**Velocità di reazione ed equilibrio chimico**

Quando avviene una reazione chimica, questa decorre fino al raggiungimento dell'**equilibrio chimico**, che è una situazione nella quale le concentrazioni delle specie coinvolte (o le loro pressioni parziali, per specie in fase gas) assumono valori invarianti nel tempo e aventi un rapporto tale da soddisfare la **legge dell'azione di massa**:

$$aA + bB ⇌ cC + dD$$

$$\frac{\left[C\right]^{c}}{\left[A\right]^{a}}\frac{\left[D\right]^{d}}{\left[B\right]^{b}}=K$$

**K** è detta **costante di equilibrio**, ed è data dal rapporto tra le concentrazioni dei prodotti e quelle dei reagenti, ciascuna elevata per il rispettivo coefficiente stechiometrico.

La formulazione di *K* discende da considerazioni termodinamiche che qui si omettono.

**Il valore numerico della costante di equilibrio è caratteristico per ciascuna reazione chimica e dipende unicamente dalla temperatura e dalla pressione.**

A rigore, nell’espressione della legge dell’azione di massa dovrebbero comparire le attività e non le concentrazioni delle varie specie chimiche interessate.

Le costanti di equilibrio nelle quali compaiono le concentrazioni sono chiamate *costanti di equilibrio stechiometriche*.

In genere l'equilibrio chimico viene raggiunto dopo un certo tempo, che dipende dalle proprietà cinetiche della reazione chimica.

***Kd***

$$aA + bB ⇆ cC + dD$$

 ***Ki***

La velocità reazione diretta (Vd) è proporzionale ad [A] e [B], mentre quella della reazione inversa (velocità reazione indiretta) (Vi) è proporzionale ad [C] e D], quando il sistema arriva all’equilibrio le due velocità sono uguali. L’equilibrio dinamico si può considerare raggiunto quando la **velocità di reazione** diretta è eguale a quella della reazione inversa:

Vd = *Kd* [A]a. [B]beVi = *Ki* [C]c. [D]d

all’equilibrio :

Vd = Vi;

*Kd*. [A]a. [B]b = *K*i . [C]c. [D]d da cui

$$\frac{\left[C\right]^{c}}{\left[A\right]^{a}}\frac{\left[D\right]^{d}}{\left[B\right]^{b}}=\frac{K\_{d}}{K\_{i}}=K\_{eq}$$

La *Keq* è misurata empiricamente determinando le concentrazioni in [moli/L] delle diverse specie, rappresentata dal rapporto tra la costante di velocità di formazione e di scomparsa delle specie.

* *se Kd* ***>*** *Ki  la reazione spostata a destra; Keq* è grande
* se *Kd* ***<*** *Ki  la reazione spostata a sinistra; Keq* è piccola

La *Keq* indica solo se una reazione è completa o no, quando l'equilibrio è raggiunto, le reazioni diretta e inversa continuano ad avvenire, ma senza modificare le concentrazioni delle specie presenti.

***Per una generica reazione, quando si raggiunge l'equilibrio chimico, il rapporto tra le concentrazioni delle specie, elevate per il rispettivo coefficiente stechiometrico, è costante, ed è pari alla costante di equilibrio K data dalla legge dell’azione di massa****.*

**Proprietà :**

Il **valore di *Keq*** per una certa reazione chimica **dipende solo da** **temperatura** e **pressione**, **non** dipende dal meccanismo della reazione chimica, dalla preparazione, dalla presenza di altre specie, dalla presenza di altri equilibri chimici.

L'aggiunta o la rimozione di un reagente o di un prodotto, a sua volta, non modifica il valore di *Keq*. In una situazione di questo tipo, un po' di reagenti si trasformano in prodotti, o viceversa, in maniera tale da riportarsi all'equilibrio, cioè in modo tale che il loro rapporto sia uguale a K*eq*.

Questo fenomeno è noto come principio dell’equilibrio mobile o principio di **Le Chatelier**.

**Equilibri chimici in soluzione acquosa**

Gli equilibri chimici che possono avere luogo in soluzione acquosa sono essenzialmente di tipo acido - base, di complessamento, di precipitazione, e redox; in base alla reazione considerata esistono diverse *Keq*:

* acido - base, in cui la reazione è basata sul trasferimento di ioni H+ (*Ka* o *Kb*);

HA + H2O ⇆ H3O+ + A- ; costante di acidità $K\_{a}=\frac{\left[H\_{3}O^{+}\right]\left[A^{-}\right]}{\left[HA\right]}$

B + H2O ⇆ BH+ + OH- ; costante di basicità $K\_{b}=\frac{\left[OH^{-}\right]\left[BH^{+}\right]}{\left[B\right]}$

* precipitazione, in cui la reazione è basata sulla formazione di specie insolubili (*Kps*);

AgCl ⇆ Ag+ + Cl- ; prodotto di solubilità $K\_{ps}=\left[Ag^{+}\right]\left[Cl^{-}\right]$

* complessamento, in cui la reazione è basata sulla coordinazione di leganti a un accettore (*K form, β*); M + L ⇆ ML complesso; costante di formazione $K form (β)$
* redox, in cui la reazione è basata sul trasferimento di elettroni (*K**redox*)

A red + B ox ⇆ A ox + B red; *Kredox*

Per le reazioni:

AB ⇌ A + B; $K\_{eq} \left(\begin{array}{c}K\_{a}, K\_{b} \\K\_{ps}\end{array}\right)=\frac{\left[A\right]\left[B\right]}{\left[AB\right]}$

* nel caso di elettroliti forti completamente dissociati:

*Keq* → ∞, cioè [AB] → 0, la reazione è quantitativa

* nel caso di elettroliti deboli l’entità della dissociazione dipende dal valore di Keq: se Keq è grande, dissociazione è grande; se Keq è piccola, dissociazione è piccola.

**Combinazioni di costanti di equilibrio**

È possibile “combinare” costanti di equilibrio delle reazioni più svariate in modo da trovare costanti di equilibrio di nuove reazioni, talvolta non facili a calcolarsi sperimentalmente.

Regole:

* se due (o più) reazioni vengono *addizionate*, la nuova costante di equilibrio è il *prodotto* delle costanti
* se due (o più) reazioni vengono *sottratte*, la nuova costante di equilibrio è il *quozient*e delle costanti
* se si aggiunge la reazione *inversa*, la costante da moltiplicare o dividere sarà il *reciproco* della reazione diretta
* se i fattori di una reazione devono essere *moltiplicati* per *n*, la sua costante dei equilibrio deve essere *elevata alla potenza n.*