

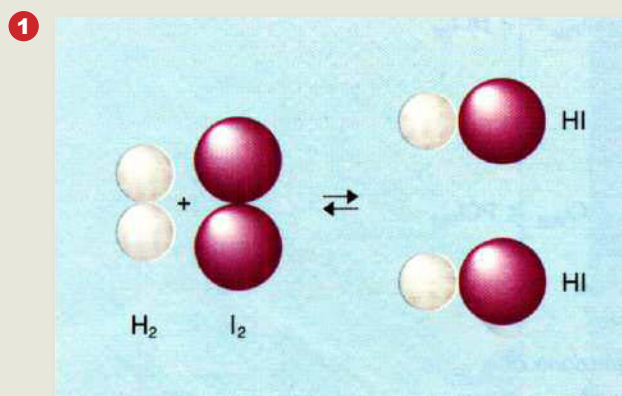


## ◆ Spiegazione matematica del principio di Le Châtelier

Il principio dell'**equilibrio mobile di Le Châtelier**, come già sappiamo, si può così enunciare: *se si ha una variazione di uno dei fattori per cui un sistema si trova in equilibrio, il sistema stesso tende a modificarsi in modo da annullare l'effetto della variazione.*

Consideriamo, per esempio, l'influenza della variazione di pressione a temperatura costante: un aumento di pressione favorisce le reazioni che avvengono con diminuzione di volume e una diminuzione di pressione favorisce quelle, invece, che avvengono con aumento di volume.

Prendiamo in considerazione la reazione di formazione di acido iodidrico riportata nella *figura 1*. Questa non comporta variazioni di volume totale: si passa, infatti, da un volume di idrogeno e un volume di iodio a due volumi di acido iodidrico e il sistema è quindi insensibile a ogni variazione di pressione.



Prendiamo ora in considerazione la reazione riportata nella *figura 2*.

Si passa da due molecole di ossido di azoto ( $\text{NO}_2$ ) a una molecola di tetrossido di azoto ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ), con contrazione di volume. Per il principio di Le Châtelier un aumento di pressione porterà a un aumento della quantità di tetrossido.

Vediamo matematicamente come si può spiegare tutto ciò.

Per la reazione  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HI}$

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

Se si sostituiscono in questa espressione alle concentrazioni le pressioni parziali  $p_{\text{H}_2}$ ,  $p_{\text{I}_2}$ ,  $p_{\text{HI}}$  si ottiene

$$K_p = \frac{p^2_{\text{HI}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{I}_2}}$$

La pressione totale del sistema è uguale alla somma delle pressioni parziali

$$P_{\text{tot}} = p_{\text{I}_2} + p_{\text{H}_2} + p_{\text{HI}}$$

perciò moltiplicando la pressione totale per un certo valore  $x$  (per esempio, per 2, raddoppiando cioè la pressione stessa) anche le pressioni parziali risulteranno moltiplicate per lo stesso valore:

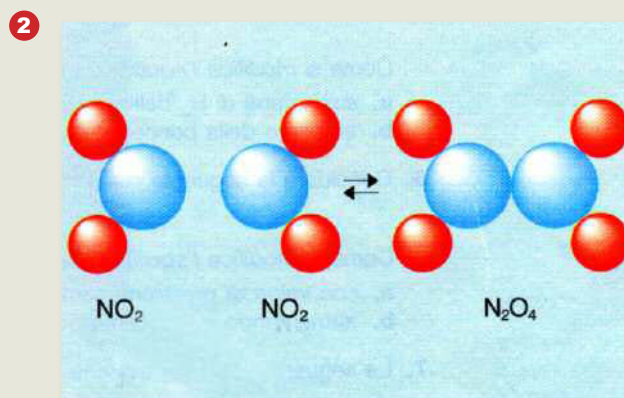
$$x P_{\text{tot}} = x (p_{\text{I}_2} + p_{\text{H}_2} + p_{\text{HI}})$$

$$x P_{\text{tot}} = x p_{\text{I}_2} + x p_{\text{H}_2} + x p_{\text{HI}}$$

Sostituendo a questo punto nella (2) si ottiene

$$\frac{x^2 p^2_{\text{HI}}}{x p_{\text{H}_2} \cdot x p_{\text{I}_2}}$$

e semplificando l'espressione, cioè dividendo per  $x^2$  si vede che il valore della costante  $K$  rimane invariato.



Nel secondo caso:  $2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ .

$$\frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p^2_{\text{NO}_2}}$$

Moltiplicando per  $x$  si ottiene

$$\frac{x p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{x^2 p^2_{\text{NO}_2}}$$

Semplificando, cioè dividendo per  $x$ , si ottiene

$$\frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{x p^2_{\text{NO}_2}}$$

Da ciò risulta che, aumentando la pressione, il valore del denominatore aumenta, ma, dovendo rimanere costante il valore di  $K_p$ , aumenterà di conseguenza anche il valore del numeratore.

(Da Scienze, vol IX, Fratelli Fabbri Editori)