

# L'equilibrio Chimico.

## Rivisitazione del Principio di Le Chatelier

Fabio Marchetti, Claudio Pettinari, Riccardo Pettinari,  
Corrado Di Nicola, Augusto Cingolani

Università degli Studi di Camerino, Dipartimento di Scienze Chimiche, Via S. Agostino n 1, 62032 Camerino (MC)  
fabio.marchetti@unicam.it

### Riassunto

Il Principio di Le Chatelier viene comunemente invocato per prevedere il comportamento di sistemi chimici all'equilibrio soggetti ad una perturbazione apportata dall'esterno. Esso viene spesso considerato una legge naturale di validità generale, applicabile anche in altre discipline. In realtà l'enunciato di Le Chatelier non è molto chiaro e le previsioni non sempre corrette. Bisogna perciò porre particolare attenzione al suo impiego nell'insegnamento dell'equilibrio chimico.

### Abstract

*Le Chatelier Principle is currently invoked to make provisions on the behavior of chemical systems at equilibrium after an external disturb. It is often considered a natural law of general validity, applicable also in other disciplines. As a matter of fact the statement of Le Chatelier isn't very clear and its provisions not always are correct. So that, a particular care must be used when teaching the chemical equilibrium.*

### Introduzione

Abbiamo in precedenza delineato l'evoluzione storica del concetto di equilibrio chimico e delle sue caratteristiche, quali l'incompletezza delle reazioni, la reversibilità e la dinamicità.[1] Nel presente lavoro approfondiremo lo studio dell'equilibrio chimico ed in particolare delle conseguenze derivanti da sollecitazioni esterne applicate a sistemi chimici in equilibrio. L'analisi dei tipi di sollecitazioni possibili e la previsione della composizione nel nuovo stato di equilibrio verso cui i sistemi chimici evolvono costituisce infatti un importante aspetto dei corsi di chimica generale e di chimica fisica. Un approccio largamente utilizzato in didattica della chimica, per prevedere come un sistema all'equilibrio reagisce alle sollecitazioni, si basa sul Principio di Le Chatelier (che da ora in poi indicheremo brevemente PLC). Il PLC è una regola qualitativa che non ha basi teoriche ma spesso permette di prevedere correttamente come i sistemi chimici si modificano.

I libri di testo scolastici ed universitari riportano il PLC sotto forme differenti, che spesso ne modificano profondamente il contenuto e le conseguenze. Ciò deriva da una intrinseca ambiguità del PLC stesso, che è stata messa in evidenza da diversi ricercatori nel corso degli anni. Nella letteratura europea e mondiale dedicata alla didattica delle scienze ed in particolare della chimica si è svolto infatti negli ultimi decenni, e si sta tuttora svolgendo, un approfondito dibattito tra i sostenitori ed i critici del PLC.

Che ciò abbia avuto conseguenze profonde può essere evidenziato da quanto riportato in due recentissime edizioni di testi universitari anglosassoni di chimica generale. In particolare nel *General Chemistry* del Petrucci[2] viene indicato che: "*Le Chatelier's principle is hard to state unambiguously, but its essential meaning is stated here: when an equilibrium system is subjected to a change in temperature, pressure, or concentration of a reacting species, the system responds by attaining a new equilibrium that partially offsets the impact of the change*" (traduzione: E' difficile enunciare il Principio di Le Chatelier in modo non ambiguo, ma il suo significato essenziale è il seguente: quando un sistema all'equilibrio è sottoposto ad una variazione nella temperatura, pressione o concentrazione delle specie reagenti, esso risponde conseguendo un nuovo stato di equilibrio che compensa parzialmente l'effetto della variazione).

Addirittura nel *Chemistry* del Blackman[3] il PLC viene apertamente criticato ed il suo utilizzo sconsigliato, a favore dell'impiego del quoziente di reazione  $Q$ : "*Le Chatelier's principle is useful in many circumstances. However, it sometimes gives incorrect predictions; for example, a naive application of Le Chatelier's principle would predict a shift in equilibrium position of a saturated aqueous solution of a sparingly soluble salt, such as AgCl, on addition of more solid salt. Therefore, it is better to consider the perturbation of systems at equilibrium by comparison of the values of the equilibrium constant,  $K$ , and the reaction quotient,  $Q$ , for a particular chemical process*" (traduzione: Il Principio di Le Chatelier è utile in molte circostanze. Però esso a volte fornisce previsioni errate; ad esempio una semplice applicazione del Principio di Le Chatelier predirebbe uno spostamento della posizione di equilibrio di una soluzione acquosa satura di un sale poco solubile, come AgCl, per aggiunta di ulteriore sale solido. Quindi è meglio considerare la perturbazione di sistemi all'equilibrio per un particolare processo chimico attraverso il confronto dei valori della costante di equilibrio  $K$  e del quoziente di reazione  $Q$ ).

## L'equilibrio Chimico. Rivisitazione del Principio di Le Chatelier

Sembra però che qui in Italia tutto ciò sia passato quasi del tutto inosservato. Riteniamo invece che un approfondimento della tematica in questione, attraverso una analisi del modo di enunciare il PLC nei recenti testi scolastici ed universitari e anche dei casi in cui il PLC non fornisce previsioni corrette, possa essere utile ai lettori di questa rivista ed anche ai docenti di chimica delle scuole superiori.

### Il principio di Le Chatelier-Braun

Nel 1884 Le Chatelier pubblica un lavoro in cui enuncia la prima forma del principio sulla legge degli equilibri chimici.[4] Nella forma della traduzione inglese egli asserisce che: *“ogni sistema in equilibrio chimico stabile, sottoposto all'influenza di una causa esterna che tende a modificare la sua temperatura o la sua condensazione (pressione, concentrazione, numero di molecole per unità di volume), sia nel suo insieme o in qualche sua parte, può subire modificazioni interne tali che, prodotte da sole, portano ad una variazione di temperatura o di condensazione di segno opposto a quello risultante dalla causa esterna”*. [5] Le Chatelier deriva tale principio da prove sperimentali e non offre alcuna argomentazione teorica a supporto.

Poi nel 1888 pubblica un altro lavoro contenente un più esteso trattamento dell'equilibrio chimico e riformula il principio in una forma più breve ma più generale. Nella originale presentazione del PLC in lingua francese egli enuncia che: *«Tout système en équilibre chimique éprouve, du fait de la variation d'un seul des facteurs de l'équilibre, une transformation dans un sens tel que, si elle se produisait seul, elle amènerait une variation de signe contraire du facteur considéré»*. [6] mentre nella forma della traduzione inglese: *“Every change in one of the factors of an equilibrium occasions a rearrangement of the system in such a direction that the factor in question experiences a change in a sense opposite to the original”* che in italiano suona così: *“Ogni cambiamento di uno dei fattori di un equilibrio produce un riarrangiamento del sistema nella direzione in cui il fattore in questione subisce una modificazione nel senso opposto all'originale”*. Questa forma del PLC è già molto più simile a quelle oggi universalmente riportate in tutti i testi di chimica generale e anche di chimica fisica. [7] Le Chatelier ritornerà ancora sullo stesso concetto attraverso la pubblicazione di altri due articoli nel 1933, senza però aggiungere nulla di veramente rilevante. [8]

Braun pubblica nel 1887 una generalizzazione della legge degli equilibri chimici, [9] riporta gli effetti della pressione sulla solubilità in acqua dei sali e nota che la solubilità aumenta con la pressione se la dissoluzione avviene con diminuzione di volume. Quindi nel 1888 riporta una trattazione generale sugli effetti della modificazione di differenti variabili su sistemi termodinamici, [10] estendendo il principio enunciato da Le Chatelier anche a situazioni che non contemplino equilibri chimici e fisici. Per tali contributi molti studiosi tendono a riconoscere la paternità del principio anche a Braun ed indicano il PLC come *“Principio di Le Chatelier – Braun”*.

### Il principio di Le Chatelier nei testi universitari italiani

Prima di addentrarci nella disputa sul PLC analizziamo come esso viene riportato qui in Italia. Possiamo esaminare i seguenti enunciati tratti dalle versioni italiane di moderni testi universitari anglosassoni di Chimica Generale:

(i) *“Quando un sistema chimico in equilibrio viene perturbato, esso ritorna all'equilibrio subendo una reazione netta che riduce l'effetto della perturbazione”*. [11]

(ii) *“Applicando a un sistema sede di equilibrio dinamico una sollecitazione, l'equilibrio tenderà a disporsi nello stato che rende minimo l'effetto della sollecitazione”*. [12]

(iii) *“Quando un sistema all'equilibrio è sottoposto a una variazione di temperatura, pressione o concentrazione delle specie reagenti, il sistema reagisce in modo da compensare parzialmente la variazione raggiungendo un nuovo stato di equilibrio”*. [13]

(iv) *“Se un sistema in equilibrio viene perturbato da una variazione di concentrazione, pressione o temperatura, il sistema si sposterà, se possibile, in modo da contrastare la variazione”*. [14]

Adirittura in un testo vengono riportati tre enunciati leggermente diversi in tre differenti capitoli: [15]

(v) *“Dato un sistema all'equilibrio, o che sta raggiungendo le condizioni di equilibrio, questo reagisce ad una sollecitazione esterna in modo da attenuarla o annullarla”* (cap. 13 Liquidi e Solidi).

(vi) *“Quando a un sistema in equilibrio si applica una perturbazione, il sistema reagisce nella maniera che meglio ne attenua le conseguenze”* (cap. 14 Le Soluzioni).

(vii) *“Se un sistema all'equilibrio viene turbato variandone le condizioni (applicando una sollecitazione), il sistema si sposta nella direzione in cui si ha riduzione dell'effetto della variazione e, se gli viene dato il tempo necessario, esso raggiunge un nuovo stato di equilibrio”* (cap. 17 Equilibrio Chimico)

Alcuni recenti testi universitari di Chimica Generale di autori italiani propongono versioni leggermente differenti per il PLC e in uno di essi viene indicato come *“Principio di Le Chatelier-Braun”*:

(viii) *“Un sistema in equilibrio che viene perturbato dall'esterno mediante una variazione di concentrazione, di pressione o di temperatura, modifica la propria composizione in modo da opporsi all'avvenuto cambiamento”*. [16]

(ix) “Quando viene fatta variare una delle grandezze che caratterizzano lo stato di equilibrio di un sistema (come la pressione o la temperatura o il volume molare), il sistema stesso evolve verso una nuova posizione di equilibrio, tale da eliminare o minimizzare le variazioni impostegli”. [17]

(x) “Se in un sistema all’equilibrio si perturba uno dei fattori che lo governano, il sistema reagirà in modo da minimizzare la perturbazione”. [18]

### Il principio di Le Chatelier nei testi italiani per le scuole secondarie

Esaminiamo ora gli enunciati del PLC riportati in alcuni recenti testi di Chimica Generale per le Scuole Superiori:

(i) “Quando un sistema all’equilibrio è perturbato, l’equilibrio si sposta in modo tale da controbilanciare l’effetto subito dalla perturbazione e ristabilire un nuovo equilibrio”. [19]

(ii) “Un sistema all’equilibrio, perturbato da un’azione esterna, reagisce in modo da ridurne o annullarne l’effetto, ristabilendo l’equilibrio”. [20]

(iii) “Se si perturba un sistema all’equilibrio si crea una nuova situazione di equilibrio che riduce gli effetti della perturbazione”. [21]

(iv) “Se si disturba un sistema all’equilibrio, esso reagisce in modo da annullare l’effetto dell’intervento e si riporta all’equilibrio”. [22]

(v) “Se, in un sistema, un equilibrio viene turbato, il sistema tende a reagire nella direzione che ristabilisce l’equilibrio”. [23]

(vi) “Qualsiasi variazione alle condizioni che mantengono un sistema all’equilibrio, fa sì che il sistema reagisca in modo da contrastare l’effetto di tale variazione”. [24]

Questi esempi dimostrano come il PLC venga spesso modificato profondamente nei libri di testo rispetto alle sue forme originali e, in termini generali, proponiamo la seguente analisi:

- a) si parla sempre di un **sistema**, e in diversi casi si specifica che esso è un **sistema chimico**.
- b) in tutti i casi si tratta di sistemi che si trovano in **equilibrio**, tranne nella sentenza (v), del testo universitario anglosassone [15] che però è inserita in un capitolo riguardante liquidi e solidi, in cui si specifica che il sistema può anche trovarsi in una situazione di non equilibrio.
- c) al sistema viene applicata una **variazione di una qualche grandezza** (si noti l’uso anche di “sollecitazione” o di “perturbazione”).
- d) la grandezza modificata dall’esterno (**pressione, temperatura o concentrazione** delle specie reagenti, o anche volume molare) viene indicata come “*fattore che governa l’equilibrio*”, “*condizione dell’equilibrio*”, o viene direttamente specificata.
- e) in seguito alla “perturbazione” il sistema “torna in equilibrio subendo una reazione”, “si dispone in un nuovo stato”, “reagisce raggiungendo un nuovo stato di equilibrio”, “si sposta”, “reagisce”, “modifica la propria composizione”, “evolve verso una nuova posizione di equilibrio”, in pratica si verifica una **modificazione delle concentrazioni** delle specie presenti e si instaura un **nuovo stato di equilibrio**, ma non sempre ciò viene chiaramente esplicitato.
- f) la spiegazione dell’azione del sistema (o meglio la previsione di come il sistema si modifica) al punto precedente non è di tipo **causale** (cioè non ricerca una causa antecedente per tale azione) quanto piuttosto di tipo **teleologico** (dalla tradizione aristotelica, rivolta al futuro) cioè spiega la modificazione in funzione dell’obiettivo futuro del sistema: “ridurre l’effetto della perturbazione”, “rendere minimo l’effetto della sollecitazione”, “compensare parzialmente la variazione”, “contrastare la variazione”, “attenuare o annullare la sollecitazione”, “attenuare le conseguenze” (in questo caso non è ben chiaro cosa si intenda per conseguenze), “ridurre l’effetto della variazione”, “opporsi all’avvenuto cambiamento”, “eliminare o minimizzare le variazioni impostegli”, “minimizzare la perturbazione”.

### Ambiguità del PLC

I diversi modi di enunciare il PLC possono creare qualche confusione nei non esperti, poiché:

(1) i termini “perturbazione” e “sollecitazione” sono vaghi ed ambigui, non essendovi un unico modo di decidere qual è la perturbazione o la sollecitazione. Ad esempio, nel caso di una variazione di pressione, qual è la perturbazione? La variazione di pressione o la corrispondente variazione di volume? O entrambe? O la variazione conseguente nella composizione? I termini “perturbazione” e “sollecitazione” non vengono facilmente associati a cosa effettivamente si deve intendere, cioè una **variazione imposta dall’esterno di una grandezza intensiva**, come la temperatura, o la pressione, o la composizione del sistema (in quest’ultimo caso si intende una variazione, per aggiunta o sottrazione, della concentrazione di una specie chimica reattiva presente nel sistema all’equilibrio).

(2) La variazione imposta dall’esterno sul sistema provoca una **variazione della composizione** (le concentrazioni delle

## L'equilibrio Chimico. Rivisitazione del Principio di Le Chatelier

specie variano) e il sistema procede (evolve o, come spesso indicato nella lingua inglese, "it relaxes" si rilassa) verso una **nuova situazione di equilibrio**. Nel caso (vii) viene usato il verbo riflessivo "si sposta" che a nostro avviso può creare confusione perché non chiarisce cosa in effetti si verifica: la frase "il sistema si sposta" può essere intesa come un moto traslazionale del sistema stesso.

(3) La descrizione della **previsione** del modo in cui il sistema varia la propria composizione non è univoca, infatti nei diversi casi si parla di minimizzare, ridurre, contrastare o annullare "**la variazione**", in altri invece si parla di minimizzare, ridurre, contrastare o annullare "**l'effetto della variazione**", e le due cose non sono assolutamente coincidenti.

(4) Una ulteriore ambiguità del PLC e dei suoi differenti enunciati riportati nei testi didattici è nel fatto che non vengono specificate le condizioni in cui il sistema subisce la variazione di una grandezza intensiva (molti testi non specificano chiaramente se ad esempio l'aggiunta o la rimozione di sostanza viene condotta a volume costante o a pressione costante).

A tal proposito è interessante notare (...e non è un caso isolato) come nell'ultima edizione del testo americano di chimica generale del Silberberg,[25] assieme alla definizione del PLC venga fornita una dettagliata spiegazione del significato di "perturbazione" (*disturb*) e di "reazione netta" (*net reaction*) cioè dell'effetto derivante.

### Previsioni non corrette del PLC

Abbiamo definito in modo chiaro le variabili che possono modificare la composizione di un sistema chimico in equilibrio, in particolare esse sono le *grandezze intensive* **concentrazione, pressione e temperatura**. Sottolineiamo che esse producono modificazioni su altrettante *grandezze estensive*, rispettivamente la **quantità di sostanza** (numero di moli), il **volume** e il **calore** trasferito (Tabella 1):

Tabella 1

<i>variabile intensiva</i>	<i>corrispondente variabile estensiva</i>
<i>concentrazione</i>	<i>quantità di sostanza (numero di moli)</i>
<i>pressione</i>	<i>volume</i>
<i>temperatura</i>	<i>calore</i>

A questo punto riportiamo alcuni casi in cui il PLC non fornisce previsioni chiare o corrette:

(a) **variazione di temperatura**: l'aumento di temperatura (*grandezza intensiva*) del recipiente contenente un sistema reattivo all'equilibrio provoca come effetto l'immissione di calore (*grandezza estensiva*) nel sistema, ma nelle varie enunciazioni del PLC non risulta ben chiaro se il sistema modifica la propria composizione per contrastare l'aumento di temperatura o contrastare l'immissione di calore. Se esso agisce per contrastare l'aumento di temperatura, sarà favorita la reazione endotermica, che potrebbe ridurre la temperatura, mentre se l'azione di contrasto è nei confronti dell'immissione di calore nel sistema, allora sarà favorita la reazione esotermica, che espellerà calore dal sistema. **In realtà se noi aumentiamo dall'esterno la temperatura di un sistema all'equilibrio immergendolo in un termostato, esso non avrà alcun modo di diminuire la temperatura del termostato, ed evolverà verso un nuovo stato di equilibrio corrispondente alla temperatura imposta.** Non essendovi quindi alcuna possibile azione di contrasto per diminuire la nuova temperatura, si potrebbe ipotizzare che il PLC debba intendersi riferito non alla variazione imposta, ma all'effetto della variazione, cioè il sistema dovrebbe contrastare l'immissione di calore, attraverso una modificazione della composizione nel senso della reazione esotermica, in modo da espellere calore, ma sperimentalmente si osserva invece una modificazione della composizione nella direzione di avanzamento della reazione endotermica. Ecco dimostrata l'ambiguità del PLC.

In termini più precisi e quantitativi possiamo considerare una miscela gassosa di reazione all'equilibrio, ad una certa pressione  $P$  e temperatura  $T$ : apportiamo una variazione di temperatura  $dT$  ponendo il sistema reagente in un termostato alla temperatura  $T+dT$ , mantenendo sempre la pressione al valore  $P$  iniziale. Se il sistema fosse costituito da gas inerti non reagenti tra loro, ciò si risolverebbe in un trasferimento di calore  $q_0$  dal termostato al sistema, mentre nel nostro caso di una miscela gassosa reagente si avrà un assorbimento di calore  $q$ , che non è uguale a  $q_0$ . La questione è capire se  $q$  sia maggiore o minore di  $q_0$  ed in realtà la risposta corretta è:

$$q > q_0$$

cioè l'aumento di temperatura provoca una reazione endotermica, cosicché il sistema assorbirà dal termostato una quantità di calore maggiore di quella che assorbirebbe nel caso in cui tutti i gas fossero inerti. **Quindi il sistema in equilibrio sottoposto ad una modificazione della temperatura non si oppone al trasferimento di calore, anzi lo favorisce in misura maggiore.**

(b) **variazione di pressione:** consideriamo prima un sistema costituito da gas inerti in un contenitore adiabatico di volume iniziale  $V$  e ad esso applichiamo un aumento di volume  $+dV_0$ . Poi consideriamo una miscela di gas reagenti in equilibrio all'interno di un analogo contenitore adiabatico allo stesso volume iniziale  $V$  con pistone regolabile, ad esempio una reazione di decomposizione in fase gassosa come la seguente:



ed imponiamo lo stesso aumento di volume  $+dV_0$ . In effetti così facendo **la miscela di reazione non può in alcun modo opporsi all'aumento di volume**. Si verificherà anzi una modificazione della composizione del sistema che procederà verso una maggiore decomposizione del  $\text{PCl}_5$  a dare una maggiore quantità di  $\text{PCl}_3$  e  $\text{Cl}_2$ , con un aumento complessivo del numero di molecole nel sistema ed un conseguente ulteriore aumento di volume:

$$+dV > +dV_0$$

Anche in questo caso il PLC fallisce nella previsione, se intesa come contrasto alla variazione di volume apportata. Infatti **se consideriamo come perturbazione l'aumento di volume  $+dV$ , il volume del sistema continuerà ad aumentare, in virtù della maggiore decomposizione di  $\text{PCl}_5$ , in misura maggiore che nel caso di un sistema contenente gas inerti**.

Possiamo però ragionare in termini di conseguente variazione di pressione  $-dP$ , cioè considerare come perturbazione non l'aumento di volume  $+dV_0$  ma la conseguente diminuzione di pressione  $-dP$ , e valutare se essa sia maggiore o minore, in valore assoluto, rispetto alla variazione  $-dP_0$  del sistema di volume iniziale  $V$  contenente però gas inerti, di cui si aumenta il volume della stessa quantità  $+dV_0$ . Ciò che si osserva sperimentalmente è:

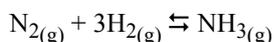
$$|dP| < |dP_0|$$

infatti la maggiore decomposizione del  $\text{PCl}_5$  provoca un aumento di molecole nel sistema e quindi la sua pressione diminuisce in misura minore rispetto a quanto si verifica nel caso del sistema di gas inerti. **In questo modo "indiretto" il sistema si oppone all'aumento di volume  $+dV$  (o meglio alla diminuzione di pressione  $-dP_0$ ), quindi in questo caso, seppure in modo ambiguo, il PLC sembra prevedere correttamente il comportamento del sistema.**

(c) **variazione di composizione:** in tutte le enunciazioni del PLC non si specifica mai se l'aggiunta o la rimozione di una sostanza reagente all'equilibrio debba essere **condotta a pressione o volume costante**, ma ciò è importante perché si possono individuare diversi casi in cui l'esistenza o meno di tali vincoli può condurre a risultati inattesi.

L'esempio più noto per illustrare i limiti del PLC riguarda la previsione della direzione di spostamento nell'equilibrio relativo alla sintesi dell'ammoniaca in seguito all'aggiunta di azoto molecolare a pressione e temperatura costanti, quando la frazione molare di  $\text{N}_2$  nella miscela di equilibrio è superiore a 0.5.[26,27,28,29] In questa situazione il PLC prevede lo spostamento dell'equilibrio verso la formazione di una maggiore quantità di  $\text{NH}_3$  in modo da rimuovere l'eccesso di  $\text{N}_2$  ma in realtà si verifica l'esatto contrario.

Consideriamo ad esempio un contenitore con **volume variabile** ma **pressione costante**, contenente  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{NH}_3$  all'equilibrio a 500 K. Il volume iniziale è 1 L e la pressione totale 4.142 atm. A questa temperatura, per il seguente equilibrio:



la costante  $K_p$  vale 0.036. Le quantità all'equilibrio di  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{NH}_3$  sono rispettivamente 0.075 moli, 0.020 moli e 0.00603 moli (quindi la frazione molare di  $\text{N}_2$  è 0.7523, cioè  $> 0.5$ ). Se ora aggiungiamo 0.005 moli di  $\text{N}_2$  al contenitore e lasciamo che il sistema evolva verso una nuova posizione di equilibrio a  **$P$  e  $T$  costanti**, il PLC prevede che la reazione diretta debba procedere ulteriormente, con la formazione di una maggiore quantità di  $\text{NH}_3$  e consumo di  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$ . **In realtà, sperimentalmente, si verificherà proprio l'opposto, cioè sarà favorita la reazione inversa e si produrranno ulteriori quantità di  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$  con consumo di  $\text{NH}_3$ .** Per comprendere il perché di tale evidenza sperimentale si può ragionare in termini di  $K_p$  e di quoziente di reazione  $Q$ . La  $K_p$  è:

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3}$$

## L'equilibrio Chimico. Rivisitazione del Principio di Le Chatelier

e usando le frazioni molari  $X_i (= n_i/n_{tot})$ , possiamo sostituire  $P_i = X_i \cdot P_{TOT}$  e ottenere:

$$K_p = \frac{(X_{NH_3})^2}{(X_{N_2})(X_{H_2})^3 P_{TOT}^2} = K_x \cdot \frac{1}{P_{TOT}^2}$$

A questo punto, *se la pressione totale viene mantenuta costante*, solo  $K_X$  varierà. Introducendo le espressioni esplicite per le frazioni molari:

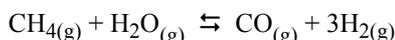
$$K_X = \frac{\left(\frac{n_{NH_3}}{n_{tot}}\right)^2}{\left(\frac{n_{N_2}}{n_{tot}}\right)\left(\frac{n_{H_2}}{n_{tot}}\right)^3} = \frac{n_{NH_3}^2 (n_{N_2} + n_{H_2} + n_{NH_3})^2}{n_{N_2} n_{H_2}^3}$$

dove il numero di moli di  $N_2$  appare sia al numeratore che al denominatore, ma al numeratore esso appare elevato al quadrato, quindi l'aggiunta di  $N_2$  causerà un incremento maggiore del numeratore che del denominatore e da un certo valore di  $Q_X$  in poi quest'ultimo diverrà maggiore di  $K_X$ . Infatti il valore di  $K_X$  per i dati del problema precedente è 0.6185 mentre il valore di  $Q_X$  dopo l'aggiunta di 0.005 moli di  $N_2$  è 0.6387, cioè  $Q_X > K_X$  perciò il sistema modificherà la propria composizione e rilascerà verso un nuovo equilibrio consumando  $NH_3$  e producendo altra  $N_2$  e  $H_2$  in modo da diminuire  $Q_X$  fino ad un valore pari a  $K_X$ .

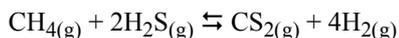
Nella nuova posizione di equilibrio le quantità di  $N_2$ ,  $H_2$  e  $NH_3$  saranno rispettivamente 0.08003 moli, 0.020085 moli e 0.00597 moli. Invece l'aggiunta di  $H_2$  provocherà sempre una diminuzione di  $Q_X$  rispetto a  $K_X$ , perché al denominatore  $H_2$  compare elevato al cubo.

Altri noti esempi[28] nei quali il PLC fallisce per certi intervalli di composizione sono:

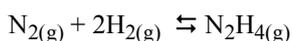
1) aggiunta di CO nella reazione all'equilibrio:



2) aggiunta di  $CS_2$  nella reazione all'equilibrio:



3) aggiunta di  $N_2$  nella reazione all'equilibrio:



Un modo più immediato ma qualitativo di razionalizzare tale apparente "anomalia" può essere basato sull'uso della legge di Dalton delle pressioni parziali e sulla legge dei gas ideali. L'aggiunta di  $N_2$  al sistema in equilibrio provoca l'aumento della quantità totale di moli  $n$  di gas presenti perciò, data l'equazione dei gas ideali  $PV = nRT$  e mantenendo **P e T costanti**, il volume  $V$  aumenta proporzionalmente a  $n$ . Poiché le quantità di  $H_2$  e  $NH_3$  sono inizialmente invariate, l'aumento di volume provoca una iniziale diminuzione delle pressioni parziali di  $H_2$  e  $NH_3$ . Quindi, se nella legge di Dalton

$$P_{TOT} = P_{(H_2)} + P_{(N_2)} + P_{(NH_3)}$$

teniamo  $P_{TOT}$  costante mentre aggiungiamo  $N_2$ , ciò significa che  $P_{(N_2)}$  aumenta, perciò  $P_{(H_2)}$  e  $P_{(NH_3)}$

debbono diminuire. Tale diminuzione comporta la decomposizione di  $NH_3$  e una ulteriore produzione di  $N_2$ .

Quindi la situazione derivante da aggiunte o rimozioni di reagenti o prodotti può essere molto complessa, e il PLC può creare la falsa convinzione che sia invece facilmente possibile prevedere il verso della variazione di composizione di un sistema chimico. In molti testi di Chimica Generale e Chimica Fisica, per ovviare a tali difficoltà ed ambiguità, si forniscono ulteriori regole per casi separati.[30]

Una situazione di confusione ed ambiguità riguarda anche l'aggiunta di un gas inerte ad un sistema gassoso in equilibrio. Se l'aggiunta di un gas inerte viene condotta a volume costante e i gas si comportano idealmente, l'equilibrio non sarà modificato (in base alla legge di Dalton sulle miscele gassose ideali, ciascun gas esercita una pressione parziale come se occupasse da solo tutto il volume a disposizione), ma qualora si mantenesse costante la pressione, permettendo quindi un conseguente aumento del volume, il PLC non premette previsioni univoche, in quanto verranno modificate anche le pressioni parziali delle sostanze gassose reagenti.[31]

### Disputa sul Principio di Le Chatelier-Braun

Riportiamo ora a grandi linee l'evoluzione storica della disputa sul PLC citando i contributi più significativi dei principali "attori" della controversia.

Ehrenfest e Raveau già nel 1909 criticano il PLC perché lo considerano vago ed ambiguo.[32] Essi sviluppano una teoria accompagnata da un preciso formalismo matematico per enunciare esattamente il PLC in termini di variabili *intensive* ed *estensive*, e dimostrano che i diversi tipi di variazioni possono essere raggruppati in due categorie, in base alla risposta dei sistemi in esame: sotto certe condizioni i sistemi si *oppongono* alle variazioni, ma sotto altre condizioni essi si *adattano* alle variazioni. La trattazione è però applicata a sistemi puramente fisici, come solidi elastici e gas ideali, cosicché tali lavori non ricevono la meritata attenzione dalla comunità dei chimici.

Giustificazioni teoriche al PLC sono state proposte da diversi autori, in particolare nel 1927 da De Donder e van Rysselberghe, che introducono anche una serie di "*teoremi di moderazione*".[33]

Nel 1933 Posthumus torna a criticare il PLC perché negli equilibri chimici le variazioni nella concentrazione non sempre seguono le variazioni nella massa di ciascuna specie chimica coinvolta nella reazione.[34]

Dopo quasi cinquanta anni dai lavori di Ehrenfest le sue idee vengono riportate all'attenzione dei chimici nel 1957 da De Heer.[25] Egli critica dalle pagine del *Journal of Chemical Education* la falsa convinzione di molti scienziati che il PLC sia valido perché esprime una legge di natura fondamentale, nonostante molte prove a dimostrazione della sua imprecisione e vaghezza, e cita anche M. Planck: *The idea that nature has a certain interest to preserve an equilibrium state at all costs is wrong. Nature is essentially indifferent; in certain cases it reacts in one sense, but in other cases in the opposite sense.*[35]

De Heer deriva anche le equazioni termodinamiche corrispondenti a due precise formulazioni teoriche che non contengono ambiguità, in riferimento a perturbazioni di variabili precisamente specificate come intensive o estensive (per **variabili intensive** si intendono *temperatura, pressione e concentrazione*, mentre le corrispondenti **variabili estensive** sono rispettivamente *calore, volume e numero di moli*, vedi Tabella 1) così enunciate:

*(IIA) If an extensive variable change is imposed on a system at equilibrium, the equilibrium will shift so that the change in the corresponding intensive variable will be smaller than otherwise. (Imponendo una modificazione ad una variabile estensiva su un sistema in equilibrio, il sistema evolverà verso una nuova situazione di equilibrio attraverso una diminuzione della corrispondente variabile intensiva)* (si pensi al precedente esempio di aumento +dV del volume V, variabile estensiva, di un sistema in equilibrio e alla corrispondente diminuzione -dP della pressione P, variabile intensiva, minore della quantità dP<sub>0</sub> nel caso di gas inerti).

*(IIB) If an intensive variable change is imposed on a system at equilibrium, the equilibrium will shift so that the change in the corresponding extensive variable will be larger than otherwise. (Imponendo una modificazione ad una variabile intensiva su un sistema in equilibrio, il sistema evolverà verso una nuova situazione di equilibrio attraverso un incremento della corrispondente variabile estensiva)* (si pensi al precedente esempio di aumento +dT della temperatura T, variabile intensiva, di un sistema in equilibrio e alla corrispondente immissione q di calore, variabile estensiva, maggiore della quantità q<sub>0</sub> nel caso di gas inerti).

L'anno successivo Standen critica, sempre dal *Journal of Chemical Education*, la posizione radicale di de Heer e difende il PLC: in particolare il caso "anomalo" dell'equilibrio di formazione dell'ammoniaca può essere spiegato perché l'aggiunta di azoto molecolare viene condotta a pressione costante, per cui il volume deve cambiare.[36] In essenza i casi "anomali" si presentano quando la perturbazione del sistema avviene con delle "costrizioni" che provocano a loro volta perturbazioni "aggiuntive". Nello stesso numero della rivista de Heer ribadisce la propria posizione e cerca di dimostrare l'infondatezza di alcuni ragionamenti di Standen, che confermano la "mancanza di chiarezza" del PLC.[37]

Nel 1961 Katz riconosce la validità delle argomentazioni di de Heer ma considera troppo complesso il suo formalismo termodinamico per essere impiegato in una didattica a livello di scuole superiori o anche per il primo corso universitario di chimica fisica. Egli propone invece un *approccio semplificato basato in particolare sull'uso esteso del quoziente di reazione Q ed il suo confronto con il valore della costante di equilibrio K* in modo da evitare completamente l'uso del PLC.[26]

Nel 1980 Treptow riassume i punti salienti del dibattito precedente riproponendo la validità degli enunciati di De Heer, ma riconosce anche che il PLC, pur difficile da interpretare ed applicare correttamente, può comunque permet-

## L'equilibrio Chimico. Rivisitazione del Principio di Le Chatelier

tere previsioni corrette. Treptow aggiunge anche una trattazione grafica relativa alle variabili intensive ed estensive (Tabella 1).[38] Infine propone una semplificazione dei due enunciati di de Heer, con un nuovo enunciato che possa essere utilizzato a livello introduttivo nei corsi di chimica generale:

*“A system at equilibrium resists attempts to change its temperature, pressure, or concentration of a reagent”.*

*(Un sistema all'equilibrio resiste ai tentativi di modificare la sua temperatura, la sua pressione o la concentrazione di un reagente).*

Contemporaneamente Bordner propone numerosi esempi sperimentali, relativi all'influenza della temperatura sulla solubilità di sali in acqua, che sembrano contraddire le previsioni del PLC.[39] I sali con entalpie di solubilizzazione negative, cioè:



per i quali la solubilizzazione è un processo esotermico, dovrebbero infatti mostrare una minore solubilità all'aumentare della temperatura, mentre ***in realtà la gran parte di essi vede aumentata la propria solubilità a temperature maggiori.***

Nel 1982 Fernandez-Prini, ribadendo la validità del PLC nei casi di equilibri chimici, critica Bordner perché tale principio non può essere applicato a situazioni estreme come gli equilibri di fase e le solubilità, per i quali soltanto una rigorosa trattazione termodinamica permette di fare previsioni accurate.[40] Nel 1983 anche Brice ritorna sull'argomento in favore della posizione di Fernandez-Prini e a difesa del PLC.[41] L'anno successivo Treptow pubblica un nuovo lavoro sull'applicazione del PLC alle solubilità dei sali in acqua e alla dipendenza delle solubilità dalla temperatura, dimostrando che ***il PLC può ancora essere ritenuto essenzialmente valido se si considerano le entalpie di solubilizzazione delle forme idrate dei sali, piuttosto che quelle dei corrispondenti sali anidri.***[42] In tale disputa sulle solubilità dei sali si inserisce Jensen che nel 1987 ricorda come già Wilhelm Ostwald, nell'edizione inglese del suo testo *General Chemistry* del 1895, ponesse la dovuta attenzione sul fatto che debbono essere considerate soltanto le entalpie di solubilizzazione dei sali in soluzioni quasi sature per fare previsioni corrette sulla variazione della loro solubilità in funzione della temperatura, in quanto ***il segno dell'entalpia di solubilizzazione in soluzioni concentrate può essere opposto ( $\Delta H_{\text{sol}} > 0$  quindi un processo endotermico) a quello di soluzioni molto diluite.***[43]

Nello stesso anno Kemp ribadisce la validità della proposta didattica di Katz basata sul confronto tra la costante di equilibrio K ed il quoziente di reazione Q per formulare previsioni corrette sull'effetto derivante dall'aggiunta di reagenti o di sostanze inerti ad un sistema inizialmente all'equilibrio, ma di utilizzare invece le equazioni di van't Hoff per prevedere gli effetti dovuti a variazioni di temperatura o di pressione. Egli propone anche una derivazione termodinamica delle regole di van't Hoff che possa essere facilmente proposta a studenti dei primi corsi di chimica fisica.[44]

Nel 1990 Bergquist e Heikkinen riconoscono nel tradizionale linguaggio associato al PLC una fonte di ambiguità e confusione per gli studenti. Essi considerano che i termini “stress” e “shift” sono i principali responsabili di una classica misconcezione degli allievi sulla natura dinamica dell'equilibrio, il quale viene associato ad un pendolo cioè ad un susseguirsi di reazioni diretta e poi inversa e poi diretta e poi ancora inversa.[45]

Jordaan nel 1993 suggerisce di utilizzare il PLC per analizzare le perturbazioni apportate a sistemi in equilibrio ma soltanto in relazione o ad una variazione di temperatura o ad una variazione di concentrazione di una delle specie nella miscela di reazione, in modo da evitare le ambiguità derivanti dall'aggiunta di gas inerti a sistemi gassosi in equilibrio.[46]

Thomsen nel 2000 ribadisce invece l'importanza e l'universalità del PLC e la sua ampia applicabilità, sotto forme differenti, anche in campi quali la fisica (come la legge di Lenz), la geologia (come la teoria dell'equilibrio isostatico della crosta terrestre), la biologia (come l'omeostasi, termine usato per indicare la tendenza dei sistemi biologici a resistere ai cambiamenti e rimanere in uno stato di equilibrio stazionario) e l'economia (come la legge della domanda e dell'offerta).[47]

Nel 2003 Canagaratna ribadisce le critiche all'uso del PLC e suggerisce ancora una volta l'impiego del quoziente di reazione Q nel confronto con la costante K per prevedere correttamente il comportamento di sistemi in equilibrio chimico.[28] Egli propone inoltre una rigorosa trattazione termodinamica per una variazione di composizione del sistema, assente nei classici testi di chimica fisica.

Nel 2005 Lacy propone un approccio didattico da poter utilizzare sia nei corsi di chimica generale che in quelli di chimica fisica alle particolari situazioni di equilibrio che per aggiunta di reagente producono altro reagente, utilizzando il noto caso prima trattato dell'equilibrio gassoso relativo alla formazione di ammoniaca da azoto e idrogeno molecolare.[27]

Nel 2006 Corti fornisce una spiegazione termodinamica al valore critico 0.5 della frazione molare di N<sub>2</sub> al di là del quale il PLC fallisce nel prevedere l'effetto dell'aggiunta di azoto molecolare alla miscela all'equilibrio della sintesi dell'ammoniaca, mostra l'effetto derivante dal considerare tale miscela di gas in equilibrio come reale (ciò richiede l'impiego delle fugacità) piuttosto che ideale ed inoltre mostra anche come la direzione della reazione dipenda dal fatto che la quantità aggiunta sia una quantità finita o infinitesima.[48]

Recentemente, nel marzo 2007, Torres[49] propone al posto del PLC una trattazione termodinamica rigorosa dell'evoluzione di un sistema chimico in equilibrio quando esso è soggetto ad una perturbazione infinitesimale, riutilizzando alcuni concetti introdotti da De Donder nel 1927.[32]

### Basi teoriche del PLC?

Abbiamo visto che il PLC è soltanto una **regola generale basata su un numero elevato di osservazioni**, tra l'altro non sempre infallibile nelle sue previsioni, data anche la sua ambiguità nel distinguere tra le perturbazioni e gli effetti delle perturbazioni e la sua vaghezza nell'indicare le condizioni generali dei sistemi sottoposti a perturbazioni. Inoltre il PLC è una regola meramente qualitativa, che non permette previsioni quantitative (possibili invece con il confronto tra il valore della costante di equilibrio K e quello del quoziente di reazione Q).

Tra l'altro il PLC nella sue diverse enunciazioni trasmette l'idea errata che una natura "pensante" cerchi di preservare il suo *status quo*, fornendo quindi, come abbiamo accennato in precedenza, una spiegazione di tipo teleologico a delle evidenze sperimentali. Nonostante questo genere di spiegazione venga ampiamente utilizzato nello studio dei comportamenti dei sistemi biologici, esso non trova riscontro nella chimica e nella fisica e, secondo il nostro parere, devia l'attenzione dal vero compito della scienza che dovrebbe occuparsi di individuare le cause iniziali di un fenomeno e non i suoi obiettivi. In altri termini la spiegazione scientifica dovrebbe essere di tipo causale, rivolta al passato (*il fenomeno x si verifica ogni qual volta si determinano le condizioni y e z*) e non di tipo teleologico, rivolta al futuro (*le condizioni y e z si determinano affinché si verifichi il fenomeno x*).[50]

Invece le leggi di van't Hoff, a cui lo stesso Le Chatelier si era ispirato, sono equazioni chiare e precise che permettono di determinare l'evoluzione dei sistemi verso nuove situazioni di equilibrio. Una trattazione rigorosa dei fenomeni in questione può essere fatta con l'analisi delle variazioni di grandezze termodinamiche come l'energia libera G in funzione del grado di avanzamento di reazione  $\xi$ .

Ma in questo articolo non abbiamo ancora indagato l'origine profonda di tali comportamenti della natura, perché **delle regolarità in effetti esistono e sono sempre verificabili**. E qui viene in aiuto quella branca della scienza nota come termodinamica statistica, che ricerca le cause delle leggi macroscopiche della termodinamica classica attraverso una descrizione a livello microscopico di sistemi costituiti da numeri enormi di particelle. I sistemi reali possono essere descritti statisticamente in base ai loro livelli energetici e alla popolazione di ciascun livello: ***l'evoluzione di un sistema da uno stato iniziale ad uno finale dipende dalla maggiore probabilità dello stato finale rispetto ad altri possibili stati con eguale energia totale ma differente distribuzione delle popolazioni nei livelli energetici disponibili***. I moderni testi di Chimica Fisica[7] propongono una descrizione dell'equilibrio chimico e degli effetti della temperatura in termini statistici e possono essere consultati per una spiegazione dettagliata, che è al di là degli scopi di questo articolo. Novak nel 2005 propone una descrizione microscopica del PLC ed una sua dimostrazione basata sulla termodinamica statistica, concludendo che il PLC, spesso indicato anche come "principio di stabilità", non è basato su una legge naturale secondo la quale "la natura favorisce l'equilibrio", quanto piuttosto sul fatto che "**la natura favorisce la situazione più probabile**".[51]

In pratica, l'aumento della velocità della reazione diretta in una reazione in fase gassosa (come ad esempio  $\text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(g)}$ ) in seguito all'aggiunta di un reagente, ad es.  $\text{H}_2$ , nella miscela all'equilibrio può essere compreso tenendo conto che l'aumento del numero di molecole  $\text{H}_2$  comporta pure un aumento del numero di collisioni tra le molecole di  $\text{H}_2$  e di  $\text{I}_2$ ; di conseguenza, la velocità della reazione diretta risulterà, subito dopo l'aggiunta, superiore a quella della reazione inversa fino a che non si ristabilirà una nuova situazione di equilibrio, nella quale la concentrazione di HI sarà maggiore rispetto a quella precedente l'aggiunta. Inoltre le velocità della reazione diretta e di quella inversa saranno superiori alle velocità delle stesse reazioni nella precedente situazione di equilibrio.

### Conclusioni

Il PLC nella forma attualmente conosciuta è stato formulato nel 1888 ed è stato indicato anche come "*principio di moderazione*", "*principio di azione e reazione*" (Nernst), "*principio di abilità di adattamento*" (Chwolson) e "*principio di preservazione di uno stato per quanto possibile*" (Weinstein).[28] Da circa un secolo la comunità accademica è però divisa tra sostenitori del PLC e coloro che invece lo criticano apertamente poiché in molti casi esso risulta ambiguo e comunque, anche laddove permette previsioni corrette, lo fa soltanto in termini qualitativi e non quantitativi.

Non possiamo a questo punto esimerci dal fornire anche il nostro punto di vista che può essere riassunto nelle seguenti considerazioni:

- 1) il PLC è vago ed ambiguo, trasmette una idea sbagliata sulle vere cause dei comportamenti regolari osservati in natura e induce gli allievi a pensare in modo "non scientifico". Per tali ragioni sarebbe auspicabile abbandonare l'uso del PLC, o quantomeno ridurlo drasticamente inserendo contemporaneamente un numero limitato di regole, relative alla modifica delle variabili intensive *concentrazione, pressione e temperatura*, in modo da giungere ad un'unica interpretazione.

## L'equilibrio Chimico. Rivisitazione del Principio di Le Chatelier

- 2) Le regolarità sperimentali possono essere trattate in modo preciso e puntuale attraverso le equazioni di van't Hoff e attraverso il confronto tra il quoziente di reazione  $Q$  e la costante di equilibrio  $K$ . Riteniamo infatti tale approccio adeguato al livello di comprensione di allievi di scuole superiori e dei corsi universitari introduttivi di chimica generale.
- 3) Una trattazione più precisa dal punto di vista quantitativo richiede invece nozioni più avanzate di termodinamica classica e termodinamica statistica che potranno essere introdotte successivamente nei corsi universitari di chimica fisica.

### Riferimenti Bibliografici

- [1] F. Marchetti, R. Pettinari, C. Pettinari, A. Cingolani, C. Di Nicola, *CnS Chimica nella Scuola*, **2009**, *31*, **1**, p.18
- [2] R. H. Petrucci, W. S. Harwood, F. G. Herring, J. D. Madura, *General Chemistry*, Pearson International Edition, Prentice Hall, 9th ed., 2007, Upper Saddle River, New Jersey, p. 638.
- [3] A. Blackman, S. Bottle, S. Schmid, M. Mocerino, U. Wille, *Chemistry*, John Wiley & Sons Australia, Ltd 2008, p. 352.
- [4] H. L. Le Chatelier, *Comptes Rendus Académie des Sciences*, **1884**, *99*, 786.
- [5] E' possibile trovare la traduzione inglese del lavoro indicato nel rif. 2, dal titolo "*A General Statement of the Laws of Chemical Equilibrium*", a cura di H. M. Leicester e H. S. Klickstein, *A Source Book in Chemistry, 1400-1900*, pp. 481-3, nel sito web "Selected Classic Papers from the History of Chemistry" all'indirizzo <http://web.lemoyne.edu/~GIUNTA/lechat.html>. L'enunciato di Le Chatelier suona così: "Any system in stable chemical equilibrium, subjected to the influence of an external cause which tends to change either its temperature or its condensation (pressure, concentration, number of molecules in unit volume), either as a whole or in some of its parts, can undergo such internal modifications as would, if produced alone, bring about a change of temperature or of condensation of the opposite sign to that resulting from the external cause."
- [6] H. L. Le Chatelier, *Annales des Mines*, **1888**, *13*, 157.
- [7] Nel testo di chimica fisica dell'Atkins il PLC viene enunciato nel modo seguente: "Un sistema in equilibrio assoggettato a una sollecitazione risponde in maniera da rendere minimo l'effetto della sollecitazione stessa". P. Atkins, J. De Paula, *Chimica Fisica*, 4<sup>a</sup> ed. Italiana condotta sulla 7<sup>a</sup> edizione inglese, Zanichelli, Bologna, **2004**, p. 225.
- [8] H. L. Le Chatelier, *Comptes Rendus Académie des Sciences*, **1933**, *196*, 1557 e 1753.
- [9] F. Braun, *Z. Physik. Chem.*, **1887**, *1*, 269.
- [10] F. Braun, *Ann. Physik.*, **1888**, *33*, 337.
- [11] M. S. Silberberg, *Chimica, la Natura Molecolare della Materia e delle sue Trasformazioni*, McGraw-Hill Companies, Milano, **2004**, p. 692.
- [12] P. Atkins, L. Jones, *Principi di Chimica*, Zanichelli, Bologna, **2002**, p. 479.
- [13] R. H., Petrucci, W. S. Harwood, F. G. Herring, *Chimica Generale*, 1<sup>a</sup> Ed. italiana dell'8<sup>a</sup> Ed. americana, Piccin, Padova, **2002**, p. 641.
- [14] W. L. Masterton, C. N. Hurley, *Chimica, Principi e Reazioni*, 4<sup>a</sup> Ed. condotta sulla 5<sup>a</sup> Ed. americana, Piccin, Padova, **2003**, p. 374.
- [15] K. W. Whitten, R. E. Davis, M. L. Peck, G. G. Stanley, *Chimica Generale*, 7<sup>a</sup> Ed. italiana condotta sulla 7<sup>a</sup> Ed. americana, Piccin, Padova, **2004**, cap. 13 p. 490, cap. 14 p. 544, cap. 17 p. 713.
- [16] A. M. Manotti Lanfredi, A. Tiripicchio *Fondamenti di Chimica*, Casa Editrice Ambrosiana, Milano, **2001**, p. 241.
- [17] A. Sacco, M. Pasquali, F. Marchetti, *Chimica generale ed Inorganica*, Casa Editrice Ambrosiana, Milano, **1998**, p. 164.
- [18] R. Bertani, D. A. Clemente, G. De Paoli, P. Di Bernardo, G. Bavero, M. Gloria, B. Longato, U. Mazzi, G. A. Rizzi, U. Russo, M. Vidali, *Chimica Generale e Inorganica*, Casa Editrice Ambrosiana, Milano, **2001**, p. 232.
- [19] A. Bargellini, *Chimica in azione*, Carlo Signorelli Editore, Milano, **1999**, p. 311.
- [20] G. Valitutti, A. Tifi, A. Gentile, *Chimica: molecole in movimento*, Zanichelli, Bologna, **2005**, p. 360. G. Valitutti, A. Tifi, A. Gentile, *Le idee della Chimica*, Zanichelli, Bologna, **2004**, p. 418.
- [21] F. Bagatti, E. Corradi, A. Desco, C. Ropa, *Chimica*, Zanichelli, Bologna, **2003**, p. 388.
- [22] J. E. Brady, J. R. Holum, *Chimica*, Zanichelli, Bologna, **2004**, p. 192.
- [23] J. E. Brady, J. R. Holum, *Chimica*, Zanichelli, Bologna, **2004**, p. 304.
- [24] G. Ricciotti, *Chimica Generale e Organica con laboratorio*, Italo Bovolenta Editore, Ferrara, **2002**, p. G/158.
- [25] "[...] Le Chatelier's Principle: when a chemical system at equilibrium is disturbed, it reattains equilibrium by undergoing a net reaction that reduces the effect of the disturbance. Two phrases in this statement need further explanation. First, what does it mean to "disturb" a system? At equilibrium,  $Q$  equals  $K$ . When a change in conditions forces the system temporarily out of equilibrium ( $Q \neq K$ ), we say that the system has been stressed, or disturbed. Three common disturbances are a change in concentration of a component (that appears in  $Q$ ), a change in pressure (caused by a change in volume), or a change in temperature. We'll discuss each of these changes below. The other phrase, "net reaction," is often referred to as a shift in the equilibrium position of the system to the right or left. The equilibrium position is just the specific equilibrium concentrations (or pressures). A shift in the equilibrium position to the right means that there is a net reaction to the right (reactant to product) until equilibrium is reattained; a shift to the left means that there is a net reaction to the left (product to reactant). Thus, when a disturbance occurs, we say that the equilibrium position shifts, which means that concentrations (or pressures) change in a way that reduces the disturbance, and the system attains a new equilibrium position ( $Q = K$  again)."
- M. S. Silberberg, *Chemistry, the Molecular Nature of Matter and Change*, McGraw-Hill, USA, New York, **2006**, p. 745.
- [26] J. De Heer, *J. Chem. Ed.* **1957**, *34*, 375.
- [27] L. Katz, *J. Chem. Ed.*, **1961**, *38*, 375.

- [28] G. E. Lacy, *J. Chem. Ed.*, **2005**, *82*, 1192.  
[29] S. G. Canagaratna, *J. Chem. Ed.*, **2003**, *80*, 1211.  
[30] P. Atkins, J. De Paula, *Chimica Fisica*, 4<sup>a</sup> ed. Italiana condotta sulla 7<sup>a</sup> edizione inglese, Zanichelli, Bologna, **2004**, p. 225 e seguenti.  
[31] J. J. Solaz, J. Quílez, *Chem. Ed. Res. Pract.* **2001**, *2*, 303.  
[32] P. Ehrenfst, *J. Russ. Phys. Soc.*, **1909**, *41*, 347. P. Ehrenfst, *Z. Physik Chem.*, **1911**, *77*, 227. M. C. Raveau, *J. Phys.*, **1909**, *8*, 572.  
[33] T. De Donder, *L'affinite*, Gauthier-Villars, Paris, **1927**. T. De Donder, P. van Rysselberghe, *Thermodynamic Theory of Affinity*, Stanford University Press, **1936**.  
[34] K. Posthumus, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays Bas*, **1933**, *52*, 25.  
[35] M. Planck, *Ann. Phys.*, **1934**, *19*, 759.  
[36] A. Standen, *J. Chem. Ed.*, **1958**, *35*, 132.  
[37] J. De Heer, *J. Chem. Ed.* **1958**, *35*, 133.  
[38] R. S. Treptow, *J. Chem. Ed.*, **1980**, *57*, 417.  
[39] G. M. Bordner, *J. Chem. Ed.*, **1980**, *57*, 117.  
[40] R. Fernandez-Prini, *J. Chem. Ed.*, **1982**, *59*, 550.  
[41] L. K. Brice, *J. Chem. Ed.*, **1983**, *60*, 387.  
[42] R. S. Treptow, *J. Chem. Ed.*, **1984**, *61*, 499.  
[43] W. B. Jensen, *J. Chem. Ed.*, **1987**, *64*, 287.  
[44] H. R. Kemp, *J. Chem. Ed.*, **1987**, *64*, 482.  
[45] W. Bergquist, H. Heikkinen, *J. Chem. Ed.*, **1990**, *67*, 1000.  
[46] F. Jordaan, *Aust. J. Chem. Ed.* **1993**, Nov, 9.  
[47] V. B. E. Thomsen, *J. Chem. Ed.*, **2000**, *77*, 173.  
[48] M. J. Uline, D. S. Corti, *J. Chem. Ed.*, **2006**, *83*, 138.  
[49] E. M. Torres, *J. Chem. Ed.*, **2007**, *84*, 516.  
[50] Per una estesa trattazione sulla spiegazione scientifica vedere: G. Villani, *La chiave del mondo, Dalla filosofia alla scienza: l'onnipotenza delle molecole*, Napoli, CUEN, **2001**.  
[51] I. Novak, *J. Chem. Ed.*, **2005**, *82*, 1190.