

# Grado di avanzamento: un concetto generale per definire stechiometria, grandezze termodinamiche e velocità di una reazione chimica

Giuliano Moretti

Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Roma "La Sapienza", Piazzale A. Moro 5, 00185 Roma  
(giuliano.moretti@uniroma1.it)

## Riassunto

Il concetto di "grado di avanzamento di una reazione" fu introdotto nel 1920 da De Donder, e usato sistematicamente dalla Scuola Termodinamica di Brussels. Questo concetto è utile per descrivere una reazione chimica nel modo più generale possibile ma nonostante ciò viene introdotto nel curriculum degli studi chimici con il corso di Chimica Fisica I con Laboratorio del II anno. L'obiettivo del presente lavoro è quello di presentare argomenti in favore dell'introduzione di questo concetto fondamentale nel corso di Chimica Generale del I anno.

## Abstract

The concept of "extend of reaction" was introduced in 1920 by De Donder and was used systematically by the Brussels School of Thermodynamics. This concept is useful to describe a chemical reaction in a general way but nevertheless until now it has been introduced in the chemistry curriculum only starting from the course Physical Chemistry I with Laboratory in the second year. The purpose of the present contribution is to make a move toward the introduction of this fundamental concept in the General Chemistry course of the first year.

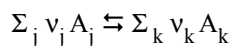
## 1. Introduzione

Il concetto di "grado di avanzamento di una reazione" fu introdotto nel 1920 da De Donder, e usato sistematicamente dalla Scuola Termodinamica di Brussels [1]. L'uso del concetto di grado di avanzamento è raccomandato dalla International Union of Pure and Applied Chemistry [2]. Questo concetto è utile per descrivere una reazione chimica nel modo più generale possibile; nonostante ciò viene introdotto nel curriculum del corso di laurea in Scienze Chimiche solo con lo studio della Termodinamica Chimica nei corsi di Chimica Fisica [3].

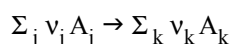
Col presente lavoro desidero far vedere attraverso semplici elaborazioni come il concetto di grado di avanzamento di una reazione è collegato alle leggi delle proporzioni definite e delle proporzioni multiple, e quindi alla base di tutti i calcoli stechiometrici, alla rapidità di variazione dei potenziali termodinamici nelle reazioni chimiche, ed alla definizione IUPAC di velocità di una reazione chimica [4]. Il suggerimento di introdurre nei primi corsi di Chimica Generale il concetto di grado di avanzamento di una reazione è rimasto inascoltato sin dal 1974, quando John F. Garst pubblicò sul Journal of Chemical Education il saggio dal titolo "The Extent of Reaction as a Unifying Basis for Stoichiometry in Elementary Chemistry" [5]. Il presente contributo potrebbe stimolare i docenti universitari a valutare l'ipotesi di adottare finalmente tale concetto già al livello dell'insegnamento introduttivo di Chimica Generale per il corso di laurea in Scienze Chimiche.

## 2. Aspetti stechiometrici

Possiamo rappresentare una qualsiasi reazione chimica con il seguente formalismo



oppure



Le specie chimiche  $A_j$  e  $A_k$  rappresentano i reagenti ( $j = 1, 2, \dots$ ) ed i prodotti ( $k = 1, 2, \dots$ ) che, rispettivamente, scompaiono e si formano nella reazione chimica. Le quantità secondo cui le specie reagiscono sono date dai coefficienti stechiometrici: quando  $\nu_j$  moli del reagente  $j$ -esimo reagiscono, e quindi scompaiono, si formano  $\nu_k$  moli di prodotto  $k$ -esimo.

Quando per mettere in relazione reagenti e prodotti usiamo il simbolo  $\rightleftharpoons$  vogliamo rendere esplicito il fatto che alla fine della reazione, in determinate condizioni sperimentali, possono ancora essere presenti i reagenti, ovviamente in quantità inferiori rispetto alle quantità iniziali ( $t = 0$ ). In questo caso diciamo che tra le specie si è stabilito un equilibrio chimico. In alternativa quando reagenti e prodotti sono collegati dal simbolo  $\rightarrow$  vogliamo rendere esplicito il fatto che alla fine

della reazione, in determinate condizioni sperimentali, non rimangono quantità misurabili dei reagenti. Chiaramente ciò vale per tutti i reagenti solo se questi sono mescolati secondo i rapporti molari espressi dai coefficienti stechiometrici  $v_j$  ( $j = 1, 2, \dots$ ). In generale alcuni reagenti potrebbero essere in eccesso e rimanere inalterati alla fine della reazione. I reagenti le cui quantità in moli si annullano, determinando così la fine della reazione, vengono detti *reagenti limitanti*.

Per descrivere quantitativamente una reazione chimica conviene utilizzare il linguaggio matematico. A questo scopo definiamo il *grado di avanzamento della reazione*,  $\xi$ , al tempo  $t$  misurato dal momento in cui inizia la reazione, con la seguente equazione generale:

$$n_i = n_i^0 + v_i \xi$$

Il grado di avanzamento è ovviamente una grandezza estensiva. Se consideriamo le concentrazioni delle specie chimiche definiamo il grado di avanzamento per unità di volume, una grandezza intensiva:

$$c_i = c_i^0 + v_i \xi_v$$

Considerando la specie  $i$ -esima come reagente limitante (*vedi infra*), il valore massimo del grado di avanzamento nel caso di reazioni irreversibili ( $n_i \rightarrow 0$ ,  $c_i \rightarrow 0$ ) vale

$$\begin{aligned} \xi &= -n_i^0/v_i \\ \xi_v &= -c_i^0/v_i \end{aligned}$$

Assumendo una composizione stechiometrica dei reagenti il calcolo del grado di avanzamento della reazione dà ovviamente lo stesso valore a prescindere dal reagente considerato.

Nel caso di reazioni limitate dall'equilibrio chimico possiamo scrivere

$$\xi_v = (c_i^{eq} - c_i^0)/v_i$$

Per ogni specie chimica  $i$ -esima (reagenti e prodotti)  $n_i$  rappresenta le moli presenti nel sistema di reazione al tempo  $t$ ,  $n_i^0$  sono le moli iniziali ( $t = 0$ ), e  $v_i$  è il coefficiente stechiometrico con cui la specie compare nell'equazione chimica bilanciata. E' naturale definire  $v_i > 0$  per i prodotti e  $v_i < 0$  per i reagenti e riconoscere che l'equazione con cui abbiamo introdotto il grado di avanzamento della reazione rappresenta il bilancio delle moli per ogni specie coinvolta nella reazione chimica.

Dopo che la reazione al livello microscopico degli atomi e delle molecole si è ripetuta, *così come viene scritta*, per un numero di volte pari alla costante di Avogadro, diciamo che il grado di avanzamento della reazione vale  $\xi = 1 \text{ mol}_{\text{rxn}}$ .

Nel tempo necessario per raggiungere questo valore le moli dei reagenti sono diminuite della quantità  $v_j$  ( $j = 1, 2, \dots$ ) e le moli dei prodotti sono aumentate di  $v_k$  ( $k = 1, 2, \dots$ ).

Il grado di avanzamento  $\xi$  si esprime in moli ( $\text{mol}_{\text{rxn}}$ ) ed è sempre  $\geq 0$ , infatti  $(n_i - n_i^0)/v_i \geq 0$ ; esso dipende dal tempo e raggiunge un valore massimo sia per le reazioni che raggiungono l'equilibrio chimico, sia per le reazioni chimiche irreversibili (limitate solo dalle quantità dei reagenti). I coefficienti stechiometrici sono quantità adimensionali essendo  $v_i = [(n_i - n_i^0)/\xi] = \partial n_i/\partial \xi$ , cioè rappresentano le moli di specie reattiva che scompare (reagente) o si forma (prodotto) per mole di grado di avanzamento della reazione ( $\text{mol}/\text{mol}_{\text{rxn}}$ ).

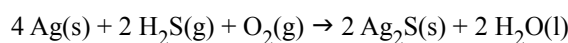
In una reazione chimica la seguente relazione stechiometrica generale tra due reagenti,  $j = 1$  e  $j = 2$ , viene comunemente applicata nei problemi stechiometrici

$$\begin{aligned} (n_1 - n_1^0)/v_1 &= (n_2 - n_2^0)/v_2 \\ \Delta n_1 &= (v_1/v_2) \Delta n_2 \end{aligned}$$

Questa equazione è una diretta conseguenza del fatto che in una reazione chimica le quantità dei reagenti che si trasformano nei prodotti è determinato dal grado di avanzamento della reazione  $\xi$ .

Abbiamo quindi un semplice criterio per stabilire se in una reazione chimica è presente un reagente limitante. Infatti il *reagente limitante* per  $n_j \rightarrow 0$  presenta il valore minimo per grado di avanzamento della reazione dato da  $\xi \rightarrow -n_j^0/v_j$ .

Come prima applicazione consideriamo la seguente reazione [6]



determiniamo il reagente limitante nella reazione di 0.950 g di Ag (0.00881 mol), con 0.140 g di  $\text{H}_2\text{S}$  (0.00411 mol) e 0.0800 g di  $\text{O}_2$  (0.00250 mol), e calcoliamo le quantità di  $\text{Ag}_2\text{S}$  e di  $\text{H}_2\text{O}$  che si formano. Si noti che il metodo risoluti-

## Grado di avanzamento

vo basato sul concetto di grado di avanzamento della reazione è notevolmente più semplice e diretto rispetto a tutti quelli fino ad oggi proposti [vedi Rif.6 e riferimenti ivi citati].

Calcoliamo le quantità  $-n_j^0/v_j$  per tutti i reagenti

$$-(n_{\text{H}_2\text{S}}^0 / v_{\text{H}_2\text{S}}) = 0.00206 \text{ mol}_{\text{rxn}}$$

$$-(n_{\text{Ag}}^0 / v_{\text{Ag}}) = 0.00220 \text{ mol}_{\text{rxn}}$$

$$-(n_{\text{O}_2}^0 / v_{\text{O}_2}) = 0.00250 \text{ mol}_{\text{rxn}}$$

i differenti valori indicano che i reagenti non sono in rapporto stechiometrico ed il valore minimo  $0.00206 \text{ mol}_{\text{rxn}}$  indica che  $\text{H}_2\text{S}$  è il reagente limitante.

Il grado di avanzamento della reazione vale quindi

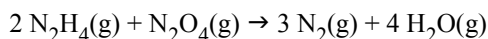
$$\xi = -n_{\text{H}_2\text{S}}^0/v_{\text{H}_2\text{S}} = 0.00206 \text{ mol}_{\text{rxn}}$$

da cui otteniamo le quantità dei prodotti richieste:

$$n_{\text{Ag}_2\text{S}} = 2\xi = 2 \times 0.00206 = 0.00412 \text{ mol pari a } 1.02 \text{ g di } \text{Ag}_2\text{S}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 2\xi = 2 \times 0.00206 = 0.00412 \text{ mol pari a } 0.0742 \text{ g di } \text{H}_2\text{O}.$$

Come seconda applicazione consideriamo la seguente equazione [5]



e determiniamo il reagente limitante nella reazione di 10.0 g di  $\text{N}_2\text{H}_4$  (0.3121 mol) con 10.0 g di  $\text{N}_2\text{O}_4$  (0.1087 mol).

Calcoliamo le quantità  $-n_j^0/v_j$  per i reagenti

$$-(n_{\text{N}_2\text{H}_4}^0 / v_{\text{N}_2\text{H}_4}) = 0.1561 \text{ mol}_{\text{rxn}}$$

$$-(n_{\text{N}_2\text{O}_4}^0 / v_{\text{N}_2\text{O}_4}) = 0.1087 \text{ mol}_{\text{rxn}}$$

Il reagente limitante è  $\text{N}_2\text{O}_4$  ed il grado di avanzamento della reazione vale  $\xi = 0.1087 \text{ mol}_{\text{rxn}}$ .

Le quantità delle specie presenti alla fine della reazione sono

$$n_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0$$

$$n_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0.3121 - 2 \times 0.1087 = 0.0947 \text{ mol ( } 3.03 \text{ g)}$$

$$n_{\text{N}_2} = 3 \times 0.1087 = 0.3261 \text{ mol ( } 9.14 \text{ g)}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 4 \times 0.1087 = 0.4348 \text{ mol ( } 7.83 \text{ g)}.$$

Oltre ad aver migliorato l'approccio di Garst nell'esempio stechiometrico sopra riportato [5], correggiamo un errore nel quale egli è incorso applicando il concetto di grado di avanzamento di una reazione allo studio di equilibri chimici in soluzione acquosa.

Consideriamo 1 L della seguente soluzione preparata aggiungendo 0.100 mol di AcONa e 0.100 mol di AcOH

A tale soluzione si aggiungono successivamente 0.010 mol di NaOH. Qual è il pH prima e dopo l'aggiunta di NaOH?

L'approccio risolutivo basato sul grado di avanzamento della reazione prevede la definizione delle reazioni in soluzione:



Considerando il grado di avanzamento della reazione per unità di volume,  $\xi_v$ , possiamo scrivere le seguenti equazioni valide prima dell'aggiunta di idrossido di sodio

$$[\text{AcOH}] = 0.100 - \xi_{v2}; [\text{AcO}^-] = 0.100 + \xi_{v2}$$

$$[\text{H}^+] = \xi_{v2} + \xi_{v3}; [\text{OH}^-] = \xi_{v3}$$

Considerando  $K_{a2} = 1.8 \times 10^{-5}$ ;  $K_{w3} = 1 \times 10^{-14}$ ;  $\xi_{v3} \ll \xi_{v2} \ll 0.100 \text{ molL}^{-1}$  otteniamo

$$K_{a2} = 1.8 \times 10^{-5} = 0.100 \times \xi_{v2} / 0.100$$

$$[\text{H}^+] = 1.8 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}; \text{pH} = 4.74.$$

Dopo l'aggiunta di idrossido di sodio

$$[\text{AcOH}] = 0.100 - \xi_{v5}$$

$$[\text{AcO}^-] = 0.100 + \xi_{v5}$$

$$[\text{H}^+] = \xi_{v2} + \xi_{v3}$$

$$[\text{OH}^-] = \xi_{v3} \text{ (e non } [\text{OH}^-] = 0.010 + \xi_{v3} \text{ come riportato nel Rif.5)}$$

$$\xi_{v3} \ll \xi_{v2}$$

$$\xi_{v4} = \xi_{v5} = 0.010 \text{ molL}^{-1}$$

Da cui si calcola facilmente

$$K_{a2} = 1.8 \times 10^{-5} = 0.110 \times \xi_{v2} / 0.090$$

$$[\text{H}^+] = 1.5 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}; \text{pH} = 4.82.$$

Si dimostra facilmente che tale approccio è equivalente all'approccio basato sul bilancio delle moli ed il bilancio delle cariche nella soluzione.

(Per i calcoli stechiometrici è sempre corretto usare la quantità di sostanza espressa in moli, in accordo con il sistema SI. Nel passato veniva di preferenza utilizzato il concetto di equivalente. La massa equivalente di una sostanza, anche nota come massa di combinazione, era – e forse in parte ancora lo è - di uso comune per un chimico analitico. Secondo questo approccio le sostanze reagiscono secondo uno stesso numero di equivalenti e non risulta necessario scrivere e bilanciare la reazione chimica.

Vediamo come possiamo razionalizzare tale approccio alla luce del concetto di grado di avanzamento della reazione. Partiamo dall'equazione

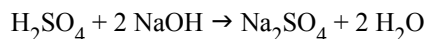
$$\Delta n_i = (v_i/v_j) \Delta n_j$$

che esplicitando il numero delle moli della specie chimica possiamo scrivere

$$\Delta[m_i / (M_i / v_j)] = \Delta[m_j / (M_j / v_i)]$$

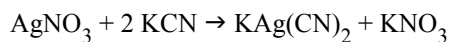
Interpretando l'uguaglianza come uguaglianza tra gli equivalenti chimici che hanno reagito vediamo che  $M_i / v_j$  rappresenta la massa equivalente della sostanza i-esima e  $M_j / v_i$  la massa equivalente della sostanza j-esima. Il coefficiente stechiometrico  $v_j$  ( $v_i$ ) rappresenta, in questo caso, il numero di equivalenti della specie i-esima (j-esima) per mole di specie i-esima (j-esima).

Per la reazione acido-base



abbiamo che 2 equivalenti di acido solforico reagiscono con 2 equivalenti di idrossido di sodio.

Per la reazione di complessazione



$$\Delta[m_{\text{AgNO}_3} / (M_{\text{AgNO}_3} / 2)] = \Delta[m_{\text{KCN}} / M_{\text{KCN}}]$$

la massa equivalente di  $\text{AgNO}_3$  vale  $M_{\text{AgNO}_3} / 2$ .

## Grado di avanzamento

Per completezza riportiamo anche il grado di avanzamento di una reazione espresso in equivalenti. Esso si ottiene dall'equazione che definisce il grado di avanzamento moltiplicando entrambi i membri per  $v_j$  :

$$v_j n_i = v_j n_i^0 + v_j v_i \xi$$

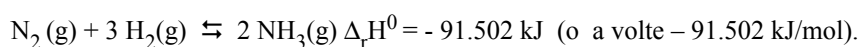
Per quanto riportato sopra possiamo scrivere

$$eq_i = eq_i^0 + \xi'$$

dove  $\xi' = v_j v_i \xi$  rappresenta il grado di avanzamento della reazione in equivalenti di reazione. "Dimensionalmente" il prodotto vale equivalenti di reazione, infatti  $(eq_i/mol_i)(mol_i/mol_{rxn})mol_{rxn} \equiv eq_i \equiv eq_{rxn}$ . *L'autore sconsiglia vivamente l'uso degli equivalenti; in accordo con il sistema SI delle unità di misura egli ritiene che il concetto di equivalente è oggi superfluo e didatticamente dannoso.*

### 3. Aspetti termodinamici

In termodinamica chimica consideriamo la variazione di entalpia standard di una reazione chimica prodotti e reagenti nel loro stato standard, alla temperatura T ed alla pressione di 1 bar ( $1 \times 10^5$  Pa), utilizzando il simbolo  $\Delta_r H^0$ , ad esempio a 293 K [3]



In effetti il simbolo  $\Delta_r$  non rappresenta una differenza finita ma una rapidità di variazione della grandezza termodinamica considerata rispetto al grado di avanzamento della reazione, cioè  $\Delta_r \equiv \partial/\partial\xi$  [2]. L'unità di misura è kilojoule per mole di grado di avanzamento della reazione; per la reazione considerata  $-91.502 \text{ kJ/mol}_{rxn}$ , cioè per mole di azoto oppure per 3 moli di idrogeno che reagiscono, e per due moli di ammoniaca che si formano !

Per la stessa reazione, a pressione standard ed alla temperatura T, la variazione di energia libera si scrive in funzione dei potenziali chimici standard di reagenti ( $v_i < 0$ ) e prodotti ( $v_i > 0$ )

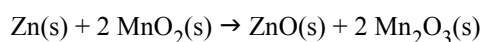
$$\Delta_r G^0 = \sum_i v_i \mu_i^0$$

$$\mu_i^0 = \partial G_i^0 / \partial n_i$$

La variazione  $\Delta_r G^0$  non rappresenta una differenza finita ma la rapidità di variazione dell'energia libera standard della reazione rispetto al grado di avanzamento

$$\Delta_r G^0 = \partial G^0 / \partial \xi = \sum_i (\partial n_i / \partial \xi) (\partial G_i^0 / \partial n_i).$$

Consideriamo la reazione chimica che genera il potenziale della pila Leclanché alcalina



$$\Delta_r G = -n F E \approx -297 \text{ kJ/mol}_{rxn}$$

Tale valore si ottiene considerando  $n = 2 \text{ mol } e^- / \text{mol}_{rxn}$ ,  $F = 96485 \text{ C/mol } e^-$ , e dal valore del potenziale per la pila misurato a circuito aperto, pari a  $E \approx 1.5 \text{ V}$ .

Il reagente limitante di una pila Leclanché è il diossido di manganese. Ogni pila ne contiene circa 6 g, quindi il grado di avanzamento totale della reazione vale

$$\xi \approx (6/86.94)/2 = 0.0345 \text{ mol}_{rxn}$$

L'energia totale fornita dalla pila vale

$$\Delta G = \Delta_r G \times \xi = (\partial G / \partial \xi) \times \xi = -297 \times 0.0345 = -10.2 \text{ kJ}$$

Una delle caratteristiche principali della pila Leclanché alcalina è quella di mantenere il potenziale erogato circa costante per l'intera vita della pila. Se assumiamo un carico di  $5 \Omega$  possiamo stimare un tempo di vita della pila per mezzo della relazione

$$t = QR / V$$

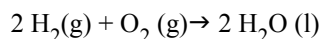
da cui  $t \approx 370 \text{ min}$  ( $= 2 \text{ mol } e^- / \text{mol}_{rxn} \times 0.0345 \text{ mol}_{rxn} \times 96485 \text{ C/mol } e^- \times 5 \Omega / (1.5 \text{ V} \times 60 \text{ s min}^{-1})$ ).

### 4. Aspetti cinetici

La stechiometria della reazione chimica non rappresenta generalmente l'evento chimico elementare secondo cui essa si svolge, cioè il reale meccanismo della reazione secondo cui si passa dai reagenti ai prodotti. La stechiometria della rea-

zione chimica è determinata effettivamente dalla somma di tanti *eventi chimici elementari o processi elementari* che rappresentano il meccanismo della reazione. In un processo elementare si rompe o si forma almeno un legame chimico e la stechiometria del processo elementare è legata alla molarità del processo reattivo elementare: si noti che sono stati effettivamente osservati soltanto processi mono-, bi- e tri-molecolari, data la bassissima probabilità di una collisione reattiva coinvolgente più di tre specie chimiche. Per ottenere dalla somma dei processi elementari l'equazione chimica generale alcuni processi elementari dovranno ripetersi. Questa visione microscopica suggerisce che una reazione chimica dovrebbe essere sempre scritta utilizzando per i coefficienti stechiometrici i numeri interi più piccoli possibili. Questo suggerimento potrebbe essere utile per una definizione operativa del concetto di coefficienti stechiometrici di una reazione chimica da applicare in maniera univoca nel bilanciamento delle reazioni. I coefficienti stechiometrici rappresentano i numeri interi più piccoli che garantiscono la conservazione del numero di atomi delle specie chimiche coinvolte nella trasformazione chimica dei reagenti in prodotti di reazione.

Ad esempio la reazione



(e non  $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ )

può essere ottenuta come somma di eventi chimici elementari (alcuni eventualmente ripetuti). La velocità della reazione dipende dalle condizioni sperimentali (presenza di un catalizzatore, pressione parziale dei reagenti, temperatura, tempo di contatto dei gas reagenti sul catalizzatore) La dipendenza della velocità della reazione dalle concentrazioni è fissata dal meccanismo della reazione. Il passo elementare più lento limiterà la velocità della reazione. L'ipotesi dello stato stazionario è un'approssimazione molto utile che permette di risolvere le complesse equazioni cinetiche che descrivono un dato meccanismo di reazione. In questa approssimazione si ammette che qualsiasi prodotto intermedio della reazione rimanga a concentrazioni molto basse, e raggiunga dopo un breve tempo una concentrazione stazionaria fissata tra la velocità della sua produzione e quella della sua trasformazione in un'altra specie.

Considerando la variabile tempo nella definizione del grado di avanzamento di una reazione

$$n_i(t) = n_i^0 + \nu_i \xi(t)$$

possiamo definire nel modo più generale possibile la velocità di una reazione chimica con l'equazione

$$v = d\xi/dt = (1/\nu_i) dn_i/dt$$

Questa definizione si può applicare sia alla reazione chimica generale sia ai singoli passi elementari, una volta identificato un plausibile meccanismo di reazione.

Nel caso di reazioni chimiche contemporanee ( $r = 1, 2, \dots$ ), in cui potrebbero essere coinvolti tutti o solo una parte dei reattivi, possiamo scrivere

$$n_i = n_i^0 + \sum_r \nu_{ir} \xi_r$$

$$\nu_r = d\xi_r/dt$$

$$dn_i/dt = \sum_r \nu_{ir} d\xi_r/dt$$

## 5. Conclusioni

Attraverso le semplici elaborazioni sopra riportate abbiamo cercato di far vedere come il concetto di grado di avanzamento di una reazione chimica è di validità generale e molto utile nel descriverne gli aspetti stechiometrici, termodinamici e cinetici.

## Ringraziamenti

E' un piacere ringraziare Franco Calascibetta per i suggerimenti e consigli dati per migliorare la chiarezza del manoscritto.

## Riferimenti bibliografici

1. I. Prigogine, *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*, 3rd Ed., Wiley, Interscience, New York, 1967 (riferimento n.1, Th. De Donder, *Lecons de Thermodynamique et de Chémie-Physique*, Gauthier-Villars, Paris, 1920). Traduzione italiana *Introduzione alla Termodinamica dei Processi Irreversibili*, a cura di A. M. Liquori, Leonardo Edizioni Scientifiche, Roma, 1971.
2. IUPAC *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, I. Mills Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford 1988, p.38.
3. D. Gozzi, *Termodinamica Chimica*, Edizioni Nuova Cultura, Roma, II Edizione 2011.
4. T. Cvitas, *A New Look at Reaction Rates*, Journal of Chemical Education, **76**, 1574 (1999). Vedi anche Rif.2, p.49.
5. J. F. Garst, *The Extent of Reaction as a Unifying Basis for Stoichiometry in Elementary Chemistry* Journal of Chemical Education, **51**, 194 (1974).
6. J. C. Phillips, *A Graphical Representation of Limiting Reactant*, Journal of Chemical Education, **71**, 1048 (1994) e riferimenti ivi riportati.