



*IX Scuola Nazionale di Didattica della Chimica  
“Giuseppe Del Re”*

*XVI Scuola Nazionale di Ricerca Educativa  
e Didattica Chimica “Ulderico Segre”*

*I concetti fondanti della Chimica:  
passato, presente e futuro*

*Evoluzione storica e nodi concettuali  
del concetto di equilibrio chimico dinamico*

*Abano Terme, 10 – 13 novembre 2024*



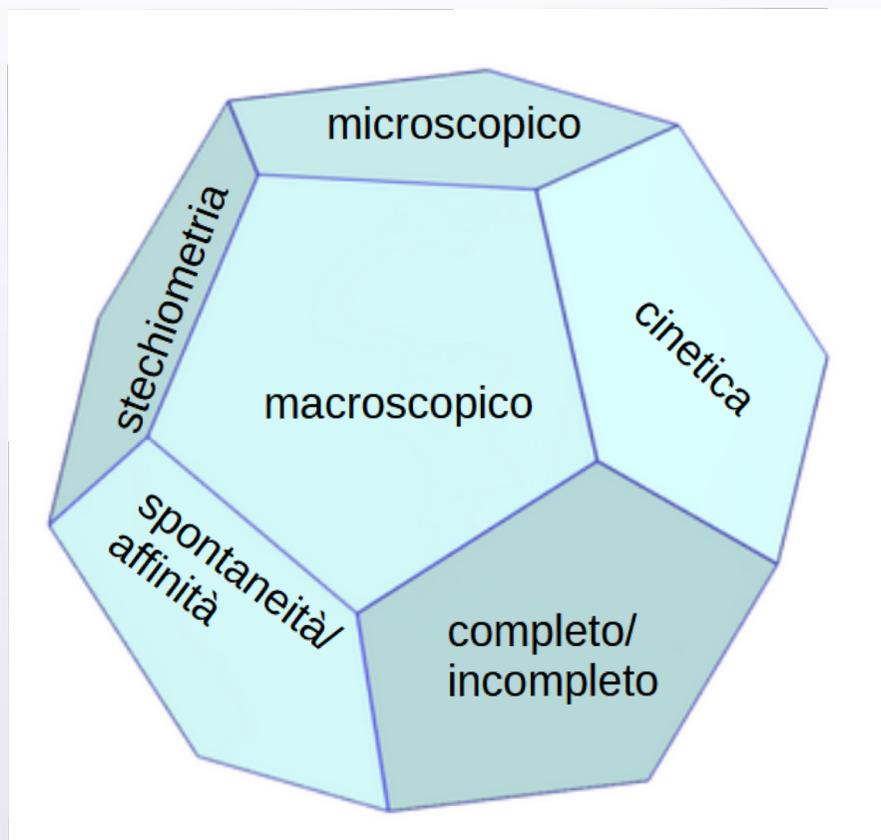
*Gruppo SENDS Università di Torino*

*Alberto Regis, Elena Ghibaudi*



**UNIVERSITÀ  
DI TORINO**

## *Equilibrio chimico: un concetto multiforme*



## *Da un generico testo:*

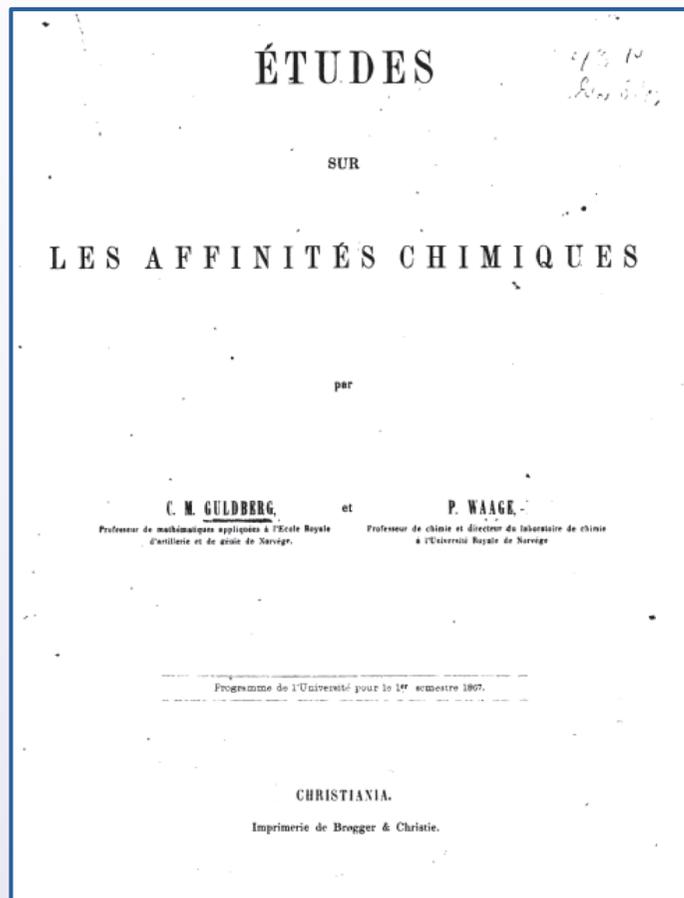
Per una generica reazione:



$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K_{eq}$$

$K_{eq}$  è detta **costante di equilibrio** della reazione in esame, ed è data dal rapporto tra le concentrazioni dei prodotti e quelle dei reagenti, ciascuna elevata per il rispettivo coefficiente stechiometrico.

*Vi sembra corretto?  
Servono specificazioni ulteriori?*



«Le reazioni chimiche si dividono in due gruppi fondamentali:

- 1) Addizioni e divisioni
- 2) Sostituzioni

[...] Le azioni chimiche che non sono riportabili a questi due gruppi fondamentali devono essere considerate come una serie composta da due o più reazioni semplici. Una reazione composta potrebbe talvolta apparire semplice perché non vi si trovano che i prodotti che si formano alla fine della reazione. Tutti i prodotti intermedi sono scomparsi; ma generalmente, le reazioni composte si manifestano attraverso la numerosità e la diversità dei loro prodotti. [...]

*In questo scritto non tratteremo le reazioni composte [...]*  
*In ogni caso, si è obbligati ad affrontare gli studi sulle reazioni composte mediante uno studio completo delle reazioni semplici».*

## Cosa dicono Guldberg e Waage a proposito della costante di equilibrio?

«In chimica, come in meccanica, il metodo più naturale consiste nel determinare le forze nel loro stato di equilibrio. Vale a dire che si dovranno studiare le reazioni chimiche nelle quali le forze che producono delle nuove combinazioni sono equilibrate da altre forze. Questo è ciò che accade quando le reazioni chimiche o la reazione non è completa ma parziale».

Essi prendono in considerazione il seguente schema di reazione:



e affermano:

«Supponiamo che due corpi A e B si trasformino in due corpi nuovi A' e B' e che A' e B' nelle medesime condizioni possano trasformarsi in A e B, allora né la formazione di A' e B' né la rigenerazione di A e B saranno complete. Alla fine della reazione si avranno sempre i quattro corpi A, B, A' e B' e la forza che produce A' e B', sarà equilibrata dalla forza che produce A e B».

Inoltre, la forza che produce A' e B' è direttamente proporzionale sia al coefficiente d'affinità, sia alle masse attive di A e B. Indicando con p e q rispettivamente le masse attive di A e B, risulta:

$$\text{Forza} = k \cdot p \cdot q$$

## Cosa dicono Guldberg e Waage a proposito della costante di equilibrio?

*Analogamente, per la reazione:*



*indicando con  $k'$ ,  $p'$  e  $q'$  rispettivamente il coefficiente d'affinità per la reazione sopra riportata e le masse attive di  $A'$  e  $B'$ , risulta:*

$$\text{Forza} = k' \cdot p' \cdot q'$$

*In condizioni di equilibrio delle forze, risulta:*

$$k \cdot p \cdot q = k' \cdot p' \cdot q'$$

*Da cui si deriva:*

$$k/k' = (p' \cdot q')/(p \cdot q)$$

**Legge di azione di  
massa**

## Cosa intendono per massa attiva e per sfera di azione?

«Le attrazioni chimiche non si esercitano che a **distanze molto piccole**. Se la distanza aumenta, la loro azione cessa. **Una sfera definita da un raggio uguale alla distanza al di là della quale l'azione non si esercita più, si definisce sfera d'azione o sfera d'attrazione**. La dimensione assoluta di questa sfera non può essere determinata: fortunatamente, è sufficiente conoscere la sua grandezza relativa e si può scegliere un volume arbitrario, per esempio un centimetro cubo. **La quantità di un corpo che si trova in 1cc del volume totale è definita come massa attiva del corpo**».

Quindi la visione di Guldberg e Waage presuppone:

- un equilibrio tra 'forze chimiche'
- una interpretazione microscopica del processo di reazione
- l'idea che coesistano due processi opposti
- l'idea di processo chimico incompleto o parziale
- una visione sistemica (nel senso che tengono conto dei fattori al contorno e non solo di quelli intrinseci a reagenti e prodotti)

Williamson (1857): poiché all'equilibrio la quantità di tutte le sostanze coinvolte rimane invariata, ipotizza un sistema microscopico dinamico che può giustificare la continua formazione e decomposizione di reagenti e prodotti.

*« I chimici in questi ultimi anni associavano all'applicazione della teoria atomistica l'ipotesi malsicura, e a mio parere infondata, dello stato di riposo degli atomi. Io rigetto questa ipotesi e fonda le mie vedute su una base più larga, quella del movimento degli atomi »*

Nel 1855 Gladstone riporta uno studio sull'equilibrio tra ioni Fe(III) e ioni tiocianato SCN<sup>-</sup>:



Egli osserva che le variazioni di colore relative alla quantità di sostanza colorata Fe(SCN)<sup>2+</sup> fossero **dipendenti dalle quantità di reagenti aggiunte.**

Di fatto, Guldberg e Waage rigettano le concezioni statiche sulle forze di affinità e introducono qualcosa che anticipa la visione **cinetico-molecolare delle reazioni e degli equilibri**.

Per spiegare l'equilibrio tra le opposte reazioni



dicono che *«non è sufficiente la semplice ipotesi delle forze attrattive tra le sostanze o i loro componenti, ma è indispensabile prendere in considerazione **il movimento degli atomi e delle molecole**»*. (1879)

Williamson (1857): poiché all'equilibrio la quantità di tutte le sostanze coinvolte rimane invariata, ipotizza la continua formazione e decomposizione di reagenti e prodotti.

*“I chimici in questi ultimi anni associavano all'applicazione della teoria atomistica l'ipotesi malsicura, e a mio parere infondata, dello stato di riposo degli atomi. **Io rigetto questa ipotesi e fonda le mie vedute su una base più larga, quella del movimento degli atomi**”*

Butlerov (1879): *“Abbiamo sempre dinanzi a noi lo stato del noto **equilibrio mobile**....non conosciamo ancora da presso la natura del movimento che costituisce la riserva dell'energia chimica, ma **non dubitiamo che questo movimento sia inerente alla natura degli atomi** e che quello che noi chiamiamo processo di combinazione chimica sia **un cambiamento dello stato di questo movimento**”*

Utilizzando la precedente equazione, Guldberg e Waage prevedono **due possibilità**:

(a) se si sono determinate sperimentalmente le masse attive  $p$ ,  $q$ ,  $p'$  e  $q'$ , allora si può determinare il rapporto tra i coefficienti d'affinità ( $k'/k$ );

(b) se si è preliminarmente determinato il rapporto tra i coefficienti d'affinità ( $k'/k$ ), allora *“si può calcolare in anticipo il risultato della reazione a partire da uno stato qualunque dei quattro corpi”*.

In una pubblicazione del 1879, i due studiosi – modificando il loro punto di vista – correlarono la precedente equazione con **le velocità della reazione diretta e opposta e non con le forze chimiche** così come appena mostrato.

«Abbiamo appena sviluppato **la statica chimica**, la cui applicazione appartiene alle reazioni chimiche nelle quali la formazione di nuovi corpi viene arrestata dalla rigenerazione dei corpi primitivi (*la formation de corps nouveaux est arrêtée par la régénération des corps primitifs*). **Tuttavia, esiste una vasta gamma di reazioni nelle quali questo stato di equilibrio non avrà mai luogo o, quantomeno, sarà difficile da stabilire.** Siamo dunque indotti a cercare un altro metodo per determinare le affinità chimiche. Guardando una qualsiasi azione chimica, **si troverà che la reazione si completa (*accomplit*) in un tempo più o meno corto [...]**

Assumiamo dunque che **le reazioni chimiche si realizzino in un tempo misurabile (*temps sensible*)** e che la durata sia diversa per le differenti reazioni: **troveremo in questa durata un mezzo per determinare l'entità dell'affinità».**

Qui Guldberg e Waage affrontano il problema dei processi chimici che vanno a completamento.

Da notare che, malgrado il differente comportamento di questi sistemi, la trattazione avviene sempre entro la cornice concettuale dell'equilibrio dinamico: se l'equilibrio è il risultato di due processi opposti che si controbilanciano, come misuro i coefficienti di affinità (che poi sarebbero diventati coefficienti di velocità) in questi casi?

## Relazione tra aspetti termodinamici e cinetici dell'equilibrio

Le due concezioni (termodinamica e cinetica) hanno in comune l'idea del movimento.

- La cinetica dichiara esplicitamente di riferirsi al moto particellare
- La termodinamica classica fa riferimento ai trasferimenti di energia tra sistemi e ambiente. Tuttavia, quando si cerca di rispondere alla domanda su chi trasporti l'energia tra sistemi, occorre riferirsi ai moti particellari siano essi del tutto caotici o siano invece convogliati in flussi.

Due domande distinte:

- *In che modo si raggiunge l'equilibrio (spontaneamente)?*
- *In quanto tempo si raggiunge l'equilibrio?*

## Da un generico testo:

### L'equilibrio chimico dal punto di vista cinetico

#### Costanti di equilibrio

**Reazioni semplici** - Reazioni che si compiono in un unico stadio



Reazione diretta  $\frac{d[\text{HI}]}{dt} = k_{\text{dir}}[\text{H}_2][\text{I}_2]$

Reazione inversa  $-\frac{d[\text{HI}]}{dt} = k_{\text{inv}}[\text{HI}]^2$

**Condizione cinetica di equilibrio**  
Le velocità delle reazioni diretta ed inversa sono uguali

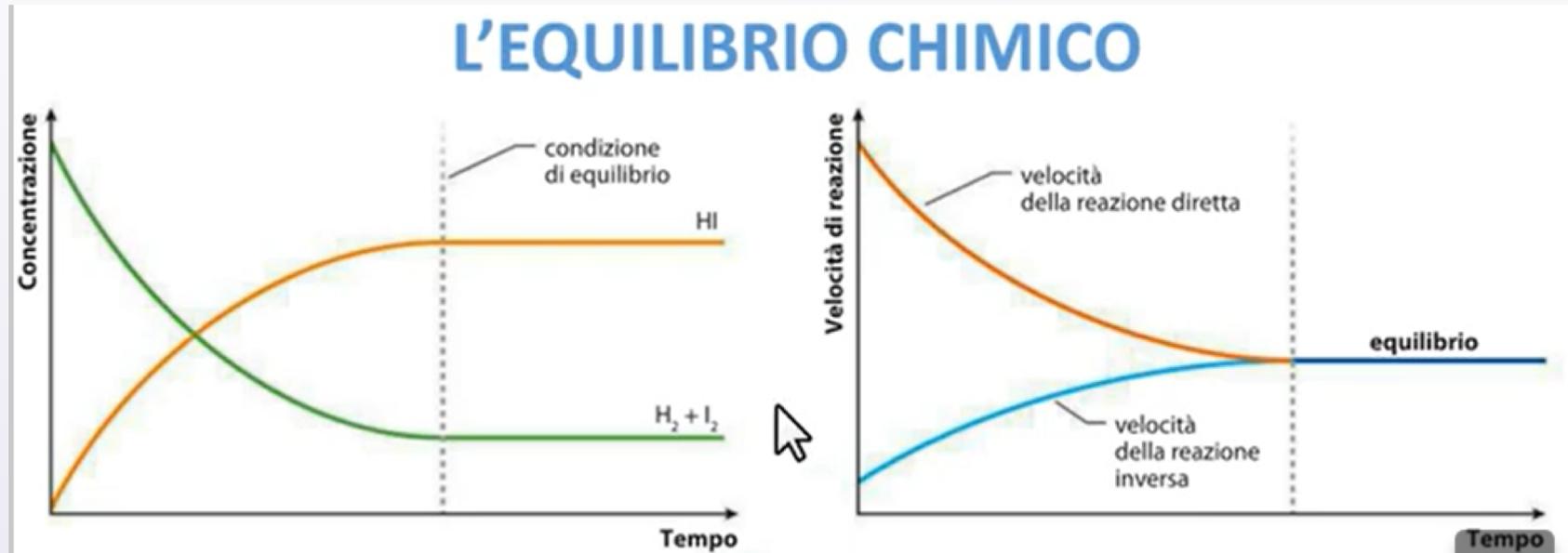
All'equilibrio:  $\frac{d[\text{HI}]}{dt} = -\frac{d[\text{HI}]}{dt} = k_{\text{dir}}[\text{H}_2][\text{I}_2] = k_{\text{inv}}[\text{HI}]^2$

**Costante di equilibrio**  $\rightarrow K = \frac{k_{\text{dir}}}{k_{\text{inv}}} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$   $k_{\text{dir}}, k_{\text{inv}} = f(T)$   
 $K = f(T)$

*Vi sembra corretto?*

*Servono specificazioni ulteriori?*

*Grafico tratto da un testo di uso comune*



*Velocità delle reazioni diretta e inversa  
e condizione di equilibrio*

Se due auto vanno alla stessa velocità significa che percorrono lo stesso numero di metri nello stesso tempo.

Se due reazioni procedono alla stessa velocità significa che ..... nello stesso tempo

- Posto che all'equilibrio la velocità della reazione diretta e di quella inversa sono uguali
  - all'equilibrio la concentrazione dei reagenti e quella dei prodotti rimane costante, il numero di moli (la quantità di sostanza) di entrambi (per unità di volume) non cambia
  - dunque, nello stesso tempo, **per ogni reagente**, il numero di molecole (unità strutturali) che si scompone in un secondo deve essere uguale al numero di molecole (unità strutturali) che si formano in un secondo
  - nello stesso tempo, **per ogni prodotto**, il numero di molecole (unità strutturali) che si scompone in un secondo deve essere uguale al numero di molecole (unità strutturali) che si formano in un secondo



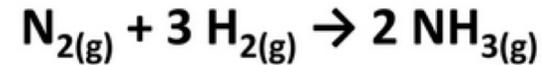
$$\xi = [n_i(o) - n_i(t)]/\nu_i$$

$$v = d\xi/dt$$

*Da un sito web di uso comune:*

### **La Stechiometria**

---



1 g di  $\text{N}_2$  corrisponde a:

$$1 \text{ g} / (2 \times 14,01 \text{ uma}) = 3,57 \times 10^{-2} \text{ moli di } \text{N}_2$$

**Poiché per ogni mole di  $\text{N}_2$  reagiscono 3 moli di  $\text{H}_2$ :**

$$3 \times 3,57 \times 10^{-2} \text{ moli} = 1,07 \times 10^{-1} \text{ moli di } \text{H}_2$$

$$(1,07 \times 10^{-1} \text{ moli}) \times (2 \times 1,008 \text{ uma}) = 0,216 \text{ g di } \text{H}_2$$

*Vi sembra corretto?  
Servono specificazioni ulteriori?*

## Tutti i processi chimici sono equilibri!

«**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».

Venanzi CnS 2023

# Tra '700 e '800



**GEOFFROY 1718**  
Relazioni e  
combinazioni tra i corpi

**NEWTON 1704**  
Tipi di attrazione  
fra corpi

**DAVY (1778-1829):**  
Affinità e natura  
elettrica della  
materia

**GUYTON DE MORVEAU**  
1786 Leggi di affinità

**BERTHELOT E THOMSEN,**  
1857 quantità di calore  
e affinità chimica

**BERGMANN**  
1775  
Affinità elettive

**HELMOLTZ, 1882** energia  
libera, energia vincolata e  
affinità chimica

**ROSE (1795-1864)**  
quantità di sostanza  
vs affinità elettive

**VAN'T HOFF (1852-1911)**  
macro, micro, energia dei  
sistemi reagenti  
equazione di van't Hoff

**WENZEL 1777**  
Dottrina della relazione  
tra i corpi: natura e  
quantità

**GIBBS (1839-1903)**  
Condizione di equilibrio di  
un sistema eterogeneo e  
potenziale chimico

**HESS (1802-1850)**  
costanza della somma  
dei calori di reazione

**BERTHELOT E DE SAINT-GILES**  
(1862): velocità di reazione e  
azione della massa

**BERTHOLLET 1801**  
equilibrio: quantità dei  
reagenti e incompletezza  
delle reazioni

**WILHELMY 1850** - cinetica  
chimica ed effetto  
dell'azione della massa

**GULDBERG E WAAGE, 1867**  
Legge dell'azione di massa

Affinità, forza chimica—spontaneità  
Cinetica chimica  
Calori ed energia  
Completezza incompletezza reazioni  
chimiche  
Quantità dei reagenti

## Una lunga storia raccontata per punti...

- Newton 1704** - *“L’attrazione gravitazionale, il magnetismo e l’elettricità si esercitano a distanze considerevoli, e per questa ragione furono osservate semplicemente con l’occhio, ma possono esistere anche altre attrazioni che si manifestano a distanze piccolissime e senza provocare attrito”*
- Geoffroy 1718** - *“In chimica si osservano differenti relazioni tra i corpi, che appaiono la ragione per cui una data sostanza si combina più facilmente con un corpo che con un altro”*
- Bergman 1775** - *De Attractionibus Electivis*. Combinazioni chimiche come il risultato di affinità elettive dipendenti soltanto dalla natura delle sostanze reagenti. Il processo:  $A + BC \rightarrow AB + C$  suggerisce che A ha maggiore affinità per la sostanza B che per C, in quanto la ‘sposta’ da BC.
- Wenzel 1777** - Dottrina della relazione tra i corpi. La velocità di dissolvimento dei metalli in vari acidi è influenzata sia dalla natura sia dalla quantità di acido impiegato.
- Guyton De Morveau 1786** - *Encyclopedie méthodique*. Distingue quattro classi di affinità ( affinità dello stato di aggregazione, affinità di combinazione, affinità di distribuzione, e affinità *di* azione combinata) e formula delle leggi di affinità.
- Berthollet 1801** - *Recherches sur les lois de l’affinité*. Sostiene che l’incompletezza di alcune reazioni è dovuta alla quantità delle sostanze coinvolte, che può determinare un equilibrio tra tendenze opposte (l’affinità e la quantità di sostanza): *“L’azione [...] aumenta in proporzione all’aumento di questa quantità, fin quando un equilibrio tra le forze contendenti blocca tale azione, e limita l’effetto”*.

## Una lunga storia raccontata per punti...

**Rose (1795-1864)** - dimostra l'effetto della quantità di sostanza nella decomposizione dei solfuri dei metalli alcalini da parte dell'acqua – contro le previsioni delle affinità elettive.

**Davy (1778-1829)** - propone relazione tra affinità e natura elettrica della materia *“l'affinità chimica e impensabile senza la contemporanea cessione di elettricità da una sostanza e l'acquisto di essa da parte di un'altra”*.

**Hess (1802-1850)** - legge della costanza della somma dei calori di reazione

**Wilhelmy 1850** - primo studio quantitativo in cinetica chimica ed anche prima misura dell'effetto dell'azione della massa nelle reazioni chimiche.

**Berthelot e de Saint-Giles (1862)** - effetti dell'azione della massa; la velocità di formazione dell'acetato di etile è proporzionale alle quantità delle sostanze reagenti, ma si raggiunge lo stesso punto di equilibrio attraverso la reazione inversa (idrolisi dell'estere)

**Berthelot e Thomsen, 1857** - propongono che il calore sviluppato nei processi chimici sia una misura indiretta delle affinità chimiche: *“ogni trasformazione chimica che si svolge senza l'intervento di energia esterna, tende alla formazione di un corpo o di un sistema di corpi nella formazione dei quali viene messa in libertà la massima quantità di calore”*.

**Guldberg e Waage, 1867** - *“I calori liberati durante le azioni chimiche non dipendono solo dai calori molecolari dei corpi agenti, ma dalle circostanze nelle quali la reazione si realizza..... Sembra pertanto che ci sia grande differenza tra le attrazioni meccaniche e le attrazioni chimiche. Come dicono gli antichi, l'attrazione chimica è elettiva; le attrazioni chimiche non producono accumulazioni di atomi, ma producono una disposizione ben precisa di questi atomi”*.

## Una lunga storia raccontata per punti...

**Helmoltz, 1882** - *“Nel caso dei processi chimici bisogna ammettere la divisione della forza di affinità in due parti, di cui una è suscettibile di trasformarsi liberamente in altre forme di lavoro e l'altra può intervenire solo in forma di calore. Mi son permesso di definire brevemente queste due parti di energia come energia libera e energia vincolata...proprio il valore dell'energia libera e non quello che si manifesta attraverso la formazione di calore determinerà in quale direzione può agire l'affinità chimica”.*

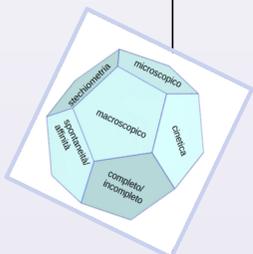
**van't Hoff (1852-1911)** - contribuisce a collegare aspetti macro, micro e panorama energetico dei sistemi reagenti. Egli dà una descrizione dinamica dell'equilibrio in termini di processi opposti:

- propone l'uso della doppia freccia
- correla costante di equilibrio e T (equazione di van't Hoff).
- dà una descrizione cinetica dell'equilibrio (le velocità delle reazioni diretta ed inversa all'equilibrio sono uguali)
- definisce l'affinità chimica non più in termini di forza chimica (retaggio di un modo di pensare vetusto), ma come la *“massima quantità di lavoro A che può essere ottenuta da un processo chimico, meno la quantità di lavoro richiesto per mantenere il sistema a volume costante”*. Quindi, di fatto, enuncia e utilizza il criterio del lavoro prodotto da un sistema come misura di affinità.

**Gibbs (1839-1903)** – introduce il concetto di potenziale chimico.

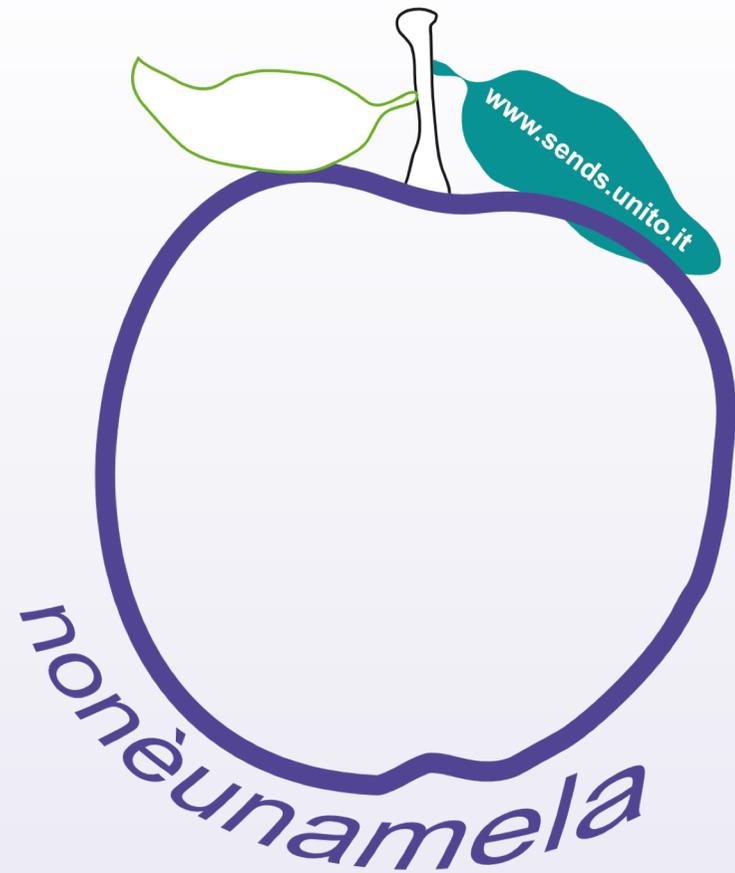
La condizione di equilibrio in un sistema eterogeneo viene espressa in analogia con la condizione di equilibrio meccanico e termico:  $\sum v_i \mu_i = 0$

<b>Concetto</b>	<b>Interrogativo/Problema didattico</b>
Affinità Forza chimica – Spontaneità	Cosa fa sì che alcune sostanze reagiscano tra loro e altre no?  Quali fattori influenzano questa tendenza?
Incompletezza di alcuni processi	Esistono processi chimici che, una volta conclusi, vedono la compresenza di reagenti e prodotti.  Rapporto tra concetto di equilibrio e stechiometria.
Criteri per identificare lo stato di equilibrio	Macroscopico: le concentrazioni delle specie non variano più Energetico/termodinamico: - equilibrio come condizione caratterizzata da un minimo di energia (libera) - equilibrio come condizione nella quale il pot. chimico di ogni specie è costante $\sum \nu_i \mu_i = 0$ Pratico: confronto tra K e Q
Visione cinetica dell'equilibrio	Equilibrio come condizione caratterizzata dalla presenza di due processi opposti che avvengono alla stessa velocità (micro!).
Interpretazione meccanicistica dell'equilibrio	Necessità di descrizione microscopica (teoria cinetica molecolare) per giustificare natura dinamica del sistema, presenza di reazioni opposte di pari velocità



## Bibliografia

- *Guldberg e Waage, Études sur les affinités chimiques, 1867*
- *Ghirardi, PhD thesis: Teaching and Learning of the Concept of Chemical Equilibrium, 2012*
- *Marchetti et al., Sviluppo storico del concetto di equilibrio chimico, CnS anno XXXI, 1, p. 18, 2009*
- *Solovev, L'evoluzione de pensiero chimico dal '600 ai giorni nostri, Mondadori, 1976, capp.VI e XIX*
- *Lindauer, The Evolution of the Concept of Chemical Equilibrium from 1775 to 1923, J. Chem. Ed., 39, p.384, 1962*
- *Lombardo, La Termodinamica dagli albori fino alle soglie del XX secolo, CnS, 3, p.3, 2023*
- *Venanzi, Perché la Termodinamica è così difficile?, CnS, 3, p.50, 2023*



**SENDS**

**Storia ed Epistemologia per una  
Nuova Didattica delle Scienze**