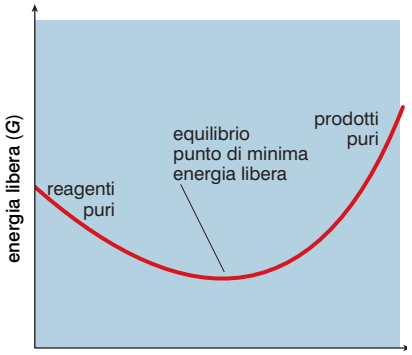
CAPITOLO 18 L'equilibrio chimico

Quando mettiamo dei cubetti di ghiacci in un bicchiere il ghiaccio fonde, ma contemporaneamente alcuni cubetti si saldano tra loro: in un piccolo volume non cambiano le proprietà macroscopiche del sistema e le quantità di acqua solida e liquida rimangono costanti.

La condizione di equilibrio, sia per equilibri di tipo fisico, come quello dell'esempio, sia per quelli di tipo chimico, si caratterizza

- dal punto di vista macroscopico per la staticità di una proprietà del sistema (nel caso di un bicchiere di acqua e ghiaccio la quantità di liquido e solido) e per il fatto che, da un punto di vista quantitativo la quantità dei prodotti e dei reagenti rimane costante;
- dal punto di vista microscopico per la dinamicità: reagenti e prodotti si trasformano reciprocamente gli uni negli altri con la stessa velocità. Nell'esempio per ogni molecola che abbandona lo stato liquido per passare allo stato solido ve n'è una che lascia lo stato solido per passare a quello liquido.

A temperatura e pressione costanti, l'equilibrio chimico in un sistema chiuso corrisponde alla situazione di minima energia libera.
All'equilibrio si ha $\Delta G = 0$.



L'**equilibrio chimico** si stabilisce o in sistemi chiusi in cui si hanno reagenti o prodotti gassosi o in sistemi in soluzione. Per la generica reazione d'equilibrio $aA_{(g)} + bB_{(g)} \rightleftarrows cC_{(g)} + dD_{(g)}$, valgono le condizioni:

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad \text{e} \quad K_p = \frac{P_C{}^c \cdot P_D{}^d}{P_A{}^a \cdot P_B{}^b}$$

dove K_c e K_p sono le costanti di equilibrio (K_{eq}) espresse, rispettivamente, in termini di concentrazione e di pressione.

In un sistema chimico all'equilibrio, a una data temperatura e pressione, il rapporto tra il prodotto delle concentrazioni molari (o pressioni per le reazioni omogenee in fase gassosa) dei prodotti e quelle dei reagenti, elevate ciascuna al proprio coefficiente stechiometrico, è costante. (**legge dell'equilibrio chimico o dell'azione di massa**)

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$$

con $\Delta n = c + d - a - B$.

Se si perturba un sistema all'equilibrio, questo reagisce in modo tale da contrastarne l'effetto. Verrà raggiunta una nuova posizione di equilibrio, maggiormente spostata a destra o a sinistra rispetto all'iniziale.
(**Principio di Le Châtelier**).

1) Se si aumenta la concentrazione di una sostanza a destra della doppia freccia, il nuovo equilibrio sarà più spostato a sinistra e viceversa.
2) Se si aumenta la temperatura il nuovo equilibrio sarà più spostato a destra se $\Delta H > 0$, e viceversa.
3) Se si diminuisce la pressione la nuova posizione di equilibrio sarà più spostata nella direzione in cui è maggiore il numero di moli gassose.

Nel caso di equilibri in fase acquosa relativi a elettroliti ionici deboli, la K_c si chiama **prodotto di solubilità** K_{ps} e corrisponde al prodotto delle concentrazioni molari, ciascuna elevata al proprio coefficiente stechiometrico, degli ioni in soluzione. La K_{ps} è tanto minore quanto meno solubile è l'elettrolita.

In base al valore di K_{eq} si può capire se la posizione di equilibrio è maggiormente spostata a destra (K_{eq} grande) o a sinistra (K_{eq} piccola). Se la temperatura aumenta, K_{eq} aumenta nelle reazioni endotermiche e diminuisce in quelle esotermiche.

Conoscendo la K_{eq} è possibile, se si conosce la composizione iniziale del sistema, stabilire le quantità di reagenti e prodotti all'equilibrio.