Rendiconti
Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL
Memorie di Scienze Fisiche e Naturali
132° (2015), Vol. XXXVIII, Parte II, pp. 229-243

ALFREDO TIFI *

A scuola e altrove, di quale (Ir)-Reversibilità si parla?

Abstract – The construction of a valid representation of the concepts associated to chemical equilibrium can be considered as the convergent and final point of an inquiry on the phenomena of reversibility/irreversibility, viewed from the macroscopic point, and the representation of the molecular events of chemical conversion.

Some resemblances will be considered in the construction of these representations along the historical development of equilibrium concept, and the progress of learners' understanding of the same subject.

The abstractness of phenomenological interpretation of macroscopic evidences, and the naivety of the representation of sub-micro dynamic, have been overlooked by the adoption of symbolisms and mathematical treatments, both in the historical development and in the so called modern education, pretending in both cases to substitute true qualitative understanding with rigorousness of mathematical treatment.

The historical development of equilibrium related concepts, was due to a huge number of «invertible» chemical reactions which were experimentally and quantitatively studied at «intermediary» or balance conditions by Guldberg & Waage and to the speculation on the most plausible representation of the molecular dynamics in the states of incomplete transformation, by a scientist, Leopold Pfaundler, as young, unprejudiced and ingenuous as G. & W., that can be considered the discoverer of the dynamic interpretation of equilibrium states.

The conclusion will be drawn, that the experimental inquiry around some «simple», invertible reactions, together with the analysis of qualitative behavior of huge numbers of molecules and atoms, can make the necessary route to the understanding of equilibrium, for our students, as it was for the scientists that founded the physical-chemistry of equilibrium. Eventually, the difference between truly irreversible or non-invertible reactions and revertible ones will be explored.

Keywords: Teaching chemical equilibrium; invertible reactions; irreversible reactions, microscopic reversibility.

* I.I.S. Matteo Ricci, Macerata. E.mail: a.tifi@iisricci.org

Introduzione

I percorsi didattici che portano per via macro-fenomenologica alla comprensione dell'equilibrio chimico, e che riassumerò in questa presentazione, rispecchiano, in piccolo, il percorso di scoperta e presa di coscienza storicamente verificatosi intorno al 1862-1867. È stato grazie all'occasione della celebrazione del 150° della legge di azione di massa di Guldberg & Waage che la curiosità mi ha portato a leggere i lavori dell'epoca reperibili in Internet e a rendermi conto che quelle che per me sono state pure scelte didattiche, furono anche le scelte «obbligate» di scienziati come Guldberg & Waage, e Pfaundler.

Si può comprendere l'irreversibilità macroscopica dal punto di vista microscopico?

Questo è il problema dei problemi, che credevo sostanzialmente risolto da Boltzmann. Invece, leggendo la semplice rassegna della Treccani [1], si scopre che gli argomenti di Boltzmann, pur confermati da simulazioni ed esperimenti, abbiano lasciato come eredità ben cinque diverse classi di interpretazioni dell'origine dell'irreversibilità. Deduco che l'unica maniera «concepibile» per osservare la ricorrenza di Poincaré-Zermelo in un sistema descritto dal caos deterministico è di «invertire veramente» il tempo! (come accade in questa simulazione dell'Autore, fig. 1 [2]).

Ogni granello segue le leggi del caso, non si comporta diversamente all'inizio, a metà conversione, alla fine della conversione. Segue le stesse leggi anche con un moto che potrebbe essere invertito, ma ciò nonostante il sistema nel complesso evolva nell'unico verso possibile, che è quello più probabile e che conduce all'equilibrio dinamico. L'evoluzione rallenta in prossimità dell'equilibrio, caratterizzato dal bilancio dettagliato di ciascuno stadio separato del processo (principio di reversibilità microscopica, che per primo Boltzmann applicò alle collisioni elastiche nei gas). Questo stato è caratterizzato da fluttuazioni tanto più deboli quanto maggiore è il numero di particelle. La «ricorrenza» di Poincaré è concettualmente equivalente ad una grande e durevole fluttuazione che, all'equilibrio termico, conduca il sistema ad un qualunque stato pochissimo probabile. Nella scala macro, anche con sole 100 particelle, ci accorgiamo della «inversione del tempo» solo quando ci riavviciniamo alla più rapida evoluzione che, in modo «innaturale», riporta il sistema verso una condizione altamente improbabile. Alla fine è la statistica di Boltzmann a governare il comportamento macro a dispetto della simmetria del comportamento microscopico di ogni singola particella.

Considerato che i sistemi materiali sono caotici e complessi, dato che l'osservazione di questi sistemi può avvenire a più livelli, e constatato, come dato di fatto, che il livello macroscopico ha fenomenologie e stati *riconoscibili* e *ricorrenti*, ossia per noi «naturali», anche accettando l'idea che il tempo sia dotato di due frecce identiche, la statistica riportata alla scala macroscopica infallibilmente privilegia la freccia che conduce alla maggior probabilità, ossia maggiore entropia S e minore

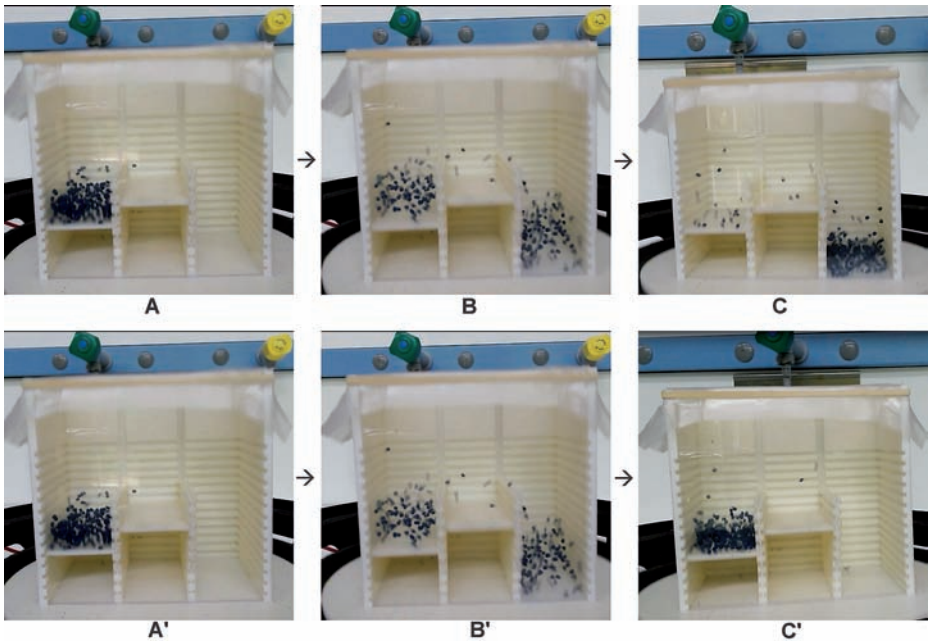

Fig. 1. Nella simulazione analogica, i granelli di pasta colorata con blu di metilene «saltellano» dallo stato A di non equilibrio fino a raggiungere una condizione stabile che non evolve più dal punto di vista macroscopico (fotogramma C). Nella serie A' → B' → C' è stata invertita la direzione del tempo al punto B', simulando una grande fluttuazione, o una condizione di ricorrenza di Poincaré in cui si ristabilisce un macro-stato di non-equilibrio simile ad A.

funzione *H* di Boltzmann (1872). Potremmo salvare il primato delle leggi simmetriche, ed eliminare il paradosso di Zermelo, soltanto affermando che il livello di osservazione macro e i fenomeni in esso osservati siano solo illusori, che l'unica "realtà" esistente sia quella di piccoli sistemi atomico-molecolari dove le evoluzioni sono simmetriche e la statistica non emerge. Ma in tal caso, negando lo status di realtà oggettiva agli insiemi statistici e alle leggi che regolano il loro comportamento, assumeremmo che, «sommando» questi piccoli sistemi, non si possa far altro che avere sistemi analoghi, solo più grandi; ossia negare che *noi* esistiamo, o negare che l'evoluzione esiste, a tutti i livelli in cui essa si manifesta nell'universo, vivente e non. Come si crea la «probabilità»? Forse per capire il «tempo» si deve dare una risposta a questa domanda…

Degli studenti adolescenti potrebbero mai addentrarsi in questa problematica filosofica? Apparentemente no, ma osservando come saltano le «particelle», nell'esperimento con le pastine colorate [2]… chissà che non possano nascere domande equivalenti a quelle qui accennate.

Didattica delle trasformazioni

Come già visto poco sopra, Boltzmann pubblicò i risultati sul «teorema H» successivamente alla legge di Azione di Massa. Le visioni di Krönig e Clausius sulla teoria cinetica erano invece ben diffuse all'epoca delle scoperte di Guldberg & Waage. Per esempio la monografia di Rudolf Clausius «Sul tipo di moto che chiamiamo calore» [3] risale al 1857. Nonostante ciò la comprensione delle reazioni «incomplete», all'epoca di Guldberg e Waage, era avviata lungo un percorso di ricerca di leggi fenomenologiche proprie della chimica, ed atte a definire l'affinità chimica su basi empiriche.

Analogamente, nell'insegnamento della chimica, è opportuno costruire prima un sistema di rappresentazioni delle reazioni chimiche basato sull'evidenza empirica. Partiamo dunque dal livello macroscopico e facciamoci assistere dalla percezione-osservazione diretta dei fenomeni e dalla logica.

Prima di classificare le trasformazioni, è opportuno porsi il problema di distinguerle dai «fenomeni», giacché il termine «fenomeni» fisici/chimici è considerato sinonimo di «trasformazioni» fisiche/chimiche. Ritengo che invece i fenomeni siano una categoria più generale, che include semplici cambiamenti privi di discontinuità, come la dilatazione termica, che fatico a considerare una trasformazione in senso proprio. Quando invece c'è una discontinuità di mezzo, si fa più idoneo il parlare di «trasformazione» della materia.

Ma risulta difficile e a volte impossibile apprezzare la reversibilità/irreversibilità. Si scioglie il sale in acqua, sparisce una fase: c'è una discontinuità. Più della metà dei ragazzi del primo anno della secondaria afferma che si tratta di un cambiamento irreversibile; «quindi», la trasformazione è *chimica*. Infatti, dai libri di testo, si evince che i fenomeni fisici sono reversibili, e quelli chimici irreversibili. Per esempio, dal libro di testo [4]: «Le trasformazioni fisiche provocano un cambiamento fisico reversibile della materia e non producono nuove sostanze».

Oppure: «…non alterano la composizione chimica di una sostanza». Infatti, quelle chimiche: «…comportano una variazione della composizione chimica delle sostanze originarie (reagenti) con formazione di nuove sostanze (prodotti)».

Associare il concetto di sostanza alla composizione sarebbe formalmente corretto, se non fosse che dal punto di vista dell'evidenza percettiva raramente abbiamo manifestazioni dirette dei cambiamenti di composizione, e non sempre i cambiamenti si possono associare alla comparsa di sostanze nuove (si pensi alla semplice sublimazione dello iodio). Insomma, certe affermazioni sono tutt'altro che auto-evidenti e facilmente comprensibili in modo significativo. Inoltre il concetto di composizione viene presentato quando il lettore-studente non ha ancora alcuna idea di cosa possa significare la *composizione di una singola sostanza*, perché a mala pena comprende quella di un miscuglio.

Ma ciò che maggiormente lascia perplessi, è il fatto che il significato di termini come «reversibile» o «irreversibile» viene dato per scontato, come se i corrispondenti

termini del linguaggio comune fossero semplicemente trasferibili al contesto scientifico.

Siamo di fronte ad un grande luogo comune che occorre rielaborare in due momenti: *a)* la distinzione reversibile/irreversibile deve essere sganciata dalla distinzione tra trasformazione fisica e chimica e, *b)* quest'ultima distinzione deve essere vista nella prospettiva della chimica, per acquisire una qualche utilità.

L'isteresi magnetica, per esempio, dimostra l'esistenza di trasformazioni che *sono considerate fisiche*, e che sono in un certo senso irreversibili. La *sostanza* ferromagnetica magnetizzata ha almeno qualche proprietà osservabile che la distingue da quella originaria.

D'altra parte, nel caso considerassimo la radicalità, o «interiorità» a livello molecolare di una trasformazione, come criterio per valutare la difficoltà, se non altro, a ripristinare la condizione originaria, dunque l'irreversibilità «pratica», allora la solubilizzazione del sale in acqua sarebbe un processo altrettanto irreversibile dell'isteresi magnetica. Non c'è forse, in tale solubilizzazione, un cambiamento della composizione dell'acqua? Le «sostanze» sono quelle che si presume non siano cambiate; ma, dal punto di vista microscopico, non si sono forse formate nuove *specie* in soluzione, ioni idratati, coppie e clusters di ioni idratati, prima inesistenti?

A volte, infine, si invoca la «temporaneità» del cambiamento come criterio di reversibilità-fisicità della trasformazione. E ancora una volta, purtroppo, il criterio «fa acqua», poiché smettendo di mescolare, a T e P invariate, il sale solido non ricompare!

La decomposizione termica del cloruro di ammonio, che discuterò più avanti, è indotta dal riscaldamento ed è perfettamente *invertita* con il ripristino della temperatura ambiente. Non ci sono dubbi che sia una trasformazione chimica, in cui da una sostanza neutra e solida se ne ottengono una acida ed una basica ambedue gassose.

La connessione forte tra evidenze percepibili, osservabili, misurabili macroscopicamente, e i sottostanti cambiamenti microscopici, impedisce di fatto una netta distinzione tra trasformazione fisica e chimica.

Questa distinzione riguarda in realtà solo la prospettiva della chimica, e per fortuna non è ontologicamente rilevante. Le trasformazioni cosiddette fisiche, o considerate «fisiche» dai chimici, coinvolgendo il concetto di sostanza, andrebbero eventualmente chiamate con un meno impegnativo «trasformazioni non chimiche».

Tale prospettiva risulta vantaggiosa per l'insegnante di chimica perché, accomunando processi di conversione incompleti fisici e chimici, fertilizza quelle analogie che favorirono storicamente la comprensione dell'essenza meccanicistica del concetto di equilibrio dinamico, così come permette una via accessibile, alla comprensione qualitativa, ma profonda, dell'equilibrio «chimico-fisico» da parte degli studenti.

Conversioni chimiche invertibili, incomplete, e loro importanza didattica

Guldberg e Waage affermano [5] che la loro opera principale del 1864 fu ispirata da una serie di studi, effettuati nell'estate 1862 da Berthelot e St. Giles, di quello che oggi chiameremmo l'equilibrio di esterificazione [6].

Nell'autunno dello stesso anno, G&W avviarono infatti uno studio-screening su 300 processi chimici, che presentavano caratteristiche simili di incompletezza e invertibilità, alla fine del quale, due anni dopo, addivenirono alla legge di azione di massa.

Essi distinguono innanzitutto tra composti perfetti e imperfetti (includendo tra i secondi leghe, composti formati dall'interazione soluto-solvente, ed altri per i quali si era già in grado di valutare le interazioni come *deboli* rispetto a quelle messe in gioco nella decomposizione dei composti «perfetti»). Possiamo dire, a posteriori, che essi erano alla ricerca di *discontinuità nette dei reagenti rispetto ai prodotti delle trasformazioni,* e tipiche delle forze specificamente chimiche che intendevano comprendere.

Inoltre essi distinguono processi *semplici* (elementari), la decomposizione e la composizione, *con i corrispettivi livelli molecolari di scissione e ricombinazione,* e quelli *complessi*, di sostituzione, anche progressiva, ottenibili sia a livello molecolare che macroscopico, tramite combinazione di più processi elementari.

Per entrambi i tipi di processi G&W immaginano in termini generali e astratti (né microscopici né macroscopici) delle forze generalizzate, capaci di provocare sia la sintesi, sia la scissione, prendendo come analogia la fenomenologia dell'*azione e reazione* della forza fisica, e interpretando così le reazioni incomplete come risultanti da un simile bilancio di forze opposte.

Essi riportano diversi esempi, notissimi ai chimici di allora come a quelli di oggi, in cui le condizioni (es. diluizione, concentrazione, a caldo e a freddo), se opportunamente modificate, potevano dar luogo sia a reazioni «dirette», chiamate *azione*, sia a reazioni opposte alle prime, che essi chiamano *reazione*. Sia la reazione diretta che quella inversa possono verificarsi spontaneamente e in modo completo se condotte a condizioni estreme. Ma, e qui viene il nocciolo comune ai trecento esperimenti, in condizioni opportune si potevano verificare *simultaneamente* l'azione e la reazione. In questa parte introduttiva dell'articolo G&W *non* precisano che il termine *simultaneo* si riferisce esattamente al bilancio microscopico dettagliato delle reazioni all'equilibrio, ma piuttosto alla possibilità che, a seconda che si fossero introdotti nel sistema i reagenti oppure i prodotti, si possa far avvenire *nelle stesse condizioni* la reazione diretta o quella inversa, spontaneamente.

Analogamente ho introdotto nella mia didattica, da due anni, nella classe terza della specializzazione di chimica dell'ITTS, il concetto di equilibrio a partire dallo studio di simili reazioni invertibili. In particolar modo si prestano, didatticamente, le seguenti reazioni perché possono procedere a completezza sia in un verso che nell'altro, a seconda delle *condizioni*:

1. La decomposizione termica del cloruro d'ammonio, a volte impropriamente considerata una sublimazione (e la corrispondente ricomposizione dai vapori di HCl e NH_3). Questa reazione, studiata da Pebal, è tra quelle citate nel famoso articolo di G&W. Tutti gli insegnanti conoscono la reazione inversa, tra HCl ed NH_3 gassosi che si incontrano e neutralizzano in un tubo formando l'anello di fumo bianco, ma la vera soddisfazione e sorpresa è stata nel poter dimostrare con una semplice cartina universale del pH, che riscaldando il cloruro d'ammonio si potevano osservare i due gas HCl e NH_3, parzialmente separati a causa della loro diversa velocità di diffusione.

2. La decomposizione termica del bicarbonato di ammonio, che avviene, seppur lentamente, anche a temperatura ambiente (l'ammoniaca è perfettamente rivelata dal reattivo di Nessler). La reazione è invertibile per semplice invio e condensazione dei vapori di H_2O, CO_2 e NH_3 (ottenuti dalla decomposizione termica del NH_4HCO_3) in un tubo refrigerante.

3. La calcinazione del bicarbonato di sodio, che produce il carbonato di sodio che colora in blu la timolftaleina, facilmente invertibile per semplice gorgogliamento dell'anidride carbonica nella soluzione acquosa del residuo solido di Na_2CO_3.

4. Analoga alla precedente, la decomposizione termica dei bicarbonati di calcio e magnesio dell'acqua potabile (separazione della durezza temporanea) e la ridissoluzione del precipitato di $CaCO_3$ e $MgCO_3$ tramite insufflaggio di CO_2 a temperatura ambiente. Reazioni molto interessanti per i risvolti ambientali e relativi ai fenomeni carsici.

5. Reazione di decomposizione della soluzione di solfato di ammonio all'ebollizione; la reazione inversa può essere drammatizzata con la nota fontana dell'ammoniaca, riassorbita nella soluzione acida del solfato acido di ammonio residuo della reazione diretta.

La funzione didattica di tali reazioni è di permettere facilmente di immaginare condizioni intermedie, di temperatura, concentrazione ecc., tali da raggiungere una situazione di «contrasto» tra due tendenze spontanee ed eventualmente una condizione di incompletezza statica in un sistema chimico chiuso.

Ci sono poi molte reazioni ben note che si prestano in modo particolare allo scopo di raggiungere *direttamente*[1] questa condizione di *incompletezza* e *simultaneità* di due trasformazioni, diretta e inversa, tra cui la precipitazione dell'acetato di argento, del cromato di stronzio, la reazione del cromato o indicatori acido-base diversi, con acidi; la reazione di complessazione del cobalto con ioni cloruro, molto sensibile anche alla temperatura, la dissociazione del tetraossido di diazoto, l'equilibrio redox in una cella $Ag/Ag^+(aq)//Hg_2^{2+}(aq)/Hg$, la cui polarità è facilmente invertibile al variare delle concentrazioni di Ag^+ e Hg_2^{2+}, e infine l'immancabile reazione tra ioni ferrici e solfocianuro.

[1] Ossia non come condizione inferita quale caso limite intermedio tra due reazioni complete, ma come condizione osservata ed effettivamente raggiunta dall'interazione delle specie coinvolte a temperatura ambiente.

Il passaggio dalle reazioni complete e invertibili, del primo tipo, alle reazioni che raggiungono facilmente, intorno a temperatura ambiente, una condizione di equilibrio dinamico, deve dunque essere preceduto da una domanda: «*che cosa succede se scegliamo delle condizioni intermedie tra quelle che determinano una reazione e quelle che determinano la sua opposta?*».

La risposta a questa domanda è mediata dalla riflessione su ciò che si verifica, sia a livello macroscopico che microscopico, in semplici sistemi fisici, quali quelli del ghiaccio fondente, di un liquido volatile in una beuta chiusa, o del butano liquefatto all'interno di una siringa chiusa e pressata su una bilancia pesa-persone.

È abbastanza agevole rappresentare la situazione di equilibrio di evaporazione o le sue alterazioni in termini di frequenza o probabilità di passaggio delle molecole attraverso l'interfase liquido-vapore, e il bilancio tra la pressione del vapore (interna) e quella esterna, che spiegano non solo la condizione di equilibrio, ma anche la sua stabilità, e l'esistenza di una pressione del vapore dipendente solo dalla temperatura.

Questo approccio qualitativo all'equilibrio chimico prevede dunque la costruzione nello studente della stessa idea della condizione di bilancio tra processi opposti, che G&W posero a premessa e guida di tutta loro ricerca. Il percorso si è dimostrato più efficace di quello che parte direttamente dalla legge di azione di massa e dalla sua applicazione in termini quantitativi, e meno dispendioso di quello che «ricava» la condizione di equilibrio da considerazioni cinetiche più o meno rigorose, che esigono un trattamento minimamente formale della teoria degli urti. L'aspetto microscopico dello stato di equilibrio e del suo raggiungimento può essere consolidato con il *simulatore* di reazioni chimiche [7] (già visto in azione in [2]) e con esperimenti di cinetica che permettano di sperimentare reazioni lente. Ciò aprirà la strada agli altri concetti importanti, quali i meccanismi di reazione, l'energia di attivazione, l'azione dei catalizzatori, nonché di comprendere appieno la legge di azione di massa e il principio di Le Châtelier.

È difficile stabilire quanto il termine «simultaneamente» utilizzato da G&W fosse realmente riferito ad una rappresentazione dinamica dell'equililibrio al livello microscopico. Fatto sta che il bilancio tra azione e reazione di cui, di lì in poi, si parla in tutto il loro articolo è considerato tra *forze* chimiche generalizzate, definite per via fenomenologica, e mai dovuto ad un bilancio «numerico» delle frequenze dei singoli atti molecolari di conversione. L'applicazione dei concetti cinetici della teoria cinetico molecolare alle conversioni tra specie chimiche era, quantitativamente parlando, fuori portata perfino per lo stesso Clausius. La distribuzione di Maxwell nel 1860 aveva ancora un carattere speculativo, mentre quella di Boltzmann sarebbe arrivata solo nel 1872. Il concetto di energia di attivazione di Arrhenius sarà formulato soltanto nel 1889. L'interpretazione della legge di azione di massa in termini di teoria cinetica e di collisioni sarà scritta dodici anni dopo il primo lavoro ad opera degli stessi Guldberg e Waage [8, 1879]. Si potrebbe assumere che, in base alle premesse di G&W sulle scissioni e ricomposizioni molecolari, tale rappresentazione fosse posseduta in una qualche forma qualitativa dai due, seppur implicitamente, al

di là della necessità di aderire al canone di rigorosità tipico della fisica per dare maggior peso alla loro teoria.

Reazioni come quella di formazione del complesso rosso $FeSCN^{2+}$, che raggiungono in modo quasi istantaneo la condizione d'equilibrio, fanno certamente riflettere sulla «stranezza» della apparente staticità raggiunta: il sale ferrico e il solfocianuro si combinano in modo ultrarapido, fino alla situazione di incompletezza. E poi più nulla, nonostante la presenza di elevate concentrazioni attive? È come fermare un treno in corsa in 10 metri. Occorre amettere che la continuità delle reazioni diretta e inversa, in quanto somma di una miriade di processi microscopici, riempono, e riempivano meglio di qualunque altra congettura, il vuoto lasciato da questa domanda che la diretta osservazione, e l'insegnante, suscitano.

Resta comunque il fatto che almeno un altro scienziato, dopo aver letto lo stesso articolo di Berthelot e St. Gilles [6] e forse anche quello di G&W del 1872 ebbe il bisogno di «riscoprire» ed esplicitare la rappresentazione cinetica, mettendola direttamente a confronto con altre rappresentazioni alternative, completamente differenti, e considerate addirittura più intuitive di quella che probabilmente G&W si erano già costruiti.

Pfaundler: il micro non ricalca il macro

Lo scienziato in questione è Leopold Pfaundler. Anche per Pfaundler la dissociazione è il tipo di reazione più semplice ed ovvia per sperimentare fenomeni «invertibili» ed arrivare alla comprensione degli stati di equilibrio e di quello che già chiama «cosiddetto effetto di azione di massa»[2]. Nel suo articolo del 1867 [9] Pfaundler mette a confronto due possibili teorie della dissociazione di un generico composto AB.

Nella prima tutte le molecole AB sperimentano lo stesso cambiamento, ossia l'allentamento graduale dei loro legami e l'incremento della distanza di legame, passando attraverso un continuum di stati intermedi tra lo stato originale e quello di decomposizione completa.

Nella seconda il cambiamento coinvolge le molecole in maniera diseguale, con la coesistenza di molecole completamente decomposte e completamente indecomposte, con una netta discontinuità a distinguere le une dalle altre.

Perché la prima idea era vista come più probabile, più ragionevole?

Scrive Pfaundler [8]: se tutte le molecole sono evidentemente identiche, e se tutte si trovano alla stessa temperatura, allora non si capisce perché non dovrebbero subire tutte lo stesso cambiamento graduale, cioè quello che osserviamo alla scala macro (es. aumento graduale del volume).

[2] Lasciando intendere che forse aveva in realtà letto l'articolo di Guldberg e Waage del 1864, o che almeno ne avesse sentito parlare.

Ecco da dove derivano la «teoria della gradualità» e le connesse misconcezioni degli studenti! L'idea implicita, resa esplicita da Pfaundler, è che il mondo invisibile semplicemente riproduca in piccolo ciò che è visibile. È pedagogicamente rilevante che per criticare e modificare una concezione occorra prima renderla esplicita.

Ho avuto studenti molto capaci che faticavano a capire che nel meccanismo di reazione in organica i cambiamenti seguiti dalle moltitudini di repliche della stessa specie non potevano essere sincronizzati, mentre la maggior parte dei compagni anche meno studiosi erano entrati mentalmente nella scena del caos molecolare e mi aiutavano a risolvere queste ed altre misconcezioni[3] dei propri compagni; quale per esempio l'idea che la velocità della reazione avesse a che fare con la velocità di collisione anziché con la frequenza di conversione. Per quanto ho potuto vedere finora la facilità con cui si può capire prontamente la natura del mondo microscopico, a questa età, è inversamente proporzionale alla padronanza nell'utilizzo dei formalismi (scrivere equazioni e bilanciamenti).

In un certo senso la situazione dei chimico-fisici al tempo di Pfaundler non doveva essere molto dissimile a quelli dei nostri studenti, che non interiorizzano la teoria cinetico molecolare in termini di rappresentazioni, per cui non possiedono dei concetti scientifici a mediare il rapporto tra ciò che appare al livello macroscopico e ciò che lo provoca, a livello microscopico. Semplicemente, per essi, il mondo micro segue le stesse leggi e regolarità che interessano il fenomeno macro.

La limitata evaporazione di un liquido volatile al di sotto della sua temperatura di ebollizione posto in un recipiente chiuso, veniva spiegata tramite il contrasto esercitato dalla pressione (parziale) del vapore dello stesso liquido, posta ad ostacolo dell'ulteriore evaporazione. Pfaundler fa propria la critica già data da Clausius, secondo cui non è molto corretto «controbilanciare» un fenomeno microscopico, discontinuo, quale il distacco delle singole molecole dal liquido, con una grandezza macroscopica media quale la pressione parziale del vapore della stessa sostanza (si potrebbe aggiungere che, in effetti, la forza fisica risultante potrebbe comprensibilmente agire solo come pressione totale, cioè comprensiva dell'aria, priva di ogni ten-

[3] Una misconcezione frequentemente rilevata, e che ho definito «teoria della metamorfosi» si basa invece sull'identificazione del processo a livello atomico molecolare con la rappresentazione simbolica della reazione: in sostanza l'impatto delle specie reagenti deve avvenire in base ai coefficienti stechiometrici dell'equazione bilanciata, come condizione per formare, come in una specie di implosione, un aggregato ad alta energia comprendente tutti gli atomi, l'unico avente la possibilità di trasformarsi, dopo un processo di «metamorfosi» interna, in una esplosione nelle diverse specie prodotte. Questa affascinante teoria della «supernova» può allegramente sopravvivere alle trattazioni basate sulla legge di azione di massa e sulla leggi cinetiche, senza una vera e propria analisi di ciò che è realmente plausibile nelle dinamiche molecolari, senza le complicazioni degli aspetti quantitativi e termodinamici. Per contrastare il «pensiero magico» di alcuni adolescenti, mi sono trovato infatti a dover dire che: «La realtà è più semplice: le molecole si muovono a casaccio, si urtano anche violentemente, senza chiedersi scusa; non sono entità coscienti, non sanno bilanciare le equazioni di reazione e non sanno nulla di chimica».

denza a condensare, ma che ciò è in contrasto con l'esperienza, poiché la pressione parziale del vapore provenente dal liquido – o tensione di vapore – non è influenzata dalla presenza dell'aria o di altri gas). La differenza del comportamento individuale delle singole molecole, scrive Pfaundler, rimane inspiegata. Quindi riporta la spiegazione data da Clausius: «L'equilibrio che si instaura quando la pressione ha raggiunto la punta massima è dovuto al fatto che un ugual numero di molecole stanno in un dato momento lasciando la superficie del liquido per andare nello spazio sovrastante, mentre uno stesso numero sta simultaneamente ritornando dal vapore alla superficie liquida», per poi passare ad analizzare un processo chimico, in qualche modo analogo: la pressione di CO_2 gassosa che si instaura in un recipiente chiuso in cui la pietra calcare, $CaCO_3$ è riscaldata a temperatura sufficientemente alta. Pfaundler considera i moti lineari delle singole molecole di CO_2 piuttosto che la pressione complessiva, e la probabilità che queste si ricombinino con l'ossido di calcio come dipendente dalla concentrazione, o pressione parziale, in contrasto con una frequenza di distacco per conversione chimica del $CaCO_3$, costante a temperatura costante. Descrive quindi come il sistema risponde al cambiamento di temperatura ed all'apertura del recipiente, con possibilità di liberazione della CO_2.

Quindi Pfaundler passa ad applicare lo stesso modello dell'evaporazione, alla reazione generica di decomposizione in fase gassosa, con una spiegazione-descrizione che può essere considerata prototipica di tutte le reazioni chimiche. Prima che inizi la decomposizione tutte le molecole AB sono intatte, ma si muovono a velocità diverse collidendo tra di loro e con le pareti del recipiente, ma anche le parti A e B si muovono l'una rispetto all'altra all'interno di ogni molecola. Ciò fa sì – dice Pfaundler introducendo di fatto il concetto di distribuzione delle velocità – che sia impossibile che in ogni istante tutte le molecole e le loro parti abbiano la stessa velocità. Così, afferma: «aumentando la temperatura, aumenterà "la *vis viva*" complessiva di questi moti ma, per le molecole individuali, essa sarà in alcune più grande, per altre più piccola». Quindi anche i moti interni potranno raggiungere una data velocità sufficiente alla dissociazione soltanto per alcune molecole: «È impossibile che questa separazione [tra le componenti A e B] accada per tutte le molecole nello stesso tempo. Piuttosto essa si verificherà prima per quelle molecole i cui moti interni risultano essere maggiori delle restanti».

Analogamente, «non tutte le collisioni tra i frammenti daranno luogo alla ricombinazione, ma solo quelli in cui gli stati di moto saranno tali che, quando il composto dissociato si sarà riformato, i risultanti moti combinati delle sue componenti non siano più intensi di quelli richiesti per la separazione originaria. Da ciò segue necessariamente che, ad una data temperatura costante, i frammenti molecolari liberi continueranno ad aumentare finché il numero di molecole che si riuniranno nell'unità di tempo diventerà altrettanto grande quanto il numero di molecole prodotte nell'unità di tempo dalla scissione. Da questo punto in avanti, ammesso che la temperatura resterà costante, dominerà una condizione di *equilibrio* tra decomposizione e ricombinazione».

Nel paragrafo II dello stesso articolo [9] Pfaundler spiega il «cosiddetto» principio di azione di massa applicato a reazioni «reciproche». Pfaundeler non nomina mai Guldberg e Waage, evidentemente per la loro scarsa fama, e forse con un pizzico di presunzione, ma fa riferimento alle stesse ricerche sull'esterificazione di Berthelot e Péan de Saint-Gilles da cui G&W avevano preso spunto.

Partendo dall'osservazione secondo cui «spesso la temperatura a cui la sostanza C decompone spontaneamente la sostanza AB coincide con la temperatura alla quale il composto BC inizia ad essere spontaneamente decomposto da A», Pfaundler fornisce una spiegazione del bilancio tra le azioni di massa, che appare come un segno di uguaglianza in: AB + CD = AD + BC[4]. In realtà Pfaundler non fa altro che utilizzare le stesse rappresentazioni sopra descritte per la semplice dissociazione ad una reazione AB + C = A + BC, che immagina come suddivisa in stadi e percorsi paralleli, coinvolgenti tutte le specie possibili, quali AB, AC, BC, A, B, C, ABC. Stadi che noi potremmo oggi rappresentare così (scegliendo uno dei più tortuosi tra i meccanismi che Pfaundler considera ugualmente possibili):

1) AB + C = A + B + C;
2) A + B + C = AC + B;
3) AC + B = ACB
4) ACB = A + BC

Questa catena di equilibri, chiarisce Pfaundler con un lungo ragionamento, può essere spostata verso il prodotto BC sottraendo (per esempio per maggior velocità di diffusione) il gas A dal recipiente.

Egli ricava così, con ragionamenti puramente qualitativi, il criterio di stabilità che sarà più tardi ricordato come principio di Le Châtelier. Comprendiamo perché la pagina di Wikipedia consideri Pfaundler come l'autore dell'interpretazione cinetico-molecolare dell'equilibrio delle reazioni in fase gassosa, e perché egli sia stato celebrato con un tributo del Journal of Chemical Education [10].

In cosa consiste, dunque, l'irreversibilità?

L'argomento, non banale, come risulta dai libri di testo, può essere adeguatamente trattato in termini qualitativi, solo alla fine di questa pur limitata rivisitazione del periodo di «gestazione» delle idee fenomenologiche e cinetico-molecolari del periodo 1862-1867.

Da quanto visto fin qui, concatenando processi di conversione semplici, o elementari, all'interno di sistemi chiusi, sarà possibile ottenere una trasformazione in

[4] Vedi nota ([2]) sui rischi che si corrono accomunando il senso stechiometrico e quello del bilancio tra astratte «forze generalizzate» o «azioni delle masse» o «bilancio delle affinità» o delle «voglie di reagire» di questo segno di uguaglianza, senza un'analisi meccanicistica e realistica dei processi microscopici correlati, quale quella condotta da Pfaundler.

cui una qualsiasi perturbazione delle condizioni dell'equilibrio, che porti all'accumulo spontaneo di un certo prodotto, sia *non più invertibile*?

Quanto deve essere *complessa* questa concatenazione di trasformazioni elementari per non essere più invertibile? Di che tipo deve essere essa, per far sì che invertendo tutte le perturbazioni del sistema (es. reintroducendo i prodotti sottratti, riportando la temperatura, il volume e la pressione ai valori originari, ecc.) e anche scegliendo condizioni nuove, inedite, non si riesca in nessun caso a ripristinare la condizione di *non* equilibrio originaria e neppure la condizione di quasi equilibrio ad essa più prossima?

Consideriamo, ad esempio: un foglio di carta posto in una camera con ossigeno compresso e in eccesso a 400 °C. Questo sistema sarà facilmente auto-innescato e raggiungerà rapidamente una condizione di equilibrio locale e di breve durata tra i prodotti gassosi ad alta temperatura, situati in prossimità delle fibre di cellulosa che si stanno distruggendo. Questi prodotti subiranno trasformazioni caotiche successive, in cui non si raggiungerà mai un vero equilibrio, con parecchi intermedi instabili, che si consumeranno fino a dar luogo agli stessi prodotti stabili, CO_2 e H_2O, che si sarebbero ottenuti anche a partire da sostanze molto diverse dalla cellulosa.

Possiamo concludere che la combusione è realmente irreversibile, perché sarebbe impossibile ripercorrere all'indietro tappe multiple, parallele, che solo in minima parte si sono sviluppate in condizioni di parziale reversibilità microcopica.

Analogamente ho avuto la fortuna di imbattermi nello studio stechiometrico della reazione di precipitazione tra bicarbonato di potassio e cloruro di zinco, scelta da un gruppo di studenti come esempio di reazione di doppio scambio da realizzare. Si formava un precipitato bianco, con enorme produzione di effervescenza. Dopo purificazione ed essiccamento del precipitato a 60 °C fino a peso costante, la decomposizione termica rivelava la formazione dei prodotti stabili CO_2, H_2O e ZnO. Il rapporto in peso tra ZnO e il carbonato basico, pari a 0,723, era compatibile con le composizioni $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot 1{,}5H_2O$ (r = 0,722), $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot 1H_2O$ (r = 0,737), con $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ (r = 0,741). Queste composizioni dei carbonati basici di zinco erano compatibili con quanto trovato in letteratura, ma assolutamente non con quelle di $ZnCO_3$ (r = 0,649) o $Zn(HCO_3)_2$ (r = 0,434). Mentre la reazione di decomposizione spontanea del carbonato di calcio a 1500 °C è una trasformazione spontanea, ma invertibile, quindi non del tutto irreversibile, la decomposizione del nostro carbonato basico di zinco era chiaramente irreversibile, in un senso molto simile a quello della combustione della carta. Infatti esistendo molte diverse composizioni alternative, sarebbe impensabile riprodurre un percorso inverso in cui dai prodotti stabili ZnO, H_2O e CO_2 fosse possibile riottenere proprio lo stesso carbonato basico da cui si era partiti, e non una mescolanza di prodotti.

Anche la condensazione dei vapori di ammoniaca, anidride carbonica e acqua può condurre a miscugli di composizione variabile di bicarbonato di ammonio e di carbonato di ammonio. Gli studenti sono stati in grado di predire un comportamento delle trasformazioni inverse, dai prodotti stabili, più caotico di quelle di andata, adottando simili esperimenti mentali.

Immaginiamo ora che, nell'esperimento di Pfaundler, una certa quantità di molecole A e B sia posta improvvisamente ad una temperatura molto bassa alla quale l'energia cinetica media sia nettamente inferiore a quella necessaria per spezzare il legame A-B. Si avrebbe una conversione irreversibile nel prodotto AB, senza alcun equilibrio e bilancio dettagliato, pur rimanendo in un recipiente chiuso: $A + B \rightarrow AB$. Ma semplicemente ri-aumentando la temperatura potremmo ottenere processi di conversione in situazioni di quasi equilibrio fino all'equilibrio vero e proprio, e anche ottenere la dissociazione completa andando a temperature più elevate. quindi avremmo processi di evoluzione spontanei $A + B \rightarrow AB$, $AB \rightarrow A + B$ e intervalli di temperatura intermedi con condizioni statiche, ossia con stati di equilibrio $A + B \leftrightarrows AB$.

La causa della irreversibilità chimica consista non tanto nell'irreversibilità dei singoli processi elementari, che sono sempre ripercorribili a ritroso in presenza di sufficiente energia. È la varietà dei percorsi alternativi possibili, la disponibilità di intermedi instabili ad energia comparabile, che fa sì che il percorso più probabile in andata (il «meccanismo» della reazione diretta) non corrisponda col percorso più probabile della trasformazione dai prodotti. Si verifica così una sorta di isteresi per cui, qualunque sarà il set di condizioni che si porranno al sistema chiuso dove si sono accumulati prodotti, non si riuscirà a ottenere la conversione ai reagenti iniziali.

Dunque tutti i processi chimici, o più in generale le trasformazioni che comportano una qualunque discontinuità (comparsa o scomparsa di fasi, di sostanze) sono sempre, per il semplice fatto che le osserviamo in azione, *irreversibili*, ossia spontanee dal punto di vista termodinamico. Ma ciò non basta a rendere «non invertibili», o «realmente irreversibili», queste trasformazioni in sistemi chiusi. Se la successione dei vari stadi elementari di conversione è univoca, in tutti i casi sarà possibile, modificando le condizioni del sistema, ripercorrere la trasformazione a ritroso in una maniera che, nelle nuove condizioni, si verificherà anch'essa in modo spontaneo, almeno fino all'equilibrio. In presenza di reagenti e intermedi molteplici, e diversi meccanismi competitivi, il percorso inverso dai prodotti verso i reagenti avrà invece scarse probabilità di verificarsi, specialmente se, rimettendo in gioco prodotti molto stabili e ad alta entropia, si pretendesse di ricostituire strutture complesse (come la cellulosa). Questo tipo di irreversibilità cinetica si potrebbe verificare anche per reazioni la cui reazione inversa presentasse $\Delta G < 0$, per l'impossibilità pratica di ristabilire le condizioni di quasi reversibilità microscopica esattamente sugli stessi processi che sono stati attraversati dalla reazione diretta, a causa del fatto che nel «tentativo» di reazione inversa sarebbero possibili e competitivi molti processi inversi diversi. I cambiamenti di conformazione delle proteine appartengono a questa categoria di trasformazioni.

Conclusione

Il trattamento qualitativo degli aspetti prima fenomenologici, e poi rappresentativi del livello molecolare, per quanto «ultrasemplificati», ripercorrendo le prime

tappe delle ricerche sull'affinità chimica, permette sia di ottenere un buon livello di comprensione della natura delle reazioni chimiche, propedeutico alla eventuale edificazione successiva di concetti cinetici e termodinamici, sia di rimuovere o impedire la formazione di misconcezioni relative alla dinamica delle reazioni chimiche.

CITAZIONI BIBLIOGRAFICHE

[1] http://www.treccani.it/enciclopedia/termodinamica; accesso efettuato il 18/01/2015.
[2] http://youtu.be/u7UKQGeHIJ4; accesso efettuato il 18/01/2015.
[3] Clausius, R., «Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen», Annalen der Physik, Vol. 100, pp. 353-80 (reperibile in Internet: http://goo.gl/Kpf5jm accesso efettuato il 18/01/2015).
[4] G. Valitutti, A. Tifi, A. Gentile, 2014. *Esploriamo la chimica,* Zanichelli Ed. pp. 39-40.
[5] C.M. Guldberg and P. Waage, *Studies Concerning Affinity*, J. Chem. Educ., 1986, *63* (12), p. 1044.
DOI: 10.1021/ed063p1044
[6] M. Berthelot, and L.P. St. Gilles, Ann. Chim., 65, 385, (1862).
[7] http://goo.gl/CsLT4z *Chemical Reaction Simulation* Accesso verificato il 18/01/2015.
[8] C.M. Guldberg and P. Waage, «Concerning Chemical Affinity» Erdmann's Journal für Practische Chemie, (1879), *127*, 69-114.
[9] L. Pfaundler, «*A Contribution to Chemical Statics*» Annalen der Physik und Chemie, 1867, 131, 55-85.
[10] E.W. Lund, «Activated complex - A Centenarian?» J. Chem. Educ., 1968, *45* (2), p. 127.