



◆ 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 nell'illustrazione *a*. 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.

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:

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

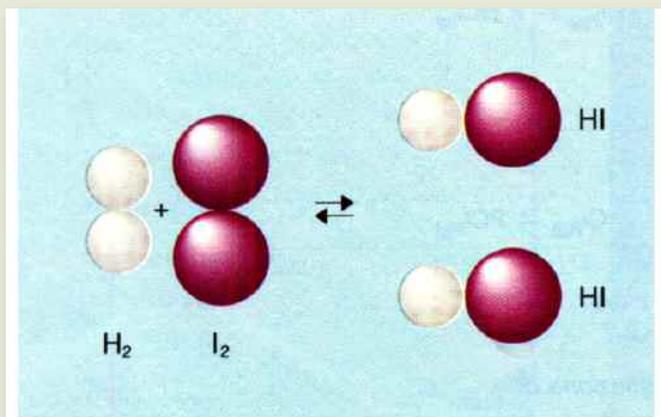
$$x P_{\text{tot}} = x p_{\text{I}_2} + x p_{\text{H}_2} + x p_{\text{HI}}$$

Sostituendo a questo punto nella (2) si ottiene

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

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

a



Prendiamo ora in considerazione la reazione riportata nell'illustrazione *b*.

Si passa da due molecole di ossido di azoto (NO_2) a una molecola di tetrossido di azoto (N_2O_4), con contrazione di volume. Per il principio di Le Châtelier un aumento di pressione porterà a un aumento della quantità di tetrossido.

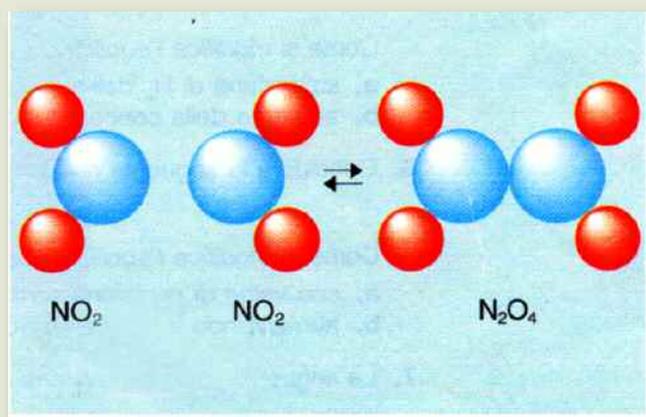
Vediamo matematicamente come si può spiegare tutto ciò. Per la reazione $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HI}$

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] [\text{I}_2]} \quad (1)$$

Se si sostituiscono in questa espressione alle concentrazioni le pressioni parziali p_{H_2} , p_{I_2} , p_{HI} si ottiene

$$K_p = \frac{p_{\text{HI}}^2}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{I}_2}} \quad (2)$$

b



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

$$K_p = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p_{\text{NO}_2}^2}$$

Moltiplicando per x si ottiene

$$K_p = \frac{x p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{x^2 p_{\text{NO}_2}^2}$$

Semplificando, cioè dividendo per x , si ottiene

$$K_p = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{x p_{\text{NO}_2}^2}$$

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, voi IX, Fratelli Fabbri Editori)