

C_nS

La Chimica nella Scuola

n. 3 anno 2023

**Termodinamica:
aspetti storici,
problemi didattici
e risvolti innovativi**



Società Chimica Italiana

DIRETTORE ONORARIO

Gianluca Farinola

COMITATO EDITORIALE

Direttore: Margherita Venturi

Vice-direttori: Eleonora Aquilini, Giovanni Villani

COMITATO DI REDAZIONE

Eleonora Aquilini, Luigi Campanella, Giorgio Cevasco,
Marco Ciardi, Valentina Domenici, Maria Funicello,
Silvano Fuso, Elena Ghibaudi, Elena Lenci, Anna Maria Madaio,
Raffaele Riccio, Antonella Rossi, Antonio Testoni,
Francesca Turco, Mariano Venanzi, Margherita Venturi,
Giovanni Villani, Roberto Zingales

COMITATO SCIENTIFICO

Presidente: Luigi Campanella

Vincenzo Balzani, Agostino Casapullo, Carlo Fiorentini



ISSN: 0392-8942

REGISTRAZIONE: 03/05/1996 n. 219 presso il Tribunale di Roma.

PERIODICITÀ: Bimestrale

Indice

Editoriale

Termodinamica: odi et amo	1
Margherita Venturi	

Contributi

La Termodinamica dagli albori fino alle soglie del XX secolo	3
Renato Lombardo	
Perché la Termodinamica è così difficile?	50
Mariano Venanzi	
La Termodinamica dei sistemi aperti	60
Giovanni Villani	
Una panoramica sulle reazioni chimiche oscillanti	79
Rinaldo Cervellati	

Termodinamica: odi et amo

Margherita Venturi

Mi sono iscritta nel lontano 1966 alla laurea in Chimica Pura, allora quinquennale, che afferiva al Dipartimento di Chimica “Giacomo Ciamician” dell’Università di Bologna. Alla prima ora del primo giorno abbiamo avuto il docente di Chimica Generale, il prof. Giovanni Semerano (noto sicuramente ai diversamente giovani come me); entrò in aula con passo fermo, disse a malapena buongiorno, ci girò le spalle e scrisse alla lavagna $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Poi, sempre rivolto alla lavagna, cominciò un lungo sproloquio spiegando, forse, i simboli che aveva appena scritto. Dico forse, perché non compresi neanche una parola di quello che diceva; io guardavo smarrita gli altri studenti seduti nell’aula che, per la maggioranza, avevano occhi altrettanto smarriti. Alla fine dell’ora (una vera liberazione) seppi dai compagni che arrivavano dagli istituti tecnici ad indirizzo chimico e che, quindi, ne sapevano a pacchi più di me che il docente aveva scritto un’equazione importante della Termodinamica. Questo è stato il mio approccio alla Termodinamica, una parola a me sconosciuta almeno in quel momento!

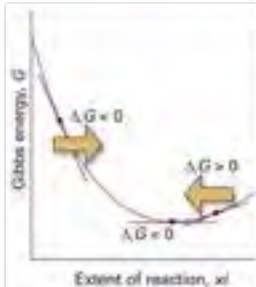
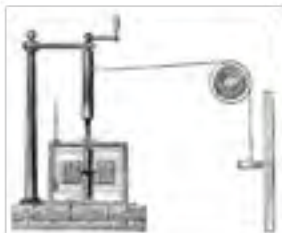
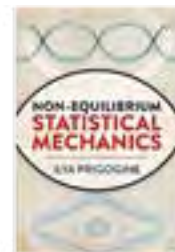
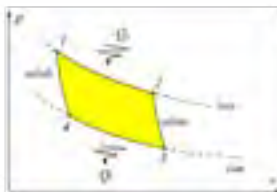
Ma poi, grazie agli insegnamenti degli anni successivi, mi riappacificai con la Termodinamica che, però, mi incuteva sempre molto timore; anche quando superai con 30 e lode l’esame di Esercitazioni di Chimica Fisica I non riuscii a “sciogliermi” del tutto: ho avuto e continuo ad avere un atteggiamento di grande rispetto, quasi reverente, nei confronti della Termodinamica, una branca della scienza che scriverò sempre con la lettera maiuscola.

Forse il tutto è derivato da quel primo e spiacevole impatto, il che la dice lunga sull’importanza di utilizzare adeguati approcci didattici quando si insegnano temi delicati come quelli che tocca la Termodinamica (ancora una volta mi è venuto spontaneo usare la lettera maiuscola), temi che, certamente, non possono essere “dati brutalmente in pasto” alle matricole.

Come ho detto, fra me e la Termodinamica c’è tuttora un rapporto di suditanza: io in basso e Lei in alto a sovrastarmi con i suoi tanti e bellissimi concetti, dalle mille subdole sfaccettature, alcune delle quali non riesco ancora ad afferrare fino in fondo. Allora, questo numero del CnS è proprio il benvenuto,

perché i suoi contributi per me sono stati illuminanti e hanno in qualche modo ridotto quella distanza che grava fra me e la Termodinamica.

Nel primo articolo, che affronta gli aspetti storici, ho fondamentalmente scoperto il volto umano della Termodinamica, i nomi dei grandi scienziati che hanno permesso il suo sviluppo; nel secondo articolo ho ritrovato, nelle riflessioni dell'autore, i miei dubbi e i miei crucci da studente; il terzo contributo ha risposto alle mie domande da chimico adulto, che riguardano l'impossibilità di spiegare la "vita" usando la Termodinamica classica; il quarto contributo, infine, mi ha portato nell'affascinante mondo delle reazioni oscillanti e nelle difficoltà incontrate da coloro che le hanno scoperte e che a lungo sono stati ignorati, o meglio misconosciuti, dalla scienza tradizionale.



La Termodinamica dagli albori fino alle soglie del XX secolo

Renato Lombardo

Dipartimento di Scienze e Tecnologie Biologiche,
Chimiche e Farmaceutiche dell'Università di Palermo
e-mail: renato.lombardo@unipa.it

Abstract: Thermodynamics, the science of energy and entropy, is one of the most effective tools to understand how the Universe works. Born for utilitarian reasons, in the space of a few decades of the 19th century this discipline extended its field of application to increasingly vast and distant areas, causing an actual revolution in the way we look at Nature and we face the challenges of technology. Its development, although beginning many centuries ago, mainly characterized the 19th century. Its progress, initially slow and uneven, became increasingly rapid after the elucidation of the relationship between heat and temperature. The study of steam engines gave the first strong impetus, but it was with the overcoming of caloricist ideas that we arrived at the concepts of energy and entropy and the principles associated with them, thanks to the work of Kelvin and above all Clausius. Once these ideas were established, Gibbs and others developed applications in chemistry. At the end of the century, the application of statistics to the study of atomic-molecular systems led to the justification of the laws of thermodynamics and made it possible to redefine energy and entropy in microscopic terms.

Keywords: chimica fisica; storia della scienza; termodinamica; energia; entropia

1. Introduzione

Dal punto di vista del progresso della scienza, il XIX secolo fu un periodo di grande fermento. Nel volgere di pochi decenni, un numero tutto sommato esiguo di scienziati trasformò il mondo nel quale vivevano, facendolo diventare quello in cui viviamo noi oggi.

Lo sviluppo di una nuova disciplina, nata inizialmente per motivi squisitamente pratici, travolse visioni e consuetudini radicate trasformandosi ben presto in una vera e propria rivoluzione scientifica [1]. Questa disciplina era la *Termodinamica*.

Come sempre nella storia della scienza, lo sviluppo della Termodinamica fu possibile nel XIX secolo proprio perché fu in quel momento che si realizzarono

le condizioni culturali, economiche e sociali adatte alla sua nascita. La separazione del concetto di calore da quello di temperatura, lo sviluppo del calcolo differenziale, le leggi dei gas sono solo alcune delle conquiste scientifiche che resero possibile questa rivoluzione. Così come Newton a suo tempo, anche gli scienziati del XIX secolo poterono “vedere più lontano” perché erano seduti sulle spalle dei “giganti” che li avevano preceduti, in particolare nel XVII e XVIII secolo.

Dal punto di vista sociale ed economico, è possibile ricordare fra le condizioni necessarie:

- lo sviluppo delle società scientifiche e la circolazione delle loro pubblicazioni, rese possibili da un sistema sempre più integrato di comunicazione e di trasporti in Europa e ben presto fra le due sponde dell’Atlantico;
- le guerre napoleoniche, con i cambiamenti sociali che ne seguirono, fra i quali una maggiore consapevolezza dell’importanza strategica della tecnologia, come quella mineraria e metallurgica;
- l’affermarsi delle istituzioni universitarie come sede centrale della ricerca scientifica oltre che dell’insegnamento.

2. La scienza e la società

La Termodinamica, a sua volta, ha stimolato e promosso enormi cambiamenti e innovazioni. Il motore a scoppio, la refrigerazione, i processi chimici industriali, solo per dirne alcuni, hanno avuto enorme impatto (nel bene e nel male) sulla società e sul nostro pianeta.

Essa è universale e i suoi principi si applicano a ogni cosa in Natura, dal motore di una automobile al più complesso degli esseri viventi e all’intero universo in espansione. Le leggi della Termodinamica costituiscono l’impalcatura sulla quale in maniera più o meno diretta si appoggiano tutte le altre discipline scientifiche. In chimica, in particolare, la Termodinamica riveste un ruolo cruciale per spiegare praticamente ogni fenomeno: la diffusione, la solubilità, l’equilibrio chimico, la cinetica chimica, il riconoscimento molecolare, il *folding* delle proteine e molto altro.

Il libro *A history of thermodynamics* [2], di Ingo Müller, ha come sottotitolo “la dottrina dell’energia e dell’entropia”. Esso racchiude perfettamente la centralità che questi due concetti hanno nella moderna visione della fisica e della chimica, insieme ai due *principi della Termodinamica* che vi sono associati.

Con la rivoluzione della Termodinamica l’energia si viene a trovare per la prima volta al centro delle interpretazioni dei fenomeni. Il suo ruolo è oggi irrinunciabile in quasi ogni modello o teoria, non solo nell’ambito strettamente fisico o chimico ma anche in ambiti molto distanti, dall’ecologia alla geologia, dall’economia alla scienza delle popolazioni. Analogamente, forse in modo più sottile e meno evidente, l’entropia, e il concetto di “spontaneità” intimamente connesso, hanno trovato un posto sempre più importante, non solo nella scienza.

2.1 L'approccio storico nella didattica della Termodinamica

La didattica della Termodinamica si deve confrontare con numerose sfide, dalla complessità e vastità delle sue implicazioni, alla difficoltà dell'astrazione matematica che richiede [3]. Forse anche per questo motivo ha spesso trascurato l'approccio storico, limitandosi al massimo a ricordare qualche nome o data e richiamare qualche aneddoto per cercare di stimolare l'interesse degli studenti.

Tuttavia, l'approccio storico-epistemologico all'insegnamento della scienza può offrire molto più di questo [4, 5]. Introdurre aspetti storici promuove un maggiore approccio critico e permette di riconoscere più facilmente la scienza come un'impresa in continua evoluzione. La storia della scienza può contribuire a migliorare la comprensione degli studenti degli aspetti concettuali e del contesto sociale nel quale sono emerse alcune interpretazioni della Natura [6]. Essa può quindi contribuire ad una migliore comprensione del metodo scientifico, della natura della scienza e delle relazioni fra scienza, tecnologia e società, che oggi ancor di più che in passato è necessaria per lo sviluppo di competenze disciplinari e trasversali.

Questo è particolarmente vero nel caso dell'insegnamento della Termodinamica chimica che è risultato della fusione di due distinte discipline: la Chimica e la Termodinamica che, nonostante le loro somiglianze epistemologiche, seguono percorsi cognitivi diversi [7]. La sua storia è ricca di connessioni fra scienza, tecnologia e aspetti socioeconomici; nel suo linguaggio sono presenti residui di teorie passate e anche molte delle concezioni iniziali degli studenti sono simili alle idee e ai ragionamenti che sono stati affrontati e superati nel passato. Ecco, quindi, che la storia della scienza può essere un deposito di conoscenza da impiegare strategicamente per costruire, modificare e comunicare la rappresentazione della scienza e trasformare queste risorse in approcci didattici [6].

L'obiettivo di questo articolo è quello di tracciare in modo essenziale una descrizione della nascita e lo sviluppo delle principali teorie e modelli della Termodinamica. Naturalmente, essendo una disciplina così vasta, molto rimane comunque al di fuori di questa descrizione che è ben lontana dall'essere esaustiva.

Per una trattazione più ampia e approfondita si rimanda alla bibliografia e in particolare ad alcuni testi più generali. Oltre al già citato *A history of thermodynamics* [2], di Ingo Müller, si può fare riferimento a *The World Of Physical Chemistry* [8] di Keith J. Laidler. In aggiunta a questi due testi essenzialmente storici, *Block by Block: The Historical and Theoretical Foundations of Thermodynamics* [9] di Robert Hanlon riunisce l'approccio storico con quello di un manuale di base.

La Termodinamica è una disciplina ricca di equazioni e con una notazione alquanto specifica e complessa. I diversi autori di cui si tratterà nel prosieguo

hanno impiegato notazioni e convenzioni spesso difformi fra loro. Per evitare di complicare ulteriormente la materia, si è deciso di impiegare il più possibile la nomenclatura, le convenzioni e la forma delle equazioni comunemente in uso nella moderna didattica della chimica, in particolare seguendo le scelte del manuale *Chimica Fisica* [10] di P. W. Atkins.

Tutte le citazioni riportate sono state tradotte dall'autore dall'originale o, in alcuni casi, dalla traduzione in inglese.

3. Prima della Termodinamica

I fenomeni termici sono una parte importante del mondo che sperimentiamo ogni giorno. Il concetto di caldo (e freddo) ci accompagna fin dalla prima infanzia grazie al nostro sistema sensoriale che è in grado di trasmettere questa informazione al nostro cervello per mezzo di un insieme di recettori detti *termocettori* [11]. Alcuni di essi si attivano in un intervallo di temperatura compreso fra 15 °C e 45 °C, considerato dal nostro organismo “non pericoloso”, mentre altri si attivano a temperature più alte o più basse, segnalando anche il pericolo dell'esposizione a queste condizioni.

3.1 Gli antichi pensatori

L'osservazione dei fenomeni termici è certamente avvenuta fin dall'alba dell'umanità, dato il ruolo cruciale che il fuoco e le tecnologie a esso collegate ha avuto nello sviluppo delle comunità umane. Ciononostante, fino a tempi relativamente recenti, non si hanno testimonianze di un qualche tentativo sistematico per valutare quantitativamente quanto un corpo fosse caldo. Il concetto di *temperatura* sembra essere assente per buona parte della storia, pur se i fenomeni che avrebbero potuto essere alla base di questo concetto erano comunque ben noti agli antichi pensatori.

Probabilmente, uno dei motivi che ne hanno impedito uno sviluppo più precoce risiede nella visione di Aristotele (384-322 a.C.) che considerava *caldo* e *freddo* come due delle quattro qualità fondamentali della materia (insieme a *secco* e *umido*) che combinandosi fra loro costituivano i quattro *elementi* teorizzati inizialmente da Empedocle (515-430 ca. a.C.): *fuoco*, *aria*, *acqua* e *terra*.

Le idee di Aristotele, grazie anche agli scritti di Galeno di Pergamo (129-200 d.C.), ebbero grande influenza nel pensiero occidentale fino a tutto il medioevo. Secondo Aristotele, *caldo* e *freddo* erano qualità fondamentali, opposte fra loro, che non potevano quindi essere ridotte a termini relativi di unica proprietà (la temperatura) [12].

Seppur molto lentamente, però, l'idea di un qualche tipo di gradazione delle qualità di *caldo* e *freddo* cominciò a farsi spazio. Se già Galeno individuava quattro gradi di *caldo* e altrettanti di *freddo*, associati alla risposta fisiologica, più di mille anni dopo lo studioso Giovanni Marliani (1420-1483) [13, 14] si spinse a proporre l'idea della “potenza del caldo” (e del freddo), distinta da

quella dei quattro gradi di Galeno, che per un corpo dipendeva dal suo grado di *calore*, T , il suo volume, V , e la sua densità, D , secondo la relazione:

$$P = DVT \quad (1)$$

Una relazione che, seppur abbastanza casualmente, ne ricorda altre sviluppate molto più tardi.

3.2 La nascita della termometria

Alcuni autori dell'antichità come Filone di Bisanzio (III sec. a.C.) ed Erone di Alessandria (I sec. d.C.) avevano già costruito dei primi rudimentali dispositivi termoscopici, pur non cogliendo appieno l'idea di ciò che stavano misurando, ma limitandosi essenzialmente ad osservare gli effetti del riscaldamento sull'aria intrappolata al loro interno.

Fu solo nel corso del XVII sec. che la termometria poté cominciare a svilupparsi come risultato della fusione di due tendenze complementari: la prima fu quella verso l'astrazione, per la quale tutti gli aspetti qualitativi dei fenomeni venivano espunti dalla loro descrizione, lasciando soltanto entità descritte matematicamente e tralasciando, quindi, aspetti come la sensazione di caldo o freddo; la seconda fu quella verso lo sviluppo e l'impiego di strumenti di misura in grado di fornire un valore quantitativamente determinato da associare alla descrizione di un fenomeno [12].

Il termoscopio di Erone era noto in Sicilia fin dal XII sec. e nel corso del XVI sec. [15] e XVII sec. si erano diffuse in Europa varie ristampe sia in latino che in italiano dei suoi testi. A partire da queste conoscenze, diversi scienziati svilupparono degli strumenti più appropriati a misurare quanto un corpo fosse caldo.

Sebbene alcuni (fra cui lui stesso) abbiano attribuito l'invenzione del termometro a Galileo Galilei (1564-1642), è chiaro ormai che lui in effetti si limitò a perfezionare degli strumenti sviluppati precedentemente da altri studiosi. La prima attestazione scritta di un primitivo termometro [16] si deve, infatti, a Santorio Santori (1561-1636), mentre nello stesso periodo Robert Fludd (1574-1637) descriveva uno strumento simile nel suo trattato *Meteorologica Cosmica* [17]. Tutti questi termoscopi consistevano in un bulbo di vetro collegato a un tubo, che veniva immerso in un liquido (solitamente acqua) come illustrato in Figura 1. La variazione del volume dell'aria contenuta nel bulbo provocava una conseguente variazione dell'altezza del liquido nel tubo, fornendo una stima di quanto il corpo fosse "caldo". Già nel trattato di Santorio si nota come fosse possibile una misura più precisa accostando una scala graduata al tubo.

Galileo fu uno dei primi ad affermare che "il freddo non è altro che l'assenza di caldo", superando finalmente la dicotomia fra questi due concetti e riconducendoli entrambi alla stessa idea. La misura della temperatura con uno strumento permise anche di superare i limiti dei sensi umani, che potevano

essere facilmente ingannati. Nel 1615, il diplomatico veneziano Gianfrancesco Sagredo (1571-1620), allievo di Galilei, scriveva al suo maestro [2]:

Con questi istrumenti ho chiaramente veduto, esser molto più fredda l'aqua de' nostri pozzi il verno che l'estate; e per me credo che l'istesso avenga delle fontane vive et luochi sotteranei, anchorchè il senso nostro giudichi diversamente.

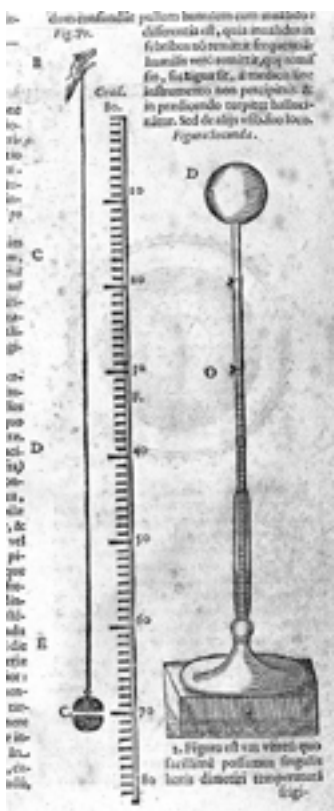


Figura 1. Descrizione del termoscopio di Santorio, dal suo trattato del 1626

La misura dei termoscopi ad aria era, però, tutt'altro che precisa dato che il valore letto dipendeva dalla pressione atmosferica. Con la nascita dei termometri a liquido sigillati, che non risentivano della pressione esterna, la precisione e la facilità d'uso aumentarono notevolmente. Probabilmente si deve proprio a Galileo questo perfezionamento [18] e l'Accademia del Cimento fece largo uso di termometri ad alcool [19].

Bisognerà aspettare il 1670 per vedere impiegato per la prima volta il termine *temperatura* da Robert Boyle (1627-1691) [20]. Nel XVIII sec. Daniel Gabriel Fahrenheit (1686-1734) mise a punto un termometro a liquido estremamente affidabile e soprattutto stabilì una scala standard di temperatura alla quale riferirsi mentre, nel 1742, Anders Celsius (1701-1744) propose la scala che da lui prende il nome [21].

3.3 Calore e temperatura

Lo sviluppo dei termometri permise finalmente di separare il concetto di temperatura da quello di calore che, per la gran parte della storia, erano stati spesso confusi. La definitiva distinzione si deve a Joseph Black (1728-1799) uno scienziato molto prolifico. Oltre ad aver identificato per primo l'anidride carbonica (che chiamò *aria fissa*), riuscì a dimostrare come fosse possibile determinare la quantità di calore a partire proprio da misure di temperatura, attraverso numerosi esperimenti che oggi diremmo di *calorimetria*.

Una volta compreso che il calore poteva essere ceduto o acquisito da un corpo e che questo trasferimento si poteva manifestare con una variazione di temperatura, Black poté sviluppare anche il concetto di *calore specifico* e quello di *calore latente*, cioè il calore "nascosto" che, pur essendo trasferito a un corpo durante una transizione da acqua a vapore o da ghiaccio ad acqua, non si manifestava con una variazione di temperatura.

Nonostante la sua fervente attività di ricerca, Black pubblicò molto poco e nulla a proposito delle sue ricerche sul calore. Per fortuna, un suo studente raccolse le sue lezioni in un libro che permise all'opera di Black di essere tramandata in modo sistematico [22].

La calorimetria ricevette un nuovo impulso (nonché il suo nome) grazie agli studi condotti in Francia da Antoine-Laurent de Lavoisier (1743-1794) e Pierre-Simon de Laplace (1749-1827). Il calorimetro a ghiaccio di loro invenzione permise misure molto precise che furono alla base della teoria del calore, esposta in *Memoir sur la Chaleur* [23]. Fu anche possibile osservare come il calore specifico dipendeva, oltre che dalla natura della sostanza considerata, anche dalla temperatura alla quale essa si trovava.

3.4 Le due teorie sul calore

Il concetto di calore, pur essendo stato descritto quantitativamente dagli esperimenti di calorimetria, rimaneva comunque piuttosto ambiguo per quel che riguardava la sua natura.

Le osservazioni fatte sui fenomeni termici condussero all'emergere di due teorie: per la *teoria dinamica del calore* esso andava ricondotto al movimento delle particelle dei corpi; per la *teoria materiale del calore* esso era una sostanza contenuta nei corpi [8, 24, 25].

L'effetto termico dello sfregamento era noto fin dall'antichità e già agli inizi del XVII sec. Francis Bacon (1561-1626) aveva proposto che il calore fosse correlato al movimento delle particelle costituenti la materia. Si parlava infatti di *vis viva*. Questa idea era condivisa da molti altri pensatori di quel periodo, fra i quali Isaac Newton (1643-1727) che nelle edizioni più tarde di *Optiks* [26] osservava come il calore fosse dovuto al rapido movimento delle particelle costituenti i corpi. La visione del calore come movimento conduceva naturalmente a una lettura in chiave cinetica di molti fenomeni. Newton propose, infatti, una teoria cinetica per l'evaporazione e per la dipendenza della pressione dei gas dalla temperatura. Anche Daniel Bernoulli (1700-1782) intorno al 1735 impiegò un ragionamento simile per dare conto della relazione di proporzionalità inversa fra volume e temperatura [25].

Lavoisier e Laplace furono, invece, fra i principali fautori della teoria materiale del calore. Essi consideravano il calore come un fluido indistruttibile, il *calorico*, che fluiva spontaneamente da un corpo più caldo a uno più freddo, senza mai scomparire, ma conservandosi inalterato nel corso di ogni trasformazione. La visione di Lavoisier era molto influenzata dal suo approccio chimico che considerava il calorico essenziale nello spiegare le reazioni di combustione. Esso era un costituente dell'ossigeno che veniva liberato durante la reazione manifestandosi come *calore di combustione*. Il calorico, infatti, poteva esistere in una forma libera, che dava origine alle variazioni di temperatura, o in una forma legata (il calore latente) che non manifestava effetti termici. L'idea del calore come una

sostanza era in grado di spiegare molti fenomeni in modo coerente ed ebbe una vasta influenza sullo sviluppo della scienza per i successivi settanta anni.

Come detto, l'idea della natura materiale del calore condusse logicamente anche all'idea che esso si conservasse e che quindi fosse una funzione delle proprietà di un sistema. Era cioè quello che in termini moderni chiameremmo una *funzione di stato*. In particolare, si riteneva che dipendesse dalla pressione e dal volume di un corpo:

$$q = f(p, V) \quad (2)$$

Nel 1815, per spiegare la velocità del suono nell'aria, Laplace espresse il calore come una funzione di pressione e volume di un gas in termini del rapporto fra le capacità termiche a volume e pressione costante $\gamma = c_v/c_p$:

$$q = f(p, V^\gamma) \quad (3)$$

È bene notare, però, che per molti studiosi le due teorie non erano mutualmente esclusive. In *memoir sur la Chaleur* Lavoisier e Laplace cautamente affermavano [23, 27]:

Noi non prenderemo una posizione definitiva fra le due ipotesi. Alcuni fenomeni sembrano favorire la prima, come il calore prodotto dallo sfregamento di due corpi solidi, per esempio; ma ne esistono altri che sono spiegati più semplicemente dalla seconda – forse sono entrambe vere contemporaneamente.

Anche Black, pur essendo essenzialmente un caloricista, non escludeva del tutto la visione meccanica del calore [22, 25].

4. Le macchine a vapore e la nascita della Termodinamica

Con lo sviluppo delle prime macchine a vapore, la relazione fra calore e lavoro divenne evidente. La spinta iniziale allo sviluppo di quella che oggi chiamiamo Termodinamica venne, infatti, dalla necessità di costruire macchine a vapore più efficienti, in particolare da impiegare per il funzionamento di pompe nell'industria mineraria, che nei secoli XVIII e XIX era in fortissima espansione e di importanza strategica per ogni nazione.

Sia la primissima macchina a vapore sviluppata da Thomas Savery (1650-1715) nel 1698 che la versione perfezionata da Thomas Newcomen (1664-1729) nel 1712, erano infatti piuttosto inefficienti e divoravano quantità enormi di combustibile.

4.1 La macchina di Watt

Fu solamente con l'intervento di James Watt (1736-1819) che dalle prime rudimentali macchine a vapore si passò a un tipo di macchina molto più efficiente e che rivestirà molta importanza nel successivo sviluppo della Termodinamica [28].

James Watt lavorava come tecnico all'università di Glasgow, dove era in contatto con Black. Riparando un modello didattico della macchina di Newcomen si rese conto di alcune possibili migliorie che lo portarono nel 1765 ad aggiungere un condensatore a temperatura significativamente più bassa rispetto alla caldaia già presente. Questo schema di *macchina termica* operante fra due temperature si rivelerà fondamentale per la successiva analisi teorica del funzionamento delle macchine a vapore.

Nel 1792 Davies Gilbert (1767-1839) osservò che il lavoro svolto durante un ciclo di funzionamento della macchina corrispondeva all'area sottesa alla curva p contro V . Nel 1796, insieme a un suo collaboratore, Watt sviluppò i *diagrammi indicatori* (detti anche diagrammi di Watt), che però vennero tenuti segreti fino al 1822 [29].

4.2 La macchina di Carnot

Si potrebbe scegliere l'anno 1824 come data di nascita della Termodinamica, sebbene questo termine in effetti fu coniato venticinque anni dopo, prima come aggettivo [30] e poi come sostantivo [31]. In quell'anno, infatti, veniva dato alle stampe *Réflexions sur la puissance motrice du feu* [32], un testo di sole 118 pagine scritto da un brillante studioso appena ventottenne, Sadi Carnot (1796-1832), figlio del famoso Lazare Carnot (1753-1823), scienziato, militare e politico, durante la Rivoluzione francese e l'impero napoleonico.¹

Come il titolo fa immediatamente comprendere, in questo testo Carnot intendeva affrontare il problema della relazione fra calore e lavoro al fine di migliorare le macchine a vapore allora disponibili. Allo stesso tempo, però, egli iniziava la sua trattazione scrivendo [32]:

Tutti sanno che il calore può essere la causa del movimento [...] ma il calore è anche responsabile dei vasti movimenti che avvengono sulla Terra.

È, quindi, evidente che fin dall'inizio l'interesse per la disciplina che sarà la Termodinamica andava ben oltre lo studio della macchina a vapore.

Per comprendere a pieno il funzionamento delle macchine termiche, Carnot

¹ La famiglia Carnot ebbe un ruolo importante nella storia francese. Il fratello di Sadi, Lazare Hippolyte Carnot (1801-1888) fu ministro dell'istruzione, il figlio di quest'ultimo, Maries François Sadi Carnot (1837-1894) fu Presidente della Terza Repubblica Francese dal 1887 fino al 1894, quando fu assassinato a Lione dall'anarchico italiano Sante Caserio.

sviluppo il concetto di *macchina ideale* (detta ora *macchina di Carnot*) alla quale poter ricondurre il funzionamento di tutte le macchine reali. La macchina ideale operava necessariamente fra le due temperature del *serbatoio caldo* (la caldaia), t_2 , e del *serbatoio freddo* (il condensatore), t_1 .

Carnot era un caloricista e affrontò, quindi, l'analisi del funzionamento delle macchine termiche in analogia a quello di un mulino ad acqua. In quest'ultimo l'acqua, cadendo dall'alto verso il basso, metteva in movimento una ruota e produceva lavoro, senza che vi fosse alcuna perdita di acqua. Allo stesso modo in una macchina termica il calorico fluiva dal serbatoio a temperatura più alta al serbatoio a temperatura più bassa, mettendo in movimento un pistone, senza che vi fosse alcuna perdita di calorico. Contrariamente alla visione moderna, quindi, Carnot riteneva che il lavoro non fosse svolto a scapito del calore trasferito.

Pur partendo da presupposti fisicamente errati, le principali conclusioni alle quali pervenne Carnot furono comunque coerenti e fisicamente sensate. Egli, infatti, realizzò che nessuna macchina termica (ideale o reale) poteva funzionare operando a un'unica temperatura, un'idea che noi ora interpretiamo alla luce del Secondo Principio della Termodinamica, ma che lui aveva dedotto dalla conservazione del calore [32]:

La produzione di potenza motrice nelle macchine a vapore non è dovuta al consumo del calore ma al suo trasporto da un corpo caldo a un corpo freddo [...]. Da questo principio discende che, per ottenere una potenza motrice, non basta produrre calore: è anche necessario procurare del freddo; senza di esso il calore sarebbe inutile.

Carnot si rese conto che l'analisi del lavoro prodotto da una macchina termica non doveva focalizzarsi solo sul momento dell'espansione, durante la quale viene compiuto lavoro dalla macchina sull'ambiente, ma che si doveva tener conto anche della successiva fase di compressione, quando il lavoro viene compiuto dall'ambiente sulla macchina, per poter riportare il pistone indietro e permettere l'inizio di un altro ciclo di funzionamento.

Carnot suddivise la fase di espansione in uno stadio *isotermo* e un successivo stadio *adiabatico* (senza scambio di calore) e fece lo stesso per la fase di compressione, ottenendo il ben noto *ciclo di Carnot* a quattro stadi. Probabilmente la decisione di interporre due stadi adiabatici fra gli stati isotermi (nei quali il pistone era a contatto con uno dei due serbatoi) deriva dalle idee del padre Lazare, che nei suoi scritti di meccanica aveva sottolineato come per ottenere la massima efficienza bisognasse minimizzare ogni differenza nei punti di contatto fra le parti in movimento. Nella visione del figlio Sadi, questo si tradusse nell'evitare il contatto fra i due serbatoi a temperatura diversa, interponendo gli stadi adiabatici e permettendo al fluido nel cilindro di riscaldarsi o raffreddarsi in isolamento [25].

Anche il concetto di *reversibilità*, così importante in Termodinamica, fu introdotto da Carnot (pur non usando questo termine)² sulla base di un'idea espressa da suo padre a proposito della geometria del movimento [33].

Carnot impiegò ingegnosamente l'idea dell'impossibilità del moto perpetuo per dimostrare che, a parità di combustibile consumato, si poteva ottenere il massimo lavoro da una macchina termica quando questa funzionava in modalità reversibile. Contrariamente alla trattazione moderna, però, egli non usò il concetto di *efficienza* (o *rendimento*), e . Nel senso moderno del termine essa corrisponde alla frazione di calore assorbito dal serbatoio caldo, Q_2 che è stata convertita in lavoro, W , dalla macchina termica:

$$e = \frac{W}{Q_2} \quad (4)$$

Questa idea, infatti, sarebbe stata in contrasto con la conservazione del calore.

Tuttavia, egli caratterizzò il comportamento della macchina termica in termini di *quantità di potenza motrice prodotta durante il trasferimento di una specifica quantità di calorico*. Poiché nella sua idea il calorico trasferito era pari a quello prelevato dal serbatoio caldo, Q_2 , la relazione alla quale pervenne è del tutto analoga a quella moderna:

$$e = \frac{\text{lavoro prodotto}}{\text{calorico trasferito}} = \frac{W}{Q_2} \quad (5)$$

Un'ulteriore importante conclusione di Carnot fu che il lavoro prodotto da una macchina reversibile dipendeva esclusivamente dalle due temperature alle quali si trovava ad operare. Veniva così stabilito un limite massimo al lavoro che si poteva ottenere da qualsiasi macchina reale: indipendentemente dai dettagli tecnici e dai materiali impiegati non poteva essere superiore a quello di una corrispondente macchina ideale operante fra le stesse temperature.

Nella seconda parte del suo lavoro egli usò queste conclusioni per giustificare la maggiore efficienza delle macchine a vapore ad alta pressione rispetto a quelle a bassa pressione [32]:

È facile capire perché le macchine a vapore ad alta pressione sono migliori di quelle a bassa pressione; il loro vantaggio risiede essenzialmente nella loro capacità di sfruttare una maggiore caduta del calorico. Il vapore generato ad alta pressione si trova anche a una temperatura maggiore e poiché la temperatura del condensatore è più o meno sempre la stessa, la caduta di calorico è evidentemente maggiore.

² Il termine verrà impiegato per la prima volta in senso termodinamico da Peter Tait solo nel 1876.

Tuttavia, pur avendo in mente l'analogia del mulino ad acqua, Carnot intuì anche che non contava solamente la differenza di temperatura, ma anche che si otteneva un lavoro maggiore quando t_1 era più bassa. Così, il lavoro prodotto in una macchina operante fra 100 °C e 90 °C era minore di quello che si poteva ottenere da una macchina operante fra 10 °C e 0 °C, pur se la differenza di temperatura era la stessa.

Egli non seppe stabilire con chiarezza quale fosse la dipendenza esatta, ma si limitò a esprimere l'efficienza (nel senso visto precedentemente) di una macchina termica ideale funzionante in un intervallo infinitesimo di temperatura, dt alla temperatura t come:

$$e = F'(t)dt \quad (6)$$

Dove $F'(t)$ è una funzione universale della temperatura, che venne chiamata dagli studiosi successivi *funzione d Carnot*. Egli però non riuscì mai a determinare questa funzione.

Carnot morì prematuramente nel 1832, durante un'epidemia di colera. Sebbene molti attribuiscono a questo morbo la sua fine, secondo altri è possibile che fra le cause vi sia anche una malattia mentale, aggravatasi in coincidenza con l'epidemia [33]. Nel corso della sua vita pubblicò unicamente il libro del 1824; molti altri scritti, infatti, andarono perduti, perché i suoi beni vennero bruciati per evitare il contagio. Per fortuna, alcuni scritti affidati al fratello si salvarono e nel 1878 furono da lui donati alla *Académie des Sciences*.

Il libro di Carnot inizialmente non ebbe una grande influenza sulla comunità scientifica del tempo e ben presto divenne praticamente introvabile. Il suo lavoro, però, fu ripreso ed espanso da Émile Clapeyron (1799-1864), un compagno di studi di Carnot alla *École Polytechnique*.

Nel 1834 egli pubblicò *Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur* [34], un lavoro che ebbe molta maggiore diffusione e che permise alle idee di Carnot di essere studiate (almeno indirettamente) da altri scienziati.

Il contributo di Clapeyron fu particolarmente importante perché riformulò il trattamento di Carnot nei termini molto più precisi del calcolo differenziale.

Egli fu anche il primo a illustrare i quattro stadi del ciclo di Carnot (Figura 2) in modo grafico in un diagramma sul piano p - V . Non è chiaro se questa sia stata una scoperta indipendente di Clapeyron o se, in qualche modo, fosse venuto a conoscenza dei diagrammi indicatori usati da Watt.



Figura 2. La prima rappresentazione grafica del ciclo di Carnot

4.3 La scala della temperatura assoluta

Fra gli studiosi che lessero avidamente il lavoro di Clapeyron ci fu senz'altro il giovane William Thomson (1824-1907), futuro lord Kelvin,³ che nel 1845 si recò a Parigi per lavorare con Henri-Victor Regnault (1810-1878). Nonostante le sue numerose ricerche, Kelvin non riuscì a trovare da nessuna parte il testo di Carnot, neppure alla biblioteca della *École Polytechnique* e poté soltanto leggere il lavoro di Clapeyron. Quando anni dopo riuscì a leggerne una copia, definì il libro di Carnot come “un regalo alla scienza di portata epocale”.

Il fatto che l'efficienza della macchina di Carnot fosse indipendente dal fluido impiegato, suggerì a Kelvin di impiegare questo concetto per stabilire una *scala della temperatura assoluta* [35]:

Esiste un qualche principio sul quale è possibile basare una scala termometrica assoluta? Mi sembra che la teoria di Carnot sulla potenza motrice del calore permetta di dare una risposta positiva a questa domanda.

Contrariamente a quanto viene solitamente detto, però, Kelvin non propose di costruire la scala assoluta sulla base del funzionamento di una macchina di Carnot. Si rendeva perfettamente conto che non sarebbe stato pratico. Quello che fece fu di dimostrare che il lavoro che si poteva ottenere da tale macchina era proporzionale alle temperature espresse in gradi Celsius se a queste si aggiungeva una costante [8].

³ Per evitare confusione, nel prosieguo del testo William Thomson verrà sempre indicato come Kelvin, anche se il titolo di Barone Kelvin of Largs gli verrà conferito dalla regina Vittoria solo nel 1892. Il titolo prende il nome dal fiume Kelvin che passa attraverso l'università di Glasgow.

Lo sviluppo della scala della temperatura assoluta fu, comunque, un processo non immediato, durante il quale Kelvin tornò più volte sui suoi passi. Inizialmente non colse neppure appieno il senso dell'analisi di Carnot, tanto da affermare nel 1848 che [35]:

Una unità di calore che si allontana da un corpo A ad una temperatura T° di questa scala verso un corpo B alla temperatura $(T - 1)^\circ$ avrebbe lo stesso effetto, qualunque sia il numero T . Questa potrebbe essere chiamata una scala assoluta.

Tale affermazione era ovviamente in contrasto con l'analisi originale di Carnot, la quale indicava che il lavoro doveva diminuire all'aumentare di T . L'errore fu probabilmente dovuto al fatto che Kelvin non aveva ancora potuto leggere il libro di Carnot, ma soltanto il lavoro di Clapeyron. Un anno dopo, però, riportava correttamente dei calcoli sul lavoro prodotto a diverse temperature che si trovavano in accordo con quanto affermato da Carnot [30].

In linea di principio, sarebbe stato possibile definire un numero arbitrario di scale della temperatura assoluta sulla base della macchina di Carnot. L'unico limite era che minore era la temperatura del serbatoio freddo, maggiore doveva essere l'efficienza. Kelvin propose inizialmente (1849) una scala che si basava su una funzione logaritmica [2] e solo successivamente (1851) si rese conto che fosse più conveniente una relazione additiva simile alla scala della temperatura basata sull'espansione di un gas [8, 25].

Già Joseph-Louis Gay-Lussac (1778-1850) aveva dimostrato che a pressione costante il volume di un gas dipendeva dalla temperatura secondo la relazione:

$$V = \text{costante} \times (t + a) \quad (7)$$

Dove t era la temperatura in Celsius e a era una costante. Questa scala aveva come limite il fatto di basarsi su una particolare sostanza. Il problema fu in qualche modo superato introducendo il *gas perfetto* e la sua ben nota equazione di stato.

Il concetto di gas perfetto, come limite al quale tendono i gas reali a mano a mano che diventano più rarefatti, si basava proprio sui lavori di Regnault, con il quale Kelvin aveva collaborato e che teneva in grande stima [21, 36].

5. Energia ed Entropia

L'approccio caloricista costituì un limite a un ulteriore sviluppo delle idee di Carnot e, finché non venne superato, non furono possibili ulteriori progressi.

Abbandonare il calorico significava rigettare la legge di dipendenza del calore da pressione e temperatura, espressa nella equazione (2). A questo proposito, il confronto fra quanto era riportato nelle bozze del lavoro di Carnot:

La legge fondamentale che ci proponiamo di confermare sembra essere stata definita oltre ogni dubbio.

con la versione che venne poi affidata alle stampe:

La legge fondamentale che ci proponiamo di confermare sembra necessitare di ulteriori verifiche per essere definita oltre ogni dubbio.

permette di capire come lo stesso Carnot avesse maturato dei dubbi sulla sua validità [24]. Prima della sua morte probabilmente Carnot era in procinto di abbandonare la sua visione caloricista, arrivando addirittura ad anticipare l'equivalenza fra lavoro e calore, come si può intuire dalla lettura dei suoi ultimi scritti, dove egli osservava che:

Ogni qual volta vi è una distruzione di potenza motrice vi è, allo stesso tempo, una produzione di calore in quantità esattamente proporzionale alla quantità di potenza motrice distrutta.

Anche Clapeyron, in qualche modo aveva intuito che calore e lavoro dovevano essere interconvertibili [34]:

Ne segue che una quantità di azione meccanica e una quantità di calore che passa da un corpo caldo a un corpo freddo sono quantità della stessa natura, e che è possibile scambiare l'una con l'altra; nella stessa maniera in cui in meccanica un corpo che viene lasciato cadere da una certa altezza e una massa in movimento con una certa velocità sono quantità dello stesso ordine, che possono essere trasformate l'una nell'altra con mezzi fisici.

Seppur egli stesse discutendo il funzionamento della macchina termica, più che la natura nel calore, le implicazioni delle sue affermazioni sono comunque importanti [24].

Il passaggio concettuale da un calorico indistruttibile a un calore che può convertirsi in lavoro (e viceversa) si dimostrerà assolutamente necessario per il seguente sviluppo della Termodinamica, ma arriverà solo lentamente.

5.1 L'equivalente meccanico del calore

Come è stato detto precedentemente, la teoria cinetica del calore aveva già numerosi fautori e, a partire dalla visione del calore come una forma di movimento, il passaggio a considerare che esso potesse convertirsi in lavoro era più che naturale. Di conseguenza, diversi autori ragionarono sull'*equivalente meccanico del calore*.

Fra i primi è possibile ricordare Benjamin Thompson (1753-1814) (futuro conte di Rumford), un americano naturalizzato inglese che, nel corso della sua

vita picaresca, si ritrovò a lavorare in Baviera occupandosi di forniture militari. Egli intuì l'equivalenza fra calore e lavoro, osservando come le canne dei cannoni si riscaldassero enormemente durante il processo di lavorazione in cui veniva ricavata l'anima interna alla canna per trapanazione del bronzo (Figura 3) [37]:

[...] è inconcepibile pensare qualsiasi altra cosa che non che il calore non sia lo stesso di ciò che veniva fornito al metallo mentre il calore si manifestava in esso, vale a dire: movimento.

Dai suoi calcoli fu anche in grado di ricavare una prima stima dell'equivalente meccanico del calore, che tuttavia alla luce dei lavori successivi si rivelò piuttosto rozza.

Rumford, però, contribuì notevolmente allo sviluppo della scienza in modo più indiretto. Al suo ritorno in Inghilterra fondò la *Royal Institution*, che si potrebbe considerare come un precursore dei centri di ricerca moderni, nella quale chiamò a insegnare Thomas Young (1773-1829) e Humphry Davy (1778-1829), che daranno contributi fondamentali alla fisica e alla chimica.

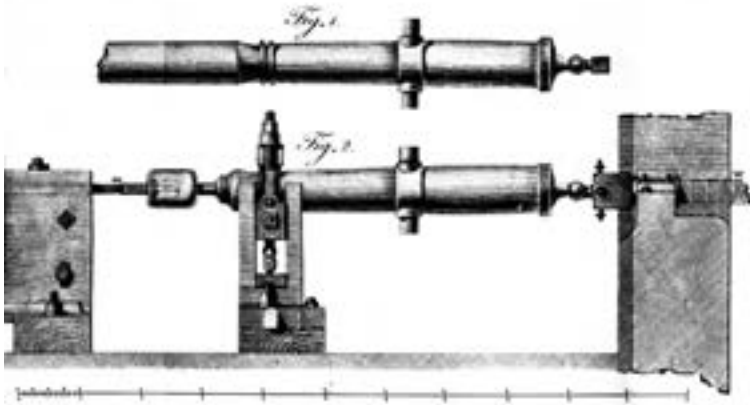


Figura 3. L'esperimento di Rumford

Le ricerche di Rumford non incisero molto sulle idee dei caloricisti per almeno altri quaranta anni. Un contributo alla discussione più articolato e convincente arrivò dal medico tedesco Julius Mayer (1814-1878) che, ragionando a partire dalla relazione fra cibo ingerito, calore prodotto e lavoro svolto, pervenne alla conclusione che calore e lavoro fossero interconvertibili in quanto erano due forme di ciò che lui chiamava *forza* (intendendolo però, in termini moderni di energia) che era indistruttibile.

Sebbene le conclusioni fossero essenzialmente corrette, i suoi ragionamenti

erano spesso contorti, ricchi di termini metafisici e, a volte, accompagnati da errori che tradivano una certa ignoranza dei principi della meccanica. Per tali ragioni, il suo iniziale tentativo di pubblicare un lavoro su *Annalen der Physik* fu respinto. Solo dopo una profonda revisione esso fu pubblicato, nel 1842, sugli *Annalen der Chemie und Physik* [38]. Un'ulteriore debolezza del lavoro di Mayer è che egli non svolse direttamente alcun lavoro sperimentale, impiegando per i suoi calcoli i dati sui calori specifici ottenuti da Gay-Lussac.

Mayer era, comunque, arrivato a una stima ragionevole dell'equivalente meccanico del calore, a , pur non esplicitandone il valore nella sua pubblicazione. Egli calcolò, infatti, che per innalzare la temperatura di 1 kg di acqua di 1 °C era necessaria una caduta da 365 m di altezza. Da queste informazioni è possibile ricavare il valore (espresso in unità moderne) $a = 3,57$ J/cal, leggermente minore di quello oggi accettato di 4,18 J/cal. Solo nel 1845 Mayer pubblicò un lavoro nel quale riportava esplicitamente il valore di a e i calcoli con cui lo aveva ottenuto [25].

Il contributo di Mayer fu a lungo ignorato (se non ridicolizzato) dalla comunità scientifica del tempo, provocando in lui una forte depressione che lo portò a un tentativo di suicidio e a vari ricoveri in istituti per malattie mentali [8]. Con il tempo, però, il suo lavoro ottenne un riconoscimento maggiore tanto che, nel 1871, la *Royal Society* gli assegnò la Medaglia Copley, mentre la *Académie des Science* lo elesse come membro corrispondente.

Nonostante il contributo di Mayer, la determinazione dell'equivalenza fra calore e lavoro viene solitamente attribuita a James Prescott Joule (1818-1899). Questo figlio di un birraio di Manchester non ricevette alcuna formazione universitaria e fu educato a casa da insegnanti privati (fra i quali John Dalton!) [8].

L'interesse al problema della conversione fra calore e lavoro partiva dal suo interesse per gli esperimenti di Faraday e in particolare la generazione meccanica di elettricità. Egli osservò che il calore prodotto da un motore elettrico era pari a quello che si poteva ottenere se il lavoro impiegato per muovere il motore fosse stato invece utilizzato per produrre calore per attrito. Da questa e altre osservazioni arrivò a formulare la ben nota relazione fra potenza, P , intensità di corrente, i , e resistenza R che descrive l'*effetto Joule* [39, 40] e che permette quindi di stimare l'equivalenza con il calore dissipato in un tempo t :

$$\begin{aligned} P &= i^2 R \\ q &= i^2 R t \end{aligned} \quad (8)$$

Joule si rese conto anche che la forza attrattiva di un elettromagnete era proporzionale a i^2 e questa somiglianza lo condusse all'idea che vi fosse una connessione fra gli effetti meccanici e termici. Successivamente, esplorò altri tipi di legame fra l'azione meccanica e la temperatura dei corpi, tramite alcuni esperimenti sulla compressione dell'aria, osservando [41]:

Si è trovato che il calore liberato dalla compressione dell'aria è equivalente alla potenza meccanica impiegata e, vice versa, si è trovato che il calore assorbito nella rarefazione è equivalente alla potenza meccanica liberata.

Poco più avanti, Joule citava Mayer per aver proposto una equivalenza simile nel suo lavoro del 1842, "senza, tuttavia, aver tentato alcuna dimostrazione sperimentale della sua accuratezza". Egli, al contrario, era un grande sperimentatore che procedeva sempre con estrema accuratezza, attenzione ai dettagli e inventiva.

Joule stimò l'equivalente meccanico del calore impiegando diversi approcci. Gli esperimenti elettrici fornirono un valore $a = 4,60$ J/cal, mentre dagli esperimenti sulla compressione dell'aria in diverse condizioni ottenne dei valori di a compresi fra 4,38 J/cal e 4,60 J/cal. Il fattore di conversione era, comunque, sempre all'interno di un intervallo del 15%, indipendentemente dal tipo di esperimento: riscaldamento per attrito, effetto Joule, compressione, ecc.

Questi risultati non potevano essere spiegati plausibilmente da alcuna teoria del calorico. L'unica spiegazione che ritenne accettabile fu che calore e lavoro fossero entrambi manifestazioni di una stessa grandezza fisica [24]. Nel 1847, il suo ben noto esperimento con la ruota a pale immersa in acqua (Figura 4) gli permise di determinare l'equivalente meccanico del calore con maggiore precisione.

Neppure le idee di Joule furono ben viste inizialmente dalla comunità scientifica. La mancanza di una formazione universitaria e di qualsiasi titolo o posizione accademica facevano di lui uno "scienziato dilettante". Tutte le sue ricerche, infatti, erano state svolte in un laboratorio attrezzato e finanziato con rendite personali derivanti dalla fabbrica di birra della famiglia.

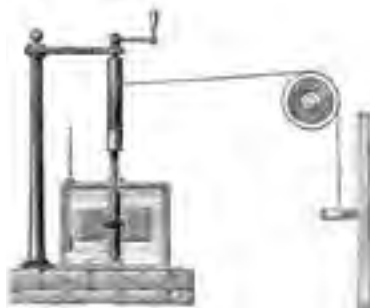


Figura 4. L'esperimento di Joule, come descritto su *Harper's New Monthly Magazine*, 231 del 1869

Nel 1847 Joule presentò parte dei suoi risultati ad una conferenza della *British Association for the Advancement of Science*, ad Oxford. In quella occasione ebbe modo di conoscere il futuro Lord Kelvin, da poco tornato dal lavoro a

Parigi con Regnault. Kelvin fu molto colpito dal lavoro di Joule e i due ebbero diversi colloqui.

Kelvin e Joule si incontrarono nuovamente poche settimane dopo per una incredibile coincidenza: mentre Kelvin era in vacanza in Svizzera si imbatté per caso in Joule che cercava di misurare la differenza di temperatura fra la sommità e il fondo di una cascata. Joule si trovava in viaggio di nozze e la povera sposa attendeva pazientemente in carrozza che il marito terminasse le sue misurazioni.⁴

In questa sede vale la pena accennare all'accesa discussione sulla priorità della scoperta dell'equivalenza fra calore e lavoro che coinvolse Mayer e Joule nel 1848. Essa vide la comunità scientifica del tempo dividersi in due campi contrapposti che si scontrarono ripetutamente, anche in modo molto aspro: Mayer fu sostenuto fra gli altri da Helmholtz, Clausius e Tyndall, mentre Joule principalmente da scienziati britannici, Kelvin primo fra tutti. La data di pubblicazione del primo lavoro di Mayer è certamente precedente a quelli di Joule, ma le idee di Joule erano il frutto di un lavoro sperimentale e un'analisi ben più accurati e attenti. Come ebbe a dire C. Truesdell [43] a proposito del lavoro di Mayer del 1842:

Questo è il tipo di pubblicazione al quale nessuno scienziato guarderebbe neppure due volte, a meno che non sia in cerca di una ragione per negare la priorità a qualcun altro.

La questione è ormai poco importante. L'intuito di Mayer viene comunque riconosciuto da molti autori [2, 25]. Probabilmente se avesse operato in un minore isolamento scientifico e con una maggiore conoscenza matematica, la questione sarebbe stata risolta già da molto tempo.

5.2 Il primo principio

Kelvin aveva grande stima di Joule e del suo lavoro e i due collaborarono a lungo diventando anche buoni amici. Ciononostante, per un certo tempo Kelvin fu scettico rispetto alle sue idee. Nel 1849 pubblicò un resoconto delle teorie di Carnot [30] nel quale, pur citando più volte il lavoro di Joule, considerava comunque la conservazione del calore come base teorica "quasi universalmente accettata".

Poco dopo, però, vi fu un repentino cambiamento di opinione. La lettura degli articoli di Joule e le conversazioni avute con lui portarono Kelvin a rifiutare le idee caloriciste, che fino ad allora aveva sostenuto, e ad accettare la teoria dinamica del calore.

⁴ Questo aneddoto è riportato da vari autori, fra i quali Bent e Laidler. Tuttavia, sembra che non vi sia traccia scritta di questo avvenimento fino ad almeno 35 anni dopo la morte di Joule. Secondo alcuni autori, quindi, è possibile che la storia sia apocrifia. L'autore di questo articolo ha deciso comunque di crederci, sia perché esistono riferimenti a queste misure nei lavori di Joule sia per la bellezza di una simile coincidenza.

Tuttavia, una cosa era accettare che calore e lavoro potessero trasformarsi l'uno nell'altro, ma ben altra cosa era l'idea che l'energia si conservasse. Questo passaggio richiese un'ulteriore elaborazione.

Sebbene l'energia sia oggi un concetto centrale a tutte le discipline scientifiche (e non solo), questo termine ha una storia tutto sommato recente. Esso fu introdotto per la prima volta nel 1807 da Thomas Young (1773-1829) e deve la sua origine al termine greco *ἐνέργεια*, che potremmo tradurre come *azione efficace* [44]. Young impiegò il termine nell'ambito della meccanica, ma fu solo verso fine del XIX secolo che esso fu universalmente accettato, anche in ambiti come la Termodinamica o l'Elettromagnetismo [2].

Indipendentemente dal termine impiegato, molti studiosi del passato, fra i quali Christiaan Huygens (1629-1695) e Gottfried von Leibniz (1646-1716), avevano dimostrato che l'energia si conservava in un sistema puramente meccanico, come nel caso delle collisioni fra sfere rigide. Il caso delle macchine termiche, però, era molto più complesso e poté essere affrontato solo dopo aver accettato la possibilità di conversione fra lavoro e calore.

Sia i lavori di Mayer che di Joule fornivano quantomeno un'indicazione che l'energia si conservasse ed entrambi lo ritenevano molto probabile. Mayer aveva riassunto questa idea nel motto latino: "*Ex nihilo nil fit. Nil fit ad nihilum*" [2].

Con il suo intuito aveva anche perfettamente compreso il funzionamento delle macchine termiche e lo aveva proposto ben prima dell'analisi che ne farà Clausius qualche anno più tardi, in modo molto più approfondito e circostanziato (cfr. *infra*):

[...] il calore assorbito dal vapore è sempre maggiore del calore rilasciato durante la condensazione. La loro differenza è il lavoro utile.

Nel 1846 William Grove (1811-1896) pubblicò *On the Correlation of Physical Forces* [45], nel quale enunciava chiaramente il principio di conservazione dell'energia. Un anno dopo, Hermann von Helmholtz (1821-1894) pubblicò *Über die Erhaltung der Kraft* [46], nel quale esponeva le sue idee sulla conservazione dell'energia in maniera molto dettagliata.⁵ Fra le altre cose dimostrò come l'energia, apparentemente andata perduta durante una collisione anelastica, era stata invece convertita in calore. Il lavoro di Helmholtz fu probabilmente quello che più di altri contribuì a far accettare la moderna visione di energia, calore e lavoro.⁶

⁵ Sia Grove che Helmholtz usavano il termine *forza* per indicare l'energia.

⁶ Sebbene anche in testi moderni è molto comune parlare di calore e lavoro come *forme di energia*, è bene fare una importante distinzione: l'energia è una funzione di stato ed è, quindi, una proprietà di un sistema in determinate condizioni; calore e lavoro sono invece funzioni di percorso, sono proprietà di una trasformazione e ha senso definirli solo mentre sta avvenendo un processo. Per questo motivo, calore e lavoro sono *modi per trasferire l'energia*, più che forme di energia.

Come spesso accade nella storia della scienza, l'idea della conservazione dell'energia era pronta a germogliare nella comunità scientifica del tempo; possiamo ritenere che, indifferentemente, sia Helmholtz che Joule o Mayer siamo stati i primi a proporla.⁷ Dei tre, però, Helmholtz fu sicuramente colui che ne diede una formulazione più chiara e circostanziata. Tuttavia, nonostante il suo intuito e la sua capacità matematica, Helmholtz non riuscì a esprimere il principio di conservazione dell'energia in forma matematica.

Questo ulteriore passo fu completato nel 1850 da Rudolf Clausius (1822-1888) in un ricco e dettagliato lavoro di analisi del funzionamento della macchina di Carnot [47], nel quale osservava saggiamente che la teoria dinamica del calore non invalidava gli aspetti principali del funzionamento della macchina di Carnot:

Una attenta analisi mostra che il nuovo metodo non contraddice il principio essenziale di Carnot, ma solo l'affermazione secondaria che non viene perso alcun calore, dato che può certamente essere che allo stesso tempo una certa quantità di calore sia consumata ed un'altra quantità sia trasferita dal corpo più caldo a quello più freddo, e che entrambe le quantità di calore siano in relazione.

È interessante notare come ancora nel 1850 Clausius condusse la sua analisi della macchina di Carnot senza aver mai avuto la possibilità di leggere il lavoro originale [47]:

Non sono stato in grado di ottenere una copia di questo libro e lo conosco solamente attraverso il lavoro di Clapeyron e Thomson [Kelvin].

Clausius abbandonò l'idea del calore come funzione di stato, che si conservava in un ciclo di funzionamento della macchina. Al suo posto, impiegò per la prima volta la funzione di stato U :

[U] ha le proprietà che sono comunemente assegnate al calore, essere una funzione di V e T ed essere quindi totalmente determinata dalle condizioni iniziali e finali del gas.

Clausius chiamò U il *lavoro interno* che definì come “la somma del calore libero e del calore consumato nel compiere lavoro interno”, intendendo la som-

⁷ Secondo alcuni autori a questi potremmo aggiungere anche l'ingegnere danese Ludwig Colding (1815-1888) e il fisico tedesco Karl Holtzmann (1811-1865).

ma dell'energia cinetica e dell'energia potenziale dovuta alle forze intermolecolari. In termini moderni, essa è detta *energia interna*.

Grazie all'introduzione di U , Clausius fu in grado di formulare matematicamente il principio di conservazione dell'energia che in termini moderni esprimiamo con la ben nota relazione che lega la variazione di U al calore e lavoro scambiati dal sistema:⁸

$$dU = dq + dw \quad (9)$$

Con questa relazione, la conservazione dell'energia veniva definita per la prima volta in termini matematici, superando i limiti e le ambiguità delle espressioni verbali.

Sia Clapeyron che Kelvin avevano riconosciuto l'importanza della funzione di Carnot riportata nella equazione (6) ma i loro sforzi di determinarla erano stati vani. Questa impresa venne invece portata a termine in pochi passaggi da Clausius che, come mostrato in dettaglio da Müller, fu il primo a sostenere in modo convincente che:

$$F'(t) = \frac{1}{273^\circ\text{C} + t} = \frac{1}{T} \quad (10)$$

e quindi l'efficienza per una differenza di temperatura infinitesima era:

$$e = \frac{1}{T} dt \quad (11)$$

Clausius sviluppò una equazione per determinare l'efficienza di un ciclo di Carnot per un intervallo di temperatura arbitraria, ottenendo la nota relazione [48]:

$$e = 1 - \frac{T_{fredda}}{T_{calda}} \quad (12)$$

Nel 1851, avendo ormai abbandonato le idee caloriciste, Kelvin pubblicò un lungo lavoro che aveva per oggetto la teoria dinamica del calore [31] pubblicato inizialmente su *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, e l'anno seguente su *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*.

Nella sua analisi Kelvin citava con grande dettaglio il lavoro del suo amico Joule, unitamente ad alcuni esperimenti condotti da William Rankine (1820-

⁸ È bene notare che in questo testo si è deciso di adottare la *notazione egoistica*, nella quale il calore e il lavoro hanno segno positivo quando fanno aumentare l'energia interna del sistema. Proposta per la prima volta da Max Plank, la convenzione egoistica è quella adottata dalla IUPAC e dai moderni testi di Chimica Fisica.

1872) sull'espansione adiabatica del vapore, oltre a richiamare il lavoro di Clausius dell'anno precedente. Nel suo articolo, oltre ad associare espressamente U a una energia, Kelvin indicò per la prima volta la conservazione dell'energia come il *primo principio della Termodinamica*.

Anche Kelvin formulò la funzione di Carnot in termini analoghi all'equazione (10), ma affermò che questo risultato gli era stato suggerito da Joule in una lettera datata 9 dicembre 1848, pur riconoscendo che anche Clausius ne faceva uso. Questo problema di priorità sarà oggetto di uno scambio di lettere fra Kelvin e Clausius nel 1856 e una polemica molto aspra che ne seguì.

5.3 Il secondo principio

Uno dei motivi dei dubbi iniziali di Kelvin sulle idee di Joule risiedeva nel fatto che il lavoro sembrava poter essere convertito completamente in calore, senza alcun problema (come mostrato dagli esperimenti di Rumford e di Joule), ma vi erano dei limiti al processo contrario.

Questo aspetto rendeva più difficile accettare una qualche forma di loro equivalenza e, in ogni caso, complicava l'analisi del funzionamento delle macchine termiche. Sia Kelvin che Clausius si rendevano conto dell'importanza di questo problema e lo affrontarono, quasi contemporaneamente, a partire dalle pubblicazioni del 1850 (Clausius) [47] e 1851 (Kelvin) [31], che sono state introdotte precedentemente, alle quali ne seguirono altre negli anni successivi.

Nel 1850 Clausius formulò l'assioma che *il calore non può passare da un corpo più freddo a un corpo più caldo* che impiegò nella sua analisi del ciclo di Carnot. Questa affermazione fu criticata come troppo vaga e lo stesso Clausius non ne fu pienamente soddisfatto. Nel suo lavoro del 1851 Kelvin riprese questa idea e fornì una sua interpretazione che dimostrò essere equivalente a quella di Clausius:

È impossibile, per mezzo di un agente materiale inanimato, derivare un effetto meccanico da qualunque porzione di materia raffreddandola al di sotto della temperatura del più freddo degli oggetti circostanti.

Così come aveva riconosciuto la conservazione come il primo principio della Termodinamica, Kelvin allo stesso modo riconobbe in questa affermazione, o quella equivalente di Clausius, il *secondo principio della Termodinamica*.

Mentre il primo principio si limitava a stabilire una equivalenza, ad imporre un Universo nel quale ogni trasferimento di energia era perfettamente e simmetricamente bilanciato, il secondo principio rompeva invece tale simmetria. Fra tutte le possibili trasformazioni che rispettavano il primo principio, solo quelle che operavano in un verso erano compatibili anche con il secondo. Il dubbio di Kelvin sulla conversione di lavoro in calore e viceversa era così risolto.

È interessante notare come Kelvin nel suo enunciato del secondo principio si limiti a invocare questa limitazione solo per un *agente materiale inanimato*, lasciando quindi aperta la possibilità che gli esseri viventi potessero in qualche modo scavalcare il secondo principio e costituire quindi un caso eccezionale delle leggi della fisica. Questa possibilità verrà ben presto smentita [49].

Il sussistere dei due principi implicava quindi che il lavoro ottenibile in un ciclo di Carnot corrispondeva solamente a [31]:

[...] una frazione dell'equivalente meccanico del calore fornito; la parte rimanente è irrimediabilmente perduta per l'Umanità, e pertanto "dissipata", seppur non annichilita.

L'energia si conservava, ma la sua capacità di compiere un lavoro veniva degradata.

L'idea della dissipazione dell'energia portò Kelvin a considerare che il mondo non poteva che esistere per un tempo finito, dato che l'energia andava continuamente degradandosi. La durata di questo tempo non era ancora misurabile ma non si adattava all'idea di tempi estremamente lunghi previsti da *L'origine delle specie* [50] di Charles Darwin (1809-1882). Kelvin vi si oppose strenuamente [51].

Negli anni successivi Kelvin si occupò sempre meno di Termodinamica. Era uno scienziato con molti interessi che contribuì significativamente anche ad altri campi della fisica. Al tempo stesso era anche interessato agli aspetti applicativi della scienza e, fra l'altro, ebbe un ruolo di primo piano nella posa del primo cavo telegrafico sottomarino fra le due sponde dell'Oceano Atlantico.

Clausius, invece continuò a occuparsi della Termodinamica per molto tempo. Partendo dalla sua formulazione del secondo principio nel 1854 fu in grado di dimostrare che l'efficienza di qualsiasi macchina reversibile operante fra due temperature era sempre la stessa [48].

Questo risultato era lo stesso ottenuto da Carnot, ma i presupposti sui quali si basava erano molto diversi. Mentre Carnot riteneva che il calore si conservasse, Clausius sapeva che il lavoro prodotto era la differenza fra il calore assorbito dal serbatoio caldo e quello ceduto al serbatoio freddo:

$$w = q_{\text{assorbito}} - q_{\text{ceduto}} \quad (13)$$

il che rendeva possibile esprimere l'efficienza come:

$$e = \frac{w}{q_{\text{assorbito}}} = 1 - \frac{q_{\text{ceduto}}}{q_{\text{assorbito}}} \quad (14)$$

Dal confronto fra le equazioni (12) e (14) ricavò che:

$$\frac{q_{\text{assorbito}}}{T_{\text{calda}}} + \frac{q_{\text{ceduto}}}{T_{\text{fredda}}} = 0 \quad (15)$$

Clausius comprese che non era il calore a passare attraverso la macchina di Carnot, conservandosi, ma bensì un'altra grandezza, cioè q/T :

$$\frac{|q_{\text{assorbito}}|}{T_{\text{calda}}} = \frac{|q_{\text{ceduto}}|}{T_{\text{fredda}}} \quad (16)$$

Questo risultato era già stato ottenuto da Kelvin nel 1851, senza che però egli gli attribuisse un particolare significato. Invece, uno dei più importanti risultati dell'analisi di Clausius del 1854 fu la possibilità di generalizzare l'equazione (15), estendendola a un qualunque percorso ciclico reversibile:

$$\oint \frac{dq}{T} = 0 \quad (17)$$

Questo passaggio fondamentale fu reso possibile dall'intuizione di Clausius che qualsiasi percorso sul piano p - V poteva essere decomposto in un numero arbitrario di cicli di Carnot di ampiezza infinitesimale. Il risultato rese chiaro che il rapporto q/T era una funzione di stato. Nel 1854 essa non aveva ancora un nome e Clausius la indicava con la lettera N .

La derivazione dell'equazione (17) a partire dal calcolo esplicito del lavoro nel ciclo di Carnot, che è il modo con la quale comunemente viene insegnata, arriverà solamente con il trattato di Termodinamica [25, 52] scritto da Max Planck (1858-1947) nel 1897.

Clausius fu in grado di estendere il risultato dell'equazione (15) anche ai processi ciclici irreversibili ottenendo in questo caso che:

$$\frac{q_{\text{assorbito}}}{T_{\text{calda}}} + \frac{q_{\text{ceduto}}}{T_{\text{fredda}}} < 0 \quad (18)$$

Successivamente, nel 1862, riunì le espressioni ottenute precedentemente tramite la disuguaglianza [53]:

$$\oint \frac{dq}{T} \geq 0 \quad (19)$$

Fra la fine degli anni '50 e l'inizio degli anni '60 del XIX secolo Clausius si occupò della teoria cinetica dei gas (*cfr.* infra). In questo contesto introdusse il concetto di *disgregazione* [54], una misura della distanza fra le molecole di un corpo, che aveva le stesse unità di misura di q/T . Sebbene la disgregazione sia stata abbandonata, essa fu importante per dare vita alla grandezza *entropia* [55] che venne introdotta [56] da Clausius nel 1865:

[...] ritengo che sia meglio prendere nomi di grandezze così importanti per la scienza dalle lingue antiche, perché possono essere impiegati senza modifiche in tutte le lingue moderne. Propongo di chiamare la quantità S , in accordo con la parola greca ἔντροπή, cioè

il contenuto di trasformazione, l'entropia di un corpo. Ho scelto deliberatamente la parola entropia per essere la più simile possibile alla parola energia: le due grandezze a cui si riferiscono questi termini così sono strettamente legate per significato fisico che una certa somiglianza fra i loro nomi sembra essere appropriata.

Non è chiaro perché abbia scelto la lettera S ed è probabile che sia stata una scelta arbitraria. L'idea che derivi da Sadi, in onore di Carnot, come alcuni hanno detto, è ritenuta infondata da quasi tutti gli studiosi [2, 57].

L'entropia fu l'altra funzione di stato scoperta da Clausius, oltre a U , che si conservava nel ciclo di Carnot (e quindi in qualsiasi ciclo reversibile):

$$dS = \frac{dq}{T} \quad (20)$$

Fu così possibile riunire le equazioni (19) e (20) in un'unica equazione che oggi va sotto il nome di *disuguaglianza di Clausius*:

$$dS \geq \frac{dq}{T} \quad (21)$$

Per un processo finito fra A e B valeva quindi la relazione:

$$\Delta S \geq \int_A^B \frac{dq}{T} \quad (22)$$

Questa equazione costituisce la formulazione matematica del secondo principio e completa la visione della Termodinamica, già in parte descritta dalla equazione (9).

Il lavoro del 1865 si chiudeva con due affermazioni perentorie che esprimevano i due principi in maniera efficace e concisa:

- l'energia dell'Universo è costante
- l'entropia dell'Universo tende verso un massimo

Qualche anno più tardi, Willard Gibbs (1839-1903) osservò che "la scienza della Termodinamica cominciò ad esistere" con l'articolo di Clausius del 1850. Poco più avanti, però riconosceva anche che [58]:

Nello sviluppo delle varie conseguenze delle proposizioni fondamentali della termodinamica, come applicazioni a tutti i tipi di fenomeni fisici, Clausius era affiancato, e forse superato, in attività e versatilità da Sir William Thomson [Kelvin].

Nel complesso, Kelvin fu spesso fra i primi a cogliere alcuni aspetti della Termodinamica, riconoscendone i principi e l'idea della dissipazione dell'energia. Tuttavia, probabilmente non si rese pienamente conto del cambiamento paradigmatico introdotto nella Termodinamica dal secondo principio.

Clausius, invece, colse pienamente questo aspetto. Buona parte della didattica della Termodinamica si basa sui lavori di Clausius a partire dal 1850. Non è un caso che Clausius fu uno dei primi ad aver lavorato sempre all'interno di una comunità universitaria. L'epoca degli scienziati/soldati/birrai come Rumford e Joule era ormai tramontata [2].

6. La Chimica e la Termodinamica

Intorno al 1870 i concetti fondanti della Termodinamica, riassunti concisamente nei due principi, erano ormai accettati e compresi dalla maggior parte della comunità scientifica. Fu allora che cominciarono i tentativi di impiegare la Termodinamica per l'interpretazione di fenomeni diversi dalle macchine termiche o dalla conversione di calore in lavoro.

La chimica si prestava molto bene all'applicazione di tali principi ad alcuni dei suoi problemi, in particolare, la spontaneità e la direzione delle reazioni chimiche per le quali, fino a quel momento, era stato impiegato con una certa ambiguità il concetto di *affinità*, riferendosi a volte alla possibilità di una reazione chimica di avvenire e altre, invece, alla velocità delle reazioni.

Lo sviluppo della *Termodinamica chimica* si deve a più autori che lavorarono in modo indipendente lungo direzioni abbastanza diverse l'uno dagli altri.

La visione più completa, coerente e rigorosa fu sviluppata da Gibbs negli anni fra il 1873 e il 1878. Nonostante ciò, il suo lavoro rimase per molto tempo quasi sconosciuto a causa della sua notazione piuttosto complessa, del suo stile di scrittura estremamente matematico e, non da ultimo, per aver pubblicato principalmente su giornali americani di bassa diffusione, per di più con titoli che erano poco chiari, se non addirittura fuorvianti [59, 60]. Fu solo all'inizio del XX secolo che il suo contributo fu riconosciuto e la sua analisi rivaluta, approfondita e studiata.

Fino agli anni Venti del XX secolo furono principalmente la Termodinamica di Jacobus van 't Hoff (1852-1911) e quella di Helmholtz a essere impiegate e studiate [8] nell'ambito chimico.

6.1 La Termodinamica di Gibbs

Gibbs fu assunto come professore di fisica teorica all'università di Yale nel 1871, quando ancora non aveva pubblicato alcun lavoro scientifico. Dopo essere stato uno dei primi a ricevere un Ph.D. negli Stati Uniti d'America nel 1863 (in ingegneria), aveva lavorato come tutor per l'università di Yale (dove il padre era stato professore di teologia) insegnando latino e matematica. Nel 1866 aveva trascorso un anno in Europa seguendo, a Parigi, Berlino e Heidelberg, i

corsi insegnati da alcuni dei migliori scienziati del tempo, fra i quali Helmholtz. Tuttavia, nel corso del suo anno in Europa non aveva seguito nessun corso sulla Termodinamica e non si trova alcuna menzione di questa disciplina nei suoi appunti [59].

Ciononostante, poco dopo aver assunto l'incarico a Yale, Gibbs aveva cominciato a rivolgere il suo interesse verso la Termodinamica. Secondo un suo biografo (ed ex-studente) ciò era probabilmente dovuto a un breve interesse per le macchine a vapore nei primi anni, subito dopo il suo rientro negli Stati Uniti [59]. Tuttavia, negli articoli di Gibbs, lo stile asciutto ed essenziale, estremamente matematico, non lasciava spazio alla descrizione delle ragioni che lo avevano spinto a intraprendere la sua ricerca.

L'approccio di Gibbs partiva da un'attenta analisi del lavoro di Clausius che, come è stato già detto, egli ammirava molto. Nei suoi articoli, invece, non veniva mai menzionato Kelvin. Il primo lavoro di Gibbs fu pubblicato nel 1873 su un oscuro giornale, *Transactions of the Connecticut Academy*, con un titolo che non lasciava intuire molto dell'importanza e profondità degli argomenti trattati: *Metodi grafici nella termodinamica dei fluidi* [61].

In esso proponeva l'impiego di un insieme più vasto di approcci grafici, rispetto ai già ben noti diagrammi di Watt; a suo parere essi erano "preferibili in molti casi per quanto riguardava chiarezza e convenienza". Gibbs riteneva la geometria più efficace rispetto ai modelli meccanici, che egli reputava troppo poco aderenti alle equazioni [60].

In particolare, Gibbs espresse le proprietà di un fluido termodinamico tramite le corrispondenti caratteristiche delle curve che rappresentavano lo stato del fluido su un piano cartesiano, individuato dalle opportune variabili.

In un diagramma temperatura/entropia, ad esempio, era possibile rappresentare contemporaneamente il lavoro compiuto in un ciclo, il calore assorbito e il calore ceduto. Essi corrispondono, nella figura 5, rispettivamente all'area racchiusa dal ciclo, $ABCD$, all'area $ABba$ e all'area $CDdc$.

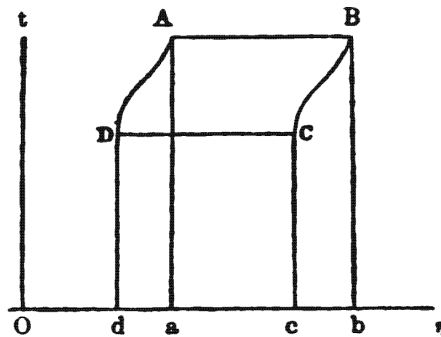


Figura 5. Un diagramma temperatura/entropia usato da Gibbs (η è il simbolo per l'entropia)

Si potrebbe essere portati a pensare che, nonostante l'utilità di questi metodi grafici, il lavoro di Gibbs offrisse tutto sommato un contributo trascurabile agli aspetti generali della Termodinamica. Invece, poche righe oltre la descrizione del suo approccio grafico, con il suo stile sobrio e asciutto, Gibbs si apprestava a cambiare radicalmente questa disciplina. In pochi passaggi egli pervenne a quella che chiamò *l'equazione termodinamica fondamentale del fluido*:

$$dU = TdS - pdV \quad (23)$$

Con un approccio assolutamente innovativo, Gibbs eliminò il calore e il lavoro dalla sua visione e si concentrò, invece, sulle funzioni di stato. Prima di allora la Termodinamica aveva avuto come aspetto centrale le relazioni fra calore e lavoro. Dopo Gibbs, invece, "la Termodinamica diventò la teoria delle proprietà della materia all'equilibrio" [59].

Il secondo lavoro di Gibbs apparve sullo stesso giornale, pochi mesi dopo il primo. Ancora una volta il titolo non era particolarmente chiaro o invitante "*Un metodo per la rappresentazione geometrica delle proprietà termodinamiche delle sostanze per mezzo di superfici*" [61] e sembrava suggerire una semplice estensione dei metodi geometrici proposti precedentemente alle superfici tridimensionali.

In verità, in questo articolo Gibbs poneva maggior enfasi sul problema che intendeva affrontare: la caratterizzazione dello stato di equilibrio di un sistema, in qualsiasi stato fisico o combinazione di stati si trovasse.

A questo scopo, impiegò un unico approccio grafico: un diagramma tridimensionale nel quale gli assi erano: l'energia, l'entropia e il volume. A partire da questi, mise in relazione le proprietà delle superfici ottenute con le condizioni di equilibrio termodinamico, discutendo anche il *punto critico* che era stato descritto da Thomas Andrews (1813-1885) nel caso della CO_2 .

Gibbs dimostrò che affinché due fasi *A* e *B* siano in equilibrio non devono solamente avere la stessa pressione e temperatura, ma anche che le loro energie, entropie e volumi devono soddisfare la relazione:

$$U_B - U_A = T(S_B - S_A) - p(V_B - V_A) \quad (24)$$

Da questa equazione scaturiva una relazione generale che Gibbs introdusse dicendo:

Se vogliamo esprimere in una singola equazione le condizioni necessarie e sufficienti per l'equilibrio termodinamico di una sostanza quando è circondata da un mezzo di pressione costante p e temperatura T , questa equazione può essere scritta come:

$$d(U + PV - TS) = 0 \quad (25)$$

[...] La condizione di equilibrio stabile e quella per la quale il valore della grandezza fra parentesi è minimo.

La grandezza fra parentesi è quella che oggi viene chiamata *energia di Gibbs* [62]:

$$G = U + PV - TS = H - TS \quad (26)$$

La quantità $H = U + pV$ fu successivamente chiamata da Gibbs *funzione calore a pressione costante*, ma è ora nota con il nome *entalpia*, datole da Heike Kamerlingh Onnes (1853-1923) nel 1909 a partire dal greco $\acute{\epsilon}\nu\ \theta\acute{\alpha}\lambda\pi\omega$ (calore interno) [63].

Gibbs poteva aspettarsi una seppur limitata circolazione dei suoi articoli grazie agli accordi di scambio di pubblicazioni che la *Connecticut Academy of Arts and Sciences* aveva con altre società in tutto il mondo. Tuttavia, egli si premurò di inviarne copia ad almeno 75 fra i più famosi scienziati del tempo.

Non molti però ebbero voglia o capacità di comprenderli. Kelvin scrisse a questo proposito: “Non trovo alcuna illuminazione sulla chimica o sulla termodinamica in Williard Gibbs” [8]. Sappiamo, però, che James Clerk Maxwell (1831-1879) lesse con attenzione questi due lavori e ne apprezzò appieno i risultati. Anche Maxwell, infatti, era un estimatore dell’approccio geometrico tanto che aggiunse un’estesa trattazione delle superfici di Gibbs nell’edizione del 1875 del suo trattato di Termodinamica [64]. L’idea delle superfici termodinamiche lo colpì talmente da ricostruirne una in gesso che mostrava le proprietà termodinamiche dell’acqua e che poi inviò a Gibbs in dono [65].

Con i suoi primi due lavori Gibbs aveva spiegato i criteri termodinamici alla base dell’equilibrio fra le fasi di un’unica sostanza e, partendo da questo, fu per lui naturale cercare di estendere l’idea anche ad altri equilibri.

Nel 1874 presentò alla ventina di membri della *Connecticut Academy of Arts and Sciences* un breve seminario sulle applicazioni della Termodinamica alla determinazione dell’*equilibrio chimico*. Da questo sviluppò un testo di oltre 300 pagine intitolato *Sull’equilibrio delle sostanze eterogenee*, che venne pubblicato in due parti: la prima [66] nel 1876 e la seconda [67] nel 1878. Sempre nel 1878 ne pubblicò anche un ampio riassunto [68] sull’*American Journal of Science* che aveva una circolazione molto più ampia.

In questo lungo trattato Gibbs ampliò il dominio della Termodinamica affrontando con un metodo unificato i fenomeni chimici, elastici, elettrochimici e di superficie. Per farlo introdusse fin dal principio il concetto di *potenziale chimico*, corrispondente ai coefficienti di ogni componente presente nell’equazione:

$$dU = TdS + pdV + \sum_j \mu_j dn_j \quad (27)$$

che può quindi essere definito come:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} \quad (28)$$

Poche righe dopo descriveva quella che oggi è nota con il nome di *equazione fondamentale della Termodinamica chimica*. Questa descrive la variazione dell'energia di Gibbs (che ovviamente lui non chiamava così e che indicava con ζ) al variare di pressione, temperatura o composizione:

$$dG = V dp - S dT + \sum_j \mu_j dn_j \quad (29)$$

Il potenziale chimico può, pertanto, essere definito anche come derivata parziale di G , cosa che si fa comunemente nella didattica moderna:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (30)$$

Questa variabile intensiva funzionava in maniera simile alle altre due proprietà intensive che caratterizzavano il sistema, T e p . La condizione di equilibrio in un sistema eterogeneo venne, quindi, espressa da Gibbs in analogia con la condizione di equilibrio meccanico e termico:

[nel caso dell'equilibrio meccanico e termico] la temperatura e la pressione devono essere costanti in tutta la massa [del sistema]. Per l'equilibrio chimico] il potenziale di ogni sostanza componente deve essere costante nell'intera massa [del sistema].

La nozione di potenziale chimico permise a Gibbs di definire la *regola delle fasi* che troverà vastissima applicazione in molti problemi, ma sulla quale Gibbs non si soffermò molto.

Dopo aver pubblicato questi tre incredibili lavori, Gibbs non scrisse più molto di Termodinamica e si limitò per lo più a rielaborare i concetti espressi nel suo lungo trattato [69]. Rivolse, infatti, la sua attenzione verso altri argomenti della fisica, alcuni dei quali, però, avranno grande importanza nel successivo sviluppo della Termodinamica, come si vedrà più avanti.

6.2 Helmholtz e van't Hoff

Mentre Gibbs sviluppava le sue idee sulla Termodinamica, alcuni altri scienziati, ignorando il suo lavoro, trovarono delle vie alternative per applicarla alla soluzione dei problemi chimici.

Dopo aver scritto il testo sulla conservazione dell'energia di cui si è già detto [46], Helmholtz si dedicò ad altri argomenti sia di fisica che di fisiologia. Egli

era infatti anche un medico e fra i suoi contributi si ricorda, fra l'altro, l'invenzione dell'oftalmoscopio [70].

Verso gli anni '80 del XIX secolo il suo interesse tornò alla Termodinamica e nel 1882 pubblicò un articolo nel quale affrontava il cambiamento chimico e la spontaneità delle reazioni dal punto di vista di questa disciplina [71].

Helmholtz cercò di risolvere il problema della spontaneità delle reazioni chimiche distinguendo fra una "energia libera", che poteva essere convertita in altre forme e impiegata per fare lavoro, e una "energia legata", che poteva essere rilasciata solamente sotto forma di calore. Basandosi anche lui sul lavoro di Clausius, esprime l'energia libera, A , come:

$$A = U - TS \quad (31)$$

L'energia legata corrispondeva al prodotto TS .

Helmholtz dimostrò che, a volume e temperatura costanti, un processo è spontaneo nella direzione in cui l'energia libera diminuisce. Quella che lui chiamava energia libera viene oggi chiamata *energia di Helmholtz* [62]. A e G hanno entrambe il ruolo di fornire un criterio di spontaneità delle trasformazioni, però per condizioni diverse: A per volume e temperatura costanti, mentre G per pressione e temperatura costanti.

Se gli approcci e i risultati di Gibbs ed Helmholtz si somigliavano, la via scelta da van't Hoff fu molto diversa. Il suo approccio era di tipo pratico, meno interessato al rigore teorico e più rivolto a trovare metodi direttamente applicabili in laboratorio.

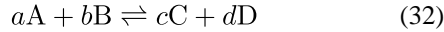
Nel 1884 pubblicò *Studi di dinamica chimica* [72], che ebbe poi una seconda edizione nel 1896. Il titolo richiama, nell'uso del tempo, sia l'equilibrio chimico che la velocità delle reazioni e fu, in effetti, il primo libro a trattare entrambi gli argomenti [8].

Grazie anche a questo punto di vista, van't Hoff fu fra i primi a riconoscere la natura dinamica dell'equilibrio chimico che, fra l'altro, era già stata proposta da William Williamson (1824-1904). Prima di questa idea, l'equilibrio chimico era sempre stato visto come un equilibrio di forze, in analogia a quello meccanico. Era così che lo descrivevano Cato Guldberg (1836-1902) e Peter Waage (1883-1900) quando, nel 1864, avevano introdotto l'idea della *costante di equilibrio* [73].

L'espressione della costante di equilibrio come la conosciamo oggi apparve in un articolo di Guldberg e Waage del 1879 e, seppur su basi più o meno empiriche, era comunemente accettata già prima dell'arrivo del libro di van't Hoff. Egli, infatti, ne accettò la validità anche prima di dimostrarla per via teorica. Per riuscirci impiegò il concetto di lavoro di affinità chimica, w_A , intendendo il lavoro che si poteva ottenere quando una reazione chimica avveniva in determinate condizioni. Sebbene oggi sappiamo che a temperatura e pressione

costanti w_A corrisponde alla variazione di energia di Gibbs, van't Hoff non vi fece alcun riferimento.

Fu van't Hoff a usare per primo il simbolo della doppia freccia (ma non con la notazione moderna delle frecce ad amo). Considerando una reazione arbitraria di equilibrio:



egli derivò che il lavoro w_A^A , compiuto quando la pressione di A veniva modificata da p_A a $p_{A,eq}$, era:

$$w_A^A = -aRT \ln \frac{p_{A,eq}}{p_A} \quad (33)$$

e ovviamente valevano analoghe equazioni anche per le altre specie coinvolte. Di conseguenza, il lavoro complessivo compiuto quando a moli di A e b moli di B venivano convertite in c moli di C e d moli di D era:

$$w_A = RT \ln \frac{p_{C,eq}^c p_{D,eq}^d}{p_{A,eq}^a p_{B,eq}^b} - RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \quad (34)$$

Essendo le pressioni di equilibrio valori determinati, l'argomento del primo logaritmo è una costante che era, per l'appunto, la costante di equilibrio

$$K_p = \frac{p_{C,eq}^c p_{D,eq}^d}{p_{A,eq}^a p_{B,eq}^b} \quad (35)$$

In termini moderni, tenendo conto della equivalenza fra ΔG e w_A , è possibile riscrivere l'equazione (34) in funzione del *rapporto di azione di massa* Q/K_p :

$$\Delta G = RT \ln \frac{Q}{K_p} \quad (36)$$

dove, $Q = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$, è detto *quoziente di reazione*.

Nello stesso trattato, van't Hoff respinse le affermazioni fatte in precedenza da Julius Thomsen (1826-1909) e Marcellin Berthelot (1827-1907) che ritenevano che il calore ceduto durante una reazione fosse la ragione del suo procedere in una direzione. Egli si rese conto, invece, che il segno di q influenza solamente il cambiamento della costante di equilibrio, così come descritto dall'equazione che oggi porta il suo nome:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{q}{RT^2} \quad (37)$$

Questa relazione era stata comunque già proposta da August Friedrich Horstmann (1842-1929) nel 1868, e van't Hoff lo riconobbe nel suo libro.

Pochi mesi dopo l'uscita del lavoro di van't Hoff, il chimico francese Henri Louis Le Châtelier (1850-1936) riportò le conclusioni di van't Hoff in un suo lavoro. Da allora vanno sotto il nome di *principio di Le Châtelier*. Essendo una persona molto mite e per nulla incline alle polemiche, van't Hoff non cercò mai di correggere questo errore di attribuzione [8].

7. Gli atomi e la Termodinamica

Dopo i lavori di Clausius, di Gibbs e degli altri studiosi, era ormai chiaro che era possibile descrivere il comportamento dei sistemi termodinamici, la spontaneità dei processi e la condizione di equilibrio alla quale essi tendevano tramite poche variabili generali in relazione fra loro per mezzo di equazioni come la (21) o la (29).

I due principi della Termodinamica offrivano una descrizione netta e ineluttabile del funzionamento dell'Universo. In particolare, il secondo principio mostrava la profonda asimmetria dei fenomeni: esisteva una direzione ben precisa per il loro svolgersi. Al tempo stesso, però, i principi non fornivano vere e proprie spiegazioni. Non dicevano nulla su quale fosse in ultima analisi la ragione della loro validità universale.

Per alcuni, come Ernst Mach (1838-1916) e Pierre Duhem (1861-1916), questo non era un problema. Essi ritenevano che i principi della Termodinamica fossero leggi fenomenologiche autonome, che non necessitassero di ulteriori principi fisici sui quali basarsi.

Per molti altri, invece, il significato profondo dei principi risiedeva nella natura microscopica della materia: nell'energia cinetica e potenziale posseduta dagli atomi [74]. Bisognava, quindi, trovare un modo per conciliare la visione macroscopica, impiegata principalmente fino ad allora, con quella microscopica. La teoria dinamica del calore era già un buon punto di partenza. A partire da essa venne sviluppata la *teoria cinetica dei gas* e, successivamente, la visione più generale e completa che va sotto il nome di *meccanica statistica* [75].

7.1 La teoria cinetica dei gas

La teoria cinetica dei gas e la Termodinamica furono sviluppate negli stessi decenni, a volte dalle stesse persone. È quindi naturale che si riscontri una intima connessione fra queste due teorie.

Una volta definite le relazioni fra pressione, volume, temperatura e quantità di sostanza di un gas, fu possibile rivolgere l'attenzione a spiegare il comportamento dei gas nei termini del movimento delle loro molecole.

Anche prima che John Dalton (1766-1844) proponesse la sua teoria atomica, alcuni scienziati avevano cercato di spiegare la relazione pressione-volume

in termini particellari. Già Newton aveva illustrato che un gas composto da atomi che si respingono con forza inversamente proporzionale al quadrato della distanza avrebbe mostrato, a sua volta, una pressione inversamente proporzionale al volume [76]. Fu, però, Bernoulli a proporre nel 1738 un modello dei gas simile a quello moderno (Figura 6) nel suo trattato *Hydrodynamica* [77].

Egli riteneva correttamente che la pressione fosse il risultato dei continui urti delle particelle di gas sulle pareti del contenitore e, ovviamente, condivideva l'idea che il calore non fosse altro che la manifestazione del movimento di queste particelle.

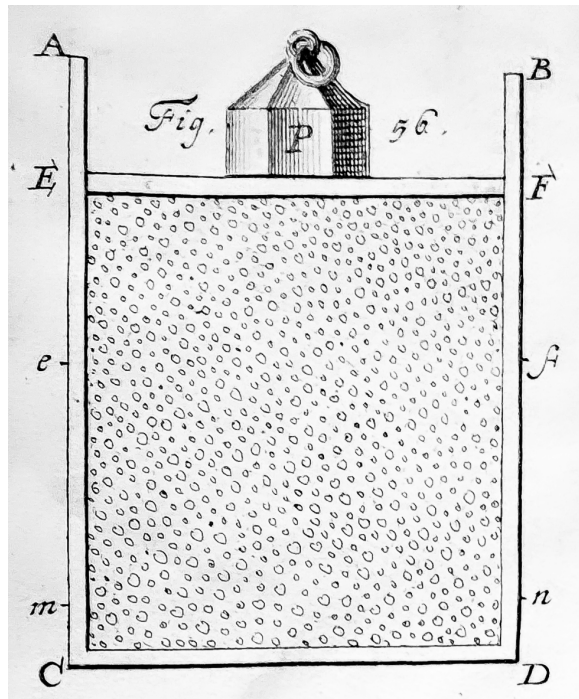


Figura 6. Una rappresentazione schematica della pressione dei gas, tratta da *Hydrodynamica*

Le sue idee arrivarono con grande anticipo rispetto ai tempi ed ebbero scarso effetto in una comunità scientifica nella quale la teoria del calorico era dominante [8]. Altri due precursori, John Herapath (1790-1868) e John James Waterson (1811-1883) ebbero altrettanta fortuna e rimasero per lo più ignoti.

L'interesse verso la possibilità di spiegare il comportamento dei gas tramite un approccio particellare fu ravvivato da un breve articolo [78] del 1856 scritto da Karl August Krönig (1822-1879). Il lavoro in sé non fu particolarmente importante, ma stimolò altri a intraprendere questa via.

Fra questi vi fu Clausius [79, 80] che nel 1857 derivò l'espressione che metteva in relazione le proprietà macroscopiche di un gas, come pressione e volume, con quelle microscopiche, come la massa delle particelle, m , e la loro velocità media, v_{media} :

$$pV = \frac{1}{3}Nmv_{media}^2 \quad (38)$$

Dove N è il numero di particelle.

A partire da questa relazione, Clausius ricavò anche i valori della capacità termica molare a volume costante: $C_{v,m} = 3/2 R$ e a pressione costante: $C_{p,m} = 5/2 R$. Con questi risultati per la prima volta veniva creata una connessione fra la Termodinamica e la teoria cinetica dei gas.

Clausius aveva stimato delle velocità medie per alcuni gas, ma non aveva dei valori sperimentali a supporto di questi calcoli. I suoi risultati furono criticati aspramente da Christoph Buys-Ballot (1817-1890) che osservò con una certa malizia che le velocità previste erano talmente alte che l'odore della cena si sarebbe dovuto percepire nell'istante in cui si vedeva il maggiordomo entrare con il vassoio [2, 81].

Clausius rispose a questa critica nel 1858, affermando che le molecole non si muovevano in linea retta ma, urtando le une con le altre, cambiavano continuamente percorso. Questo lo portò a introdurre il concetto di *cammino libero medio*, λ , e metterlo in relazione con il raggio delle molecole, r , e la distanza media, d , alla quale si trovavano [82]:

$$\frac{\lambda}{r} = \frac{d^3}{\frac{4}{3}\pi r^3} \quad (39)$$

Questa equazione fu leggermente corretta da Maxwell; nel 1859 egli scrisse a George Stokes (1819-1903) descrivendo la teoria cinetica dei gas (Figura 7) che aveva sviluppato dopo aver letto l'articolo di Clausius. In soli quattro mesi era stato in grado di estendere e correggere i risultati arrivando a delle soluzioni originali che vennero pubblicate nel 1860, in due parti [83, 84].

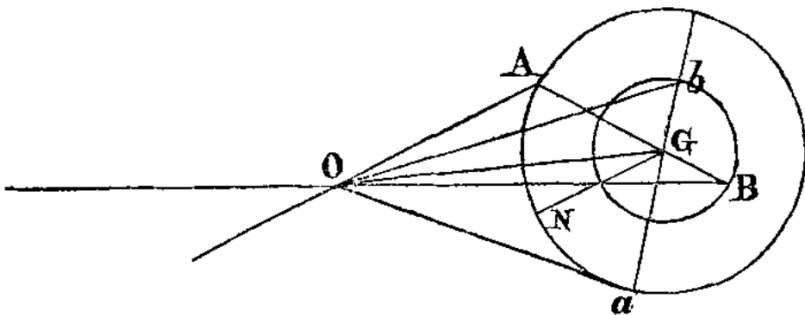


Figura 7. Uno schema tratto da *Illustrations of the dynamical theory of gases* di Maxwell

L'interesse di Clausius per la teoria cinetica dei gas risiedeva principalmente nel suo legame con la teoria dinamica del calore. Maxwell, invece, era più interessato a stimare il cammino libero medio (cosa che a Clausius non era riuscita) e le proprietà che si potevano derivare, come la viscosità, la conducibilità termica e la diffusione.

Per superare l'impossibilità di descrivere la posizione e la velocità di ogni particella, Maxwell decise di usare i metodi della statistica. Questa idea derivava direttamente da Clausius. Infatti, in una lettera scritta a Kelvin [2] riconosceva questo debito verso colui che, oltre ad aver introdotto il cammino libero medio, aveva proposto l'impiego di:

[...] metodi matematici [...] per poter gestire statisticamente numeri immensi di molecole disponendole in gruppi secondo le loro direzioni, velocità, ecc.

Maxwell si rese conto anche di alcuni problemi nei risultati di Clausius e sostituì v_{media} dell'equazione (38) con la radice della velocità quadratica media (v_{rms}), cioè la radice della media della somma delle velocità quadratiche delle singole particelle:

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{\sum_i v_i^2}{N}} \quad (40)$$

Quindi, ottenne:

$$pV = \frac{1}{3} N m v_{\text{rms}}^2 \quad (41)$$

Proprio grazie all'introduzione dei metodi statistici, Maxwell fu un grado di dimostrare che i valori di velocità in una particolare direzione dello spazio obbedivano a una distribuzione *normale*:

Le velocità delle molecole spaziano fra tutti i valori, essendo distribuite in accordo con la stessa legge che prevale nella distribuzione degli errori di osservazione e in generale in tutti i casi in cui esiste una uniformità generale nella massa fra la apparente irregolarità in casi individuali.

7.2 Il secondo principio e la statistica

Una volta connessi i fenomeni macroscopici con quelli microscopici tramite un approccio statistico, Maxwell si rese conto che anche il secondo principio poggiava su queste basi. In una lettera inviata nel 1867 all'amico Peter Tait (1831-1901) immaginò il famoso esperimento mentale del *demone*, che poi riportò nel suo trattato *Theory of Heat* [64]:

Supponiamo che un recipiente sia diviso in due porzioni, A e B, da una parete nella quale vi è un piccolo foro e che un essere, che può vedere le singole molecole, apra e chiuda questo foro, in modo da permettere solo alle molecole più veloci il passaggio da A verso B, e solo a quelle più lente il passaggio da B verso A. Egli potrebbe, in questo modo, aumentare la temperatura di B ed abbassare quella di A, senza aver compiuto alcun lavoro, in contraddizione con il secondo principio della termodinamica.

Maxwell, si rendeva perfettamente conto di come questo esperimento mentale fosse impossibile nella pratica. Scriveva anche: “se potessimo far questo, potremmo violare il secondo principio. Solo che non siamo abbastanza capaci”.

È interessante notare che, con l'idea del demone onnisciente, capace di calcolare istantaneamente posizione e velocità di ogni particella, Maxwell anticipava di quasi un secolo il collegamento fra entropia e teoria dell'informazione [85].

In una lettera scritta a John William Strutt (1842-1919), futuro Lord Rayleigh, Maxwell chiarì in modo ancora più conciso ed efficace che la natura statistica del secondo principio non ne scalfiva assolutamente la validità, semmai il contrario:

Il secondo principio ha lo stesso grado di realtà dell'affermare che se gettiamo un bicchiere d'acqua nel mare, è impossibile tirare fuori nuovamente lo stesso bicchiere d'acqua.

Clausius non accettò mai l'interpretazione statistica di Maxwell e continuò a cercare, invece, un'interpretazione meccanica, a partire dal già citato concetto di *disgregazione* [53].

L'approccio meccanicistico fu perseguito inizialmente anche da Ludwig Boltzmann (1844-1906) che a soli 22 anni, prima ancora di conseguire il suo dottorato di ricerca, pubblicò un articolo [86] con il dichiarato obiettivo di fornire “una prova del secondo principio della Termodinamica puramente analitica e completamente generale e scoprire il teorema in meccanica che corrisponde ad esso”. Nonostante questo proposito, però i risultati furono poco soddisfacenti.

Nel suo articolo Boltzmann non menzionava il lavoro di Maxwell, probabilmente perché a quel tempo stava ancora imparando l'inglese. Due anni dopo, però, aveva letto con attenzione il suo lavoro sulla distribuzione delle velocità e sposò in pieno l'idea dell'approccio statistico al problema.

Fu così che estese il lavoro di Maxwell considerando anche delle particelle dotate di energia potenziale e deducendo una relazione che esprimeva la frazione di particelle dotate di energia $\varepsilon_p f_i$. In termini moderni questa relazione, in cui C è una costante, corrisponde alla *distribuzione di Boltzmann*:

$$f_i = C \times e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \quad (42)$$

Il termine esponenziale è detto *fattore di Boltzmann* e si ritrova in varie forme in molte altre equazioni [87], mentre k è la ben nota *costante di Boltzmann*.

La costante C (o meglio, il suo inverso) venne ridefinita da Max Plank (1858-1947) che la chiamò *somma sugli stati*, ma che ora viene più comunemente detta *funzione di partizione*. Essa corrisponde alla somma di tutti i termini:

$$q = \sum_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \quad (43)$$

Per motivi essenzialmente di comodità di calcolo, nello sviluppo dell'equazione (42) Boltzmann considerò l'energia suddivisa in quantità discrete, ben prima che questa idea emergesse in fisica, e Plank fece uso di alcune delle procedure di Boltzmann nella sua trattazione della quantomeccanica [8].

Una volta stabilito come l'energia si distribuisse in un sistema di atomi e molecole, nel 1872 Boltzmann fu in grado ricavare il modo in cui un sistema raggiungeva l'equilibrio. Egli dimostrò che un aumento dell'entropia corrispondeva ad un aumento del "disordine" molecolare [88].

Per questa trattazione introdusse una funzione, H , che dipendeva dalla distribuzione delle velocità delle molecole di un gas, f :

$$H(t) = \int f \ln f dv \quad (44)$$

Boltzmann formulò un teorema che illustrava come H doveva inevitabilmente diminuire con il tempo, fino a raggiungere la distribuzione di Maxwell, nel qual caso rimaneva costante. La diminuzione di H corrispondeva all'aumento di S . Questo teorema è oggi noto come *teorema H di Boltzmann* [89]. Esso fu oggetto di alcune importanti critiche dalle quali Boltzmann dovette difendersi.

La prima fu mossa da Kelvin e riguardava il cosiddetto *paradosso della reversibilità* [90, 91]. Kelvin affermava che sarebbe bastato invertire il movimento di ognuna delle particelle (le equazioni del moto sono reversibili), per osservare il sistema allontanarsi dall'equilibrio. Boltzmann rispose nel 1877 argomentando che in ogni sistema dinamico fra tutte le configurazioni possibili vi era un numero enorme di esse che corrispondevano a uno stato di equilibrio e solo una piccolissima frazione che invece conducevano lontano da esso. Egli ammetteva che fosse possibile trovare un particolare stato che portasse lontano dall'equilibrio (e quindi a un aumento di H e a una diminuzione di S), ma che questa possibilità era talmente piccola da non doverla considerare. Ancora una volta, la natura statistica del secondo principio mostrava la sua forza.

Una seconda critica fu mossa da Henri Poincaré (1854-1912) e riguardava il *paradosso della ricorrenza*. Secondo un suo teorema [92], ogni sistema dinami-

co doveva passare prima o poi per qualsiasi possibile configurazione. Poincaré riteneva, pertanto, che questo invalidasse il teorema. A questa critica si aggiunse anche Friedrich Zermelo (1871-1953) che fu particolarmente duro. Anche in questo caso, la spiegazione di Boltzmann seguiva la visione statistica: esistevano un numero molto più grande di configurazioni che corrispondevano a uno stato di equilibrio, sicuramente il sistema sarebbe potuto passare per un qualsiasi stato (anche di non equilibrio), ma ci sarebbe voluto un tempo così immenso da poter trascurare questa evenienza [93].

7.3 La meccanica statistica

La conoscenza della distribuzione delle particelle di un sistema aveva come scopo ultimo quello di poter determinare da essa le proprietà macroscopiche. Boltzmann affrontò questo aspetto in due lavori [94, 95], pubblicati nel 1877 nei quali metteva in relazione l'entropia S con il numero W di configurazioni microscopiche corrispondenti a un determinato stato macroscopico, ricavando la celeberrima equazione (Figura 8) che si può considerare la nascita della meccanica statistica:

$$S = k \ln W \quad (45)$$



Figura 8. La tomba di Boltzmann a Vienna riporta sulla lapide la sua famosa equazione⁹

⁹ La notazione usata nella lapide indica il logaritmo naturale come log, invece di ln, che è più comune oggi.

Le configurazioni microscopiche sono dette anche *microstati* del sistema, mentre le configurazioni macroscopiche sono dette *macrostati*. W va anche sotto il nome di *peso termodinamico* di una configurazione.

L'entropia statistica proposta da Boltzmann fu esplorata anche da Gibbs, anche lui interessato alla meccanica statistica. Già nel 1876 osservava che [66]:

[...] l'impossibilità di una diminuzione non compensata dell'entropia sembra essersi ridotta a una improbabilità

Gibbs estese e raffinò ulteriormente le idee di Boltzmann, raccogliendo i suoi risultati nel libro *Principi Elementari in Meccanica Statistica* [96], pubblicato del 1902, poco prima della sua morte. L'interesse per la meccanica statistica era comunque legato anche ai suoi precedenti lavori di Termodinamica e il sottotitolo dell'opera recitava: "sviluppati con particolare riferimento ai fondamenti razionali della termodinamica".

Gibbs ampliò la definizione di entropia statistica data da Boltzmann nell'equazione (45). Mentre Boltzmann trattava solo il caso in cui ogni possibile microstato aveva la stessa probabilità di manifestarsi degli altri, Gibbs considerò quello in cui per ogni microstato vi fosse una specifica probabilità p_i di verificarsi. In questo caso l'espressione dell'entropia diventava:

$$S = -k \sum_i^W p_i \ln p_i \quad (46)$$

che si riduceva alla equazione (45) quando tutti gli stati avevano la stessa probabilità $p = 1/W$.

Mentre Maxwell e Boltzmann avevano applicato le loro considerazioni statistiche a un insieme di elementi identici, Gibbs propose un passo in avanti considerevole:

[...] per alcuni scopi, tuttavia, è desiderabile considerare una vista più ampia [...] Possiamo immaginare un gran numero di sistemi della stessa natura, ma differenti per configurazioni e velocità che mostrano in un dato istante, e diversi non soltanto infinitesimalmente, ma in un modo da poter comprendere ogni possibile combinazione di configurazioni e velocità.

Gibbs chiamò questo "gran numero di sistemi" un *insieme statistico*. Il vantaggio di impiegare questo approccio era che le energie degli atomi nel sistema potevano essere considerate variabili indipendenti. La collezione di tutti i sistemi venne chiamato da Gibbs un *insieme canonico*, mentre la collezione di insiemi caratterizzati tutti dalla stessa energia fu chiamato *insieme microcanonico*.

Boltzmann e Gibbs furono i principali artefici degli inizi della meccanica statistica e delle sue applicazioni alla Termodinamica. Tuttavia, bisogna anche ricordare che proprio nell'anno in cui Gibbs pubblicava il suo libro, il giovane Albert Einstein (1879-1955) pubblicava, appena ventiduenne [97], il suo terzo lavoro che trattava proprio le basi statistiche della Termodinamica, seguito da un secondo un anno dopo [98].

8. Conclusioni

Sebbene il presente articolo si concluda a questo punto, la storia della Termodinamica non si è certamente fermata. Il suo sviluppo è continuato per tutto il XX secolo e non si è interrotto neppure nel XXI.

Nei primi anni del 1900 Walther Nerst (1864-1941) cominciò a lavorare su quello che sarebbe divenuto il *teorema di Nernst* [99, 100] che esprime successivamente in termini di impossibilità di raggiungere lo zero assoluto. I successivi lavori di Franz Eugen Simon (1893-1956) portarono a una ulteriore revisione dell'idea di Nerst e alla formulazione di quello che sarà noto come il *terzo principio della Termodinamica* espresso nel 1930 come:

Allo zero assoluto le differenze di entropia fra tutti gli stati di un sistema che sono in equilibrio termodinamico interno, scompaiono.

Ben presto, l'idea di dover escludere gli esseri viventi dal campo di azione della Termodinamica, come aveva fatto Kelvin con la sua formulazione del secondo principio venne meno. Nel 1944 Erwin Schrödinger (1887-1961), fiducioso nella possibilità di comprendere gli esseri viventi con le leggi della fisica, pubblicò il suo celeberrimo libro dal titolo *Cos'è la vita?* [49]:

La materia vivente, pur non eludendo le "leggi della fisica" come stabilite fino a ora, probabilmente coinvolge "altre leggi della fisica" che comunque, una volta che verranno rivelate, formeranno una parte integrale della scienza così come le precedenti.

Nello stesso testo esprimeva le sue considerazioni sull'entropia e gli esseri viventi:

La cosa essenziale del metabolismo è che gli organismi riescono a liberarsi dell'entropia che non possono fare a meno di produrre essendo vivi.

I tempi erano ormai maturi per lo sviluppo da parte di Ilya Prigogine (1917-2003) della *Termodinamica dei processi irreversibili* [101] nel 1955. Il concetto di *struttura dissipativa* che ne derivava giustificò l'emergere di strutture ordinate dinamiche grazie al flusso di energia e materia fra esse e l'ambiente che

le circonda. L'origine della vita venne così spiegata come un effetto delle leggi della Termodinamica.

Intanto, alla metà del XX secolo Claude Shannon (1916-2001) trovava un legame fra la *teoria dell'informazione* [85] che stava sviluppando e la formulazione statistica dell'entropia, con ricadute enormi nel campo della crittografia e della trasmissione e conservazione dei dati digitali.

In tempi più recenti, la Termodinamica quantistica ha cominciato a esplorare come i concetti della Termodinamica possano essere interpretati sulla scala quantomeccanica [102]. Un campo tutt'ora in gradissimo fermento e dove le sfide scientifiche e tecnologiche da affrontare sono enormi.

Indipendentemente dagli sviluppi che ci riserva il futuro, sembra comunque molto probabile che la Termodinamica, con i suoi principi, l'energia e l'entropia, continuerà a fornire una chiave di lettura irrinunciabile per molti fenomeni intorno a noi e dentro di noi.

Riferimenti

- [1] T. S. Kuhn, *The structure of scientific revolutions.*, University of Chicago Press, Chicago, 1962.
- [2] I. Müller, *A History of Thermodynamics: The Doctrine of Energy and Entropy*, Springer Science & Business Media, 2007.
- [3] J. O'Connell, *Chemical Engineering Education*, 2019, **53**, 2-2.
- [4] S. B. Brush, *The Physics Teacher*, 1969, **7**, 271-280.
- [5] M. Bächtold, M. Guedj, in *International Handbook of Research in History, Philosophy and Science Teaching* (Ed. M. R. Matthews), Springer Netherlands, Dordrecht, 2014, 211-243.
- [6] U. Besson, in *International Handbook of Research in History, Philosophy and Science Teaching* (Ed. M. R. Matthews), Springer Netherlands, Dordrecht, 2014, 245-283.
- [7] R. Pisano, A. Anakkar, E. M. Pellegrino, M. Nagels, *Found Chem*, 2019, **21**, 297-323.
- [8] K. J. Laidler, *The World of Physical Chemistry*, New Publisher, Oxford; New York, Reprint edizione 1995.
- [9] R. Hanlon, *Block by Block: The Historical and Theoretical Foundations of Thermodynamics*, Oxford University Press, Oxford, 2020.
- [10] P. W. Atkins, J. D. Paula, J. Keeler, *Chimica fisica*, Zanichelli, Bologna, 6° edizione, 2020.
- [11] E. Eliav, R. H. Gracely, in *Orofacial Pain and Headache* (Eds. Y. Sharav and R. Benoliel), Mosby, Edinburgh, 2008, 45-56.
- [12] M. K. Barnett, University of Cincinnati, 1951.

- [13] M. Clagett, *Giovanni Marliani and Late Medieval Physics*, Columbia University Press, 1941.
- [14] G. Marliani, *Quaestio de caliditate corporum humanorum*, Antonio Zarotto, 1474.
- [15] C. H. Haskins, *Studies in the history of mediaeval science*, Cambridge, Harvard University Press, 1924.
- [16] S. Santorio, *Commentaria in primam fen primi libri canonis Auicennae*, Apud Iacobum Sarcinam, Venezia, 1626.
- [17] R. Fludd, *Roberti Flvdd alias De Flvctibvs Philosophia sacra et vere Christiana Seu Meteorologica Cosmica*, De Bry, 1626.
- [18] W. Sedgwick, H. W. Tyler, *Philosophical Review*, 1918, **27**, 551.
- [19] L. Magalotti, *Saggi di naturali esperienze*, Per Giuseppe Cocchini all'Insegna della Stella, 1667.
- [20] P. W. E. K. Middleton, *A History of the Thermometer and Its Uses in Meteorology*, Johns Hopkins University Press, Baltimore, Md., 2003.
- [21] M. K. Barnett, *J. Chem. Educ.*, 1941, **18**, 358.
- [22] J. Black, *Lectures on the elements of chemistry, delivered in the University of Edinburgh*, printed by Mundell and Son for Longman and Rees London, and William Creech Edinburgh, Edinburgh, 1803.
- [23] A.-L. Lavoisier, P.-S. Laplace, *Mémoire sur la chaleur*, De l'Imprimerie royale, Paris, 1783.
- [24] E. Mendoza, *Physics Today*, 1961, **14**, 32–42.
- [25] W. M. Saslow, *Entropy (Basel)*, 2020, **22**, 77.
- [26] I. Newton, *Opticks: or, A treatise of the reflections, refractions, inflexions and colours of light*, Printed for Sam Smith, and Benj. Walford, London, 1704.
- [27] H. Guerlac, *Historical Studies in the Physical Sciences*, 1976, **7**, 193–276.
- [28] D. S. L. Cardwell, *From Watt to Clausius: the rise of thermodynamics in the early industrial age*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1971.
- [29] D. Baird, *Thing Knowledge: A Philosophy of Scientific Instruments*, 2004.
- [30] W. Thomson, *Earth and Environmental Science Transactions of The Royal Society of Edinburgh*, 1849, **16**, 541–574.
- [31] W. Thomson, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1852, **4**, 8–21.
- [32] S. (1796-1832) A. du texte Carnot, *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*, par S. Carnot, 1824.

- [33] C. C. Gillispie, R. Pisano, *Lazare and Sadi Carnot: A Scientific and Filial Relationship*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2014, vol. 19.
- [34] É. Clapeyron, *Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur*, 1834.
- [35] W. Thomson, *Philos. Mag. Ser.*, 1848, **3**, 313–317.
- [36] R. Fox, *The caloric theory of gases: from Lavoisier to Regnault*, Clarendon Press, Oxford, Presumed First Edition, 1971.
- [37] B. Thompson, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1798, **88**, 80–102.
- [38] J. R. Mayer, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 1842, **42**, 233–240.
- [39] J. P. Joule, *Abstracts of the Papers Printed in the Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1837, **4**, 280–282.
- [40] R. de A. Martins, *Notes and Records: the Royal Society Journal of the History of Science*, 2022, **76**, 117–154.
- [41] J. P. Joule, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1845, **26**, 369–383.
- [42] H. O. Sibum, *Studies in History and Philosophy of Science Part A*, 1995, **26**, 73–106.
- [43] C. Truesdell, *The Tragicomical History of Thermodynamics, 1822–1854*, Springer Science & Business Media, 2013.
- [44] T. Young, *A Course of Lectures on Natural Philosophy and the Mechanical Arts*, J. Johnson, 1807.
- [45] W. R. Grove, *On the Correlation of Physical Forces: Being the Substance of a Course of Lectures Delivered in the London Institution, in the Year 1843*, Samuel Highley, 32, Fleet Street, 1846.
- [46] H. von Helmholtz, *Über die Erhaltung der Kraft*, Humboldt-Universität zu Berlin, 1847.
- [47] R. Clausius, *Annalen der Physik*, 1850, **155**, 368–397.
- [48] R. Clausius, *Annalen der Physik*, 1854, **169**, 481–506.
- [49] E. Schrödinger, *What is Life? The Physical Aspect of the Living Cell*, Cambridge University Press, 1944.
- [50] C. Darwin, *On the Origin of Species by Means of Natural Selection, Or, The Preservation of Favoured Races in the Struggle for Life*, J. Murray, 1859.
- [51] J. D. Burchfield, *Lord Kelvin and the Age of the Earth*, University of Chicago Press, 2009.
- [52] M. K. E. L. Planck, *Vorlesungen über Thermodynamik*, Veit, Leipzig, 1897.
- [53] R. Clausius, *Annalen der Physik*, 1862, **192**, 73–112.

- [54] R. Clausius, *Annalen der Physik*, 1862, **191**, 1–56.
- [55] E. M. Pellegrino, E. Ghibaudi, L. Cerruti, *Entropy*, 2015, **17**, 4500–4518.
- [56] R. Clausius, *Annalen der Physik*, 1865, **201**, 353–400.
- [57] R. Battino, S. E. Wood, L. E. Strong, *J. Chem. Educ.*, 1997, **74**, 304.
- [58] J. W. Gibbs, *Proc. Am. Acad.*, 1889, **16**, 458.
- [59] M. J. Klein, *Physics Today*, 1990, **43**, 40–48.
- [60] F. H. Getman, *Science*, 1923, **58**, 129–133.
- [61] J. W. Gibbs, *Trans. Conn. Acad. Arts Sci*, 1873, **2**, 309–342.
- [62] A. D. McNaught, A. Wilkinson, *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, (the “Gold Book”)*, Wiley, Oxford England; Malden, MA, USA, 2nd edition, 1997.
- [63] I. K. Howard, *J. Chem. Educ.*, 2002, **79**, 697.
- [64] J. C. Maxwell, *Theory of Heat*, D. Appleton and Company, 1875.
- [65] T. G. West, *SIGGRAPH Comput. Graph.*, 1999, **33**, 15–17.
- [66] J. W. Gibbs, *Trans. Conn. Acad. Arts Sci*, 1876, **3**, 108–248.
- [67] J. W. Gibbs, *Trans. Conn. Acad. Arts Sci*, 1878, **3**, 343–524.
- [68] J. W. Gibbs, *Amer. Jour. Sci.*, 1878, **14**, 441–458.
- [69] J. W. Gibbs, *Scientific Papers of J. Willard Gibbs, in Two Volumes*, Longmans, Green, 1906.
- [70] D. Cahan, *Helmholtz: A Life in Science*, University of Chicago Press, 2018.
- [71] H. von Helmholtz, *Die Thermodynamik, Chemischer Vorgänge*, Berlin, 1882.
- [72] J. H. van’t Hoff, *Études de dynamique chimique/par J. H. van’t Hoff*, 1884.
- [73] P. Waage, C. M. Gulberg, *J. Chem. Educ.*, 1986, **63**, 1044.
- [74] L. Sklar, in *The Stanford Encyclopedia of Philosophy* (Ed. E. N. Zalta), Metaphysics Research Lab, Stanford University, Fall 2015, 2015.
- [75] L. G. Benguigui, in *Statistical Mechanics for Beginners*, World Scientific, 2010, 136–147.
- [76] I. Newton, *Philosophiae naturalis principia mathematica, jussu Societatis regiae ac typis Josephi Streater. Prostant Venales apud Sam. Smith ad insignis principis Walliae in coemiterio D. Pauli, aliosq*, 1687.
- [77] D. Bernoulli, *Daniellis Bernouilli... Hydrodynamica, sive de Viribus et motibus fluidorum commentarii, opus academicum...*, Sumptibus Johannis Reinholdi Dulseckeri, 1738.
- [78] K. A. Krönig, *Ann. Phys.*, 1856, **99**, 315–322.

- [79] E. W. Garber, *Historical Studies in the Physical Sciences*, 1949, **2**, 299–319.
- [80] R. Clausius, *Annalen der Physik*, 1857, **100**, 353–380.
- [81] C. A. Buys-Ballot, *Ann. Phys.*, 1858, **103**, 240.
- [82] R. Clausius, *Annalen der Physik*, 1858, **105**, 239–258.
- [83] J. C. Maxwell, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1860, **19**, 19–32.
- [84] J. C. Maxwell, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1860, **20**, 21–37.
- [85] C. E. Shannon, *The Bell System Technical Journal*, 1948, **27**, 379–423.
- [86] L. Boltzmann, *Wiener Berichte*, 1866, **53**, 195–220.
- [87] C. Fazio, O. R. Battaglia, I. Guastella, *Eur. J. Phys.*, 2012, **33**, 359.
- [88] L. Boltzmann, *Sitzungsberichte Akad. Wiss.*, 1872, **66**, 275–370.
- [89] H. R. Brown, W. Myrvold, J. Uffink, *Studies in History and Philosophy of Science Part B: Studies in History and Philosophy of Modern Physics*, 2009, **40**, 174–191.
- [90] W. Thomson, *Nature*, 1874, **9**, 441–444.
- [91] O. Penrose, in *Kelvin: Life, Labours and Legacy* (Eds. R. Flood, M. McCartney, A. Whitaker), Oxford University Press, 2008.
- [92] H. Poincaré, *Acta mathematica*, 1890, **13**, 1–270.
- [93] L. Boltzmann, *Annalen der Physik*, 1896, **293**, 773–784.
- [94] L. Boltzmann, *Wiener Berichte*, 1877, **75**, 62–100.
- [95] L. Boltzmann, *Wiener Berichte*, 1877, **76**, 373–435.
- [96] J. W. Gibbs, *Elementary Principles in Statistical Mechanics: Developed with Especial Reference to the Rational Foundations of Thermodynamics*, C. Scribner's sons, 1902.
- [97] A. Einstein, *Ann. Phys.*, 1902, **9**, 417–433.
- [98] A. Einstein, *Ann. Phys.*, 1903, **11**, 170–187.
- [99] W. Nernst, *Nachr. Kgl. Ges. Wiss. Gött.*, 1906, 1–40.
- [100] W. B. Cropper, *J. Chem. Educ.*, 1987, **64**, 3.
- [101] I. Prigogine, *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*, Interscience, 1955.
- [102] J. Gemmer, M. Michel, G. Mahler, *Quantum Thermodynamics: Emergence of Thermodynamic Behavior Within Composite Quantum Systems*, Springer, 2009.

Perché la Termodinamica è così difficile?

Mariano Venanzi

Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche,
Università di Roma "Tor Vergata", Roma (Italia)

e-mail: venanzi@uniroma2.it

Abstract: In this contribution I report on the difficulties and problems that I faced in teaching classical thermodynamics to students of the biology and applied chemistry curricula at university. I focused this report on some critical issues, that I believe are fundamental for a real comprehension of this theory, characterized by a network of formal relations between the thermodynamic potentials and their conjugated variables, and a high level of logical abstraction.

Keywords: sistema-ambiente; equilibrio; equazioni di stato; lavoro-calore; reversibilità-irreversibilità; trasposizione didattica

1. Introduzione

Scrivo queste brevi note senza pretesa alcuna di scientificità, solo sulla base dell'esperienza che ho accumulato insegnando per diversi anni Chimica Fisica nei corsi di laurea in Chimica Applicata (II anno, I semestre) e Biologia Cellulare e Molecolare (I anno, II semestre) della mia università. Attualmente sono titolare di un corso di Chimica Fisica Biologica all'interno di una laurea magistrale in area biologica, che rappresenta, anche questo, un osservatorio particolare, non esistendo più da alcuni anni un corso di Chimica Fisica di base alla triennale di provenienza. Nel prosieguo tenterò di rispondere alla domanda del titolo di questo contributo, riferendomi esclusivamente alla termodinamica classica, argomento di studio dei corsi dei primi anni universitari e focalizzando il discorso su alcuni punti che ritengo critici nell'insegnamento/apprendimento della termodinamica. In particolare, descriverò le difficoltà maggiori che ho incontrato come docente nell'insegnamento di questa teoria e che ho riscontrato nei miei sfortunati studenti (vorrei rassicurare il lettore: attualmente il mio insegnamento principale è un corso di spettroscopia molecolare che tengo con molta più tranquillità e soddisfazione).

2. Discussione

Come commento generale, quasi una conclusione in realtà, ritengo che la difficoltà maggiore nell'apprendimento della termodinamica nasca dal suo carattere formale e dal suo notevole livello di astrazione. La Termodinamica ha come oggetto funzioni macroscopiche come l'energia libera, l'entalpia, l'energia interna, che descrivono le proprietà macroscopiche di un sistema senza, in linea di principio, nessun riferimento alle sue proprietà microscopiche e molecolari. Non a caso, né l'apparato formale della Termodinamica, né le sue conclusioni generali sono state scalfite dalla rivoluzione quantistica di inizio Novecento. La logica di questa teoria è stringente e le relazioni formali tra le funzioni e le grandezze di cui fa uso del tutto inattaccabili. Basti pensare come le trasformazioni di Legendre correlino queste grandezze e definiscano formalmente i passaggi da un ambiente pressione/temperatura a un ambiente volume/temperatura. Ricordo ancora il mio stupore di studente di dottorato quando, aprendo "Meccanica statistica" di Reichl [1], appresi che tutte le funzioni termodinamiche potevano essere trattate come potenziali termodinamici e quale poteva essere la funzione più adatta una volta selezionate le variabili coniugate naturali.

La difficoltà del docente è che nella spiegazione spesso ricorre a modelli corpuscolari, mescolando continuamente i piani di descrizione microscopico e macroscopico. Un ponte che solo negli anni successivi l'apparato formale della meccanica statistica sarà in grado di costruire con il necessario rigore. Quanto più semplice è la definizione di temperatura a partire dalla teoria cinetica dei gas, piuttosto che ricorrere a una definizione operativa basata sul teorema zero della Termodinamica (altro punto fondamentale che di solito viene enunciato distrattamente nei corsi di base e che, invece, è assolutamente necessario per una trattazione logicamente fondata su basi operative della Termodinamica) [2]. Commenterei che non è un caso che la Termodinamica classica sia il prodotto diretto di un ambiente culturale egemonizzato dalla filosofia tedesca ottocentesca.

2.1 Sistema/ambiente

Distinguere (e separare) il sistema dall'ambiente è il punto di partenza di qualsiasi ragionamento termodinamico. È una cosa fondamentale per molte ragioni, non ultima quella che l'ambiente è un sistema particolare che mantiene la sua temperatura costante qualunque sia l'entità degli scambi di calore tra sistema e ambiente. Il che per l'ambiente rende il calore scambiato un calore reversibile, anche nel caso in cui per il sistema rappresenti un calore irreversibile.

Aggiungo che i miei studenti di Biologia sono esposti nel loro *cursus studiorum* solo alla Termodinamica di sistemi chiusi. Peccato che le loro cellule siano dei reattori termodinamici in cui continuamente viene scambiata energia e materia. Per non parlare del fatto, che i sistemi biologici, per loro e

nostra fortuna, sono tutti sistemi non all'equilibrio. Lo stesso nostro pianeta può essere considerato un sistema in stato stazionario che ha sullo sfondo il processo grandioso e irreversibile del raffreddamento del Sole.

Qualcuno ricorderà che alcune edizioni del testo di Chimica Fisica di Atkins [3], il più popolare tra i testi di Chimica Fisica, dividevano gli esercizi alla fine di ogni capitolo, in esercizi e problemi. Gli esercizi erano una semplice applicazione delle equazioni appena introdotte, mentre i problemi erano costruiti su una scala di difficoltà maggiore. Confesso che alcuni di loro mi hanno dato filo da torcere, proprio perché non era chiara la distinzione tra sistema e ambiente, o almeno come avvenissero i processi di scambio energetico tra i due. In alcuni casi, sono dovuto ricorrere all'edizione inglese per capire effettivamente come stavano le cose (il che ci dice qualcosa anche sul rigore necessario che dovrebbe avere il nostro linguaggio nell'insegnamento della Termodinamica).

2.2 Equilibrio

Qui c'è relativamente poco da commentare. Lo scoglio cognitivo è la piena comprensione del fatto che l'equilibrio nei processi chimici è sempre un equilibrio di tipo dinamico. Questo, però, è un altro punto in cui rientra in gioco il rapporto tra microscopico e macroscopico. Di nuovo, credo, che il concetto di equilibrio dinamico sia molto più comprensibile dal punto di vista microscopico, adottando un modello corpuscolare, mentre può rivelare aspetti più complessi dal punto di vista macroscopico (quante volte mi sono sentito rispondere da studenti di biologia che all'equilibrio le concentrazioni dei reagenti erano uguali a quelle dei prodotti). Un altro aspetto che rivela alcune criticità è che spesso si ricorre ad argomentazioni cinetiche proprio per sottolineare le proprietà dinamiche dell'equilibrio chimico. È qui che si incrociano in maniera non banale i concetti di reversibilità/irreversibilità dei processi.

2.3 Equazioni di stato

Non è sempre ovvio mettere insieme funzioni e variabili di stato. E anche l'equazione di stato dei gas ideali, a pensarci, è un po' strana come equazione. Dentro ci sono la pressione e la temperatura del gas, mentre il volume è quello della scatola che lo contiene. Di nuovo, dal punto di vista didattico è molto utile una derivazione microscopica basata sulla teoria cinetica, mentre per la definizione termodinamica sembra più prudente restare sul piano della loro definizione operativa. Una raccomandazione: non sottovalutare la definizione di temperatura termodinamica assoluta. La legge di Charles a questo scopo è preziosa, ma resta da spiegare perché scegliere il punto triplo dell'acqua come altra temperatura di riferimento e perché questa sia una grandezza invariante.

2.4 Lavoro/calore

Nella maggior parte dei testi viene data particolare enfasi al lavoro meccanico e pressoché tutte le equazioni termodinamiche vengono definite introducendo esclusivamente il lavoro di tipo pV (ad esempio, $H = U + pV$). La necessità di trattare fenomeni elettrochimici spinge in seguito a introdurre il lavoro elettrico. Raramente vengono discussi altri tipi di lavoro. È una limitazione grave della trattazione, che inibisce la descrizione di sistemi termodinamici complessi [4]. C'è poi una difficoltà specifica legata alla natura di funzione di percorso del lavoro, che richiederebbe una comprensione non superficiale del significato matematico dell'integrale curvilineo e di come questo differisca dagli integrali che sono bagaglio della conoscenza dello studente. Nei testi canonici la maggior parte degli esercizi proposti sono formulati in modo da tenere in ombra questo aspetto, che è però intrinseco alla definizione e alla natura della grandezza lavoro. Mi divertivo durante le lezioni a elencare le approssimazioni e le strette condizioni che regolano un esercizio apparentemente semplice come quello del calcolo del lavoro di una espansione isoterma reversibile di un gas ideale.

Per il calore, anche questa una funzione di processo, è non eludibile la distinzione tra le varie modalità di trasferire calore, *in primis* la distinzione tra capacità termiche a volume o pressione costante. Anche qui, la profondità del principio di equivalenza meccanica del calore, riassunta nella semplice uguaglianza $1 \text{ caloria} = 4,184 \text{ Joule}$, non andrebbe sottovalutata. Se non altro per rispetto ai poveri artiglieri di Sadi Carnot.

2.5 Reversibilità/irreversibilità

Questo è forse il punto centrale del nostro discorso. In esso, infatti, si intrecciano e si scontrano le difficoltà cognitive della Termodinamica: il rapporto micro/macro, il concetto di equilibrio chimico, il principio di reversibilità microscopica e di equiprobabilità a priori degli stati, il significato delle funzioni termodinamiche standard, la distinzione tra proprietà dell'ambiente e del sistema, la definizione termodinamica di entropia, il significato profondo del primo e del secondo principio della Termodinamica. Anche qui la matematica aiuta, o diventa al contrario un problema, se non sono ben compresi i concetti di differenziale esatto, di variazioni infinitesime e finite, del concetto di limite. Mi fermo qui perché dovremmo addentrarci nella querelle infinita legata al teorema ergodico.

2.6 Termochimica/Stati standard

Confesso la mia idiosincrasia per questa parte della Termodinamica. Da studente, in maniera piuttosto arrogante direi, mi sembrava solo un infinito commento alla legge di Hess, o come mi esprimevo allora "roba da ingegneri". Solo più tardi ho capito che da un punto di vista applicativo rappresenta la parte più utile del programma e non solo: saper scrivere un'equazione chimica,

specificare le condizioni di temperatura e pressione, specificare la fase di ogni composto nelle condizioni date, è un esercizio chimico di primo ordine, che abitua lo studente alla precisione e a chiedersi per ogni tipo di reazione quale sia la composizione del sistema, il tipo di processo in esame, quali gli agenti in gioco. Se è vero che gli stati standard chimici e biochimici differiscono di poco per quanto riguarda la temperatura (usualmente 298 K per i chimici, 310 K per i biochimici), la differenza nello stato di riferimento di pH porta a differenze drammatiche nei due casi: attività unitaria dello ione H^+ per i chimici e quindi $pH = 0$; $pH = 7$ per i biochimici (condizioni fisiologiche) e, quindi, $a(H^+) = 10^{-7}$.

2.7 Entropia

L'introduzione della funzione entropia è l'esempio più chiaro della complessità della Termodinamica classica. Se si confrontano le definizioni termodinamica (equazione 1) e statistica (equazione 2) dell'entropia se ne coglie immediatamente la differente chiarezza ed economicità.

$$\Delta S = \int \frac{\partial q_{rev}}{T} \quad (1)$$

$$S = k \ln w \quad (2)$$

Innanzitutto, la definizione termodinamica, alla quale si giunge tipicamente introducendo un ciclo di Carnot, fornisce solo una definizione della variazione di entropia, mentre la definizione statistica ne determina il valore assoluto. In più, la definizione termodinamica fa esplicito riferimento a un calore scambiato reversibilmente, il che deve essere tenuto in debita considerazione nel calcolo di questa grandezza. Questo è fonte di grande confusione negli studenti, allorché si mette in rilievo che, essendo l'entropia una funzione di stato, la sua variazione non dipende dal fatto che il processo avvenga in maniera reversibile o irreversibile, eppure il suo calcolo richiede necessariamente di prendere in considerazione un processo reversibile.

Nell'esame scritto che precedeva l'ammissione all'orale finale, esisteva un metodo infallibile per fare selezione e abbassare la media dei voti. Bastava dare un esercizio basato su un processo irreversibile in cui si chiedeva di calcolare l'entropia del sistema e dell'ambiente. Per il calcolo dell'entropia del sistema bisognava immaginarsi un processo reversibile che portasse allo stesso stato finale, mentre per il calcolo dell'entropia dell'ambiente si doveva usare il calore irreversibile scambiato tra sistema e ambiente (equazione 3).

$$\Delta S_{amb} = \int \frac{\partial q_{rev}}{T} = -\frac{q_{irr}^{sistema}}{T_{amb}} \quad (3)$$

È anche indubbia, a mio parere, la maggiore semplicità e chiarezza della introduzione del terzo principio basata sulla formulazione statistica dell'entropia, mentre l'introduzione per via termodinamica è fonte di qualche stordimento mentale, legata come è a cicli di raffreddamento adiabatici. Non a caso nelle tabelle che riportano le proprietà termodinamiche di sostanze e processi chimici compaiono le variazioni di entalpia e di energia libera standard, mentre l'entropia standard è riportata in valore assoluto (entropia da terzo principio).

Per inciso, nelle mie lezioni di Chimica Fisica Biologica della magistrale di area biologica, sono costretto immancabilmente ad aprire un sipario dedicato all'equazione di Boltzmann, nel tentativo estremo di riempire di un qualche significato la visione ingenua e banalizzante dell'entropia come "misura del disordine". A maggior ragione, in un corso di ambito biologico, in cui si parla di strutture di biopolimeri, di processi di associazione ligando-substrato, di dinamiche di folding. Il nostro metabolismo sintetizza in pochi minuti proteine complesse a partire dai singoli amminoacidi, che poi trovano in tempi altrettanto rapidi la loro conformazione nativa (pressoché unica). E come la mettiamo con l'entropia che aumenta sempre?

Per i lettori amanti delle sottigliezze, suggerisco di riflettere sul problema (falsamente) semplice del calcolo dell'entropia di mescolamento di due gas ideali [5].

2.8 Energia libera di Gibbs

L'energia libera di Gibbs è la funzione di elezione per la descrizione di processi chimici e biologici. Il ruolo delle variabili coniugate temperatura e pressione è cruciale per la scelta della funzione di Gibbs, poiché in una reazione chimica o biochimica che si svolga in soluzione, queste variabili sono facilmente controllabili.

Molto più difficile è controllare variazioni di volume, in particolare quando nella reazione si sviluppano o si consumano specie gassose. Il significato di questa funzione è nella valutazione complessiva dei contributi legati alle interazioni che si stabiliscono tra i componenti del sistema (entalpici) e quelli derivanti dalla loro organizzazione (entropici), spesso in competizione tra loro. È, quindi, una funzione complessa, che richiede la comprensione delle proprietà del sistema nella sua globalità. Concentrati sulla chimica di reagenti e prodotti, molti studenti tendono a sottovalutare gli effetti di solvatazione o, più semplicemente, il mezzo in cui avviene la reazione.

Il punto dolente, specie per gli studenti di biologia, è apprezzare la differenza tra la variazione della energia libera di Gibbs e la variazione dell'energia libera di Gibbs in condizioni standard. Mentre ΔG ha una direzione precisa (< 0 per processi spontanei, nullo all'equilibrio), ΔG° può assumere tutti i valori da positivi a negativi, passando per lo zero in un unico punto caratteristico, legato tipicamente alla temperatura di transizione del processo in esame.

È stata sicuramente una scelta infelice quella compiuta dal coordinamento dei corsi di laurea in biologia di limitare a 15 CFU gli insegnamenti chimici nella laurea triennale. Questo ha comportato praticamente ovunque la scelta di limitare i corsi propriamente chimici a un corso di Chimica Generale, di solito impartito al I anno, I semestre, e un corso di Chimica Organica (I anno, II semestre). I colleghi chimici, davanti al compito di introdurre tutta la chimica in così poco spazio, non hanno certo il tempo di illustrare con la dovuta attenzione questi aspetti. Né si può chiedere al collega di fisica, che in un unico corso deve affrontare tutta la fisica classica, un'attenzione a questi (presunti) dettagli.

La Termodinamica in soluzione, così importante per i processi biologici, è sostanzialmente scomparsa dall'insegnamento nelle lauree triennali di area biologica, né è pensabile che questi argomenti possano essere ripresi in un corso della laurea magistrale.

2.9 Potenziale chimico

Ci si chiede spesso quanto le complicazioni matematiche abbiano il potere di inibire la comprensione di alcuni concetti che necessitano di un formalismo non immediato: il potenziale chimico è uno di questi. La complicazione matematica spesso è il riflesso della complessità del sistema. Passando dal comportamento di sistemi ideali ai sistemi reali, la descrizione del sistema diventa ovviamente più complessa (basti pensare a un problema relativamente semplice come il calcolo teorico dei coefficienti del viriale in un gas reale). Ha senso introdurre il potenziale chimico quando si è in presenza di più componenti e il riflesso formale di questa situazione fisica è la necessità di introdurre lo strumento della derivazione parziale delle grandezze. Chi garantisce che è possibile descrivere il comportamento di un sistema analizzando la sua risposta rispetto alla variazione di una variabile, mantenendo costanti tutte le altre? L'operazione, e anche il concetto, non è ovvia, considerato che non è vero per tutte le grandezze, ma solo per quelle la cui variazione può essere espressa da un differenziale totale. E qui torniamo ai potenziali termodinamici del testo di Reichl [1] e alle variabili coniugate. Quello che tipicamente trascuravano molti dei miei studenti è il pedice che sta alla base di una derivata parziale. Non è la stessa cosa far variare la concentrazione di una sostanza, tenendo costante la forza ionica o il pH della soluzione. E anche qui, il *punctum dolens*, sono le condizioni standard, una scelta a volte non ovvia, e che può cambiare quando si analizzano processi che hanno luogo in condizioni sperimentali diverse.

2.10 Soluzioni

Il problema dell'identificazione degli stati standard è ben evidente quando si affronta lo studio della Termodinamica delle soluzioni. La prima difficoltà è la definizione di un sistema ideale di riferimento. La soluzione ideale, definita come una soluzione in cui le interazioni tra i diversi componenti siano uguali, è inutilizzabile, poiché questa assunzione è valida solo per un paio

di esempi (benzene/toluene è uno), per i quali questa situazione ideale sia vicina al comportamento reale. Si deve, quindi, ricorrere al modello soluzione diluita ideale, con la conseguente necessità di introdurre la legge di Raoult, la legge di Henry e le condizioni standard differenti per solvente e soluto (la seconda addirittura non fisica). Questi sono dettagli che diventano importanti quando si introduce il concetto di attività. Il punto diventa ancora più delicato quando si trattano soluzioni elettrolitiche e diventa impossibile trattare indipendentemente le proprietà termodinamiche di cationi e anioni, fino a definire coefficienti di attività e attività medi a partire dai coefficienti di attività e attività dei singoli ioni. Prova ne sia la limitatezza della legge di Debye-Hückel nel descrivere le proprietà termodinamiche di soluzioni elettrolitiche.

2.11 Attività

Ho sempre ritenuto sorprendente il rapporto tra lo spazio dedicato alle varie definizioni di concentrazione e quello dedicato alle attività. Prima di tutto perché quando prendiamo in esame un sistema reale non possiamo in linea di principio che considerare le attività e, secondo, perché la grandezza concentrazione è un affare da ragionieri (basta saper contare le molecole), mentre l'attività è questione da chimici. Giudico la concentrazione, comunque la si esprima, una grandezza concettualmente povera (peso qualche grammo, divido per la massa molare, aggiungo un litro di solvente, *et voilà*), mentre l'attività contiene la chimica vera, le interazioni tra le sostanze che compongono il sistema. Cosa vuol dire che prendo l'attività di un solido puro unitaria? Vale anche quando le dimensioni del solido diventano nanometriche e le proprietà di superficie non sono più trascurabili rispetto alla massa del solido? E cosa vuol dire considerare unitaria l'attività del solvente? È da notare la misteriosa raccomandazione del libro di testo che usavo da studente: "purché non entri direttamente nella reazione". La domanda ovviamente era: ma perché un solvente non dovrebbe entrare nella reazione se è il mezzo in cui questa avviene?

2.12 Il potenziale elettrochimico

Si tratta finalmente di un potenziale che tiene conto non solo delle concentrazioni delle sostanze, ma prende in esplicita considerazione il fatto che sono anche cariche. Va messo in evidenza il carattere sistemico di questa funzione, che dipende dall'attività del singolo ione e dal potenziale elettrostatico dell'intera fase. In molti testi di chimica generale e di chimica-fisica di base, mi pare di avvertire una certa reticenza a utilizzare il potenziale elettrochimico per descrivere i fenomeni elettrochimici. Non riesco a immaginare come si riesca a parlare di potenziali di membrana o effetto Donnan senza passare dal potenziale elettrochimico.

2.13 La costante di equilibrio

Nonostante la sua apparente semplicità la relazione

$$\Delta G_{\text{reazione}}^0 = -RT \ln K \quad (4)$$

contiene una quantità notevole di informazioni e può generare altrettante incomprensioni.

Prima di tutto, banalmente, è un'equazione che vale all'equilibrio ($\Delta G = 0$) in condizioni di temperatura e pressione costanti (costanti, ma non casuali; in realtà sono i valori che definiscono le condizioni standard che prendiamo come riferimento per un determinato processo). E poi, sempre per sfiorare la banalità, le attività che compaiono nella costante di equilibrio sono proprio le attività all'equilibrio, non altre. Inoltre, ci dice che la costante di equilibrio termodinamica deve essere adimensionale, visto che energia libera standard e RT hanno le stesse dimensioni.

Il fatto che la costante di equilibrio sia legata alla variazione dell'energia libera standard ci riporta all'onnipresente questione delle condizioni standard. Ho già accennato al fatto che la differente scelta delle condizioni standard di pH tra chimici (pH = 0) e biochimici (pH = 7) comporta una differenza di un fattore 10^7 nel valore della costante di equilibrio, e, di conseguenza, una differenza di $16,12 RT$ per ogni mole di H^+ scambiata. La differenza, inoltre, cambia di segno se lo ione H^+ viene consumato o prodotto durante la reazione. Poiché la convenzione per tutte le altre sostanze è la stessa per chimici e biochimici (attività unitaria per la sostanza pura), per aumentare la confusione, le costanti di equilibrio e i valori delle energie libere standard di reazione sono le stesse per tutte le reazioni che non coinvolgono lo ione H^+ .

Ma a ben guardare, c'è una cosa più importante che ci dice l'equazione 4 e, cioè, che tutte le reazioni chimiche sono reazioni di equilibrio. Per una cosiddetta reazione completa non posso scrivere una costante di equilibrio, o meglio, tutte le reazioni complete avrebbero la stessa costante di equilibrio infinita (questa affermazione mi è costata quattro ore di accesa discussione in un master di formazione di docenti della scuola secondaria in servizio). La cosa particolarmente esecrabile è che nella maggior parte dei testi della scuola secondaria, non solo le reazioni di equilibrio sono trattate come un caso particolare delle reazioni chimiche, ma gli esempi che vengono forniti, immagino per coerenza, sono per la maggior parte reazioni la cui costante di equilibrio è fortemente spostata verso i prodotti. Questo è il risultato di aver messo la Termodinamica all'indice nei programmi della scuola secondaria [6].

3. Conclusioni

Non ho particolari conclusioni da offrire né ricette facili da applicare. Mi sento di avanzare un suggerimento, a costo di ripetermi. Poiché la Termodinamica

classica è una teoria ‘macro’, mentre le nostre spiegazioni tendono a riferirsi spesso a modelli corpuscolari, suggerirei un’attenzione particolare a governare i diversi piani del discorso. Non tutti gli studenti hanno introiettato in maniera matura il significato di modello e come questo si rapporta con le osservabili fisiche, né con i diversi livelli della teoria.

E poi ci deve essere un’attenzione particolare alle variabili che si scelgono come “variabili privilegiate”. Non è un caso che da chimici sperimentali preferiamo lavorare con l’energia libera di Gibbs, scegliendo quindi temperatura e pressione come grandezze facilmente controllabili, mentre quando ci addentriamo nella descrizione statistica dei sistemi temperatura e volume e, quindi, l’energia libera di Helmholtz, sono certamente più appropriate. In ogni caso, anche in un corso elementare, dedicherei qualche tempo e attenzione alla definizione statistica dell’entropia. Il consiglio vero è che, quando ci si addentra sulle strade ghiacciate della Termodinamica, è prudente montare i pneumatici da neve.

Temo di aver annoiato il lettore. Del resto, è un rischio abituale e molto frequentato, quando si parla di Termodinamica. In uno dei miei racconti gialli preferiti, Philip Marlowe è seduto al bancone di un bar e si chiede quante bugie ci siano nel cartello appeso di fronte a lui: “Qui si servono solo whisky scozzesi invecchiati”. La stessa sfida rivolgo al lettore: quanti errori ci sono in questo articolo?

Riferimenti

- [1] L. E. Reichl, *A Modern Course in Statistical Physics*, Edward Arnold Publ., London, UK 1980.
- [2] A. B. Pippard, *Elements of Classical Thermodynamics: for Advanced Students of Physics*, Cambridge University Press, Cambridge (UK), 1964.
- [3] P. Atkins, J. de Paula, J. Keller, *Chimica Fisica*, Zanichelli, Bologna, 2020.
- [4] V. V. Sycev, *Sistemi Termodinamici complessi*, Editori Riuniti, Roma, 1985.
- [5] A. Ben-Naim, *A Farewell to Entropy: Statistical Thermodynamics Based on Information*, World Scientific Publ., Singapore, 2008.
- [6] H. A. Bent, Should Thermodynamics be X-Rated? *J. Chem. Ed.*, 1985, **62**, 228.

La Termodinamica dei sistemi aperti

Giovanni Villani

Istituto di Chimica dei Composti OrganoMetallici,
(UOS Pisa) del CNR
e-mail: villani@pi.iccom.cnr.it

Abstract: In this paper we will analyze the transformation that thermodynamics underwent in the second part of the 20th century. This transformation is still on going and we do not know whether it will lead to a complete restructuring of physics, as Prigogine hoped, or only to a sub-discipline that allows us to study important, but still limited, systems. Even in the latter case, however, the relevance of the systems studied, such as open biological systems, and a “new” understanding of the concepts of order and organization configure this transformation of thermodynamics as “revolutionary”.

Keywords: Prigogine; Morin; sistemi aperti; sistemi dissipativi; binomio sistema-ambiente; situazioni di non-equilibrio

1. Prigogine e i sistemi aperti

La differenza qualitativa tra diversi tipi di sistemi è nota da tempo. Fu von Bertalanffy a valorizzare la distinzione tra sistemi aperti e chiusi, ma fu poi il chimico Ilya Prigogine a sviluppare scientificamente tale distinzione. La concezione di un organismo come sistema aperto fu avanzata, infatti, da von Bertalanffy nel 1932, seguita dallo sviluppo dei principi cinetici generali e delle loro implicazioni biologiche [1, 2], ma, nella seconda metà del XX secolo, è stata soprattutto l'opera di Prigogine che ha definito e sviluppato gli strumenti concettuali termodinamici per trattare i sistemi aperti.

Un sistema è definito “isolato” quando non scambia energia con l'ambiente, “chiuso” quando in esso non entra né esce alcuna sostanza materiale, mentre è detto “aperto” quando vi è uno scambio di energia e materia tra esso e l'ambiente esterno. Due precisazioni sono necessarie. La prima è che non esistendo nella fisica moderna una distinzione assoluta tra energia e materia, la differenza tra sistema isolato e sistema chiuso, ben definita in Termodinamica, lo diventa molto meno nella fisica moderna, soprattutto in sistemi ad alta energia. Va, inoltre, precisato che non esistono sistemi assolutamente isolati, come non ne esistono di assolutamente aperti. I sistemi isolati sono “aperti” dal punto di vista delle interazioni gravitazionali ed elettromagnetiche e, nel caso limite di un sistema assolutamente isolato, cioè senza alcuna interazione con l'esterno, questo sarebbe

un sistema su cui non sarebbe possibile avere nessuna informazione e sarebbe, quindi, un sistema “inesistente” dal punto di vista scientifico. Inversamente, anche i sistemi aperti dal punto di vista termodinamico devono avere una qualche forma di chiusura che gli consenta di preservare la loro individualità.

Detto questo, la differenza tra sistemi aperti e chiusi resta un punto scientifico fondamentale: l’apertura energetica/materiale (e poi informazionale/comunicazionale) è qualcosa di più rispetto all’apertura relazionale/interazionale che qualsiasi sistema comporta. A lungo la Termodinamica si è occupata quasi esclusivamente di sistemi chiusi, ricercando la loro condizione di equilibrio. I sistemi aperti, invece, non raggiungono uno stato di equilibrio, ma una situazione detta di “stato stazionario” e l’insieme dei processi che agiscono per mantenere questo stato, nella sua morfologia e nelle sue condizioni interne (nonostante le perturbazioni esterne), è definito “omeostasi”.

Lo studio dei sistemi aperti ha apportato molte modifiche concettuali alla Termodinamica. La principale è senz’altro quella che riguarda il concetto di entropia. Da un punto di vista strettamente termodinamico si può fare la seguente distinzione tra i sistemi aperti e quelli chiusi. Gli equilibri si trovano nei sistemi chiusi e, in uno stato d’equilibrio, il sistema contiene la maggiore quantità possibile d’entropia, compatibile con le particolari condizioni in cui si trova. Il concetto di uno stato stazionario dinamico, mantenuto tale da un dispendio continuo di energia, è valido, invece, per i sistemi aperti. In un sistema aperto ha luogo un interrotto afflusso di energia proveniente dall’ambiente esterno e una continua fuoriuscita di prodotti; nonostante ciò il suo “carattere”, le sue caratteristiche relazionali interne e il rapporto di scambio con l’esterno, restano invariati. Per esempio, i processi catabolici e anabolici della distruzione e della rigenerazione delle sostanze necessarie agli esseri viventi generano uno stato stazionario nella cellula per effetto del quale, sebbene il “contenuto” chimico cellulare o di un organismo possa variare nel tempo, l’essere vivente può continuare tutte le sue trasformazioni chimiche essenziali alla vita.

Il secondo principio della Termodinamica, accennato da Carnot e formulato da Clausius nel 1850, introduce l’idea non di perdita (che contraddirebbe il primo principio) ma di *degradazione* dell’energia. Mentre le altre forme di energia si possono trasformare l’una nell’altra integralmente, l’energia che prende nome di calore non può riconvertirsi completamente e fa perdere, quindi, a un sistema una parte della sua capacità di svolgere un lavoro. Questa diminuzione irreversibile della capacità di trasformarsi e di svolgere un lavoro, propria del calore, è stata designata da Clausius con il nome di *entropia*. Secondo questo principio, la degradazione irreversibile può crescere soltanto fino ad un massimo, che è lo stato di omogeneizzazione e di equilibrio termico. Il principio di degradazione dell’energia di Carnot, Kelvin e Clausius si è trasformato in principio di degradazione dell’ordine nel corso della seconda metà del XIX secolo, con Boltzmann, Gibbs e Planck. L’entropia è, quindi, diventata una nozione che

“misura” allo stesso tempo sia la degradazione dell’energia sia quella dell’ordine e dell’organizzazione.

L’importanza del secondo principio della Termodinamica per i sistemi chiusi e aperti può essere espressa anche in un altro modo. Tale principio asserisce che la tendenza generale è orientata verso stati di massimo disordine, che le forme superiori di energia (l’energia meccanica, chimica e luminosa) sono irreversibilmente degradate a energia termica e che i gradienti termici devono sparire. Nella versione filosofica, il secondo principio della Termodinamica si staglia come la grande legge dell’universo, che si applica non soltanto a tutti gli oggetti fisici presenti in esso, ma al divenire dello stesso universo, comprendendovi la sua fine in un “tutto disordinato e omogeneo”. In quest’ottica, tuttavia, si pone il problema di capire perché tutto non sia già disordine, perché si siano costituite e a distanza di tempo ritroviamo “isole” di ordine e organizzazione. Per capire ciò, va posta l’attenzione sul fatto che il secondo principio della Termodinamica è valido per i sistemi chiusi e per l’insieme del sistema aperto più l’ambiente, che è, ovviamente, un sistema chiuso. Sebbene il secondo principio della Termodinamica non sia violato nei sistemi aperti o, più precisamente resti valido per il sistema più il suo ambiente, esso non si dimostra per niente valido per il sistema aperto in sé. Per tali sistemi, la “degradazione” imposta da tale principio non è necessaria: si può, quindi, “creare” ordine locale, non degradare localmente le forme “migliori” di energia e mantenere gradienti termici a scapito dell’ambiente, nel quale si ottiene l’aumento netto di entropia. L’antinomica opposizione, quindi, tra ordine e disordine, che per secoli è stata la fonte della separazione tra la natura animata e quella inanimata, va spostata sulla differenza epistemologica/scientifica tra i sistemi aperti e quelli chiusi. Lo sviluppo e l’evoluzione, evidenti negli esseri viventi con la creazione di ordine e con la loro differenziazione, non sono caratteristiche specifiche dei sistemi viventi, ma di tutti i sistemi aperti e richiedono energia dall’ambiente. Infatti, in condizioni idonee, tutti i sistemi aperti si muovono nella direzione della differenziazione e della complessità, dove gli schemi d’azione di natura generica sono sostituiti da funzioni più specializzate.

Fino alla prima metà del XX secolo si faticava a capire come mettere in relazione il secondo principio della Termodinamica e l’ordine sia dell’individuo vivente sia dell’evoluzione della specie. La risposta attuale è che il secondo principio della Termodinamica non esclude che un sottosistema, parte di un sistema più ampio, possa muoversi nel tempo verso uno stato più ordinato e portare, quindi, tale sottosistema a evolvere in una forma più organizzata e complessa. Il secondo principio della Termodinamica, infatti, afferma solo che in tali trasformazioni l’entropia totale del sistema globale aumenta. Se la creazione della vita e dell’ordine sulla Terra implica una trasformazione dinamica verso uno stato strutturato e organizzato, tale trasformazione è inevitabilmente accompagnata da un aumento maggiore di disordine nel sistema chiuso (o

quasi) che comprende il Sole e la Terra. In altre parole, sebbene alcune parti di questo sistema guadagneranno entropia e altre perderanno entropia, l'entropia totale del sistema globale aumenterà sempre nel tempo.

Il nostro Sole è la fonte predominante di energia che sostiene la vita sulla Terra. Tutti gli organismi mantengono uno stato altamente organizzato estraendo energia solare dall'ambiente circostante ed esportano in esso rifiuti, producendo così entropia. È importante sottolineare che il Sole fornisce continuamente alla Terra energia di alta qualità che mantiene bassa l'entropia della Terra. La bassa entropia della Terra è poi prevalentemente mantenuta attraverso gli organismi fototrofi (cioè piante, alghe, cianobatteri e tutti i fotosintetizzatori), che sono i primi utilizzatori dell'energia dei fotoni solari e dei composti inorganici. Nello specifico, l'assorbimento dei fotoni da parte dei fotosintetizzatori genera percorsi per la conversione di energia (reazioni fotochimiche, chimiche ed elettrochimiche) che portano a energia di alta qualità. Questa energia viene convertita in lavoro utile che consente di mantenere tali esseri viventi in un complesso stato organizzato ad alta energia che supporta, poi, tutta la vita eterotrofica (quella degli animali) sulla Terra.

Un'altra importante differenza tra sistemi aperti e sistemi chiusi riguarda il concetto classico di causalità. Tramite concetti come *feedback* e regolazione, il nesso diretto e semplice causa → effetto è stato modificato. Alla modifica del concetto di causa ha contribuito in maniera decisiva la cibernetica con l'introduzione di dispositivi che operano una retroazione (*feedback*) negativa per individuare e annullare i cambiamenti esterni. Fu Wiener a porre l'accento sui sistemi in cui due generici processi *A* e *B* possono essere, nel medesimo tempo, causa ed effetto l'uno dell'altro, sistemi in cui l'effetto influenza la causa, attraverso retroazioni o *feedback*, creando una *causalità circolare*. Una delle idee di base della cibernetica era, infatti, che in natura "ogni cosa è connessa a tutto il resto". La sua idea era che, proprio attraverso questa connessione olistica, estranea al tradizionale approccio meccanico della fisica, si concretizzasse un intreccio di azioni e di retroazioni attraverso le quali i sistemi complessi e organizzati, fossero essi animali o macchine, potessero autoregolarsi e sopravvivere nell'ambiente che cambiava. Vi era, inoltre, un'ulteriore ipotesi cibernetica: non esistono differenze sostanziali tra organismi viventi e macchine complesse autoregolanti e il comportamento degli uni e delle altre può essere descritto da una medesima teoria.

Almeno tre sono i livelli di complessità che in un modo o nell'altro vanno considerati nello studio della dinamica di un sistema.

(a) I processi che avvengono nel nostro sistema in studio, la sua dinamica, si esplicano nel suo livello di complessità con interazioni "alla pari" tra sistemi. Nel caso molecolare, le molecole interagiscono tra di loro e *idem* tra le cellule nel livello cellulare di complessità. Anche le interazioni tra individui biologici o tra le specie biologiche avvengono nei loro livelli di complessità.

Per esempio, i rapporti familiari o quelli predatore/preda sono rapporti tra organismi viventi che restano e possono essere spiegati nel loro livello di complessità. È questo tipo d'interazione che consente quella che potremmo chiamare una "causalità in orizzontale" e che permette di studiare i sistemi nella loro totalità senza considerarli formati di parti.

- (b) La dinamica di un sistema dipende dalla dinamica dai suoi componenti. Il sistema è un ente dinamico, un ente con una sua dinamica interna [3, 4]. Una caratteristica fondamentale del concetto di sistema è, infatti, la sua duplice natura di ente e di processo, di ente dinamico. La classica divisione di "ente" e "processo" utilizzata in scienza va, quindi, rivista in un'ottica sistemica in cui ambedue questi aspetti confluiscono nel sistema. Nella chiusura identitaria del sistema, quella che lo separa concettualmente dall'ambiente, alcuni suoi processi dinamici entrano a costituire la dinamica interna del sistema, altri costituiscono l'interazione dinamica del sistema come un tutto con l'ambiente. I tempi caratteristici di questi due set di processi sono spesso differenti e questo semplifica la separazione e la modellizzazione tra "l'interno" e "l'esterno" del sistema. Vi sono dei casi, tuttavia, in cui questa separazione non è facilmente identificabile e l'accoppiamento tra i processi interni ed esterni negli esseri viventi può essere un buon esempio e le problematiche umane e sociali, degli esempi ancora migliori. Per fare un esempio, la dinamica interna alla molecola (le vibrazioni o altri moti interni) influenza quello che il sistema fa o può fare. Allo stesso modo, lo stato cellulare influenza l'organismo nella sua totalità, come le malattie possono mettere in evidenza. È questa una dinamica tra due livelli di complessità e, essendo noi interessati a ciò che avviene al nostro sistema, è una causalità *bottom-up* (dal basso in alto), perché si utilizza quello che avviene nel livello dei componenti (livello inferiore) per capire quello che avviene al nostro sistema in studio.
- (c) La dinamica di un sistema dipende dall'ecosistema, dall'ambiente in cui il sistema è posizionato. La dipendenza temporale dall'ambiente (livello di maggiore complessità) è ovvia in molti casi e più "occultata" in altri. Per esempio, spesso i chimici teorici studiano la singola molecola per capire come essa si comporterà in differenti ambienti. È, tuttavia, evidente a tutti i chimici che quello che una molecola o una macromolecola fa e può fare dipende sia dalle sue caratteristiche sia dall'ambiente in cui è posizionata. Una molecola o una macromolecola in una cellula può svolgere un'attività, un "ruolo", sia in virtù delle sue caratteristiche sia, ovviamente, di quelle dell'ambiente. Un animale in una nicchia ecologica, una pianta in una foresta o un pesce in una barriera corallina, oltre a dipendere dagli altri sistemi presenti (gli altri organismi viventi), dipende anche dall'ambiente generale in cui si trova, dalle condizioni fisiche a quelle globali biologiche presenti. Questo tipo d'interazione permette una causalità *top-down* (o *downward causation*), spesso negata dai filosofi della scienza che, a volte, sono più riduzionisti degli stessi scienziati.

Infine, questi tre livelli di complessità possono essere attraversati da cicli di processi che li coinvolgono direttamente e in maniera così integrata da operare sul nostro sistema in modo complessivo. Questo genera una “causalità circolare” che “chiude” le causalità dal basso, in orizzontale e dall’alto.

Questi sono i tre livelli minimi da tenere in conto per studiare l’evoluzione di un sistema, ma a volte i sistemi sono così integrati verso l’interno e verso l’esterno, che la profondità di analisi deve essere spinta anche in altri livelli di complessità. In pratica, più il nostro sistema d’interesse è integrato nel tutto, più alto è il numero di livelli di complessità che si devono considerare per studiarne la dinamica. Ovviamente, è sempre possibile semplificare lo studio della sua dinamica riducendo i piani di complessità implicati ma, in questo caso, si deve sempre tenere presente che si stanno semplificando le causalità e si ottiene una dinamica semplificata per il nostro sistema.

Un altro aspetto generale da sottolineare per i sistemi aperti è quello legato al concetto di *equifinale*. Vi sono sistemi per cui, indipendentemente dal punto di partenza, si raggiunge sempre lo stesso punto di arrivo. Questo è vero anche nei casi semplici di sistemi termodinamici chiusi che, indipendentemente alla condizione iniziale, arrivano alla condizione di equilibrio. Nel caso dei sistemi aperti, tuttavia, il sistema presenta un numero grande di possibili risultati finali, ma il sistema aperto ne seleziona uno preferenziale. I fenomeni vitali, per esempio, si comportano in questo modo in quanto lo stato finale può essere raggiunto non solo partendo da condizioni iniziali differenti, ma in modi molto diversi. Fu von Bertalanffy a dare il nome di *equifinale* a un tale comportamento e, come ci dice Morin [5]: “equifinalità significa che un sistema può, secondo le alee, le difficoltà, le resistenze che incontra, utilizzare diverse strategie per raggiungere un medesimo obiettivo, e che più sistemi simili possono conseguire i medesimi fini con mezzi differenti”.

Per parecchio tempo, l’equifinalità è stata considerata come la principale prova di differenza assoluta tra vivente e non-vivente. Lo stesso von Bertalanffy affermava che [6]: “L’analisi dimostra che i sistemi chiusi non sono in grado di tenere un comportamento equifinale ed è questo il motivo per cui, in generale, nei sistemi inanimati non si trova l’equifinalità. Viceversa, nei sistemi aperti, dove si ha uno scambio di materiale con l’ambiente esterno nella misura occorrente a far loro raggiungere uno stato stazionario, quest’ultimo è indipendente dalle condizioni iniziali e si ha quindi un comportamento equifinale”.

Per poi dover aggiungere [7]: “L’equifinalità si trova anche in certi sistemi inorganici che, necessariamente, sono sistemi aperti. Detti sistemi fanno riscontrare un comportamento paradossale come se il sistema ‘fosse a conoscenza’ dello stato finale a cui esso deve pervenire in futuro”.

Il fatto che questo comportamento avvenga anche in sistemi altamente complessi, in cui, a priori, vi sarebbero molte situazioni finali possibili, è una caratteristica importante dei sistemi aperti e non esclusiva dei soli sistemi viventi.

A tale riguardo, si pensi alla forma nativa di una proteina: essa, se analizzata nei termini dell'energia potenziale, presenta moltissime forme stabili, ma nella realtà dell'ambiente cellulare, tale proteina è quasi sempre nella sua forma nativa [8].

Riassumendo, i sistemi aperti hanno tutti in comune le seguenti caratteristiche: la possibilità di non tendere ad un massimo di entropia, il feedback, l'omeostasi, e una notevole equifinalità [9]. Il fatto che l'entropia possa diminuire in un sistema (ovvero il sistema aumenta il suo ordine) ci indica che i sistemi possono sopravvivere e mantenere il loro caratteristico ordine interno soltanto finché essi importeranno dall'ambiente più energia di quanta essi ne spendono nei loro processi di trasformazione e di esportazione dei loro prodotti. Il principio di feedback può essere riferito alle informazioni che sono introdotte nel sistema e può essere visto come un particolare tipo di segnale che il sistema e l'ambiente si scambiano e che fornisce informazioni circa le condizioni ambientali e circa il funzionamento del sistema stesso: il feedback costituito da tali informazioni mette in grado il sistema di modificare il suo funzionamento per adeguarsi ai cambiamenti ambientali e mantenere (omeostasi) il suo stato stazionario. Infine, i sistemi aperti sono caratterizzati da una notevole equifinalità, cioè essi possono raggiungere lo stesso stato finale pur partendo da condizioni iniziali molto diverse e seguendo differenti linee di sviluppo.

È doverosa un'ultima precisazione: si è sottolineata l'utilità di spiegare gli esseri viventi come sistemi termodinamici aperti che scambiano materia ed energia con il loro ambiente, ma la sola fattibilità termodinamica della vita, implicita in tale analisi, non è sufficiente; occorre che accanto alla Termodinamica si consideri la Cinetica, come la chimica ci ha insegnato nello studio delle trasformazioni. Affinché avvengano le reazioni essenziali alla vita, le barriere energetiche per innescare tali reazioni devono essere superate e negli esseri viventi anche le reazioni relativamente veloci devono essere accelerate. Più del 99% delle reazioni rilevanti per i sistemi biologici sono catalizzate da enzimi. Tali sostanze sono, quindi, una necessità fondamentale per l'esistenza della vita: la vita come noi la conosciamo non sarebbe possibile senza i catalizzatori enzimatici. Sulla Termodinamica di non-equilibrio dei sistemi aperti, elaborata principalmente da Prigogine e che è essenziale nella spiegazione dell'ordine del vivente, si deve fornire qualche ulteriore dettaglio.

2. Prigogine e la Termodinamica di non-equilibrio

Il lavoro di Prigogine cerca di spiegare i principi della relativa stabilità dei sistemi ordinati e, talvolta, altamente ordinati in un universo governato dal secondo principio della Termodinamica e lo fa tramite il concetto di *sistema dissipativo*. La biosfera del pianeta Terra è il miglior esempio di sistema dissipativo: il flusso continuo di energia (e un po' di materia) proveniente dall'esterno, la mantiene stabilmente lontana dall'equilibrio termodinamico, cosicché essa

può sbizzarrirsi nella creazione di neghentropia (entropia negativa), sotto forma di strutture ordinate e di organismi viventi. Secondo Prigogine, per i sistemi aperti si può affermare che:

- gli stati stazionari non sono definiti dall'entropia massima, ma dall'avvicinamento alla produzione dell'entropia minima;
- l'entropia può diminuire in questi sistemi;
- gli stati stazionari con una produzione d'entropia minima sono, in generale, stabili; pertanto, se una delle variabili del sistema muta, il sistema manifesta delle trasformazioni in senso contrario;
- la considerazione dei fenomeni irreversibili porta al concetto di tempo termodinamico, in antitesi con quello astronomico.

Venendo allo stato stazionario, due caratteristiche vanno evidenziate. In primo luogo, la composizione del sistema in uno stato stazionario rimane costante, sebbene il rapporto tra i suoi componenti non si basi su un equilibrio chimico dato da reazioni reversibili, ma, al contrario, le reazioni continuano a svilupparsi e siano, in parte, irreversibili. In questa costanza qualitativa della materia, un ruolo importante è svolto dalla chiusura a ciclo delle reazioni chimiche. In secondo luogo, il rapporto tra i componenti di uno stato stazionario dipende dalle costanti del sistema, oltre che dalle condizioni ambientali, poiché il sistema è in grado di esprimere forze antagoniste nei confronti di un'eventuale interferenza al suo stato stazionario. Usando il linguaggio biologico, possiamo affermare che il sistema dà prova di una capacità di adattamento a un ambiente mutevole. La cellula adulta, per esempio, si mantiene in uno stato stazionario non tanto per effetto dell'assenza di reazioni degenerative, bensì perché le reazioni degenerative e quelle sintetiche si sviluppano in essa di pari passo. Von Bertalanffy dice che tutte le forme organiche sono l'espressione di un susseguirsi di processi e possono persistere soltanto se i loro componenti subiscono continui mutamenti. Tutti i sistemi aperti sembrano statici se li consideriamo da un punto di vista macroscopico, ma se spingiamo più a fondo l'osservazione, troviamo che il mantenimento dello stato stazionario implica un continuo cambiamento dei componenti del sistema: i composti chimici nella cellula, le cellule negli organismi pluricellulari, gli individui nelle unità sovra-individuali come le società. In tal senso, tutti i sistemi organizzati costituiscono essenzialmente un ordine gerarchico di processi in una condizione dinamica.

È possibile un'ulteriore generalizzazione della relazione di un sistema a una perturbazione esterna: sebbene la tendenza verso uno stato stazionario nella sua forma più semplice sia omeostatica, come nel caso del mantenimento di una temperatura corporea costante, il principio fondamentale è quello della conservazione del carattere specifico del sistema. Per conservare il carattere

distintivo del sistema, la struttura organizzata tenderà a importare più energia di quanta non gliene occorra per dare il suo output. Per esempio, la cellula, anche a riposo, ha bisogno di un'erogazione ininterrotta di energia, come dimostrato dal fatto che, privando una cellula (aerobica) d'ossigeno, se ne provoca sempre la morte. Possiamo, quindi, dire che, lo stato stazionario, che al livello più semplice è quello conservato dall'omeostasi nel tempo, ai livelli più complessi diventa lo stato che preserva inalterato il carattere distintivo del sistema globale, anche durante l'accrescimento e l'espansione. Il carattere fondamentale di un sistema non cambia in maniera diretta come conseguenza dell'espansione né della moltiplicazione nella riproduzione. La crescita quantitativa, tuttavia, può esigere che i sottosistemi pervengano a un carattere specialistico, non necessario quando il sistema era più piccolo, e il sistema può arrivare a generare differenze qualitative nel suo funzionamento.

Un punto importante delle idee di Prigogine riguarda le fluttuazioni del sistema dall'equilibrio, perché esse, in particolari condizioni, possono essere considerate il motore dell'evoluzione in natura: attraverso un progressivo allontanamento da un equilibrio termodinamico, determinano una crescita spontanea e stabile di organizzazione. È ben noto che lo stato di equilibrio termodinamico non possiede quelle caratteristiche di assoluta omogeneità previste dalla teoria, ma solo a livello statistico. Le grandezze estensive si distribuiscono entro il sistema con una densità variabile da punto a punto e da istante a istante intorno al valore medio e, di conseguenza, anche i valori che andrebbero attribuiti alle grandezze intensive sono soggetti a fluttuazioni locali. Nei sistemi chiusi bastano piccole fluttuazioni per causare intense forze di richiamo che le annullano; in condizioni particolari, invece, le forze di richiamo sono generate solo quando le fluttuazioni sono abbastanza grandi: in questo caso, cioè, le piccole fluttuazioni possono crescere indisturbate e, quindi, diventare "discriminanti" in prossimità dei punti critici.

In conseguenza delle fluttuazioni, il secondo principio della Termodinamica riveste solo un carattere probabilistico: uno scambio, per esempio di calore, potrebbe anche aver luogo dal sistema a temperatura (media) più bassa al sistema a temperatura (media) più alta, solo che tale scambio è meno probabile di quello inverso, sicché alla lunga il principio risulterà comunque rispettato. Un buon esempio di ciò è il moto browniano. Come notò Henri Poincaré all'inizio del XX secolo, l'esistenza di tale moto era in contraddizione con il secondo principio della Termodinamica [10]: "ma vediamo sotto i nostri occhi ora il movimento trasformato in calore da attrito, ora inversamente il calore è trasformato in movimento, e [tutto] questo senza perdita, poiché il movimento dura per sempre. Questo è il contrario del principio di Carnot".

In altri termini, le leggi che governano i processi termodinamici sono *deterministiche* finché si ha a che fare con quantità scambiate macroscopiche, mentre gli scambi infinitesimali possono essere descritti solo in maniera probabilistica.

La situazione diviene ancora più complessa se si considerano situazioni di non-equilibrio. Prigogine analizza un caso particolare, l'instabilità di Bénard che si verifica in uno strato liquido riscaldato dal basso [11]. Superato un certo valore di soglia, nel sistema si creano delle correnti di convezione, che risultano dall'interazione di non-equilibrio tra il flusso di calore e la gravitazione, generando celle di Bénard ordinate (Figura 1). Tali correnti di convezione comprendono una quantità di molecole dell'ordine di 10^{21} , un numero enorme di particelle. Il non-equilibrio ha creato, quindi, delle coerenze tra un numero enorme di molecole, permettendo alle particelle di interagire a lunga distanza. Con una bella e incisiva metafora, Prigogine dice [12] che gli piace pensare che la materia in prossimità dell'equilibrio è 'cieca', perché ogni particella 'vede' soltanto le molecole che la circondano; lontano dall'equilibrio, invece, si producono le correlazioni a lunga distanza che permettono la costruzione degli stati coerenti che oggi incontriamo in numerosi campi della Fisica e della Chimica.

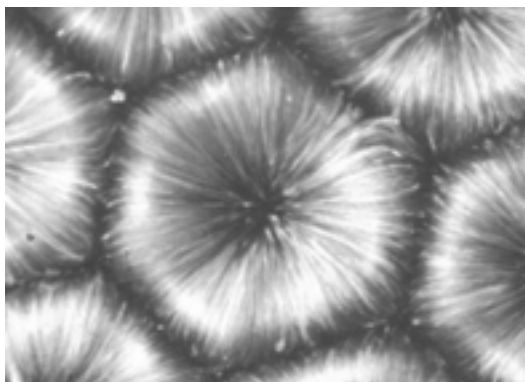


Figura 1. Celle di Bénard

L'esempio dell'instabilità di Bénard non è un caso isolato. Negli ultimi anni si è osservata la comparsa di strutture di non-equilibrio anche in campi diversi dall'idrodinamica e, principalmente, in chimica. Non appena vi sono fenomeni autocatalitici, non appena si possono avere retroazioni che amplificano i fenomeni cinetici, si possono generare condizioni che portano a queste strutture. Uno dei fatti sorprendenti è stato il rilevare che le reazioni chimiche "regolari" non sono che una classe di reazioni. Accanto ad esse vi sono quelle dal comportamento "irregolare", quelle che hanno fatto parlare di caos chimico. Quando la struttura dissipativa, infatti, subisce una fluttuazione critica il sistema è sottoposto a una biforcazione. Per questo dobbiamo abbandonare ogni fiducia nella causalità rigorosa proposta dal determinismo e abbracciare una nuova razionalità, che Prigogine definisce probabilistica. Il processo di biforcazione, infatti, è descritto non da equazioni lineari, ma da equazioni stocastiche che danno adito a una serie di eventi possibili, uno solo dei quali, di volta in volta, si realizza. Lo

sviluppo della Termodinamica di non-equilibrio, di cui Prigogine è l'iniziatore, ci mostra che non vi è necessariamente esclusione e che è possibile una complementarità fra fenomeni disordinati e fenomeni organizzatori. La devianza, la perturbazione e la dissipazione possono generare una "struttura", vale a dire organizzazione e ordine nello stesso tempo [13]. È il principio di *order from noise* (ordine dal rumore) di von Foerster [14], del *caso organizzatore* di Atlan [15], o del *principio di organizzazione tramite il disordine* di Morin [16].

Morin va anche oltre Prigogine dicendo che ogni sistema aperto e complesso è immaginabile come un *tutto conflittuale* [17]. In questi sistemi esiste un'unità manifesta, emergente e nello stesso tempo un antagonismo latente, apportatore potenziale di disorganizzazione e disintegrazione. Morin chiama tale caratteristica "il principio di antagonismo sistemico". L'idea di sistema non è così soltanto armonia, funzionalità, sintesi superiore; essa porta in sé, di necessità, la dissonanza, l'opposizione, l'antagonismo. Ogni sistema la cui organizzazione è attiva è in realtà un sistema in cui sono attivi degli antagonismi. L'organizzazione tollera un margine di fluttuazioni le quali, se non fossero tenute al di sotto di una certa soglia, si svilupperebbero con esiti disintegratori. L'organizzazione attiva mette così in relazione in maniera complessa e ambivalente la complementarità e l'antagonismo. A ogni crescita di complessità nell'organizzazione corrispondono nuove potenzialità di disorganizzazione. L'unica possibilità di lottare contro l'effetto disintegratore degli antagonismi è attiva. Questo spiega perché nessun sistema organizzato è eterno. Alla lunga, gli antagonismi interni disintegrano sempre il sistema e per ogni tipo di sistema organizzato, per ogni tipo di organismo vivente, per esempio, il tempo di vita è una caratteristica specifica e distintiva. Quanto quest'ottica sia applicabile ai sistemi umani e sociali, appare a noi evidente.

3. Il binomio sistema-ambiente

Per prima cosa si nota, seguendo Prigogine [18], che la grande differenza tra la Meccanica e la Termodinamica si basa sul concetto di ambiente. Prigogine ci dice che la descrizione meccanica è in fondo il tentativo di isolare il sistema, di considerarlo indipendente dal resto dell'universo. Qual è, invece, il presupposto della descrizione termodinamica? Questo si potrebbe definire globale: collocare il sistema nel suo ambiente. Lo spazio che circonda il sistema termodinamico, infatti, non è mai completamente inerte e indifferente al sistema. La descrizione di un sistema termodinamico, pertanto, richiede la definizione delle "pareti" che lo separano dall'ambiente esterno e ne forniscono le condizioni al contorno: l'azione su di esse può modificare i parametri del sistema e dare inizio alla sua trasformazione. Esistono pareti restrittive di vari tipi, pareti che selettivamente impediscono lo scambio di una determinata proprietà tra il sistema e l'ambiente. Una parete che impedisce il passaggio sia del lavoro sia del calore è restrittiva dell'energia, ma le pareti possono essere più spe-

cifiche. Possono, per esempio, impedire il passaggio solo di alcune particelle di materia, come nel caso di una membrana semi-porosa. La generalizzazione alla cellula e ad altri sistemi viventi è concettualmente immediata e crea un substrato comune, importante per limitare la separazione tra i sistemi animati e quelli inanimati.

Partendo dal concetto termodinamico di ambiente è possibile estenderne il suo uso alla scienza in generale. Infatti, ogni sistema è delimitato dall'ambiente disponibile per effetto della sua capacità di interagire con esso e tutta la sua azione è condizionata dall'ambiente disponibile. In particolare, gli input che entrano nei sistemi aperti non sono costituiti soltanto da materiali energetici, destinati a essere trasformati o modificati dal lavoro che si svolge nel sistema, ma sono anche rappresentati da informazioni che forniscono all'organizzazione interna "segnali" circa l'ambiente in cui si trova e "notizie" circa il funzionamento del sistema in rapporto all'ambiente. Se vogliamo che un organismo si possa adattare a un particolare ambiente, dobbiamo assumere che le modifiche che può subire/attivare dipendono non solo dalla sua "natura", ma anche, e in eguale misura, dall'ambiente e dalla possibilità per il sistema di "conoscerlo". Questo è evidente per i sistemi viventi, ma tale caratteristica vale per tutti i sistemi aperti: il concetto di ambiente, nato nel contesto biologico, va quindi esteso a tutta la sistemica.

È evidente che la parte che è inclusa nel sistema è più correlata rispetto alle altre parti che sono inserite nel suo ambiente. Se tutto, infatti, fosse correlato allo stesso modo la separazione sistema/ambiente non potrebbe essere utilizzata e in questo caso si dovrebbe ampliare drammaticamente il sistema. È altrettanto chiaro, tuttavia, che è lo scopo per il quale studiamo il sistema, il nostro concentrarsi su determinate proprietà, a separare in un modo o nell'altro il sistema dall'ambiente. Più precisamente, nella coppia sistema/ambiente, il rapporto tra "l'interno e l'esterno" deve essere differenziato sia in funzione dell'ordine organizzativo del sistema, sia in relazione alla prospettiva in cui è studiato. A seconda dell'ente o del processo considerato, a seconda delle proprietà studiate, a seconda dell'analisi a cui si vuole sottoporre il sistema, possono esserci diverse divisioni di cosa entra nel sistema e cosa ne costituisce l'ambiente.

Ciò è ben evidente nell'arte. Consideriamo il *Cristo velato* della Cappella Sansevero a Napoli (Figura 2): *quale parte del marmo della statua sia riferibile a Cristo e quale al velo è una nostra "aggiunta" concettuale.*



Figura 2. Il *Cristo velato* della Cappella Sansevero a Napoli

Quest'effetto è stato ben utilizzato nell'arte moderna e il quadro *Day and Night* di Escher ne è un buon esempio. In questo quadro, gli uccelli (che possiamo considerare l'ambiente rispetto al sistema dei campi arati) pian piano si fondono con i campi (Figura 3).



Figura 3. Il quadro *Day and Night* di Escher

Tali tipi di separazione hanno sollevato la questione del grado di autonomia implicato nella nozione di sistema per il collegamento, da un lato, a suoi elementi costitutivi e, dall'altro, per lo stretto rapporto con altri sistemi e con l'ambiente in generale. La soluzione a questa problematica non è facile, ma passa attraverso di essa l'idea "complessa" che ogni sistema è sia chiuso e sia aperto verso l'esterno, non solo per quanto riguarda i suoi costituenti, ma anche il suo ambiente e i molti altri sistemi individuati in esso. Ciò sostituisce la rigida nozione di gerarchia fra sottosistemi/sistema/ambiente con una concezione molto più fluida dell'impatto reciproco di sistemi anche di differenti livelli di complessità.

Esistono due posizioni estreme per il rapporto tra sistema organizzato e am-

biente: una posizione che si può chiamare ecologica, in cui il sistema è “immerso” nell’ambiente, e un’altra nella quale si considera l’ambiente come privo di struttura, immutabile o completamente casuale (una sorta di rumore di fondo), il che equivale a ipotizzare un’assenza di relazioni o interdipendenze specifiche fra le proprietà del sistema e quelle dell’ambiente, a tutto vantaggio di un’interazione media. La scelta della prima o della seconda opzione qualifica in maniera diversa il ruolo dell’ambiente per il sistema. Tale scelta, spesso operata in maniera implicita e non chiarita, porta a notevoli differenziazioni anche tra gli scienziati e i filosofi che lavorano sugli stessi argomenti con approcci sistemici. Invece, è di notevole importanza la relazione tra i sistemi aperti e organizzati e l’ambiente, perché è solo attraverso lo scambio con l’ambiente che essi “si tengono in vita” (in senso lato). È questo scambio che, per un sistema aperto, permette d’acquisire la capacità di raggiungere e mantenere la stabilità in uno stato stazionario indipendente dal tempo: condizione necessaria per consentire l’adattamento ai mutamenti ambientali. Tali stati stazionari, come è stato detto, differiscono moltissimo dagli stati d’equilibrio descritti dalla Termodinamica classica (stati dei sistemi chiusi), che in passato sono stati utilizzati troppe volte come modelli per rappresentare le proprietà biologiche e sociali. Negli stati d’equilibrio, infatti, una volta raggiunto l’equilibrio, il sistema non può più produrre alcun lavoro. Viceversa, lo stato stazionario permette, anzi implica, un continuo rapporto tra il sistema e il proprio ambiente e, perciò, non ne limita la capacità di lavorare che, se limitata, impedirebbe al sistema di adattarsi e all’organismo di sopravvivere.

Un’ultima precisazione riguarda la scala dei tempi in cui si studia un sistema in un ambiente. Non sempre è sufficiente distinguere la coppia concettuale sistema/ambiente in maniera statica. Se ci si concentra, infatti, sulla coppia sistema/ambiente da un punto di vista statico, il sistema opera in una condizione di quasi-isolamento rispetto all’ambiente. È, quindi, più facile scindere la coppia concettuale. In una trattazione dinamica, se i tempi interni al sistema e quelli dell’interazione sistema/ambiente sono comparabili, il sistema deve essere studiato in rapporto con il suo ambiente, ossia in un rapporto d’elezione reciproca: l’ambiente modifica il sistema e il sistema modifica l’ambiente. La teoria dei sistemi aperti sostiene che le influenze provenienti dall’ambiente non sono solo fonte di variazione e di errore per il sistema, ma possono essere correlate in modo integrale al suo funzionamento e che, quindi, in tanti studi dinamici non si può comprendere un sistema senza includere nello studio le interazioni che costantemente lo modificano. Pensando, invece, alla dinamica dell’organizzazione come ad un sistema chiuso ci si pone nell’incapacità di comprendere i meccanismi (come il feedback) necessari a farci acquisire informazioni adeguate circa i cambiamenti che intervengono nelle forze ambientali. Il sistema, inoltre, non si adatta solo all’ambiente, ma, interagendo con esso, lo modifica: il rapporto tra il sistema e l’ambiente è complesso, con reciproche trasformazioni.

4. La dimensione ambientale della vita in Morin

Per Morin [19] l'unità globale sistemica sulla Terra è il prodotto dell'unione di un *biotopo* (l'ambiente geofisico) e di una *biocenosi* (l'insieme delle interazioni degli esseri viventi di tutti i tipi che popolano il biotopo). Ciò che organizza l'ambiente e che lo rende sistema sono proprio le interazioni fra i viventi, combinandosi con i vincoli e le possibilità fornite dal biotopo fisico e retroagendo su di esso. I reciproci rapporti fra il tutto e le parti sono di complessità sistemica e l'ambiente cessa di rappresentare un'unità esclusivamente territoriale, diventando, invece, una realtà organizzata e organizzatrice, l'ecosistema che porta in sé sia l'ordine/disordine geofisico sia quello del vivente. Da questo momento l'approccio ecologico si fonda sull'idea di eco-sistema, idea che integra e che sorpassa sia le idee di ambiente e quelle di mezzo, sia la separazione assoluta tra l'ambito fisico e il vivente. Con il termine *ecosistema* si intende mettere in evidenza come l'insieme delle interazioni nell'ambito di una determinata unità geofisica, comprendente diverse popolazioni viventi, costituisca un'unità complessa di carattere organizzata e, dunque, un sistema. Per il vivente, questo significa che non possiamo più considerare l'ambiente soltanto come vincolo esterno che, con i suoi determinismi, i suoi "condizionamenti del mezzo", lo determina. Esso è sia disordine, distruzione e rischio a cui il vivente si deve sottomettere, sia un tutto che organizza. Allo stesso modo, il vivente è causa oltre che effetto per l'ambiente.

Per Morin la dimensione ecologica costituisce la terza dimensione organizzativa della vita. Prima dell'approccio ecologico, la vita era caratterizzata soltanto in due dimensioni, quella della specie e quella dell'individuo. Per quanto importante potesse essere, l'ambiente sembrava soltanto l'involucro esterno della vita. La vita, tuttavia, non è soltanto l'organizzazione cellulare delle molecole, non è nemmeno solo l'albero ramificato delle diversificazioni prodotto dall'evoluzione. La vita è eco-organizzazione, è una componente integrata dell'organizzazione multipla dell'ecosistema.

Considerando in dettaglio la biocenosi, le interazioni che si effettuano in essa appaiono di carattere complementare (associazioni, società, simbiosi, mutualismi), concorrenziale (competizioni, rivalità), o antagonista (parassitismi, predazioni).

Nel mondo vivente le associazioni di esseri complementari e/o solidali sono molteplici. In primo luogo, dobbiamo rammentare le associazioni degli organismi monocellulari da cui sono derivati gli organismi pluricellulari. Dobbiamo, inoltre, attribuire tutta la loro importanza, a lungo ignorata, anche ai raggruppamenti sociali, come ad esempio quelli fra gli insetti. Le stesse specie vegetali fanno parte di associazioni ben precise, che dipendono dalla natura dei biotopi, e una disciplina ecologica è chiamata, in maniera metaforica ma significativa, fitosociologia.

Le simbiosi, associazioni permanenti fra specie differenti e nel contempo

vantaggiose per tutte le specie coinvolte, posso aver luogo: (a) fra i vegetali, come nel caso dei licheni, associazione simbiotica di un fungo e di un'alga; (b) fra animali e vegetali, come quella fra formiche "tagliatrici di foglie" e i funghi che esse coltivano; (c) fra animali, come l'esempio del paguro e delle attinie; (d) fra gli organismi ospitanti e i microorganismi che abitano nei loro intestini, dove questi ultimi degradano quelle sostanze che l'organismo ospitante è incapace di assimilare. Persino l'addomesticamento delle piante e degli animali da parte dell'uomo ha provocato dei fenomeni simbiotici: ad esempio, le piante coltivate hanno perso alcune capacità di resistenza e ora non possono fare più a meno degli interventi che i loro coltivatori devono effettuare contro i parassiti e le erbacce, proprio come gli stessi coltivatori non possono fare a meno dei prodotti di tali piante.

Le associazioni, le simbiosi, i mutualismi e le interdipendenze in generale costituiscono delle relazioni ad anello in cui ambedue i partner soddisfano i bisogni dell'altro. Queste relazioni costituiscono non soltanto isole di organizzazione nell'ambito degli ecosistemi, ma anche veri e propri arcipelaghi di eco-organizzazione. Tali arcipelaghi di complementarità/solidarietà, tuttavia, sono circondati da oceani di parassitismi, di concorrenze, di antagonismi e di distruzioni. Così il parassitismo imperversa nel mondo vegetale (batteri, funghi, vischio) e nel mondo animale (pulci, pidocchi, zecche e persino i cuculi che depongono le uova nei nidi di altri uccelli).

Le concorrenze sono ancora più diffuse dei parassitismi. Nel regno animale esse si scatenano sia all'interno di una specie e delle loro società, sia tra specie diverse. Anche nell'ambito del regno vegetale le concorrenze sono all'ordine del giorno. Nelle foreste gli alberi si innalzano verso il Sole facendo ressa: essi lottano per la luce, si arrampicano l'uno sull'altro e conducono "guerre chimiche" sotterranee.

Antagonismo e complementarità non si escludono a vicenda. Niente è più complementare delle interazioni che costituiscono la catena trofica, che alimenta e organizza la vita di un ecosistema. La predazione, ad esempio, non è soltanto la pura e semplice distruzione di una vita animale da parte di un'altra vita animale. I modelli matematici di Volterra e Lotka mostrano che "la lotta per l'esistenza" fra viventi produce delle "leggi". Le curve demografiche a lungo periodo, infatti, come è ben evidente nel caso limite in cui una specie predatore vive esclusivamente di una specie preda, mostrano che la diminuzione del numero delle prede comporta una carestia per i predatori e, quindi, una diminuzione del loro numero. Questo, tuttavia, consente un rinnovato accrescimento del numero delle prede, con conseguente aumento delle nascite dei predatori e così via, secondo una causalità retroattiva che può essere rotta soltanto dall'intervento di qualcosa di esterno al ciclo. È in questo modo che la relazione antagonista più intensa, quella fra il predatore e la preda, produce la propria regolazione e diventa fattore organizzativo. La predazione non cessa di esser

un fattore di distruzione, ma diventa anche un fattore di conservazione di chi mangia e di chi è mangiato, un fattore di conservazione della diversità.

Dopo aver visto che gli antagonismi portano con loro delle solidarietà e che le distruzioni alimentano le eco-organizzazioni, vediamo dunque che nella complementarità e nella solidarietà possono essere presenti concorrenza e antagonismo. Siamo dunque costretti a pensare l'antagonismo e la complementarità in maniera complessa. Le due nozioni opposte hanno anzitutto una base in comune: è il bisogno esistenziale dell'altro. Ognuna di queste nozioni contiene l'altra, sono due facce inscindibili (se non per motivi di analisi) della stessa medaglia.

Tutte queste interazioni contingenti, aleatorie e senza scopi sono, allora, contemporaneamente provocate e provocatrici, generate e generatrici, nell'ambito di catene e di cicli fisici, chimici, biologici, catene e cicli mescolati, aggrovigliati, ognuno dei quali contribuisce al sistema generale costituito dalla eco-organizzazione.

Si può partire dall'irraggiamento del Sole che arreca energia alla vita. La gravitazione che esso esercita sul pianeta Terra, con la conseguente rivoluzione della Terra attorno al suo astro e con la sua rotazione su sé stessa, crea un ordine ciclico che il mondo vivente integra come ordine organizzativo. Con l'alternanza giorno/notte, con l'alternanza delle stagioni, la rotazione e la rivoluzione della Terra impongono variazioni cicliche di luce, di temperatura, di idrologia; si creano in questo modo dei climi locali che variano secondo le latitudini, le regioni e i periodi. Questi cicli geofisici segnano dall'interno l'organizzazione biologica degli individui, delle specie, degli ecosistemi che sincronizzano il riposo e l'attività, il sonno e la veglia, i cicli di germinazioni, di fioriture, di fecondazioni, di ibernazioni.

La dimensione temporale è un tratto caratteristico dell'eco-organizzazione; essa, infatti, ingloba la regolazione del tempo geofisico con gli innumerevoli micro-orologi viventi. Il tempo cosmico innesca e controlla ogni vegetale, direttamente tramite la luce o indirettamente tramite la temperatura, e tutte le operazioni vitali, interiorizzandosi con gli orologi biologici interni che operano negli stessi vegetali. Anche l'universo animale, in maniera diretta o indiretta, è sottoposto al governo congiunto del tempo geofisico, degli orologi vegetali e della loro interazione con quelli individuali degli animali. Le stesse originarie società storiche umane determinarono il calendario del cielo e regolarono su di esso il calendario degli uomini. L'ordine temporale dei movimenti del nostro pianeta costituisce così il fondamento di ogni organizzazione vivente e anche di ogni organizzazione antropologia e sociale umana.

Considerando globalmente la Terra, sono tanti i cicli materiali che la caratterizzano. Se ne citano due che avvolgono, attraversano, alimentano tutta la biosfera: il ciclo dell'acqua e il ciclo ossigeno-anidride carbonica. Questi cicli alimentano e sono alimentati da un ciclo globale della materia e dell'energia,

dalla vita e dalla morte, dalla catena trofica. Quest'ultima va dalle piante, agli erbivori, ai carnivori la cui decomposizione nutre la terra e torna alle piante. È un ciclo in cui tutto diventa nutrimento, compresi i rifiuti respiratori e digestivi dei viventi. Nella catena trofica si ritrovano, dunque, quegli stessi caratteri di fondo che abbiamo visto in altri sistemi. È il paradigma dell'anello retroattivo/ricorsivo, chiuso/aperto, che si produce e si regola da sé in un processo in cui ogni momento dell'anello è costitutivo del momento successivo, in cui il ciclo si compie nel momento stesso in cui ricomincia, in cui i prodotti e gli esiti finali sono nello stesso tempo i nuovi stati e le condizioni iniziali.

Tale anello globale è di natura energetica, è di natura chimica, è di natura vivente. Esso è un formidabile turnover di nascite, di vite, di morti che si distruggono e che si generano reciprocamente. Questo vortice è l'essenza stessa dell'eco-organizzazione.

Riferimenti

- [1] L. von Bertalanffy, *Der Organismus als physikalisches System betrachtet*, *Naturwissenschaften*, 1940, **28**, 521-531.
- [2] L. von Bertalanffy, *The theory of open systems in physics and biology*, *Science*, 1950, **111**, 23-29.
- [3] G. Villani, *L'interpretazione chimica del vivente. Fondamenti sistemici delle scienze della vita*, Clueb, Bologna, 2023, Introduzione.
- [4] M. P. Banchetti, G. Villani, *From the atom to living systems. A chemical and philosophical journey into modern and contemporary science*, Oxford University Press, Oxford (UK), in stampa, Introduction.
- [5] E. Morin, *Il metodo 1. La natura della natura*, Milano, Raffaello Cortina, 2001, p. 312.
- [6] L. von Bertalanffy, in *La Teoria dei sistemi* (a cura di F. E. Emery), Milano, Franco Angeli, 1994, nota 5, pp. 83-84.
- [7] *Ivi*, nota 5, p. 85.
- [8] M. P. Banchetti, G. Villani, *From the atom to living systems*, cit., Capitolo 11.
- [9] G. Villani, *Complesso e organizzato. Sistemi strutturati in fisica, chimica, biologia ed oltre*, Milano, Franco Angeli, 2008, Chapter 1.
- [10] J. H. Poincaré, *Congress of Art and Science. Universal Exhibition Saint Louis 1904*, in I. Müller, *A History of Thermodynamics. The Doctrine of Energy and Entropy*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (DE), 2007, p. 281.
- [11] I. Prigogine, *La nascita del tempo. Le domande fondamentali sulla scienza dei nostri giorni*, Bompiani, Milano, 1988, p. 70.
- [12] I. Prigogine, *La nascita del tempo*, cit., p. 27.

- [13] G. Villani, *La chiave del mondo. Dalla filosofia alla scienza: l'onnipotenza delle molecole*, Cuen, Napoli, 2001, Capitolo 8.
- [14] H. von Foerster, On self-organizing systems and their environments, in *Self-organizing systems: proceedings of an interdisciplinary conference* (Eds. M. C. Yovitis, S. Cameron), Pergamon Press, New York, 1960.
- [15] H. Atlan, Sul rumore come principio di autoorganizzazione, in E. Morin, *Teorie dell'evento*, Milano, Bompiani, 1972, p. 35.
- [16] E. Morin, *Il metodo 1*, cit., note 7, p. 56.
- [17] E. Morin, *Il metodo 1*, cit., Capitolo 2.
- [18] I. Prigogine, *La nascita del tempo*, cit., p. 68.
- [19] G. Villani, *L'interpretazione chimica del vivente*, cit., Capitolo 7.

Una panoramica sulle reazioni chimiche oscillanti

Rinaldo Cervellati

Gruppo Nazionale di Fondamenti
e Storia della Chimica, GNFS

e-mail: rinaldo.cervellati@unibo.it

Abstract: In this overview, the conditions under which a chemical system can exhibit “complexity” in a closed thermodynamic system, i.e., a beaker, a flask or a Petri dish, are presented. Four oscillating systems by Bray-Liebhafsky, Belousov-Zabotinsky, Briggs-Rauscher and Orbàn-Epstein are then examined, also from a historical point of view. Two cases of “exotic” phenomena are proposed: the intermittences and the chemical patterns. There is also a link to Thermodynamics, since at the beginning the phenomenon was ignored by chemists as they argued that it contradicted the second law. Only after the Thermodynamics of irreversible systems had been elucidated, the oscillating chemical systems began to be studied in detail.

Keywords: reazione di Bray-Liebhafsky; reazione di Belousov-Zabotinsky; reazione di Briggs-Rauscher; reazione di Orbàn-Epstein; reazioni oscillanti e Termodinamica; eccitabilità e dinamica caotica in Chimica

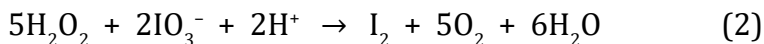
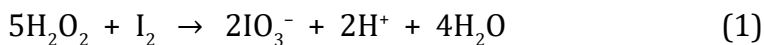
1. Introduzione

Il termine “complessità”, riferito a un fenomeno fisico o comunque materiale, richiama alla mente un tutto costituito da diverse parti che dipendono le une dalle altre in modi molto diversi. Una caratteristica dei sistemi cosiddetti complessi è che in generale, quando le loro parti interagiscono, fanno emergere proprietà dell’insieme che, oltre a non essere riconducibili a una somma delle proprietà delle singole parti, sono del tutto nuove rispetto a quelle che avrebbe la semplice somma di tali parti. In Chimica l’esempio tipico di fenomeno complesso sono le reazioni oscillanti. Una delle principali caratteristiche di queste reazioni è la variazione periodica delle concentrazioni degli intermedi e dei catalizzatori nel tempo. Tuttavia, in certe condizioni le reazioni, o meglio i sistemi chimici oscillanti, manifestano tutta una serie di comportamenti che vanno dalle oscillazioni aperiodiche, alla multistabilità, alla formazione di “onde” spaziali di concentrazione, fino all’andamento “caotico”. Ciò dipende dal fatto che la cinetica dei sistemi chimici oscillanti è governata da equazioni non lineari, che nel meccanismo di reazione sono compresi stadi autocatalitici

e autoinibitori e che tali sistemi possono trovarsi nelle stesse condizioni sperimentali in due diversi stati stazionari quasi stabili [1]. Inoltre, per manifestare comportamenti oscillanti i sistemi chimici devono essere lontani dal loro stato di equilibrio. Questo articolo vuole essere un excursus scientifico correlato da cenni storici sulle più note reazioni chimiche oscillanti.

2. La reazione di Bray, oggi detta di Bray-Liebhafsky (reazione BL)

La prima reazione chimica oscillante in fase omogenea è stata riportata nel 1921 dal chimico americano William Crowell Bray [2]. Egli stava studiando la decomposizione del perossido di idrogeno (acqua ossigenata) in ambiente acido con iodato di potassio come catalizzatore:



In entrambe le reazioni compare la coppia redox IO_3^-/I_2 . In base a calcoli termodinamici, egli si aspettava che la coppia di reazioni catalizzasse la decomposizione del perossido di idrogeno, infatti la somma (1 + 2)/10 dà: $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$. Il fenomeno interessante osservato da Bray era che, date le concentrazioni di perossido di idrogeno e iodato e con una concentrazione di H_2SO_4 compresa tra $0,055 < N < 0,110$, lo sviluppo di ossigeno non aumentava gradualmente ma per impulsi periodici (Figura 1).

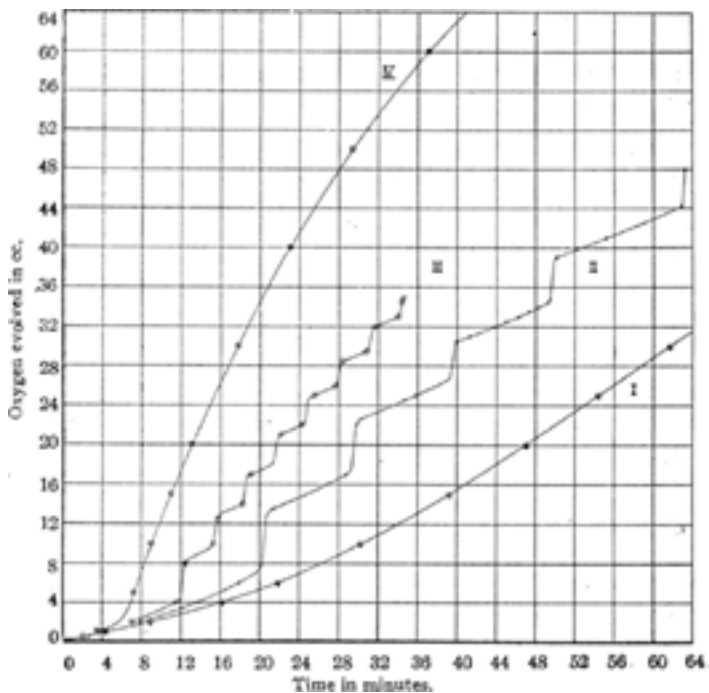


Figura 1. Andamento dell'ossigeno sviluppato (in mL) in funzione del tempo (minuti); concentrazioni iniziali: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,190 \text{ M}$, $[\text{KIO}_3] = 0,095 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,055 \text{ N}$ (curva I), $0,073 \text{ N}$ (curva II), $0,0916 \text{ N}$ (curva III), $0,110 \text{ N}$ (curva IV); temperatura = 60°C [2]

Bray scrisse di aver scoperto una reazione oscillante in fase omogenea, ma per fugare ogni dubbio sull'omogeneità del sistema, eseguì un esperimento a una temperatura inferiore (25 °C) per seguire l'evoluzione dello iodio. In tali condizioni, l'ossigeno si genera così lentamente da diffondersi all'esterno della soluzione senza formare bolle (Figura 2).

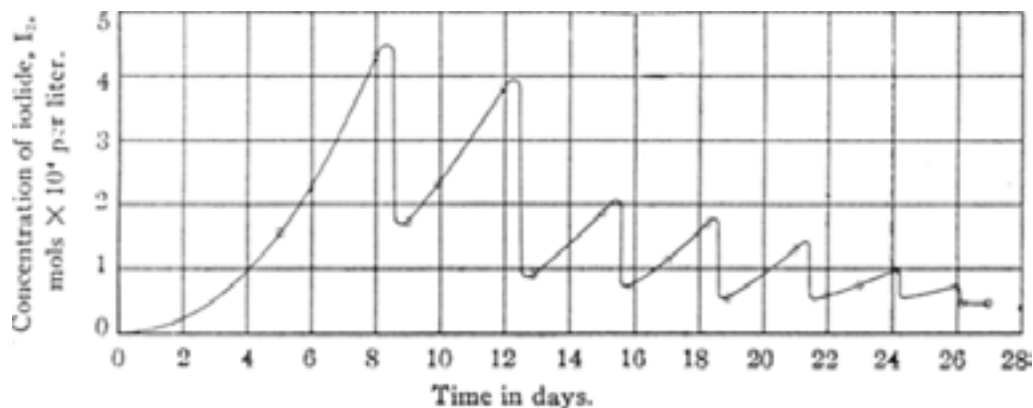


Figura 2. Evoluzione della concentrazione di I₂ (mol L⁻¹ × 10⁴) nel tempo (giorni); concentrazioni iniziali: [H₂O₂] = 0,0327 M, [HIO₃] = 0,0090 M; temperatura = 25 °C [2]

Bray conclude: *"The reaction (1) is strictly autocatalytic. However, until further experimental evidence has been presented, the writer prefers not to discuss possible mechanisms"* [2].

Il suo lavoro, pubblicato nel prestigioso Journal of the American Chemical Society, fu accolto con generale indifferenza. Alcuni sostennero che le oscillazioni non avrebbe avuto luogo se il perossido di idrogeno fosse stato accuratamente distillato per rimuovere polvere e stabilizzanti. Molti hanno sostenuto l'ipotesi che, per la presenza di polvere o per altre cause, il sistema di Bray era effettivamente eterogeneo (le oscillazioni erano state osservate dal 1903 in sistemi eterogenei). In breve, l'impossibilità dei fenomeni periodici in soluzione è stata supportata da questioni "empiriche" piuttosto che termodinamiche.

Intorno al 1927, Bray tornò a lavorare al suo sistema insieme all'allievo e collaboratore Herman A. Liebhafsky. Lo scopo era quello di indagare la cinetica dei sottosistemi e di identificare possibili intermedi. Tra il 1931 e il 1933, Bray e Liebhafsky, in seguito solo Liebhafsky (a volte in collaborazione), pubblicarono sul Journal of the American Chemical Society una sequenza di otto articoli sulla cinetica dei sottosistemi delle reazioni (1) e (2). Oltre alla determinazione di molte costanti di velocità, il risultato importante è stato il riconoscimento che gli ioni ioduro e le specie ossiiodio avevano un ruolo importante nel meccanismo di reazione. Tuttavia, non fu possibile identificare un meccanismo che potesse spiegare le oscillazioni nell'intero sistema (a quel tempo, non esi-

stevano tecniche strumentali per rilevare la presenza di radicali liberi o altre specie altamente reattive), quindi Liebafsky concentrò la sua attenzione su altre ricerche fino al 1969, periodo in cui cominciò a svilupparsi la Termodinamica dei sistemi lontani dall'equilibrio dovuta a I. Prigogine e alla sua scuola.

3. La reazione di Belousov-Zabotinsky (reazione BZ)

Sono occorsi più di trent'anni per la scoperta della seconda reazione oscillante, la reazione di Belousov-Zhabotinsky (reazione BZ), oggi la più nota e studiata, e circa altri venti prima che i chimici e i chimico-fisici si occupassero seriamente di questi fenomeni [1, 3].

Attorno al 1950 il chimico sovietico Boris Pavlovich Belousov, particolarmente interessato alla biochimica, era impegnato nel tentativo di elucidare il meccanismo catalitico del ciclo di Krebs.

Il ciclo di Krebs è una parte fondamentale e universale del metabolismo cellulare di ossidazione dei residui acetilici a CO_2 che avviene nei mitocondri. Esso è chiamato "ciclo" non perché conduca a oscillazioni di concentrazione nel tempo, quanto perché la sequenza di reazioni conduce a un ciclo, come accade, ad esempio, nei cicli geochimici (ciclo dell'azoto, dell'acqua. ecc.).

Per riprodurre in provetta un'analogia del ciclo di Krebs, Belousov pensò di utilizzare come catalizzatore di ossidazione dell'acido citrico lo ione metallico Ce^{4+} , invece dei complessi proteina-ione metallico che catalizzano il ciclo nelle cellule degli organismi viventi. Con molta sorpresa di Belousov, la sua analogia chimica del ciclo di Krebs, e cioè una soluzione acquosa di acido citrico addizionata di una soluzione acidificata di bromato di potassio come ossidante e contenente, come catalizzatori, ioni cerici colorati intensamente in giallo, diventava incolore e tornava a diventare gialla periodicamente. Il fenomeno continuò per più di un'ora (a temperatura ambiente), mentre si sviluppava la CO_2 . Ciò mostrava chiaramente che la concentrazione degli ioni Ce^{4+} (come pure quella degli ioni Ce^{3+} , incolori) variava periodicamente nel tempo. Belousov intraprese seri studi su questo "stravagante" fenomeno misurando, ad esempio, gli effetti della temperatura e dell'acidità sul periodo di oscillazione. Egli notò che la reazione smetteva di "oscillare" quando o l'ossidante (bromato) o il substrato organico (acido citrico) venivano rimossi e ricominciava quando si aggiungeva nuovamente la sostanza mancante. Egli propose anche uno schema-tentativo per il meccanismo di reazione. Il suo collega Safronov gli suggerì poi di perfezionare la "ricetta" sostituendo gli ioni cerici con il complesso ferro-fenantrolina $\text{Fe}(\text{fen})_3^{2+}$ (ferroina), che funzionava meglio sia come catalizzatore che come "indicatore" delle oscillazioni: la forma ridotta del complesso (ferroina) è rossa, quella ossidata (ferrina) è blu. In seguito, fu osservato che si poteva efficacemente sostituire l'acido citrico con composti partecipanti al ciclo di Krebs, o strettamente analoghi (ad esempio, l'acido malonico, MA).

Purtroppo, la rivista a cui Belousov inviò un primo articolo nel 1951, lo rifiutò. L'editore gli scrisse che la sua "supposta scoperta" era praticamente impossibile perché "in contrasto con la teoria esistente" e che, quindi, l'articolo avrebbe potuto essere pubblicato solo se accompagnato da una dimostrazione che la teoria esistente fosse invalidata dalla scoperta.

La scelta di Belousov fu, allora, quella di tornare in laboratorio per effettuare ulteriori esperimenti al fine di decifrare il meccanismo di reazione. Sei anni dopo sottopose uno studio molto dettagliato della reazione a un'altra rivista di chimica, ottenendo un secondo netto rifiuto. Molto contrariato, Belousov decise di non pubblicare più nulla sulle reazioni oscillanti. Per molti anni l'unica traccia stampata della reazione di Belousov furono due paginette (in russo) sugli Atti di un Congresso di medicina tenutosi nel 1958 [4].

Queste paginette riportavano la "ricetta" con poche scarse congetture sul meccanismo di reazione, senza alcuna dimostrazione dell'attività oscillante e senza citazioni bibliografiche.

Alla fine del 1961, Anatol M. Zhabotinsky, dottorando in biochimica all'Università di Mosca, fu invitato dal suo professore, S. E. Schnoll, a occuparsi di questa strana "ricetta" di incerta origine. Nella primavera del 1962 egli discusse i suoi risultati con Schnoll e, dopo aver ritrovato gli Atti del Congresso di medicina del 1958, inviò una copia dei suoi risultati a Belousov. Belousov rispose con una lettera molto gentile. Esprimendo soddisfazione per lo sviluppo di quel suo lavoro originale, accluse una copia del suo manoscritto non pubblicato. Zhabotinsky tenne costantemente informato Belousov dei progressi delle sue ricerche e tentò molte volte di combinare un incontro che, però, questi declinò sempre con diverse scuse. I due non si incontrarono mai.

I risultati del lavoro di Zhabotinsky furono pubblicati nel 1964 su *Biofizika* [5]. In un'intervista concessa alla rivista *The Chemical Intelligencer* (July 1996, 19-23) Zhabotinsky sostenne che: *"all'epoca, i chimici ritenevano che comportamenti oscillanti fossero in contraddizione con il secondo principio della Termodinamica, mentre i biofisici erano inconsapevoli di ciò"*. A questo proposito vale la pena ricordare che molte reazioni biochimiche oscillanti furono riportate negli anni Sessanta del secolo scorso come, ad esempio, la glicolisi enzimatica (1964) e l'ossidazione aerobica in vitro della coppia NADH/NAD⁺ catalizzata dalla perossidasi (1965) [6].

4. Reazioni oscillanti e termodinamica

Riguardo alla reazione di Bray occorre riconoscere che il sistema non era facilmente riproducibile ed era, quindi, comprensibile per gli scettici considerare le oscillazioni come "incidenti" dovuti a impurezze di vario genere presenti in soluzione. È, invece, incredibile che si siano voluti chiudere gli occhi davanti a lavori così documentati come quello che Belousov sottopose a riviste di chimica nel 1951 e nel 1957. Ciò dipese probabilmente dal fatto che un sistema oscil-

lante sembrò inizialmente un fenomeno che contraddiceva il secondo principio della Termodinamica. In base all'interpretazione classica di tale principio, il verificarsi di un'oscillazione implica che l'evoluzione spontanea del processo si alterni con l'evoluzione inversa, durante la quale si scambiano i ruoli di stato iniziale e finale del sistema. Essendo l'entropia una funzione di stato, la sua variazione globale risulterebbe perciò nulla, in contrasto con il secondo principio. Come ricordato, furono Ilya Prigogine (Premio Nobel Chimica, 1977) e la sua scuola a riconoscere che l'interpretazione classica richiede non solo che i sistemi siano isolati, ma anche che siano vicini al loro stato di equilibrio. In seguito, lo studio termodinamico di sistemi in condizioni di non equilibrio ha permesso di risolvere l'apparente contrasto fra il regime oscillatorio e il secondo principio della Termodinamica. In particolare, Ilya Prigogine e collaboratori hanno mostrato che la diminuzione di entropia causata dalle variazioni periodiche nelle concentrazioni degli intermedi è più che compensata da un aumento di entropia dovuto ad altri processi che avvengono contemporaneamente e tali per cui la variazione totale di entropia dell'universo risulta positiva [7]. Sicché, la concentrazione degli intermedi in una reazione può aumentare e diminuire nel tempo (e questo non è un andamento monotono), mentre l'energia libera della reazione diminuisce monotonicamente. Fra i motivi per cui le reazioni oscillanti sono state scoperte abbastanza tardi, c'è il fatto che uno dei requisiti è la lontananza dall'equilibrio, sicché in generale, in *condizioni termodinamiche chiuse*, l'equilibrio si raggiunge tanto rapidamente che le eventuali oscillazioni, e in generale qualsiasi altro comportamento "esotico", sono un fenomeno transiente, tale che non c'è il tempo sufficiente per osservarle. La reazione di Bray, quella di Belousov-Zhabotinsky, nonché la reazione di Briggs-Rauscher e quella di Orbán-Epstein (in cui il meccanismo ancora oggi non è stato soddisfacentemente chiarito), descritte di seguito, sono tra le poche che in condizioni termodinamiche chiuse raggiungono l'equilibrio in un tempo sufficientemente lungo per osservare i comportamenti oscillanti. Le numerose famiglie di oscillatori chimici e biochimici sono state, pertanto, scoperte lavorando in *condizioni termodinamiche aperte* e utilizzando reattori a flusso e agitazione continui (CSTR).

5. Il meccanismo semplificato per la reazione BZ

La reazione classica di Belousov-Zhabotinsky consiste nella bromurazione e ossidazione di un substrato organico (generalmente acido malonico) da parte di ioni bromato in soluzione acida, catalizzata da uno ione complesso del ferro. In certe condizioni la reazione mostra andamenti oscillanti di concentrazione degli intermedi e del catalizzatore. I principali intermedi sono Br_2 , Br^- , HOBr , HBrO_2 , i radicali $\text{BrO}_2\cdot$ e diversi radicali inorganici e organici. L'effetto sperimentale più spettacolare del comportamento oscillante di questa reazione si ha quando il catalizzatore ha un colore diverso nei due stati di ossidazione n^+

e $(n + 1)^+$. Se si usa il complesso ferroina ($\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$, rosso) si noterà una variazione periodica di colore dal rosso al blu (colore della ferrina, $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$). Gli andamenti oscillanti della concentrazione degli intermedi possono essere seguiti in maniera quantitativa per via elettrochimica potenziometrica, utilizzando un elettrodo al platino lucente per la coppia redox o un elettrodo iodo-sensibile allo ione Br^- per tale intermedio. In figura 3 sono riportate le registrazioni potenziometriche simultanee utilizzando i due tipi di elettrodo.

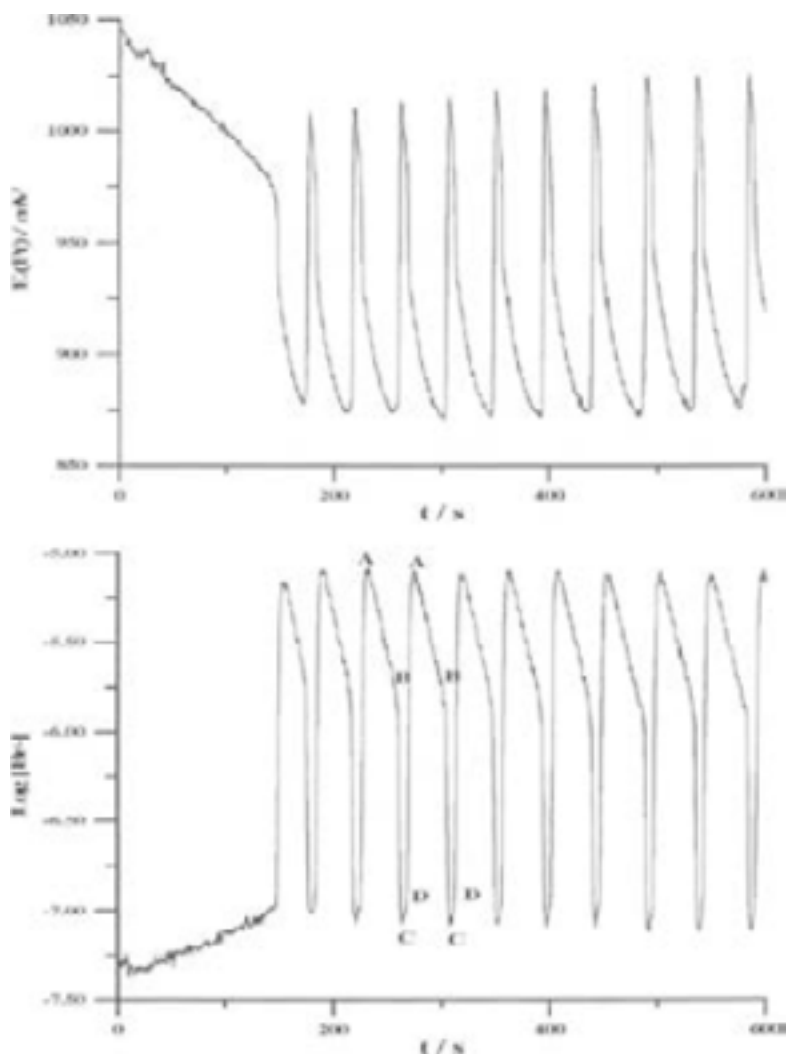
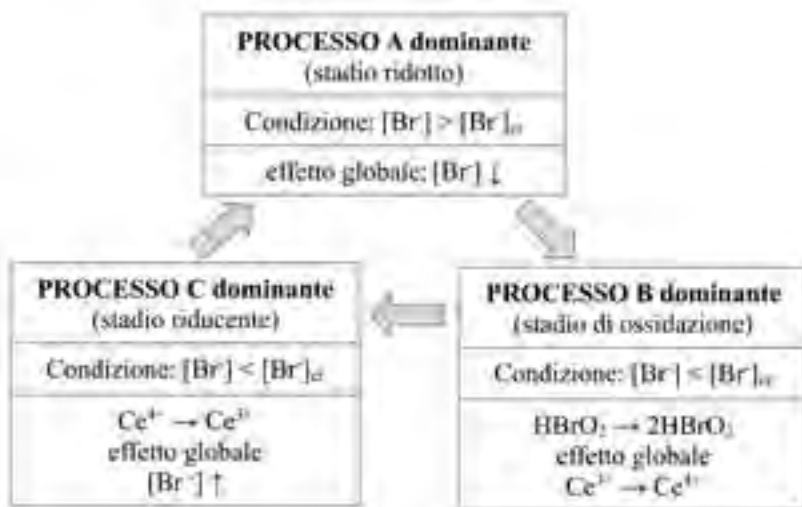


Figura 3. Registrazioni potenziometriche simultanee del potenziale all'elettrodo di Pt e del $\log[\text{Br}^-]$ in funzione del tempo in una miscela BZ; condizioni iniziali: $[\text{BrO}_3^-] = 0,10 \text{ M}$; $[\text{MA}] = 0,30 \text{ M}$; $[\text{Ce}^{4+}] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1,0 \text{ M}$ (fonte: R. Cervellati, La Chimica e la Società, <https://ilblogdellasci.wordpress.com/2015/04/03/le-reazioni-chimiche-oscillanti-1-parte/>)

Le prime ricerche molto dettagliate su un meccanismo cinetico che interpretasse gli andamenti oscillanti furono effettuate nell'università dell'Oregon da R. M. Noyes e collaboratori, nei primi anni Settanta del secolo scorso [8]. Il meccanismo proposto comprende 18 step elementari e 21 intermedi ed è noto come "meccanismo FKN" (dal nome degli autori: Field, Koros e Noyes).

Senza entrare nei dettagli, il punto centrale del meccanismo è l'ossidazione di Ce^{3+} a Ce^{4+} svolta autocataliticamente dal radicale $\text{BrO}_2\cdot$. Infatti, la produzione autocatalitica di HBrO_2 ha questo radicale come intermedio, ma la sua crescita esponenziale è poi limitata da un suo disproporzionamento (autocatalisi e inibizione). A questo punto è necessario che intervenga un terzo processo che riduca il Ce^{4+} a Ce^{3+} e contemporaneamente faccia aumentare la concentrazione degli ioni Br^- . Queste condizioni si realizzano attraverso l'intervento del substrato organico (acido malonico, MA). Quanto detto è riportato nello schema 1 in cui il meccanismo FKN è stato per comodità suddiviso in tre processi.



Schema 1. Meccanismo semplificato per la reazione BR (fonte: R. Cervellati, La Chimica e la Società, <https://ilblogdellasci.wordpress.com/2015/04/03/le-reazioni-chimiche-oscillanti-1-parte/>)

Con riferimento alla figura 3, il processo A ha inizio quando la concentrazione degli ioni Br^- è alta (punto A della figura). Questo processo consuma ioni bromuro e quando la loro concentrazione si è sufficientemente ridotta fino a un valore critico ha inizio il processo B (punto B della figura). La concentrazione degli ioni Br^- continua a calare raggiungendo il punto C della figura. Interviene, quindi, il processo C che riduce il catalizzatore e fa aumentare la concentrazione degli ioni bromuro fino al punto A della figura, così che il ciclo si ripete. Ovviamente nel sistema reagente tutte le reazioni avvengono contemporaneamente, la suddivisione dei tre processi sequenziali A, B e C è soltanto una rappresentazione utile per illustrare il comportamento oscillante degli intermedi e del catalizzatore.

6. La reazione di Briggs-Rauscher (reazione BR)

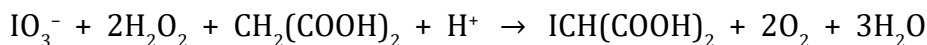
Nel 1973 due docenti della Galileo High School di San Francisco, Thomas Briggs e Warren Rauscher, mescolando soluzioni di iodato di potassio, perossido di idrogeno, acido malonico e ioni Mn^{2+} in soluzione acida per acido perclorico a temperatura ambiente ottennero una reazione oscillante che, in presenza di salda d'amido come indicatore, passava alternativamente da incolore a giallo a blu per un tempo dipendente dalla composizione della miscela (Figura 4) [9].



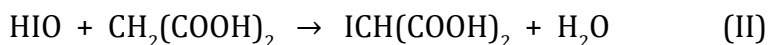
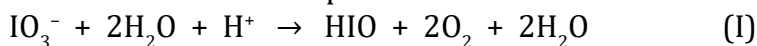
Figura 4. Variazioni periodiche di colore nella reazione BR

Questa reazione, che può essere considerata “ibrida” con quella di Bray, è stata intensivamente studiata da Stanley D. Furrow, (Penn State University Reading, USA), dal gruppo di Lijliana Kolar-Anic e Zeljko Cupic (University of Belgrade), da Guy Schmitz (University Libre Bruxelles) e dal sottoscritto (Università di Bologna).

La reazione globale è:



che avviene sinteticamente in due processi radicalici e non radicalici:



Il meccanismo dei due processi implica la presenza di specie radicali all'ossigeno, come $HO\cdot$, $HOO\cdot$, $O_2\cdot^-$, e di radicali organici.

Oltre che visivamente, la reazione BR può essere seguita usando due elettrodi (uno di Pt o ionosensibile agli ioni I^- e uno di riferimento al calomelano) collegati a un multimetro (Figura 5).

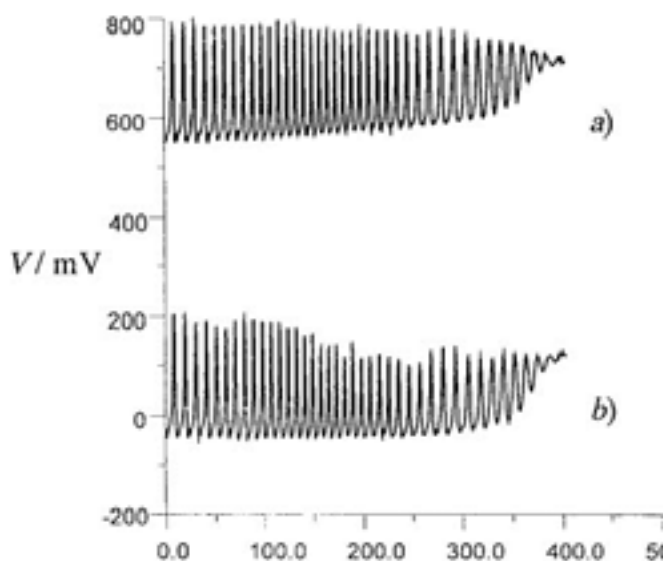


Figura 5. RegISTRAZIONI simultanee dei potenziali a) dell'elettrodo di platino e b) dell'elettrodo selettivo agli ioni I^- rispetto al tempo per una tipica miscela BR; condizioni iniziali: $[H_2O_2] = 1,20 M$, $[HClO_4] = 0,0266M$, $[IO_3^-] = 0,0667M$, $[MA] = 0,050M$, $[Mn^{2+}] = 0,00667M$ [10]

Si potrebbero descrivere altri aspetti delle reazioni chimiche oscillanti, qui ne riporterò uno studiato in dettaglio molto recentemente, chiamato "intermittenze" e rilevato nella reazione di Briggs-Rauscher [11]. Senza entrare troppo nei dettagli, la reazione viene monitorata per via potenziometrica con un elettrodo al platino lucente. Nella figura 6, a sinistra, è riportata la registrazione del potenziale elettrico dell'elettrodo di Pt in funzione del tempo per una miscela BR imperturbata in condizioni aperte. A destra la registrazione della stessa miscela alla quale è stata aggiunta inizialmente una piccolissima quantità di fenolo.

Come si può osservare, la piccola perturbazione provocata dal fenolo ha effetti eclatanti, una serie di treni di oscillazioni che si ripetono con una certa regolarità per lungo tempo. La perturbazione ha provocato un cambiamento sostanziale e inaspettato nel comportamento del sistema. È questa una caratteristica dei sistemi complessi: sottoposti a perturbazioni anche molto piccole cambiano completamente la loro evoluzione rispetto a quanto ci si aspetterebbe (citando Lorenz, "Può il batter d'ali di una farfalla in Brasile provocare un tornado in Texas?"). Il fenomeno dei treni di oscillazioni (intermittenze o "scoppi" intermittenti, scoperto dal Prof. S. D. Furrow), è stato verificato e studiato in dettaglio in tre laboratori indipendenti (Università di Bologna, di Belgrado

e di Reading) sia in condizioni aperte sia chiuse e ne sono state riportate due possibili interpretazioni [11], ma quella più ragionevole è ancora oggetto d'indagine.

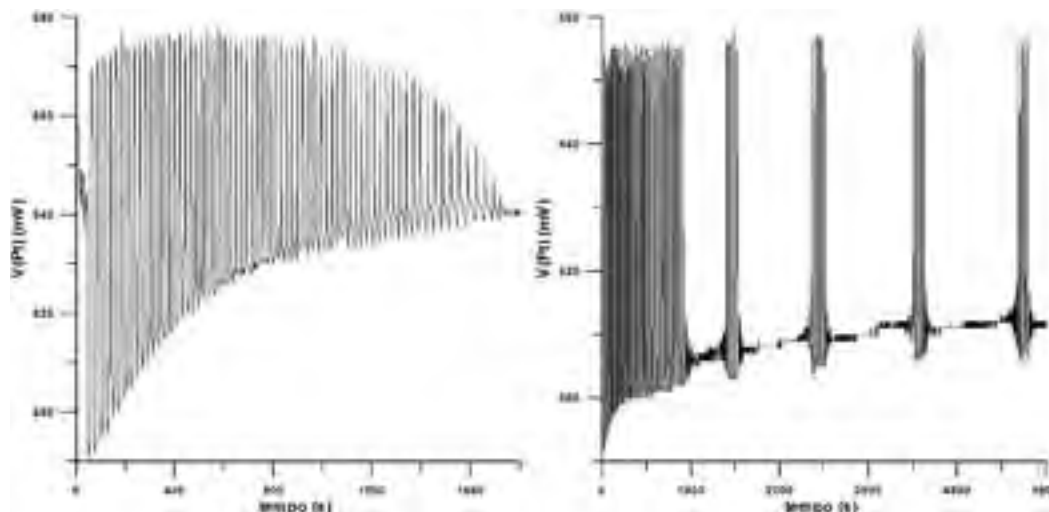


Figura 6. A sinistra, condizioni iniziali in miscela: $[\text{HClO}_4] = 0,10 \text{ M}$, $[\text{KIO}_3] = 0,020 \text{ M}$, $[\text{MnSO}_4] = 0,0020 \text{ M}$, $[\text{MA}] = 0,016 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,20 \text{ M}$; a destra, con aggiunta iniziale di fenolo, $3,0 \times 10^{-5} \text{ M}$ [11]

7. La reazione di Orbàn detta anche di Orbàn-Epstein

Nel 1986 Miklòs Orbàn pubblicò la scoperta di una nuova reazione oscillante abbastanza lontana dall'equilibrio per essere osservata anche in condizioni chiuse [12]. Il sistema è costituito da perossido di idrogeno, tiocianato di potassio (KSCN) e solfato rameico (CuSO_4) come catalizzatore in ambiente alcalino per idrossido di sodio (NaOH). Poiché il suo meccanismo fu elucidato dal gruppo di Irving Epstein tre anni dopo, attraverso 30 reazioni e 26 specie intermedie, questa reazione è anche nota come reazione di Orbàn-Epstein.

Nel 2014 a Bologna, insieme a Zeljko Cupic ed Emanuela Greco, abbiamo rivisitato la reazione di Orbàn-Epstein per cercare anzitutto le condizioni iniziali che conducessero al maggior numero di oscillazioni [13]. Utilizzando una coppia elettrodo di Pt-elettrodo di riferimento, è stato ottenuto il treno di oscillazioni mostrato in figura 7.

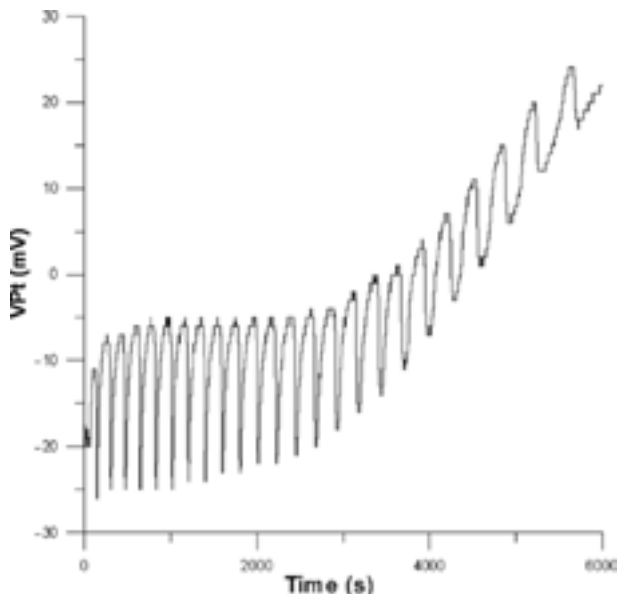
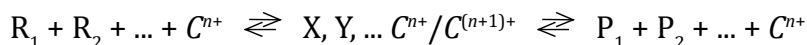


Figura 7. Il treno più numeroso di oscillazioni nel tempo a $T = 25^{\circ}\text{C}$; condizioni iniziali: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,20\text{M}$, $[\text{NaOH}] = 0,050\text{M}$, $[\text{KSCN}] = 0,060\text{M}$, $[\text{CuSO}_4] = 3,0 \times 10^{-4}\text{M}$ [13]

Ovviamente nella ricerca è stato incluso un modello di meccanismo che è in buon accordo con i dati sperimentali.

8. Applicazioni

Una reazione chimica si può quindi schematizzare come segue [1]:



dove R_i rappresentano i reagenti (che scompaiono), X , Y e C , rispettivamente gli intermedi e il catalizzatore (che possono raggiungere uno stato stazionario o oscillare), e P_i i prodotti (che si formano). Nelle reazioni oscillanti al perossido di idrogeno, fra gli intermedi vi sono le specie radicaliche idroperossile $\text{HOO}\cdot$. Un'evidenza dell'effetto di questo radicale nell'evoluzione della reazione BR si è avuta per la prima volta nel 2000, aggiungendo una soluzione contenente malonil daidzeina e malonil genisteina (antiossidanti contenuti nella farina di soia) dopo la terza oscillazione di un sistema BR. L'effetto consiste in una immediata cessazione delle oscillazioni che riprendono dopo un tempo che dipende dalla concentrazione della sostanza aggiunta, con ampiezza e periodo diversi da quelli della miscela di riferimento. Il periodo di interruzione delle oscillazioni viene chiamato *tempo di inibizione* che, entro certi limiti, dipende linearmente dalla concentrazione della sostanza aggiunta, comunemente nota come *antiossidante*.

In figura 8 è mostrato un esempio di inibizione per un sistema BR a cui è stato aggiunto un antibiotico [14].

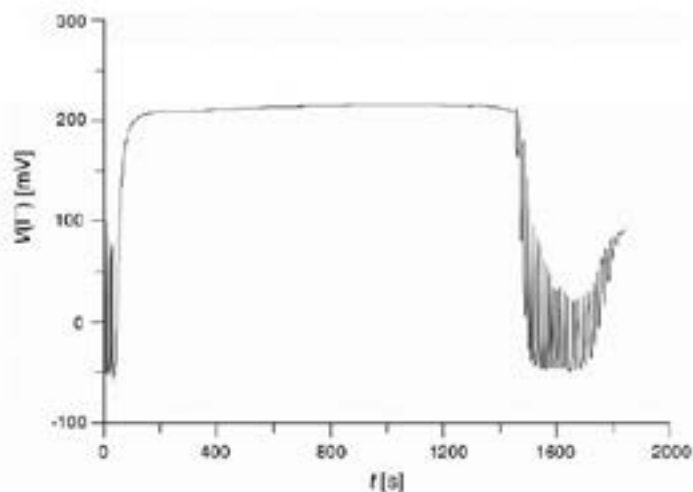
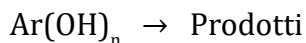
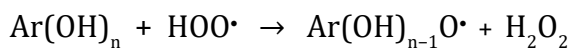


Figura 8. Effetto dell'aggiunta di 1,00 ml di soluzione di un antibiotico β -lattamico a una miscela BR; concentrazioni: $[MA] = 0,050 \text{ M}$, $[Mn^{2+}] = 0,0067\text{M}$, $[IO_3^-] = 0,0667\text{M}$, $[HClO_4] = 0,0266\text{M}$, $[\text{composto}] = 23,58 \mu\text{M}$ [13]

L'attività antiossidante (*rac*) relativa di un campione rispetto a una sostanza scelta come standard viene determinata in base ai tempi di inibizione. Usando come standard il resorcinolo (*1,3-benzendiolo*), nel caso dell'antibiotico il risultato medio su quattro concentrazioni è stato $rac = 0,28 \pm 0,08$ [13].

Allo stesso modo è stata studiata una serie di antiossidanti naturali e sintetici e il metodo della reazione oscillante è stato adottato da altri laboratori [14].

Poiché quasi tutti gli antiossidanti hanno $-OH$ o residui fenolici il meccanismo inibitorio è stato descritto con le due seguenti reazioni, dove $Ar(OH)_n$ rappresenta un generico antiossidante:



La prima reazione rappresenta la modalità tipica di sottrazione di un radicale da parte di un antiossidante: il trasferimento dell'atomo H da un gruppo OH fenolico al radicale. Il radicale arossile così formatosi è abbastanza stabile e può reagire con un altro radicale o con ossigeno per formare composti diamagnetici stabili. La seconda reazione rappresenta, invece, la possibile degradazione dell'antiossidante a prodotti non specificati.

Inserendo queste reazioni in un opportuno schema di meccanismo si è ottenuto un ottimo accordo fra i tempi di inibizioni calcolati e quelli sperimentali.

Dal punto di vista didattico si può anche evitare il metodo elettrochimico, usando solo un contasecondi aggiungendo al sistema salda d'amido come indicatore. In questo modo il tempo di inibizione si calcola facendo partire il conta-

secondi al momento dell'aggiunta dell'antiossidante alla comparsa del secondo blu, le oscillazioni di colore cesseranno per un certo tempo e si fermerà il contasecondi al momento della loro ripresa [15].

9. Eccitabilità e dinamica "caotica" in Chimica

I sistemi chimici oscillanti possono essere "eccitati". Si definisce eccitabile un sistema che rimane inerte fino a che non è sottoposto a perturbazioni anche di piccola entità. Quando un sistema eccitabile viene perturbato oltre tale entità, si sposta dallo stato inerte e per ritornare a una situazione inerte passa continuamente attraverso un ampio intervallo di stati.

Supponiamo di avere un sistema BZ catalizzato da ferroina nello stato quasi stazionario rosso e immaginiamo di perturbarlo in un punto in modo che la perturbazione inneschi in questo punto la reazione oscillante. Si possono riprodurre queste condizioni in uno strato sottile della miscela, per esempio in una capsula Petri, in modo da ricoprirne il fondo per circa 1 mm di spessore. Tocchiamo ora la superficie con la punta di un capillare Pasteur: s'innesceranno in varie zone della superficie liquida le oscillazioni e si allargheranno formando "onde" di colore azzurro che incontrandosi daranno luogo a una varietà di bellissime immagini. In figura 9 è mostrato un esempio di questo fenomeno ottenuto nel laboratorio di Bologna.

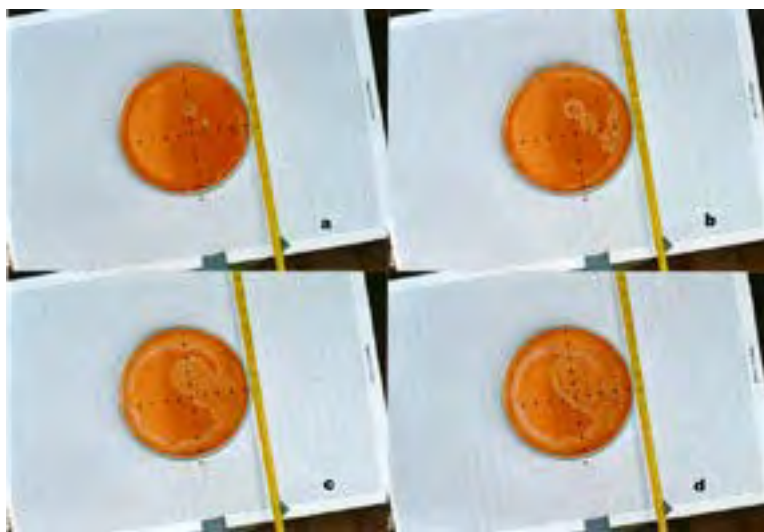


Figura 9. Esempio di "onde stimulate" che danno origine a figure spaziali in uno strato sottile di una miscela BZ; composizione iniziale della miscela: $[\text{BrO}_3^-] = 0,27 \text{ M}$, $[\text{Br}^-] = 0,045 \text{ M}$, $[\text{MA}] = 0,018 \text{ M}$, $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}] = 2,2 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,32 \text{ M}$ (fonte: R. Cervellati, La Chimica e la Società, <https://ilblogdellasci.wordpress.com/2015/04/03/le-reazioni-chimiche-oscillanti-2-parte/>)

La formazione delle “onde stimolate” (chiamate anche “onde di materia” o “onde spaziali”) può essere spiegata nel modo seguente: inizialmente la miscela BZ è omogenea nello stato quasi stazionario in cui il catalizzatore si trova tutto o quasi nella forma ridotta rossa, ma in seguito alla perturbazione in uno o più punti della miscela si forma un piccolo eccesso di HBrO_2 segnalato dai circoletti azzurrognoli (immagine **a**). Non è ben chiaro se ciò accada a causa di una fluttuazione spontanea di concentrazioni all’interno della soluzione o eterogeneità dovute a particelle di polvere. Probabilmente tutti questi effetti concorrono al fenomeno. Poiché la produzione di HBrO_2 è autocatalitica, la sua concentrazione aumenta nei dintorni dei circoletti, e si avvia così il processo B (Schema 1) con formazione di anelli di ossidazione azzurrognoli (immagine **b**). Gli anelli si espandono quindi radialmente dai punti iniziali di perturbazione perché sui loro fronti l’autocatalisi di HBrO_2 viene stimolata formando così una serie di “onde” (immagine **c**). Le onde che si incontrano si “annichilano”, ma la propagazione del fronte prosegue come mostra l’immagine **d**. Alla fine il sistema viene a trovarsi, per diffusione, nello stato quasi stabile azzurro e se si mescola il tutto ritorna nello stato rosso. Il fenomeno delle “onde spaziali” non è soltanto spettacolare: lo studio della loro propagazione ha permesso di determinare le costanti di velocità di alcuni degli step del meccanismo cinetico della BZ, in particolare quella dello stadio autocatalitico. Va infine puntualizzato che le onde chimiche nel sistema BZ si comportano in modo diverso dalle usuali onde “liquide” che si formano gettando un sassolino in uno specchio d’acqua. Ad esempio, quando un’onda azzurrina di ossidazione incontra una parete del recipiente non si osserva alcuna riflessione: l’onda, semplicemente, si “spegne”. Inoltre, quando due onde di ossidazione si incontrano, non si ha il fenomeno dell’interferenza, ma esse tendono ad annullarsi l’una con l’altra, formando così le caratteristiche figure. Pertanto, invece di “onde chimiche” sarebbe più giusto chiamarle “figure” o “disegni” chimici, dall’inglese “chemical patterns”.

A questo punto mi preme far notare una sostanziale differenza fra fenomeni complessi (strettamente) fisici come quelli meteorologici e quelli chimici. Quello che li accomuna è che una perturbazione anche piccola nelle condizioni iniziali provoca effetti enormi, quello che li differenzia è che nei secondi le perturbazioni sono “riproducibili” e, quindi, gli effetti diventano prevedibili.

10. Alcune note finali

Il problema della complessità, coinvolgendo tutte le discipline scientifiche e possedendo quindi rilevanti implicazioni epistemologiche, ha dato lo spunto per dibattiti culturali anche molto accesi. C’è chi ha sostenuto che la comprensione dei fenomeni complessi richiederebbe un radicale cambiamento nel paradigma scientifico su cui si sono basate finora le discipline, altri invece sostengono che la complessità è descrivibile con strumenti e procedimenti

matematici esistenti senza necessità di cambi di paradigma. Nel nostro Paese un lungo dibattito su tale questione vide come principali protagonisti il chimico-fisico Enzo Tiezzi e il fisico Carlo Bernardini che si “scontrarono” sulle pagine dedicate alla scienza dei principali quotidiani. Al dibattito hanno poi partecipato altri scienziati compreso il Premio Nobel per la Chimica Ilya Prigogine. Gli articoli sono stati ripubblicati in un volume edito da l'Unità (Api o architetti – Quale universo. Quale ecologia, Editrice l'Unità S.p.A., Roma, 1990, volume fuori commercio).

Personalmente ritengo più ragionevole il punto di vista di Carlo Bernardini e, almeno per quanto riguarda la Chimica, contro il parere opposto di un collega [16] l'ho sostenuto [17], senza però dimenticare che “Ci sono più cose in Cielo e in Terra, Orazio, di quante ne sogni la tua filosofia”.

Riferimenti

- [1] R. J. Field, F. W. Schneider, Oscillating Chemical Reactions and Non-linear Dynamics, *J. Chem. Educ.*, 1989, **66**, 195-204.
- [2] W. C. Bray, A Periodic Reaction in Omogeneous Solution and its Relation to Catalysis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1921, **43**, 1262-1267.
- [3] H. Degn, Effects of Bromine Derivatives of Malonic Acid on the Oscillating Reaction of Malonic Acid, Cerium Ions and Bromate, *Nature*, 1967, **213**, 589-590.
- [4] P. Belousov, Sb. Ref. Radiats Med.za 1958, Medgiz, Mosca, 1959, **1**, 145-146, in russo
- [5] A. M. Zhabotinsky, *Biofizica*, 1964, **9**, 329-335 (in russo)
- [6] (a) A. Gosh, B. Chance, Oscillations in Glycolytic Intermediates in Yeast Cells, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 1964, **16**, 174-181; (b) L. Yamazaki, K. Yokota, R. Nakajima, Oscillatory Oxidation and Reduced Pyridine Nucleotide by Peroxidase, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 1965, **21**, 582-586.
- [7] (a) I. Prigogine, *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*, Interscience, New York, 1961; (b) G. Nicolis, I. Prigogine, *Exploring Complexity: an Introduction*, W.H. Freeman, New York, 1989.
- [8] R. M. Noyes, J. Field, E. Koros, Oscillations in Chemical Systems. I. Detailed Mechanism in a System Showing Temporal Oscillations, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 8649-8664.
- [9] T. S. Briggs, W. C. Rauscher, An Oscillating Iodine Clock, *J. Chem. Ed.*, 1973, **50**, 496.

- [10] R. Cervellati, K. Hoener, S. D. Furrow, C. Neddens, S. Costa, The Briggs-Rauscher Reaction as a Test to Measure the Activity of Antioxidants, *Helv. Chim. Acta*, 2001, **84**, 3533-3546.
- [11] Z. Cupic, L. Z. Kolar-Anic, S. Anic, S. R. Macesic, J. P. Maksimovic, M. S. Pavlovic, M. C. Milenkovic, I. N. Bujanja, E. Greco, S. D. Furrow, R. Cervellati, Regularity of Intermittent Bursts in Briggs-Rauscher Oscillating Systems with Phenol, *Helv. Chim. Acta*, 2014, **97**, 321-333.
- [12] M. Orbàn, Oscillations and bistability in the copper(II)-catalyzed reaction between hydrogen peroxide and potassium thiocyanate, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 6893-6898.
- [13] G. Cainelli, C. Angeloni, R. Cervellati, P. Galletti, D. Giacomini, S. Hrelia, R. Sinisi, New Polyphenolic β -Lactams with Antioxidant Activity, *Chemistry & Biodiversity Acta*, 2008, **5**, 811-828.
- [14] (a) L. I. Csepey, C. Bolla, Study on the Inhibition of Briggs-Rauscher Oscillating Reaction, *Chemia*, 2009, **4**, 249-259. (b) E. Prenesti, S. Toso, S. Berto, Redox chemistry of red wine. Quantification by an oscillating reaction of the antioxidant power as a function of the temperature, *J. Agric. Food Chem.*, 2005, **53**, 4220-4227.
- [15] K. Hoener, R. Cervellati, La visualizzazione dell'effetto di sostanze sottrattive di radicali liberi sulla reazione di Briggs-Rauscher, *CnS-Chimica nella Scuola*, 2000, **2**, 44-46.
- [16] P. Manzelli, Entro quali limiti la scienza ha capito i processi di reazione chimica? *Didattica delle Scienze*, 1995, XXX(**177**), 10-15.
- [17] R. Cervellati, La comprensione delle reazioni chimiche, *Didattica delle Scienze*, 1997, XXXII(**189**), 16-26.