

I fenomeni fisici e chimici irreversibili: La teoria termodinamica dell'osmosi e la sua verifica sperimentale

M. Tomellini

*Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche, Università di Roma Tor Vergata
Via della Ricerca Scientifica, 00133 Roma, Italia*

M. Fanfoni

*Dipartimento di Fisica, Università di Roma Tor Vergata, Via della Ricerca Scientifica,
00133, Roma, Italia*

Riassunto. In questo articolo vengono forniti ai docenti delle scuole di I e II grado alcuni spunti didattici per l'elaborazione di una lezione sull'irreversibilità dei fenomeni naturali. Il processo dell'osmosi, di straordinaria importanza nella chimica, nella biologia e nella fisiologia, è analizzato quale caso paradigmatico di un fenomeno irreversibile. La prima parte dell'articolo ne esamina alcuni aspetti termodinamici sulla base del I e del II principio della termodinamica. La seconda parte è interamente dedicata alla discussione di semplici esperimenti e alla possibilità di ottenere informazioni quantitative sul fenomeno in esame.

Abstract. In this article some hints are given to work out a lesson on the irreversibility of natural phenomena. As paradigmatic case of irreversibility, the process of osmosis, of fundamental importance in chemistry, biology and physiology, is dealt with in detail. The article is divided into two sections. The first one is devoted to the thermodynamic aspects of the process; the second to the description of a couple of simple experiments as well as to the discussion of the experimental results.

1. Introduzione

L'osmosi è un processo irreversibile di fondamentale importanza in chimica, fisica e nella biologia e, a nostro avviso, può essere a pieno diritto l'argomento ideale su cui incentrare una discussione, di carattere teorico-sperimentale, in merito all'irreversibilità dei processi spontanei in natura. Come faremo vedere nel seguito, questo argomento si presta a verifiche sperimentali di semplice ed efficace realizzazione, accessibili a tutti gli studenti delle scuole di I e II grado. Inoltre, gli esperimenti che proponiamo consentono allo studente di analizzare il fenomeno quantitativamente, mediante la "costruzione" di curve cinetiche dalle quali, in taluni casi, è possibile determinare grandezze fisiche caratteristiche del processo di diffusione.

Il fenomeno dell'osmosi si verifica ogniqualvolta due soluzioni di differente titolo sono separate da una membrana semipermeabile al solvente (generalmente il solvente è l'acqua). Quello che si osserva è il trasferimento spontaneo (trasporto) di solvente dalla soluzione meno concentrata a quella più concentrata. Il trasporto di materia cessa nel momento in cui si stabilisce una differenza di pressione tra le due fasi, dove la pressione maggiore compete alla soluzione più concentrata. Con riferimento al

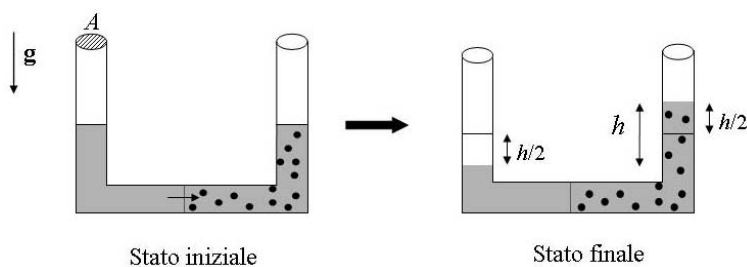


Fig. 1. – Rappresentazione di un classico esperimento di osmosi mediante un tubo ad U. I due bracci del tubo sono separati da una membrana semipermeabile all'acqua. La soluzione è contenuta nel ramo destro del tubo. Nella configurazione iniziale la soluzione e il solvente hanno lo stesso livello. Nella configurazione finale, conseguente al raggiungimento dell'equilibrio termodinamico, il livello dei due liquidi è diverso in accordo con l'eq. (1).

semplice caso di una soluzione in contatto con il solvente puro si può dimostrare che la pressione, cui deve trovarsi la soluzione affinché il solvente sia in equilibrio nelle due fasi (soluzione e solvente puro), è data da $P_0 + \Pi$, dove P_0 è la pressione della fase “solvente puro” e Π prende il nome di *pressione osmotica*. Quando la differenza di pressione tra le due fasi è uguale alla pressione osmotica, il sistema si trova in condizioni di equilibrio compatibilmente con i vincoli imposti al sistema. Nel caso specifico, il vincolo è rappresentato dall'impossibilità, da parte del soluto, di attraversare la membrana. Con riferimento ad un sistema solvente-soluzione diluita, la pressione osmotica è legata alla concentrazione della soluzione mediante una equazione analoga all'equazione di stato dei gas ideali: $\Pi V = n_s RT$, dove n_s è il numero di moli del soluto nella soluzione, V è il volume della soluzione, T la temperatura assoluta e R la costante di stato dei gas.

Nella fig. 1 è raffigurato un tubo ad U in cui i due rami, separati da una membrana rigida semipermeabile, sono riempiti l'uno con il solvente e l'altro con la soluzione; il tutto è in presenza del campo di gravità. Nella configurazione “iniziale” i liquidi hanno lo stesso livello nei due rami e, conseguentemente, la pressione sulle due facce della membrana è la stessa ed è legata all'altezza piezometrica tramite l'equazione $P_0 = \rho gh_0$, dove g è l'accelerazione di gravità e ρ la densità dei liquidi. Poiché la soluzione è diluita, le densità dei due liquidi possono essere considerate uguali. Tuttavia tale configurazione iniziale non è di equilibrio; il sistema darà origine ad una trasformazione termodinamica che, nel corso del tempo, porterà le variabili di stato del sistema ad assumere valori diversi da quelli dello stato iniziale. Nel caso dell'osmosi la variabile in esame è proprio la pressione della fase *soluzione*.

Il presente articolo è diviso in due parti. La prima è dedicata alla termodinamica del processo di osmosi in riferimento alla natura irreversibile del fenomeno. Nella seconda parte verranno proposti alcuni esperimenti sull'osmosi, mediante l'impiego di membrane vegetali e sintetiche, congiuntamente alla discussione dei risultati sperimentali ottenuti.

2. Aspetti termodinamici dell'osmosi

Il processo di osmosi può essere analizzato mediante la termodinamica dei sistemi a composizione variabile dove la spontaneità della reazione, ovvero la irreversibilità chimica, comporta la variazione della composizione del sistema. Come anticipato nell'introduzione, la fig. 1 mostra il raggiungimento dell'equilibrio in un processo di osmosi dove la differenza di pressione tra la soluzione e il solvente (pressione osmotica) è proprio dovuta alla generazione di un dislivello del liquido nei due bracci del tubo, separati dalla membrana semipermeabile. In altre parole, all'equilibrio la pressione osmotica, Π , è proporzionale all'altezza piezometrica, h , mediante la relazione:

$$(1) \quad h = \frac{\Pi}{\rho g}.$$

Al fine di analizzare nel dettaglio la termodinamica del processo di fig. 1, iniziamo con lo stabilire una importante relazione tra l'energia libera di Helmholtz e il lavoro compiuto da (o su) un sistema termodinamico nel caso di trasformazioni irreversibili. L'energia libera di Helmholtz, F , è definita dalla relazione [1] $F = U - TS$, dove U è l'energia interna, S l'entropia e T la temperatura. Prendiamo in esame il primo principio della termodinamica (vale a dire il principio di conservazione dell'energia) in presenza del campo gravitazionale. Per un sistema sul quale viene effettuato lavoro di espansione e lavoro "esterno" contro il campo di gravità si ha

$$(2) \quad dE = dQ + dW - PdV,$$

dove dE è la variazione dell'energia totale del sistema, $-PdV$ il lavoro di espansione (che è assunto essere svolto reversibilmente) e dW è il lavoro che viene fatto sul sistema. Inoltre $dE = dU + d\varepsilon_p$, con $d\varepsilon_p$ variazione dell'energia potenziale del sistema. Pertanto l'eq. (2) diviene

$$(3) \quad dU + d\varepsilon_p = dQ + dW - PdV.$$

Questa equazione si riduce alla forma che sovente si incontra nei libri di testo quando $d\varepsilon_p = 0$:

$$(4) \quad dU = \delta Q + dW - PdV.$$

È importante capire che in generale $d\varepsilon_p$ e dW possono assumere valori diversi e può essere di aiuto per lo studente immaginare esperimenti più o meno ideali che necessitano dell'eq. (3).

Consideriamo ora l'effetto dell'irreversibilità sulla variazione dei potenziali termodinamici durante la trasformazione. A tal fine combiniamo il II principio della

termodinamica, nella formulazione dovuta a Clausius, con il I dato dall' eq. (3). Poiché $\delta Q \leq TdS$, e $dF = dU - TdS - SdT$, si ha

$$(5a) \quad dU + d\varepsilon_p \leq TdS + dW - PdV,$$

$$(5b) \quad dF = dU - TdS - SdT \leq -SdT + dW - PdV - d\varepsilon_p.$$

Per una trasformazione isoterma-isocora l'eq. (5b) conduce alla disuguaglianza fondamentale

$$(6) \quad (dF)_{T,V} \leq dW - d\varepsilon_p.$$

Con riferimento alla fig. 1 notiamo che: i) la variazione di volume del sistema (soluzione e solvente) può essere posta uguale a zero e ii) essendo la trasformazione spontanea non viene computo alcun lavoro esterno contro le forze del campo, vale a dire $dW = 0$. Per il processo di osmosi della fig. 1 deve aversi:

$$(7) \quad (\Delta F)_{T,V} < -\Delta\varepsilon_p.$$

Il calcolo della variazione di energia potenziale del sistema (totale) è immediato. Infatti, indicando con A l'area della sezione del tubo, con ρ la densità della soluzione (supposta uguale a quella del solvente a causa dell'alta diluizione) e con h l'altezza piezometrica, si ha $\Delta\varepsilon_p = Mg\frac{h}{2} = \rho A\frac{h}{2}g\frac{h}{2} = \rho Ag\frac{h^2}{4}$, pertanto dovrà essere soddisfatta la disuguaglianza

$$(8) \quad (\Delta F)_{T,V} < -\rho Ag\frac{h^2}{4}.$$

Nel prosieguo dimostreremo la validità dell' eq. (8) mediante la determinazione del $(\Delta F)_{T,V}$. Questo calcolo è estremamente istruttivo sotto il profilo didattico, in quanto basato su una delle proprietà fondamentali dei potenziali termodinamici: quella di essere delle *funzioni di stato*.

A tal fine consideriamo il ciclo termodinamico riportato in fig. 2 a partire dallo stato (di non equilibrio) del sistema dove la soluzione e il solvente si trovano alla stessa pressione e il livello dei liquidi è lo stesso nei due bracci del tubo. Il ciclo consta delle seguenti trasformazioni.

1) La trasformazione (spontanea) che porta il sistema all'equilibrio e della quale vogliamo determinare la variazione dell'energia libera che indicheremo con ΔF_1 . Nello stato finale la pressione sulle due facce della membrana è pari a P'_0 e $P'_0 + \Pi$.

2) La trasformazione, condotta in maniera reversibile, che riporta i liquidi nei due bracci allo stesso livello. Questa può essere realizzata mediante l'impiego di un pistone. Nello stato finale la pressione dalle due parti della membrana è pari a P_0 e $P_0 + \Pi$. Indichiamo questa variazione di energia libera con ΔF_2 .

3) La trasformazione che conduce allo stato iniziale del sistema (di non equilibrio). Questa si realizza rimuovendo, istantaneamente, l'azione del pistone. Nella configurazione iniziale la pressione sulle due facce della membrana è la stessa ed è uguale a P_0 . Indichiamo questa variazione di energia libera con ΔF_3 .

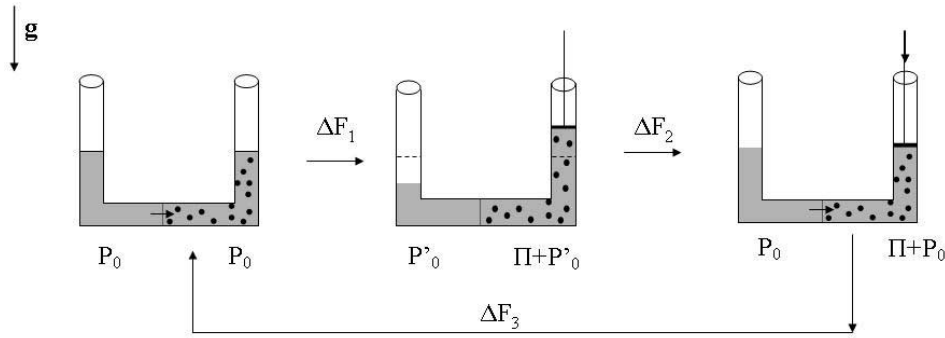


Fig. 2. – Rappresentazione del ciclo termodinamico utilizzato per la determinazione della differenza di energia libera di Helmholtz tra lo stato di equilibrio (finale) e la configurazione iniziale.

Nelle trasformazioni 1 e 2 la diluizione della soluzione, conseguente al trasporto di solvente da una fase all'altra, è considerata essere trascurabile. In altre parole, la "pressione" osmotica della soluzione non cambia.

Il calcolo di ΔF_2 si effettua utilizzando la (6) per trasformazioni reversibili notando che, a seguito del processo, l'energia potenziale del sistema diminuisce di $\Delta \varepsilon_p = -\rho Ag \frac{h^2}{4}$ mentre viene compiuto un lavoro (positivo) sul sistema pari a $W = \rho Ag \int_0^{h/2} 2x dx = \frac{1}{4} \rho Ag h^2$. Conseguentemente

$$(9) \quad \Delta F_2 = -\Delta \varepsilon_p + W = \frac{1}{2} \rho Ag h^2.$$

La valutazione del termine ΔF_3 è leggermente più complessa, in quanto richiede la determinazione dell'energia libera di Gibbs molare, ovvero del potenziale chimico del solvente. L'energia libera di Gibbs è legata a quella di Helmholtz dalla relazione $G = F + PV$. Si ha

$$(10) \quad \Delta F_3 = \Delta G_3 - \Delta(PV)_3.$$

Indicando con $\mu^0(P)$ l'energia libera molare del solvente (la dipendenza con T è omissa per semplicità di notazione) si ha

$$(11) \quad \Delta G_3 = n_0 \mu^0(P_0) - n_0 \mu^0(P_0 + \Pi),$$

dove n_0 è il numero di moli del solvente nella soluzione. Sviluppando in serie al primo ordine il secondo termine del secondo membro, si ha: $\mu^0(P_0 + \Pi) \cong \mu^0(P_0) + v\Pi$, dove si è sfruttata la relazione che lega il potenziale chimico al volume specifico [2], $v = (\frac{\partial \mu}{\partial P})_T$ e pertanto si ha

$$(12) \quad \Delta G_3 = -n_0 \Pi v.$$

D'altro canto il contributo $\Delta(PV)_3$ è esprimibile in termini del volume specifico e del numero di moli delle due fasi in accordo a quanto segue:

$$(13) \quad \Delta(PV)_3 = n_0 P_0 v - n_0 (P_0 + \Pi) v = -n_0 \Pi v.$$

Dalle (10), (12), (13) consegue che $\Delta F_3 = 0$. Infine, poiché la variazione di energia libera del ciclo è nulla, è verificata l'equazione $\Delta F_1 + \Delta F_2 + \Delta F_3 = 0$ dalla quale si ottiene

$$(14) \quad \Delta F_1 = -\Delta F_2 = -\frac{1}{2} \rho A g h^2.$$

Essendo $-\frac{1}{2} \rho A g h^2 < -\frac{1}{4} \rho A g h^2$ la (8) risulta soddisfatta.

In questa maniera, sulla base del II principio della termodinamica, abbiamo dimostrato che l'osmosi (nella configurazione di fig. 1) è un processo spontaneo (irreversibile) e, cosa di non poco conto, abbiamo determinato il decremento dell'energia libera di Helmholtz conseguente al raggiungimento della condizione di equilibrio. Notiamo, infine, che la diminuzione dell'energia libera di Helmholtz ben compensa l'aumento dell'energia potenziale del sistema conseguente alla trasformazione.

3. Esperimenti sul fenomeno dell'osmosi

Questa sezione è dedicata ad alcuni semplici ed istruttivi esperimenti che possono costituire il punto di partenza per una lezione sull'irreversibilità dei processi spontanei. Gli esperimenti proposti si differenziano per il tipo di membrana impiegata, vegetale e sintetica.

3.1. Membrana vegetale

È noto che l'osmosi gioca un ruolo fondamentale nella fisiologia delle piante in relazione al trasporto dell'acqua dal terreno al fusto. La pianta assimila acqua mediante le radici ed è proprio qui che è localizzata la "membrana semipermeabile". Nel seguito, dopo aver presentato l'esperimento, discuteremo alcuni dettagli sulla natura e sulla morfologia della membrana in oggetto.

La radice che abbiamo scelto per la prova è quella della pianta di carota. Nella fig. 3a riportiamo alcune fotografie dei materiali necessari per l'esperimento. In particolare, per la rivelazione dell'altezza piezometrica è preferibile utilizzare un tubicino sottile di vetro come quello di una pipetta graduata (capacità 1 ml). In mancanza di questo si può ricorrere all'impiego di un tubicino di plastica come quelli in dotazione con gli spruzzatore di prodotti per la pulizia della casa. La soluzione, che deve essere posizionata all'interno della radice, è contenuta nella parte cilindrica (di plastica) di una siringa (5–10 ml) dalla quale è stata opportunamente rimossa la parte terminale. In un'altro esperimento al posto della siringa è stato utilizzato un tubicino di vetro (mostrato in fig. 3a). L'assemblaggio siringa-carota è illustrato nella fig. 3b. È preferibile scavare parte della carota e inserire il contenitore per la soluzione (siringa)

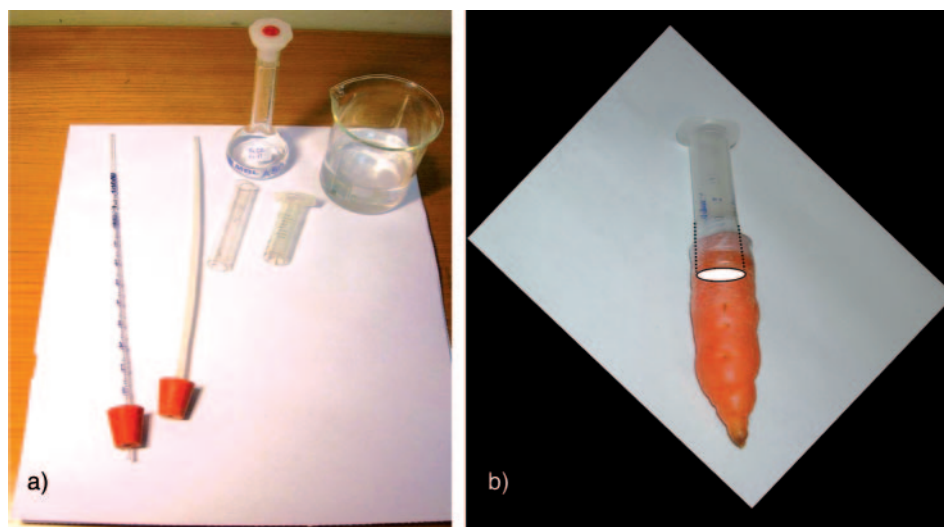


Fig. 3. – Pannello a) Materiali utilizzati per l'esperimento di osmosi mediante radici: becker, soluzioni di elettroliti, siringa di plastica e provetta (senza il fondo), tubicino di plastica e pipetta da 1 ml. Pannello b): assemblaggio della radice e della siringa nella quale viene inserita la soluzione.

nella parete laterale della radice. Poiché il solvente deve fluire verso la soluzione attraverso la superficie esterna della radice, è necessario sigillare i punti di giunzione carota-siringa, il che può essere realizzato usando del nastro di Parafilm (in uso nei laboratori di chimica) o di Teflon. Il tubicino di plastica (o la pipetta) per la misura dell'innalzamento del livello della soluzione è inserito in un tappo di gomma forato che va a chiudere la siringa nella quale è stata inserita la soluzione. La parte terminale della carota viene successivamente inserita in acqua distillata. La superficie esterna della carota non deve essere "trattata" in alcun modo. Infatti, come meglio spiegato in seguito, la membrana semipermeabile è localizzata nei peli radicali che protendono dalle pareti della carota.

La fig. 4a mostra un particolare del sistema, all'inizio di un esperimento, dove è stata utilizzata una soluzione 0.2M di CuSO_4 . Le fig. 4b e 4c sono due immagini del sistema (per la soluzione di CuSO_4 0.2M e di NaCl 0.2M) dopo alcune ore di "funzionamento" della membrana. Il semplice dispositivo sopra descritto permette di studiare, in modo semi quantitativo, il fenomeno dell' osmosi. In particolare è possibile studiare la "cinetica" del processo riportando su un grafico l'andamento dell' altezza piezometrica in funzione del tempo. Queste cinetiche sono riportate nelle fig. 5a e 5b rispettivamente per le soluzioni di CuSO_4 e NaCl 0.2M. L' incertezza sulla misura dell' altezza è stimata essere dell'ordine di 1 mm, errore dovuto prevalentemente all'effetto della curvatura del menisco del liquido. È istruttivo misurare queste cinetiche al variare del titolo della soluzione utilizzando, ovviamente, la stessa radice. Il risultato di questa prova è illustrato nella fig. 6a, per soluzioni di NaCl , dalla quale si evince che la velocità del processo aumenta all'aumentare della pressione osmotica (ovvero del titolo della soluzione). Infine, nella fig. 6b sono ripor-

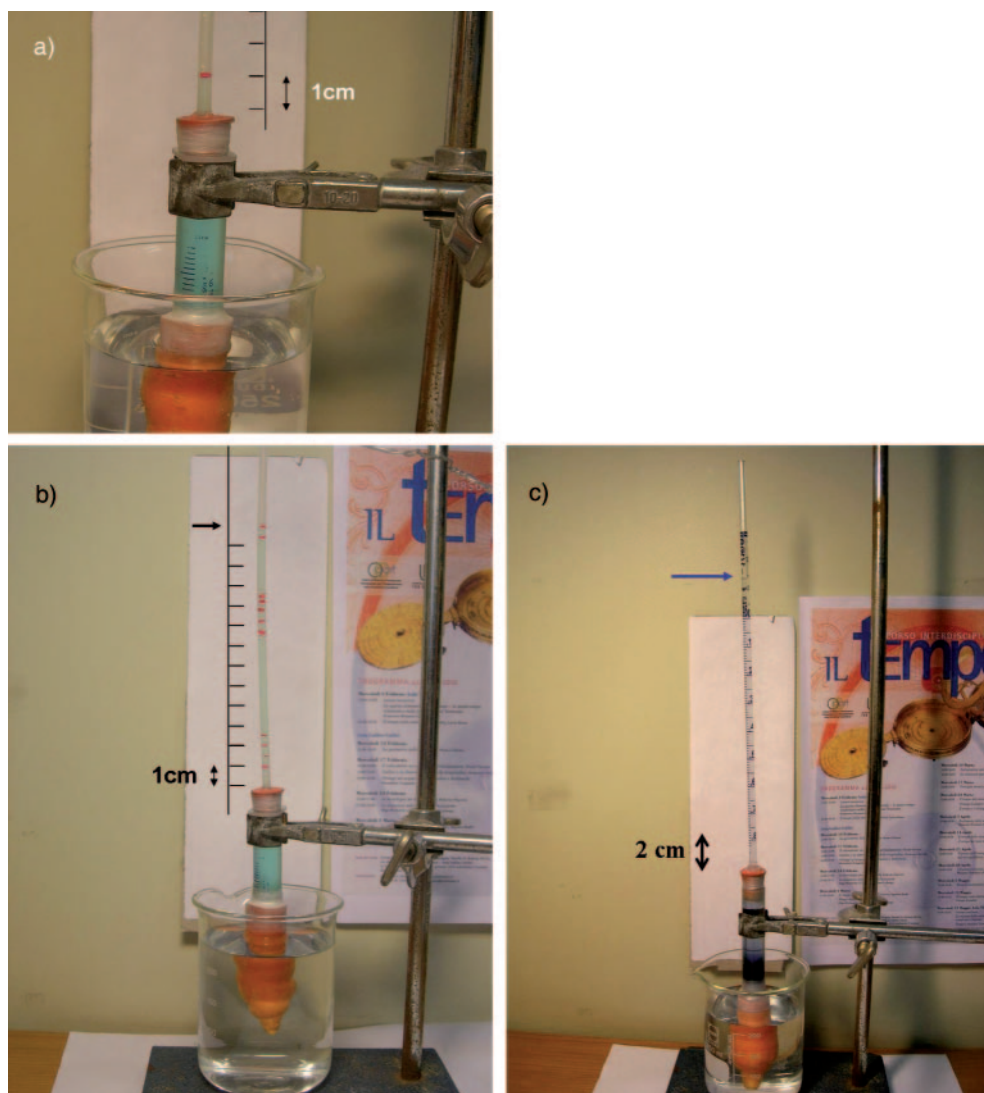


Fig. 4. – Fotografia a) Particolare del sistema sperimentale all’inizio di una prova con CuSO_4 (0.2 M). Fotografia b) Immagine d’insieme dello stesso sistema dopo alcune ore. Il livello raggiunto dalla soluzione di CuSO_4 è evidenziato dalla freccia. Fotografia c) Innalzamento del livello di una soluzione di NaCl (0.2 M) in un simile esperimento di osmosi.

tati gli andamenti della velocità iniziale (per tempi brevi) dell’altezza piezometrica con la concentrazione della soluzione. Queste pendenze sono state determinate tramite “fit” lineare dei punti riportati nel pannello a). L’errore sulle pendenze riportate nel pannello b) è stimato essere del 15% (sulla base delle rette di massima e minima pendenza). Si riscontra un andamento lineare della velocità per basse concentrazioni della soluzione il che è in accordo col fatto che la pressione osmotica aumenta linear-

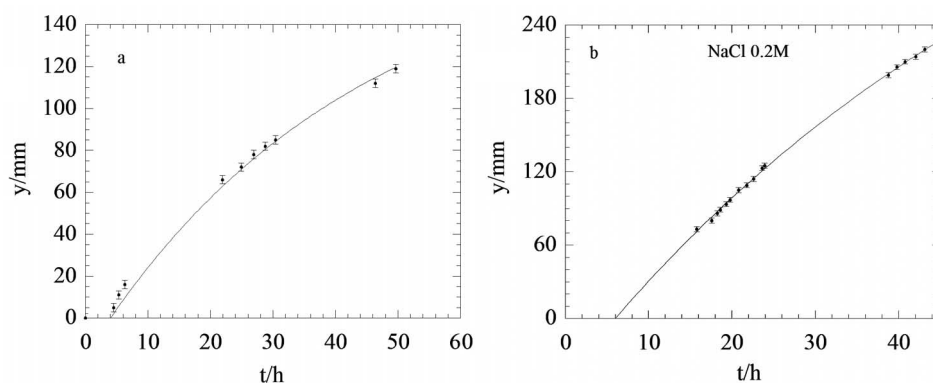


Fig. 5. – Cinetiche del processo di osmosi da radice (carota) nel caso di soluzioni di CuSO_4 (0.2M) (pannello a) e di NaCl (0.2M) (pannello b). Le fotografie dei due sistemi sperimentali sono, rispettivamente, quelle mostrate nelle fig. 4b e 4c.

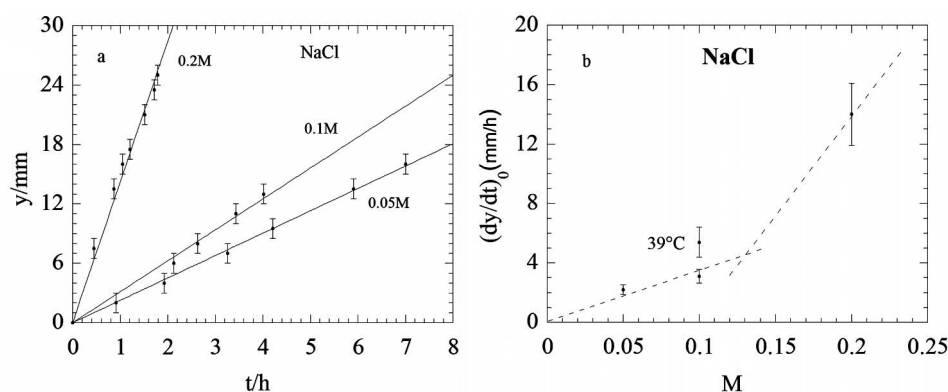


Fig. 6. – Pannello a) Cinetiche del livello del liquido della soluzione in esperimenti di osmosi realizzati per diversi valori del titolo della soluzione (NaCl). Pannello b) Andamento della velocità di salita del livello della soluzione in funzione della concentrazione della soluzione. Queste velocità altro non sono che le pendenze delle rette del pannello a). Le linee tratteggiate sono solo una guida per l'occhio.

mente con la concentrazione della soluzione. È stata anche effettuata una misura della pendenza $y'(0)$ ad una temperatura diversa da quella ambiente. A tal fine il becker con l'acqua è stato posizionato su una piastra riscaldante termoregolata alla temperatura di esercizio. Nella fig. 6 pannello b il punto a $T = 39^\circ\text{C}$ è il risultato di questa misura che evidenzia un aumento della velocità con la temperatura a parità di concentrazione. Infatti, sia la pressione osmotica che la diffusività dell'acqua nella membrana aumentano con la temperatura benché solo la prima in maniera lineare.

Prima di concludere questo paragrafo riportiamo alcune considerazioni sulla natura della membrana vegetale. L'osmosi della radice è ascrivibile ai peli radicali localizzati sulla superficie della carota. In particolare, l'interno del pelo radicale è costituito di cellulosa ed è proprio questa che conferisce al pelo la proprietà di essere

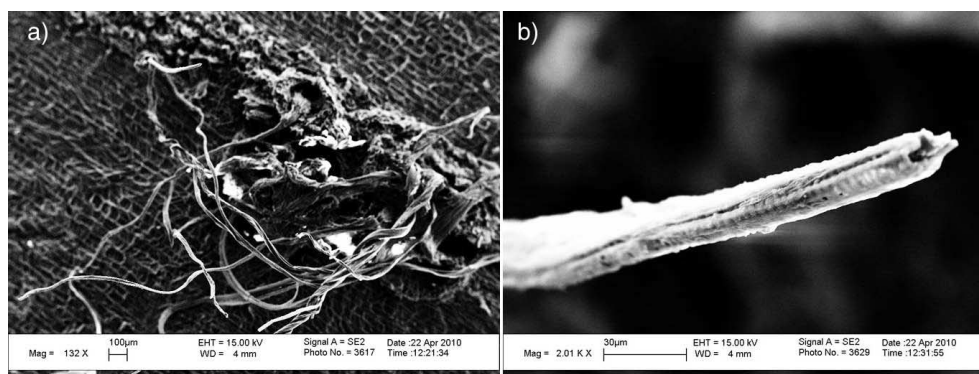


Fig. 7. – Fotografie SEM (Scanning Electron Microscopy) della superficie della carota. a) Immagine a bassa risoluzione dove è visibile un insieme di peli radicali; b) particolare di un pelo radicale il cui diametro è dell'ordine di $15\ \mu\text{m}$.

semipermeabile all'acqua. Per quanto concerne la morfologia dei peli radicali, nelle fig. 7a e 7b sono riportate alcune fotografie della superficie della carota effettuate con il microscopio elettronico. Nella fig. 7a si vede un insieme di peli radicali mentre nella fig. 7b è mostrato un particolare del pelo, le cui dimensioni laterali sono dell'ordine di $15\ \mu\text{m}$.

3.2. Membrana sintetica

Una membrana semipermeabile all'acqua facilmente reperibile è il cellophane ⁽¹⁾ (idrato di cellulosa), una fibra che si ottiene a partire dalla cellulosa e che viene prodotta in fogli dello spessore delle decine di micrometri. Come vedremo tra breve, le cinetiche che si ottengono utilizzando questa membrana commerciale, sono anch'esse piuttosto lente. Tuttavia, a differenza dell'esperimento precedente, lo spessore della membrana di cellophane è, in generale, un parametro noto. Grazie a questo dato è possibile effettuare una stima del coefficiente di diffusione dell'acqua nella membrana.

In questo caso la configurazione sperimentale è più semplice di quella adottata nel precedente esperimento. Infatti è sufficiente un tubicino (una provetta senza fondo) in cui una delle due estremità viene chiusa dalla membrana, tenuta serrata alle pareti del cilindro mediante un elastico. Nella provetta viene inserita la soluzione e il tutto è immerso in acqua distillata. Analogamente a quanto visto per l'osmosi delle radici, anche in questo caso l'analisi quantitativa del processo è basata sulla misura della cinetica dell'altezza piezometrica. Nella fig. 8a è riportato il tratto iniziale della cinetica per una soluzione di saccarosio 0.22 M. L'andamento della velocità di variazione

⁽¹⁾ Si consiglia di acquistare il foglio di cellophane presso un rivenditore di prodotti chimici; la superficie dei fogli di cellophane per uso "domestico" è generalmente trattata al fine di renderla impermeabile.

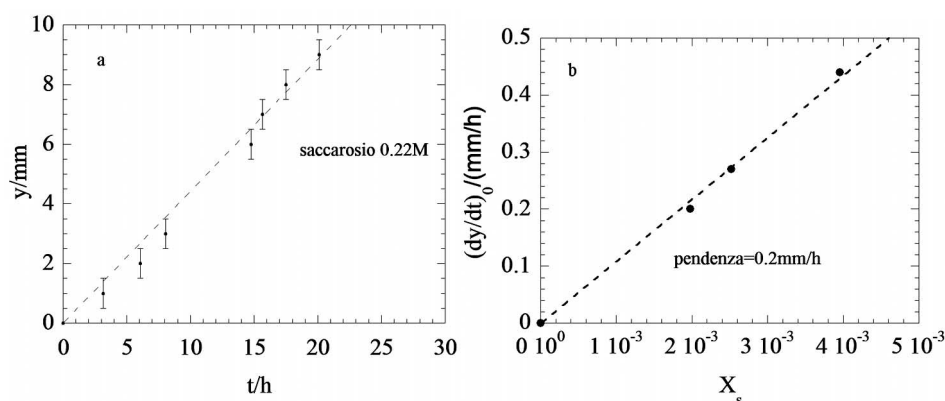


Fig. 8. – Pannello a) Cinetica dell'altezza piezometrica in un esperimento di osmosi effettuato con membrana sintetica (cellophane) e con una soluzione 0.22 M di saccarosio. Pannello b) Andamento della velocità (iniziale) dell'altezza piezometrica con la frazione molare di saccarosio. La frazione molare della soluzione è stata determinata nel limite di soluzione diluita. Gli errori sulle pendenze (non riportati) sono dell'ordine del 10%, stimati con le rette di massima e minima pendenza.

dell'altezza piezometrica (pendenza iniziale) con la frazione molare della soluzione è riportata in fig. 8b e mostra un andamento lineare. È importante sottolineare che nel grafico di fig. 8b in ascissa viene riportata la frazione molare della soluzione, X_s , e non la molarità. In prima approssimazione la frazione molare si può determinare dividendo la molarità per il numero di moli di solvente (acqua nel nostro caso), presenti in un volume di un litro (*i.e.* $1000/PM_{H_2O}$ dove PM_{H_2O} è il peso molecolare dell'acqua). La descrizione teorica del processo di trasporto dell'acqua attraverso la membrana consente, ricorrendo ad una serie di ragionevoli approssimazioni, di identificare la pendenza della retta della fig. 8b con il termine (per ulteriori dettagli vedi l'appendice)

$$(15) \quad \left. \frac{dy}{dt} \right|_{t=0} \cong \frac{D}{z} X_s,$$

dove D è il coefficiente di diffusione [2] dell'acqua nella membrana, z lo spessore della membrana e X_s la frazione molare della soluzione. Essendo lo spessore del foglio di cellophane dell'ordine di $45 \mu\text{m}$, l'eq. (15) fornisce $D \cong 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

4. Conclusioni ed obiettivi

Questo elaborato è parte di una serie di lezioni tenute in occasione del progetto lauree scientifiche dedicato a "Il Tempo" e svolte presso la Facoltà di Scienze dell'Università di Roma Tor Vergata.

L'obiettivo che ci prefiggiamo con questo articolo è quello di fornire ai docenti della scuola secondaria superiore un percorso didattico per introdurre gli studenti al concetto di irreversibilità nella fisica e nella chimica. Il sistema "modello" per un simile obiettivo è senz'altro fornito dal fenomeno dell'osmosi che si colloca, a nostro

avviso, in una “privilegiata” posizione interdisciplinare. La descrizione teorica del fenomeno richiede, infatti, l’impiego di nozioni di fisica di base, che scaturiscono dalla meccanica e dalla termodinamica, e nozioni di chimica delle soluzioni. Il docente, nella descrizione del fenomeno, può evidenziare l’interconnessione di concetti e formulazioni che possono risultare disgiunte ad un’analisi superficiale. Il fenomeno di cui si parla è di notevole importanza nella fisiologia animale e vegetale.

Come mostrato nell’articolo, il percorso si avvale di una parte sperimentale che è qui proposta in una forma facilmente realizzabile grazie a materiali di uso comune (*i.e.* costo zero). Infine, l’analisi quantitativa dell’esperimento permette di evidenziare la complessità del fenomeno in dipendenza delle grandezze fisiche che lo governano, quali la temperatura, la concentrazione della soluzione e lo spessore della membrana.

* * *

Gli autori ringraziano il gruppo di chimica analitica presso il Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche per l’assistenza nella preparazione degli esperimenti, la Dott.ssa F. VALENTINI per la realizzazione delle fotografie SEM e la Prof.ssa A. CANINI per i preziosi suggerimenti nell’ambito della fisiologia delle piante.

Appendice

Deriviamo l’eq. (15) utilizzando l’equazione di trasporto generalizzata, ovvero una generalizzazione della I-legge di Fick. In particolare, indicando con J il flusso di molecole di acqua attraverso la membrana si ha

$$(A.1) \quad J = -\frac{cD}{RT} \frac{d\mu}{dx},$$

dove c è la concentrazione della specie (acqua), D il coefficiente di diffusione e $\frac{d\mu}{dx}$ il gradiente di potenziale chimico (che definisce la direzione del flusso). Approssimando questo ultimo termine con il rapporto incrementale otteniamo $\frac{d\mu}{dx} \cong \frac{1}{z} [\mu(P')_{\text{solv.soluz}} - \mu(P)_{\text{solv.puro}}]$, dove z è lo spessore della membrana e i due potenziali chimici sono riferiti, rispettivamente, all’acqua in soluzione e all’acqua pura alle pressioni P' e P (con $P' > P$). Inoltre,

$$(A.2) \quad \mu(P')_{\text{solv.soluz}} = \mu(P')_{\text{solv.puro}} + RT \ln(1 - X_s) \cong \mu(P')_{\text{solv.puro}} - RT X_s,$$

dove X_s (e $1 - X_s$) è la frazione molare del soluto (solvente) nella soluzione. Utilizzando lo sviluppo in serie $\mu(P')_{\text{solv.puro}} \cong \mu(P)_{\text{solv.puro}} + v(P' - P)$, insieme alla relazione $J = c \frac{dy(t)}{dt}$, dove $y(t)$ è l’altezza piezometrica al tempo t , si giunge all’equazione differenziale

$$(A.3) \quad \frac{dy(t)}{dt} = -\frac{D}{RTz} (v\rho g y(t) - RT X_s),$$

la cui soluzione è

$$(A.4) \quad y(t) = h(1 - e^{-t/\tau}),$$

dove h è data dalla (1) e la costante di tempo è $\tau = \frac{zRT}{v\rho gD}$. Per tempi brevi ($t \ll \tau$) la (A.4) fornisce la (15).

Bibliografia

- [1] FERMI E., *Termodinamica* (Ed. Boringhieri, Torino) 1982.
- [2] WALTER J. MOORE, *Chimica Fisica* (Ed. Piccin, Padova) 1990.