelle condizioni di temperatura e pressione indicate, non sono soggette ad una spinta a decomporsi nelle rispettive sostanze semplici degli elementi che le compongono: acqua, cloruro di sodio, carbonato di calcio e diossido di silicio, come ben si sa, possono essere tranquillamente conservati in un barattolo chiuso (tabella 4.3).

Altre sostanze composte, invece, in condizioni normali, denotano un potenziale chimico positivo. Ciò significa che, in condizioni normali, queste sostanze composte sono soggette ad una spinta a decomporsi nelle sostanze semplici dei rispettivi elementi di cui sono costituite. A questa classe di sostanze composte appartiene, ad esempio, l'azoturo di sodio (NaN₃), sostanza che, tra l'altro, ha trovato interessanti applicazioni tecniche nei dispositivi detti di "air-bag" [30] (tabella 4.5).

Le tabelle dei potenziali chimici possono essere utilizzate anche per prevedere se una reazione, in condizioni normali, potrà o meno avvenire in una data direzione. A titolo di esempio nella tabella 4.4 è riportato per esteso il calcolo necessario per stabilire se l'ossidazione del glucosio, in condizioni normali, sia o meno spontanea.

A tale proposito può essere interessante notare come, in genere, si tende ad affermare, soprattutto nei libri di testo di biologia, che il glucosio è una sostanza ad alto contenuto energetico [31, p. 301]. Più che del contenuto energetico del glucosio in sé, sarebbe opportuno riferirsi all'energia che la reazione tra glucosio e diossigeno per produrre acqua e diossido di carbonio mette a disposizione. L'utilizzo del concetto di potenziale chimico può contribuire a rendere esplicito questo aspetto assai rilevante per discorsi di carattere biologico.

4.2.5 La misura del potenziale chimico

Ma come vengono determinati i valori dei potenziali chimici? È difficile fornire una procedura generale e questo non tanto perché non ci sono metodi sufficientemente semplici, quanto piuttosto perché ve ne sono moltissimi [33–36]. La situazione non è molto differente da quella che si riscontra

“Occorrono lunghi studi perché un fenomeno nuovo faccia emergere la variabile appropriata.”

Gaston Bachelard
[32, p. 249]

per la determinazione delle altre grandezze fisiche: a dipendenza dell'ordine di grandezza, della precisione, dell'accuratezza, del tipo di oggetto, ecc. si utilizzerà una procedura piuttosto di un'altra. Si pensi, ad esempio, alla lunghezza. La determinazione delle dimensioni di un reticolo cristallino utilizza procedure e strumenti differenti rispetto a quelli impiegati per stabilire l'altezza di una casa o la distanza tra due stelle.

Di seguito elenchiamo alcuni modi per giungere alla determinazione dei valori dei potenziali chimici. Altri verranno illustrati nella sezione 4.6.

Per via indiretta Questa variante sfrutta il fatto che ogni grandezza fisica o proprietà di cui si conosca l'esatta relazione con il potenziale chimico può essere utilizzata per determinare il valore di quest'ultimo. La pressione osmotica, la pressione parziale, la concentrazione, la solubilità, i numeri (le costanti) di equilibrio, le temperature di transizione di fase, la conducibilità elettrica, la densità, il pH, i potenziali standard di riduzione, l'umidità relativa e molte altre proprietà comunemente misurabili possono essere utilizzate a tale scopo: una volta stabilita la relazione con il potenziale chimico, si tratta solo di disporre di un apparecchio con un'opportuna scala di lettura. Ad esempio, se si opera in condizioni di temperatura e pressione normali, dal valore di pH, è possibile risalire al potenziale chimico dello ione H^+ secondo la seguente relazione (vedi sezione 4.7.2 a pagina 222):

$$\mu_{H^+} = (-RT \ln 10) \text{pH}$$

L'equilibrio chimico Le differenze di potenziale chimico, allo stesso modo delle differenze di temperatura, hanno tendenza ad annullarsi. Così come due corpi che si trovano in equilibrio termico hanno la medesima temperatura $T_1 = T_2$ (fatto utilizzato nella costruzione dei termometri), allo stesso modo il potenziale chimico di una sostanza A che può liberamente distribuirsi su due corpi assume all'equilibrio chimico il medesimo valore $\mu_{A,1} = \mu_{A,2}$ nei due corpi. Analogamente al principio zero della termodinamica, per ogni sostanza A, dovrebbe quindi essere possibile costruire una sonda che, messa in contatto con un corpo C, permette di determinare il valore del potenziale chimico di A (μ_A) nel corpo C.

Un approccio teorico Da un punto di vista teorico, possiamo immaginare un altro metodo per la determinazione dei potenziali chimici delle sostanze. Si tratta di immaginare un dispositivo che, a partire dalle sostanze semplici dei vari elementi in condizioni normali, permetta la sintesi di quantità definite delle varie sostanze nelle condizioni desiderate. Dal computo dell'energia coinvolta nel processo e della quantità chimica della sostanza sintetizzata è possibile risalire al potenziale chimico della sostanza in questione (figura 4.4). Da questa procedura si ricava direttamente l'unità di misura del potenziale chimico: $J \text{ mol}^{-1}$.

Quest'ultima procedura permette di cogliere un ulteriore significato del potenziale chimico. Esso può essere considerato come un indicatore della



Un orologio indica un angolo tra due segmenti o l'ora?

L'unità di misura del potenziale chimico:
 $J \text{ mol}^{-1}$

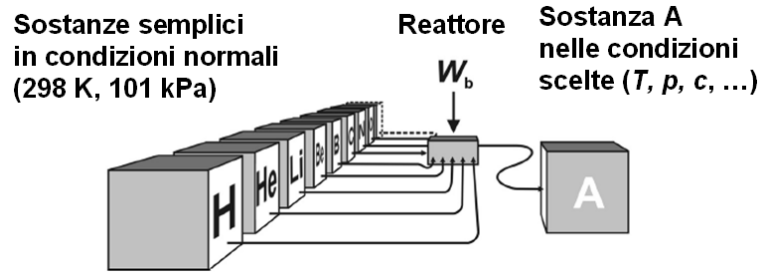


Figura 4.4: Dispositivo teorico per la determinazione dei potenziali chimici delle varie sostanze (tratto da [37]). Il potenziale chimico di A viene definito dal rapporto tra l'energia associata al processo di sintesi partendo dalle rispettive sostanze semplici (W_b) e la quantità chimica prodotta: $\mu_A = \frac{W_b}{n_A}$.

quantità di energia associata alla relativa sostanza per unità di quantità chimica (tabella 4.6).

Per via diretta Da ultimo segnaliamo che è anche possibile procedere alla determinazione dei potenziali chimici per via diretta, senza ricorrere cioè ad altre grandezze, sfruttando appropriate combinazioni di reazioni chimiche. Si tratta di accoppiare m esemplari di una reazione con n esemplari di una reazione unitaria in modo da raggiungere uno stato di equilibrio chimico. Questa procedura è ampiamente illustrata in [33] e [35].

Caratteristica dei potenziali:

$\frac{\text{Quantità di energia}}{\text{Unità di portatore}}$

Ambito	Grandezza estensiva	Potenziale
Chimica	$[n] = \text{mol}$	$[\mu] = \frac{\text{J}}{\text{mol}}$
Elettricità	$[Q] = \text{C}$	$[V] = \frac{\text{J}}{\text{C}}$
Idraulica	$[V] = \text{m}^3$	$[P] = \frac{\text{J}}{\text{m}^3}$
Termologia	$[S] = \text{J K}^{-1}$	$[T] = \frac{\text{J}}{\text{J K}^{-1}}$
Meccanica	$[p_x] = \text{kg m s}^{-1}$	$[v_x] = \frac{\text{J}}{\text{kg m s}^{-1}}$

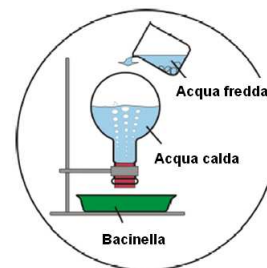
Tabella 4.6: Analogie tra le unità di misura dei potenziali nei vari ambiti. Il potenziale può essere letto come un indice della quantità di energia associata ad un'unità di portatore.

4.2.6 Prime approssimazioni

Consideriamo alcuni fatti relativi all'acqua: quando raffreddiamo l'acqua al di sotto degli 0°C osserviamo la formazione di ghiaccio; se racchiudiamo dell'acqua in un recipiente di vetro e diminuiamo la pressione aspirandone l'aria o condensandone i vapori, possiamo osservare che il liquido inizia a

bollire ad una temperatura inferiore ai 100 °C; se aggiungiamo del sale a dell'acqua, la miscela cristallizza a temperature inferiori a 0 °C. Inoltre, se continuiamo ad aggiungere del sale a dell'acqua, notiamo che inizialmente esso si scioglie, ma che, a partire da un certo punto, esso non si scioglierà più. Possiamo rileggere queste situazioni alla luce del potenziale chimico:

- a temperature inferiori agli 0 °C il potenziale chimico dell'acqua allo stato liquido è maggiore di quello dell'acqua allo stato solido ($\mu_{\text{H}_2\text{O}(l)} > \mu_{\text{H}_2\text{O}(s)}$): l'acqua allo stato liquido è soggetta ad una spinta a passare allo stato solido;
- a temperatura ambiente, a pressioni inferiori a quella atmosferica, il potenziale chimico dell'acqua allo stato liquido è maggiore del potenziale chimico dell'acqua allo stato aeriforme ($\mu_{\text{H}_2\text{O}(l)} > \mu_{\text{H}_2\text{O}(g)}$): l'acqua allo stato liquido è soggetta ad una spinta a passare allo stato aeriforme;
- l'aggiunta di soluto abbassa il potenziale chimico dell'acqua allo stato liquido: a parità di pressione, un miscuglio di acqua e sale cristallizza ad una temperatura inferiore a quella dell'acqua pura;



Una diminuzione di pressione causa un abbassamento del punto di ebollizione dell'acqua [27].

Da questi semplici fatti possiamo dedurre che il potenziale chimico dell'acqua varia al variare dei valori di temperatura, pressione e della concentrazione dei soluti presenti. Si tratta di una considerazione di carattere generale che può essere estesa a tutte le sostanze.

Analogamente, per quanto riguarda le sostanze in soluzione:

- al di sopra di una data concentrazione, il potenziale chimico del sale sciolto in acqua è maggiore del potenziale chimico del sale allo stato solido ($\mu_{\text{sale}(aq)} > \mu_{\text{sale}(s)}$): il sale non si scioglie più oppure precipita.

Vediamo ora di sviluppare gli strumenti per poter quantificare questi aspetti. Questo problema può essere risolto ricorrendo ad un'approssimazione lineare: si assume cioè che nelle immediate vicinanze delle condizioni di riferimento (generalmente quelle normali), il potenziale chimico varia linearmente al variare della temperatura, della pressione e della concentrazione (figura 4.5). Qualsiasi funzione continua e derivabile in un intervallo finito attorno ad un punto x_0 può infatti essere localmente approssimata con una funzione lineare: $f(x_1) = f(x_0) + \alpha(x_1 - x_0)$. Il coefficiente α (pendenza della retta) corrisponde alla derivata prima della funzione nel punto x_0 ($f'(x_0)$). Più ci si allontana dal punto x_0 e peggiore sarà, di regola, l'approssimazione così ottenuta.

Nel nostro caso, l'applicazione dell'approssimazione lineare ci permette di formulare le seguenti relazioni per la dipendenza del potenziale chimico della specie chimica A da temperatura, pressione e concentrazione nel caso in cui le variazioni siano molto piccole:

$$\begin{aligned}\mu_A(T) &= \mu_A^0 + \alpha_A(T - T^0) \\ \mu_A(p) &= \mu_A^0 + \beta_A(p_A - p^0) \\ \mu_A(c_A) &= \mu_A^0 + \gamma_A(c_A - c^0)\end{aligned}$$

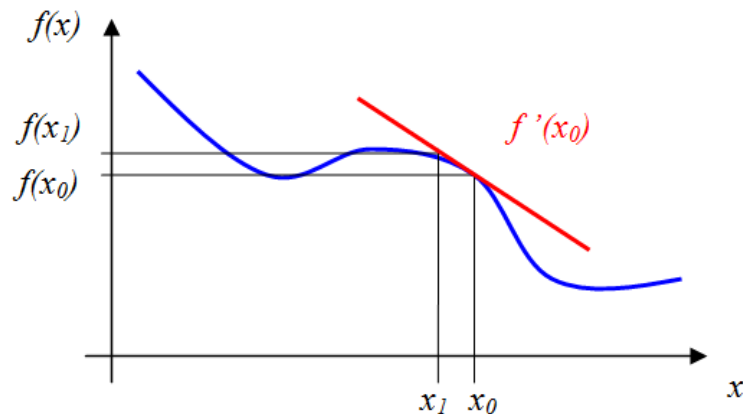


Figura 4.5: Approssimazione lineare: qualsiasi funzione continua e derivabile in un intervallo finito attorno ad un punto x_0 può essere localmente approssimata con una funzione lineare: $f(x_1) \approx f(x_0) + f'(x_0)(x_1 - x_0)$.

dove μ_A^0 corrisponde al potenziale chimico di A alle condizioni normali di riferimento ($T = T^0$, $p = p^0$ e, nel caso di specie chimiche in soluzione, $c = c^0$).

Di particolare interesse è il significato fisico dei vari coefficienti. Ricorrendo alle relazioni di Maxwell [38, p. 128] è infatti possibile ricavare che:

$$\alpha \equiv \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{p,n} = - \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{p,T} = -\hat{s} \quad \text{entropia molare} \quad (\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1})$$

$$\beta \equiv \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{p,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{p,T} = \hat{v} \quad \text{volume molare} \quad (\text{JPa}^{-1} \text{mol}^{-1})$$

Dipendenza dalla temperatura

Il coefficiente lineare α per la dipendenza del potenziale chimico dalla temperatura corrisponde al valore negativo dell'entropia molare della specie chimica in questione:

$$\alpha_A \equiv -\hat{s}_A$$

$$\alpha_{A(g)} \ll \alpha_{A(l)} < \alpha_{A(s)} < 0$$

Già da questo semplice risultato si possono trarre alcune interessanti considerazioni di carattere generale. Poiché l'entropia molare di una sostanza pura è sempre positiva, il potenziale chimico diminuisce all'aumentare della temperatura. Inoltre poiché, per una data sostanza, l'entropia molare nella fase solida è minore rispetto a quella della fase liquida e a sua volta minore rispetto a quella della fase aeriforme, si può dedurre che, aumentando la temperatura e mantenendo costante la pressione, ogni sostanza tenderà a passare allo stato aeriforme (figura 4.6).

\hat{s}_A : entropia molare di A
($\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$)

Le sostanze allo stato solido, se riscaldate, passano allo stato liquido.

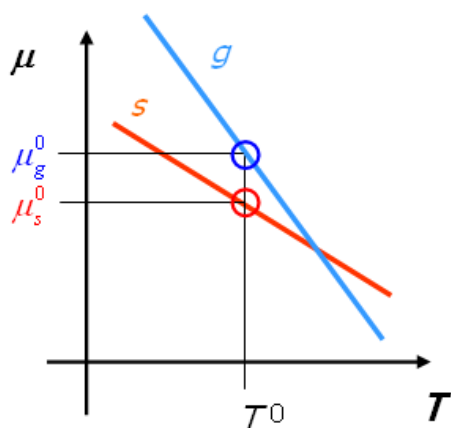


Figura 4.6: Dipendenza del potenziale chimico dalla temperatura nell'approssimazione lineare ($p = p^0$): il potenziale chimico di A *diminuisce* all'aumentare della temperatura.

A prima vista, il fatto che il potenziale chimico diminuisca all'aumentare della temperatura può sembrare strano, non foss'altro per il fatto che l'esperienza ci dice che generalmente le trasformazioni chimiche sono favorite da un aumento della temperatura. In merito val forse la pena ricordare che la spinta per una reazione è data dalla *differenza* di potenziale chimico tra reagenti e prodotti e che una variazione di temperatura influenza sia i potenziali chimici dei reagenti che quelli dei prodotti. In particolare le reazioni caratterizzate da produzione di sostanze allo stato gassoso avranno una differenza di potenziale chimico $\Delta\mu_R$ che diventerà maggiormente negativa all'aumentare della temperatura (e viceversa per le reazioni che consumano sostanze allo stato gassoso). Nel caso della dipendenza del potenziale chimico dalla temperatura abbiamo quindi la seguente relazione:

$$\mu_A = \mu_A^0 - \hat{s}_A^0 (T - T^0)$$

Nell'appendice 4.10.2 è proposta una derivazione della dipendenza del potenziale chimico dalla temperatura.

Dipendenza dalla pressione

Il coefficiente lineare β per la dipendenza del potenziale chimico dalla pressione coincide con il volume molare, che, per una data sostanza, generalmente aumenta passando dalla fase solida, a quella liquida, a quella gassosa:

$$\beta_A \equiv \hat{v}_A$$

$$0 < \beta_{A(s)} < \beta_{A(l)} \ll \beta_{A(g)}$$

Da ciò si può dedurre che, diminuendo la pressione a temperatura costante, ogni sostanza tenderà a passare allo stato gassoso (rispettivamente solido, aumentando la pressione). Sempre per rapporto al coefficiente lineare per la

Reazioni che producono sostanze allo stato gassoso sono favorite da temperature elevate.

$$\mu(T) : T \uparrow \mu \downarrow$$

\hat{v}_A : volume molare di A
 $\text{J Pa}^{-1} \text{mol}^{-1} \equiv \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$

Le sostanze allo stato gassoso, se compresse, passano allo stato liquido.

pressione è interessante notare come, per tutte le sostanze allo stato gassoso, esso assuma il medesimo valore di $24,3 \cdot 10^3 \mu\text{J Pa}^{-1} \text{mol}^{-1}$ in condizioni normali.

Legge dei gas ideali:

$$pV = nRT$$

$$\frac{V}{n} = \frac{RT}{p}$$

Per i gas l'approssimazione lineare si rivela poco adatta (figura 4.7): la loro elevata comprimibilità ne riduce infatti drasticamente l'intervallo di validità. Conviene piuttosto adottare un'approssimazione di tipo logaritmico:

$$\mu_A(p_A) = \mu_A^0 + RT \ln \left(\frac{p_A}{p^0} \right)$$

Quest'ultima, per piccole variazioni di pressione, si riduce a quella lineare, come si può facilmente verificare utilizzando lo sviluppo in serie di $\ln(1+x)$. Infatti:

$$\begin{aligned} \mu_A(p_A) &= \mu_A^0 + RT \ln \left(\frac{p_A}{p^0} \right) = \mu_A^0 + RT \ln \left(\frac{p^0 + \Delta p}{p^0} \right) \\ &= \mu_A^0 + RT \ln \left(1 + \frac{\Delta p}{p^0} \right) \cong \mu_A^0 + RT \left(\frac{\Delta p}{p^0} \right) = \mu_A^0 + \frac{RT}{p^0} (p_A - p^0) \\ &= \mu_A^0 + \hat{v}_A^0 (p_A - p^0) \end{aligned}$$

$\mu_A \rightarrow -\infty$ per $n_A \rightarrow 0$

$\mu(p) : p \uparrow \mu \uparrow$

La dipendenza logaritmica è applicabile in generale per tutte le soluzioni diluite indipendentemente dal tipo di soluto e solvente [39]. In questo contesto, per un gas, il vuoto può essere visto come una specie di solvente. Nel caso della dipendenza del potenziale chimico dalla pressione, abbiamo quindi le seguenti relazioni:

- nel caso di solidi e liquidi: $\mu_A = \mu_A^0 + \hat{v}_A^0 (p - p^0)$;
- nel caso di gas: $\mu_{A(g)} = \mu_{A(g)}^0 + RT \ln \frac{p_A}{p^0} = \mu_{A(g)}^0 + \mu_d \log \{A\}$

$\{A\} = \frac{p_A}{p^0}$

dove μ_d è il fattore di conversione da logaritmo naturale a decimale. Per $T = 298 \text{ K}$, $\mu_d = RT \ln 10 = 5,7 \text{ kJ mol}^{-1}$. In altre parole, se la pressione parziale diminuisce di un fattore 10, il potenziale chimico del gas diminuisce di $5,7 \text{ kJ mol}^{-1}$. L'espressione $\{A\}$ sta a indicare la pressione parziale relativa del gas A.

Dipendenza dalla concentrazione

Possiamo pensare al soluto (in soluzioni molto diluite) come ad un "gas" a pressione molto ridotta.

$\mu_{A(aq)} : c_{A(aq)} \uparrow \mu \uparrow$

Come accennato in precedenza per la dipendenza del potenziale chimico dalla pressione, possiamo considerare il soluto di una soluzione molto diluita alla stessa stregua di una sostanza gassosa a pressioni relativamente basse. Anche in questo caso una dipendenza di tipo logaritmico offre un intervallo di validità maggiore rispetto a quella lineare ed è da preferire a questa (figura 4.8). Nel caso di un soluto A in soluzione acquosa possiamo quindi formulare la seguente relazione:

$$\mu_{A(aq)} = \mu_{A(aq)}^0 + RT \ln \frac{c_A}{c^0} = \mu_A^0 + \mu_d \log [A]$$

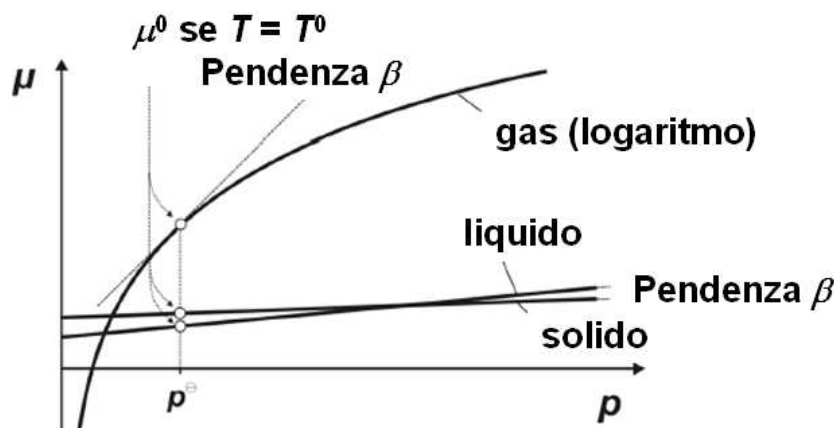


Figura 4.7: Dipendenza del potenziale chimico dalla pressione: il potenziale chimico di A *aumenta* all'aumentare della pressione (tratto da [40, cap. 5.3]).

dove [A] sta a indicare la concentrazione relativa⁹ di A. Questa relazione offre buoni risultati per concentrazioni inferiori a 0,1 M nel caso di soluti neutri e per concentrazioni inferiori a 0,001 M nel caso di ioni [40, cap. 6.2]. Per questo motivo i valori di μ^0 riportati nelle tabelle non corrispondono esattamente al potenziale chimico del soluto considerato a concentrazione 1,0 M ma sono calibrati in modo da fornire valori sufficientemente precisi a concentrazioni più basse in base all'approssimazione logaritmica (figura 4.8). Si noti che la dipendenza logaritmica è indipendente dal tipo di soluto e di solvente considerato purché la soluzione sia sufficientemente diluita.

Nell'appendice 4.10.3 è illustrato un semplice esperimento per evidenziare la dipendenza logaritmica del potenziale chimico dalla concentrazione.

Potenziale chimico del solvente

Consideriamo una soluzione in cui la sostanza A sia presente in quantità minima. In tal caso chiamiamo A soluto e B solvente. Per descrivere il potenziale chimico del solvente B è utile ricorrere alle frazioni molari:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad \text{e} \quad x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = 1 - x_A$$

Per il potenziale chimico del solvente B si può scrivere la seguente relazione:

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln x_B = \mu_B^0 + RT \ln(1 - x_A)$$

e per $x_A \ll 1$ possiamo scrivere:

$$\mu_B = \mu_B^0 - RT x_A = \mu_B^0 - RT \hat{v}_B^0 c_A$$

⁹L'espressione [A] è adimensionale. Purtroppo su quasi tutti i manuali di chimica di livello liceale si attribuisce a questa espressione l'unità di misura della concentrazione molare ($M \equiv \text{mol L}^{-1}$) benché l'argomento della funzione logaritmica debba essere adimensionale.

$$[A] = \frac{c_A}{c^0}$$

$$\text{Per } T = 298 \text{ K,} \\ \mu_d = RT \ln 10 = 5,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\hat{v}_B^0: \text{ volume molare di B} \\ \text{J Pa}^{-1} \text{ mol}^{-1} \equiv \text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\mu_B(c_A) : c_{A(\text{aq})} \uparrow \mu_B \downarrow$$

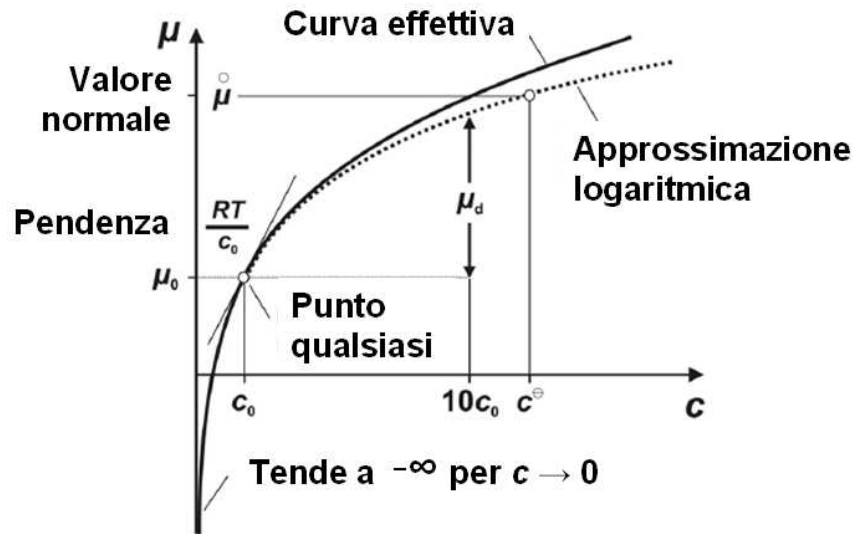
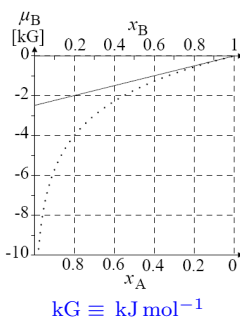


Figura 4.8: Dipendenza del potenziale chimico dalla concentrazione per un soluto A: il potenziale chimico di A(aq) aumenta all'aumentare della concentrazione (tratto da [40, cap. 6.2]). Si noti che per $c \ll c^0$, $\mu \rightarrow \mu + \mu_d$ per $c \rightarrow 10c$ (dove $\mu_d = RT \ln 10 = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K} \cdot \ln 10 = 5,708 \text{ kJ mol}^{-1}$).



Nella figura a lato è riportato il tutto in forma grafica. Il potenziale chimico del solvente B di una soluzione diluita diminuisce linearmente con la concentrazione del soluto A, e questo indipendentemente dalla natura di A. Per valori di x_A compresi tra 0 e 0,2, come si vede dal grafico, si ha una buona approssimazione tra l'andamento logaritmico e quello lineare [26, p. 56].

I termini misti Nella determinazione dei coefficienti per la dipendenza del potenziale chimico secondo l'approssimazione lineare presentata nelle sezioni precedenti, non sono state prese in considerazione situazioni in cui il potenziale chimico dipende contemporaneamente da più variabili. In questo caso bisognerebbe considerare anche dei termini misti. Si può comunque dimostrare che questi possono essere effettivamente trascurati, almeno per le situazioni sperimentali comunemente affrontate nei corsi di livello liceale. Il lettore interessato potrà trovare ulteriori informazioni in [41, p. 79].

Oltre l'approssimazione lineare e logaritmica Ovviamente è possibile estendere l'approssimazione lineare, rispettivamente logaritmica, aggiungendo altri termini alle espressioni riportate nella tabella 4.7. Nella trattazione abituale questi termini aggiuntivi vengono chiamati *coefficienti di attività* (per la dipendenza del potenziale chimico dalla concentrazione) o di *fugacità* (nel caso delle pressioni dei gas). Il lettore interessato può trovare ulteriori informazioni in [42, cap. 19].

Temperatura

$$T \uparrow \mu \downarrow \quad \mu_A(T) = \mu_A^0 - \hat{s}_A^0 (T - T^0)$$

Pressione

$$p \uparrow \mu \uparrow \text{ (s) e (l)} \quad \mu_A(p) = \mu_A^0 + \hat{v}_A^0 (p - p^0)$$

$$\begin{aligned} \text{(g)} \quad \mu_A(p) &= \mu_A^0 + RT \ln \frac{p_A}{p^0} \\ &= \mu_A^0 + \mu_d \log \{A\} \end{aligned}$$

Concentrazione

$$\begin{aligned} c \uparrow \mu \uparrow \quad \mu_A(c_A) &= \mu_A^0 + RT \ln \frac{c_A}{c^0} \\ &= \mu_A^0 + \mu_d \log [A] \end{aligned}$$

Solvente

$$c_A \uparrow \mu_B \downarrow \quad \mu_B(c_A) = \mu_B^0 - RT \hat{v}_B^0 c_A = \mu_B^0 - RT x_A$$

$$\begin{aligned} \mu_d = RT \ln 10 &= 5,71 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ per } T = T^0 = 298 \text{ K} \\ \hat{s}^0: \text{ entropia molare e } \hat{v}^0: \text{ volume molare} \end{aligned}$$

Tabella 4.7: La dipendenza del potenziale chimico da temperatura, pressione e concentrazione nell'approssimazione lineare, rispettivamente logaritmica.

4.2.7 Uno sguardo d'assieme

Nella tabella 4.7 sono riportate ancora una volta le relazioni che consentono di descrivere la dipendenza del potenziale chimico da pressione, temperatura, concentrazione secondo l'approssimazione lineare, rispettivamente logaritmica. Nelle sezioni seguenti vedremo come queste relazioni possono essere utilizzate per descrivere e prevedere le situazioni più disparate che coinvolgono una trasformazione di sostanze.

4.2.8 Considerazioni dinamiche

Fino ad ora non si è fatto riferimento alla dimensione temporale: non si è mai accennato alla rapidità con la quale avviene un determinato processo. Ci si è infatti limitati a considerazioni sulla spontaneità o meno di un dato processo in termini di differenza di potenziale chimico (figura 4.1 a pagina 154).

Rileggendo i valori dei potenziali chimici riportati nella tabella 4.2 a pagina 159 possiamo constatare come parecchie sostanze si rivelano essere più o meno stabili anche se in base ai loro potenziali chimici positivi dovrebbero decomporsi nelle sostanze semplici dei rispettivi elementi che le compongono: l'acetilene ($\mu^0 = +209 \text{ kJ mol}^{-1}$) può essere conservato in una bombola chiusa per un periodo più o meno lungo, l'azoturo di sodio ($\mu^0 = +91 \text{ kJ mol}^{-1}$) si conserva all'interno dei dispositivi di air-bag. Anche il diamante ($\mu^0 = +3 \text{ kJ mol}^{-1}$) non si trasforma in grafite malgrado abbia un potenziale chimico positivo. Inoltre parecchie reazioni chimiche non avvengono sebbene, in base ai potenziali chimici di reagenti e prodotti,

dovrebbero avvenire: il glucosio, il cibo, la plastica, il legno e noi stessi dovremmo reagire con il diossigeno presente nell'aria, ma ciò non viene osservato.

La resistenza di reazione
 $R_{chimica}$

Perché una reazione avvenga, non è sufficiente che via sia una spinta: anche la resistenza deve essere sufficientemente bassa.

Il tasso di trasformazione di una reazione non è infatti determinato unicamente dalla spinta (differenza di potenziale chimico), ma anche, ed in modo decisivo, da qualche cosa che, per analogia con l'ambito elettrico, chiamiamo resistenza di reazione ($R_{chimica}$). La resistenza di reazione può essere diminuita in più modi: ad esempio si può aumentare la temperatura, si può aumentare la superficie di contatto tra i reagenti (sciogliendoli in un solvente appropriato) o si può ricorrere all'utilizzo di catalizzatori. Quest'ultima variante è ampiamente utilizzata dagli esseri viventi ove appositi catalizzatori, per lo più enzimi, modificando drasticamente la resistenza per determinate reazioni, fungono da veri e propri "interruttori chimici" [43]. I fattori che contribuiscono a determinare la rapidità con cui avviene una reazione chimica sono riproposti nella figura 4.9.

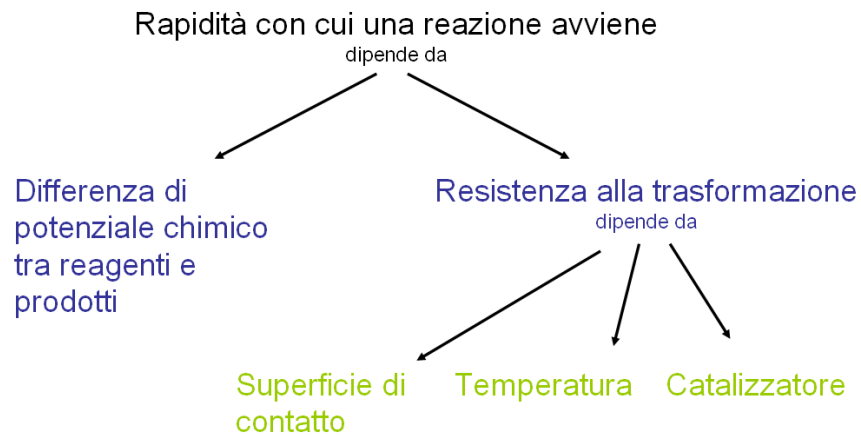


Figura 4.9: Fattori che influenzano la rapidità con cui avviene una reazione chimica [13, p. 18].

Non c'è nessuna relazione diretta tra differenza di potenziale chimico e rapidità con cui avviene una reazione.

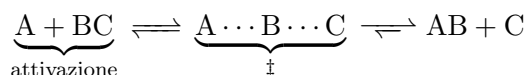
Attenzione! Nel presente contesto è quanto mai opportuno sottolineare che tra *differenza di potenziale chimico* e *resistenza di reazione* non esiste in generale relazione diretta. Ad esempio, se in una data situazione è noto che si ha a che fare con una grande differenza di potenziale chimico, questa informazione da sola non permette di trarre nessuna conclusione circa il valore della resistenza di reazione, che, a seconda dei casi, potrà essere elevato o basso. In altre parole, dalla sola conoscenza della differenza di potenziale chimico non è possibile formulare alcuna previsione riguardo alla rapidità con cui si svolgerà il processo.

Il tasso istantaneo di produzione / distruzione delle diverse sostanze può essere ricavato dal tasso istantaneo di trasformazione della reazione $\pi_{n(R)}$ (relazione 4.3 a pagina 156). Quest'ultimo può essere descritto a livello fenomenologico con una relazione del tipo (sezione 2.4):

$$\pi_{n(R)} = \frac{|\Delta\mu_R|}{R_{chimica}}$$

Dato che, in generale, anche la resistenza di reazione ($R_{chimica}$) dipende dalle sostanze presenti, questa relazione non è di grande utilità pratica. In alcune situazioni particolari, tuttavia (regimi stazionari; trasformazioni in prossimità dell'equilibrio; reazione senza intermedi) il valore delle resistenza può essere assunto come costante e la relazione sopra indicata può essere impiegata per modellizzare la dinamica della reazione¹⁰.

Teoria dello stato di transizione Per concludere queste brevissime riflessioni sugli aspetti dinamici legati alle reazioni chimiche, può essere utile illustrare rapidamente come il concetto di potenziale chimico possa essere utilizzato anche nell'ambito della teoria dello stato di transizione proposta da Eyring e Polanyi (per un approfondimento vedi, ad esempio, [38, p. 830] e, soprattutto, [40, cap. 18.3]). In base a questa teoria la velocità di una reazione elementare viene descritta assumendo una situazione di equilibrio chimico tra reagenti e complesso attivato, indicato con ‡:



L'insieme dei complessi attivati può essere considerato come una specie di “sostanza”. Malgrado sia caratterizzata da un periodo di vita molto breve (dell'ordine dei fs a temperatura ambiente) la concentrazione di questa “sostanza di transizione” corrisponde approssimativamente a quella prevista nel caso di un equilibrio chimico e quindi può essere calcolata tramite la legge d'azione di massa (paragrafo 4.3.2 a pagina 175).

Nell'espressione del numero di equilibrio, oltre alla temperatura, compare la differenza di potenziale chimico tra reagenti e prodotti in condizioni normali ($\Delta_{\ddagger}\mu^0$). L'altezza di questa “barriera di potenziale” determina quindi la resistenza di reazione e, di conseguenza, la velocità della trasformazione. Nella figura 4.10 è riportato il diagramma di potenziale chimico per un'ipotetica reazione $A + BC \rightleftharpoons AB + C$. Da notare la differenza tra le concentrazioni normali e quelle effettive delle sostanze coinvolte: lo stato di transizione ha sì un potenziale normale maggiore rispetto a quello dei reagenti, ma la sua bassa concentrazione ne diminuisce drasticamente il valore (il valore del potenziale chimico diminuisce al diminuire della concentrazione - vedi paragrafo 4.2.6 a pagina 166).

4.3 Alcune applicazioni

Con gli strumenti sviluppati nelle sezioni precedenti, vogliamo ora considerare alcune situazioni tipicamente incontrate in ambito chimico. Queste verranno affrontate e discusse, laddove si conviene, secondo il seguente schema:

¹⁰La situazione non è molto differente da quanto accade, ad esempio, in ambito elettrico: gli stati elettrici accessibili ad un dato sistema sono definiti dalla relazione tra intensità di corrente e tensione elettrica. Anche in questo caso, si pensi ad esempio alla curva caratteristica di un diodo, la relazione tra le due grandezze fisiche non è necessariamente lineare (la resistenza non è cioè sempre costante).



“Non ci si può vantare di possedere uno spirito scientifico finché non si è capaci, in ogni momento della vita pensante, di ricostruire tutto il proprio sapere.”

Gaston Bachelard
(1884 - 1962) [32, p.4]

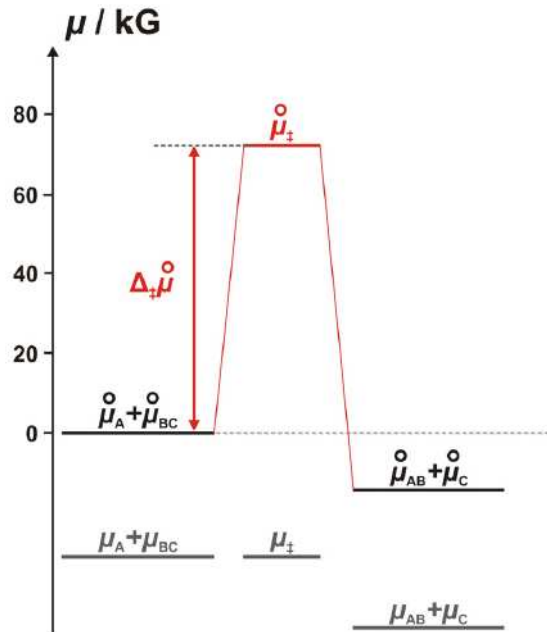


Figura 4.10: Diagramma del potenziale chimico per la descrizione di un'ipotetica reazione $A + BC \rightleftharpoons AB + C$ secondo la teoria dello stato di transizione. Sul medesimo grafico sono riportati i valori normali (μ^0) e valori effettivi (μ) dei potenziali chimici delle specie chimiche coinvolte (da [40, cap. 18.3]; $\text{kG} \equiv \text{kJ mol}^{-1}$).

- presentazione della situazione sperimentale;
- discussione dell'esperimento secondo un approccio che si basa essenzialmente su quanto illustrato nella figura 4.1 a pagina 154 e che consiste nel:
 - a) formulare la trasformazione oggetto di studio identificando le specie chimiche coinvolte in termini di reagenti e prodotti;
 - b) determinare il potenziale chimico di reagenti e prodotti nelle condizioni di studio, considerando l'eventuale dipendenza da temperatura, pressione e concentrazione secondo l'approssimazione lineare rispettivamente logaritmica (tabella 4.7 a pagina 169);
 - c) stabilire, utilizzando sia l'algebra, sia la rappresentazione grafica, per quali valori delle variabili in gioco la differenza di potenziale chimico $\Delta\mu_R$ assume un valore nullo.

L'ultimo punto ci permetterà di stabilire in quali condizioni vi sarà equilibrio chimico ($\Delta\mu_R = 0$) rispettivamente la reazione, così come formulata nel punto a), procederà da sinistra verso destra (\rightarrow , $\Delta\mu_R < 0$) o da destra verso sinistra (\leftarrow , $\Delta\mu_R > 0$);

- considerazioni di carattere generale.

Schema generale per la discussione degli esempi

Nota sull'algebra Le formule dei potenziali chimici riportate nella tabella 4.7 a pagina 169 contengono parecchi simboli. Di conseguenza le espressioni algebriche proposte nei capitoli seguenti potranno apparire di una certa complessità anche se la loro struttura risulta, come si vedrà, estremamente ripetitiva. Per rendere però manifesto come l'esplicito utilizzo del concetto di potenziale chimico permetta di derivare relazioni che abitualmente, almeno stando ai manuali di chimica di livello liceale, vengono proposte senza particolari giustificazioni, si è deciso di esplicitare i passaggi algebrici che conducono da una relazione all'altra. Per le relazioni più importanti verrà proposta una rappresentazione grafica in modo da rendere più accessibile la discussione.

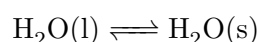
[A proposito di algebra ...](#)

4.3.1 Passaggi di stato

L'esperimento Consideriamo, a titolo di esempio, il processo di solidificazione dell'acqua a pressione normale ($p = 101 \text{ kPa}$).

Descrizione tramite il potenziale chimico

- a) l'espressione "l'acqua solidifica" può essere espressa con il seguente schema di reazione:



- b) se consideriamo l'acqua chimicamente pura ed operiamo a pressione normale ($p = p^0$), dobbiamo tenere in considerazione unicamente la dipendenza del potenziale chimico dalla temperatura:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}(T) &= \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^0 - \underbrace{\hat{s}_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^0 (T - T^0)}_{\text{dipendenza da } T} \\ \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{s})}(T) &= \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{s})}^0 - \underbrace{\hat{s}_{\text{H}_2\text{O}(\text{s})}^0 (T - T^0)}_{\text{dipendenza da } T} \end{aligned}$$

dove $\hat{s}_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^0$ e $\hat{s}_{\text{H}_2\text{O}(\text{s})}^0$ rappresentano rispettivamente l'entropia molare standard dell'acqua allo stato liquido e solido;

- c) non ci resta ora che stabilire per quale valore di $T = T_{fus}$ la differenza di potenziale chimico si annulla, cioè per quale valore di T $\mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{s})}(T)$ e $\mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}(T)$ assumono il medesimo valore:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} &= \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{s})} \\ \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^0 - \hat{s}_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^0 (T_{fus} - T^0) &= \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{s})}^0 - \hat{s}_{\text{H}_2\text{O}(\text{s})}^0 (T_{fus} - T^0) \\ (T_{fus} - T^0) &= \frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{s})}^0 - \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^0}{\hat{s}_{\text{H}_2\text{O}(\text{s})}^0 - \hat{s}_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^0} = \frac{\Delta\mu_{\text{l} \rightarrow \text{s}}^0}{\Delta\hat{s}_{\text{l} \rightarrow \text{s}}^0} \end{aligned}$$

	μ^0 (kJ mol ⁻¹)
H₂O(s)	-236,6
H₂O(l)	-237,2
H₂O(g)	-228,6

	\hat{s}^0 (JK ⁻¹ mol ⁻¹)
H₂O(s)	44,8
H₂O(l)	69,9
H₂O(g)	188,7

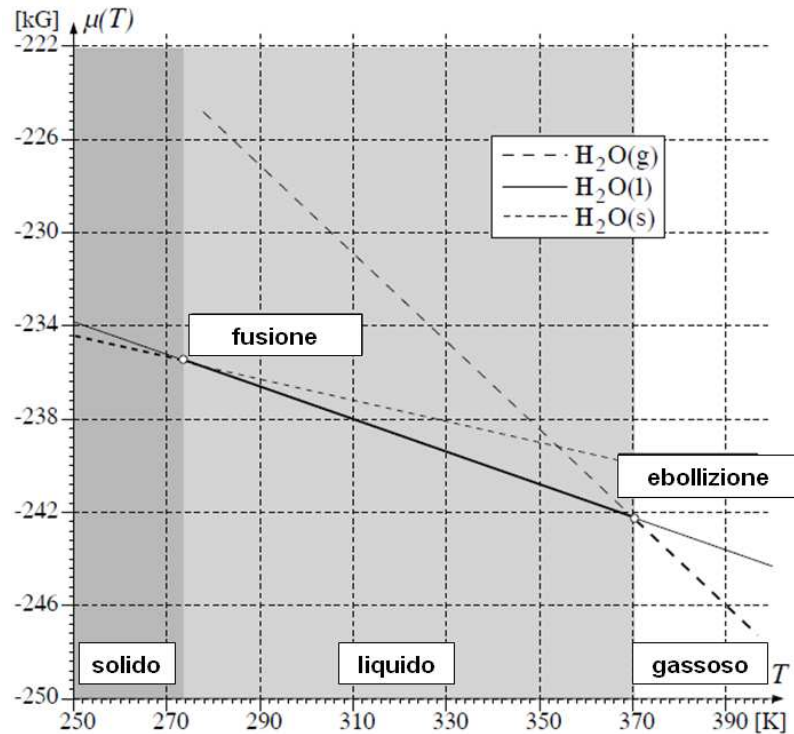


Figura 4.11: Rappresentazione grafica della dipendenza del potenziale chimico dalla temperatura ($p = p^0$) per l'acqua solida, liquida e gassosa. I punti di intersezione delle rette rappresentano le temperature normali di fusione e di ebollizione. Indicati sono anche gli intervalli di temperatura entro i quali la fase solida, liquida e gassosa mostra, di volta in volta, il potenziale chimico minore (da [26, p. 68]; $\text{kG} \equiv \text{kJ mol}^{-1}$).

Per la temperatura di fusione (T_{fus}) abbiamo quindi la seguente relazione:

$$\begin{aligned} T_{fus} &= \frac{\Delta\mu_{l \rightarrow s}^0}{\Delta\hat{s}_{l \rightarrow s}^0} + T^0 \\ &= \frac{-236,6 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1} + 237,2 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{44,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 69,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} + 298 \text{ K} = 274 \text{ K} \end{aligned}$$

La temperatura di fusione dell'acqua

Se facciamo riferimento alla figura 4.11, la temperatura di fusione T_{fus} corrisponde al punto di intersezione tra le rette $\mu_{\text{H}_2\text{O}(s)}(T)$ e $\mu_{\text{H}_2\text{O}(l)}(T)$. Per la temperatura di fusione dell'acqua otteniamo così un valore di 274 K, in buon accordo con il valore sperimentale di 273 K. Abbiamo quindi le seguenti tre situazioni (sempre, ovviamente, a $p = p^0$):

- per $T < 274 \text{ K}$, $\Delta\mu_{l \rightarrow s} < 0 \text{ kJ mol}^{-1}$: l'acqua allo stato liquido è soggetta ad una spinta a diventare solida;
- per $T = 274 \text{ K}$, $\Delta\mu_{l \rightarrow s} = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$: l'acqua allo stato liquido è in equilibrio con quella solida;

- per $T > 274\text{ K}$, $\Delta\mu_{l \rightarrow s} > 0\text{ kJ mol}^{-1}$: l'acqua allo stato solido è soggetta ad una spinta a diventare liquida.

Considerazioni di carattere generale Da notare che la discussione, così come lo sviluppo algebrico delle relazioni utilizzate, fanno esplicito riferimento allo schema di reazione così com'è stato formulato nel punto a): se, invece di $\text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(s)$, avessimo scritto $\text{H}_2\text{O}(s) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(l)$, per tutte le differenze calcolate avremmo i medesimi valori ma con segno opposto.

Attenzione a
non confondere
 $A \rightleftharpoons B$ e $B \rightleftharpoons A$

Una parola di commento merita il fatto di assegnare un valore di potenziale chimico all'acqua liquida, ad esempio, al di sotto degli 0°C . In situazioni di pressione normali, l'acqua liquida, a temperature inferiori a 0°C , è in uno stato metastabile: è cioè soggetta ad una spinta per passare allo stato solido. Poiché le transizioni di fase sono abitualmente caratterizzate da una bassissima resistenza (vedi sezione 4.2.8 a pagina 169), questo stato è relativamente difficile da osservare sperimentalmente¹¹.

4.3.2 La legge dell'azione di massa

Grazie all'esplicito utilizzo del concetto di potenziale chimico è possibile derivare e comprendere la legge dell'azione di massa senza dover ricorrere a descrizioni a livello corpuscolare¹².

L'esperimento Consideriamo, ad esempio, la reazione in soluzione acquosa tra ioni argento $\text{Ag}^+(\text{aq})$ e ioni ferrosi $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ per dare argento metallico $\text{Ag}(s)$ e ioni ferrici $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ [26, p. 84]. Questa reazione presenta parecchi vantaggi da un punto di vista didattico:

- è rapida, così che la situazione di equilibrio viene raggiunta in tempi ragionevolmente brevi;
- all'equilibrio presenta tutte e quattro le sostanze coinvolte in quantitativi facilmente rilevabili;
- si tratta di un sistema eterogeneo che coinvolge, oltre a sostanze in soluzione, anche sostanze allo stato solido;
- inoltre, trattandosi di una reazione di ossidoriduzione, è possibile seguire il raggiungimento dell'equilibrio utilizzando delle celle elettrochimiche e misurando voltaggio e intensità di corrente.

Per introdurre le idee principali relative all'equilibrio chimico e alla legge d'azione di massa, ecco alcuni semplici esperimenti:

¹¹Lo stato metastabile dell'acqua liquida gioca un ruolo importante nel trasposto dell'acqua nelle piante. Al riguardo si veda l'articolo di Holbrook e Zwieniecki [44] e il lavoro di diploma di D. Plappert [45]

¹²Nei libri di testo di livello liceale questa legge viene presentata in modo per lo più empirico e senza alcun accenno al potenziale chimico. Si vedano ad esempio [46, capitoli 13 e 14] e [47, cap. 16]. In questi testi si parla quasi sempre di un "equilibrio dinamico" a livello microscopico in riferimento al fatto che, all'equilibrio, le velocità della reazione diretta e di quella inversa si eguagliano.

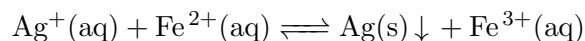
- si mescolano 50 mL 0,1 M di una soluzione di nitrato d'argento con 50 mL 0,1 M di una soluzione di solfato di ferro(II) (da notare il rapporto stechiometrico di 1 : 1). L'argento metallico precipita. Il miscuglio viene filtrato e il filtro viene lavato con acqua distillata. Il filtrato viene poi suddiviso in tre parti:
 - alla prima parte si aggiunge una soluzione di cloruro di sodio (dalla formazione di un precipitato bianco di AgCl(s) è possibile dedurre che la soluzione conteneva ioni $\text{Ag}^+(\text{aq})$);
 - alla seconda parte si aggiungono alcune gocce di una soluzione di esacianoferrato(III) di potassio (l'apparizione di un colore blu intenso - blu di Prussia - testimonia la presenza in soluzione di ioni $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$);
 - alla terza parte si aggiunge una soluzione di tiocianato di potassio (l'apparizione di una colorazione rosso scura testimonia della presenza di ioni $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$).

Si può quindi vedere che, nella miscela di reazione, una volta raggiunto l'equilibrio, sono presenti tutte e quattro le specie chimiche coinvolte: malgrado l'esatto rapporto stechiometrico, la reazione non è completa.

- Il filtro ottenuto dall'esperimento precedente viene posto in una soluzione di nitrato di ferro(III): dopo un po' di tempo è possibile rilevare la presenza di ioni $\text{Ag}^+(\text{aq})$ e $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ nel miscuglio di reazione. La reazione avviene quindi anche nel senso opposto.

Descrizione tramite il potenziale chimico Vediamo ora com'è possibile render conto di quanto osservato ricorrendo al potenziale chimico.

- a) La reazione chimica oggetto di studio può essere rappresentata con il seguente schema di reazione:



- b) per il potenziale chimico dei reagenti μ_{Rea} , assumendo di operare in condizioni di temperatura e pressione standard ($T = 25^\circ\text{C}$ e $p = 101 \text{ kPa}$) possiamo scrivere:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Rea}} &= \mu_{\text{Ag}^+(\text{aq})} + \mu_{\text{Fe}^{2+}(\text{aq})} \\ &= \mu_{\text{Ag}^+}^0 + \underbrace{\mu_d \log [\text{Ag}^+]}_{\text{dipendenza da } c_{\text{Ag}^+}} + \mu_{\text{Fe}^{2+}}^0 + \underbrace{\mu_d \log [\text{Fe}^{2+}]}_{\text{dipendenza da } c_{\text{Fe}^{2+}}} \\ &= \mu_{\text{Ag}^+}^0 + \mu_{\text{Fe}^{2+}}^0 + \mu_d \log ([\text{Ag}^+] [\text{Fe}^{2+}]) \end{aligned}$$

e, analogamente, per il potenziale chimico dei prodotti μ_{Pro} :

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Pro}} &= \mu_{\text{Ag(s)}} + \mu_{\text{Fe}^{3+}(\text{aq})} \\ &= \mu_{\text{Ag(s)}}^0 + \mu_{\text{Fe}^{3+}}^0 + \underbrace{\mu_d \log [\text{Fe}^{3+}]}_{\text{dipendenza da } c_{\text{Fe}^{3+}}} \end{aligned}$$

Ricorda che:

$$\log a + \log b = \log a b$$

$$\mu_d = RT \ln 10 = 5,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$[\text{A}] = \frac{c_{\text{A}}}{c^0} \text{ con } c^0 = 1,0 \text{ M}$$

c) Per la spinta alla reazione $\Delta\mu_R$ abbiamo quindi:

$$\begin{aligned}\Delta\mu_R &= \mu_{\text{Pro}} - \mu_{\text{Rea}} \\ &= \left(\mu_{\text{Ag(s)}}^0 + \mu_{\text{Fe}^{3+}}^0 \right) - \left(\mu_{\text{Ag}^+}^0 + \mu_{\text{Fe}^{2+}}^0 \right) + \mu_d \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ag}^+][\text{Fe}^{2+}]} \\ &= \Delta\mu_R^0 + \mu_d \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ag}^+][\text{Fe}^{2+}]}\end{aligned}$$

	kJ mol ⁻¹
$\mu_{\text{Ag}^+(\text{aq})}^0$	77
$\mu_{\text{Fe}^{2+}(\text{aq})}^0$	-79
$\mu_{\text{Fe}^{3+}(\text{aq})}^0$	-5
$\mu_{\text{Ag(s)}}^0$	0

La frazione $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ag}^+][\text{Fe}^{2+}]}$ viene chiamata *espressione dell'azione di massa* e il suo valore numerico è detto *quoziente di reazione* Q_R . Possiamo quindi facilmente ricavare la condizione di equilibrio ponendo $\Delta\mu_R = 0$:

Q_R : quoziente di reazione

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]_{eq}}{[\text{Ag}^+]_{eq}[\text{Fe}^{2+}]_{eq}} = K_c = 10^{\frac{-\Delta\mu_R^0}{\mu_d}} = 3,36$$

dove K_c rappresenta il numero di equilibrio¹³ per la reazione oggetto di studio.

Come sempre abbiamo tre possibili situazioni:

- quando $\Delta\mu_R < 0$ e $Q_R < K_c$, la reazione procederà da sinistra verso destra;
- quando $\Delta\mu_R = 0$ e $Q_R = K_c$, ci sarà equilibrio chimico;
- quando $\Delta\mu_R > 0$ e $Q_R > K_c$, la reazione procederà da destra verso sinistra.

Attenzione! È importante non confondere $\Delta\mu_R$ e $\Delta\mu_R^0$. Un $\Delta\mu_R^0 < 0$ ci dice che la reazione può avvenire spontaneamente alle condizioni normali: questo però non vuol ancora dire che la reazione potrà avvenire spontaneamente anche alle condizioni operative scelte. A tale scopo occorre infatti determinare $\Delta\mu_R(T, p, c)$ tenendo conto della dipendenza del potenziale chimico da temperatura, pressione e concentrazione.

Non confondere
 $\Delta\mu_R$ e $\Delta\mu_R^0$

Il valore di $\Delta\mu_R^0$ ci dice solo di quanto il numero di equilibrio K_{eq} sarà maggiore o minore di 1.

$$\Delta\mu_R^0 < 0 \quad K_{eq} > 1$$

Vediamo ora di rappresentare la situazione graficamente. A tale scopo è utile introdurre un parametro α per descrivere il grado di avanzamento della reazione ed esprimere $\Delta\mu_R$ in funzione di questo parametro. Le considerazioni stechiometriche sono riportate nella tabella 4.8

$$\Delta\mu_R^0 = 0 \quad K_{eq} = 1$$

$$\Delta\mu_R^0 > 0 \quad K_{eq} < 1$$

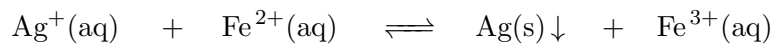
¹³ K_c è comunemente indicata come *costante di equilibrio*. Dai passaggi algebrici riportati risulta però chiaro che K_c è adimensionale e quindi l'appellativo "costante" è inappropriato. Da notare che, in un altro caso, la situazione è capovolta: spesso, sempre nei libri di testo, si parla di *Numero di Avogadro* invece che di *Costante di Avogadro* ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

mentre la rappresentazione grafica della funzione $\Delta\mu_R(\alpha)$ si trova nelle figure 4.12 e 4.13. Nel caso contemplato, per semplicità, si assume che all'inizio dell'esperimento le concentrazioni degli ioni Ag^+ e Fe^{2+} siano uguali e ammontino a un valore qualsiasi c_0 . Questo permette di ottenere la seguente espressione per il quoziente di reazione Q_R :

$$Q_R = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ag}^+][\text{Fe}^{2+}]} = \frac{[c_0] \alpha}{[c_0] (1 - \alpha) [c_0] (1 - \alpha)} = \frac{\alpha}{[c_0] (1 - \alpha)^2}$$

e quindi:

$$\Delta\mu_R(\alpha) = \Delta\mu_R^0 + \mu_d \log \frac{\alpha}{[c_0] (1 - \alpha)^2} \quad (4.4)$$



Inizio	c_0	c_0	0
Durante	$c_0 (1 - \alpha)$	$c_0 (1 - \alpha)$	$c_0 \alpha$

Tabella 4.8: Il parametro α permette di descrivere il grado di avanzamento della reazione e di calcolare le concentrazioni delle specie chimiche coinvolte.

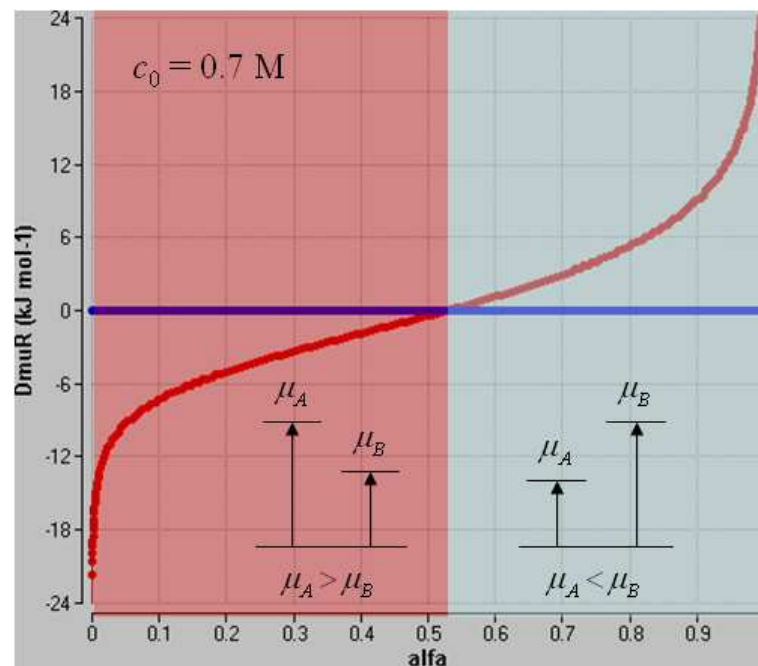
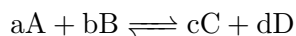


Figura 4.12: Rappresentazione grafica della funzione 4.4 nel caso in cui $c_0 = 0,7 \text{ M}$. Per un valore di α corrispondente a 0,53 si ha una situazione di equilibrio ($\Delta\mu_R = 0$). In una miscela di reazione la cui composizione è descritta da valori di α maggiori di 0,53 la reazione sarà spontanea nella direzione da destra verso sinistra (\leftarrow) mentre per valori di α inferiori di 0,53, da sinistra verso destra (\rightarrow).

Considerazioni di carattere generale Concludendo, possiamo generalizzare quanto esposto nel modo seguente. Per una qualsiasi reazione chimica del tipo:



si può formulare la seguente condizione di equilibrio:

$$a \mu_A + b \mu_B = c \mu_C + d \mu_D$$

Se la reazione si svolge in condizioni di pressione e temperatura normali¹⁴, l'utilizzo delle approssimazioni logaritmiche permette di ottenere la seguente relazione per il numero di equilibrio:

$$K_{eq} = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b} = \exp \frac{-\Delta\mu_R^0}{RT} = 10^{\frac{-\Delta\mu_R^0}{\mu_d}}$$

$$\mu_d = RT \ln 10 = 5,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

T : temperatura (K)

$$\Delta\mu_R^0 = \sum_{\text{Prod}} \nu_i \mu_i^0 - \sum_{\text{Rea}} \nu_j \mu_j^0$$

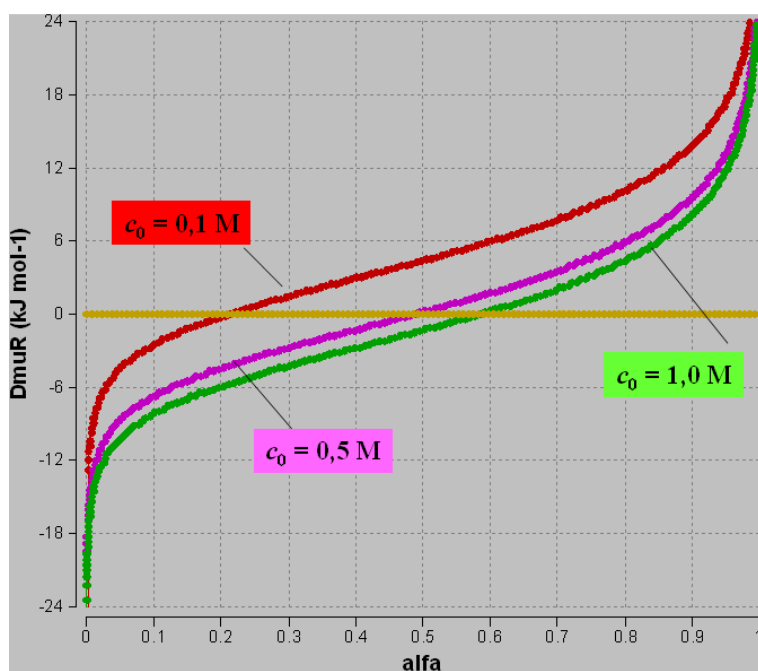
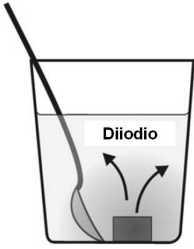


Figura 4.13: Rappresentazione grafica della funzione 4.4 per diversi valori di c_0 . La situazione di equilibrio ($\Delta\mu_R = 0$) si ottiene per differenti valori di α . Da notare che per scelte diverse delle concentrazioni iniziali c_0 , la composizione della miscela all'equilibrio risulta differente pur essendo però sempre caratterizzata dal medesimo numero di equilibrio K_{eq} .

¹⁴Se le condizioni di pressione e temperatura non fossero normali, sarebbe necessario considerare anche le rispettive dipendenze per i vari potenziali chimici. Da un punto di vista concettuale non cambierebbe nulla. Solo l'algebra sarebbe più complessa.



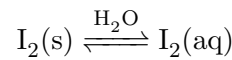
Solubilità

4.3.3 L'equilibrio di solubilità

L'esperimento Consideriamo, a titolo di esempio, la dissoluzione del diiodio in acqua a pressione e temperatura normali ($p = 101 \text{ kPa}$, $T = 298 \text{ K}$).

Descrizione tramite il potenziale chimico

- a) l'espressione "il diiodio si scioglie in acqua" può essere formulata con il seguente schema di reazione:



- b) se operiamo in condizioni di temperatura e pressione normali, dobbiamo unicamente considerare la dipendenza del potenziale chimico dalla concentrazione:

$$\mu_{\text{I}_2(\text{s})} = \mu_{\text{I}_2(\text{s})}^0 \quad (4.5)$$

$$\mu_{\text{I}_2(\text{aq})} = \mu_{\text{I}_2(\text{aq})}^0 + \underbrace{\mu_d \log [\text{I}_2(\text{aq})]}_{\text{dipendenza da } c_{\text{I}_2(\text{aq})}} \quad (4.6)$$

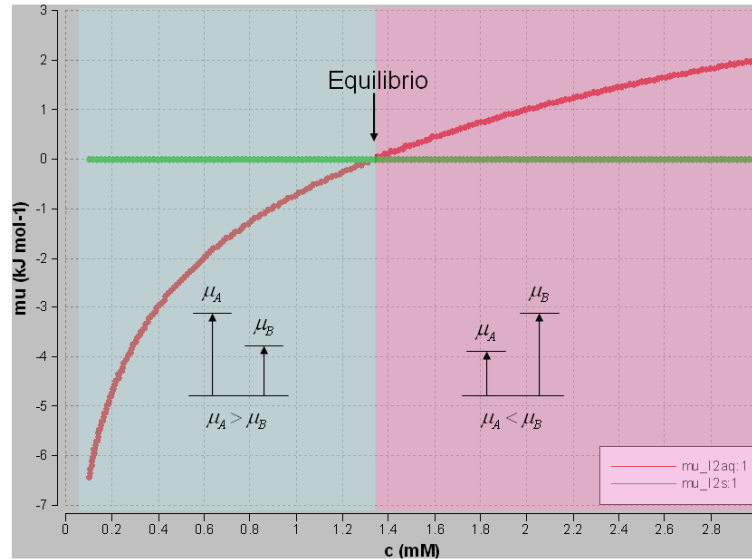


Figura 4.14: Potenziale chimico del diiodio solido ($\mu_{\text{I}_2(\text{s})}$ - in verde) e del diiodio in soluzione acquosa ($\mu_{\text{I}_2(\text{aq})}$ - in rosso) in funzione della concentrazione di diiodio presente in soluzione ($c_{\text{I}_2(\text{aq})}$). Quando $\mu_{\text{I}_2(\text{aq})} > \mu_{\text{I}_2(\text{s})}$, la soluzione risulta essere sovrasatura e il diiodio in soluzione acquosa ha una spinta a precipitare. Viceversa, quando $\mu_{\text{I}_2(\text{aq})} < \mu_{\text{I}_2(\text{s})}$, la soluzione non risulta ancora saturata e il diiodio solido ha una spinta a passare in soluzione acquosa. Quando $\mu_{\text{I}_2(\text{aq})} = \mu_{\text{I}_2(\text{s})}$ si ha una situazione di equilibrio chimico: la soluzione è saturata.

- c) non ci resta ora che stabilire per quale valore di $[I_2(aq)]$ la differenza di potenziale chimico si annulla:

$$\begin{aligned}\mu_{I_2(s)} &= \mu_{I_2(aq)} \\ \mu_{I_2(s)}^0 &= \mu_{I_2(aq)}^0 + \mu_d \log [I_2(aq)]_{eq} \\ [I_2(aq)]_{eq} &= 10^{\frac{-\Delta\mu_{s \rightarrow aq}^0}{\mu_d}} = 1,3 \cdot 10^{-3}\end{aligned}\quad (4.7)$$

Il valore per la solubilità del diiodio in acqua in condizioni normali di temperatura e pressione riportato nella letteratura ammonta a $1,3 \text{ mmol L}^{-1}$ [48].

Nella figura 4.14 sono riportate, in forma grafica, le funzioni 4.5 e 4.6. Come si può facilmente vedere, una soluzione satura è caratterizzata da un ben preciso valore di $[I_2(aq)]_{eq}$, che può essere determinato dall'intersezione delle due curve.

Considerazioni di carattere generale L'esempio proposto, vedendo coinvolte, oltre al solvente, unicamente due specie chimiche ($I_2(s)$ e $I_2(aq)$), ha il vantaggio di semplificare l'algebra. Se, al posto del diiodio, avessimo, ad esempio, preso in considerazione dello ioduro di piombo PbI_2 , l'espressione 4.7 avrebbe assunto la seguente forma: (dove il numero di equilibrio K_{ps} viene comunemente chiamato "prodotto di solubilità"):

$$PbI_2(s) \xrightleftharpoons{H_2O} Pb^{2+}(aq) + 2I^-(aq)$$

$$[Pb^{2+}(aq)]_{eq} [I^-(aq)]_{eq}^2 \equiv K_{ps} = 10^{\frac{-\Delta\mu_{s \rightarrow aq}^0}{\mu_d}}$$

dove

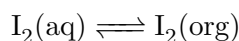
$$\Delta\mu_{s \rightarrow aq}^0 = \left(\mu_{Pb^{2+}(aq)}^0 + 2\mu_{I^-(aq)}^0 \right) - \mu_{PbI_2(s)}^0$$

4.3.4 La legge di ripartizione di Nernst

L'esperimento Un soluto può ridistribuirsi tra due solventi tra di loro non miscibili. Consideriamo un esempio concreto: quale soluto prendiamo il diiodio e quali solventi acqua e cloroformio e operiamo in condizioni normali di pressione e temperatura.

Descrizione tramite il potenziale chimico

- a) il fatto che il diiodio possa ridistribuirsi tra la fase acquosa (aq) e quella organica (org) può essere espresso con il seguente schema di reazione:



	μ^0 (kJ mol ⁻¹)
$I_2(aq)$	16,4
$I_2(s)$	0,0
μ_d	5,7

Il prodotto di solubilità K_{ps}



Un soluto può ridistribuirsi tra due solventi tra di loro non miscibili.

b) viste le condizioni di temperatura e pressione, dobbiamo solo considerare la dipendenza del potenziale chimico dalla concentrazione:

Ricorda che:

$$\mu_d = RT \ln 10 = 5,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$[A] = \frac{c_A}{c^0}$$

$$\mu_{I_2(\text{aq})} = \mu_{I_2(\text{aq})}^0 + \underbrace{\mu_d \log [I_2(\text{aq})]}_{\text{dipendenza da } c_{I_2(\text{aq})}} \quad (4.8)$$

$$\mu_{I_2(\text{org})} = \mu_{I_2(\text{org})}^0 + \underbrace{\mu_d \log [I_2(\text{org})]}_{\text{dipendenza da } c_{I_2(\text{org})}} \quad (4.9)$$

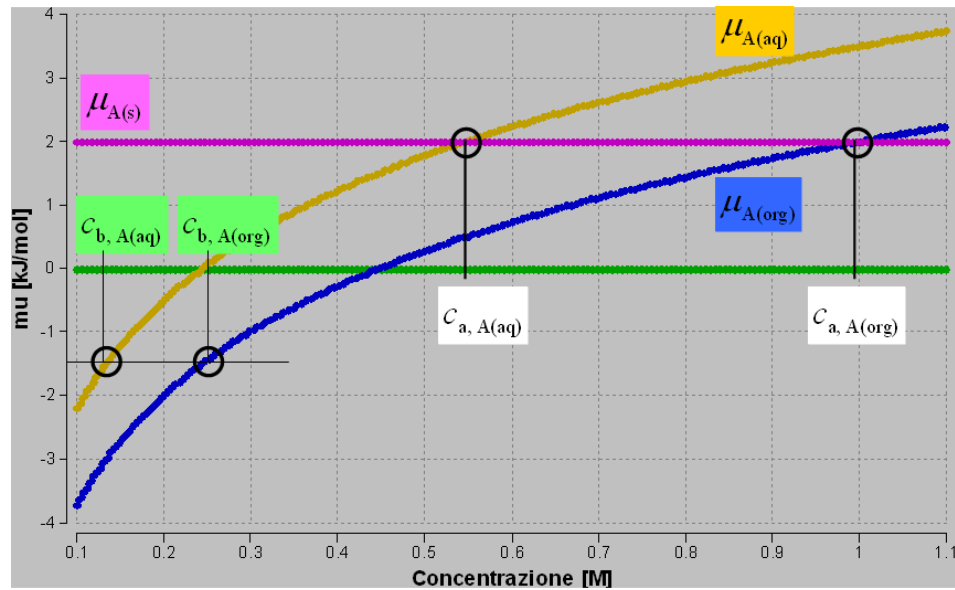


Figura 4.15: Potenziale chimico di un'ipotetica sostanza A in acqua $\mu_{A(\text{aq})}$, in un solvente organico $\mu_{A(\text{org})}$ e allo stato solido $\mu_{A(\text{s})}$. Indicate sono due possibili situazioni (a,b) di equilibrio per le quali deve valere la relazione $\mu_{A(\text{aq})} = \mu_{A(\text{org})}$ ossia $\frac{[A(\text{org})]_{\text{eq}}}{[A(\text{aq})]_{\text{eq}}} = K_c$. Poiché la concentrazione di A non può essere superiore al valore di saturazione ($\mu_{A(\text{aq})} = \mu_{A(\text{s})}$ rispettivamente $\mu_{A(\text{org})} = \mu_{A(\text{s})}$), K_c corrisponde al rapporto tra le concentrazioni di saturazione di A nei due solventi ($c_{a,A(\text{aq})}$ e $c_{a,A(\text{org})}$ rispettivamente).

c) da ultimo non ci resta che esplicitare la condizione di equilibrio:

$$\begin{aligned} \mu_{I_2(\text{aq})} &= \mu_{I_2(\text{org})} \\ \mu_{I_2(\text{aq})}^0 + \mu_d \log [I_2(\text{aq})] &= \mu_{I_2(\text{org})}^0 + \mu_d \log [I_2(\text{org})] \\ \frac{[I_2(\text{org})]_{\text{eq}}}{[I_2(\text{aq})]_{\text{eq}}} &= K_c = 10^{\frac{-\Delta\mu_{\text{aq} \rightarrow \text{org}}^0}{\mu_d}} = 136 \end{aligned}$$

	μ^0 (kJ mol ⁻¹)
$I_2(\text{H}_2\text{O})$	16,4
$I_2(\text{CHCl}_3)$	4,24
μ_d	5,7

dove

$$\Delta\mu_{\text{aq} \rightarrow \text{org}}^0 = \mu_{I_2(\text{org})}^0 - \mu_{I_2(\text{aq})}^0$$

K_c viene chiamato coefficiente di ripartizione di Nernst.

Nella figura 4.15 sono riportate in forma grafica le relazioni 4.8 e 4.9 per un'ipotetica sostanza A. Come si può vedere, le condizioni di equilibrio ($\mu_{A(aq)} = \mu_{A(org)}$) sono caratterizzate da differenti valori delle concentrazioni di A nelle due fasi (nella fattispecie $c_{A(org)} > c_{A(aq)}$).

Considerazioni di carattere generale Questo esempio ben si presta per mostrare che il potenziale chimico e non la concentrazione risulta essere la grandezza fisica più appropriata per descrivere una situazione di equilibrio chimico.

La legge di ripartizione di Nernst trova numerose applicazioni nei processi di estrazione e nelle tecniche cromatografiche. Nell'articolo di Elias et al. [49] si possono trovare delle descrizioni di alcuni sistemi che ben si prestano per illustrare sperimentalmente in classe questa importante legge.

4.3.5 La legge di Henry

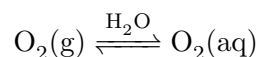
L'esperimento Nella trattazione di alcuni sistemi biologici può essere interessante descrivere la solubilità dei gas nei liquidi. Sistemi di interesse generale possono essere quelli relativi alla solubilità del diossido di carbonio o del diossigeno in acqua.



Solubilità di un gas in acqua ...

Descrizione tramite il potenziale chimico

- a) il fatto che il diossigeno si sciolga in acqua può essere espresso con il seguente schema di reazione:



- b) se assumiamo di operare in condizioni normali di temperatura, dobbiamo solo considerare la dipendenza del potenziale chimico dalla concentrazione, rispettivamente dalla pressione:

$$\mu_{\text{O}_2(\text{g})} = \mu_{\text{O}_2(\text{g})}^0 + \underbrace{\mu_d \log \{ \text{O}_2(\text{g}) \}}_{\text{dipendenza da } p_{\text{O}_2(\text{g})}} \quad (4.10)$$

$$\mu_{\text{O}_2(\text{aq})} = \mu_{\text{O}_2(\text{aq})}^0 + \underbrace{\mu_d \log [\text{O}_2(\text{aq})]}_{\text{dipendenza da } c_{\text{O}_2(\text{aq})}} \quad (4.11)$$

- c) da ultimo non ci resta che esplicitare la condizione di equilibrio:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{O}_2(\text{g})} &= \mu_{\text{O}_2(\text{aq})} \\ \mu_{\text{O}_2(\text{g})}^0 + \mu_d \log \{ \text{O}_2(\text{g}) \} &= \mu_{\text{O}_2(\text{aq})}^0 + \mu_d \log [\text{O}_2(\text{aq})] \end{aligned}$$

$$\frac{[\text{O}_2(\text{aq})]_{eq}}{\{ \text{O}_2(\text{g}) \}_{eq}} = K_H = 10^{\frac{-\Delta\mu_{g \rightarrow aq}^0}{\mu_d}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \quad (4.12)$$

Ricorda che:

$$\{ \text{O}_2(\text{g}) \} = \frac{p_{\text{O}_2(\text{g})}}{p^0};$$

$p^0 = 101 \text{ kPa}$

$$[\text{O}_2(\text{aq})] = \frac{c_{\text{O}_2(\text{aq})}}{c^0};$$

$c^0 = 1 \text{ M}$

μ^0 (kJ mol⁻¹)

$\text{O}_2(\text{g})$	0
$\text{O}_2(\text{aq})$	16,44
μ_d	5,7

K_H rappresenta il numero di equilibrio per la reazione formulata al punto a) ed è adimensionale. La concentrazione di un gas, all'equilibrio e in prima approssimazione, è quindi direttamente proporzionale alla pressione parziale dello stesso gas in contatto con il liquido (figura 4.16). Spesso la relazione 4.12 viene presentata nel modo seguente:

$$c_{\text{O}_2(\text{aq})} = \frac{c^0}{p^0} p_{\text{O}_2(\text{g})} K_H = K'_H p_{\text{O}_2(\text{g})}$$

dove K'_H prende il nome di costante di Henry. Le unità di misura

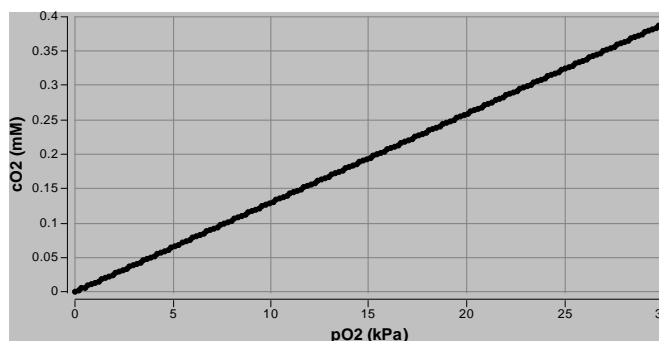


Figura 4.16: Solubilità del diossigeno in acqua in funzione della pressione parziale di diossigeno gassoso a 25 °C.

di questa costante, come si vede, dipendono dalle unità di misura utilizzate per definire la concentrazione e la pressione standard. Nel nostro caso abbiamo $K'_{H(\text{O}_2)} = 1,29 \cdot 10^{-5} \text{ M kPa}^{-1}$. Assumendo per il diossigeno una pressione parziale di 21,2 kPa, otteniamo una solubilità di 0,27 mM, in ottimo accordo con il valore di 0,27 mM riportato nella letteratura [50, p. 8-81].

Considerazioni di carattere generale Purtroppo, molto spesso, si incontrano più modi per esprimere la solubilità di un gas in acqua. Così, ad esempio, per la solubilità del diossigeno in acqua ad una temperatura di 37 °C e ad una pressione parziale di diossigeno $p_{\text{O}_2(\text{g})} = 13,3 \text{ kPa}$, possiamo incontrare i seguenti valori (ovviamente tra loro equivalenti): 100 mmHg, 13,3 kPa, 0,12 mmol L⁻¹, 3,8 mg L⁻¹ o 2,7 mL L⁻¹ (in condizioni STP) ...

4.3.6 La tensione di vapore

La determinazione della tensione di vapore di un liquido è un caso interessante poiché ci permette di illustrare un esempio nel quale si considera la dipendenza del potenziale chimico da più fattori contemporaneamente (temperatura e pressione).

L'esperimento Consideriamo, a titolo esemplificativo, il caso dell'etanolo. Nella figura 4.17 a sinistra è riportata una tipica apparecchiatura che permette di misurare la tensione di vapore di un liquido in funzione della temperatura, mentre a destra sono riportati i dati sperimentali ottenuti

lasciando raffreddare lentamente un recipiente ermeticamente chiuso contenente solo etanolo, posto inizialmente in un bagnomaria a circa 80 °C. Ogni punto della curva corrisponde ad una situazione di equilibrio tra vapore e liquido.

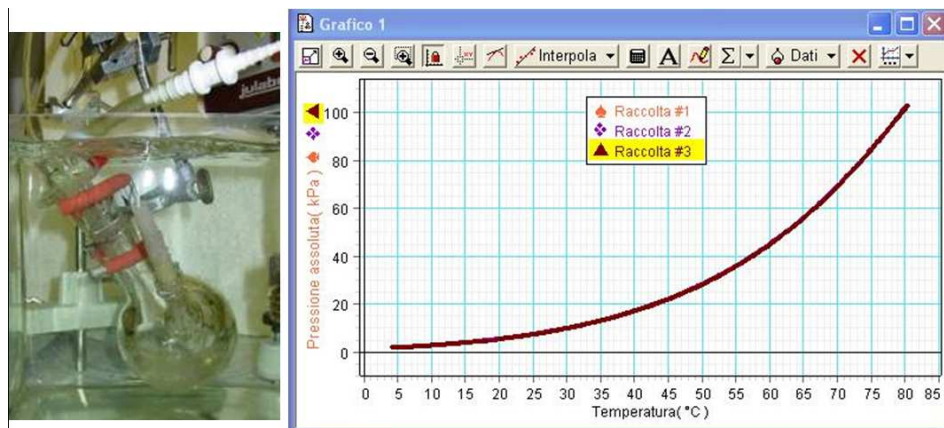
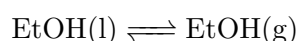


Figura 4.17: A sinistra: dispositivo per la misura della tensione di vapore dell'etanolo in funzione della temperatura. Un pallone, ermeticamente chiuso, contenente etanolo e provvisto di una sonda per la misurazione della pressione e della temperatura è completamente immerso in una vasca contenente acqua che viene progressivamente riscaldata e raffreddata. A destra: risultati sperimentali di tre cicli successivi di riscaldamento/raffreddamento.

Descrizione tramite il potenziale chimico

- a) l'equilibrio tra fase liquida e fase gassosa può essere descritto con il seguente schema di reazione (deve EtOH sta per etanolo):



- b) viste le condizioni sperimentali, dobbiamo considerare la dipendenza del potenziale chimico sia dalla temperatura che dalla pressione. Utilizzando le solite approssimazioni abbiamo:

$$\mu_{\text{EtOH(l)}} = \mu_{\text{EtOH(l)}}^0 + \underbrace{\hat{v}_{\text{EtOH(l)}}^0 (p - p^0)}_{\text{dipendenza da } p} - \underbrace{\hat{s}_{\text{EtOH(l)}}^0 (T - T^0)}_{\text{dipendenza da } T} \quad (4.13)$$

$$\mu_{\text{EtOH(g)}} = \mu_{\text{EtOH(g)}}^0 + \underbrace{RT \ln \left(\frac{p_{\text{EtOH(g)}}}{p^0} \right)}_{\text{dipendenza da } p} - \underbrace{\hat{s}_{\text{EtOH(g)}}^0 (T - T^0)}_{\text{dipendenza da } T} \quad (4.14)$$

- c) da ultimo non ci resta che esplicitare la condizione di equilibrio:

$$\mu_{\text{EtOH(l)}}(p, T) = \mu_{\text{EtOH(g)}}(p, T) \quad (4.15)$$

	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
$\hat{v}_{\text{EtOH(l)}}^0$	$0,056 \cdot 10^{-3}$
$\hat{v}_{\text{EtOH(g)}}^0$	$24,4 \cdot 10^{-3}$
	$\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$\hat{s}_{\text{EtOH(l)}}^0$	161
$\hat{s}_{\text{EtOH(g)}}^0$	282
R	8,314

Poiché il volume molare di un gas è di gran lunga maggiore del volume molare di un liquido, e cioè:

$$\hat{v}_{\text{EtOH(l)}}^0 (p - p^0) \ll RT \ln \left(\frac{p_{\text{EtOH(g)}}}{p^0} \right) \approx \hat{v}_{\text{EtOH(g)}}^0 (p - p^0)$$

possiamo ragionevolmente semplificare la condizione di equilibrio 4.15 scrivendo:

$$\mu_{\text{EtOH(l)}}^0 - \hat{s}_{\text{EtOH(l)}}^0 (T - T^0) = \mu_{\text{EtOH(g)}}^0 + RT \ln \left(\frac{p_{\text{EtOH(g)}}}{p^0} \right) - \hat{s}_{\text{EtOH(g)}}^0 (T - T^0)$$

e quindi:

$$p_{\text{sat EtOH(g)}}(T) = p^0 \exp \left\{ \frac{\left(\mu_{\text{EtOH(l)}}^0 - \mu_{\text{EtOH(g)}}^0 \right) + (T - T^0) \left(\hat{s}_{\text{EtOH(g)}}^0 - \hat{s}_{\text{EtOH(l)}}^0 \right)}{RT} \right\}$$

o più semplicemente:

$$p_{\text{sat EtOH(g)}}(T) = p^0 \exp \left\{ \frac{-\Delta\mu_{l \rightarrow g}^0 + (T - T^0) \Delta\hat{s}_{l \rightarrow g}^0}{RT} \right\}$$

Ricorda che:

$$\Delta\mu_{l \rightarrow g}^0 = \mu_{(g)}^0 - \mu_{(l)}^0$$

$$\Delta\hat{s}_{l \rightarrow g}^0 = \hat{s}_{(g)}^0 - \hat{s}_{(l)}^0$$

La legge di Clausius-Clapeyron

Questa espressione può essere ulteriormente semplificata, riconoscendo che alla temperatura normale di ebollizione ($T = T_{eb}$), $p_{\text{sat EtOH(g)}} = p^0$ e quindi:

$$\Delta\mu_{l \rightarrow g}^0 = (T_{eb} - T^0) \Delta\hat{s}_{l \rightarrow g}^0$$

Finalmente otteniamo la seguente relazione:

$$p_{\text{sat EtOH(g)}}(T) = p^0 \exp \left\{ -\frac{(T_{eb} - T) \Delta\hat{s}_{l \rightarrow g}^0}{RT} \right\} \quad (4.16)$$

La relazione 4.16 è nota col nome di legge di Clausius-Clapeyron. Nella figura 4.18 sono riportati la curva della relazione 4.16 e i dati sperimentali. Come si può vedere l'accordo tra i due è molto buono.

Umidità relativa f

Considerazioni di carattere generale Quanto esposto per l'etanolo vale, ovviamente, anche per l'acqua. In questo contesto capita spesso di imbattersi nel concetto di umidità relativa f espressa come il rapporto tra la pressione parziale dell'acqua $p_{\text{H}_2\text{O(g)}}$ e la sua pressione di saturazione $p_{\text{sat H}_2\text{O(g)}}$ nelle condizioni di temperatura considerate¹⁵:

$$f = \frac{p_{\text{H}_2\text{O(g)}}}{p_{\text{sat H}_2\text{O(g)}}$$

¹⁵A volte l'umidità relativa viene espressa in percentuale: $f = 1$ indica un'umidità relativa del 100%.

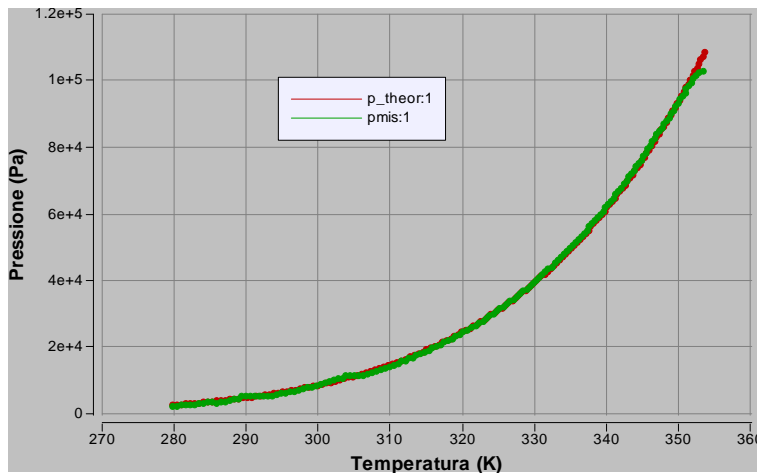


Figura 4.18: Tensione di vapore dell'etanolo in funzione della temperatura: confronto tra dati sperimentali e valori calcolati con la relazione 4.16.

Poiché, come visto nel caso precedente riguardante l'etanolo, l'equilibrio tra fase liquida e gassosa implica che:

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O}(l) &\rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(g) \\ \mu_{\text{H}_2\text{O}(l)} &= \mu_{\text{H}_2\text{O}(g)} \\ \mu_{\text{H}_2\text{O}(l)} &= \mu_{\text{H}_2\text{O}(g)}^0 + RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}(g)}}{p^0} - \hat{s}_{\text{H}_2\text{O}(g)}^0 (T - T^0) \end{aligned}$$

per la differenza di potenziale chimico del processo di evaporazione $\Delta\mu_{l \rightarrow g}$ possiamo scrivere:

$$\begin{aligned} \Delta\mu_{l \rightarrow g} &= \mu_{\text{H}_2\text{O}(g)} - \mu_{\text{H}_2\text{O}(l)} \\ &= \mu_{\text{H}_2\text{O}(g)}^0 + RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}(g)}}{p^0} - \hat{s}_{\text{H}_2\text{O}(g)}^0 (T - T^0) \\ &\quad - \mu_{\text{H}_2\text{O}(g)}^0 - RT \ln \frac{p_{\text{sat H}_2\text{O}(g)}}{p^0} + \hat{s}_{\text{H}_2\text{O}(g)}^0 (T - T^0) \\ &= RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}(g)}}{p_{\text{sat H}_2\text{O}(g)}} \\ &= RT \ln f \end{aligned}$$

Il logaritmo dell'umidità relativa f , a meno di un fattore, può essere cioè visto come la spinta per il passaggio dell'acqua dallo stato liquido a quello di vapore. Si hanno di conseguenza i (soliti) seguenti tre casi:

- se $f < 1$, $\Delta\mu_{l \rightarrow g} < 0$ (l'acqua evapora);
- se $f = 1$, $\Delta\mu_{l \rightarrow g} = 0$ (equilibrio);
- se $f > 1$, $\Delta\mu_{l \rightarrow g} > 0$ (l'acqua condensa);

Un comune igrometro può quindi essere utilizzato per misurare una differenza di potenziale chimico.



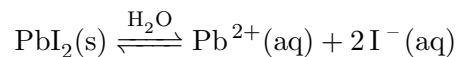
Bucato e ... tensione di vapore dell'acqua.

4.3.7 La perturbazione dell'equilibrio

L'esperimento Una soluzione acquosa di cloruro di cobalto, se riscaldata, passa da color rosso-rosa a color blu scuro e se raffreddata ritorna al colore originario. Allo stesso modo, aumentando o diminuendo la temperatura, è possibile aumentare o diminuire sensibilmente la solubilità dello ioduro di piombo in acqua. Di seguito analizzeremo quest'ultima situazione più da vicino.

Descrizione tramite il potenziale chimico

- a) La dissoluzione dello ioduro di piombo in acqua può essere descritta con il seguente schema di reazione:



- b) per il potenziale chimico dei reagenti μ_{Rea} , assumendo di operare in condizioni di pressione normali ($p = 101 \text{ kPa}$) possiamo scrivere:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Rea}} &= \mu_{\text{PbI}_2(\text{s})} \\ &= \mu_{\text{PbI}_2(\text{s})}^0 - \underbrace{\hat{s}_{\text{PbI}_2(\text{s})}^0 (T - T^0)}_{\text{dipendenza da } T} \end{aligned}$$

e, analogamente, per i prodotti:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Pro}} &= \mu_{\text{Pb}^{2+}(\text{aq})} + 2 \mu_{\text{I}^{-}(\text{aq})} \\ &= \mu_{\text{Pb}^{2+}(\text{aq})}^0 + \underbrace{RT \ln [\text{Pb}^{2+}(\text{aq})]}_{\text{dipendenza da } c_{\text{Pb}^{2+}(\text{aq})}} - \underbrace{\hat{s}_{\text{Pb}^{2+}(\text{aq})}^0 (T - T^0)}_{\text{dipendenza da } T} \\ &\quad + 2 \left(\mu_{\text{I}^{-}(\text{aq})}^0 + RT \ln [\text{I}^{-}(\text{aq})] - \hat{s}_{\text{I}^{-}(\text{aq})}^0 (T - T^0) \right) \end{aligned}$$

così che per la differenza di potenziale chimico della reazione $\Delta\mu_R$ possiamo scrivere:

$$\begin{aligned} \Delta\mu_R &= \mu_{\text{Pro}} - \mu_{\text{Rea}} \\ &= \Delta\mu_R^0 - \Delta\hat{s}_R^0 (T - T^0) + RT \ln \left([\text{I}^{-}(\text{aq})]^2 [\text{Pb}^{2+}(\text{aq})] \right) \end{aligned}$$

dove:

$$\begin{aligned} \Delta\mu_R^0 &= \left(2 \mu_{\text{I}^{-}(\text{aq})}^0 + \mu_{\text{Pb}^{2+}(\text{aq})}^0 - \mu_{\text{PbI}_2(\text{s})}^0 \right) \\ \Delta\hat{s}_R^0 &= \left(2 \hat{s}_{\text{I}^{-}(\text{aq})}^0 + \hat{s}_{\text{Pb}^{2+}(\text{aq})}^0 - \hat{s}_{\text{PbI}_2(\text{s})}^0 \right) \end{aligned}$$

- c) nella condizione di equilibrio deve valere $\Delta\mu_R = 0$ e quindi:

$$[\text{I}^{-}(\text{aq})]_{\text{eq}}^2 [\text{Pb}^{2+}(\text{aq})]_{\text{eq}} = K_c(T) = \exp \left\{ -\frac{\Delta\mu_R^0 - \Delta\hat{s}_R^0 (T - T^0)}{RT} \right\} \quad (4.17)$$

Questa relazione è rappresentata graficamente nella figura 4.19. Dalla relazione (4.17), confrontando i valori di K_c per due temperature differenti (T e T^0), è possibile ricavare la nota relazione di Van't Hoff che descrive la dipendenza del numero di equilibrio dalla temperatura:

$$\frac{K_c(T)}{K_c(T^0)} = \exp \left\{ \frac{(T - T^0)}{RTT^0} (\Delta\mu_R^0 + T^0 \Delta\hat{s}_R^0) \right\}$$

Dove l'espressione $\Delta\mu_R^0 + T^0 \Delta\hat{s}_R^0$ viene chiamata entalpia molare standard di reazione ed è denotata con $\Delta\hat{h}_R^0$.

Entalpia molare standard di reazione:

$$\Delta\hat{h}_R^0 = \Delta\mu_R^0 + T^0 \Delta\hat{s}_R^0$$

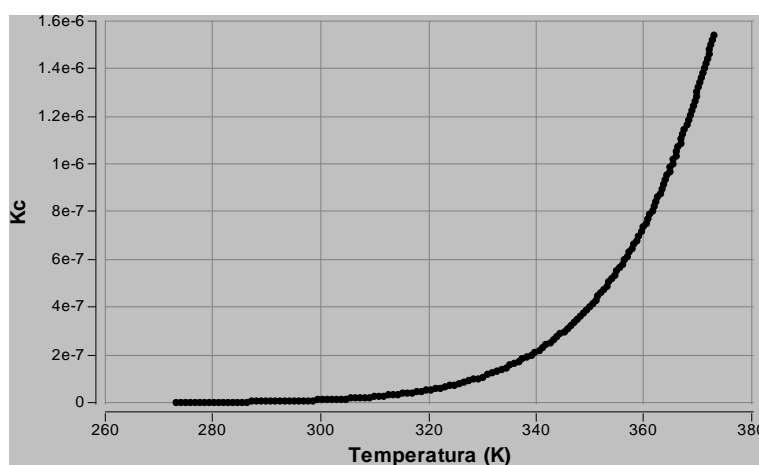


Figura 4.19: Rappresentazione grafica della relazione (4.17). Come si vede, all'aumentare della temperatura, K_c aumenta (e di conseguenza aumenta anche la solubilità dello ioduro di piombo).

Per una perturbazione dell'equilibrio chimico a seguito di una variazione di temperatura, abbiamo quindi essenzialmente le seguenti due possibilità a dipendenza se la reazione considerata sia caratterizzata da un'entalpia molare standard positiva (reazione endotermica) o negativa (reazione esotermica):

- reazione esotermica ($\Delta\hat{h}_R^0 < 0$): $T \uparrow K_c \downarrow$; $eq \leftarrow$
- reazione endotermica ($\Delta\hat{h}_R^0 > 0$): $T \uparrow K_c \uparrow$; $eq \rightarrow$

Ritorniamo sul significato dell'entalpia molare standard di reazione $\Delta\hat{h}_R^0$ nella sezione 4.5 dedicata al bilancio termico delle reazioni chimiche.

Considerazioni di carattere generale Quanto appena discusso è un esempio di come un sistema all'equilibrio reagisce a seguito di una perturbazione (nella fattispecie una variazione della temperatura). Questo argomento, nei libri di testo, viene generalmente presentato con il nome di “*Principio di Le Châtelier*”. In [46, p. 375] si può ad esempio leggere: “quando l'equilibrio di un sistema è perturbato, il sistema reagisce in modo da annullare gli effetti della perturbazione e ristabilire l'equilibrio”.



Henri Louis Le Châtelier
(1850-1936)

Un recente studio [51] ha però evidenziato alcuni problemi per rapporto ad un approccio di questo tipo al punto di metterne in discussione la trattazione nei corsi introduttivi di chimica. Ecco di seguito un quesito posto nell'articolo menzionato:

The reaction $\text{CO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ is at equilibrium in a reactor fitted with a movable piston. What will happen if some argon gas is added to the equilibrium mixture at constant pressure and temperature? Give reasons for your answer.

Nello studio si riporta che su 33 docenti di Chimica solo 4 hanno fornito una risposta corretta (senza ricorrere al concetto di potenziale chimico) e ben 12 hanno argomentato, sbagliando, nel modo seguente:

No equilibrium shift. According to Le Châtelier principle, if an equilibrium system is subjected to a change in reactants or products, it will shift to counteract/oppose/minimize/relieve the change. But argon is not involved in the reaction.

Sempre nello stesso articolo, si propone di risolvere il quesito utilizzando l'espressione del quoziente di reazione (Q_R) che, per la reazione considerata, assume il seguente aspetto:

$$Q_R = \frac{\left(\frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}}}{V}\right)}{\left(\frac{n_{\text{CO}}}{V}\right) \left(\frac{n_{\text{H}_2}}{V}\right)^2} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}} V^2}{n_{\text{CO}} n_{\text{H}_2}^2}$$

Poiché all'equilibrio $Q_R = K_c$, risulta evidente che un aumento del volume implica uno spostamento dell'equilibrio verso sinistra.

Vediamo ora com'è possibile utilizzare il concetto di potenziale chimico nella descrizione della perturbazione dell'equilibrio chimico. L'idea di fondo è sempre la medesima ed è illustrata nella figura 4.20: una perturbazione avrà effetto su un sistema all'equilibrio solo se cambierà il valore di $\Delta\mu_R$. A tale scopo possiamo utilizzare le relazioni per le dipendenze dei potenziali chimici derivate nella sezione 4.2.6 (tabella 4.7 a pagina 169). Consideriamo

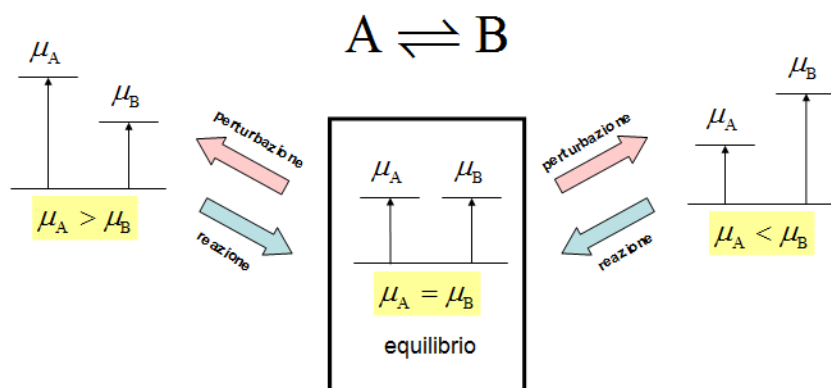


Figura 4.20: Perturbazione dello stato di equilibrio: da $\Delta\mu_R = 0$ a ... $\Delta\mu_R = 0$.

l'esempio precedente. Per rispondere alla domanda dobbiamo chiederci in che modo l'aggiunta di argon influenza i potenziali chimici delle specie presenti. Poiché temperatura e pressione rimangono costanti, l'aggiunta di argon provoca un aumento del volume del sistema. Questo aumento incide sulle pressioni parziali dei vari gas diminuendone il potenziale chimico di un medesimo valore (la variazione di volume è infatti la medesima per tutti i gas - tabella 4.9). Procedendo in questo modo è possibile prevedere qualitativamente (ma anche quantitativamente) l'effetto delle varie perturbazioni su un sistema in equilibrio chimico.

$$\log \frac{n_i}{V + \Delta V} = \log n_i - \log (V + \Delta V)$$

	CO(g)	+	2 H ₂ (g)	⇌	CH ₃ OH(g)
μ	$\mu_{\text{CO}}^0 + \mu_d \log \{ \text{CO} \}$		$\mu_{\text{H}_2}^0 + \mu_d \log \{ \text{H}_2 \}$		$\mu_{\text{Me}}^0 + \mu_d \log \{ \text{Me} \}$
$\uparrow V$	$\{ \text{CO} \} \downarrow \mu_{\text{CO}} \downarrow$		$\{ \text{H}_2 \} \downarrow \mu_{\text{H}_2} \downarrow$		$\{ \text{Me} \} \downarrow \mu_{\text{Me}} \downarrow$
μ'		$-3 \times$		\leftarrow	$-1 \times$

Tabella 4.9: Perturbazione dell'equilibrio a seguito di un aumento di volume. Me sta per CH₃OH(g) e l'espressione {CO} indica la pressione relativa del gas.

4.3.8 Le proprietà colligative

Quando si aggiunge un soluto non volatile ad un solvente, alcune proprietà della soluzione così ottenuta si differenziano da quelle del solvente puro.

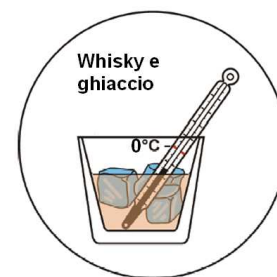
Queste proprietà delle soluzioni vengono comunemente chiamate *proprietà colligative*¹⁶ e possono essere descritte in modo molto semplice utilizzando il concetto di potenziale chimico e ricordando che la presenza di soluto *abbassa* il potenziale chimico del solvente (vedi sezione 4.2.6 a pagina 167).

Queste proprietà, poiché dipendono dalla concentrazione totale e non dal tipo delle specie chimiche presenti in soluzione, possono essere utilizzate per la determinazione sperimentale delle masse molari (vedi, ad esempio [40, cap. 12.7]).

Abbassamento crioscopico e innalzamento ebullioscopico

L'esperimento Se ad un miscuglio di acqua e ghiaccio che si trova alla temperatura di 0 °C, aggiungiamo del sale, possiamo osservare che, mentre il sale si scioglie e il ghiaccio fonde, la temperatura del miscuglio scende al di sotto dei 0 °C. In modo del tutto analogo possiamo osservare che una soluzione di acqua e sale bolle a temperature superiori a 100 °C in condizioni normali di pressione.

Ricorda che:
 $\mu_A(c_B) : c_B(\text{aq}) \uparrow \mu_A \downarrow$

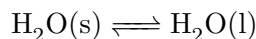


Un miscuglio di whisky, acqua e ghiaccio mostra una temperatura inferiore a 0 °C (da [40, cap. 12.6]).

¹⁶Nell'articolo di de Berg [52] si possono trovare delle interessanti attività da proporre in classe su questi temi.

Descrizione tramite il potenziale chimico

- a) l'espressione "il ghiaccio fonde" può essere associata al seguente schema di reazione:



- b) se operiamo in condizioni di pressione normali, dobbiamo unicamente considerare la dipendenza del potenziale chimico dalla concentrazione del soluto e dalla temperatura:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{s})} &= \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{s})}^0 - \underbrace{\hat{s}_{\text{H}_2\text{O}(\text{s})}^0 (T - T^0)}_{\text{dipendenza da } T} \\ \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} &= \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^0 - \underbrace{\hat{s}_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^0 (T - T^0)}_{\text{dipendenza da } T} - \underbrace{R T \hat{v}_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^0 c_{\text{Soluti}}}_{\text{dipendenza dai soluti}} \end{aligned}$$

- c) se prendiamo come temperatura di riferimento T_{fus} invece di T^0 per l'applicazione dell'approssimazione di primo ordine del potenziale chimico dalla temperatura, allora, poiché a questa temperatura $\mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{s})} = \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}$, possiamo scrivere:

$$-\hat{s}_{\text{H}_2\text{O}(\text{s})}(T - T_{fus}) = -\hat{s}_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}(T - T_{fus}) - R T \hat{v}_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} c_{\text{Soluti}}$$

e quindi per l'abbassamento della temperatura di fusione otteniamo:

$$\Delta T_{s \rightarrow l} = \frac{R T_{fus} \hat{v}_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}}{\hat{s}_{\text{H}_2\text{O}(\text{s})} - \hat{s}_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}} c_{\text{Soluti}} = K c_{\text{Soluti}}$$

dove $\hat{s}_{\text{H}_2\text{O}(\text{s})} - \hat{s}_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}$ rappresenta l'entropia molare di fusione dell'acqua. Per l'acqua otteniamo $K = -1,8 \text{ K L mol}^{-1}$ (valore riportato nella letteratura [38, p. 179]: $-1,86 \text{ K kg mol}^{-1}$).

In modo del tutto analogo si può ottenere la relazione per l'innalzamento del punto di ebollizione:

$$\Delta T_{l \rightarrow g} = \frac{R T_{eb} \hat{v}_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}}{\hat{s}_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} - \hat{s}_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}} c_{\text{Soluti}} = K c_{\text{Soluti}}$$

dove questa volta $K = +0,5 \text{ K L mol}^{-1}$ (valore riportato nella letteratura [38, p. 179]: $+0,51 \text{ K kg mol}^{-1}$).

Nella figura 4.21 sono riportati gli andamenti dei potenziali chimici di un ipotetico solvente allo stato solido, liquido e gassoso in funzione della temperatura (assumendo una pressione costante $p = p^0$) secondo l'approssimazione di primo ordine (tabella 4.7 a pagina 169). Come già discusso nella sezione dedicata alla descrizione dei passaggi di stato (sezione 4.3.1 a pagina 173), il punto di intersezione delle funzioni $\mu_{\text{A}(\text{s})}(T)$ e $\mu_{\text{A}(\text{l})}(T)$ corrisponde alla temperatura di fusione $T = T_{fus}$. Infatti per questa temperatura si ha $\mu_{\text{A}(\text{s})} = \mu_{\text{A}(\text{l})}$.

Abbassamento crioscopico

Innalzamento ebullioscopico

Dipendenza del potenziale chimico dalla temperatura:

$$\mu_{\text{A}}(T) = \mu_{\text{A}}^0 - \hat{s}_{\text{A}}^0 (T - T^0)$$

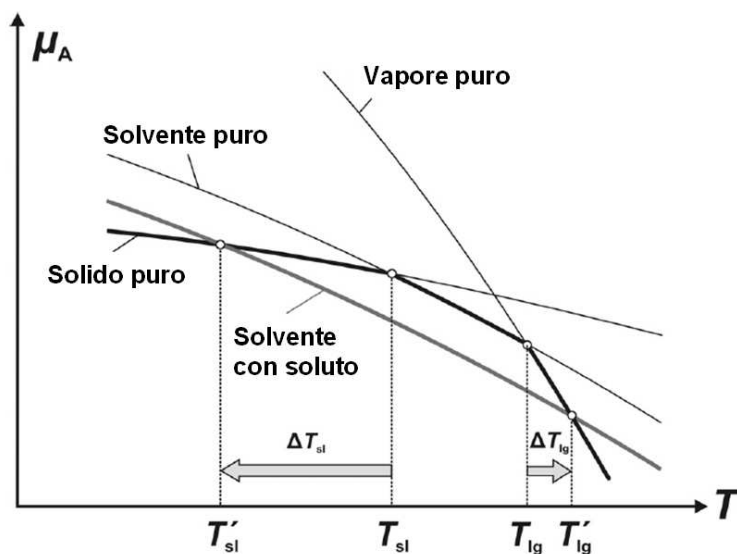


Figura 4.21: Abbassamento crioscopico (ΔT_{sl}) e innalzamento ebullioscopico (ΔT_{lg}) (da [40, cap. 12.6]). L'aggiunta di un soluto abbassa il potenziale chimico del solvente secondo la relazione $\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^0 - RT \hat{v}_{A(l)}^0 c_{\text{Soluti}}$. Di conseguenza la temperatura di fusione T'_{sl} (intersezione tra $\mu_{A(l)}(T)$ e $\mu_{A(s)}(T)$) cade a temperature inferiori rispetto alla temperatura normale di fusione T_{sl} . Analogo discorso per la temperatura di ebollizione T_{lg} dove, però, si ha un aumento.

Un discorso analogo vale per la temperatura di ebollizione in corrispondenza dall'intersezione tra $\mu_{A(l)}(T)$ e $\mu_{A(g)}(T)$. L'aggiunta di un soluto abbassa il potenziale chimico del solvente ($\mu_{A(l)}$). Di conseguenza l'intersezione della funzione $\mu_{A(s)}(T)$ con $\mu'_{A(l)}(T)$ avverrà a temperature inferiori a $T = T_{fus}$; rispettivamente l'intersezione tra $\mu'_{A(l)}(T)$ e $\mu_{A(g)}(T)$ avverrà per valori di T superiori a T_{eb} .

Sempre dalla figura 4.21 si può facilmente vedere come, per una data quantità di soluto, l'abbassamento della temperatura di fusione¹⁷ risulti maggiore dell'innalzamento di quella di ebollizione.

Considerazioni di carattere generale Dal grafico della figura 4.21 si può anche vedere come la spinta ($-\Delta\mu_{R(s \rightarrow l)}$) per la fusione di un cubetto di ghiaccio risulti maggiore quando questo è immerso in acqua salata rispetto a quando si trova in acqua pura (ovviamente alle medesime condizioni di pressione e temperatura). Malgrado ciò, il cubetto fonde molto più rapidamente nell'acqua pura [54]. Questo è un interessante esempio per discutere del concetto di resistenza alla trasformazione (vedi sezione 4.2.8 a pagina 169) e dei fattori che l'influenzano.

¹⁷In questo contesto può essere interessante notare come lo zero delle prime scale termometriche venne definito in base alla temperatura minima che poteva essere raggiunta in laboratorio mescolando sale e ghiaccio (vedi [53, p. 297]).

Osmosi

L'esperimento Delle patate sono state sbucciate e tagliate in pezzetti di identiche dimensioni. In seguito medesime quantità di patate sono state immerse in soluzioni acquose con differenti concentrazioni di cloruro di sodio. Si è quindi provveduto a registrare la massa delle patate al passare del tempo. I risultati ottenuti sono riportati nel grafico della figura 4.22. Con

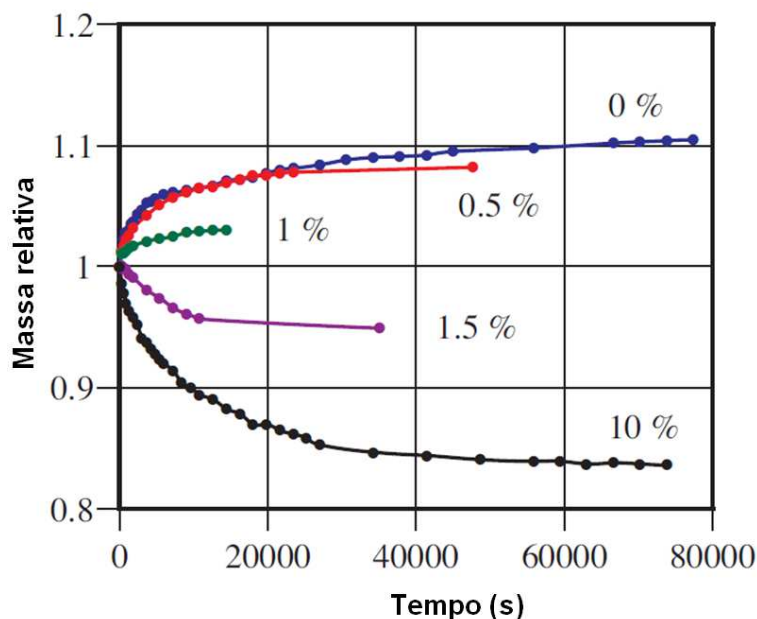
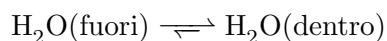


Figura 4.22: Masse relative di patate sbucciate e di simili dimensioni in funzione del tempo. Le patate sono state poste in acqua distillata contenente differenti concentrazioni di cloruro di sodio (% m/m). In acqua distillata pura, le patate aumentano di massa. Man mano che la concentrazione di cloruro di sodio aumenta, l'aumento di massa delle patate diminuisce sempre più. Al di sopra di un certo valore limite della concentrazione di cloruro di sodio, le patate perdono massa.

il passare del tempo, a dipendenza della concentrazione della soluzione, si nota o un aumento o una diminuzione della massa delle patate¹⁸.

Descrizione tramite il potenziale chimico Per semplicità, descriviamo il caso in cui le patate sono immerse in acqua pura.

- a) l'aumento di massa delle patate può essere ricondotto ad un acquisto di acqua. Questa situazione può essere descritta con il seguente schema di reazione:



¹⁸I dati sono stati gentilmente messi a disposizione da H. U. Fuchs.

dove dentro e fuori si riferiscono alle cellule che compongono la patata. Con questo assumiamo che le membrane delle cellule che compongono la patata sono permeabili unicamente all'acqua e non ai soluti;

- b) se consideriamo di operare a temperatura normale ($T = 25\text{ }^\circ\text{C}$), abbiamo le seguenti espressioni per i potenziali chimici dell'acqua dentro e fuori le cellule della patata:

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{dentro})} = \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^0 \underbrace{-RT \hat{v}_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^0 c_{\text{B}}}_{\text{effetto del soluto}} + \underbrace{\hat{v}_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^0 (p - p^0)}_{\text{effetto della pressione}}$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{fuori})} = \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^0$$

si assume infatti che l'entrata dell'acqua nelle cellule delle patate ne aumenti la pressione;

- c) all'equilibrio deve valere:

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{fuori})} = \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{dentro})}$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^0 = \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^0 - RT \hat{v}_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^0 c_{\text{B}} + \hat{v}_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^0 (p - p^0)$$

$$(p - p^0) = RT c_{\text{B}}$$

Quest'ultima relazione è anche nota con il nome di legge di Van't Hoff e l'espressione $(p - p^0)$ è spesso indicata come pressione osmotica (π)¹⁹. Nel caso considerato, la spinta dell'acqua ad entrare nella patata si esaurisce quando il suo potenziale chimico assume il medesimo valore sia dentro che fuori. In generale, poiché la presenza di soluti abbassa il potenziale chimico dell'acqua liquida, si possono riscontrare i casi riportati nella figura 4.23.

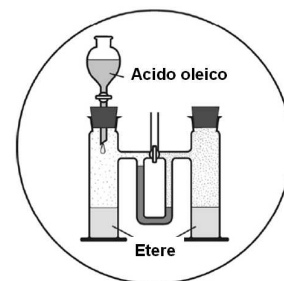
La pressione osmotica:
 $\pi = RT c_{\text{B}}$

Ricorda che:
 $\mu_{\text{H}_2\text{O}}(c_{\text{B}})$:
 $c_{\text{B}(\text{aq})} \uparrow \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} \downarrow$

Considerazioni di carattere generale Il fenomeno dell'osmosi trova innumerevoli applicazioni particolarmente in ambito biologico. Alcune proposte sperimentali un po' curiose al riguardo possono essere trovate in [55] e [56].

Abbassamento della tensione di vapore del solvente

Nella figura 4.24 è riportato l'andamento del potenziale chimico di un ipotetico solvente A allo stato liquido e allo stato gassoso in funzione della pressione per una data temperatura secondo l'approssimazione lineare (per il liquido) e logaritmica (per il gas). Il punto di intersezione delle funzioni $\mu_{\text{A}(\text{g})}(p)$ e $\mu_{\text{A}(\text{l})}(p)$ corrisponde alla tensione di vapore del liquido A. L'aggiunta di un soluto non volatile abbassa il potenziale chimico del solvente ($\mu_{\text{A}(\text{l})}$). Di conseguenza l'intersezione tra le funzioni $\mu_{\text{A}(\text{g})}(p)$ e $\mu'_{\text{A}(\text{l})}(p)$ avverrà ad una pressione inferiore. La relazione tra la concentrazione del



Possibile dispositivo per illustrare l'abbassamento della tensione di vapore (da [40, cap. 12.5]).

¹⁹Ovviamente, nel presente caso, anche i diversi soluti presenti nella patata sono soggetti ad una spinta a uscire (all'esterno, infatti, il loro potenziale chimico vale $-\infty$). La membrana cellulare, però, non lo permette opponendo al passaggio una resistenza infinita.

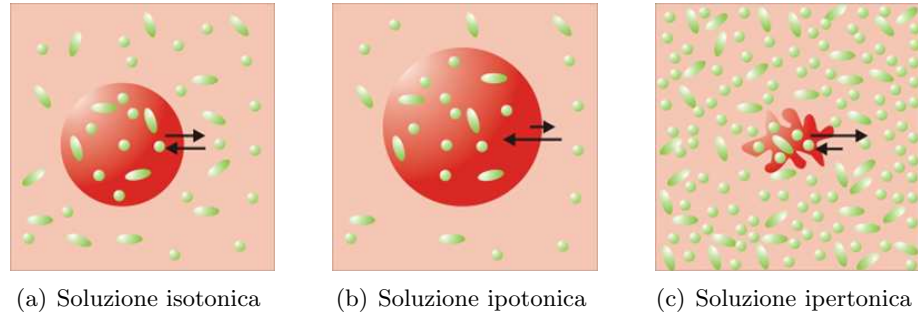


Figura 4.23: Ipotetica cellula immersa in soluzioni acquose di differenti concentrazioni (le macchie chiare rappresentano ipotetiche particelle di soluto). La presenza di soluto abbassa il potenziale chimico dell'acqua. **a)** in una soluzione isotonica $\mu_{\text{H}_2\text{O}}(\text{dentro}) = \mu_{\text{H}_2\text{O}}(\text{fuori})$: si ha una situazione di equilibrio; **b)** in una soluzione ipotonica $\mu_{\text{H}_2\text{O}}(\text{dentro}) < \mu_{\text{H}_2\text{O}}(\text{fuori})$: l'acqua è soggetta ad una spinta ad entrare nella cellula; **c)** in una soluzione ipertonica $\mu_{\text{H}_2\text{O}}(\text{dentro}) > \mu_{\text{H}_2\text{O}}(\text{fuori})$: l'acqua è soggetta ad una spinta ad uscire dalla cellula.

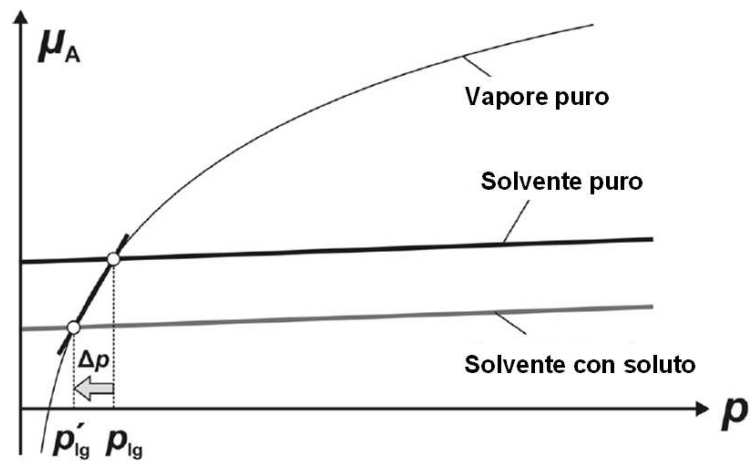


Figura 4.24: Abbassamento della tensione di vapore di un solvente (Δp) a seguito dell'aggiunta di un soluto non volatile per una data temperatura (da [40, cap. 12.8]). p_{lg} sta a indicare la tensione di vapore del solvente puro, mentre p'_{lg} quella del solvente a seguito dell'aggiunta di soluto.

soluto e l'abbassamento della tensione di vapore del solvente può essere ricavata nel solito modo. Qui ci limitiamo a riportare il risultato che, altro non è, se non la legge di Raoult:

$$\Delta p = -x_B p_{A(1)}$$

L'abbassamento della tensione di vapore del solvente è direttamente proporzionale alla frazione molare del soluto (x_B) e la costante di proporzionalità corrisponde alla tensione di vapore del solvente puro.

La legge di Raoult

Frazione molare:

$$x_B = \frac{n_B}{n_{tot}}$$

4.4 Il bilancio energetico delle reazioni chimiche

Per la descrizione dei bilanci energetici legati alle reazioni chimiche può essere utile ricorrere ai diagrammi di flusso dell'energia (capitolo 2.6). Nella figura 4.25 è riportato il diagramma di flusso dell'energia per la reazione tra diossigeno e diidrogeno per dare acqua. Dalla misura della quantità

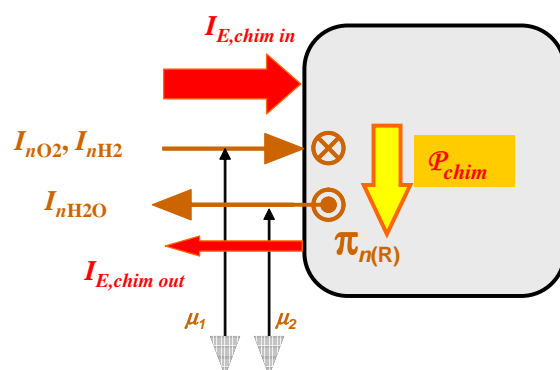
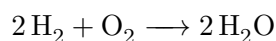


Figura 4.25: Diagramma di flusso dell'energia per la reazione spontanea ($\Delta\mu_R < 0$) $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$. Con il termine \mathcal{P}_{chim} viene indicata l'energia che la reazione chimica mette a disposizione per unità di tempo (potenza chimica). Nello schema non viene indicato cosa ne sarà di questa corrente di energia.

chimica di diidrogeno consumato nel tempo e dalla stechiometria della reazione è possibile definire il tasso di trasformazione $\pi_{n(R)}$ della reazione. L'espressione

$$\mathcal{P}_{chim} = |\Delta\mu_R| \pi_{n(R)}$$

rappresenta la potenza chimica \mathcal{P}_{chim} , ossia la quantità di energia che la reazione mette a disposizione per unità di tempo. Anche qui, come visto in altri ambiti (tabella 2.3), la potenza è proporzionale al salto di potenziale e al tasso di trasformazione. Se ipotizziamo di operare in condizioni normali e in uno stato di regime stazionario con una tasso di trasformazione²⁰ $\pi_{n\text{H}_2}$ di, ad esempio, $8,60 \mu\text{mol s}^{-1}$, per la reazione:



²⁰Nella pubblicazione "Brennstoffzellen im Unterricht" di C. Voigt et al. [57] si possono trovare indicazioni per numerosi attività didattiche sulle celle combustibili a diidrogeno.

Relazioni stechiometriche:



$$\pi_{n(R)} = \frac{|\pi_{n(A)}|}{a} = \frac{|\pi_{n(B)}|}{b} = \dots$$

$$\pi_{n(A)} = \frac{dn(A)}{dt}$$

$$\Delta\mu_R = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B)$$

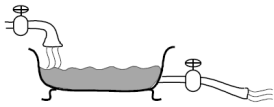
abbiamo:

$$\begin{aligned}\Delta\mu_R &= \Delta\mu_R^0 = 2\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 - (2\mu_{\text{H}_2}^0 + \mu_{\text{O}_2}^0) \\ &= -474 \text{ kJ mol}^{-1} - 0 \text{ kJ mol}^{-1} = -474 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

e quindi:

$$\begin{aligned}\mathcal{P}_{\text{chim}} &= |\Delta\mu_R^0| \pi_{n(R)} = |\Delta\mu_R^0| \frac{1}{2} |\pi_{n\text{H}_2}| = |\Delta\mu_R^0| |\pi_{n\text{O}_2}| = |\Delta\mu_R^0| \frac{1}{2} \pi_{n\text{H}_2\text{O}} \\ &= 474 \text{ kJ mol}^{-1} \cdot 4,30 \mu\text{mol s}^{-1} = 2,04 \text{ W}\end{aligned}$$

Nella figura 4.26 sono riportati in forma grafica il tasso di trasformazione di diidrogeno $|\pi_{n(\text{H}_2)}|$ e la rispettiva quantità consumata n_{H_2} per un reattore che opera nelle condizioni sopra descritte. Da un punto di vista concettuale è importante non confondere le quantità delle varie specie chimiche (espresse in mol) con i rispettivi tassi di trasformazione²¹ (espresi in mols^{-1}).



Attenzione a non confondere le quantità con le rispettive correnti!

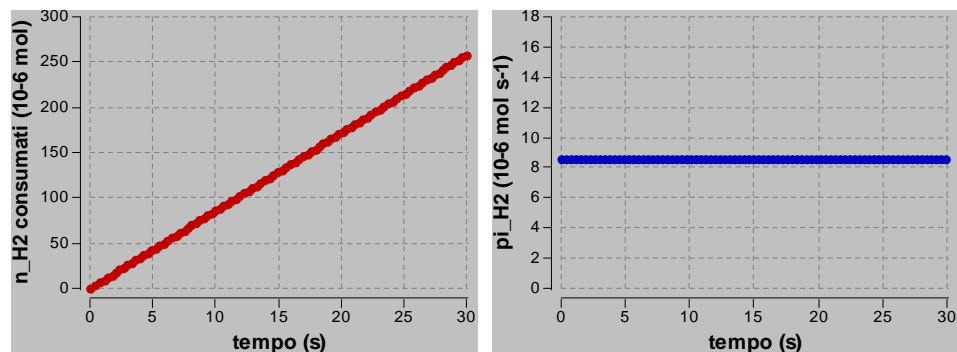


Figura 4.26: Quantità chimica di H_2 consumata n_{H_2} (sinistra) e rispettivo tasso di trasformazione $|\pi_{n(\text{H}_2)}|$ (destra) per la reazione $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ assumendo uno stato di regime stazionario. I valori sono in termini assoluti (positivi). Dati tratti da [57, p. 51].

Ma cosa ne è dell'energia messa a disposizione dal processo chimico? Se il reattore nel quale avviene il processo non è munito di un dispositivo capace di utilizzare questa energia per caricarla su altri portatori, avrà luogo un processo dissipativo con produzione di entropia: ne verrà prodotta esattamente la quantità necessaria per soddisfare il principio di conservazione dell'energia. Nella figura 4.27 abbiamo il diagramma di flusso dell'energia per un'ipotetica cella combustibile a diidrogeno. In questo modo è possibile definire l'efficienza ϵ con la quale l'energia messa a disposizione da un processo chimico viene impiegata per creare nuove differenze di potenziale:

$$\Delta E = \epsilon \Delta E + (1 - \epsilon) \Delta E$$

dove:

²¹Per un interessante approfondimento sul tema delle competenze degli studenti nel distinguere tra quantità e correnti, si veda l'articolo di G. Ossimitz [58].

L'efficienza di una reazione chimica

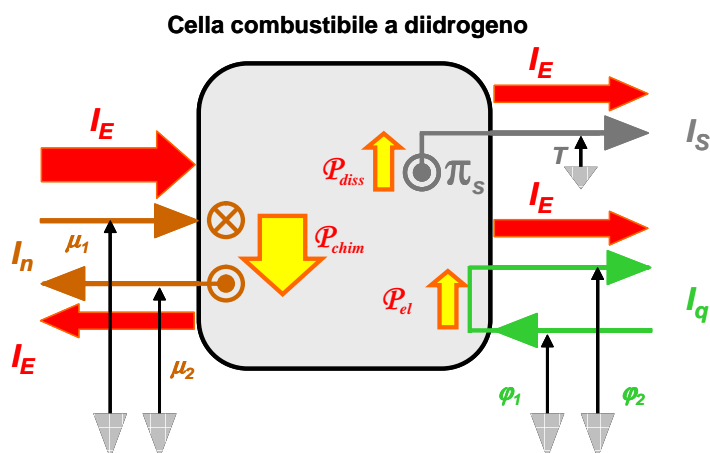


Figura 4.27: Diagramma dei flussi dell'energia per una cella combustibile a diidrogeno. Una parte della corrente di energia messa a disposizione dalla reazione chimica (\mathcal{P}_{chim}) viene utilizzata per creare una differenza di potenziale elettrico (\mathcal{P}_{el}), mentre la parte restante alimenta un processo dissipativo con produzione di entropia (\mathcal{P}_{diss}).

- $\epsilon \Delta E$ sta a indicare la frazione dell'energia utilizzata per creare nuove differenze di potenziale;
- $(1 - \epsilon) \Delta E$ sta a indicare la frazione dell'energia "dissipata", ossia associata alla produzione di entropia alla temperatura T (processo nel quale non viene creata nessuna differenza di potenziale).

Nel caso estremo con $\epsilon = 0$, tutta l'energia dà luogo ad un processo dissipativo con produzione di entropia (processo irreversibile), mentre nell'altro caso estremo con $\epsilon = 1$ tutta la potenza chimica viene utilizzata per creare differenze di potenziali (processo reversibile) (sezione 3.8 sulle macchine termiche).

4.4.1 Dalla potenza all'energia

Per procedere al calcolo della *quantità* di energia che un dato processo mette a disposizione in un determinato intervallo di tempo, può essere didatticamente utile distinguere tra due situazioni: una stazionaria e una non stazionaria.

Il regime stazionario

Un regime stazionario (da non confondere con una situazione di equilibrio) è caratterizzato dal fatto che il sistema mantiene costante nel tempo una differenza di potenziale chimico. Ciò viene generalmente realizzato appor-tando e rispettivamente allontanando dal reattore reagenti e prodotti ad un tasso compatibile con la cinetica e la stechiometria del processo. In funzione di ciò, nel reattore, le quantità chimiche delle sostanze coinvolte nella reazione non variano nel tempo. Di conseguenza sia la differenza di potenziale chimico che il tasso di trasformazione sono costanti.

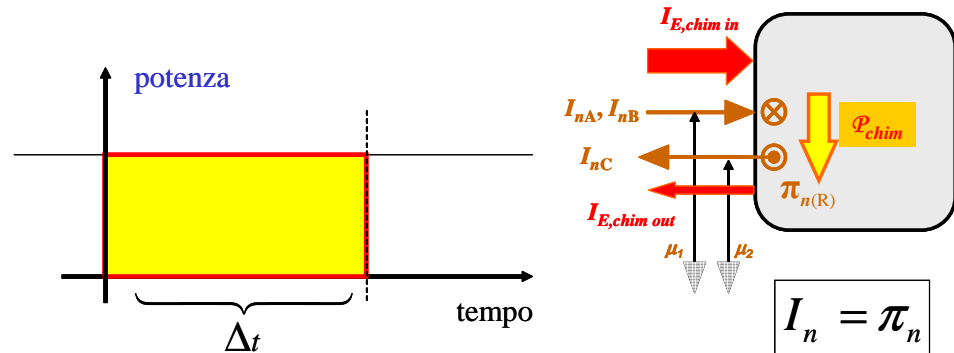


Figura 4.28: In un sistema che opera in una situazione di regime stazionario, la potenza chimica \mathcal{P}_{chim} è costante. Ciò permette di calcolare l'energia messa a disposizione in un dato intervallo di tempo moltiplicando semplicemente la potenza chimica con l'intervallo di tempo: $\Delta E_{chim} = \mathcal{P}_{chim} \Delta t$.

Se consideriamo, sempre a titolo di esempio, la cella combustibile a diidrogeno della sezione precedente con una potenza chimica \mathcal{P}_{chim} di 2,04 W, possiamo formulare la seguente relazione per l'energia messa a disposizione del processo in un dato intervallo di tempo (ad esempio $\Delta t = 10$ s, figura 4.28):

$$\Delta E_{chim} = \mathcal{P}_{chim} \Delta t = 2,04 \text{ W} \cdot 10 \text{ s} = 20,4 \text{ J}$$

In modo alternativo, rifacendoci sempre alla cella combustibile a diidrogeno dell'esempio precedente, possiamo determinare questa quantità di energia anche utilizzando i valori per la differenza di potenziale chimico $\Delta\mu_R$ e per il tasso di trasformazione $\pi_{n(R)}$:

$$\begin{aligned} \Delta E_{chim} &= \mathcal{P}_{chim} \Delta t = |\Delta\mu_R| \pi_{n(R)} \Delta t = |\Delta\mu_R| \frac{1}{2} \Delta n_{H_2} \\ &= 474 \text{ kJ mol}^{-1} \cdot 43,0 \mu\text{mol} = 20,4 \text{ J} \end{aligned}$$

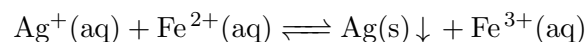
Da notare che la quantità $|\pi_{n_{H_2}}| \Delta t = \Delta n_{H_2}$ corrisponde alla quantità chimica di diidrogeno che ha reagito nell'intervallo di tempo Δt considerato.

La situazione non stazionaria

In questo caso, per determinare quantitativamente l'energia disponibile, occorre conoscere in modo esplicito come variano:

- la differenza di potenziale chimico $\Delta\mu_R$,
- il tasso di trasformazione $\pi_{n(R)}$

nel corso della reazione. Come esempio prendiamo in considerazione la seguente reazione già oggetto di studio nella sezione 4.3.2 a pagina 175 [26, p. 86]:



Per questa reazione è stata derivata la seguente espressione per la differenza di potenziale chimico in funzione della composizione del miscuglio di reazione (vedi pagina 178):

$$\Delta\mu_R(\alpha) = \Delta\mu_R^0 + \mu_d \log \frac{\alpha}{[c_0] (1 - \alpha)^2} \quad (4.18)$$

dove il parametro α sta a indicare il grado di avanzamento della reazione nel caso in cui le concentrazioni iniziali dei reagenti ($\text{Ag}^+(\text{aq})$ e $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$) ammontano a c_0 e i prodotti sono inizialmente assenti. In tali condizioni è possibile esprimere la quantità chimica trasformata n_R in funzione di α (figura 4.29) come segue:

$$n_R(\alpha) = n_R(\alpha = 0) - n_R(\alpha) = V c_0 - V \{c_0(1 - \alpha)\} = V c_0 \alpha$$

dove V sta a indicare il volume della soluzione.

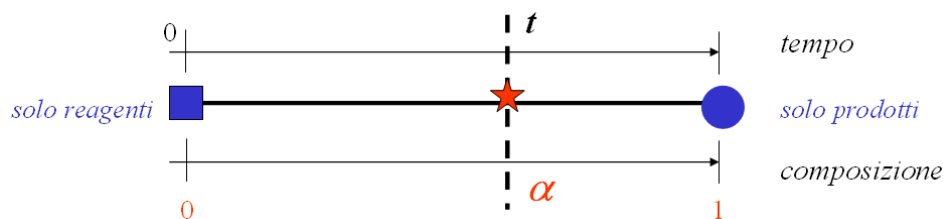


Figura 4.29: Spesso risulta utile descrivere l'evoluzione della composizione del sistema chimico (grado di avanzamento della reazione) non tanto in funzione del tempo (t), quanto piuttosto in funzione di una variabile che ne indica la composizione istantanea (α).

La relazione che lega l'avanzamento “passo passo” della reazione è quindi:

$$\pi_{n(R)} dt = V c_0 d\alpha \quad (4.19)$$

Questo risultato ci permette di esprimere gli aspetti energetici in funzione del grado di avanzamento della reazione:

$$\Delta E_{sist} = \int_0^t \mathcal{P}_{chim} dt = \int_0^t \Delta\mu_R(\alpha) \pi_{n(R)}(\alpha) dt$$

e quindi, utilizzando la relazione 4.19:

$$\Delta E_{sist}(\alpha) = V c_0 \int_0^\alpha \Delta\mu_R(\alpha') d\alpha' \quad (4.20)$$

Nella figura 4.30 è proposta una rappresentazione grafica di questa funzione. Nel caso considerato, da $\alpha = 0$ a $\alpha = 0,52$, la reazione è spontanea ($\Delta\mu_R < 0$): il processo mette a disposizione una certa quantità di energia (circa 1,7 kJ). Per $\alpha = 0,52$, il sistema si trova in una situazione di equilibrio chimico (qui $\Delta\mu_R = 0$). Da qui in poi la reazione non è più spontanea ($\Delta\mu_R > 0$) e necessita di un intervento esterno, di un apporto esterno di energia, per poter avvenire. Detto diversamente, se si parte da una miscela di reazione con solo reagenti in concentrazione c_0 , il sistema raggiungerà

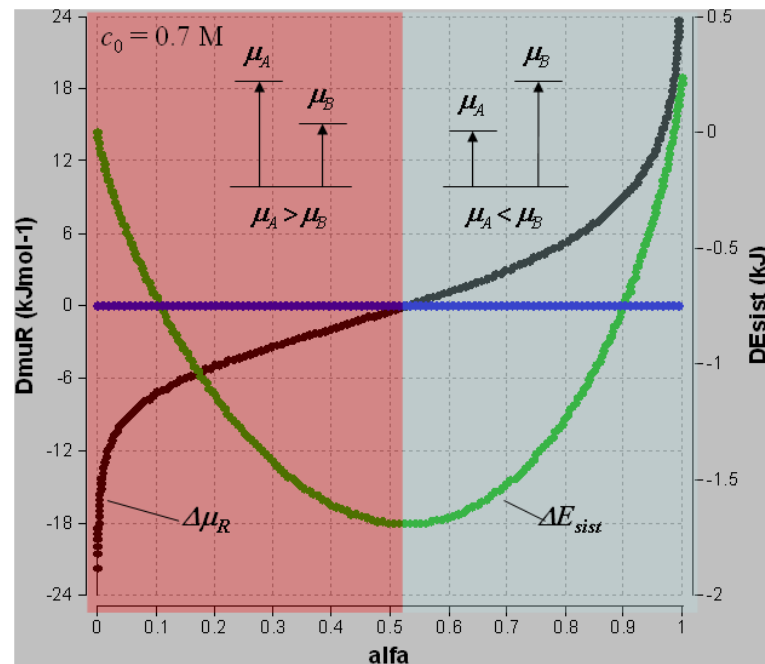


Figura 4.30: Rappresentazione grafica della funzione $\Delta\mu_R(\alpha)$ (4.18) (in nero) e $\Delta E_{sist}(\alpha)$ (4.20) (in verde) per la reazione $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ e per un valore di $c_0 = 0,7\text{ M}$. Il minimo della funzione $\Delta E_{sist}(\alpha)$ si ha in corrispondenza di $\Delta\mu_R(\alpha) = 0$ (situazione di equilibrio chimico).

una situazione di equilibrio chimico la cui composizione sarà descritta da un valore di $\alpha = 0,52$. Durante questa reazione il processo metterà a disposizione circa $1,7\text{ kJ}$ che, se non utilizzati diversamente, daranno luogo ad un processo dissipativo con produzione di entropia. Un discorso analogo può essere proposto prendendo in considerazione un miscuglio iniziale nel quale sono presenti unicamente i prodotti ($\alpha = 1$). In tal caso l'equilibrio chimico verrebbe raggiunto per un medesimo valore di α , mentre la quantità di energia liberata dal processo fino al raggiungimento dell'equilibrio avrebbe un valore differente (nel caso in questione sarebbe leggermente maggiore di $1,7\text{ kJ}$).

L'energia libera (G) In quasi tutti i libri di testo (vedi, ad esempio, [59, vol. 1, p. 145]) per la descrizione delle curve riportate nella figura 4.30 invece del simbolo $\Delta\mu_R$ si utilizza il simbolo $\Delta_r G$ e al posto di ΔE_{sist} , ΔG_R (questo limitatamente a processi a temperatura e pressione costanti). Inoltre la presentazione degli aspetti energetici legati alle reazioni chimiche viene incentrata sulle differenze di energia (libera - ΔG_R) e praticamente mai sulle potenze. Anche la curva $\Delta\mu_R(\alpha)$ non viene (purtroppo) praticamente mai mostrata in modo esplicito.

Il minimo dell'energia

Non di rado, in commento all'andamento della funzione $\Delta E_{sist}(\alpha)$ della figura 4.30, si possono leggere formulazioni del genere [59, vol. 1, p. 145]: "a temperatura e a pressione costanti una miscela di reazione tende a modi-

ficare la propria composizione fino a quando la sua energia di Gibbs G non raggiunge un minimo”, senza riferimento esplicito al potenziale chimico e al fatto che in un sistema chimico $\Delta\mu_R$ tende a zero.

4.5 Il bilancio termico delle reazioni chimiche

Le trasformazioni chimiche sono spesso accompagnate da manifestazioni termiche più o meno evidenti: accanto a reazioni esotermiche, quali, ad esempio, le combustioni, abbiamo anche delle reazioni endotermiche come, ad esempio, la reazione tra idrossido di bario e nitrato di ammonio. In entrambi i casi si tratta di reazioni spontanee ($\Delta\mu_R < 0$) durante le quali si assiste ad un aumento, rispettivamente ad una diminuzione della temperatura del sistema nel quale avviene la reazione.

Reazioni esotermiche e endotermiche

Vediamo ora di considerare più da vicino il bilancio entropico per queste reazioni. Come illustrato nel capitolo 3, l'entropia non può essere distrutta. La variazione totale di entropia che accompagna una reazione chimica spontanea deve quindi necessariamente tener conto di due contributi distinti.

L'entropia non può essere distrutta.

Primo contributo Come abbiamo visto nella sezione precedente dedicata agli aspetti energetici, nel caso di una reazione chimica disaccoppiata, l'energia messa a disposizione dà luogo ad un processo dissipativo con produzione di entropia (figura 4.31). La conservazione dell'energia impone che:

Produzione di entropia

$$\mathcal{P}_{chim} = \mathcal{P}_{diss}$$

Per il tasso di produzione dell'entropia π_S possiamo quindi formulare la seguente relazione (sezione 3.7):

$$\pi_S = \frac{|\Delta\mu_R|}{T} \pi_{n(R)} > 0$$

Nelle condizioni scelte, questo contributo è sempre positivo (si ha cioè sempre produzione di entropia²²). Si noti che, in questi processi, una differenza di potenziale chimico scompare senza che venga creata un'altra differenza di potenziale. È anche per questo motivo che spesso si parla di degrado o dissipazione dell'energia.

Degrado o dissipazione dell'energia

Secondo contributo Durante una reazione chimica si assiste ad una trasformazione di sostanze: i reagenti scompaiono e i prodotti vengono generati. Se la reazione avviene a temperatura costante, a dipendenza della sua stechiometria e delle entropie molari delle sostanze coinvolte, vi potrà quindi essere un manco o un esubero di entropia: l'entropia dei prodotti

Non riallocazione di entropia

²²Se la reazione fosse accoppiata ad un altro processo, ad esempio venisse utilizzata per far funzionare un motore elettrico, a dipendenza del grado di accoppiamento, ci sarebbe una maggiore o minore produzione di entropia. Solo nel caso di una reazione perfettamente accoppiata con un altro processo (e quindi reversibile) il tasso di produzione dell'entropia π_S sarebbe nullo ($\mathcal{P}_{diss} = 0$).

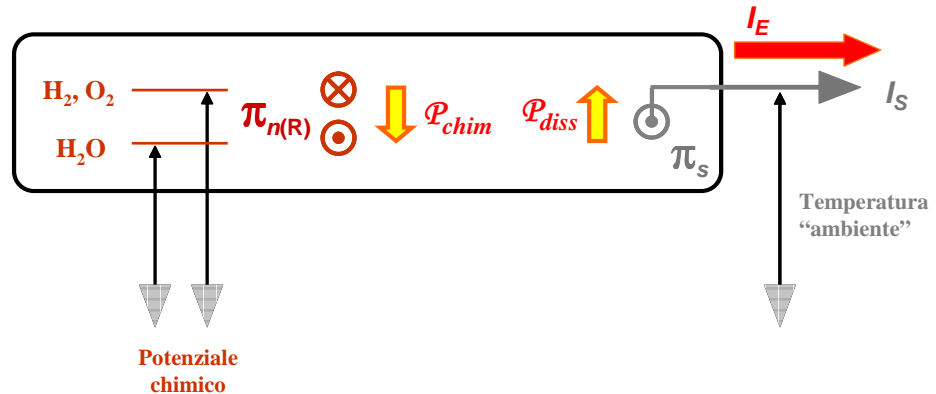


Figura 4.31: Nel caso di un processo totalmente disaccoppiato, la potenza chimica \mathcal{P}_{chim} messa a disposizione dalla reazione spontanea $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$, dà luogo ad un processo dissipativo con produzione di entropia \mathcal{P}_{diss} : una differenza di potenziale chimico ($\Delta\mu$) scompare senza che venga creata un'altra differenza di potenziale.

potrà essere maggiore, minore o, in casi particolari, uguale a quella dei reagenti²³. È importante sottolineare che, contrariamente al contributo precedente, in questo caso non vi è alcuna produzione di entropia: si tratta unicamente di un processo che potremmo definire di “non riallocazione dell'entropia” (figura 4.32).

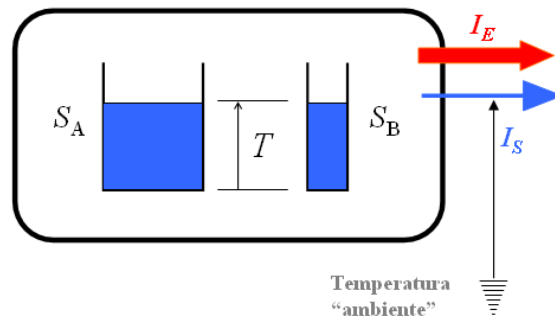
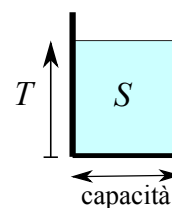


Figura 4.32: Rappresentazione schematica dell'effetto della non riallocazione dell'entropia nel bilancio entropico per un'ipotetica reazione $A \rightarrow B$ nel caso in cui l'entropia dei prodotti (S_B) sia minore di quella dei reagenti (S_A). Affinché la reazione avvenga a temperatura costante, l'entropia, che non ha potuto essere riallocata (in questo caso in esubero), deve essere evacuata dal sistema.

La proprietà dell'entropia di essere una grandezza estensiva, ci permette di proporre un'analogia (sezione 2.7) con i fenomeni idraulici che può aiutarci a costruire un modello mentale per interpretare questo importante aspetto della non riallocazione dell'entropia. Possiamo parlare dell'entropia

²³Detto diversamente: se tutta l'entropia dei reagenti venisse riallocata nei prodotti, la temperatura di quest'ultimi potrebbe risultare maggiore, uguale o minore a quella dei reagenti.

contenuta in un corpo come del volume di acqua contenuto in un recipiente (volume ed entropia sono entrambe grandezze estensive). Nel sistema idraulico, il volume d'acqua e la forma del recipiente (la sua capacità²⁴) determinano la pressione del liquido (potenziale idraulico). Analogamente la quantità di entropia e la capacità entropica (sezione 3.11.2) di un oggetto ne determinano la temperatura (potenziale termico). Così come recipienti di capacità diversa (di sezione diversa), riempiti allo stesso livello, contengono differenti volumi di acqua, analogamente, sostanze diverse e di capacità entropica diversa, alla medesima temperatura, contengono differenti quantità di entropia. Possiamo allora immaginarci una reazione chimica come un "travaso di entropia" tra due vasi di sezione differente: se vogliamo mantenere uguale il livello (la temperatura), ecco che, a seconda delle situazioni, dobbiamo o evacuare entropia nell'ambiente o attingere entropia dall'ambiente²⁵.



Analogia con l'idraulica

Il bilancio entropico di una reazione chimica è quindi dato dalla somma di questi due contributi di per sé indistinguibili (figura 4.33):

$$S_{scambiata} = \underbrace{\frac{\Delta\mu_R}{T} n_R}_{\text{entropia prodotta}} + \underbrace{\Delta\hat{s}_R n_R}_{\text{entropia non riallocata}} = -\Delta S_{ambiente} \quad (4.21)$$

dove $\Delta\hat{s}_R$ sta a indicare la differenza di entropia molare tra reagenti e prodotti e n_R la quantità chimica trasformata durante la reazione in base alla stechiometria considerata (vedi esempi seguenti).

Il bilancio entropico: la somma di due contributi

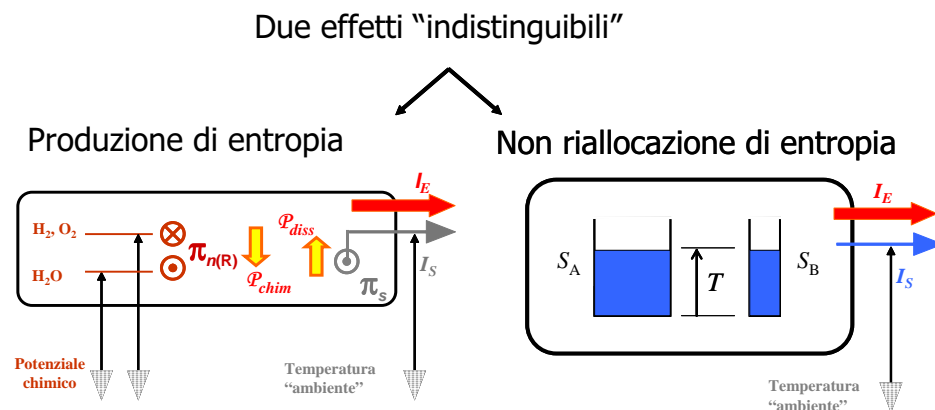


Figura 4.33: Per il bilancio entropico di una reazione chimica è necessario considerare due contributi concettualmente distinti: da un lato si ha, per un processo irreversibile, una produzione di entropia, dall'altro è necessario considerare l'entropia che non ha potuto essere riallocata nel passaggio da reagenti a prodotti.

²⁴Con il termine di capacità, in questo contesto, ci si riferisce alla relazione tra quantità di volume di liquido aggiunto e aumento di livello osservato: maggiore la capacità di un recipiente e maggiore la quantità di liquido che deve essere aggiunta per osservare una variazione di livello.

²⁵Quest'analogia ha un duplice limite: da un alto, in idraulica, il volume di acqua è generalmente conservato, mentre l'entropia no; dall'altro la capacità di entropia varia al variare della temperatura, mentre i vasi considerati hanno una sezione costante.

L'entalpia Nei libri di testo (vedi, ad esempio, [47, cap. 7]) i bilanci termici vengono presentati non attraverso riflessioni sull'entropia, bensì sull'energia. Questo approccio richiede l'introduzione di una nuova grandezza fisica chiamata entalpia (H): la variazione di entalpia²⁶ per una reazione a pressione e temperatura costanti viene indicata come "calore di reazione" ed è espressa in joule. L'espressione per la variazione dell'entalpia di reazione può essere facilmente ottenuta dall'equazione 4.21 moltiplicando ogni membro per T :

$$\begin{aligned}\Delta H_R &\equiv -T \Delta S_{\text{ambiente}} = T \frac{\Delta \mu_R}{T} n_R + T \Delta \hat{s}_R n_R \\ &= \Delta \mu_R n_R + T \Delta \hat{s}_R n_R \\ &= \Delta G_R + T \Delta S_R\end{aligned}\quad (4.22)$$

dove il termine ΔG_R sta a indicare la variazione di energia libera della reazione. L'equazione (4.22) viene spesso presentata nel seguente modo²⁷:

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T \Delta S_R$$

Tre, quindi, sono i casi possibili per quanto attiene al bilancio entropico di una reazione chimica.

L'equazione di
Gibbs-Helmholtz:
 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

Reazione esotermica

Primo caso: reazione esotermica (I tipo) Consideriamo, a titolo di esempio, la reazione di combustione del metano:

	A			B	
	CH ₄	+ 2 O ₂	→	CO ₂	+ 2 H ₂ O
\hat{s}^0 (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	186	2 × 205		213	2 × 69
		596			351
μ^0 (kJ mol ⁻¹)	-50	2 × 0		-394	2 × (-237)
		-50			-868

Nel caso di $n_R = 1$ mol, abbiamo, per la variazione totale di entropia:

$$\begin{aligned}-\Delta S_{\text{ambiente}} &= \frac{\Delta H_R}{T} = \frac{\Delta \mu_R}{T} n_R + \Delta \hat{s}_R n_R \\ &= \left\{ \frac{-818 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{298 \text{ K}} + (-245 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \right\} 1 \text{ mol} \\ &= -2990 \text{ J K}^{-1}\end{aligned}$$

Si tratta quindi di una reazione esotermica per la quale entrambi i contributi (entropia prodotta e entropia non riallocata) hanno valore negativo (vedi figura 4.34).

Reazione esotermica

Secondo caso: reazione esotermica (II tipo) Consideriamo, sempre a titolo di esempio, la reazione di combustione della grafite:

²⁶Non di rado l'entalpia viene definita in modo assai ambiguo. In [47, p. A33] si può ad esempio leggere: "Entalpia (H): il calore contenuto in un sistema".

²⁷Tutta la discussione sulla spontaneità o meno di una reazione ($\Delta G_R < 0$) viene incentrata sulle possibili combinazioni dei segni dei due contributi ΔH_R e ΔS_R (vedi, ad esempio, [47, p. 542]).

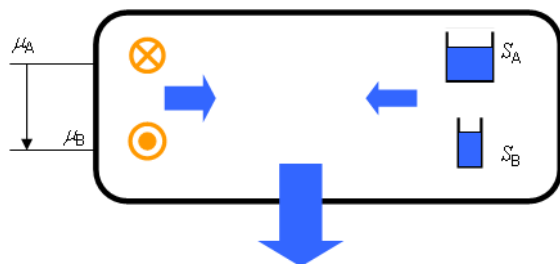


Figura 4.34: Bilancio entropico per una reazione esotermica con $\frac{\Delta\mu_R}{T} < 0$ e $\Delta S_R < 0$.

	A			B
	C	+ O ₂	→	CO ₂
\hat{s}^0 (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	5,7	205		213
		210,7		213
μ^0 (kJ mol ⁻¹)	0	0		-394
		0		-394

Nel caso di $n_R = 1$ mol, abbiamo, per la variazione totale di entropia:

$$\begin{aligned}
 -\Delta S_{\text{ambiente}} &= \frac{\Delta H_R}{T} = \frac{\Delta\mu_R}{T} n_R + \Delta\hat{s}_R n_R \\
 &= \left\{ \frac{-394 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{298 \text{ K}} + (2,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \right\} 1 \text{ mol} \\
 &= -1320 \text{ J K}^{-1}
 \end{aligned}$$

Si tratta sempre di una reazione esotermica: in questo caso il termine dovuto all'entropia non riallocata è positivo. L'entropia prodotta è però più che sufficiente a compensare l'entropia mancante per portare i prodotti alla temperatura alla quale si svolge la reazione (figura 4.35).

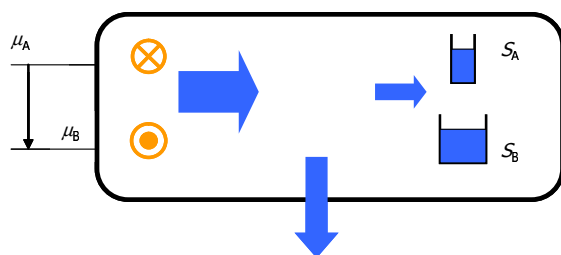
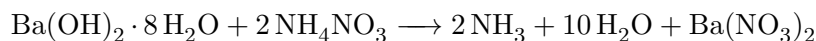


Figura 4.35: Bilancio entropico per una reazione esotermica con $\frac{\Delta\mu_R}{T} < 0$ e $\Delta S_R > 0$.

Terzo caso: reazione endotermica Come terzo caso consideriamo la **Reazione endotermica** reazione tra idrossido di bario e nitrato di ammonio:



Nel caso di $n_R = 1$ mol, abbiamo, per la variazione totale di entropia:

$$\begin{aligned} -\Delta S_{\text{ambiente}} &= \frac{\Delta H_R}{T} = \frac{\Delta \mu_R}{T} n_R + \Delta \hat{s}_R n_R \\ &= \left\{ \frac{-36 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{298 \text{ K}} + (569 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \right\} 1 \text{ mol} \\ &= +448 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

In questo caso abbiamo una reazione endotermica. L'entropia prodotta dalla reazione non è più sufficiente per compensare l'entropia mancante per portare i prodotti alla temperatura alla quale si svolge la reazione: a tale scopo è necessario importare entropia dall'ambiente (figura 4.36)²⁸.

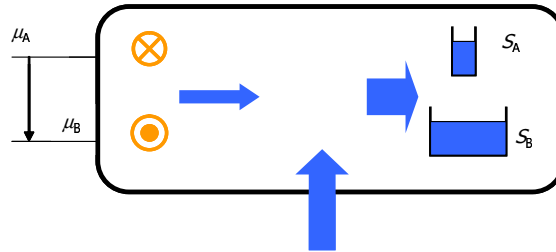


Figura 4.36: Bilancio entropico per una reazione endotermica con $\frac{\Delta \mu_R}{T} < 0$ e $\Delta S_R \gg 0$.

4.6 Potenziali combinati

Partendo dalla forma fondamentale di Gibbs (vedi capitolo 2), per la potenza \mathcal{P} coinvolta in un dato processo si può ottenere la seguente espressione:

$$\mathcal{P} = \Delta T I_S + \Delta \varphi I_Q + \Delta \psi I_m + \Delta \mu I_n + \dots \quad (4.23)$$

Questa relazione ci dice che la potenza \mathcal{P} può essere scomposta in più contributi. Ogni contributo è dato dal prodotto tra la corrente di una grandezza estensiva I_X (anche indicata con il termine di portatore di energia) e la rispettiva differenza di potenziale $\Delta \phi_X$ (anche indicata come spinta). Si hanno così le seguenti coppie coniugate:

- corrente di entropia $[I_S] = \text{J K}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e temperatura $[T] = \text{K}$;
- corrente di cariche elettriche $[I_Q] = \text{C s}^{-1}$ e potenziale elettrico $[\varphi] = \text{J C}^{-1}$;
- corrente di massa $[I_m] = \text{kg s}^{-1}$ e potenziale gravitazionale $[\psi] = \text{J kg}^{-1}$;
- corrente di quantità chimica $[I_n] = \text{mols}^{-1}$ e potenziale chimico $[\mu] = \text{J mol}^{-1}$.

²⁸Poiché la temperatura dei prodotti è inferiore a quella dell'ambiente, l'entropia fluisce dall'ambiente fino al raggiungimento dell'equilibrio termico.

Le varie grandezze estensive possono inoltre essere in relazione tra di loro. Così, ad esempio, ad una corrente di quantità chimica I_n può essere associata anche una corrente di massa I_m o una corrente di carica elettrica I_Q (nel caso le specie chimiche siano cariche elettricamente) oppure una corrente di entropia I_S . Abbiamo infatti le seguenti relazioni:

- tra quantità chimica n e entropia S : $S = \hat{s} n$ dove \hat{s} è l'entropia molare della specie chimica ($[\hat{s}] = \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$);
- tra quantità chimica n e carica elettrica Q : $Q = z \mathcal{F} n$ dove \mathcal{F} è la costante di Faraday ($[\mathcal{F}] = \text{C mol}^{-1}$) e z è un numero corrispondente al rapporto tra la carica della particella e la carica elementare e ;
- tra quantità chimica n e massa m : $m = M n$ dove M è la massa molare della specie chimica ($[M] = \text{g mol}^{-1}$).

In generale, almeno nelle situazioni più comuni trattate in ambito scolastico, solo uno degli addendi dell'equazione (4.23) risulta non nullo²⁹. Vi sono però alcune situazioni particolarmente interessanti ove vi è la presenza di due “spinte” (differenze di potenziale) antagoniste, legate tra loro per il fatto di essere accoppiate a *proprietà differenti* di medesimi “oggetti”. Spesso, in queste condizioni, il sistema raggiunge una situazione di equilibrio nella quale le singole differenze di potenziale non si annullano. Nelle sezioni seguenti analizzeremo alcuni tipici esempi³⁰.

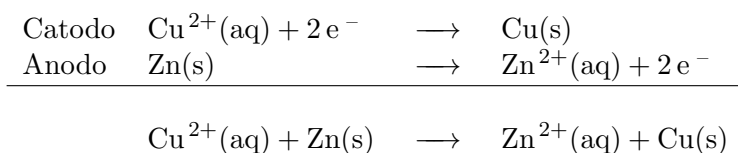


Tira e molla ...

4.6.1 Potenziale chimico e potenziale elettrico

Consideriamo, ad esempio, una cella elettrochimica zinco/rame. Un tipico dispositivo sperimentale è riportato nella figura 4.37. Un elettrodo di rame è immerso in una soluzione 1,0 M di solfato di rame; un elettrodo di zinco è immerso in una soluzione 1,0 M di solfato di zinco. I due compartimenti sono separati da un setto poroso permeabile agli ioni in soluzione. Le reazioni ai due elettrodi e la reazione globale (spontanea - $\Delta\mu_R < 0$) possono essere così espresse:

Da $\Delta\mu$ a $\Delta\varphi$ e viceversa



Sperimentalmente si osserva che in queste condizioni si instaura una situazione di equilibrio elettrochimico caratterizzata da una differenza di po-

²⁹Si consideri ad esempio il caso di una reazione chimica a temperatura costante: la differenza di potenziale chimico è associata ad un tasso di trasformazione; essendo la massa e la temperatura costanti, i rispettivi addendi della relazione (4.23) sono nulli. Inoltre, se siamo in assenza di una tensione elettrica e le specie chimiche coinvolte sono prive di carica elettrica, anche l'addendo $I_Q \Delta\varphi$ risulta nullo.

³⁰Per un approfondimento si veda [60, cap. 6].

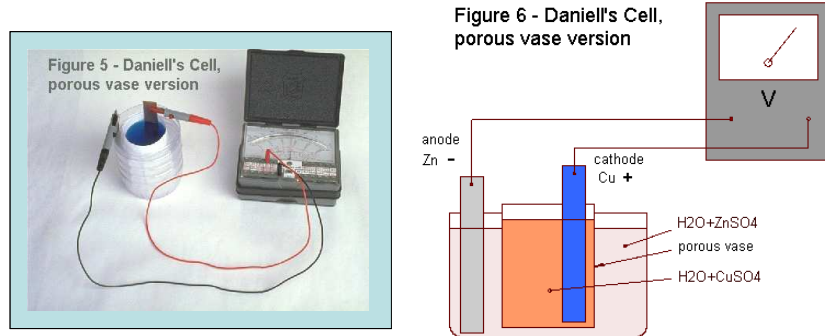


Figura 4.37: Cella elettrochimica Daniell zinco/rame e sua rappresentazione schematizzata. Il dispositivo permette di sfruttare la reazione spontanea ($\Delta\mu_R < 0$) $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$ per generare una tensione elettrica $\Delta\varphi$ ai capi degli elettrodi di rame e di zinco.

tenziale elettrico $\Delta\varphi = 1,11 \text{ V}$. Una spinta chimica viene quindi utilizzata per generare una “contro-spinta” elettrica³¹.

Vediamo ora di definire quale relazione lega la differenza di potenziale chimico $\Delta\mu_R$ e la differenza di potenziale elettrico³² $\Delta\varphi$. Per rispondere a questo quesito si considerano i seguenti due aspetti (figura 4.38):

Relazioni stechiometriche:
 $\mathbf{aA} + \mathbf{bB} \rightleftharpoons \mathbf{cC} + \mathbf{dD}$

$$\frac{\pi_{n(R)}}{|\pi_{n(A)}|} = \frac{|\pi_{n(B)}|}{\mathbf{b}} = \dots$$

$$\pi_{n(A)} = \frac{dn(A)}{dt}$$

$$\Delta\mu_R = (\mathbf{c}\mu_C + \mathbf{d}\mu_D) - (\mathbf{a}\mu_A + \mathbf{b}\mu_B)$$

- l'accoppiamento stechiometrico tra il tasso di trasformazione della reazione $\pi_{n(R)}$ e la corrente elettrica I_Q nel circuito esterno alla soluzione acquosa;

- la conservazione dell'energia: la potenza chimica \mathcal{P}_{chim} deve essere uguale alla potenza elettrica³³ \mathcal{P}_{el} .

L'accoppiamento stechiometrico In base alla stechiometria della reazione, per ogni mole di zinco $\text{Zn}(\text{s})$ che viene ossidata, 2 moli di elettroni e⁻ devono fluire tra gli elettrodi. Possiamo quindi scrivere:

$$I_Q = (z e N_A) \pi_{n(R)} = z \mathcal{F} \pi_{n(R)}$$

dove $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ sta a indicare la costante di Avogadro, $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ la carica elettrica dell'elettrone, $\mathcal{F} = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ corrisponde alla costante di Faraday (ossia alla carica elettrica di una mole di elettroni), e z sta a indicare il numero di elettroni e⁻ scambiati tra riducente e ossidante durante la reazione chimica secondo la stechiometria utilizzata per descrivere il processo: nel nostro caso $z = 2$.

³¹Possiamo anche descrivere la cosa nei seguenti termini: quale tensione elettrica controbilancia esattamente la tensione chimica (in modo cioè da impedire alla reazione chimica di avvenire)?

³²Nella condizione di equilibrio elettrochimico (cioè quando $\pi_{n(R)} = 0$ rispettivamente $I_Q = 0$) quest'ultima grandezza viene generalmente chiamata *forza elettromotrice* (f.e.m.).

³³In questo caso si assume che durante il processo non venga prodotta entropia: si tratta quindi di un processo reversibile e ideale.

z : numero di elettroni e⁻ scambiati tra riducente e ossidante

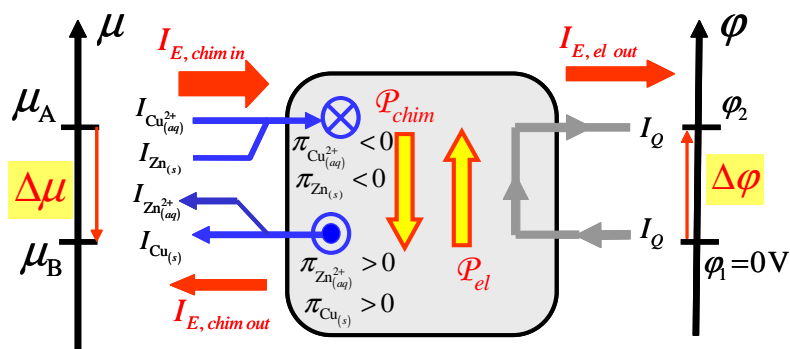


Figura 4.38: Diagramma di flusso dell'energia per una cella elettrochimica zinco/rame nel caso di un processo reversibile senza produzione di entropia. L'energia messa a disposizione dalla reazione spontanea ($\Delta\mu_R < 0$) $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$ viene interamente utilizzata per generare una differenza di potenziale elettrico $\Delta\varphi$. Nello schema non sono indicate le correnti di energia associate ai processi di non riallocazione di entropia (vedi sezione 4.5 a pagina 203).

La conservazione dell'energia Per la potenza chimica \mathcal{P}_{chim} abbiamo la seguente relazione:

$$\mathcal{P}_{chim} = -\Delta\mu_R \pi_{n(R)}$$

Per la potenza elettrica \mathcal{P}_{el} abbiamo analogamente:

$$\mathcal{P}_{el} = \Delta\varphi I_Q$$

Dall'uguaglianza tra le due potenze otteniamo:

$$-\Delta\mu_R \pi_{n(R)} = \Delta\varphi I_Q$$

Il segno meno sta a indicare che una differenza scompare e una viene creata. Infine sostituendo I_Q con $z F \pi_{n(R)}$ otteniamo:

$$-\Delta\mu_R \pi_{n(R)} = \Delta\varphi z \mathcal{F} \pi_{n(R)}$$

e risolvendo rispetto a $\Delta\varphi$:

$$\Delta\varphi = \frac{-\Delta\mu_R}{z \mathcal{F}} \quad (4.24)$$

Nel caso della cella elettrochimica considerata abbiamo:

$$\Delta\varphi = \frac{212,57 \text{ kJ mol}^{-1}}{2 \cdot 9,65 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}} = 1,10 \text{ V}$$

Come si vede, il risultato ottenuto è in ottimo accordo con quello sperimentale. A questo punto val la pena sottolineare che il risultato ottenuto è indipendente dalla stechiometria utilizzata per descrivere il processo: se,

Attenzione alla stechiometria

invece della relazione $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$ avessimo utilizzato la relazione $2 \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Zn}(\text{s}) \longrightarrow 2 \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Cu}(\text{s})$, avremmo infatti ottenuto il medesimo valore per $\Delta\varphi$:

$$\Delta\varphi = \frac{425,14 \text{ kJ mol}^{-1}}{4 \cdot 9,65 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}} = 1,10 \text{ V}$$

Infatti, come si vede, sia la differenza di potenziale chimico $\Delta\mu_R$ che il numero di elettroni scambiati z in base alla stechiometria utilizzata per descrivere il processo, raddoppiano. Una volta definita una relazione stechiometrica per un dato processo, è quindi importante attenersi scrupolosamente.

L'equazione di Nernst

Considerazioni di carattere generale La relazione 4.24, che, tra l'altro, indica una possibile procedura per la determinazione dei potenziali chimici per via elettrica, viene abitualmente presentata con il seguente formalismo (vedi ad esempio [59, vol. 1, p. 204]):

$$\Delta_r G = -z \mathcal{F} \Delta E$$

Il parallelismo tra questa relazione, che notoriamente prende il nome di *equazione di Nernst*, e la (4.24) risulta evidente e sottolinea che $\Delta_r G$ e ΔE sono legate dalla stessa proporzionalità che lega $\Delta\mu_R$ e $\Delta\varphi$.

Questa relazione può essere impiegata anche per la descrizione delle celle elettrolitiche, dove, però, una differenza di potenziale elettrico viene utilizzata per generare una differenza di potenziale chimico (si veda, ad esempio, l'apparecchio di Hoffmann per l'elettrolisi dell'acqua).

4.6.2 Potenziale chimico e potenziale gravitazionale

Assumiamo un'atmosfera isoterma e omogenea, e immaginiamo due "bollicine d'aria" che si trovano ad altezze diverse come raffigurato nella figura³⁴ 4.39 a): da quanto sappiamo esse si trovano in punti con diverso potenziale chimico ($\mu_A > \mu_B$). Possiamo allora chiederci perché *non* si osserva uno spostamento da A verso B? Possiamo formulare una domanda analoga in relazione al diverso potenziale gravitazionale³⁵ ψ : dato che $\psi_B > \psi_A$, perché *non* si osserva uno spostamento da B verso A? Ogni bollicina d'aria è di fatto soggetta a due "spinte":

- una verso il basso, a seguito di una differenza di potenziale gravitazionale che agisce sulla massa m della bollicina;
- una verso l'alto a seguito di una differenza di potenziale chimico che agisce sulla quantità chimica n della medesima bollicina.

Ricorda che:
 $\mu(p) = \mu^0 + RT \ln \frac{p}{p^0}$

$$\psi(h) = g_T h$$

$$g_T = 9,81 \text{ m s}^{-2}$$

³⁴Questo esempio è tratto da [60, p. 73]. L'assunzione di un'atmosfera isoterma non è molto realistica: la temperatura, infatti, diminuisce con l'altitudine. Ciononostante si possono ottenere dei risultati interessanti.

³⁵Per distanze verticali rispetto alla superficie terrestre di gran lunga inferiori al raggio della Terra, il potenziale gravitazionale $\psi(h)$ in funzione dell'altitudine h è espresso dalla relazione $\psi(h) = g_T h$, dove $g_T = 9,81 \text{ m s}^{-2}$.

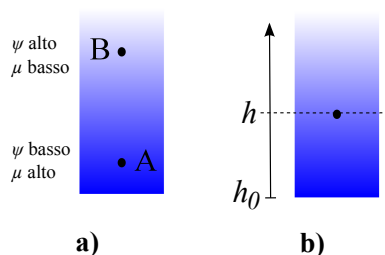


Figura 4.39: Bollicine d'aria in un'atmosfera isoterma. **a)** Nel punto A il potenziale chimico μ dell'aria è alto e quello gravitazionale ψ è basso; nel punto B il potenziale chimico μ dell'aria è basso e quello gravitazionale ψ è alto. **b)** Sistema di riferimento utilizzato per la descrizione: la quota h_0 è posta al livello del suolo.

L'equilibrio osservato può essere interpretato dicendo che le due “spinte” si annullano a vicenda. E ciò vale per tutte le singole bollicine d'aria.

Per esprimere quantitativamente questa uguaglianza, dobbiamo ricordare che una differenza di potenziale chimico agisce sulla grandezza quantità chimica n , mentre una differenza di potenziale gravitazionale agisce sulla massa m della medesima bollicina d'aria. Massa e quantità chimica sono tuttavia legate dalla seguente relazione: $m = M n$, dove M rappresenta la massa molare³⁶. Quindi, ponendo la quota di riferimento h_0 al livello del suolo (figura 4.39 b)), possiamo esprimere la relazione cercata nel seguente modo:

$$\mu(h) + M \psi(h) = \text{cost}$$

Da questa relazione otteniamo allora:

$$\begin{aligned} \mu(h) + M \psi(h) &= \mu(h_0) + M \psi(h_0) \\ \mu(h) - \mu(h_0) &= M \psi(h_0) - M \psi(h) \end{aligned}$$

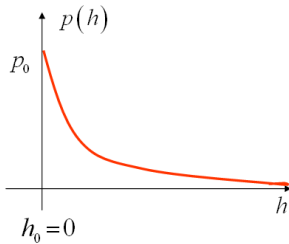
Assumendo che il potenziale chimico dipenda unicamente dalla pressione (ossia assumendo un'atmosfera isoterma), avremo (vedi sezione 4.2.6 a pagina 165):

$$\begin{aligned} \mu(h) &= \mu^0 + R T \ln \frac{p(h)}{p^0} \\ \mu(h) - \mu(h_0) &= \mu(p) - \mu(p_0) = R T \ln \frac{p(h)}{p^0} \end{aligned}$$

e assumendo per la componente dovuta al potenziale gravitazionale:

$$M \psi(h) = M g_T h$$

³⁶Nel caso dell'atmosfera non è ovviamente possibile definire una massa molare essendo quest'ultima un miscuglio di gas e non una sostanza pura. Con buona approssimazione si può comunque considerare una composizione costante (almeno nella troposfera - viste le masse molare simili delle sue componenti principali diazoto e diossigeno) e assumere come massa molare la massa molare media ponderata delle sue componenti (per l'aria secca si ha circa $M = 29 \text{ g mol}^{-1}$).



Formula barometrica

con $g_T = 9,81 \text{ m s}^{-2}$, si ottiene la seguente relazione:

$$R T \ln \frac{p(h)}{p^0} = -M g_T (h - h_0)$$

Da questa relazione, con semplici passaggi si avrà:

$$p(h) = p_0 \exp \left\{ -\frac{M g_T (h - h_0)}{R T} \right\}$$

Questo risultato non è altro che la ben nota formula barometrica per la pressione.

Possiamo rileggere la relazione

$$\underbrace{\mu(h) + M \psi(h)}_{\text{potenziale totale}} = \text{cost}$$

dicendo che nelle situazioni di equilibrio, per un qualsiasi punto del fluido, il valore del potenziale totale è costante. Questo potenziale totale, nelle condizioni considerate, prende il nome di potenziale gravito-chimico.

La legge di Stevino Una relazione analoga a quella precedente si riscontra in un liquido omogeneo contenuto in un bicchiere. Anche in questo caso la situazione di equilibrio è caratterizzata da un valore omogeneo per il potenziale gravito-chimico totale:

$$\mu(h) + M g_T h = \text{cost}$$

Ricordando che per un fluido incompressibile, in queste condizioni, il potenziale chimico μ può essere espresso dalla relazione (vedi sezione 4.2.6 a pagina 165):

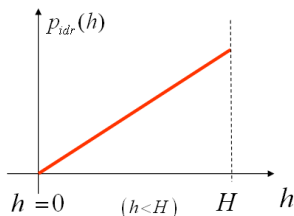
$$\mu = \mu^0 + \hat{v}^0 (p - p^0)$$

dove \hat{v}^0 corrisponde al volume molare del liquido in condizioni normali e procedendo in maniera analoga al caso precedente, otteniamo la seguente relazione per la pressione idrostatica $p_{idr}(h)$:

$$p_{idr}(h) = \frac{M}{\hat{v}^0} g_T h = \rho g_T h$$

dove ρ sta a indicare la densità del liquido in condizioni normali.

Questo risultato è noto come la legge di Stevino che ci dà la dipendenza (lineare) della pressione idrostatica dalla profondità.



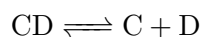
La legge di Stevino

4.6.3 Potenziale chimico e potenziale chimico

L'esempio che segue si discosta un po' dai precedenti. L'accoppiamento, in questo caso, non è così evidente e si nasconde dietro il fatto che una specie chimica (indicata con il termine di "intermedio comune") può fungere da reagente per due diverse reazioni.

Moltissime reazioni chimiche, stando alla differenza di potenziale chimico tra reagenti e prodotti non potrebbero avvenire, eppure vengono osservate. Esempi di questo tipo sono numerosissimi soprattutto in ambito biochimico: basti pensare alle reazioni di sintesi delle proteine. Tale sintesi, al pari di diversi altri processi biologici, avviene grazie all'accoppiamento di una reazione non spontanea con una che avviene spontaneamente, in modo tale che la spinta per il processo globale risulti essere positiva ($\mathcal{A}_R > 0$, $\Delta\mu_R < 0$). Vediamo di esemplificare questo aspetto cruciale attingendo liberamente da [43, pp. 89-91] e dedicandoci alla domanda di come l'energia immagazzinata nell'ATP venga utilizzata per assemblare sostanze che, per loro natura, tenderebbero a decomporsi³⁷. A tale proposito fissiamo i seguenti presupposti:

- nella cellula si trovano un po' ovunque delle molecole particolari CD che hanno la tendenza a scomporsi nelle loro parti costituenti C e D:

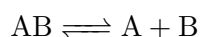


- normalmente tutte le reazioni sono bloccate (la resistenza di reazione è elevata - vedi sezione 4.2.8 a pagina 169). Esiste comunque per ogni reazione un enzima la cui presenza rispettivamente assenza rende la reazione possibile rispettivamente impossibile.

Il primo presupposto ci dice che, in base alle condizioni di temperatura e di concentrazione presenti nella cellula, vale la seguente relazione:

$$\mu_{CD} > \mu_C + \mu_D$$

Immaginiamo ora di avere una seconda sostanza AB che, come CD, in base alle condizioni vigenti nella cellula, tende a scomporsi secondo la seguente reazione:



Anche per AB, come per CD, vale quindi:

$$\mu_{AB} > \mu_A + \mu_B$$

Dal momento che un enzima non modifica la spinta $\Delta\mu_R$ di una reazione, ma può solo diminuirne la resistenza, *nelle condizioni considerate* questi può unicamente favorire la scomposizione della sostanza AB in A e B ma non la sintesi di AB partendo da A e B. A prima vista la sintesi di AB partendo da A e B sembrerebbe quindi impossibile. Questa impressione è però ingannevole.

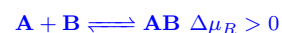
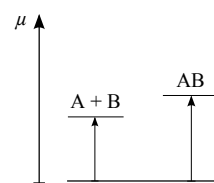
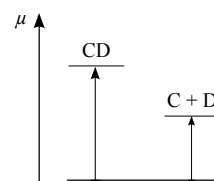
Per iniziare, assumiamo che la spinta per la scomposizione di CD $\mathcal{A}_{CD \rightarrow C+D}$ sia maggiore di quella per la scomposizione di AB $\mathcal{A}_{AB \rightarrow A+B}$:

$$\underbrace{\mu_{CD} - (\mu_C + \mu_D)}_{\mathcal{A}_{CD \rightarrow C+D}} > \underbrace{\mu_{AB} - (\mu_A + \mu_B)}_{\mathcal{A}_{AB \rightarrow A+B}} > 0 \quad (4.25)$$

³⁷Altri esempi di descrizione di reazioni accoppiate possono essere trovati in [35].

Spinta:
 $\mathcal{A}_R = -\Delta\mu_R$

Il ruolo dell'ATP nei processi biochimici



In questo caso l'accoppiamento delle seguenti reazioni assocerebbe la scomposizione di CD alla sintesi di AB:



Due reazioni accoppiate presuppongono la presenza di un intermedio comune: nel caso discusso la specie chimica DA.

All'inizio della reazione il potenziale chimico μ_{DA} del composto intermedio DA sia supposto essere tale che la reazione 4.26 sia soggetta a una spinta da sinistra verso destra. L'impiego di un enzima E , che catalizza la reazione 4.26, la renderebbe quindi possibile. A seguito della reazione il prodotto intermedio DA si accumula, la sua concentrazione aumenta, e quindi anche μ_{DA} cresce fino a quando la spinta della reazione 4.26 scompare, cioè fino a che :

$$\mu_{CD} + \mu_A = \mu_C + \mu_{DA} \tag{4.28}$$

Ricorda che:
 $\mu_A = \mu_A^0 + \mu_d \log [A]$

Quando questo stadio viene raggiunto, la reazione ha esaurito la sua spinta-

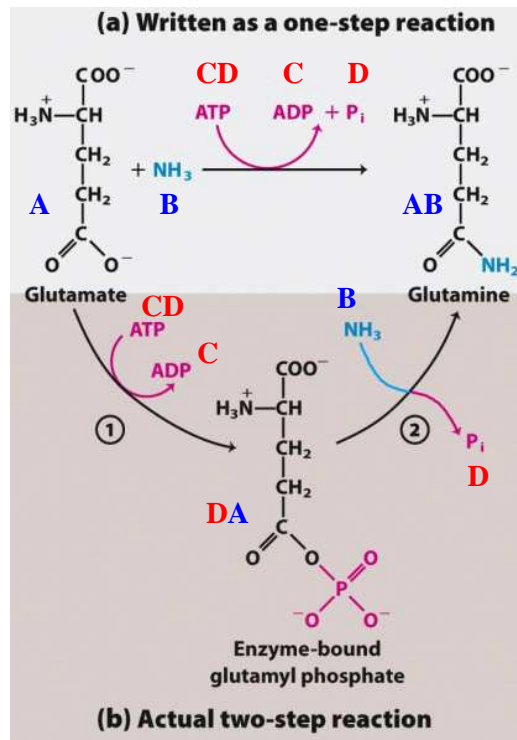


Figura 4.40: Accoppiamento della reazione spontanea di idrolisi dell'ATP ($CD \rightleftharpoons C + D \Delta\mu_R < 0$) con la reazione non spontanea della sintesi della glutammina ($A + B \rightleftharpoons AB \Delta\mu_R > 0$) (immagine tratta da [61, p. 506]). L'intermedio comune alle due reazioni è rappresentato dal composto DA.

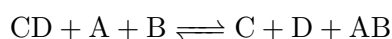
ta e può dirsi conclusa. Possiamo ora utilizzare la condizione 4.28 per determinare il valore del potenziale chimico del composto DA (l'intermedio comune) μ_{DA} :

$$\mu_{DA} = \mu_{CD} + \mu_A - \mu_C$$

Con questo risultato siamo in grado di calcolare la spinta della reazione 4.27:

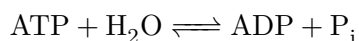
$$\underbrace{(\mu_{DA} + \mu_B) - (\mu_D + \mu_{AB})}_{\mathcal{A}_{DA+B \rightarrow D+AB}} = \underbrace{(\mu_{CD} - \mu_C - \mu_D)}_{\mathcal{A}_{CD \rightarrow C+D}} - \underbrace{(\mu_{AB} - \mu_A - \mu_B)}_{\mathcal{A}_{AB \rightarrow A+B}} > 0$$

La spinta è manifestamente positiva, come suggerisce un confronto col nostro presupposto espresso nell'equazione 4.25. L'attivazione dell'equazione 4.27 tramite aggiunta dell'apposito enzima E permette quindi di ottenere il prodotto desiderato AB a scapito dell'intermedio DA . Poiché la reazione 4.26 riprende e fornisce quindi in continuazione il prodotto intermedio DA , non appena il potenziale chimico μ_{DA} , a seguito del consumo di DA , diminuisce (questa diminuzione genera infatti una spinta per la reazione 4.26), anche la reazione 4.27 può mantenere la sua spinta, così che AB viene continuamente prodotto. Il bilancio totale delle reazioni 4.26 e 4.27 è quindi il seguente:



Il composto CD con una forte tendenza a scomporsi viene quindi scomposto in C e D , ma contemporaneamente il composto AB viene assemblato partendo dalle sue componenti A e B .

In Natura l'ATP, che viene scomposto secondo la reazione³⁸:



svolge la funzione del composto CD . Nella figura 4.40 sono riportate le reazioni chimiche della sintesi della glutammina: questa reazione non spontanea viene resa possibile grazie all'accoppiamento con la reazione di idrolisi dell'ATP. La differenza di potenziale chimico per la reazione globale risulta così essere negativa ($\Delta\mu_R < 0$) e la rispettiva spinta (\mathcal{A}_R) positiva³⁹.

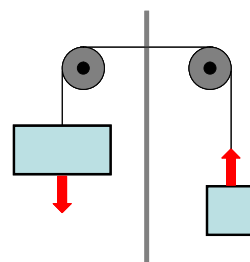
4.6.4 Altri esempi

In genere le tecniche di separazione possono essere lette alla luce dello schema proposto nelle sezioni precedenti. Ad esempio, nel processo di distillazione, una differenza di temperatura è utilizzata per creare una differenza di potenziale chimico. In questo caso una corrente di entropia (dalla zona con temperatura maggiore a quella con temperatura minore) è accoppiata ad una corrente di sostanza (contro il suo gradiente di potenziale chimico).

Il lettore interessato potrà trovare un istruttivo esempio di interazione tra potenziale chimico, termico e gravitazionale nell'articolo di F. Herrmann dal titolo *Equilibria in the Troposphere* [62].

³⁸Nell'equazione riportata non si tien conto delle effettive cariche elettriche delle specie chimiche coinvolte nella reazione. Per un approfondimento relativo a questo aspetto si veda, ad esempio, [61, cap. 13.2, p. 501]

³⁹Si noti che la sintesi di AB tramite la scomposizione di CD è possibile anche se AB mostra una tendenza a scomporsi maggiore di CD . Questo viene reso possibile accoppiando la sintesi di AB con la scomposizione non di una bensì di due o più molecole di CD .



Analogia meccanica: un masso può essere utilizzato per alzarne un altro.



Da ΔT a $\Delta\mu$

4.7 Accettori e donatori

Acido/Base:
scambio di H^+

Redox:
scambio di e^-

Molte reazioni chimiche consistono nello scambio di una particella tra un donatore ed un accettore⁴⁰. Tra queste possiamo includere le reazioni acido-base (scambio di protoni H^+) e le ossidoriduzioni (scambio di elettroni e^-). Nella trattazione abituale questi due capitoli sono presentati in maniera separata. Vediamo ora come è possibile descrivere queste reazioni in maniera unitaria facendo esplicito riferimento al potenziale chimico della particella scambiata. L'esposizione sarà per forza di cose estremamente sintetica: l'obiettivo è semplicemente quello di mostrare come il concetto di potenziale chimico può essere impiegato nella trattazione di questi capitoli classici della chimica liceale. Il lettore interessato potrà trovare approfondimenti e sviluppi in [40, cap. 7] e [26, pp. 103-130].

La particella scambiata

Acido e Basi: scambi di H^+	Riducenti e ossidanti: scambi di e^-
Acido: donatore di protoni (HA) Base: accettore di protoni (A^-)	Riducente: donatore di elettroni (Red) Ossidante: accettore di elettroni (Ox^+)
$HA \rightleftharpoons A^- + H^+$	$Red \rightleftharpoons Ox^+ + e^-$
HA/ A^- : coppia coniugata acido/base	Red/ Ox^+ : coppia coniugata redox

Depositi (“magazzini”) di particelle

Acidi e Basi: deposito di H^+	Riducenti e ossidanti: deposito di e^-
solo HA: deposito “pieno” HA/ A^- : deposito metà “pieno” solo A^- : deposito “vuoto”	solo Red: deposito “pieno” Red / Ox^+ : deposito metà “pieno” solo Ox^+ : deposito “vuoto”

4.7.1 Pressione protonica e pressione elettronica

Prendiamo in considerazione una coppia coniugata acido base (vedremo poi che la situazione è analoga per le coppie redox):



Pressione protonica

Se immaginiamo di operare in condizioni normali di pressione, temperatura e concentrazione delle specie chimiche HA e A^- , allora possiamo definire la pressione protonica normale di una coppia coniugata acido/base $\mu_{H^+(HA/A^-)}^\ominus$ nel seguente modo:

$$\mu_{H^+(HA/A^-)}^\ominus = \mu_{HA}^0 - \mu_{A^-}^0 = -\Delta\mu_{HA/A^-}^0$$

Possiamo leggere il significato di questa relazione nel seguente modo: $\mu_{H^+(HA/A^-)}^\ominus$ rappresenta il potenziale chimico che la specie chimica H^+ deve avere affinché il sistema descritto dall'equazione 4.29 sia in equilibrio

⁴⁰Per un approfondimento su questo aspetto si vedano, ad esempio, [63, cap. 7] e [64]

($\Delta\mu_R = 0$). Detto in altri termini, $\mu_{\text{H}^+(\text{HA}/\text{A}^-)}^\ominus$ ci dà un'indicazione circa la pressione protonica che un sistema acido base HA/A^- è in grado di sviluppare: maggiore il valore di $\mu_{\text{H}^+(\text{HA}/\text{A}^-)}^\ominus$ e maggiore la tendenza del sistema HA/A^- a trasferire protoni (ad essere presente nella forma A^-).

La pressione protonica può quindi essere considerata come un parametro per stabilire la forza di un acido. Essa è infatti in relazione con il $\text{p}K_a$ dell'acido HA:

$$\text{p}K_a = -\frac{\mu_{\text{H}^+(\text{HA}/\text{A}^-)}^\ominus}{\mu_d} = \frac{\Delta\mu_{\text{HA}/\text{A}^-}^0}{\mu_d}$$

Questa relazione può essere facilmente ricavata ponendo la condizione di equilibrio per la reazione 4.29, utilizzando le approssimazioni logaritmiche (vedi sezione 4.2.6 a pagina 162) per i potenziali chimici e considerando di operare in condizioni normali⁴¹:

$$\begin{aligned}\mu_{\text{HA}} &= \mu_{\text{A}^-} + \mu_{\text{H}^+} \\ \mu_{\text{HA}}^0 + \mu_d \log [\text{HA}]_{eq} &= \mu_{\text{A}^-}^0 + \mu_d \log [\text{A}^-]_{eq} + \mu_{\text{H}^+}^0 + \mu_d \log [\text{H}^+]_{eq} \\ \mu_d \log \frac{[\text{A}^-]_{eq} [\text{H}^+]_{eq}}{[\text{HA}]_{eq}} &= -\Delta\mu_{\text{HA}/\text{A}^-}^0 \\ \mu_d \log K_a &= \mu_{\text{H}^+(\text{HA}/\text{A}^-)}^\ominus \\ -\log K_a = \text{p}K_a &= -\frac{\mu_{\text{H}^+(\text{HA}/\text{A}^-)}^\ominus}{\mu_d}\end{aligned}$$

Nella tabella 4.10 sono riportati i valori di $\mu_{\text{H}^+(\text{HA}/\text{A}^-)}^\ominus$ e $\text{p}K_a$ per alcune coppie coniugate acido/base. Come si vede i valori della pressione protonica diminuiscono mentre quelli di $\text{p}K_a$ aumentano con il diminuire della forza degli acidi.

Acido	Base	$\mu_{\text{H}^+(\text{HA}/\text{A}^-)}^\ominus$ (kJ mol ⁻¹)	$\text{p}K_a$
HCl	Cl ⁻	+40	-7
H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	+17	-3
H ₃ O ⁺	H ₂ O	0	0
CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	-27	4,75
NH ₄ ⁺	NH ₃	-53	9,25
H ₂ O	OH ⁻	-80	14

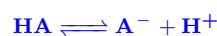
Tabella 4.10: Pressione protonica normale $\mu_{\text{H}^+(\text{HA}/\text{A}^-)}^\ominus$ e rispettivi $\text{p}K_a$ per alcune coppie coniugate acido base (valori riferiti a condizioni normali).

La pressione elettronica In maniera del tutto analoga, per una qualsiasi reazione di ossidoriduzione del tipo:



⁴¹Si ricordi che $\mu_{\text{H}^+}^0 = 0$ kJ mol⁻¹.

Costante acida K_a :



$$K_a = \frac{[\text{A}^-]_{eq} [\text{H}^+]_{eq}}{[\text{HA}]_{eq}}$$

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

$$\mu_{\text{H}^+(\text{HA}/\text{A}^-)}^\ominus = -\mu_d \text{p}K_a$$

possiamo definire una pressione elettronica normale per la coppia coniugata Riducente/Ossidante $\mu_{e^-(\text{Red/Ox}^+)}^\ominus$ nel seguente modo:

$$\mu_{e^-(\text{Red/Ox}^+)}^\ominus = \mu_{\text{Red}}^0 - \mu_{\text{Ox}^+}^0 = -\Delta\mu_{\text{Red/Ox}^+}^0$$

Pressione elettronica

Analogamente a quanto esposto per le coppie coniugate acido base con la pressione protonica normale $\mu_{\text{H}^+(\text{HA/A}^-)}^\ominus$, la pressione elettronica normale $\mu_{e^-(\text{Red/Ox}^+)}^\ominus$ rappresenta il potenziale chimico che la “specie chimica” e^- deve avere affinché il sistema descritto dall’equazione 4.30 sia in equilibrio ($\Delta\mu_R = 0$). Detto in altri termini, essa ci dà un’indicazione circa la pressione elettronica che un sistema Redox Red/Ox⁺ è in grado di sviluppare: maggiore il valore di $\mu_{e^-(\text{Red/Ox}^+)}^\ominus$ e maggiore la tendenza del sistema Red/Ox⁺ a trasferire elettroni (ad essere presente nella forma Ox⁺). Così come la pressione protonica standard è in relazione con la forza di un acido, allo stesso modo, la pressione elettronica può essere considerata come un parametro per stabilire il potere riducente di una specie chimica Red. Essa è infatti in relazione con il valore del potenziale standard di riduzione E^0 :

$$\mu_{e^-(\text{Red/Ox}^+)}^\ominus = -\mathcal{F} E^0$$

$$E^0 = -\frac{\mu_{e^-(\text{Red/Ox}^+)}^\ominus}{\mathcal{F}}$$

dove $\mathcal{F} = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ corrisponde alla costante di Faraday. Quest’ultima relazione può essere ottenuta considerando, ad esempio, la cella elettrochimica diidrogeno/argento riportata in figura 4.41. La reazione globale è la seguente:

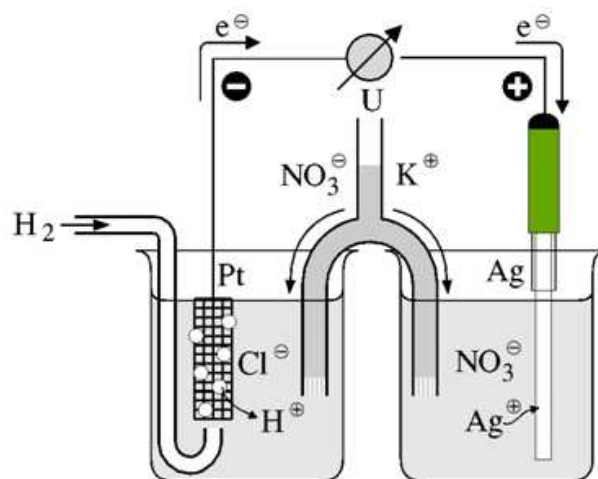
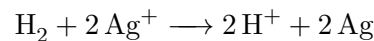
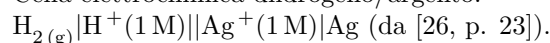


Figura 4.41: Cella elettrochimica diidrogeno/argento:



Come illustrato nella sezione 4.6.1, tra tensione elettrica U generata dalla cella elettrochimica e differenza di potenziale chimico $\Delta\mu_R$ esiste la seguente relazione:

$$-\Delta\mu_R = z \mathcal{F} U \quad (4.31)$$

Nel nostro caso, per la differenza di potenziale chimico della reazione abbiamo:

$$\Delta\mu_R = (2\mu_{\text{H}^+} + 2\mu_{\text{Ag}}) - (\mu_{\text{H}_2} + 2\mu_{\text{Ag}^+})$$

e per la tensione elettrica:

$$U = \varphi_{\oplus} - \varphi_{\ominus}$$

dove φ_{\oplus} corrisponde al potenziale elettrico dell'elettrodo positivo e φ_{\ominus} a quello dell'elettrodo negativo. Considerando inoltre il fatto che le specie chimiche coinvolte nella reazione si trovano tutte in condizioni normali, possiamo riformulare la relazione (4.31) nel seguente modo:

$$(\mu_{\text{H}_2}^0 - 2\mu_{\text{H}^+}^0) + (2\mu_{\text{Ag}^+}^0 - 2\mu_{\text{Ag}}^0) = 2\mathcal{F} (\varphi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 - \varphi_{\text{H}_2/\text{H}^+}^0)$$

Dove φ^0 sta a indicare il potenziale elettrico dell'elettrodo della semicella nel caso in cui le specie chimiche si trovano in condizioni normali. Se consideriamo inoltre che, per definizione, $\mu_{\text{H}_2}^0 = \mu_{\text{H}^+}^0 = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$ e che il potenziale elettrico dell'elettrodo standard a diidrogeno $\varphi_{\text{H}_2/\text{H}^+}^0$ viene fissato a 0 V, otteniamo:

$$\varphi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 = \frac{\mu_{\text{Ag}^+}^0 - \mu_{\text{Ag}}^0}{\mathcal{F}}$$

Infine, sostituendo $\varphi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0$ con E^0 e $\mu_{\text{Ag}^+}^0 - \mu_{\text{Ag}}^0$ con $\Delta\mu_{\text{Red}/\text{Ox}^+}^0$, otteniamo:

$$E^0 = \frac{\Delta\mu_{\text{Red}/\text{Ox}^+}^0}{\mathcal{F}} = -\frac{\mu_{\text{e}^-}^{\ominus}(\text{Red}/\text{Ox}^+)}{\mathcal{F}}$$

Nella tabella 4.11 sono riportati i valori di $\mu_{\text{e}^-}^{\ominus}(\text{Red}/\text{Ox}^+)$ e E^0 per alcune coppie coniugate riducente/ossidante. Come si vede i valori della pressione elettronica diminuiscono mentre quelli di E^0 aumentano con il diminuire del potere riducente.

Riducente	Ossidante	$\mu_{\text{e}^-}^{\ominus}(\text{Red}/\text{Ox}^+)$ (kJ mol ⁻¹)	E^0 (V)
K	K ⁺	+282	-2,92
Mg	Mg ²⁺	+229	-2,37
Zn	Zn ²⁺	+73	-0,76
H ₂	H ⁺	0	0
Cu	Cu ²⁺	-33	+0,34
Ag	Ag ⁺	-77	+0,80
F ⁻	F ₂	-277	+2,87

Tabella 4.11: Pressione elettronica normale $\mu_{\text{e}^-}^{\ominus}(\text{Red}/\text{Ox}^+)$ e rispettivi potenziali standard di riduzione E^0 per alcune coppie redox (valori riferiti a condizioni normali).

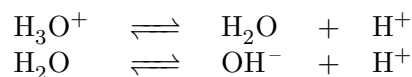
$$\mu_{\text{H}^+}^{\ominus}(\text{HA}/\text{A}^-) = -\mu_d \text{p}K_a$$

$$\mu_{\text{e}^-}^{\ominus}(\text{Red}/\text{Ox}^+) = -\mathcal{F} E^0$$

Riassumendo Nel caso delle reazioni acido/base e di quelle di ossidori-
duzione la pressione protonica standard $\mu_{\text{H}^+}^{\ominus}(\text{HA}/\text{A}^-)$ così come la pressione
elettronica standard $\mu_{\text{e}^-}^{\ominus}(\text{Red}/\text{Ox}^+)$ permettono di descrivere la forza di un si-
stema acido-base, rispettivamente redox, a cedere protoni, rispettivamente
elettroni. In particolare, maggiore il valore della pressione protonica (ri-
spettivamente della pressione elettronica) e maggiore sarà questa tendenza
(più forte sarà l'acido rispettivamente maggiore sarà il potere riducente).

4.7.2 Il ruolo del solvente

Di particolare interesse nella descrizione degli equilibri acido-base è il ruolo
svolto dall'acqua in veste di solvente. Essa può infatti fungere sia da base
che da acido:



Lo ione ossonio H_3O^+ rappresenta l'acido coniugato dell'acqua, mentre lo
ione idrossido OH^- rappresenta la base coniugata dell'acqua. Se considera-
mo la prima delle due precedenti relazioni, per una situazione di equilibrio
possiamo scrivere:

$$\mu_{\text{H}_3\text{O}^+} = \mu_{\text{H}_2\text{O}} + \mu_{\text{H}^+}$$

Utilizzando le abituali approssimazioni logaritmiche (vedi sezione 4.2.7 a
pagina 169) possiamo ottenere la seguente espressione per il potenziale
chimico del protone μ_{H^+} :

$$\mu_{\text{H}^+} = \underbrace{\mu_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0}_{-\Delta\mu_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}}^0} + \mu_d \log [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}$$

Poiché per definizione $\Delta\mu_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}}^0 = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$, otteniamo:

$$\mu_{\text{H}^+} = \mu_d \log [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}$$

$$\begin{array}{l} \mu_d = RT \ln 10 = \\ 5,7 \text{ kJ mol}^{-1} \\ R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ T = 298 \text{ K} \end{array}$$

Relazione tra pH e μ_{H^+}

Solitamente al posto dell'espressione μ_{H^+} , si utilizza l'espressione pH:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\frac{\mu_{\text{H}^+}}{\mu_d}$$

Il pH può quindi essere visto come un'espressione sostitutiva per il potenzia-
le chimico del protone μ_{H^+} . Differenze nei valori di pH stanno ad indicare
differenze di potenziale chimico e quindi spinte per reazioni chimiche che
coinvolgono protoni. Nella figura 4.42 è riportata la corrispondenza tra la
scala del pH e i valori di μ_{H^+} .

Diagrammi di potenziale Nella figura 4.43 è riportato il diagramma di
potenziale (vedi appendice 4.10.4) del protone H^+ in acqua. Si tratta di
una rappresentazione purtroppo del tutto assente nei manuali di chimica
di livello liceale che permette però di evidenziare alcuni importanti aspetti

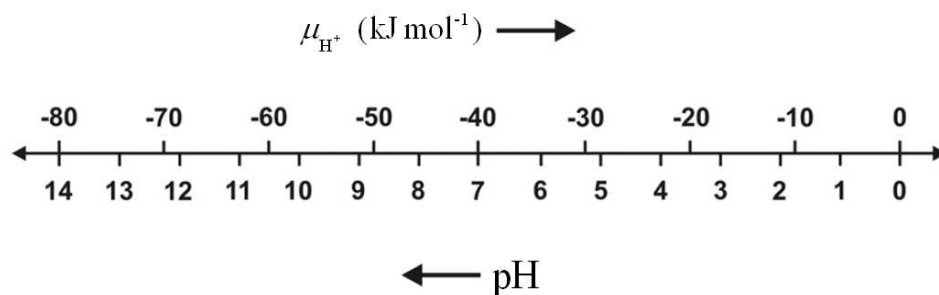


Figura 4.42: Corrispondenza tra la scala del pH e i valori di μ_{H^+} in condizioni normali di temperatura e pressione (immagine tratta da [40, cap. 7.3]).

dell'equilibrio acido-base. Il diagramma mette in relazione il potenziale chimico del protone μ_{H^+} (cioè il pH della soluzione) con la quantità chimica n_{H^+} presente in soluzione. Visivamente la situazione può essere paragonata al riempimento di un vaso con dell'acqua: la forma del vaso (la sua "riempibilità") determina di quanto varia il livello (potenziale) a seguito dell'aggiunta di un dato volume (quantità) di liquido. Il diagramma di potenziale permette quindi di prevedere come varia il potenziale chimico del protone μ_{H^+} (pH) di una soluzione acquosa a seguito dell'aggiunta di acidi o di basi.

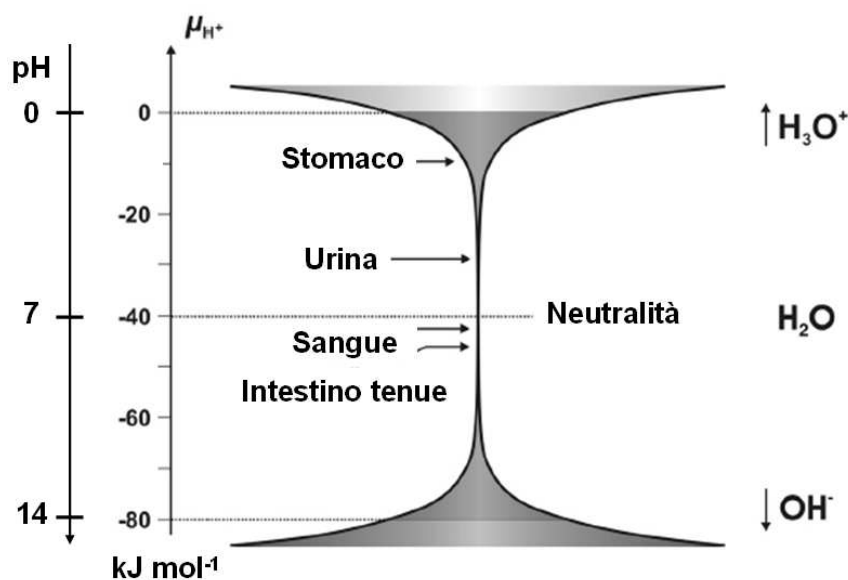
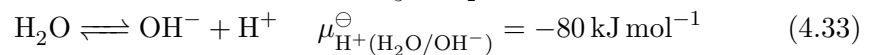
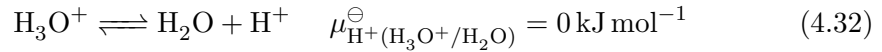


Figura 4.43: Diagramma di potenziale del protone H^+ in acqua. In condizioni normali $\mu_{H^+} = -40 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($\text{pH} = 7$). Soluzioni nelle quali $\mu_{H^+} > -40 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($\text{pH} < 7$) sono dette acide, mentre quelle per cui $\mu_{H^+} < -40 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($\text{pH} > 7$) sono dette basiche (immagine tratta da [40, cap. 7.6]).

L'effetto livellante Se consideriamo reazioni acido-base in ambiente acquoso, come accennato in precedenza, l'acqua può assumere sia il ruolo di acido che quello di base:



Conseguenza di questo fatto è che il potenziale chimico del protone, in una soluzione acquosa, può assumere valori compresi tra 0 e -80 kJ mol^{-1} (figura 4.43). Infatti, un potenziale protonico superiore a 0 kJ mol^{-1} non può essere mantenuto in una soluzione acquosa poiché, in tali condizioni, l'acqua reagisce completamente con H^+ per dare H_3O^+ (vedi relazione 4.32). D'altro canto, un potenziale protonico inferiore a -80 kJ mol^{-1} non può essere mantenuto in una soluzione acquosa poiché in tale situazione l'acqua ionizzerebbe completamente in H^+ e OH^- (vedi relazione 4.33).

Le soluzioni tampone Sempre dalla figura 4.43 possiamo vedere come l'acqua chimicamente pura abbia una bassissima capacità tampone: una piccola aggiunta di acido o di base ha come conseguenza una grande variazione del valore del μ_{H^+} che, in condizioni di neutralità, si situa a -40 kJ mol^{-1} ($\text{pH} = 7$). Per poter mantenere il valore di μ_{H^+} (pH) costante, un sistema tampone deve essere aggiunto all'acqua. Un esempio in tal senso è riportato nella figura 4.44. Visivamente la situazione ricorda quella di un sistema di vasi comunicanti entro i quali l'acqua si dispone al medesimo livello⁴². Il sistema fosfato, grazie alla copia $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ permette di mantenere il valore di μ_{H^+} attorno a -70 kJ mol^{-1} ($\text{pH} = 12,3$), grazie alla copia $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ attorno a -41 kJ mol^{-1} ($\text{pH} = 7,2$) e grazie alla copia $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ attorno a -12 kJ mol^{-1} ($\text{pH} = 2,1$). La massima capacità tampone si ha quando $\mu_{\text{H}^+} = \mu_{\text{H}^+(\text{HA}/\text{A}^-)}^\ominus$ (ossia $\text{pH} = \text{p}K_a$ della coppia acido-base).

Come illustrato nelle figure 4.45 e 4.46, i diagrammi di potenziale si prestano anche per la discussione delle curve di titolazione.

L'equazione di Henderson-Hasselbach Da ultimo, più che altro per esplicitare le corrispondenze con equazioni familiari nell'ambito dei sistemi acido/base, vediamo di derivare l'equazione di Henderson-Hasselbach. Come sempre si tratta semplicemente di esprimere la relazione di equilibrio utilizzando l'approssimazione di primo ordine per l'espressione dei

L'equazione
Henderson-Hasselbach:
 $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ di

⁴²Questa similitudine permette anche di evidenziare un altro aspetto rilevante: indipendentemente dal numero e dal tipo dei vasi comunicanti, all'equilibrio, il livello in ogni vaso sarà il medesimo, ossia indipendentemente dal tipo di acidi e di basi presenti in soluzione, il potenziale chimico dello ione H^+ (pH) della soluzione sarà uno solo.

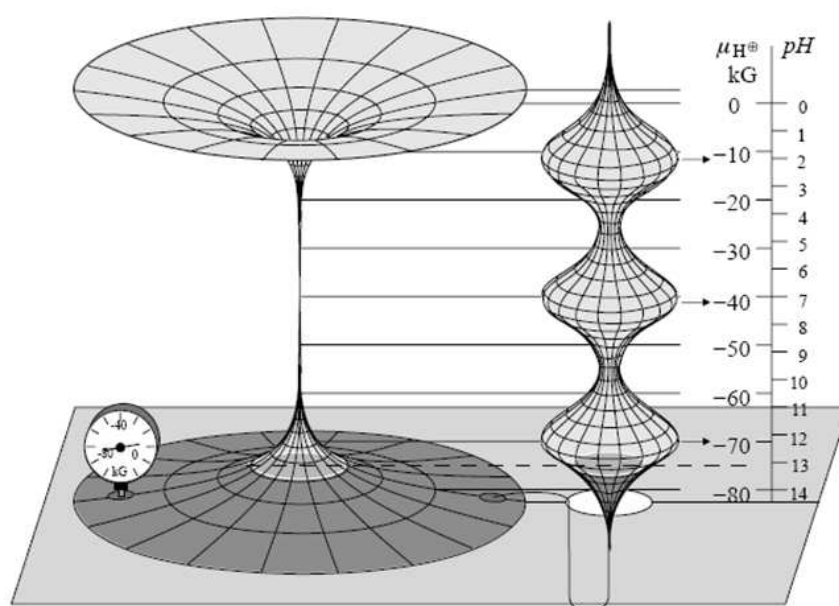


Figura 4.44: Rappresentazione grafica per i valori del potenziale chimico μ_{H^+} in acqua in presenza di una soluzione 1,0 M di Na_3PO_4 [26, p. 120]). Grazie alla presenza del sistema fosfato la soluzione risultante presenta tre zone tampone per valori di pH di 2,1, 7,2 e 12,3 ($kG \equiv kJ mol^{-1}$).

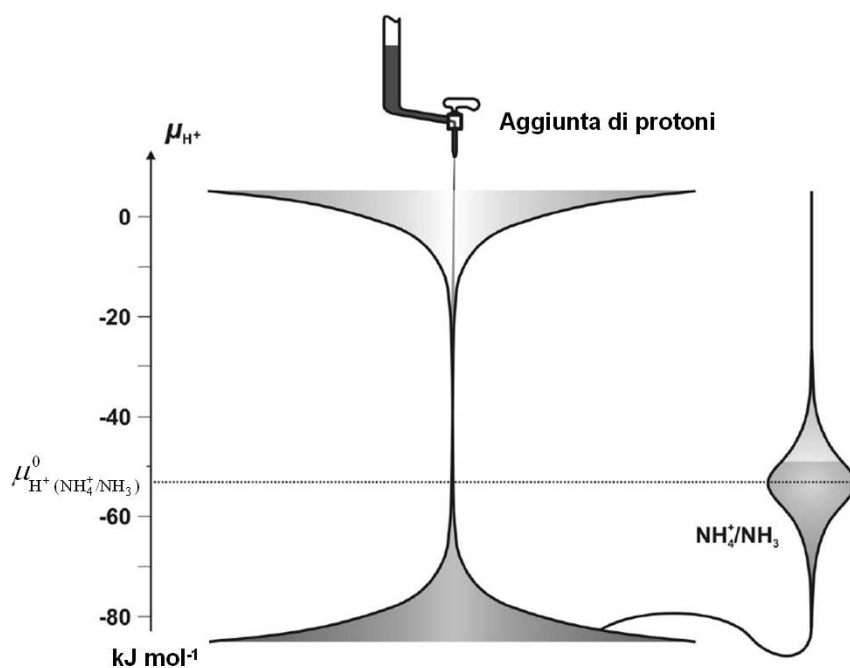


Figura 4.45: Rappresentazione grafica per i valori del potenziale chimico μ_{H^+} in acqua nel caso di una titolazione di una base debole (ammoniaca 0,1 M) con un acido forte (immagine tratta da [40, cap. 7.6]).

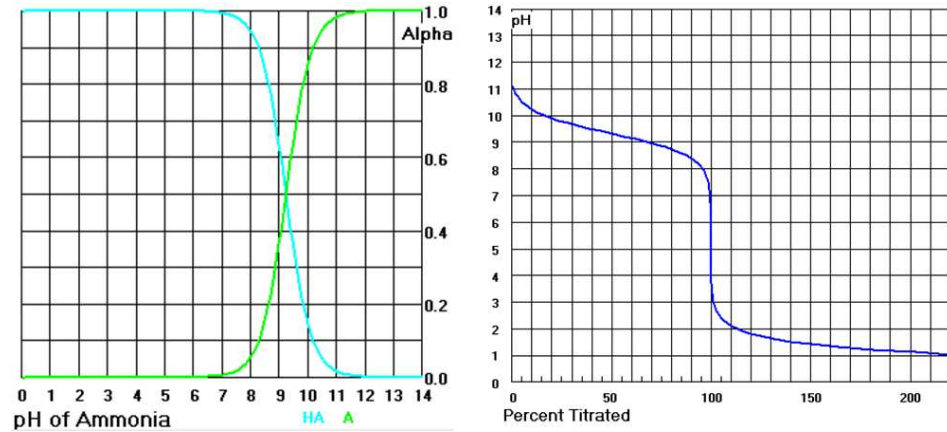


Figura 4.46: Alpha-plot (sinistra - HA sta per la specie chimica NH_4^+ e A^- per NH_3) e curva di titolazione per una soluzione di ammoniaca.

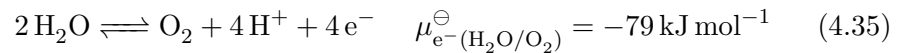
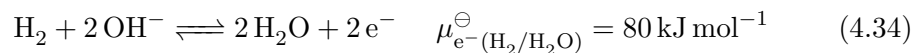
potenziali chimici:

$$\begin{aligned} \text{HA} &\rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}^+ \\ \mu_{\text{HA}} &= \mu_{\text{A}^-} + \mu_{\text{H}^+} \\ \mu_{\text{HA}}^0 + \mu_d \log [\text{HA}] &= \mu_{\text{A}^-}^0 + \mu_d \log [\text{A}^-] + \mu_{\text{H}^+} \\ \mu_{\text{H}^+} &= \Delta\mu_{\text{HA/A}^-}^0 + \mu_d \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \end{aligned}$$

dividendo ogni membro per $-\mu_d$ otteniamo infine:

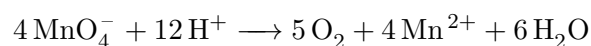
$$\underbrace{-\frac{\mu_{\text{H}^+}}{\mu_d}}_{\text{pH}} = -\underbrace{\frac{\Delta\mu_{\text{HA/A}^-}^0}{\mu_d}}_{\text{p}K_a} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

I sistemi Redox in soluzione acquosa Quanto esposto per i sistemi acido/base in soluzione acquosa può essere riproposto, mutatis mutandis, anche per i sistemi redox in soluzione acquosa. L'acqua può infatti fungere sia da riducente che da ossidante:

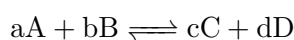


Conseguenza di questo fatto è che in una soluzione acquosa il potenziale chimico dell'elettrone può assumere valori compresi tra 80 e -79 kJ mol^{-1} . Infatti un potenziale elettronico superiore a 80 kJ mol^{-1} non può essere mantenuto in una soluzione acquosa poiché in tale situazione l'acqua è soggetta ad una spinta a trasformarsi in H_2 e OH^- (vedi relazione 4.34). D'altro canto un potenziale elettronico inferiore a -79 kJ mol^{-1} non può essere mantenuto in una soluzione acquosa poiché in tale situazione l'acqua è soggetta ad una spinta a trasformarsi in O_2 e H_3O^+ (vedi relazione 4.35). Questi valori vanno corretti se si tiene conto della sovratensione (vedi, ad

esempio, [65, p. 235]). Va anche aggiunto che, contrariamente alle reazioni acido/base, le reazioni di ossidoriduzione possono avere delle resistenze alla trasformazione assai significative: è così possibile mantenere una soluzione acquosa acida di permanganato di potassio per lunghi periodi di tempo, malgrado la seguente reazione di ossidoriduzione abbia una spinta \mathcal{A}_R^0 positiva ($\Delta\mu_R^0 < 0$):



L'equazione di Nernst Per terminare, più che altro per esplicitare le corrispondenze con equazioni familiari nell'ambito dei sistemi redox, vediamo di derivare l'equazione di Nernst. A tale scopo si può procedere in più modi. Se facciamo riferimento alla relazione 4.24 (pagina 211), pensando ad una generica reazione di ossidoriduzione:



possiamo scrivere, utilizzando l'approssimazione di primo ordine per la dipendenza dei potenziali chimici dalla concentrazione e assumendo condizioni normali di temperatura e pressione (tabella 4.7 a pagina 169):

$$\Delta\varphi = \frac{-\Delta\mu_R}{z\mathcal{F}}$$

$$\Delta\varphi = \frac{-\Delta\mu_R^0}{z\mathcal{F}} - \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

Sostituendo $\frac{-\Delta\mu_R^0}{z\mathcal{F}}$ con ΔE^0 e $\Delta\varphi$ con ΔE otteniamo finalmente:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

4.8 Modello particellare e modello di sostanza

Nelle trattazioni fino qui esposte non si è mai fatto riferimento al modello corpuscolare⁴³. Al suo posto si è privilegiato il modello di sostanza⁴⁴ con

⁴³Riguardo agli aspetti relativi alla natura corpuscolare della materia, è interessante notare quanto scrive G. Falk in un saggio dal titolo "Was ist eigentlich Atomistik?" [66, p. 15]: *Entgegen dem naiv-mechanistischen Glauben, wonach Atomistik bedeutet, daß die Welt aus lauter kleinen, ständig in Bewegung befindlichen Massenpunkten besteht, handelt es sich bei der wissenschaftlich gesicherten Atomistik darum, daß bestimmte physikalische Größen ihrer Natur nach ganzzahlig quantisiert sind und infolgedessen überall dort Quantenerscheinungen auftreten, wo diese Größen mit im Spiel sind. ... Die Naturkonstanten τ , e , \hbar und k stellen daher in irgendeinem näher zu erklärenden Sinn elementare Portionen oder elementare Quanten dar:*

τ	$= 1,66 \cdot 10^{-24}$	mol	= elementares Mengenquantum (Elementarmenge)
e	$= 1,60 \cdot 10^{-19}$	C	= elementares Ladungsquantum (Elementarladung)
\hbar	$= 1,05 \cdot 10^{-34}$	J s	= elementares Drehimpulsquantum (Wirkungsquantum)
k	$= 1,38 \cdot 10^{-23}$	J K ⁻¹	= elementares Entropiequantum.

⁴⁴Per una discussione critica circa l'utilizzo del modello corpuscolare, rispettivamente del modello di sostanza nella descrizione dei fenomeni naturali, si veda l'interessante articolo di F. Herrmann "La cosa e la misura" [67].



Modelli e realtà (da [68, p. 137])

le relative equazioni di bilancio. È importante sottolineare che un modello, di per sé, non è tanto “giusto” o “sbagliato” quanto piuttosto più o meno adeguato per descrivere un determinato fenomeno.

Il modello di sostanza ha il vantaggio di essere applicabile a tutte le grandezze estensive e quindi, se utilizzato conseguentemente, permette di cogliere numerose analogie strutturali e semantiche tra i vari ambiti disciplinari favorendo e promuovendo un approccio transdisciplinare.

4.9 Considerazioni didattiche

Nelle sezioni precedenti si è cercato di mostrare come sia possibile introdurre il concetto di potenziale chimico quale grandezza primaria in modo essenzialmente fenomenologico partendo da situazioni sperimentali semplici e senza dover ricorrere a particolari costruzioni matematiche, alla stessa stregua di quanto abitualmente avviene, ad esempio, con la temperatura⁴⁵. Alla luce di quanto esposto viene spontaneo chiedersi come mai il potenziale chimico non viene presentato nei corsi introduttivi delle scienze sperimentali. In merito può essere utile riportare alcune considerazioni tratte dal libretto di F. Herrmann e G. Job dal titolo “*Altlasten der Physik*” [71, p. 125]:

Una volta capita la natura benigna della grandezza μ , ci viene da chiederci come mai abbia finito per avere un destino così avverso da portarla del tutto fuori dagli interessi dei fisici. Ci sono parecchie ragioni. Già il creatore di questo concetto, J. W. Gibbs nel 1876 ha fatto l'errore di pubblicare i suoi pensieri in una rivista difficilmente reperibile e di usare un linguaggio incomprensibile per i chimici, il pubblico principale per questo argomento. La fisica atomica, molecolare, nucleare, la fisica dello stato solido allora non esistevano ancora, e i fisici non si sentirono chiamati in causa, un malinteso che l'aggettivo “chimico” nel nome della grandezza μ , ancora oggi non smette di promuovere. Inoltre Gibbs ha basato la definizione della quantità sulla termodinamica classica, teoria molto stimata dai fisici, ma che essi tendono ad evitare per le sue difficoltà concettuali. Per questo l'articolo di Gibbs divenne noto molto più tardi, cioè quando si erano già diffuse spiegazioni alternative.

Di fatto, nella didattica abituale, si è confrontati con una lacuna concettuale che si cerca di colmare con espedienti di vario genere, introducendo grandezze ausiliarie senza però mai riferirsi, in modo esplicito, al potenziale chimico. Queste costruzioni hanno spesso l'effetto di rendere la trattazione di difficile accesso per gli studenti e di ostacolarli, soprattutto, nel cogliere la struttura unitaria soggiacente alla descrizione dei fenomeni naturali. In tal senso è interessante notare come, nella letteratura didattica degli ultimi

⁴⁵Nei seguenti lavori si possono trovare degli esempi di proposte didattiche per l'introduzione del concetto di potenziale chimico quale grandezza primaria: [13, cap. 24, 25 e 26], [60, cap. 4], [11], [10], [69], [70] e [26].

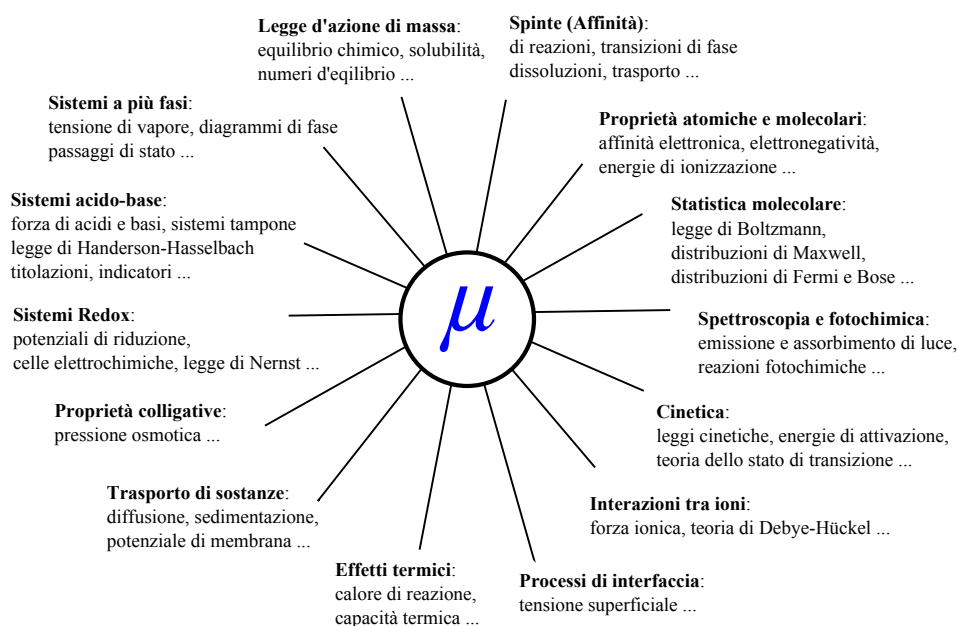


Figura 4.47: Ruolo chiave del potenziale chimico μ per rapporto a vari ambiti della Chimica (tratto da [69]).

anni, si possano trovare parecchie esternazioni di insoddisfazione circa l'efficacia degli attuali curricula sull'apprendimento scientifico degli studenti (si veda, ad esempio, [72] [73]). Un altro aspetto delicato in questo contesto è rappresentato dalla necessità di dotare gli studenti di adeguati strumenti per poter riconoscere, nei comuni manuali scolastici, quanto descritto utilizzando il concetto di potenziale chimico sia per quanto attiene agli aspetti concettuali, sia per quelli legati al formalismo e alla terminologia utilizzati. Questa dimensione, per quanto problematica possa apparire, alla luce delle personali esperienze di insegnamento, se gestita con la dovuta attenzione, non sembra porre particolari difficoltà agli studenti.

Da ultimo, ma non per questo per ultimo, è opportuno segnalare che il potenziale chimico può essere utilizzato anche in altri ambiti oltre a quelli presentati nel presente contributo (figura 4.47). Il lettore interessato potrà trovare spunti degni d'attenzione, ad esempio, negli articoli di G. Job sulla meccanica quantistica [74], [75] e [76] o nel contributo di F. Herrmann e P. Würfel [77] sulla descrizione del funzionamento di un diodo.

4.10 Appendici

4.10.1 Il calcolo della differenza di potenziale $\Delta\mu_R$

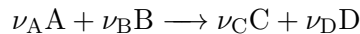
In questa appendice viene proposta una derivazione dell'espressione per il calcolo della differenza di potenziale chimico ($\Delta\mu_R$).

Nella forma fondamentale di Gibbs [78, p. 125] in generale compaiono tanti termini "materiali" quante sono le specie chimiche che intervengono

nei processi considerati:

$$dE = \dots + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \mu_3 dn_3 + \dots + \mu_N dn_N = \dots + \sum_k \mu_k dn_k \quad (4.36)$$

Nel caso di una reazione chimica, questa espressione può però essere riscritta sfruttando il fatto che in realtà non si hanno N variabili indipendenti, ma una sola. La stechiometria lega infatti tra loro tutte le variazioni delle quantità chimiche delle specie coinvolte (vedi sezione 4.2.1 a pagina 155). Per una qualsiasi reazione chimica del tipo:



si ha infatti che:

$$-\frac{dn_A}{\nu_A} = -\frac{dn_B}{\nu_B} = \frac{dn_C}{\nu_C} = \frac{dn_D}{\nu_D} \equiv dn_R$$

Dove il segno $-$ sta a indicare che le quantità chimiche dei reagenti r diminuiscono, mentre quelle dei prodotti p aumentano in corrispondenza. Possiamo così riscrivere l'equazione (4.36) nel seguente modo:

$$\begin{aligned} dE &= \dots + [(\nu_{p1}\mu_{p1} + \nu_{p2}\mu_{p2} + \dots) - (\nu_{r1}\mu_{r1} + \nu_{r2}\mu_{r2} + \dots)] dn_R \\ &= \dots + \underbrace{\left[\sum_k \nu_{pk}\mu_{pk} - \sum_j \nu_{rj}\mu_{rj} \right]}_{\Delta\mu_R} dn \end{aligned}$$

dove la prima somma corre sui prodotti p , mentre la seconda sui reagenti r .

Altre considerazioni al riguardo possono essere trovate in [79, pp. 302-304] e in [21, cap. 4].

4.10.2 Potenziale chimico e temperatura

In questa appendice viene proposta una spiegazione del fatto che il potenziale chimico diminuisce all'aumentare della temperatura [26, p. 57-59].

Consideriamo un riscaldamento reversibile (senza produzione di entropia) di una certa quantità di una data sostanza (fluido): ciò può essere realizzato facendo fluire la sostanza attraverso un "bagno termostatico" a pressione costante (e senza processi dissipativi). Nella figura 4.48 è riportato lo schema del dispositivo considerato, mentre nella figura 4.49 ne è riportato il corrispondente diagramma di flusso dell'energia. Il principio di conservazione dell'energia impone che i flussi dell'energia totale all'entrata e all'uscita abbiano il medesimo valore:

$$I_{E, \text{ tot in}} = I_{E, \text{ tot out}}$$

ossia, esprimendo esplicitamente i vari contributi:

$$\begin{aligned} I_{E, \text{ term in}} + I_{E, \text{ chim in}} + I_{E, \text{ term bagno}} &= I_{E, \text{ term out}} + I_{E, \text{ chim out}} \\ T_0 I_{S, \text{ fluido in}} + \mu_0 I_{n, \text{ in}} + T I_{S, \text{ bagno in}} &= T I_{S, \text{ fluido out}} + \mu I_{n, \text{ out}} \end{aligned}$$

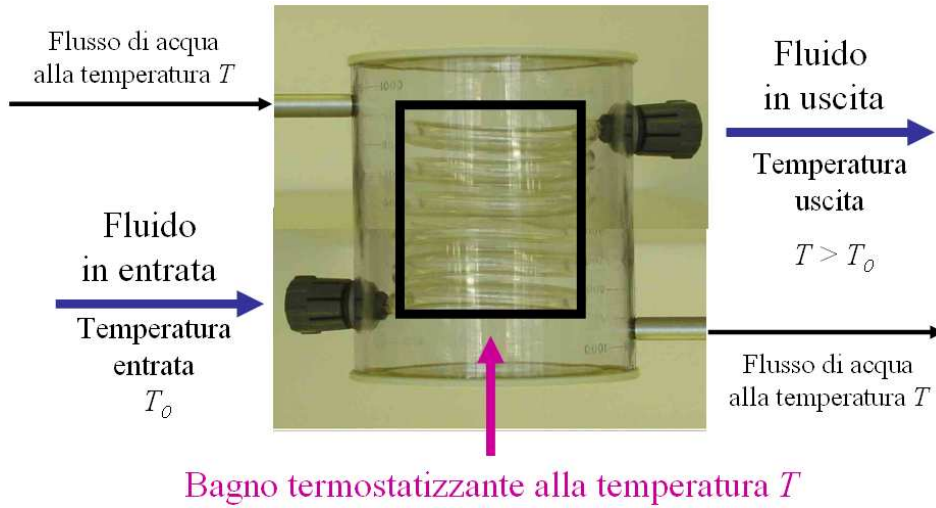


Figura 4.48: Dispositivo per indagare la dipendenza del potenziale chimico dalla temperatura.

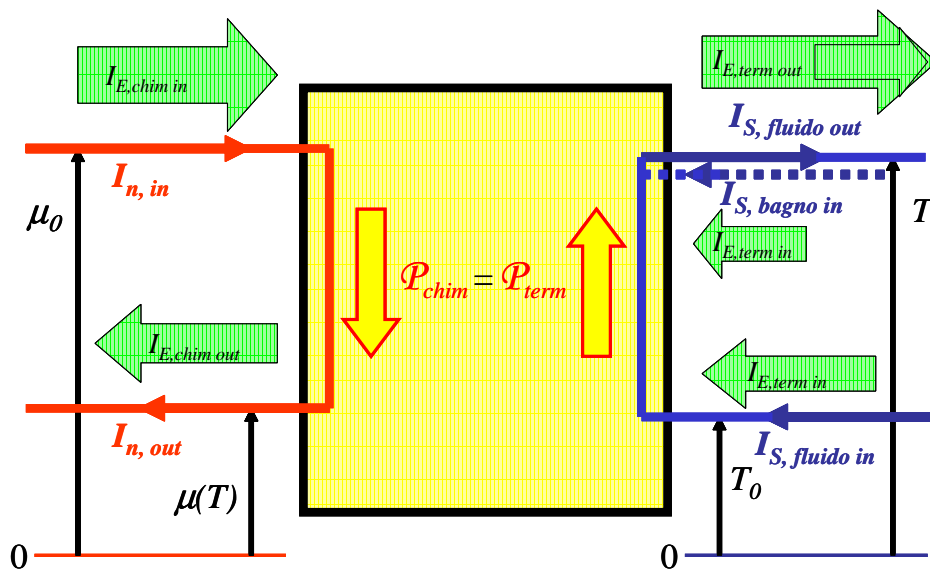


Figura 4.49: Diagramma di flusso dell'energia per il dispositivo della figura 4.48.

Ricordando che in queste condizioni di reversibilità abbiamo:

$$I_{S, \text{ fluido out}} = I_{S, \text{ fluido in}} + I_{S, \text{ bagno in}}$$

possiamo quindi scrivere:

$$\begin{aligned} T_0 I_{S, \text{ fluido in}} + \mu_0 I_{n, \text{ in}} + T I_{S, \text{ bagno in}} &= T (I_{S, \text{ fluido in}} + I_{S, \text{ bagno in}}) + \mu I_{n, \text{ out}} \\ T_0 I_{S, \text{ fluido in}} + \mu_0 I_{n, \text{ in}} &= T I_{S, \text{ fluido in}} + \mu I_{n, \text{ out}} \end{aligned}$$

Dividendo per I_n (nel nostro caso $I_{n, \text{ in}} = I_{n, \text{ out}}$) e ponendo $\hat{s}_0 = \frac{I_{S, \text{ conv in}}}{I_{n, \text{ in}}}$ l'entropia specifica molare (alla temperatura iniziale T_0), otteniamo:

$$\mu(T) = \mu_0 - \hat{s}_0 (T - T_0)$$

Interpretazione Globalmente la densità dell'energia trasportata dalla corrente di entropia è maggiore all'uscita che all'entrata; la parte prelevata dal bagno termostattante è già alla temperatura giusta: occorre quindi energia unicamente per portare l'entropia in entrata dalla temperatura iniziale T_0 alla temperatura finale T .

Questa energia viene resa disponibile dalla diminuzione del potenziale chimico:

$$\mu(T) = \mu_0 - \hat{s}_0 (T - T_0)$$

Infatti, volendo esprimere questo bilancio energetico "ridotto", si ha:

$$\begin{aligned} 0 &= (\mu - \mu_0) I_n + (T - T_0) I_{S, \text{ fluido in}} \\ \mu &= \mu_0 - \frac{I_{S, \text{ fluido in}}}{I_n} (T - T_0) = \mu_0 - \hat{s}_0 (T - T_0) \end{aligned}$$

dove appunto l'espressione $\frac{I_{S, \text{ fluido in}}}{I_n}$ rappresenta l'entropia specifica molare (alla temperatura iniziale T_0).

4.10.3 Dipendenze logaritmiche

Nella presente appendice si vuole proporre un semplice esperimento per illustrare la dipendenza logaritmica del potenziale chimico dalla concentrazione⁴⁶.

Come illustrato nella sezione 4.6.1 a pagina 209, una cella elettrochimica può essere utilizzata per la misurazione dei potenziali chimici⁴⁷. Consideriamo la cella a concentrazione raffigurata nella figura 4.50: nella semicella di sinistra abbiamo una soluzione 1,0 M di AgNO_3 , mentre in quella di destra, soluzioni a concentrazione di AgNO_3 inferiori. Ogni soluzione risulta 10 volte più diluita della precedente. Inoltre le semicelle sono provviste di elettrodi di argento. La tensione elettrica misurata tra i due elettrodi della

⁴⁶Relazioni di tipo logaritmico sono tutt'altro che rare in natura: si consideri ad esempio la capacità percettiva dei nostri organi di senso (vedi [80]).

⁴⁷L'esempio proposto di seguito è tratto da [26, cap. D2].

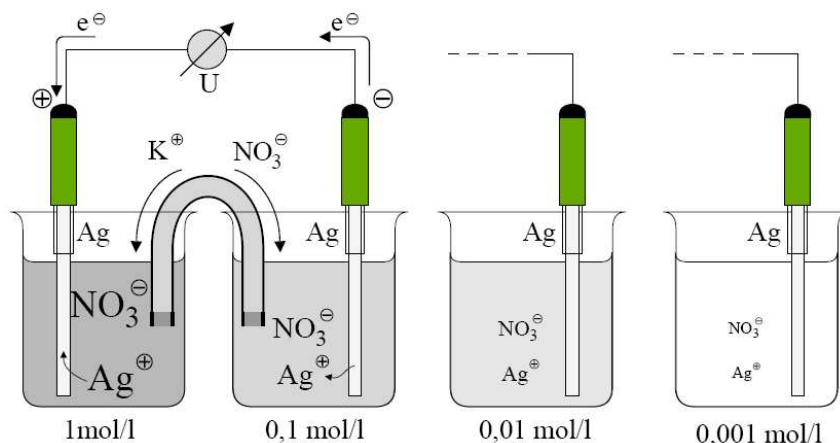


Figura 4.50: Dipendenza logaritmica del potenziale chimico dalla concentrazione (da [26, p. 50]).

cella elettrochimica è in relazione con il potenziale chimico dello ione Ag^+ :

$$\mu_{\text{Ag}^+}(c_1) - \mu_{\text{Ag}^+}(c_2) = z \mathcal{F} \Delta E$$

Nel nostro caso $z = 1$. Le misurazioni mostrano che la tensione elettrica misurata dipende unicamente dal *rappporto* tra le concentrazioni degli ioni Ag^+ nelle due semicelle. Inoltre quando il rapporto tra le concentrazioni è di 1 : 10, la tensione elettrica misurata risulta sempre⁴⁸ essere di 59 mV. Questo andamento è tipico per una relazione logaritmica tra tensione elettrica e concentrazione:

$$\Delta E = 59 \text{ mV} \log \frac{c_1}{c_2}$$

Se prendiamo per la concentrazione c_1 un valore qualsiasi c e per c_2 la concentrazione standard di 1,0 M, allora, considerando che $\mathcal{F} \cdot 59 \text{ mV} = 5,7 \text{ kJ mol}^{-1}$, otteniamo:

$$\mu_{\text{Ag}^+}(c) = \mu_{\text{Ag}^+}^0 + 5,7 \text{ kJ mol}^{-1} \log \frac{c_{\text{Ag}^+}}{c^0}$$

Per concludere segnaliamo che un'altra cella elettrochimica, la λ -sonda, può essere utilizzata per illustrare la dipendenza logaritmica del potenziale chimico di un gas (nella fattispecie del diossigeno) dalla pressione. Nella figura 4.51 è riportato l'andamento della tensione elettrica della sonda in funzione della pressione di diossigeno. Come visto, la tensione misurata è in relazione con il potenziale chimico e ben se ne può scorgere l'andamento tipicamente logaritmico. Una descrizione dettagliata dell'apparecchiatura impiegata così come della procedura da seguire per la misura può essere trovata in [81].

⁴⁸Questo per l'esattezza vale per soluzioni diluite con concentrazioni inferiori a circa 0,01 M.

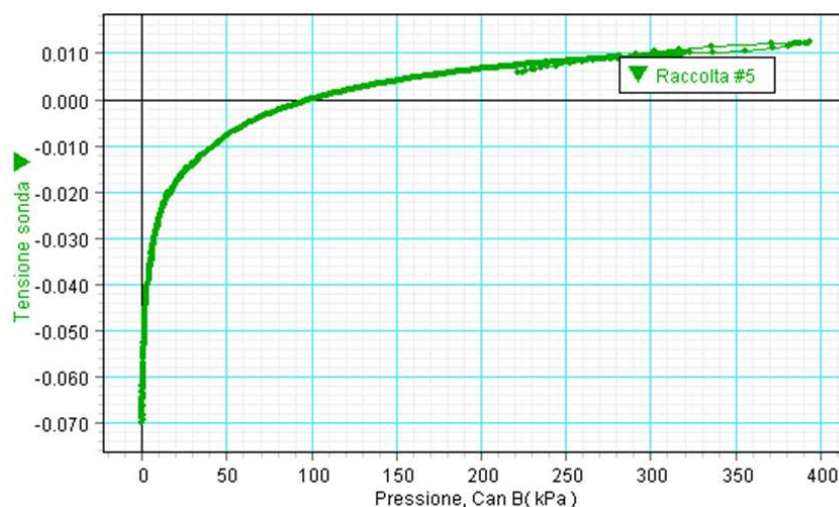


Figura 4.51: Relazione tra tensione elettrica (in Volt) e pressione di diossigeno per una λ -sonda.

4.10.4 Diagrammi di potenziale

I diagrammi di potenziale⁴⁹ permettono di visualizzare come il potenziale chimico μ_A di una specie chimica A varia a dipendenza della quantità chimica n_A presente in un dato volume di soluzione. A tale scopo si definisce la capacità chimica B_A di una soluzione per un soluto A nel seguente modo:

$$B_A = \frac{dn_A}{d\mu_A} \quad (4.37)$$

Un esempio noto per la grandezza B è la capacità tampone (o potere tampone)⁵⁰ B_{H^+} di una soluzione acquosa. Questa è una misura del potere, da parte di una soluzione tampone, di opporsi a una variazione di pH a seguito dell'aggiunta di una certa quantità di acido o base.

Se, per un dato volume di soluzione V , rappresentiamo graficamente la capacità chimica B_A della specie chimica A in funzione del potenziale chimico μ_A , la superficie sotto la curva $B_A(\mu_A)$ da $-\infty$ fino al valore del potenziale chimico μ_A corrisponde alla quantità chimica n_A presente in soluzione (figura (4.37) a). Questa rappresentazione può essere resa più chiara ed espressiva ricorrendo a due trasformazioni successive. In un primo passo (figura (4.37) b) si scambiano gli assi: così facendo, la curva della capacità chimica $B_A(\mu_A)$ può essere pensata come la sezione di un recipiente con simmetria circolare riempito fino al livello μ_A con la quantità chimica n_A . La trasformazione successiva è un po' più complicata: B_A viene sostituito con $\sqrt{B_A}/\pi$. In tal modo la curva risultante può essere considerata come il contorno di un calice con simmetria circolare ottenuto per rotazione attorno all'asse verticale (figura (4.37) c). Anche in questo caso la quantità chimica n_A corrisponde al volume del calice "riempito" fino al livello μ_A .

⁴⁹Per una descrizione più dettagliata si veda [40, cap. 6.7 e 7.6]

⁵⁰Si veda, ad esempio, [19, p. 425]

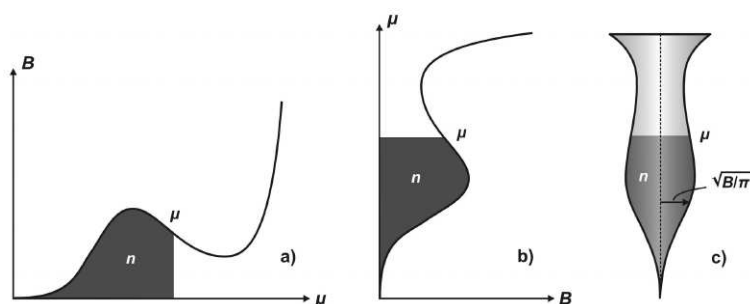


Figura 4.52: Rappresentazione della capacità chimica B in funzione del potenziale chimico μ **a**), scambio degli assi **b**) e solido di rotazione di medesimo contenuto **c**). L'aumento del volume V della soluzione comporterebbe un allargamento del solido di rotazione (aumento di $\sqrt{B_A/\pi}$) senza però influenzare l'andamento del profilo (tratto da [40, cap. 6.7]).

Si tratta cioè della seguente uguaglianza:

$$n_A = \int_{-\infty}^{\mu_A} B_A(\mu) d\mu = \pi \int_{-\infty}^{\mu_A} \left(\sqrt{B_A(\mu)/\pi} \right)^2 d\mu \quad (4.38)$$

Grazie a questo espediente matematico, il valore raggiunto dal potenziale chimico μ_A a seguito dell'aggiunta ad una soluzione di una data quantità chimica n_A può essere paragonato, visivamente, al livello raggiunto in un vaso di una data forma a seguito dell'aggiunta di un certo volume di liquido: la “forma del vaso” ci dà quindi un'immagine immediata circa la capacità chimica del sistema. Nella figura 4.53 sono riportate le forme di alcuni “vasi” incontrati tipicamente in ambito chimico⁵¹.

Nel caso di un soluto (come, ad esempio, il glucosio in soluzione acquosa - figura 4.53 sopra) il diagramma di potenziale permette di cogliere immediatamente almeno due aspetti rilevanti. Da un lato si può vedere come all'inizio l'aggiunta di una piccola quantità di soluto sia causa di una grande variazione di potenziale chimico, mentre successivamente, quando “il vaso è quasi pieno”, ci vuole una quantità di soluto di gran lunga maggiore per ottenere una medesima variazione di livello. Dall'altro risulta evidente l'esistenza di un limite superiore: la quantità chimica di soluto che posso sciogliere in un dato volume di solvente non può oltrepassare un valore limite. Quando il potenziale chimico del soluto in soluzione supera quello del soluto allo stato solido, si ha formazione di precipitato (la quantità chimica “tracima” dal vaso).

Anche il diagramma di potenziale per la specie chimica H^+ in soluzioni acquose è molto rivelatore (figura 4.53 sotto). L'acqua chimicamente pura ha una bassissima capacità per lo ione H^+ (figura 4.53 sotto a sinistra - vaso estremamente sottile). Se si vuole mantenere il potenziale chimico entro certi valori (cioè se si vuole tamponare la soluzione) è necessario mettere

⁵¹La forma particolare e caratteristica di questi calici è dovuta essenzialmente alla dipendenza logaritmica del potenziale chimico dalla concentrazione: $\mu_A = \mu_A^0 + \mu_d \log [A]$ (vedi sezione 4.2.7 a pagina 169).

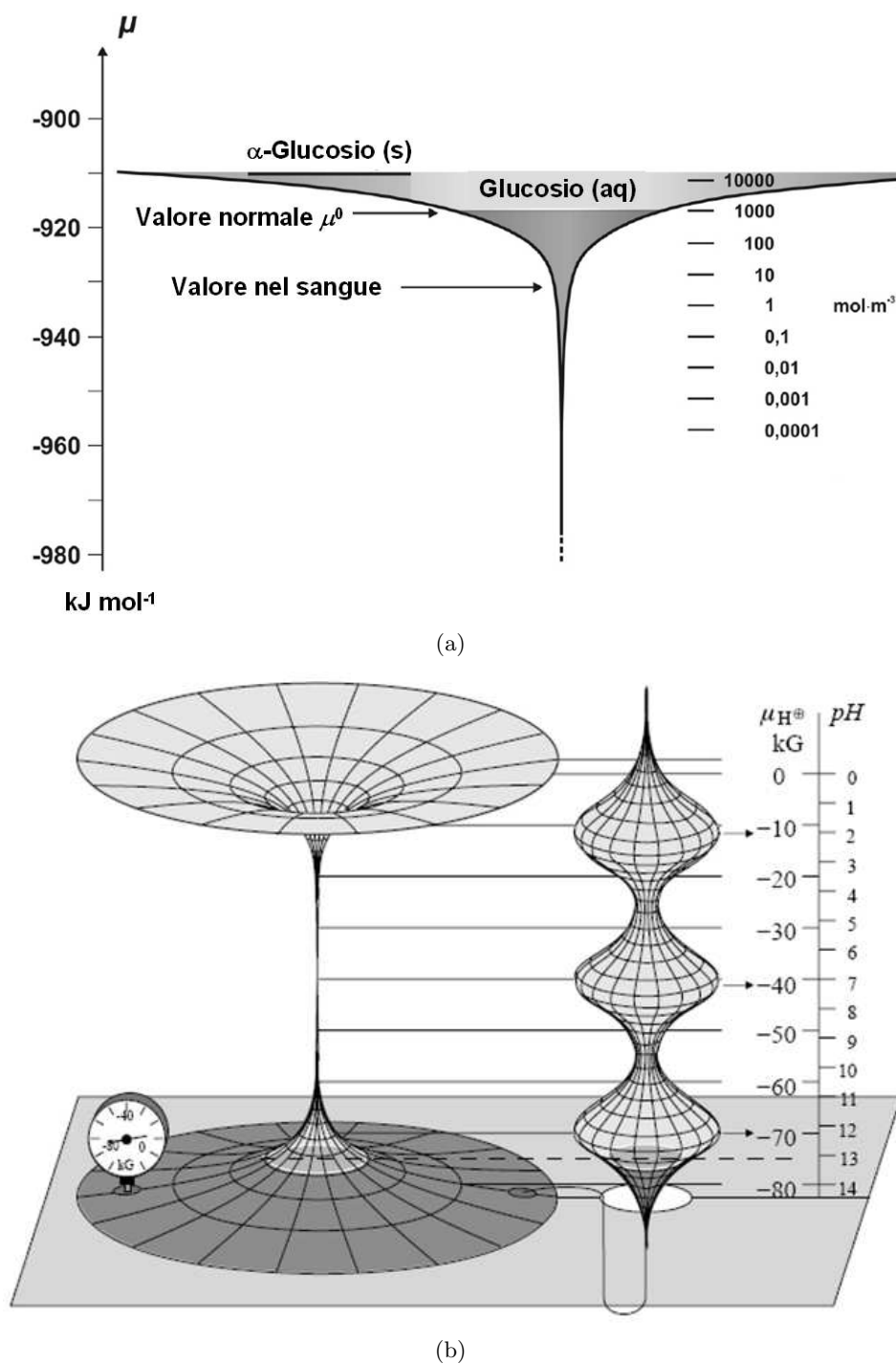


Figura 4.53: Diagrammi di potenziale per il glucosio in soluzione acquosa (a) e per lo ione H^+ in una soluzione acquosa di fosfato di sodio (b) - disegni tratti da [40, cap. 6.7] e [26, p. 120]; $\text{kG} \equiv \text{kJ mol}^{-1}$.

in collegamento questo vaso (tramite un sistema di vasi comunicanti) con altri che mostrino rigonfiamenti in corrispondenza dei livelli desiderati (nel disegno è riportato il vaso corrispondente al sistema fosfato: esso permette di tamponare una soluzione acquosa a dei valori di pH di 2,1, 7,2 e 12,3).

Bibliografia

- [1] P. Lubini, M. D'Anna, U. Kocher, S. Sciarini, G. Laffranchi, and M. Villa. Chemieunterricht mit chemischen Potential. In *Jahrestagung der Gesellschaft für Didaktik der Chemie und der Physik*, Bern, 18-21 Settembre 2006.
- [2] M. D'Anna, U. Kocher, P. Lubini, and S. Sciarini. Il potenziale chimico: potenzialità didattiche di una grandezza poco conosciuta ma di grande utilità. *La Chimica nella Scuola*, XXVIII(1):12–19, 2006.
- [3] Gruppo di docenti liceali per il coordinamento degli insegnamenti di biologia chimica e fisica. L'energia nel corso di base delle scienze sperimentali del liceo: riflessioni e proposte. *Canton Ticino – UIMS/DECS*, 2003. I documenti possono essere reperiti ai seguenti indirizzi web: <http://www.gesn.ch/a/organizzatori-cognitivi-IV-03.pdf> e <http://www.gesn.ch/a/energia-IV-03.pdf> (aprile 2010).
- [4] Deutscher Verein zur Förderung des mathematischen und naturwissenschaftlichen Unterrichts e. V. Naturwissenschaften besser verstehen, Lernhindernisse vermeiden – Anregung zum gemeinsamen Nutzen von Begriffen und Sprechweisen in Biologie, Chemie und Physik (Sekundarbereich I). *Der mathematische und naturwissenschaftliche Unterricht*, Aprile 2004. Insetto speciale.
- [5] G. Bachelard. *Le pluralisme cohérent de la Chimie moderne*. Vrin, Paris, 2003.
- [6] W.B. Jensen. Logic, history, and the chemistry textbook – I. Does chemistry have a logical structure? *J. Chem. Educ.*, 75:679–687, 1998.
- [7] J.E. Brady and J.R. Holum. *Chimica*. Zanichelli, Bologna, 1996.
- [8] F. Rouquerol and M. Laffitte. Le moteur des reactions chimiques. *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 704:559–565, 1988.
- [9] T.H. Bindel. Teaching entropy analysis in the first-year high school course and beyond. *J. Chem. Educ.*, 81:1585–1594, 2004.
- [10] G. Job. *Chemische Reaktionen physikalisch beschrieben*, pages 14–31. In [82], 1981.
- [11] G. Job. *Das chemische Potential im Physik- und Chemie-Elementarunterricht*, pages 67–78. In [83], 1978.
- [12] S. J. Gill. The chemical potential. *J. Chem. Educ.*, 39:506–510, 1962.

- [13] F. Herrmann. *Der Karlsruher Physikkurs – Sek. I - Teil 3 - Reaktionen Wellen Atomen*. Aulis, Köln, 1995. Una traduzione in italiano è reperibile sul sito <http://www.physikdidaktik.uni-karlsruhe.de/> (maggio 2005).
- [14] F. Herrmann. *Der Karlsruher Physikkurs – Sek. II - Teil 2 - Thermodynamik*. Aulis, Köln, 2000.
- [15] H.U. Fuchs. *The Dynamics of Heat: A Unified Approach to Thermodynamics and Heat Transfer*. Springer, New York, 2nd edition, 2010.
- [16] P.W. Atkins and J. De Paula. *Chimica Fisica*. Zanichelli, Bologna, 2004.
- [17] K. Denbigh. *The principles of chemical equilibrium*. Cambridge University Press, Cambridge, 2nd edition, 1966.
- [18] D.A. McQuarrie and J.D. Simon. *Chimica fisica – Un approccio molecolare*. Zanichelli, Bologna, 2002.
- [19] R. Chang. *Physical Chemistry for the Chemical and the Biological Sciences*. University Science Books, Sausalito, 2000.
- [20] G. Job. *Neudarstellung der Wärmelehre – Die Entropie als Wärme*. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main, 1972. Il testo può essere ottenuto in formato elettronico al seguente indirizzo web: http://job-stiftung.de/pdf/buch/neudarstellung_der_waermelehre.pdf (luglio 2009).
- [21] I. Prigogine and D. Kondepudi. *Termodinamica – Dai motori termici alle strutture dissipative*. Bollati Boringhieri, Torino, 2002.
- [22] E. Wiberg. *Die chemische Affinität – Eine erste Einführung in die Lehre von der Triebkraft chemischer Reaktionen*. De Gruyter, Berlin, 2nd edition, 1972.
- [23] F. Turco and L. Cerruti. Osservazioni sulla quantità di sostanza e sulla mole – concetti metrici e significato metrologico della quantità di sostanza. *La Chimica nella Scuola*, XXIV - 4:111–120, 2002.
- [24] F. Turco and L. Cerruti. Osservazioni sulla quantità di sostanza e sulla mole II – breve storia di una grandezza fondamentale. *La Chimica nella Scuola*, XXIV - 5:147–157, 2002.
- [25] L. Cerruti. Osservazioni sulla quantità di sostanza e sulla mole III – semantica delle lingue naturali. *La Chimica nella Scuola*, XXV - 1:3–10, 2003.
- [26] N. Hauf. Corso di chimica liceale. Manoscritto in pubblicazione – postumo, 1998.

- [27] Eduard-Job-Stiftung für Thermo- und Stoffdynamik. World Wide Web, <http://job-stiftung.de>. (luglio 2007).
- [28] H.U. Fuchs. *The Dynamics of Heat*. Springer, New York, 1996.
- [29] S. Tagliabue. *D.I. Mendeleev – Il sistema periodico degli elementi*. Teknos, Roma, 1994.
- [30] A. Madlung. The chemistry behind the air bag: High tech in first-year chemistry. *J. Chem. Educ.*, 73:347–348, 1996.
- [31] G. Bertini, P. Danise, and E. Franchini. *Scienze per temi e moduli*. Mursia, Milano, 2000.
- [32] G. Bachelard. *La formazione dello spirito scientifico – Contributo ad una psicoanalisi della conoscenza oggettiva*. Cortina, Milano, 1995.
- [33] G. Job. Chemische Dynamik I – der Antrieb einer Reaktion als Grundgrösse. *Chimica Didactica*, 8:229–248, 1982.
- [34] G. Job. *Die Werte des chemischen Potentials*, pages 95–110. In [82], 1981.
- [35] G. Job. Antrieb chemischer Reaktionen – Messung, Berechnung, Anwendung. *Der mathematische und naturwissenschaftliche Unterricht*, 57(4):223–230, 2004.
- [36] F. Herrmann. Altlasten der Physik (74): Einheit, Gleichheit, Vielfachheit. *Praxis der Naturwissenschaften - Physik*, 53(4):46–47, 2004.
- [37] G. Job. Umgang mit chemischen Potenzialen. *Praxis der Naturwissenschaften - Physik*, 54(3):32–42, 2005.
- [38] P.W. Atkins. *Physical Chemistry*. Oxford University Press, Oxford, 6th edition, 2000.
- [39] G. Job and F. Herrmann. Chemical potential – a quantity in search of recognition. *Eur. J. Phys.*, 27:353–371, 2006.
- [40] G. Job and R. Ruffeler. *Physikalische Chemie – Eine Einführung nach neuem Konzept mit zahlreichen Experimenten*. Vieweg + Teubner, Stuttgart, 2010. Parte del testo può essere ottenuto in formato elettronico al seguente indirizzo web: <http://job-stiftung.de/index.php?id=3,10,0,0,1,0> (agosto 2009).
- [41] F. Herrmann. *Physik III – Thermodynamik - Skripten zur Experimentalphysik*. Universitätsdruckerei Karlsruhe, Karlsruhe, 2003. Il testo può essere ottenuto in formato elettronico al seguente indirizzo web: <http://www.physikdidaktik.uni-karlsruhe.de/skripten/thermod.pdf> (agosto 2009).

- [42] G. Job. Experimentalvolesung Physikalische Chemie (Sommersemester 2001 unfertige Fassung). Universität Hamburg, 2001.
- [43] G. Job. *Reaktionen in der Biologie*, pages 84–94. In [82], 1981.
- [44] N. M. Holbrook and M. A. Zwieniecki. Il trasporto dell’acqua fino alla cima degli alberi. *La Fisica nella scuola*, XLII(3):113–116, 2009.
- [45] D. Plappert. Physikalische Untersuchung zum Wassertransport in Pflanzen. Staatsexamensarbeit, Institut für Didaktik der Physik der Universität Karlsruhe, 1975.
- [46] K. C. Timberlake and W. Timberlake. *Corso di Chimica*. Linx, Bologna, 2009.
- [47] J.E. Brady and F. Senese. *Chimica – La materia e le sue trasformazioni*. Zanichelli, Bologna, 2008.
- [48] M. J. O’Neil and P. E. Heckelman. *The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. Merck & Co., Inc., Whitehouse Station, NJ, USA, 14th edition, 2006.
- [49] H. Elias, S. Lorenz, and G. Winnen. Das Experiment: 100 Jahre nernstscher Verteilungssatz. *Chemie in unserer Zeit*, 26(2):70–75, 1992.
- [50] D.R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics (CD-ROM Version 2007)*. Taylor and Francis, Boca Raton, Florida, 87th edition, 2007.
- [51] D. Cheung. The adverse effects of Le Châtelier’s principle on teacher understanding of chemical equilibrium. *J. Chem. Educ.*, 86(4):514–518, 2009.
- [52] K. C. de Berg. Cosa accade quando un sale o uno zucchero si sciolgono in acqua – Una storia pedagogica. World Wide Web, <http://www.csi.unian.it/educa/pedagogia/kdbit.html>. (settembre 2009).
- [53] H. A. Klein. *The science of measurement – A historical survey*. Dover, New York, 1974.
- [54] A. Hapkiewicz. Authentic research within the grasp of high school students. *J. Chem. Educ.*, 76(9):1212–1215, 1999.
- [55] N. Nicolini and A. Pentella. L’osmosi e le membrane di precipitato. *Didattica delle Scienze*, 153:–, 1991.
- [56] W. Müller, N. van Bien, K. Gerstandt, and K.-V. Peinemann. Osmosekraftwerk, ein etwas anderes Wasserkraftwerk. *Praxis der Naturwissenschaften - Physik*, 56(4):25–30, 2007.
- [57] C. Voigt, S. Höller, and U. Küter. *Brennstoffzellen im Unterricht – Grundlagen, Experimente, Arbeitsblätter*. H₂DROGEIT, Lübeck, 2007.

- [58] G. Ossimitz. Stock-flow-thinking and reading stock-flow-related graphs: An empirical investigation in dynamic thinking abilities. In *System Dynamics Conference*, Palermo, 2002. Il documento può essere reperito al seguente indirizzo web: http://www.systemdynamics.org/conferences/2001/papers/Ossimitz_1.pdf (agosto 2009).
- [59] P.W. Atkins and J. De Paula. *Chimica Fisica Biologica*. Zanichelli, Bologna, 2008.
- [60] F. Herrmann. *Thermodynamik – Ein Lehrbuch für die Sekundarstufe 2*. Aulis, Köln, 1999.
- [61] D.L. Nelson and M.M. Cox. *Lehninger principles of biochemistry*. Worth, New York, 5th edition, 2008.
- [62] F. Herrmann. Equilibria in the troposphere. In Forum Editrice Universitaria Udinese srl, editor, *Physics Teaching and Learning*, GI-REP Book of Selected Papers, Udine, 2005. Il documento può essere reperito al seguente indirizzo web: <http://www.physikdidaktik.uni-karlsruhe.de/publication/equilibria.pdf> (agosto 2009).
- [63] H.-D. Barke. *Chemiedidaktik – Diagnose und Korrektur von Schülervorstellungen*. Springer, Heidelberg, 2006.
- [64] G. Job. Chemische Thermodynamik – Stiefkind der Chemiedidaktik. *Chimica Didactica*, 4:143–171, 1978.
- [65] C.E. Mortimer. *Chemie – Das Basiswissen der Chemie in Schwerpunkte*. Thieme, Stuttgart, 1983.
- [66] G. Falk. *Was ist eigentlich Atomistik? – oder: Die physikalische Grösse “Menge”*, pages 9–29. In [83], 1978. Il testo può essere ottenuto in formato elettronico al seguente indirizzo web: http://www.physikdidaktik.uni-karlsruhe.de/publication/konzepte/2_falk.pdf (agosto 2009).
- [67] F. Herrmann. La cosa e la misura. *La Fisica nella scuola*, XLII(2):80, 2009.
- [68] C. M. Wynn and A. W. Wiggins. *Le cinque più grandi idee della scienza*. Zelig, Milano, 1998.
- [69] G. Job. Thermodynamik im Unterricht: Chemisches Potential von Anfang an. In Accademia Peloritana dei Pericolanti, editor, *Proc. Taormina Conference on Thermodynamics*, Messina, 1991. Il documento può essere reperito al seguente indirizzo web: http://www.job-stiftung.de/pdf/artikel/Taormina_060329.pdf (marzo 2010).
- [70] AA. VV. Knotenpunkte der Naturwissenschaften – Strukturen und Analogien – Antrieb chemischer Reaktionen. Landesinstitut für Schulentwicklung - Stuttgart, 2006.

- [71] F. Herrmann and G. Job. *Atlanten der Physik*. Aulis, Köln, 2002. Una versione in lingua italiana del testo può essere ottenuta in formato elettronico al seguente indirizzo web: http://www.physikdidaktik.uni-karlsruhe.de/publication/concezioni_inadatte.pdf (febbraio 2010).
- [72] J. Osborne and J. Dillon. Réflexions critiques sur l'enseignement des sciences en europe. *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 103:957–963, 2009.
- [73] A.H. Johnstone. You can't get there from here. *J. Chem. Educ.*, 87:22–29, 2010.
- [74] G. Job. Quantenstatistische Aufgaben elementar gelöst (I). World Wide Web, http://job-stiftung.de/pdf/skripte/Quantenst1_061113.pdf (agosto 2009). Vortrag im Rahmen des “Physikalisch-chemischen Seminars” im Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg am 14.05.1991.
- [75] G. Job. Quantenstatistische Aufgaben elementar gelöst (II). World Wide Web, http://job-stiftung.de/pdf/skripte/Quantenst2_061101.pdf (agosto 2009). In Anlehnung an einen Vortrag im “Seminar Oberflächenchemie” im Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg am 21.05.1991.
- [76] G. Job. Quantenstatistische Aufgaben elementar gelöst (III). World Wide Web, http://job-stiftung.de/pdf/skripte/Quantenst3_061101.pdf (agosto 2009).
- [77] F. Herrmann and P. Würfel. The semiconductor diode as a rectifier, a light source, and a solar cell: A simple explanation. *American Journal of Physics*, 74(7):591–594, 2006.
- [78] G. Falk and W. Ruppel. *Energie und Entropie – Eine Einführung in die Thermodynamik*. Springer, Berlin, 1976.
- [79] G. Falk. *Physik – Zahl und Realität*. Birkhäuser, Berlin, 1990.
- [80] J. Plappert. “Unsere Sinne logarithmieren” zur Mathematik der Sinneswahrnehmung. World Wide Web, <http://www.plappert-freiburg.de/physik/Math-Kolloquiumn.PDF> (agosto 2009). Staatliches Seminar für Schulpädagogik (Gymnasien) Freiburg.
- [81] A. Stauss. Bedienungsanleitung zum Schulversuch – Direkte Messung des chemischen Potentials. Technical report, Universität Karlsruhe - Fakultät für Physik - Institut für theoretische Festkörperphysik - Abteilung Didaktik der Physik, 2000. Descrive l'utilizzo di una λ -sonda per la misura del potenziale chimico.
- [82] G. Falk and F. Herrmann. *Konzepte eines zeitgemässen Physikunterrichts – Heft 4 - Reaktionen in Physik, Chemie und Biologie*. Schroedel, Hannover, 1981.

-
- [83] G. Falk and F. Herrmann. *Konzepte eines zeitgemässen Physikunterrichts – Heft 2 - Thermodynamik - nicht Wärmelehre, sondern Grundlage der Physik - Teil 2: Das Grössenpaar Menge und chemisches Potential*. Schroedel, Hannover, 1978.