

## EQUILIBRI ETEROGENEI

*In questo numero viene riportata la risoluzione dei problemi proposti da Paolo Miron e apparsi su La Chimica nella Scuola, 1997, XIX, 27:*

1. In un recipiente in cui è stato fatto il vuoto si pone una quantità di cloruro di ammonio sufficiente a mantenere l'equilibrio:



ad una certa temperatura. Prevedere qualitativamente l'effetto che produrrà sull'equilibrio l'aggiunta, a temperatura e volume costanti, di ciascuna delle seguenti sostanze:  $\text{NH}_4\text{Cl (s)}$ ;  $\text{NH}_3 \text{ (g)}$ ;  $\text{Ar (g)}$ .

2. Prevedere l'effetto sullo stesso equilibrio dell'aggiunta di  $\text{NH}_3 \text{ (g)}$  a temperatura e pressione costanti.

3. Un recipiente contenente  $\text{NH}_3 \text{ (g)}$  e una quantità sufficiente di  $\text{NH}_4\text{Cl (s)}$  viene portato alla temperatura di  $310^\circ\text{C}$ . Quando viene raggiunto l'equilibrio di cui al n. 1 la pressione all'interno del recipiente è pari a  $0,588 \text{ atm}$  e l'analisi della fase gassosa mostra che questa è composta da  $1,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  di  $\text{NH}_3$  e  $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  di  $\text{HCl}$ . Se si aggiungono a questo sistema  $1,20 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  di  $\text{NH}_3 \text{ (g)}$  a temperatura e pressione costanti, quale sarà la composizione finale della fase gassosa in equilibrio con  $\text{NH}_4\text{Cl (s)}$ ?

4. Confrontare i risultati ottenuti con le previsioni ricavabili da una applicazione "ingenua" del principio di Le Chatelier.

A questo problema hanno proposto soluzioni i lettori **Francesco Di Nola**, Telesse Terme (BN), **Francesco Orlando**, Reggio Emilia ed **Eugenio Rosin**, S. Giovanni di Casarsa (PN). Il problema riguarda un equilibrio eterogeneo e l'equilibrio è forse l'argomento centrale del corso di chimica. Nel contempo l'equilibrio è un argomento intrinsecamente difficile, come è stato autorevolmente affermato [1] e come l'esperienza didattica ci conferma; è un concetto astratto che non ha analogie nelle altre discipline scientifiche e la sua comprensione ri-

chiede la padronanza di un discreto numero di concetti subordinati [2]. Le idee sbagliate degli studenti riguardo all'equilibrio chimico sono state oggetto di diversi studi [3]. È stato proposto di utilizzare, per la trattazione degli equilibri, le attività invece delle pressioni parziali o delle concentrazioni, per migliorare la comprensione di questo argomento da parte degli studenti [4], l'impiego didattico della sintesi dell'ammoniaca per comprendere in modo non superficiale la Legge dell'azione di massa e il principio di Le Chatelier (questa proposta è particolarmente adatta agli studenti di ingegneria) [5], l'impiego di domande che richiedono una comprensione concettuale e non superficiale dell'equilibrio [6]. Sono stati realizzati dei programmi software che, utilizzando una strategia CAI (Computer-Assisted Instruction), simulano sistemi all'equilibrio; attraverso conflitti cognitivi permettono allo studente di correggere eventuali idee sbagliate e facilitano l'acquisizione dei concetti [7]; sono stati sviluppati dei moduli didattici per migliorare la comprensione di questo argomento, sia negli studenti che per i futuri insegnanti [8]. La ricerca ha messo in luce che anche noi docenti abbiamo qualche difficoltà in questo argomento [9]; in uno studio si afferma che "l'analisi delle risposte ai problemi degli insegnanti rivela che gli insegnanti e gli studenti possiedono lo stesso tipo di idee sbagliate circa il principio di Le Chatelier" [10].

Il problema richiede l'applicazione del principio di Le Chatelier; la letteratura riporta una serie di critiche alla formulazione ambigua di questo principio [11]. Vale la pena di ricordare che la prima formulazione di questo principio è del 1884 [12], poi è stato riformulato nel 1888 [13] e nel 1933 è stata proposta la terza formulazione [14]. Questo principio, come è riportato nei testi di chimica generale in certi casi conduce a previsioni sbagliate [15]; per evitare questo fatto de Heer ha proposto che nei corsi elementari di chimica la sostituzione del principio di Le Chatelier con poche regole, ciascuna delle quali limitata

nell'applicazione ma più precisa e di interpretazione univoca, giustificata dalla termodinamica. Treptow reitera l'approccio di de Heer distinguendo la diversa influenza delle variabili intensive da quelle estensive [16]. Per evitare l'uso del principio di Le Chatelier è stato proposto l'uso della costante di equilibrio [17]; in questa direzione, Kemp [18] suggerisce di utilizzare la legge dell'equilibrio chimico e di dedurre lo spostamento dell'equilibrio utilizzando le regole derivate dalle leggi della termodinamica. La soluzione a questo problema non è certamente facile: ricorrere alle leggi della termodinamica forse non risolve tutti i problemi didattici connessi con l'equilibrio. La termodinamica è di per se un argomento concettuale ed astratto oltre che costituire un dominio ricco dal punto di vista semantico [19]: come molti lettori sanno, è un argomento che gli studenti e non solamente loro, trovano particolarmente difficile.

Questa premessa è servita anche per giustificare il basso numero di soluzioni proposte. Perciò onore al merito: questi lettori "coraggiosi" fanno parte del piccolo gruppo dei collaboratori della rubrica. Questo problema è interessante perché, come vedremo, mostra alcuni aspetti del comportamento degli equilibri che raramente vengono considerati nei corsi elementari di chimica. La prima domanda è utile perché permette di "riscaldare il motore".

1. A temperatura e volume costanti, l'aggiunta di  $\text{NH}_4\text{Cl (s)}$  non produce alcun effetto (purché il volume della quantità aggiunta sia trascurabile rispetto al volume totale). Lo stesso vale per l'aggiunta di  $\text{Ar (g)}$ : l'aggiunta di un gas inerte, a volume costante produce sia un aumento del numero totale di moli che della pressione totale ma le pressioni parziali dell'ammoniaca e del cloruro d'idrogeno restano invariate. La costante di equilibrio è uguale al prodotto delle pressioni parziali dei due gas, perciò ne consegue che l'equilibrio non si sposta. In letteratura è riportato il ragionamento che a volte gli studenti fan-

no: l'aggiunta di un gas inerte, a volume costante produce un aumento della pressione totale. Il principio di Le Chatelier suggerisce che il sistema reagisce in modo tale da diminuire per quanto è possibile l'aumento della pressione [20]. Forse questo ragionamento può sembrare intuitivo allo studente; peccato sia sbagliato.

L'aggiunta di  $\text{NH}_3(\text{g})$  fa aumentare la pressione parziale di questo gas; quindi l'equilibrio deve spostarsi verso sinistra per mantenere costante il prodotto delle pressioni parziali.

Il lettore Rosin arguisce che l'aggiunta di un gas inerte aumenta la pressione, ma diminuisce le frazioni molarie dell'ammoniaca e del cloruro d'idrogeno e i due effetti si compensano. Indicando con  $n_A$  le moli di ammoniaca, con  $n_B$  le moli del cloruro d'idrogeno e con  $n_C$  le moli di argon, si ha:

$$\sum n = n_A + n_B + n_C$$

(somma delle moli gassose)

$$K_p = p_{\text{APB}} = X_A X_B P^2 = \frac{n_A}{\sum n} \cdot \frac{n_B}{\sum n} \cdot [\sum n R T/V]^2 = p_{\text{APB}}$$

2. In assenza di altre sostanze gassose la pressione totale è uguale alla somma delle pressioni parziali dell'ammoniaca (A) e del cloruro d'idrogeno (B):

$$P = p_A + p_B$$

D'altra parte:

$$K_p = p_{\text{APB}}$$

Poiché all'inizio era presente solo  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ ,

$$p_A = p_B = p_{\text{eq}} \quad P = 2p_{\text{eq}} \quad K_p = p_{\text{eq}}^2$$

Se ora si aggiunge una certa quantità di A, l'aggiunta determina un aumento del volume (questo aumento è proporzionale all'aumento del numero di moli); la pressione parziale di A subirà un aumento  $\Delta p$  e, poiché la pressione totale è mantenuta costante, quella di B subirà una uguale diminuzione.

Prima dell'aggiunta:

$$P = p_A + p_B = 2p_{\text{eq}}$$

Dopo dell'aggiunta:

$$p_A = p_{\text{eq}} + \Delta p$$

$$p_B = p_{\text{eq}} - \Delta p$$

In questo modo la pressione resta costante. Si noti che queste due variazioni sono prodotte simultaneamente e, secondo il carattere qualitativo del principio di Le Chatelier, ciascuna produce un effetto opposto [21]. Si ha:

$$Q_p = p_{\text{APB}} = (p_{\text{eq}} + \Delta p)(p_{\text{eq}} - \Delta p) = p_{\text{eq}}^2 - (\Delta p)^2 < K_p$$

Poiché il "quoziente di reazione"  $Q_p$  è minore della costante di equilibrio, la reazione procederà verso destra. Ma questo non riesce a ristabilire l'equilibrio, in quanto si formano quantità uguali dei due gas e la differenza fra le loro pressioni parziali resta invariata. Quindi la reazione procederà fino alla totale scomparsa della fase solida.

3. Questa parte del problema può essere risolta applicando la legge dell'azione di massa oppure, più semplicemente, usando la regola delle fasi. Il sistema considerato consiste di due fasi e di due componenti indipendenti. Quindi:

$$V = 2 - 2 + 2 = 2$$

cioè all'equilibrio le variabili indipendenti sono 2.

Lo stato del sistema è specificato dalle due variabili fisiche pressione e temperatura e dalla composizione della fase gassosa, che può essere espressa mediante la frazione molare dell'ammoniaca. Fissati i valori della temperatura e della pressione, resta fissata la variabile chimica composizione della fase gassosa. Poiché pressione e temperatura sono fissate a priori, la varianza del sistema richiede che si decomponga una quantità  $r$  (moli di reazione che avvengono) di  $\text{NH}_4\text{Cl}$  tale da riportare la fase gassosa alla composizione iniziale. Dobbiamo quindi eguagliare le espressioni della frazione molare dell'ammoniaca prima e dopo l'aggiunta di  $1,20 \cdot 10^{-3}$  mol di ammoniaca:

$$\frac{n_A}{(n_A + n_B)} = \frac{(n_A + \Delta n_A + r)}{(n_A + \Delta n_A + n_B + 2r)}$$

da cui,

$$r = n_B \Delta n_A / (n_A - n_B)$$

Sostituendo a  $n_A$ ,  $n_B$  e  $\Delta n_A$  i valori dati e risolvendo si ottiene:  $r = 2,40 \cdot 10^{-3}$  mol. Si noti che  $r$  è positiva. Ciò significa che, anche in questo caso, l'aggiunta di ammoniaca al sistema provoca la formazione di altra ammoniaca, in apparente contraddizione col principio di Le Chatelier.

Ciò non vuol dire che questo principio ammetta delle eccezioni, ma che in certi casi esso non è applicabile perché, essendo di natura qualitativa, non è in grado di predire quale, fra due azioni opposte, sarà la prevalente. Nel nostro caso l'aggiunta di A alla fase gassosa A + B mantenuta a pressione costante provoca nello stesso tempo un aumento nella concentrazione di A e una diminuzione

di quella di B. Soltanto una trattazione quantitativa è in grado di dirci che l'effetto prevalente è quello della diluizione di B.

Si noti infine che casi analoghi possono verificarsi anche per equilibri gassosi omogenei. Per esempio, se si considera l'equilibrio fra azoto, idrogeno e ammoniaca a pressione costante, l'aggiunta di azoto provoca una parziale decomposizione dell'ammoniaca se la frazione molare iniziale dell'azoto è uguale o maggiore di 0,5 [22].

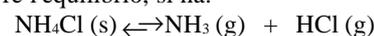
La soluzione sopra riportata è quella proposta da Rosin. Orlando applica la legge dell'azione di massa utilizzando le frazioni molarie:

$$2,40 \cdot 10^{-1} (2,62 \cdot 10^{-2} + 2r)^2 = (1,62 \cdot 10^{-2} + r)(1,00 \cdot 10^{-2} + r)$$

mentre Di Nola utilizza la legge dell'azione di massa espressa in funzione delle pressioni parziali:

$$8,298 \cdot 10^{-2} (2,62 \cdot 10^{-2} + 2r)^2 = (0,588)^2 (1,62 \cdot 10^{-2} + r)(1,00 \cdot 10^{-2} + r)$$

Francesco Orlando svolge un interessante ragionamento algebrico. Indicando con  $n_A$  le moli di ammoniaca e con  $n_B$  le moli del cloruro d'idrogeno all'equilibrio, con  $\Delta n_A$  le moli di ammoniaca aggiunte e con  $r$  le moli di reazione che avvengono per ristabilire l'equilibrio, si ha:



e	$n_A$	$n_B$
i	$n_A + \Delta n_A$	$n_B$
e	$n_A + \Delta n_A + r$	$n_B + r$

Dove  $e$  sta per equilibrio ed  $i$  sta per inizio (non equilibrio), ed  $r$  è il numero di moli di reazione che avvengono, che possiamo determinare applicando la legge dell'azione di massa. Prima dell'aggiunta dell'ammoniaca, si ha:

$$X_A = n_A / (n_A + n_B)$$

$$X_B = n_B / (n_A + n_B)$$

Dopo l'aggiunta dell'ammoniaca, si ha:

$$\sum n = n_A + n_B + \Delta n_A + 2r$$

(somma delle moli gassose)

$$X_A = (n_A + \Delta n_A + r) / \sum n$$

$$X_B = (n_B + r) / \sum n$$

$$\frac{n_A \cdot n_B}{(n_A + n_B)^2} = \frac{(n_A + \Delta n_A + r)(n_B + r)}{\sum n \cdot \sum n} = K_x^*$$

\* Si tenga presente che la  $K_x$  è funzione della pressione oltre che della temperatura, come si può facilmente verificare; quindi il suo uso non è consigliabile nei casi in cui la pressione non è mantenuta costante.

E' una equazione del secondo grado in r, la cui soluzione non è proprio banale. In forma lineare diventa:

$$(2n_{ANB} - n_A^2 - n_B^2)r^2 + (n_A^2n_B + 2n_{ANB}\Delta n_A + n_{ANB}^2 - n_A^3 - n_A^2\Delta n_A + -\Delta n_A n_B^2 - n_B^3)r + \Delta n_A n_B (n_A \Delta n_A + n_A^2 + -n_B^2) = 0$$

Provi il lettore a risolvere l'equazione. La soluzione diventa facile se l'equazione si pone nella forma:

$$(n_A - n_B)^2 r^2 + (n_A - n_B)(n_A + n_B + \Delta n_A)r + -\Delta n_{ANB}(n_A \Delta n_A + n_A^2 - n_B^2) = 0$$

Si ottiene:

$$r_1 = \Delta n_{ANB} / (n_A - n_B) \quad \text{ed}$$

$$r_2 = (n_B^2 - n_A^2 - n_A \Delta n_A) / (n_A - n_B)$$

A pressione costante, se  $n_A = n_B$ , non esistono soluzioni che soddisfano l'equazione; il denominatore va a zero per entrambe le radici. Dal punto di vista chimico, sappiamo che, come abbiamo visto, la reazione procede verso la formazione dei prodotti fino alla totale scomparsa della fase solida. Prima di procedere nella discussione delle soluzioni, possiamo osservare che  $\Delta n_A$  è maggiore di zero e che la soluzione  $r_1$  è sempre maggiore della soluzione  $r_2$  se  $n_A > n_B$ , mentre  $r_2 > r_1$  se  $n_B > n_A$ .

Se  $n_A > n_B$ , dalla soluzione  $r_1$  consegue che r è sempre positivo e l'aggiunta di ammoniaca sposta l'equilibrio verso una ulteriore produzione di ammoniaca e di cloruro di idrogeno.

Se  $n_A < n_B$ , per  $\Delta n_A = n_B - n_A$ , il discriminante è uguale a zero, perciò:

$r_1 = r_2 = -n_B$ . Si possono inoltre distinguere tre casi:

**caso 1:**  $\Delta n_A < n_B - n_A$ , le soluzioni risultano negative. Ciò significa che se le moli di cloruro di idrogeno sono maggiori delle moli di ammoniaca e se le moli di ammoniaca aggiunte sono minori della differenza tra le moli di cloruro di idrogeno e le moli di ammoniaca presenti prima dell'aggiunta, l'equilibrio si ristabilisce formando altro  $NH_4Cl$  (s).

Se il sistema all'equilibrio fosse formato da  $1,00 \cdot 10^{-2}$  mol di  $NH_3$  e  $1,50 \cdot 10^{-2}$  mol di  $HCl$  e a questo sistema si aggiungono  $1,20 \cdot 10^{-3}$  mol di  $NH_3$  (g) a temperatura e pressione costanti, dalla legge dell'azione di massa, si ha:

$$2,40 \cdot 10^{-1} (2,62 \cdot 10^{-2} + 2r)^2 = (1,00 \cdot 10^{-2} + 1,20 \cdot 10^{-3} + r)(1,50 \cdot 10^{-2} + r)$$

risolvendo si ottiene  $r_1 = -3,60 \cdot 10^{-3}$  mol rzn (reazione) che avvengono.

**caso 2:**  $n_B - n_A < \Delta n_A < (n_B^2 - n_A^2)/n_A$ , le radici risultano negative e l'equilibrio si sposta verso sinistra.

Per  $\Delta n_A = (n_B^2 - n_A^2)/n_A$ ,  $r_2 = 0$  e  $r_1 < 0$

Novembre - Dicembre 1999

**caso 3:**  $\Delta n_A > (n_B^2 - n_A^2)/n_A$ , la radice  $r_1$  è negativa mentre la radice  $r_2$  risulta positiva e l'equilibrio si sposta verso destra, ovvero verso la formazione di altra ammoniaca e cloruro di idrogeno. Abbiamo bisogno di un criterio per scegliere quale tra le due radici  $r_1$  ed  $r_2$  è la soluzione accettabile. Si consideri il problema con:

$$n_A = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol } NH_3;$$

$$n_B = 1,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol } HCl \quad \text{e}$$

$$\Delta n_A = 1,50 \cdot 10^{-2} NH_3$$

Si ottiene:  $r_1 = -4,50 \cdot 10^{-3}$  mol rzn e

$r_2 = 5,00 \cdot 10^{-3}$  mol rzn.

Si noti che l'espressione algebrica di  $r_1$  coincide con l'espressione ottenuta applicando la regola delle fasi. Tra le due soluzioni, soltanto la radice  $r_1$  realizza la condizione di mantenere costante la composizione della fase gassosa come richiesto dalla regola delle fasi. Inoltre la radice  $r_2$  presenta un comportamento anomalo in quanto, come si è visto, al crescere di  $\Delta n_A$  essa passa da valori negativi a valori positivi: sarebbe come se, nella titolazione di una base con un acido, il pH diminuisse fino ad un certo punto e poi cominciasse ad aumentare.

### Ringraziamento

Il curatore della rubrica ringrazia Luciano Mandolini del Liceo Scientifico di Senigallia (An) per utili suggerimenti di algebra.

### Bibliografia

- [1] J. H. Hildebrand, Catalyzing the Approach to Equilibrium, *J. Chem. Ed.*, 1946, **23**, 589-592.
- [2] G. Tsaparlis, M. Kousathana, M. Niaz, Molecular-Equilibrium Problems: Manipulation of Logical Structure and of M-Demand, and Their Effect on Student Performance, *Sci. Ed.*, 1998, **82**, 437-454.
- [3] A. H. Johnstone, J. J. MacDonald, G. Webb, Chemical equilibrium and its conceptual difficulties, *Educ. Chem.*, 1977, **14**, 169-171; A. E. Wheeler, H. Kass, Student Misconceptions in Chemical Equilibrium, *Sci. Ed.*, 1978, **62**, 223-232; M. W. Hackling, P. J. Garnett, Misconceptions of chemical equilibrium, *Eur. J. Sci. Educ.*, 1985, **7**, 205-214; M. Gorodetsky, E. Gussarsky, Misconceptualization of chemical equilibrium concept as revealed by different evaluation methods, *Eur. J. Sci. Educ.*, 1986, **8**, 427-441; E. Gussarsky, M. Gorodetsky, On the chemical equilibrium concept: constrained word associations and conception, *J. Res. Sci. Teach.*, 1988, **25**, 319-333; R. Maskill, A. F. C. Cachapuz, Learning about the chemistry topic of equilibrium: the use of word association tests to detect developing conceptualizations, *Int. J. Sci. Educ.*, 1989, **11**, 57-69; A. F. C. Cachapuz, R. Maskill, Using word association in formative

- classroom tests: following the learning of Le Chatelier's principle, *Int. J. Sci. Educ.*, 1989, **11**, 235-246; M. Camacho, R. Good, Problem solving and chemical equilibrium: successful versus unsuccessful performance, *J. Res. Sci. Teach.*, 1989, **26**, 251-272; E. Gussarsky, M. Gorodetsky, On the concept "chemical equilibrium": the associative framework, *J. Res. Sci. Teach.*, 1990, **27**, 197-204; W. Bergquist, H. Heikkinen, Student Ideas Regarding Chemical Equilibrium. What Written Test Answers Do Not Reveal, *J. Chem. Ed.*, 1990, **67**, 1000-1003; A. C. Banerjee, Misconceptions of students and teachers in chemical equilibrium, *Int. J. Sci. Educ.*, 1991, **13**, 487-494; J. Quilez-Pardo, J. J. Solaz-Portolés, Students' and Teachers' Misapplication of Le Chatelier's Principle: Implications for the Teaching of Chemical Equilibrium, *J. Res. Sci. Teach.*, 1995, **32**, 939-957; A. C. Banerjee, Teaching Chemical Equilibrium and Thermodynamics in Undergraduate General Chemistry Classes, *J. Chem. Ed.*, 1995, **72**, 879-881. [4] R. J. Tykodi, A Better Way of Dealing with Chemical Equilibrium, *J. Chem. Ed.*, 1986, **63**, 582-585. [5] F. G. Helfferich, Le Chatelier - Right or Wrong? Optimizing Chemical Reaction Equilibria, *J. Chem. Ed.*, 1985, **62**, 305-308. [6] K. Knox, Le Chatelier's Principle, *J. Chem. Ed.*, 1985, **62**, 863; D. B. Brown, J. A. MacKay III, Le Chatelier's Principle, Coupled Equilibrium, and Egg Shells, *J. Chem. Ed.*, 1983, **60**, 198. [7] H. Hameed, M. W. Hackling, P. J. Garnett, Facilitating conceptual change in chemical equilibrium using a CAI strategy, *Int. J. Sci. Educ.*, 1993, **15**, 221-230. [8] A. C. Banerjee, C. N. Power, The development of modules for the teaching of chemical equilibrium, *Int. J. Sci. Educ.*, 1991, **13**, 355-362. [9] M. Camacho, R. Good, Problem solving and chemical equilibrium: successful versus unsuccessful performance, *J. Res. Sci. Teach.*, 1989, **26**, 251-272; A. C. Banerjee, Teaching Chemical Equilibrium and Thermodynamics in Undergraduate General Chemistry Classes, *J. Chem. Ed.*, 1995, **72**, 879-881; J. Quilez-Pardo, J. J. Solaz-Portolés, Students' and Teachers' Misapplication of Le Chatelier's Principle: Implications for the Teaching of Chemical Equilibrium, *J. Res. Sci. Teach.*, 1995, **32**, 939-957. [10] J. Quilez-Pardo, J. J. Solaz-Portolés, Students' and Teachers' Misapplication of Le Chatelier's Principle: Implications for the Teaching of Chemical Equilibrium, *J. Res. Sci. Teach.*, 1995, **32**, p. 950. [11] J. de Heer, The principle of Le Chatelier and Brown, *J. Chem. Ed.*, 1957, **34**, 375-380; J. de Heer, Le Chatelier, scientific principle, or "sacred cow", *J. Chem. Ed.*, 1958, **35**, 133-136; R. Fernandez-Prini, Le Chatelier's Principle and the Prediction of the Effect of Temperature on Solubilities, *J. Chem. Ed.*, 1982, **59**, 550-553; J. Gold, V. Gold, Neither Le Chatelier's nor a Principle?, *Chem. Brit.*, 1984, **20**, 802-806; R. T. Allsop, N. H. George, Le Chatelier - a redundant principle?, *Educ. Chem.*, 1984,

21, 54-56; J. Gold, V. Gold, Le Chatelier's Principle and the laws of van't Hoff, *Educ. Chem.*, 1985, **22**, 82-85 J. Wisniak, The Le Chatelier Principle: How Much a Principle?, *Chem. Educator*, 1999, S 1430-4171.  
 [12] H. L. Le Chatelier, Sur un énoncé général des lois des équilibres chimiques, *Comptes Rendus Académie des Sciences*, 1884, **99**, 786-789.  
 [13] H. L. Le Chatelier, Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques, *Annales des Mines*, 1888, **13**, 157-382.  
 [14] H. L. Le Chatelier, Sur la loi du déplacement de l'équilibre chimique, *Comptes Rendus Académie des Sciences*,

1933, **196**, 1557-1560.  
 [15] J. de Heer, The principle of Le Chatelier and Brown, *J. Chem. Ed.*, 1957, **34**, 379.  
 [16] R. S. Treptow, Le Chatelier's Principle. A reexamination and method of graphic illustration, *J. Chem. Ed.*, 1980, **57**, 417-420.  
 [17] L. Katz, A Systematic Way to Avoid Le Chatelier's Principle in Chemical Reactions, *J. Chem. Ed.*, 1961, **38**, 375-377.  
 [18] H. R. Kemp, The Effect of Temperature and Pressure on Equilibria: A Derivation of the van't Hoff Rules, *J. Chem. Ed.*, 1987, **64**, 482-484.  
 [19] R. Bhaskar, H. A. Simon, Problem

Solving in Semantically Rich Domains: An Example from Engineering Thermodynamics, *Cognit. Sci.*, 1997, **1**, 193-215.  
 [20] R. T. Allsop, N. H. George, Le Chatelier - a redundant principle?, *Educ. Chem.*, 1984, **21**, 54-56.  
 [21] Ref. [10], p. 943.  
 [22] L. Katz, A Systematic Way to Avoid Le Chatelier's Principle in Chemical Reactions, *J. Chem. Ed.*, 1961, **38**, 375-377 (in questo articolo viene riportata la dimostrazione, basata sul segno di  $(\delta Q_p / \delta n_i)_p$ ); J. Gold, V. Gold, Neither Le Chatelier's nor a Principle?, *Chem. Brit.*, 1984, **20**, 802-806; C. Rizzo, Sul Principio di Le Chatelier, *La Chimica nella Scuola*, 1990, **XII**, 17-18.

Continua da pag. 161



Quanto ai pretesi errori epistemologici a cui allude il prof. Precchia, ho l'impressione che egli faccia un po' di confusione fra due piani che dovrebbero rimanere ben distinti. Stiamo discutendo su quale termine sia più conveniente per indicare una certa grandezza, cioè su una questione di puro carattere convenzionale. L'epistemologia, per la quale ho grande rispetto, sta a un livello diverso, e assai superiore a quello delle convenzioni.

**Paolo Mirone**

**Gentile Signor Direttore,**

permette che mi presenti. Sono laureata in Scienze Naturali a Padova, secoli fa, ma devo la mia iniziazione ed il mio amore per la chimica "moderna" (ahimè sono passati anche da allora 30 anni!) ai famosi corsi pilota a Pisa ed a Foligno. Ormai sono in pensione da 9 anni, ma seguo ancora sempre i miei ragazzi interessati ai Giochi della Chimica. Mantengo i contatti con la simpaticissima e brava Prof. Filippi di Trento, ma purtroppo le conoscenze d'italiano da parte dei nostri giovani sono insufficienti per misurarsi con i compagni, magari dell'ITI. Ai concorsi nazionali in Austria però si qualificano sempre fra i migliori ed agli internazionali hanno riportato una volta l'oro una volta l'argento.

Leggo sempre con interesse la rivista CnS e spesso me ne servo per l'insegnamento. Negli ultimi tempi mi è piaciuto in modo particolare l'articolo sulle "Reazioni oscillanti", che in maniera chiara e scientifica mi ha spiegato alcune reazioni che faccio eseguire, ma non avevo capito. Nell'ultimo nu-

mero sono simpatiche le "Reazioni spettacolari", in particolare è nuova la "Ricerca del mercurio nelle pile" e "L'implosione del guscio d'uovo".

Mi disturba però in una rivista scientifica (ed anche per una mostra didattica) la poca esattezza dei titoli delle esperienze. L'effetto Show non andrebbe certamente perduto se il titolo fosse più conforme. Anche l'uso di quantità eccessive dei reagenti, che spesso sono tossici, potrebbe benissimo essere limitato, senza togliere la spettacolarità.

- 1) Affermare che "Le pietre respirano" è per lo meno azzardato
- 2) "Gli acidi più forti del mondo" non lo sono assolutamente, nè gli esperimenti servono ad individuare quale sia l'acido più forte fra i tre. Un confronto poi è possibile solo a concentrazioni uguali (che non sono indicate). Fra l'altro la reazione del rame con l' $\text{HNO}_3$  varia con la concentrazione.
- 3) "L'Energia dell'uovo" non è dovuta certamente all'uovo!
- 4) L'esperimento sui "Precipitati": i sali di cromo secondo le istruzioni internazionali sono da eliminare dai reagentari scolastici per la loro tossicità. Per ottenere l'effetto desiderato sarebbero inoltre largamente sufficienti anche concentrazioni dell'0,01 mole/L. Il cromato di potassio potrebbe benissimo essere sostituito dallo ioduro di potassio: il precipitato è sempre di un bel giallo oro.
- 5) Per l'esperimento del "Carbone dallo zucchero" suggerirei di usare invece del becher un cilindro da 100 mL: riempiendolo per 1/3 di una soluzione densa di saccarosio sono sufficienti 15-20 mL di acido solforico per ottenere un cilindro di C che fuoriesce dal recipiente come un camino solido alto anche 20 cm ! Sarebbe didattico far seguire l'esperimento della "combu-

stione dello zucchero" (Saccarosio +  $\text{KClO}_3$  polverizzati) per distinguere la carbonizzazione dalla combustione e far vedere che il Carbone del primo esperimento è ancora combustibile)

6) Per l'estintore non ritengo opportuno "versare la  $\text{CO}_2$  con movimento brusco", dando l'impressione che sia il soffio a spegnere la candela; meglio usare un bicchiere piuttosto alto e versare la  $\text{CO}_2$  come si verserebbe l'acqua.

Encomiabili invece sono le note di segnalazione di misure di sicurezza, l'approfondimento e lo smaltimento dei residui.

Il collega scusi i miei suggerimenti, che non vogliono essere critica, dovuti ad un'esperienza cinquantennale di laboratorio e di insegnamento ai Licei.

Con distinti saluti

**Prof.ssa Ina SCHENK**,  
Via Piave 24,  
39012 Merano/BZ

**Gentile collega,**

Abbiamo ricevuto dal Prof. Paolo Mirone la sua lettera in cui fa alcune annotazioni a margine del nostro articolo "Chimica Spettacolare" apparso su CnS.

La ringraziamo dell'attenzione con cui ha letto questo nostro contributo e ci scusiamo innanzitutto per l'incompletezza delle informazioni contenute nell'articolo che non dà certamente una visione esauriente del lavoro svolto che comprende anche un CD Rom e una guida esplicativa contenente una descrizione accurata delle esperienze e delle finalità che ci siamo proposti di raggiungere.

Questo è comunque un lavoro relativamente nuovo anche per noi e volentieri cerchiamo di entrare nel merito delle sue precisazioni argomentan-