

# Chemická kinetika

Chemická kinetika studuje

- Rychlost chemických reakcí
- Mechanismus reakcí (reakční kroky)

Rychlé reakce – výbuch  $\text{H}_2 + \text{O}_2$ , neutralizace  $\text{H}^+ + \text{OH}^-$

Pomalé reakce – rezivění železa

Časová závislost průběhu  
chemických reakcí

**Rychlost = Závislost koncentrace  
na čase**

Rozdíl od termodynamiky,  
která nezjišťuje časový průběh



# Reakční kinetika

Časová závislost průběhu chemických reakcí  
**Závislost koncentrace na čase**



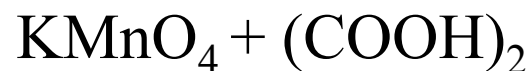
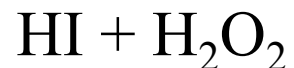
1850 Wilhelmy:

hydrolyza sacharózy

1864 Guldberg a Waage

$$K = k_1/k_2 = [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b$$

1865 Harcourt, Esson:



1884 **Van't Hoff:**

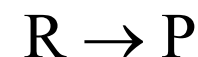


$$-\frac{dc}{dt} = kc^n$$

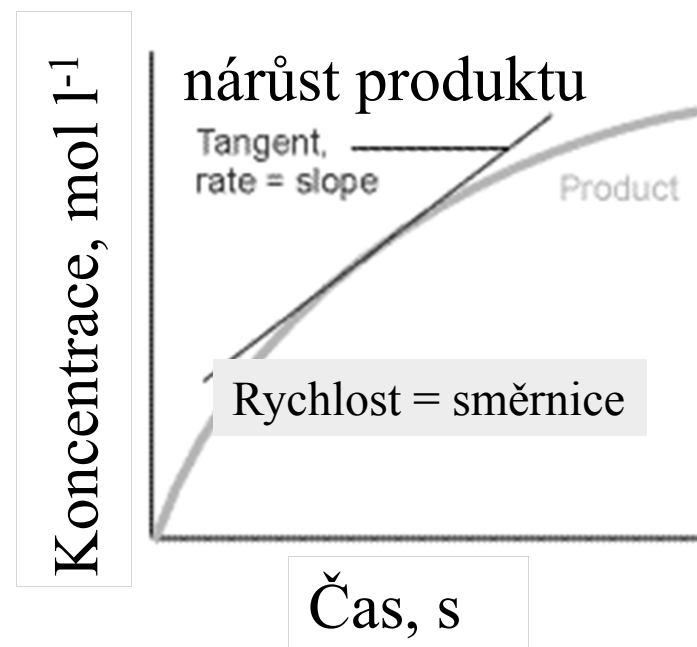
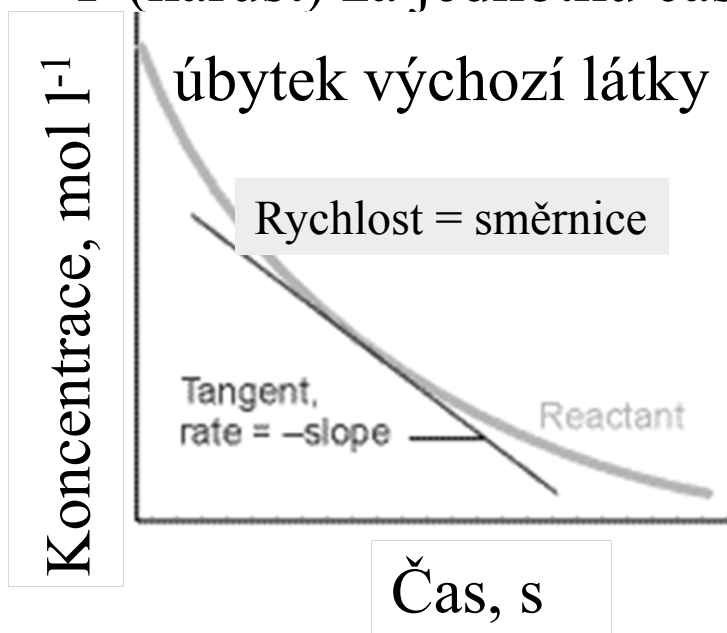
n = řád reakce, k = rychlostní konstanta  
empiricky odvodil  $k = A \exp(-E/RT)$

1889 **Arrhenius:** interpretoval  $E_a$  = energetická bariéra reakce

# Reakční rychlost



Změna koncentrace výchozí látky R (úbytek) nebo produktu P (nárůst) za jednotku času



**Okamžitá** rychlost úbytku výchozí látky  $-d[R]/dt$  (směrnice)

**Okamžitá** rychlost tvorby produktu  $d[P]/dt$  (směrnice)

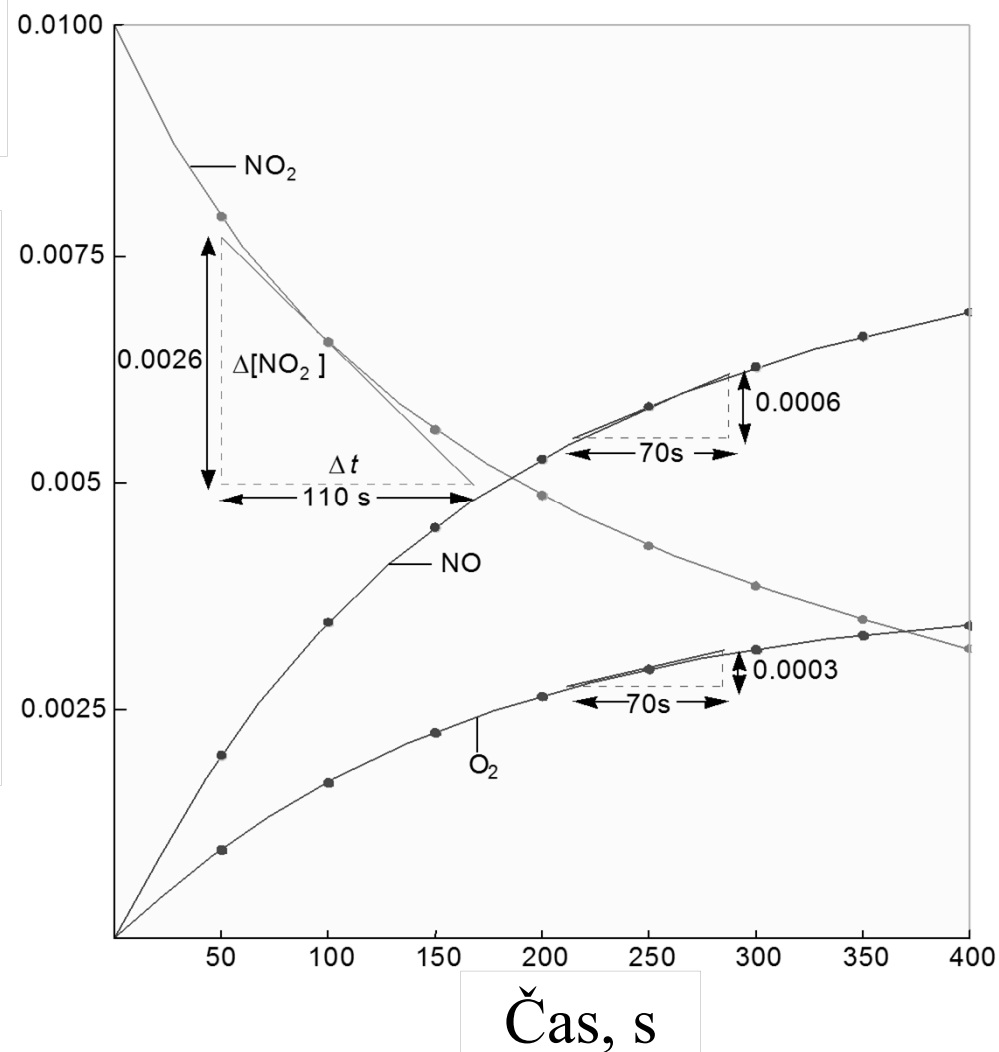
Reakční rychlost s časem klesá, pokles koncentrace reaktantů<sup>3</sup>

# Reakce $2 \text{NO}_2 \rightarrow 2 \text{NO} + \text{O}_2$ při $300 \text{ }^\circ\text{C}$

Průměrná rychlost  
Změna koncentrace za čas

$$\frac{\Delta [A]}{\Delta t}$$

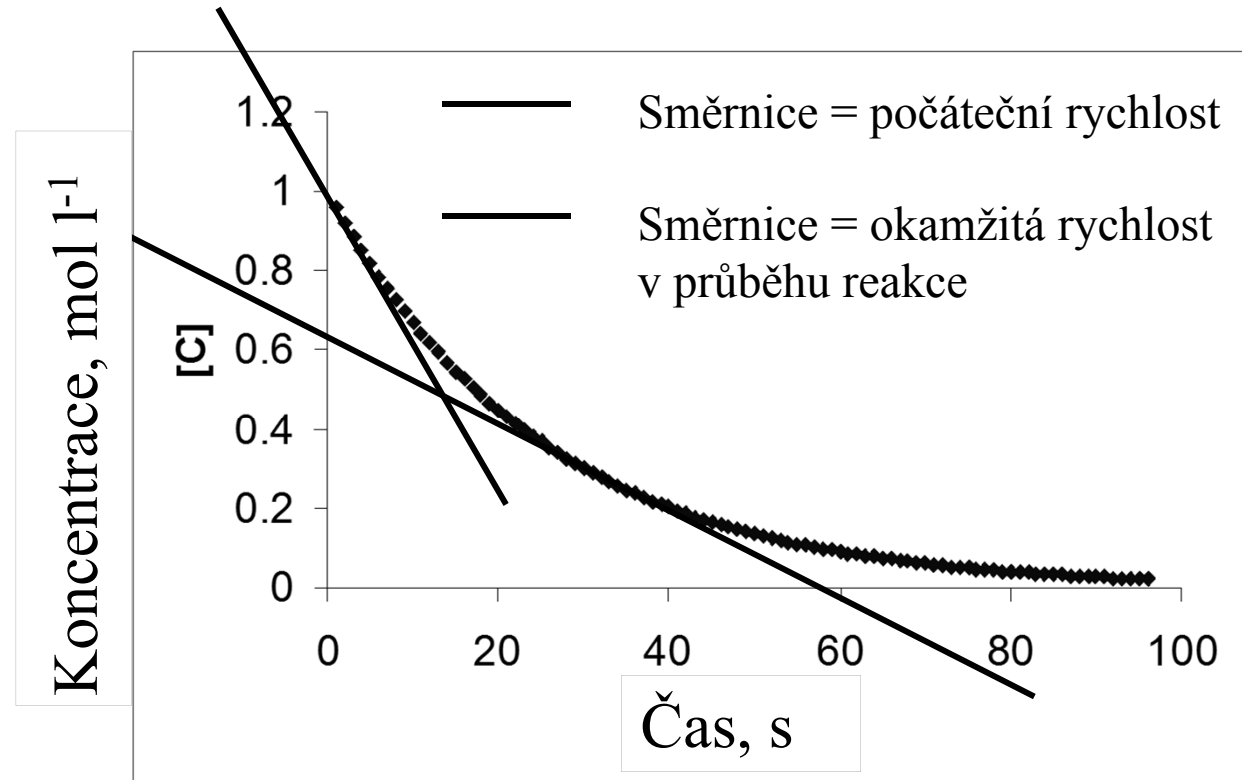
Koncentrace, mol l<sup>-1</sup>



# Počáteční rychlost

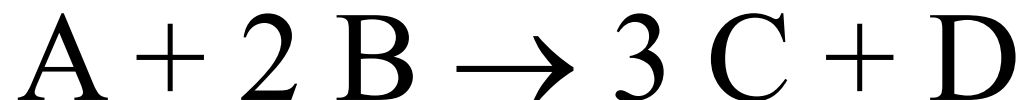
Rychlost reakce v čase  $t = 0$

$$-\frac{dc}{dt} = kc^n$$



Jednotky reakční rychlosti vždy  $[\text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}]$

## Vyjádření reakční rychlosti

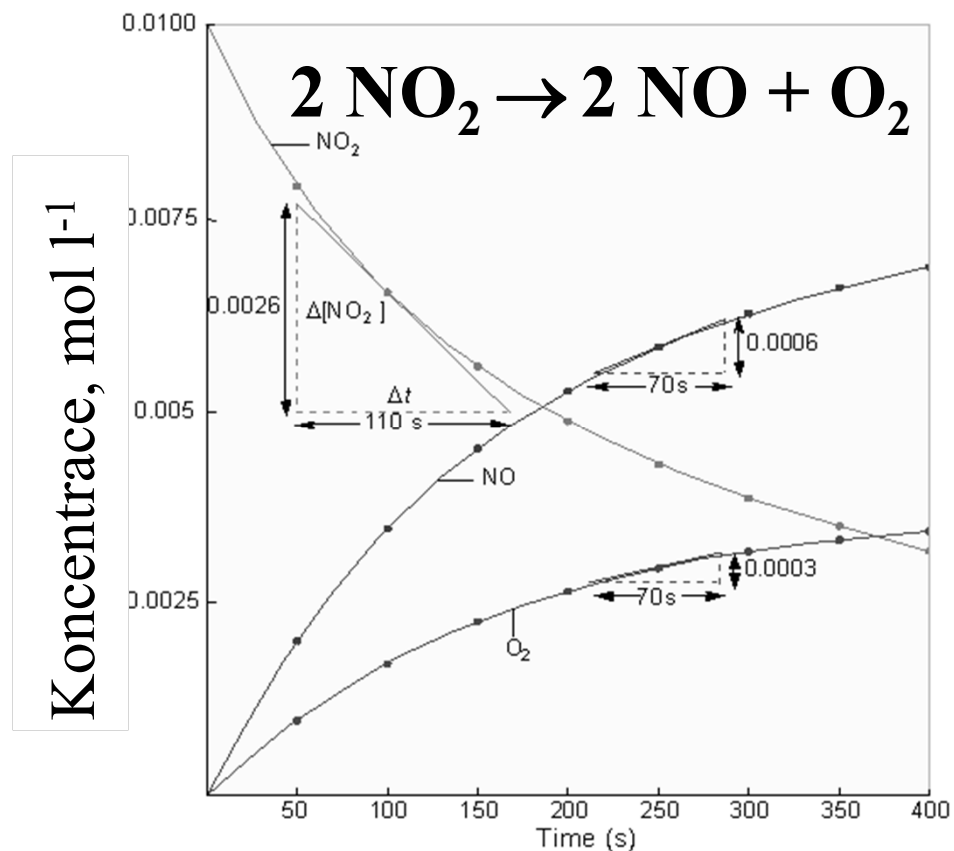


$$Rychlost = \frac{d[D]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt}$$

Stechiometrické koeficienty pro porovnání

- Úbytku různých reaktantů
- Vzniku různých produktů

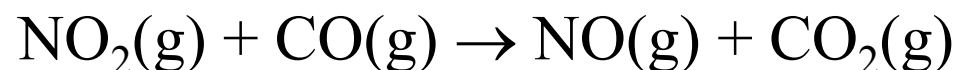
## Reakční rychlost



$$\text{Rychlost} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$$

## Examples of Reaction Rates

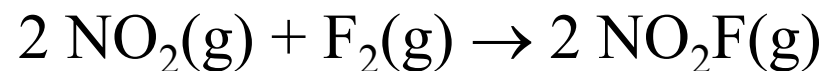
### Reakční rychlost



$$\text{rychlost} = -\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{CO}]}{dt} = \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{d[\text{CO}_2]}{dt}$$



$$\text{rychlost} = -\frac{1}{4} \frac{d[\text{PH}_3]}{dt} = \frac{d[\text{P}_4]}{dt} = \frac{1}{6} \frac{d[\text{H}_2]}{dt}$$



$$\text{rychlost} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{F}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2\text{F}]}{dt}$$



# Vlivy na reakční rychlost

Reakční rychlost závisí na:

- **Koncentraci** reaktantů - na počátku nejvyšší, s poklesem koncentrace rychlost klesá
- **Teplotě** - zvýšení o 10 °C přibližně **dvojnásobná** rychlost, Arrheniova rovnice
- **Ploše** povrchu (pevné reaktanty)
- **Katalyzátoru**

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

# Závislost reakční rychlosti na koncentraci

Rychlost reakce vzrůstá při zvýšení koncentrace reaktantů



Kyselina



Voda



Mg páska

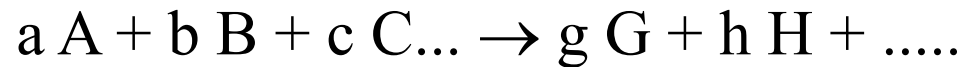


1777 Wenzel

Rychlost reakce klesá

10

## Kinetická (rychlostní) rovnice



Reakční rychlost  $-\frac{dc}{dt} = r = k[A]^m[B]^n[C]^p \dots$

m, n = řád reakce, **nesouvisí** se stechiometrickými koeficienty

řád reakce může být 0, zlomek, záporný

**Řád reakce = výsledek experimentálního měření**

Řád reakce závisí na MECHANIZMU reakce

Reakční rychlost  $r = k [\text{Br}^-] [\text{BrO}_3^-] [\text{H}^+]$



## Kinetická (rychlostní) rovnice

Reakční rychlost =  $k [A]^m [B]^n \dots$

$$r = k [X]^n$$

Celkový řád reakce  $x = m + n + \dots$

$m$  = řád reakce vzhledem k A

Jednotky reakční rychlosti vždy  $[\text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}]$

$k$  = **rychlostní konstanta**, jednotky podle kinetické rovnice, aby vyšly jednotky reakční rychlosti  $[\text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}]$

$k$  - nezávisí na koncentraci

$k$  - závisí na teplotě (Arrheniova rovnice)

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

# Experimentální zjištění reakčních rychlostí

Měření závislosti koncentrace na čase

**Diferenciální** kinetická rovnice

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

= závislost **rychlosti na koncentraci**

**Integrální** kinetická rovnice

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

= závislost **koncentrace na čase**

$$[A] = [A]_0 \exp(-kt)$$

# Examples of Reaction Rates

## Měření reakční rychlosti

Čas

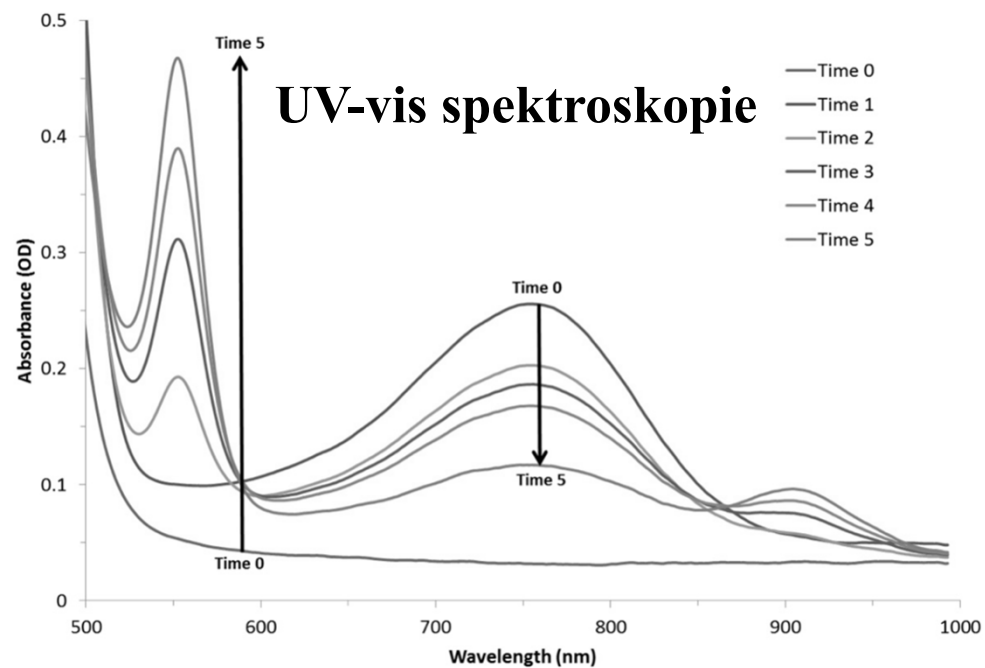


Změna koncentrace

Konstantní teplota



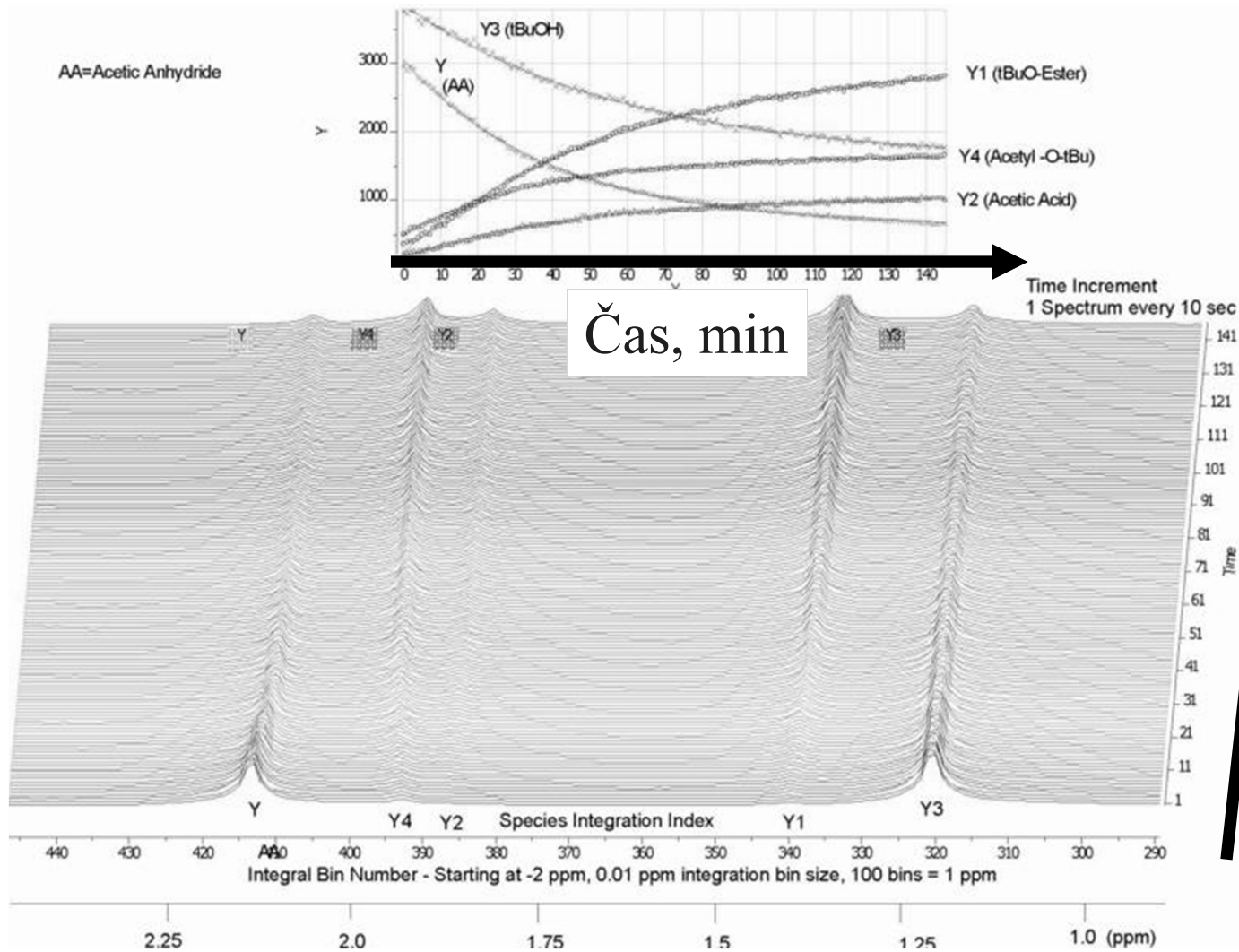
Change in Absorbance During the Chemical Stoplight Reaction



Změna barvy

# Examples of Reaction Rates

## Měření reakční rychlosti – $^1\text{H}$ NMR spektroskopie



## Izolované reakce

Reakce nultého řádu  $r = k [A]^0$   
(vzácné v homogenní kinetice, reakce na povrchu)

Reakce prvního řádu  $r = k [A]^1$

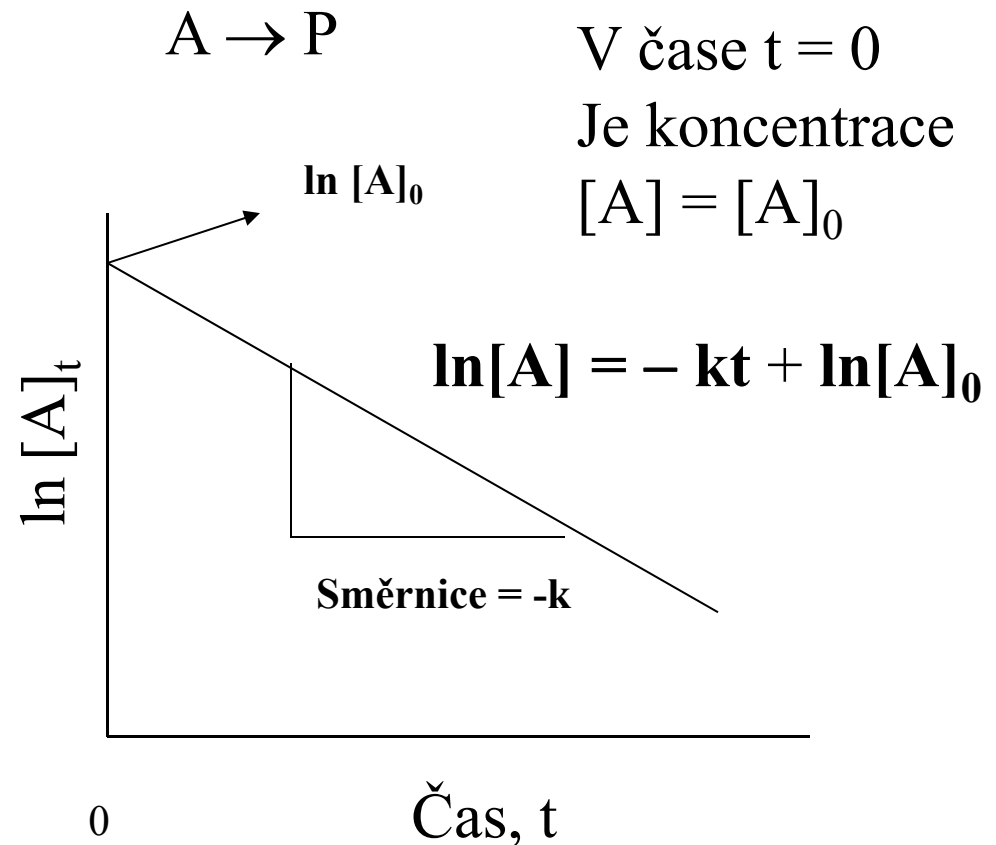
Reakce druhého řádu  $r = k [A]^1 [B]^1$

Reakce třetího řádu (vzácné, vyšší řády zřídka)

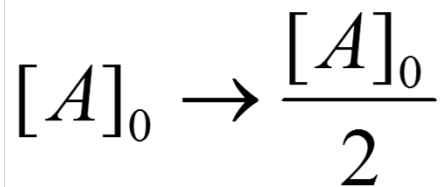


## Reakce prvního řádu

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{dt} &= k[A]^1 = k[A] \\ \frac{d[A]}{[A]} &= -k dt \\ \int \frac{d[A]}{[A]} &= -k \int dt \\ \ln \frac{[A]}{[A]_0} &= -kt \\ [A] &= [A]_0 \exp(-kt) \end{aligned}$$

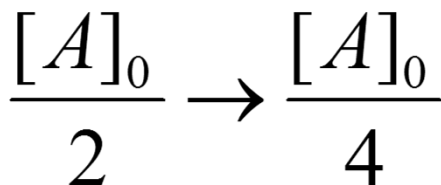


**Reakce prvního řádu**  
**Přímka  $\ln[A]$  versus  $t$**



## Poločas reakce $t_{1/2}$

V čase  $t = t_{1/2}$  klesne výchozí koncentrace na polovinu



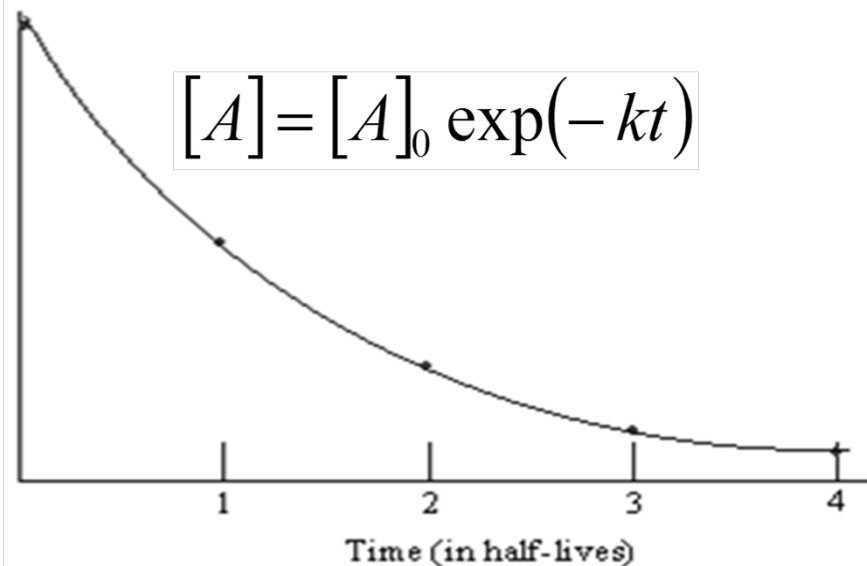
$$[A]_{t_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2}$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

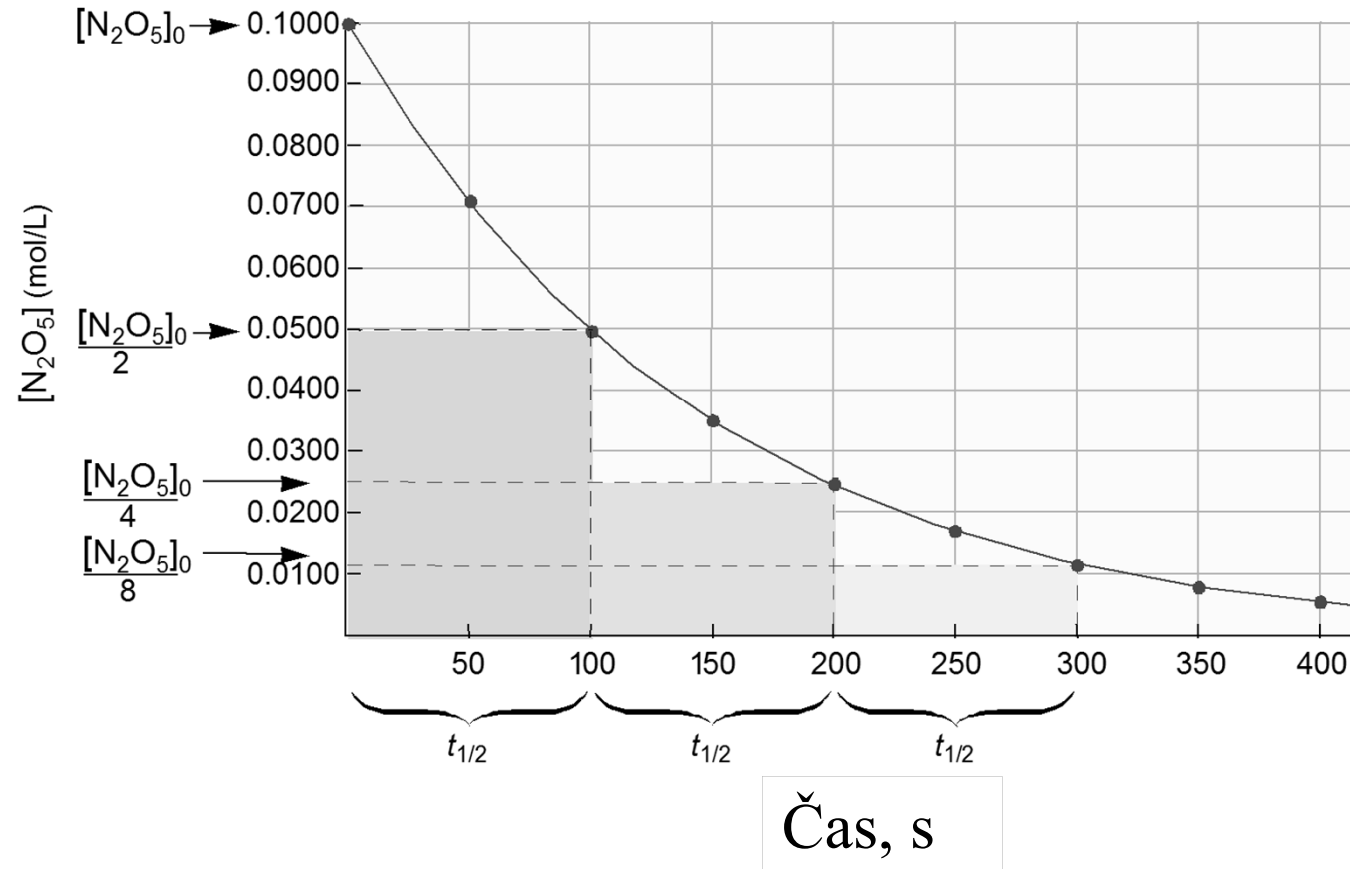
$$\ln \frac{\frac{1}{2}[A]_0}{[A]_0} = -kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Koncentrace, mol l<sup>-1</sup>



## Poločas reakce $t_{1/2}$





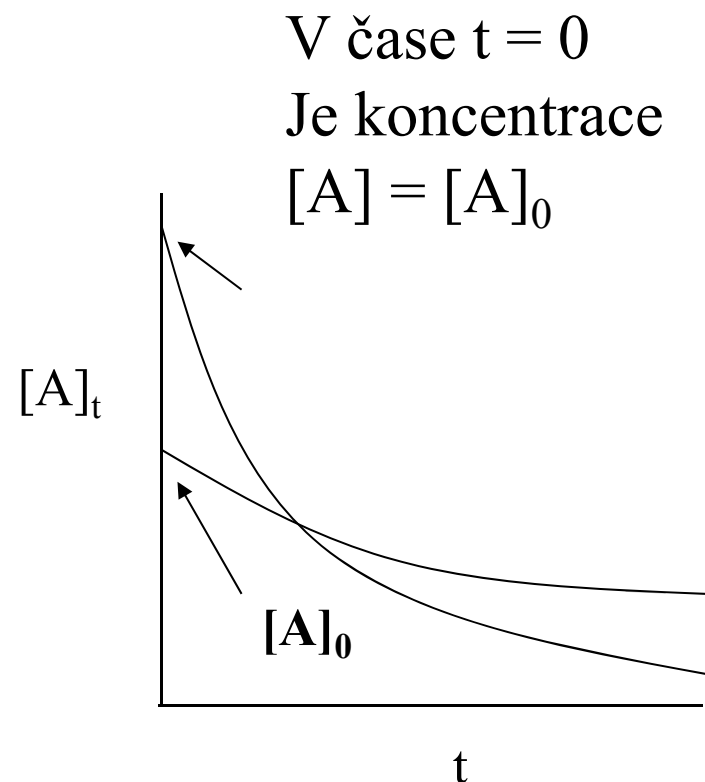
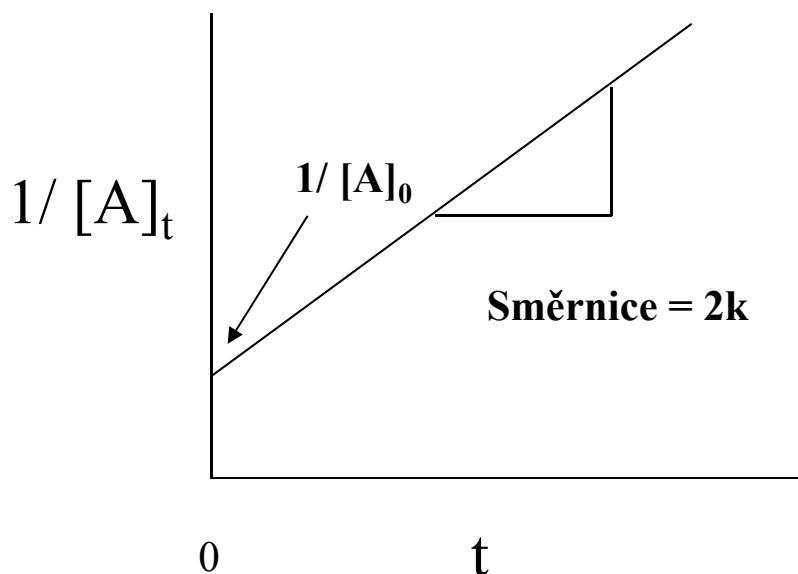
## Reakce druhého řádu

$$- d[A] / 2dt = k [A]^2$$

$$d[A]/[A]^2 = - 2kdt$$

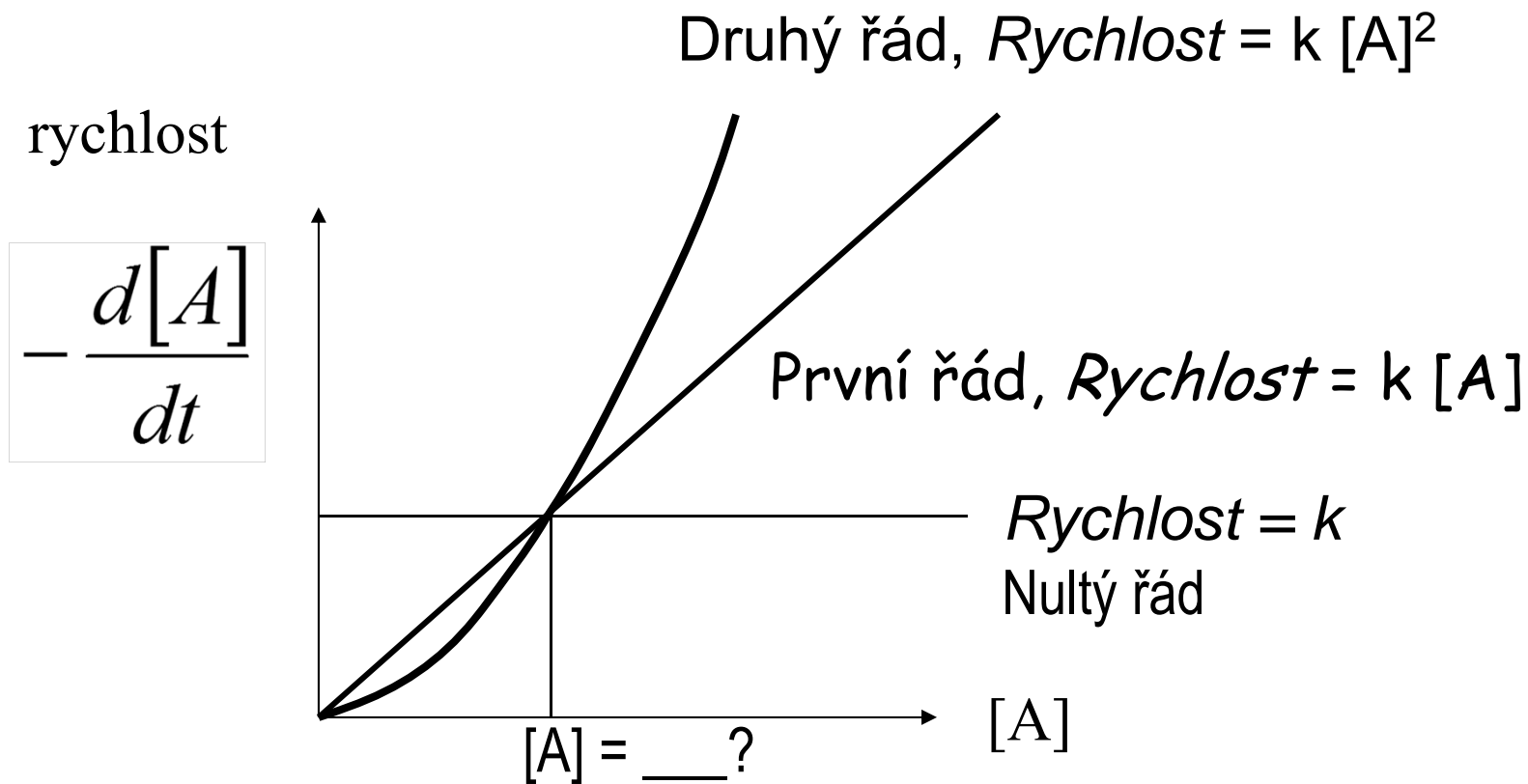
Po integraci

$$- 1/[A] + 1/[A]_0 = - 2kt$$



**Reakce druhého řádu**  
**Přímka  $1/[A]$  versus  $t$**

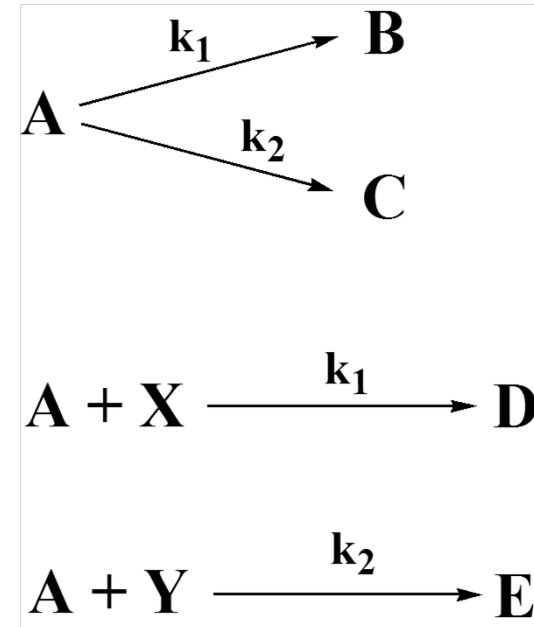
# Reakční rychlost



# Simultánní reakce

Bočné

- Rozvětvené
- Konkurenční
- Nezávislé  
(speciální případ konkurenční reakce)



Zvratné

Následné

## Následné reakce



Úbytek A

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A]$$

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

Vznik B z A

Úbytek B → C

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = k_1[A]_0 e^{-k_1 t}$$

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

Vznik C z B

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B]$$

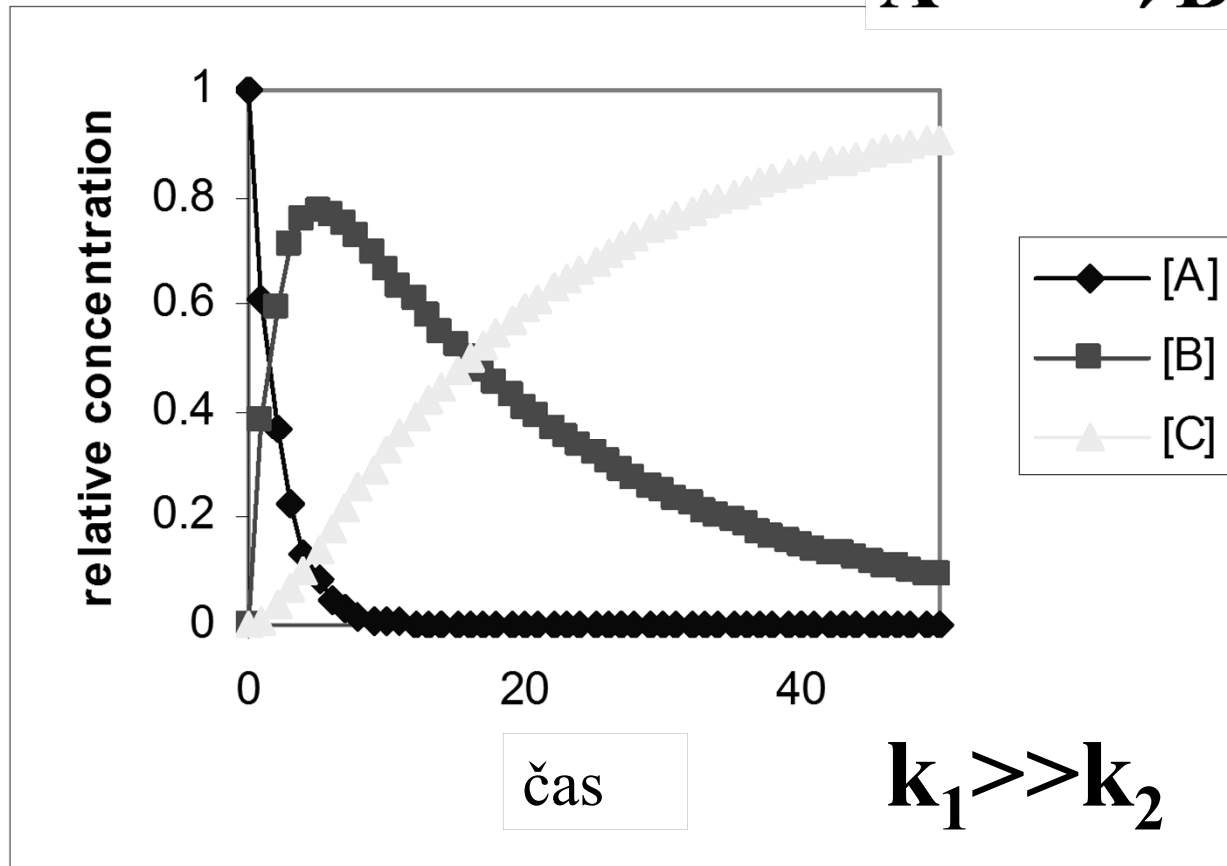
$$[C] = [A]_0 - [A] - [B]$$

$$[C] = [A]_0 \left( 1 + \frac{k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2} \right)$$

$[A]_0$

## Následné reakce

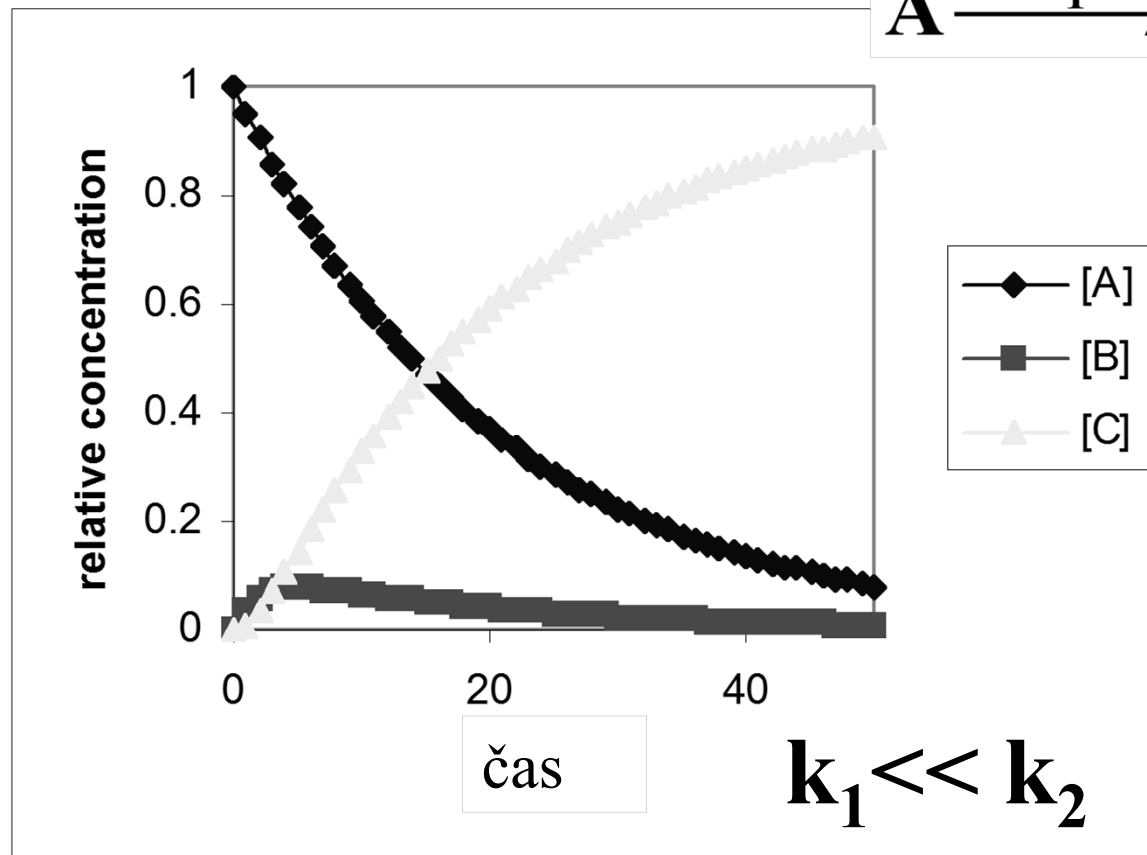
Druhá reakce pomalá = určuje rychlost = nejpomalejší krok





## Následné reakce

První reakce pomalá = určuje rychlost = stacionární stav

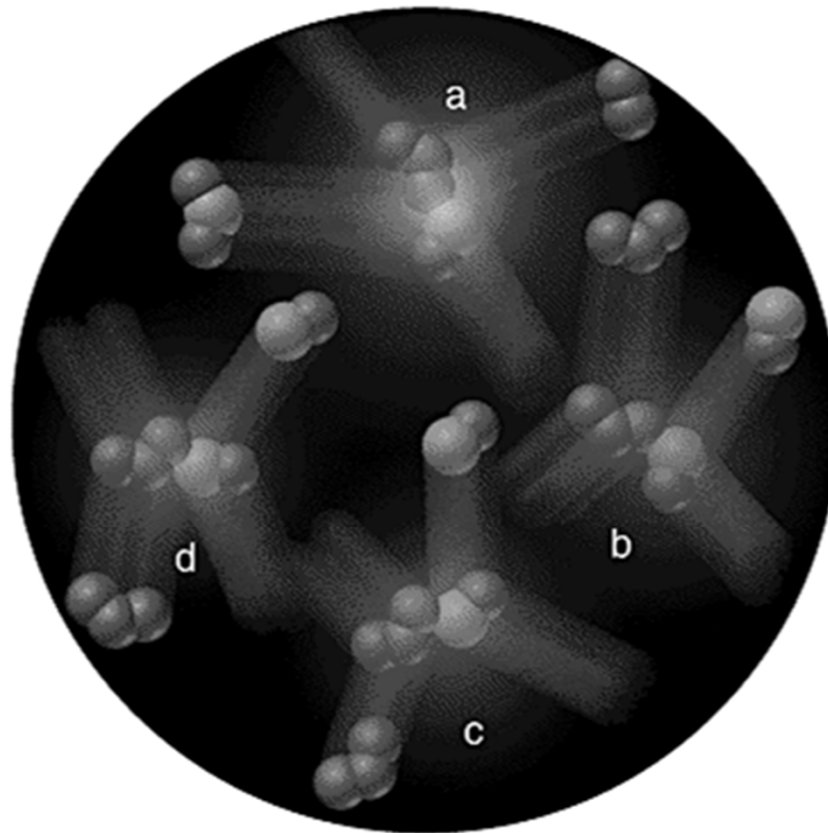


[B] = malá

a přibližně  
konstantní

$d[B]/dt = 0$

# Srážková teorie reakční rychlosti



# Srážková teorie reakční rychlosti

Rychlostní konstanta  $k$

Jen srážky se správnou orientací vedou k reakci = vzniku produktů

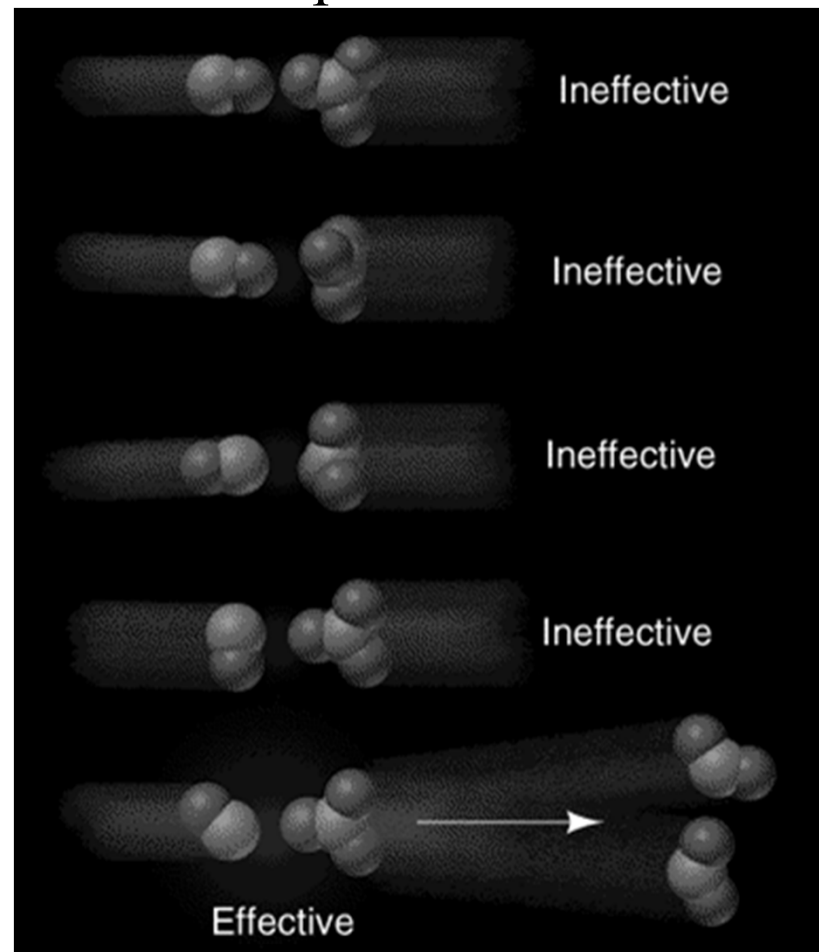
$$k = p f Z$$

$p$  = zlomek srážek se správnou orientací (0-1), složitější molekuly vyžadují přesnou orientaci

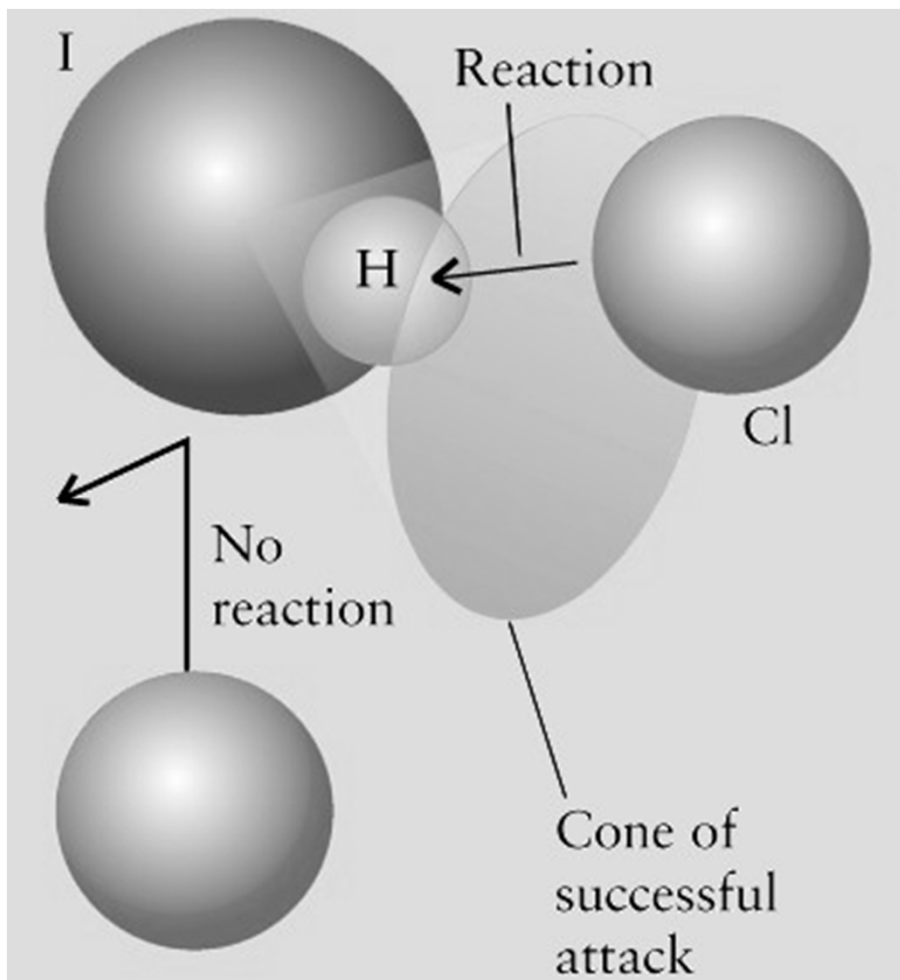
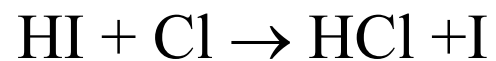
$Z$  = četnost srážek

$f$  = zlomek srážek s dostatečnou energií

$$f = \exp \frac{-E_a}{RT}$$



## Srážková teorie



Srážka musí mít:

- Dostatečnou energii
- Správnou orientaci, aby se mohly vytvořit nové vazby

## Arrheniova rovnice

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$



Svante Arrhenius  
(1859 - 1927)

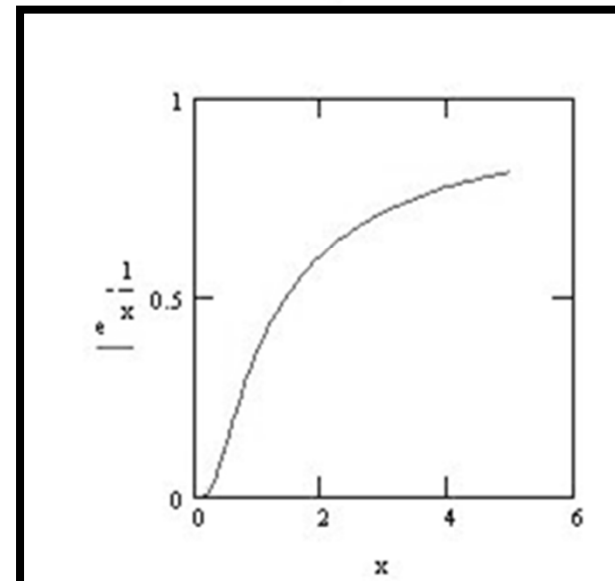
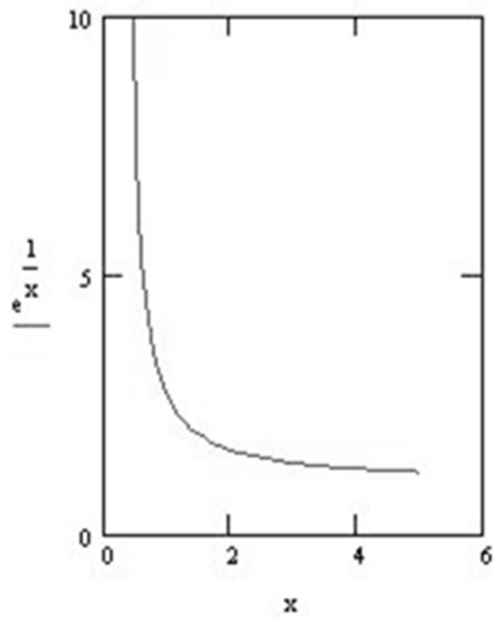
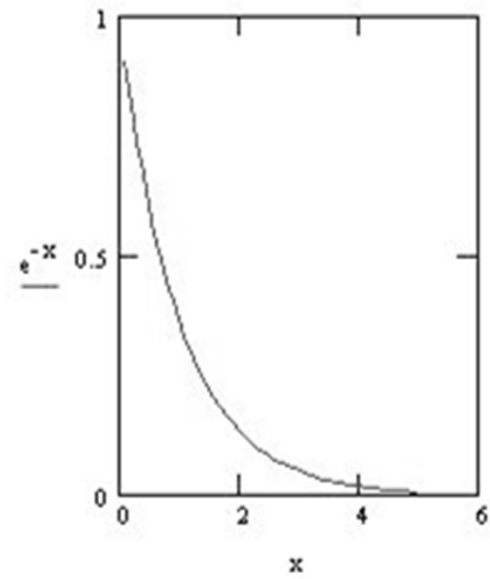
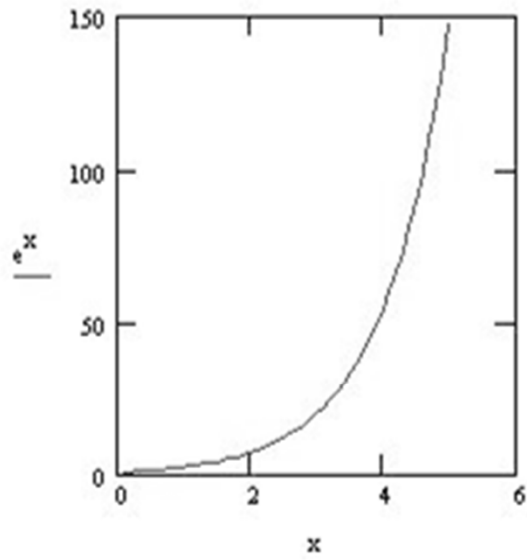
$k$  = rychlostní konstanta

$A$  = frekvenční faktor, frekvence kolizí a orientace molekul

$E_a$  = aktivační energie

$T$  = teplota

$R$  = plynová konstanta  $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$



S rostoucí teplotou roste rychlost

## Arrheniova rovnice

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Linearizace

$$\ln k = -E_a/RT + \ln A$$

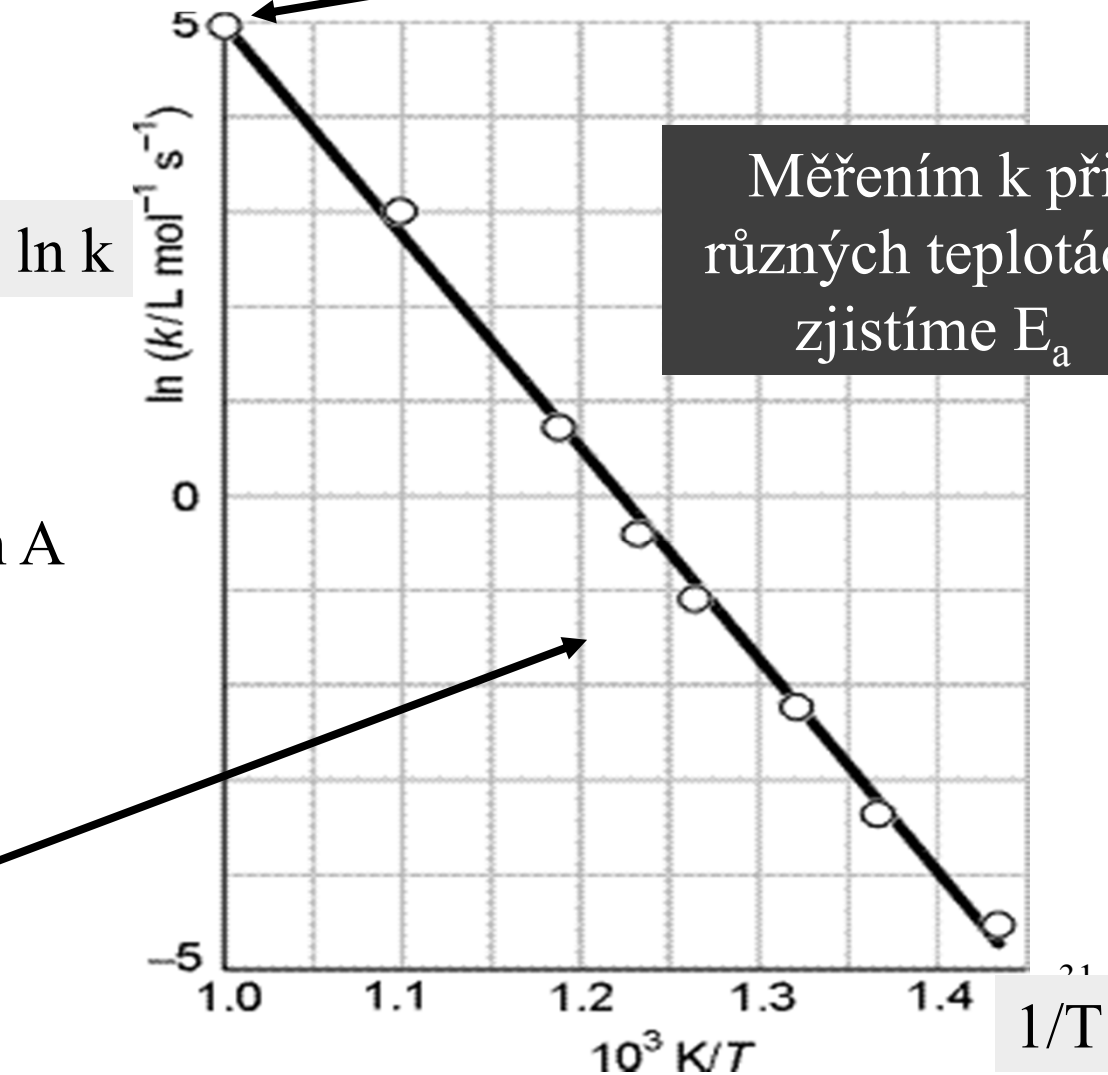
$$\ln k = (-E_a/R)(1/T) + \ln A$$

Rovnice přímky

$$Y = aX + b$$

$$\text{Směrnice } a = (-E_a/R)$$

Úsek na y  $b = \ln A$



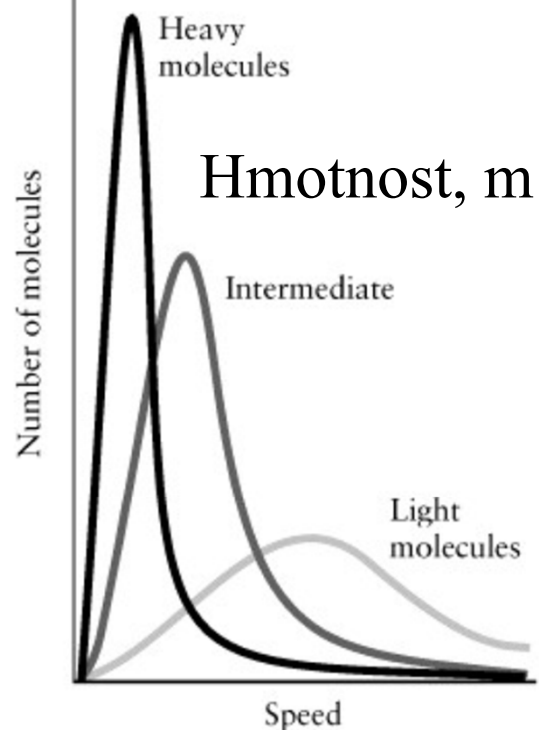
Měřením k při různých teplotách zjistíme  $E_a$

$1/T$

# Maxwell-Boltzmannovo rozdělení rychlostí

Počet molekul s rychlostí  $v$

$P(v)$

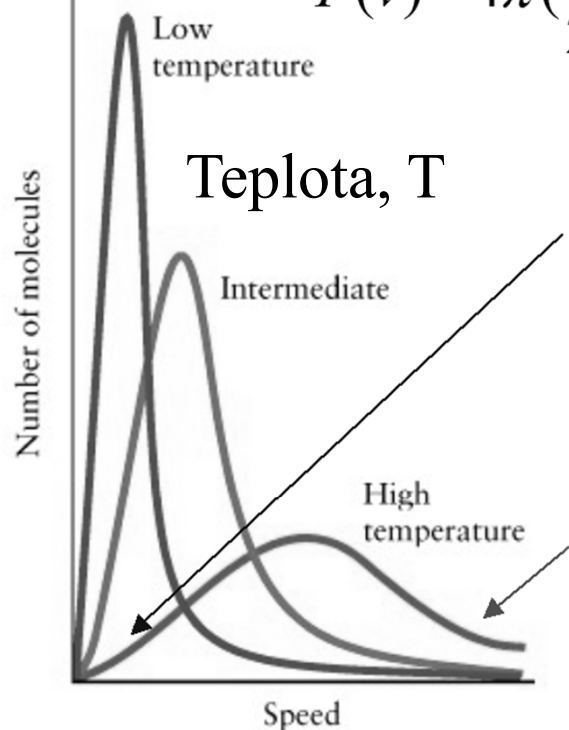


(a)

Rychlost molekul,  $v$

Hmotnost,  $m$

$P(v)$



(b)

Rychlost molekul,  $v$

Teplota,  $T$

$$P(v) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 \exp\left( -\frac{mv^2}{2RT} \right)$$

Pomalé molekuly

Rychlé molekuly

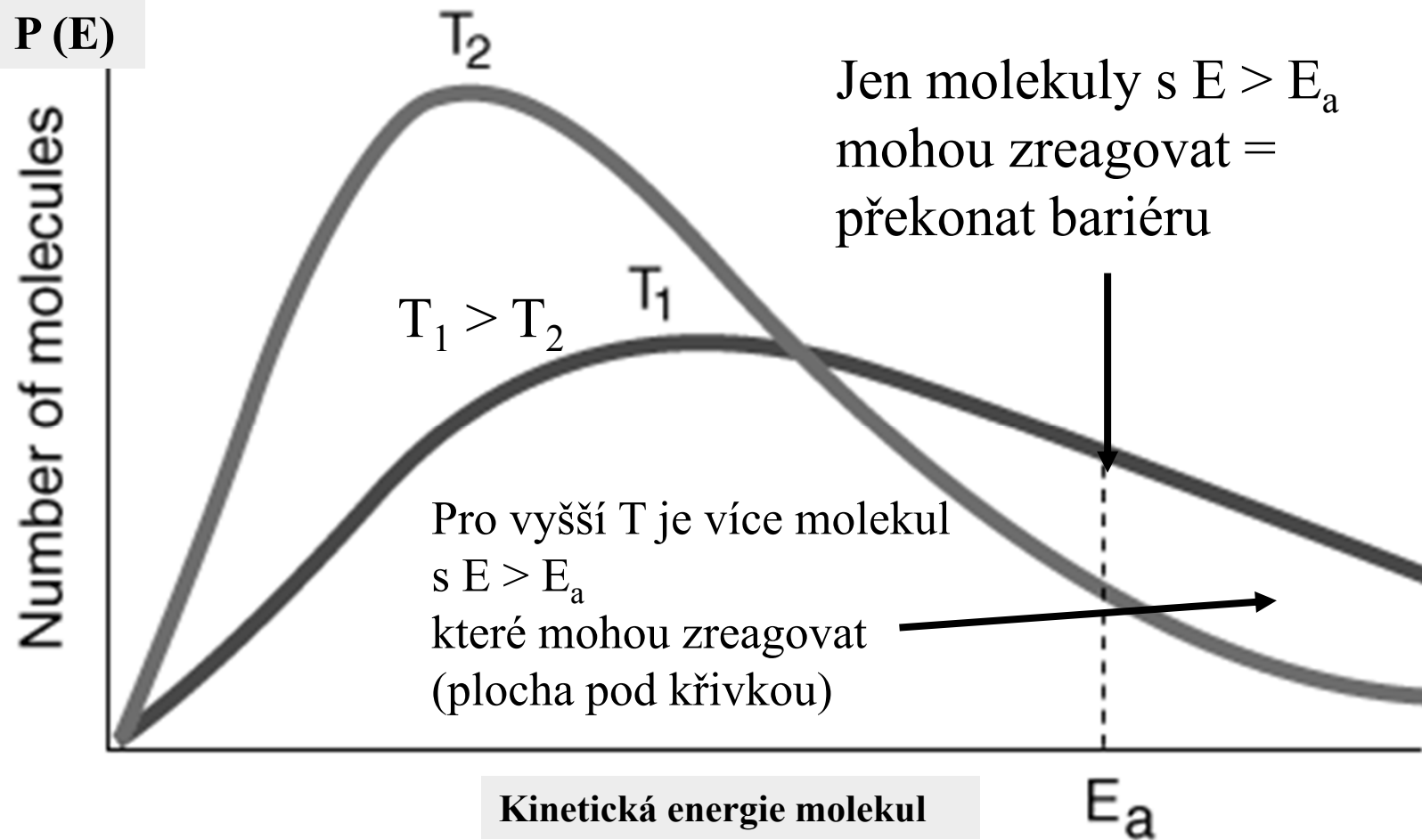
S rostoucí teplotou a pro lehčí molekuly:

- Maximum se posunuje k vyšším  $v$
- Rozdělení se rozšiřuje



## Aktivační energie, $E_a$

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$



## Aktivační energie, $E_a$

Aktivační energie  $E_a$

$E_a$  je vždy kladná

Vyšší  $E_a$  znamená pomalejší reakci

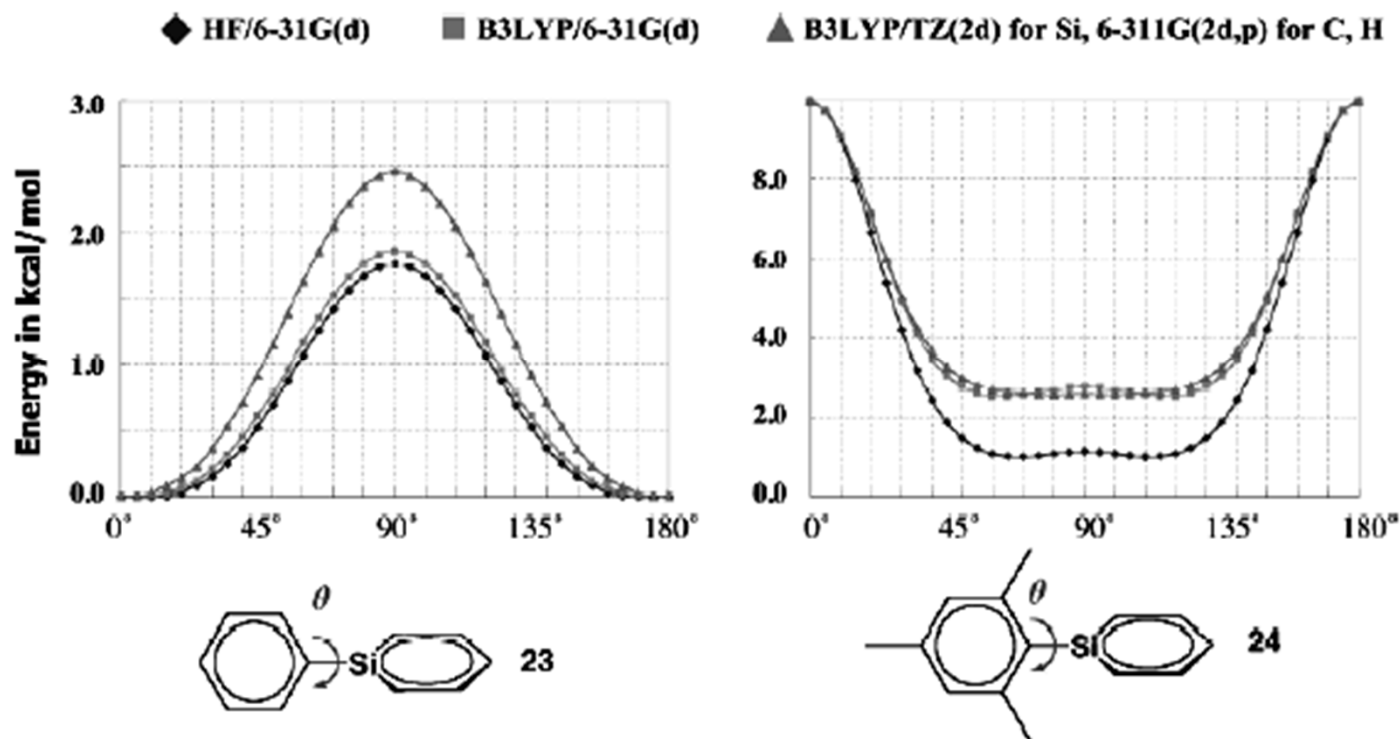
$E_a$  nezávisí na  $T$

Vyšší  $E_a$  má strmější směrnici = rychlost je citlivější na teplotu více než pro reakce s malou  $E_a$

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

# Reakční profily – reakční koordináta

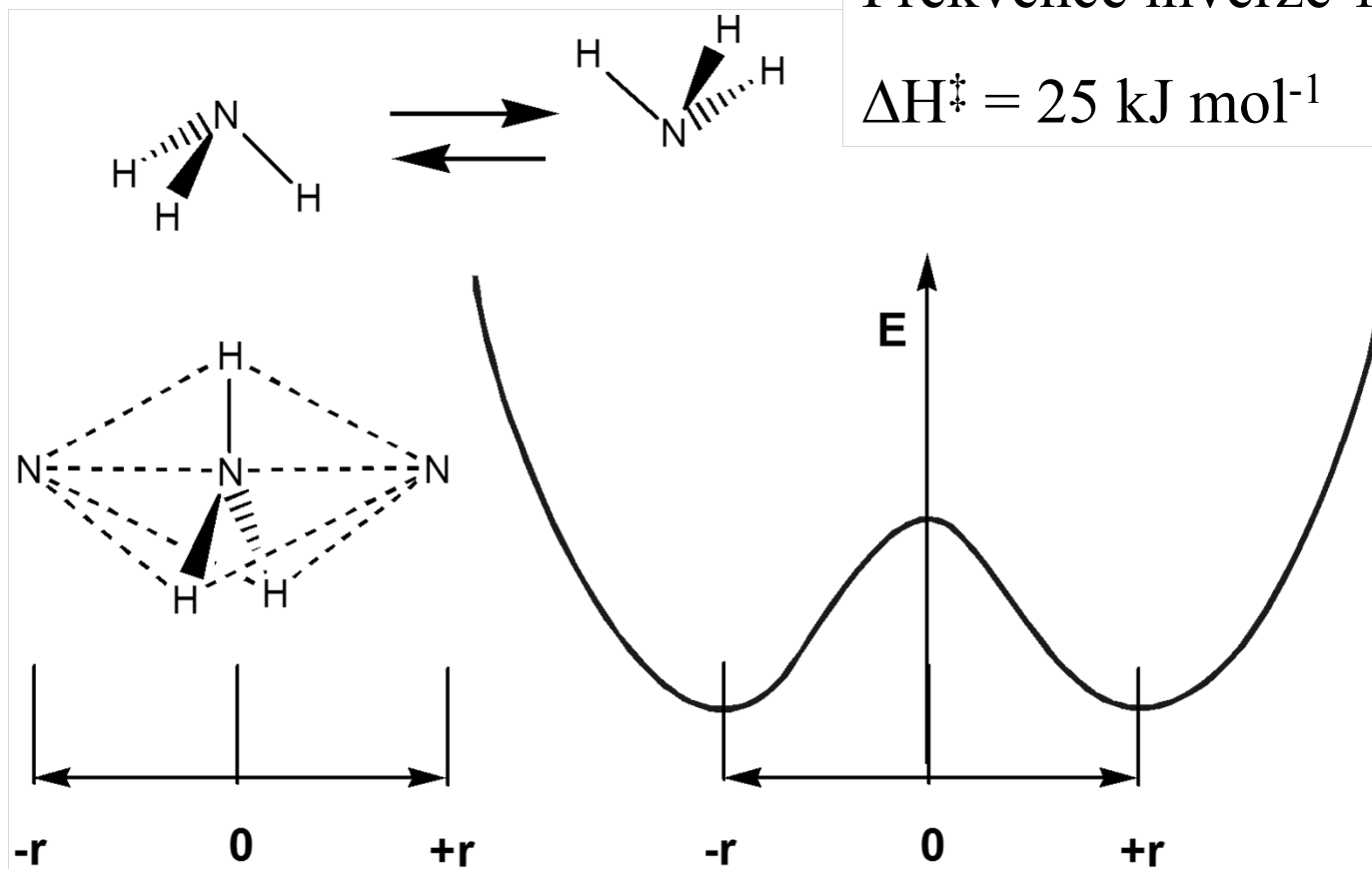
**Reakční koordináta** = parametr (soubor souřadnic), který ukazuje, jak je reakce daleko od reaktantů k produktům, **cestou** **nejmenší energie**



# Reakční koordináta pro inverzi NH<sub>3</sub>

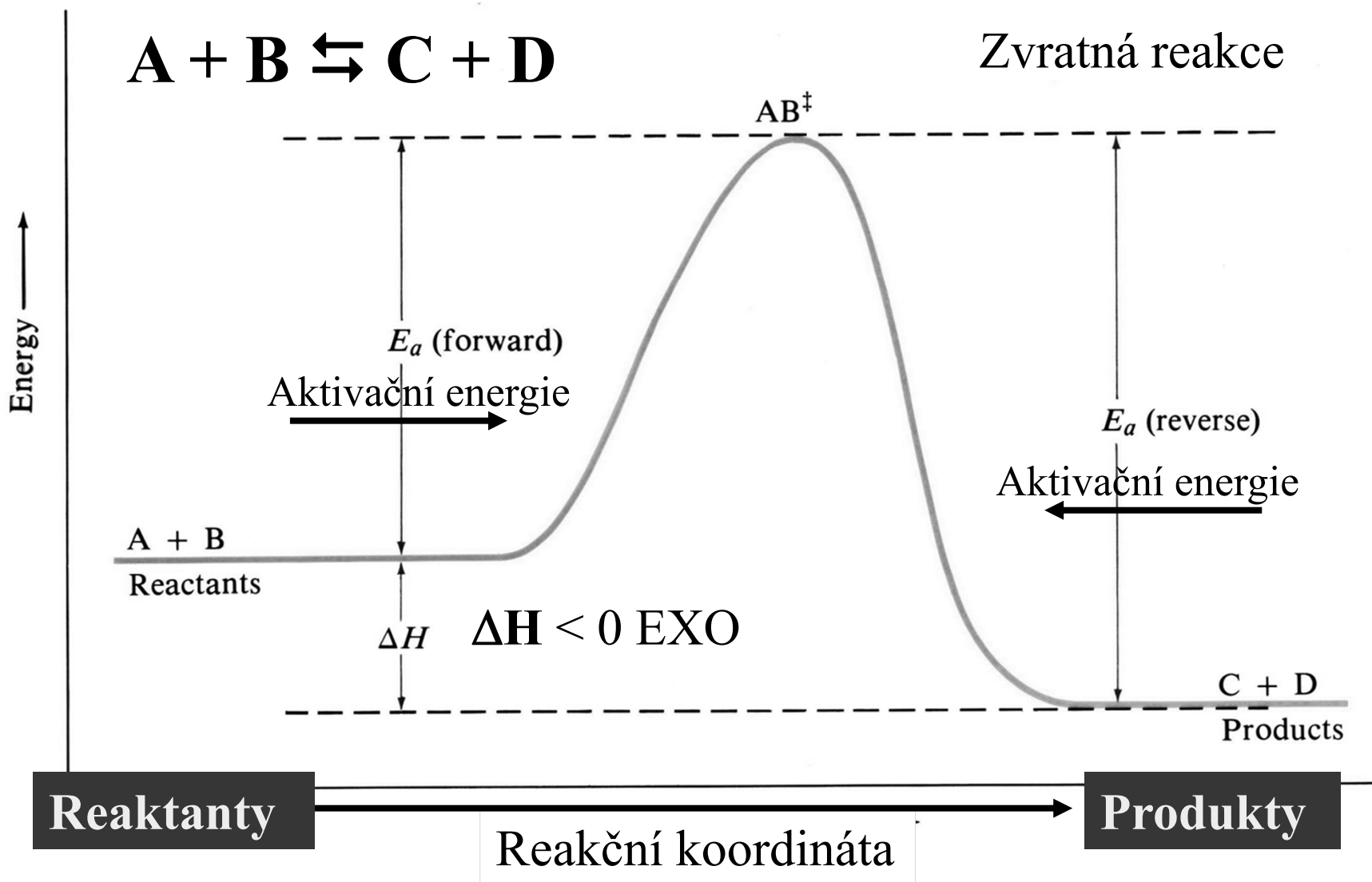
Frekvence inverze  $10^{10} \text{ s}^{-1}$

$\Delta H^\ddagger = 25 \text{ kJ mol}^{-1}$



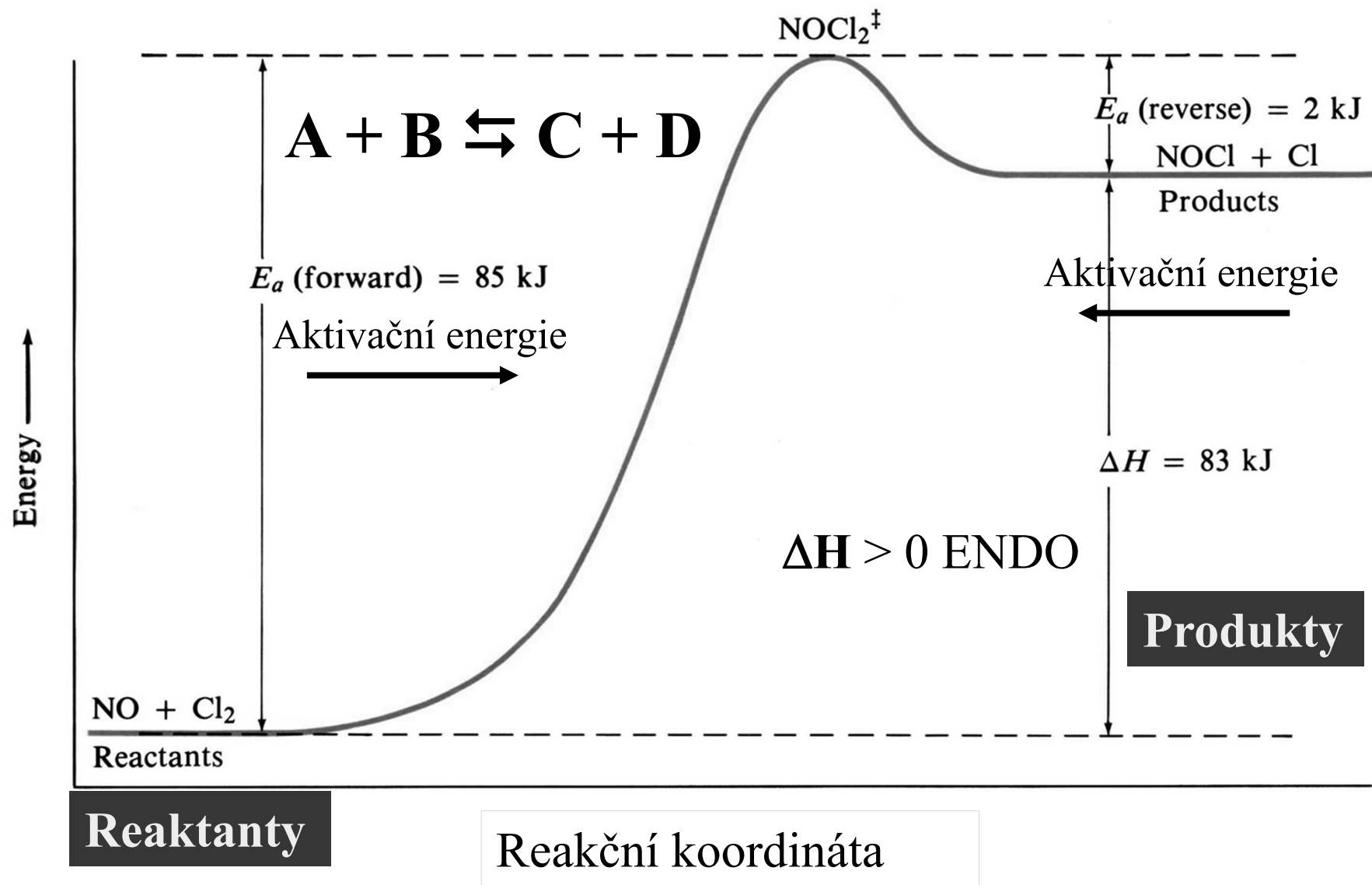
Reakční koordináta

# Reakční profil



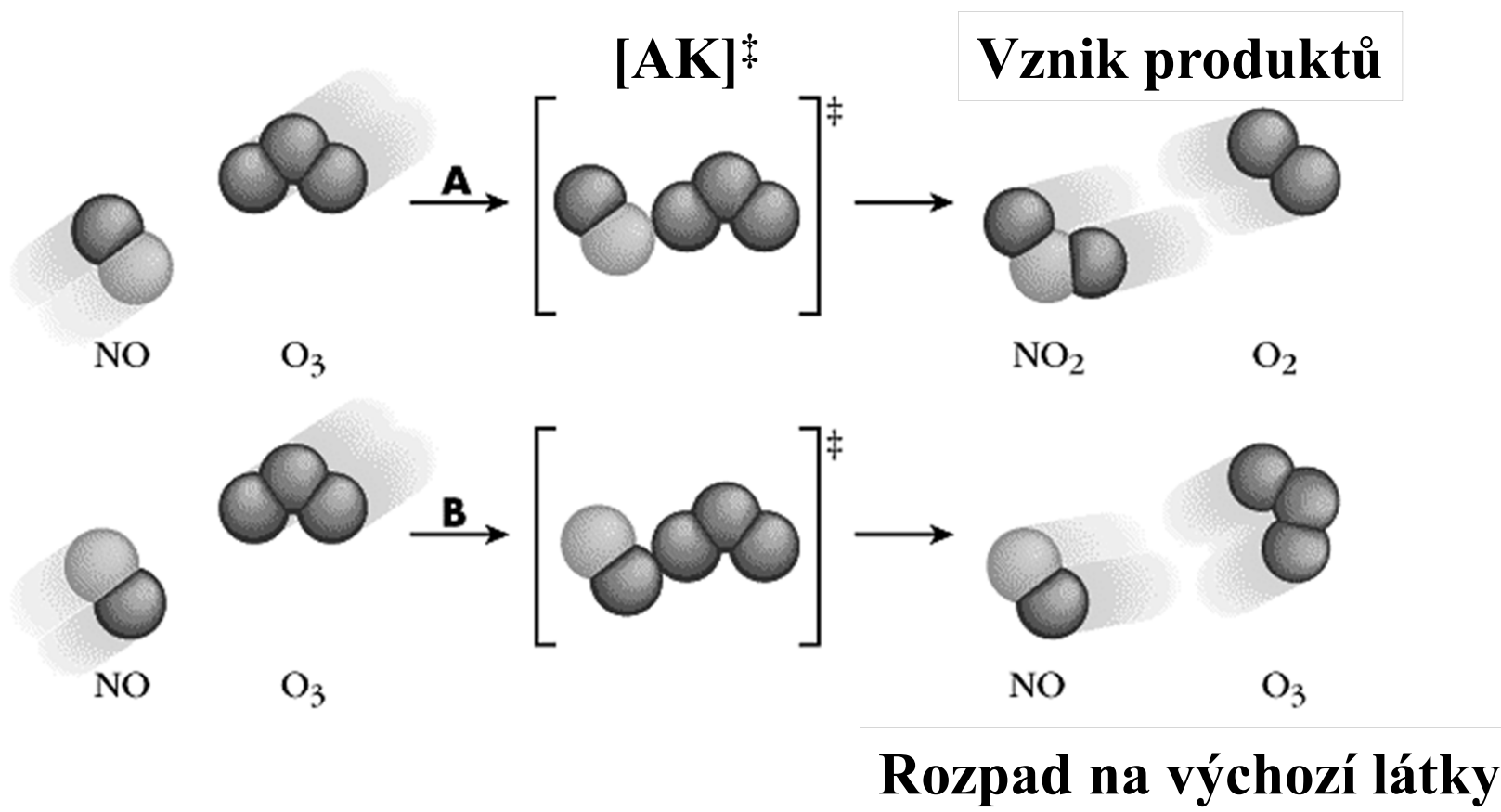
Exothermická reakce

# Reakční profil



Endothermická reakce

# Teorie aktivovaného komplexu (AK)



## Teorie aktivovaného komplexu (AK)



$K^\ddagger = [\text{AK}]^\ddagger / [\text{NO}] [\text{O}_3]$  rovnovážná konstanta tvorby AK

Rychlost =  $k_3 [\text{AK}]^\ddagger = k_3 K^\ddagger [\text{NO}] [\text{O}_3]$

$$k_3 = t f = t k_B T / h$$

$t$  = transmisní faktor (= 1)

$f$  = frekvence rozpadu AK



## Eyringova rovnice

$$\text{Rychlost} = k_3 K^\ddagger [\text{NO}] [\text{O}_3] = (t k_B T / h) K^\ddagger [\text{NO}] [\text{O}_3]$$

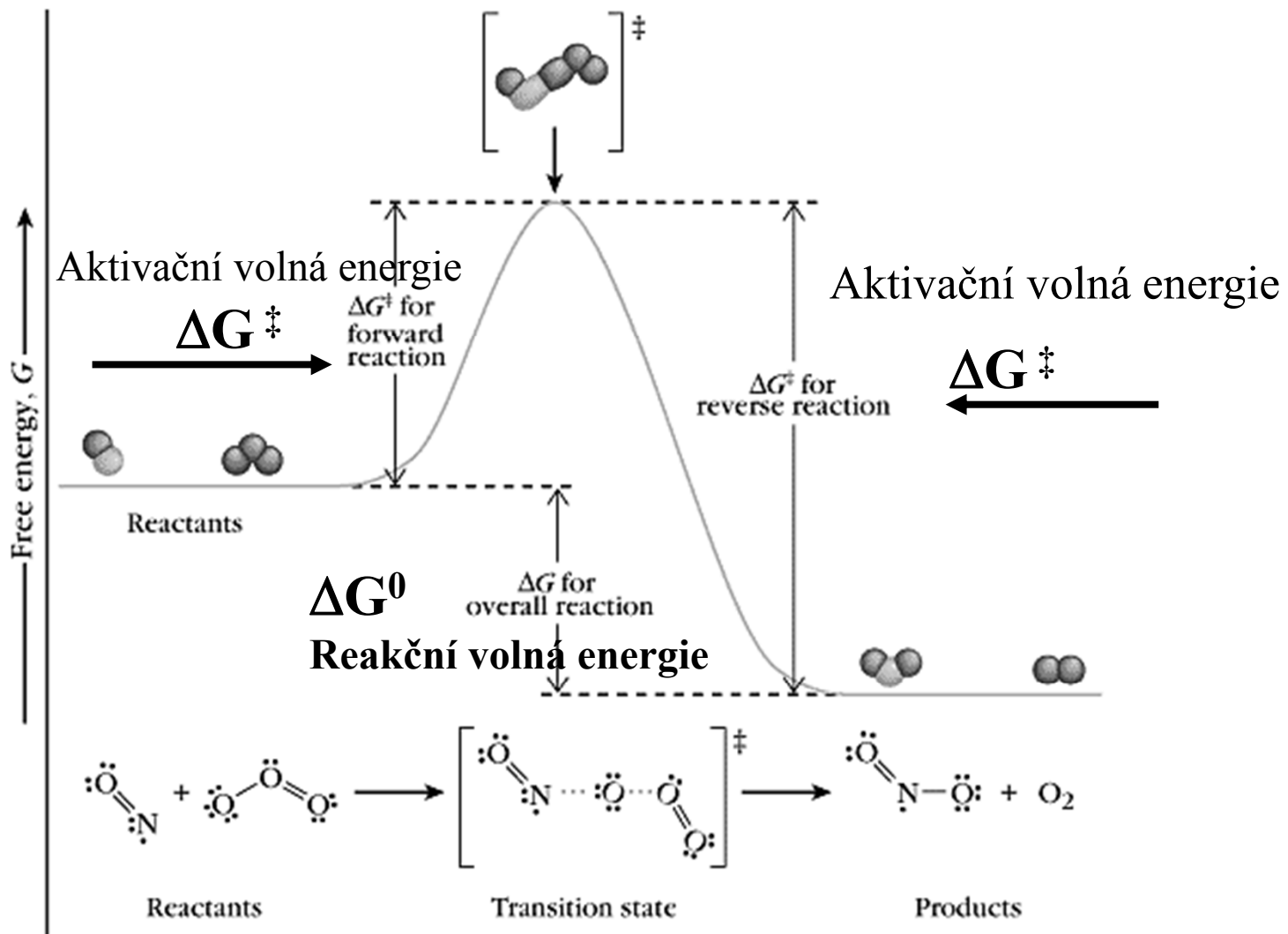
$$k_3 = (t k_B T / h) K^\ddagger$$

dosadíme:  $\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger$   
 $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$

$$k = \frac{t k_B T}{h} K^\ddagger = \frac{t k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = \frac{t k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)$$

$$\ln k = \ln \frac{t k_B T}{h} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$$

$$\ln \frac{k}{T} = \ln \frac{t k_B}{h} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$$



**Reaktanty**

Reakční koordináta

**Produkty**

## Reakční mechanismus

*Reakční mechanismus* = soubor elementárních kroků, které vedou k celkové chemické rovnici

*Elementární krok* = jeden molekulový děj, který má za následek reakci

*Reakční meziproduct* = látka vytvářená v průběhu chemické reakce, která se neobjevuje v chemické rovnici

*Molekularita* = počet molekul na straně výchozích látek v elementárním kroku

*Krok určující rychlost* = nejpomalejší krok v reakčním mechanismu

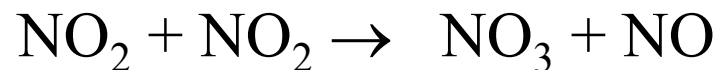
## Molekularita

Počet molekul, které se musí srazit aby proběhl elementární krok.

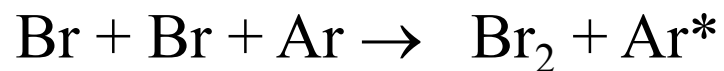
- Unimolekulární
- Bimolekulární
- Termolekulární (velmi vzácně)



$$\text{rychlost} = k [\text{O}_3]$$

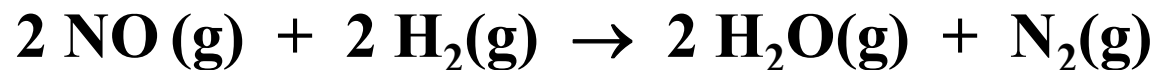


$$\text{rychlost} = k [\text{NO}_2]^2$$



$$\text{rychlost} = k [\text{Br}]^2 [\text{Ar}]$$

## Reakční mechanismus



Reakční mechanismus = soubor elementárních kroků

1.  $2 \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_2$  (pomalý)
2.  $\text{H}_2 + \text{N}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$  (rychlý)
3.  $\text{H}_2 + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$  (rychlý)

$\text{N}_2\text{O}_2$  a  $\text{N}_2\text{O}$  jsou reakční *meziprodukty*

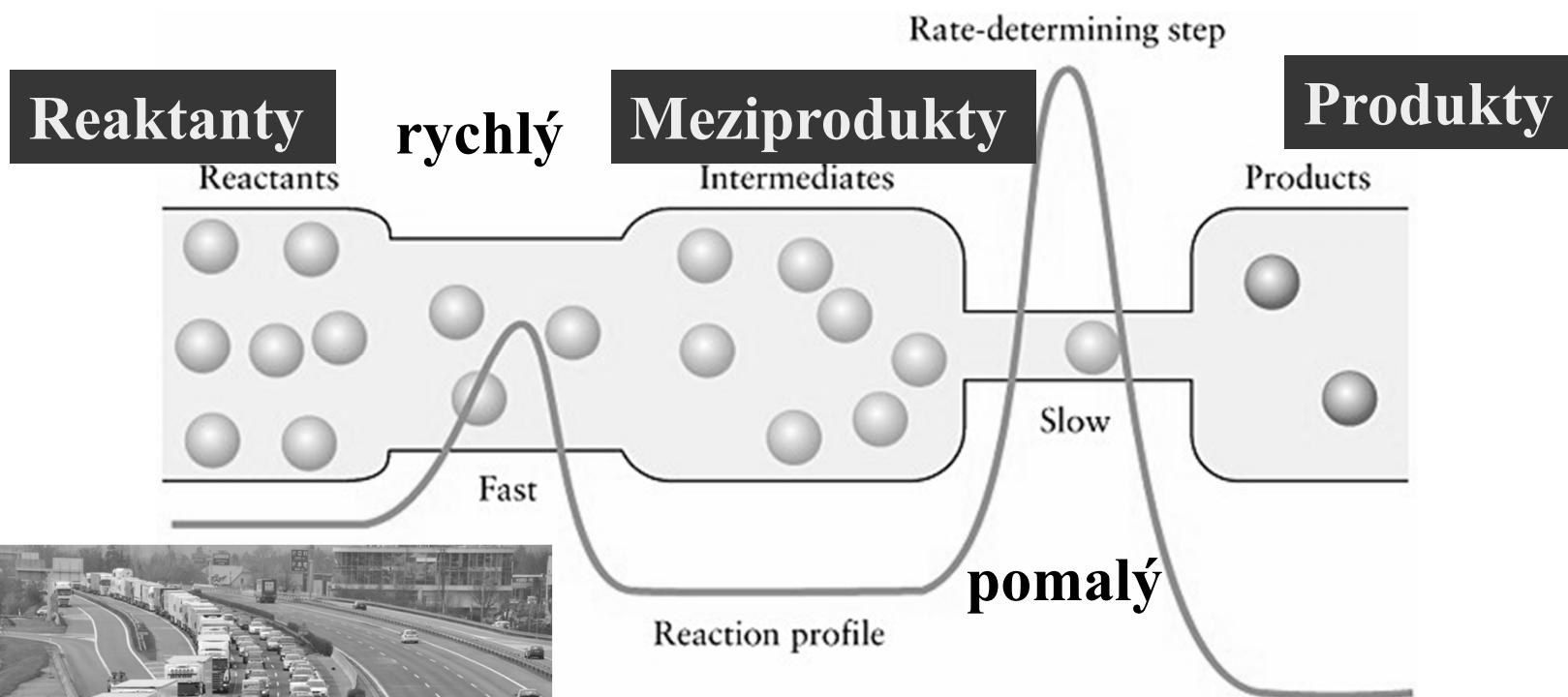
Rychlostní rovnice : **Rychlost =  $k [\text{NO}]^2$**

**Rychlostní rovnice** vyplývá z **nejpomalejšího** kroku mechanismu

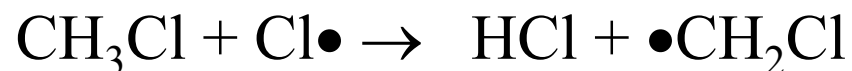
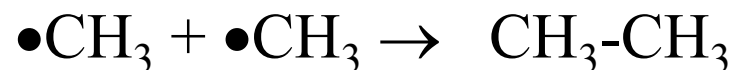
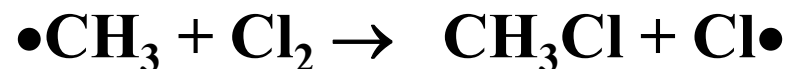
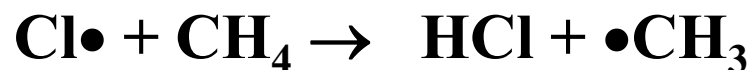
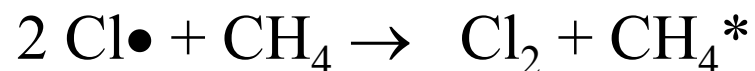
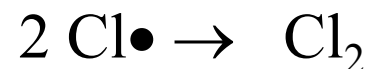
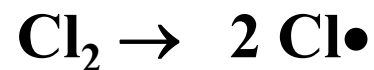
Součet elementárních rovnic dává celkovou rovnici

# Krok určující rychlost reakce

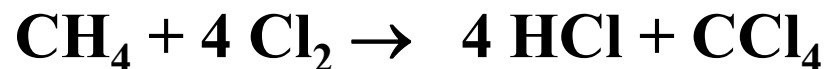
Krok určující rychlost reakce = nejpomalejší krok mechanismu



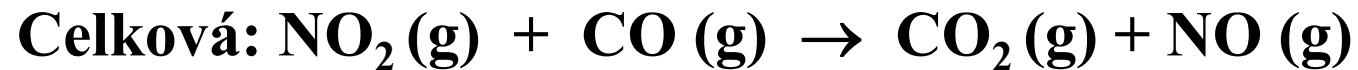
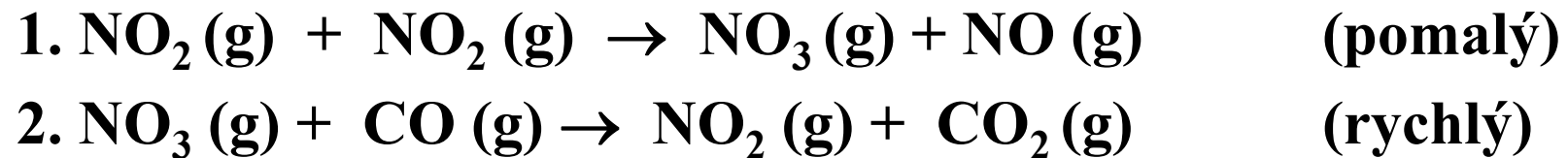
## Reakční mechanismus pro CH<sub>4</sub> a Cl<sub>2</sub>



atd.....



## Reakce s pomalým počátečním krokem



$$\text{Rychlost} = k_1 [\text{NO}_2]^2$$

Výsledek měření



## Reakce s rychlým počátečním krokem

1.  $\text{NO (g)} + \text{Br}_2 \text{(g)} \rightleftharpoons \text{NOBr}_2 \text{(g)}$  (rychlý, rovnováha  $K_c$ )
2.  $\text{NOBr}_2 \text{(g)} + \text{NO (g)} \rightarrow 2 \text{NOBr (g)}$  (pomalý,  $k_1$ )



**Rychlost** =  $k_1 [\text{NO}][\text{NOBr}_2]$        $[\text{NOBr}_2]$  konc.  
meziproduktu neznáme ale:  
 $K_c = [\text{NOBr}_2] / [\text{NO}][\text{Br}_2]$

**Rychlost** =  $k_1 K_c [\text{NO}] [\text{NO}] [\text{Br}_2] = k [\text{NO}]^2 [\text{Br}_2]$

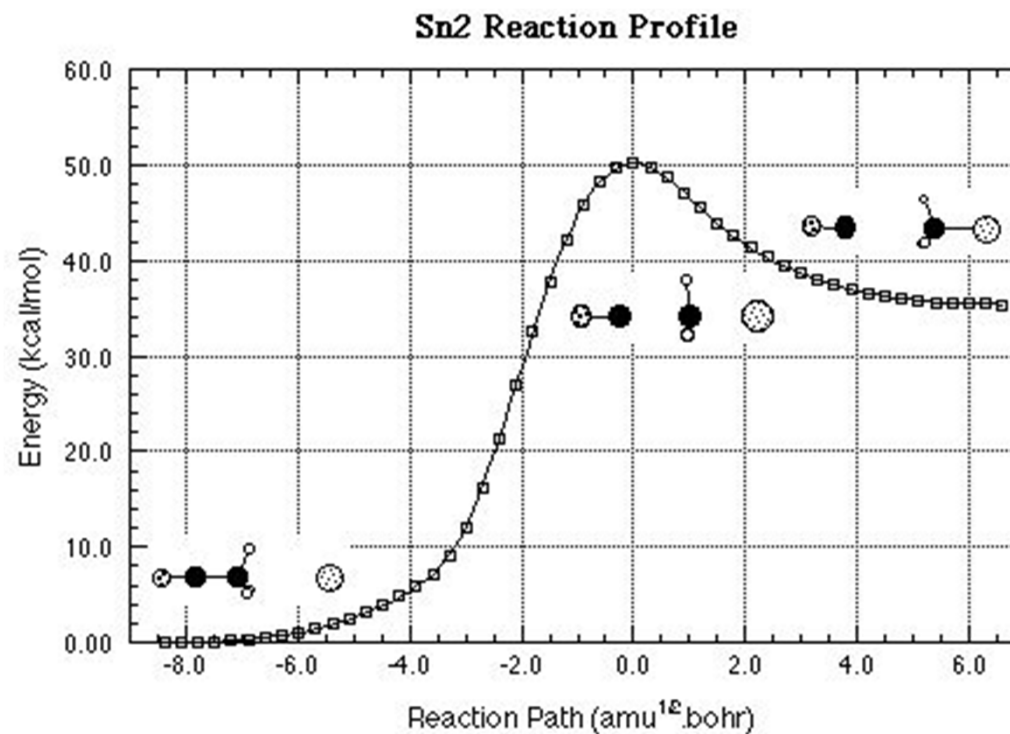
Výsledek měření

# Reakční mechanismus S<sub>N</sub>2

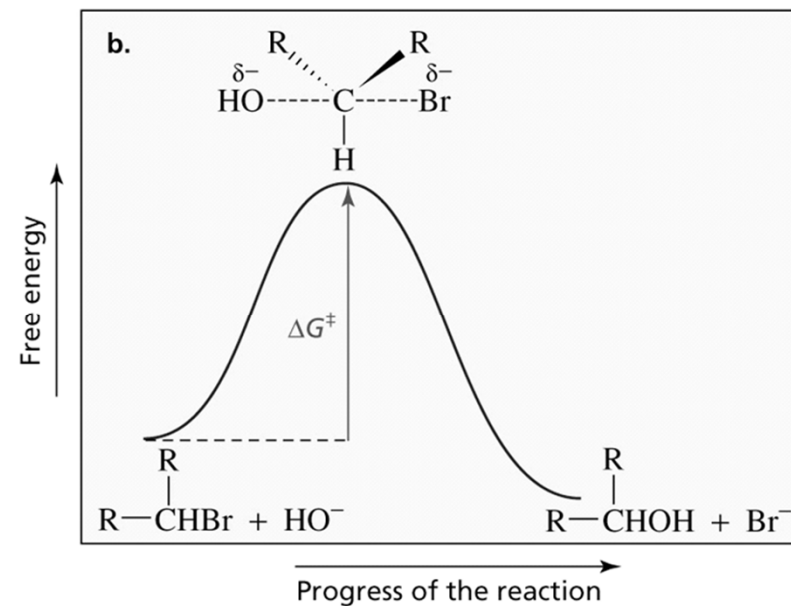
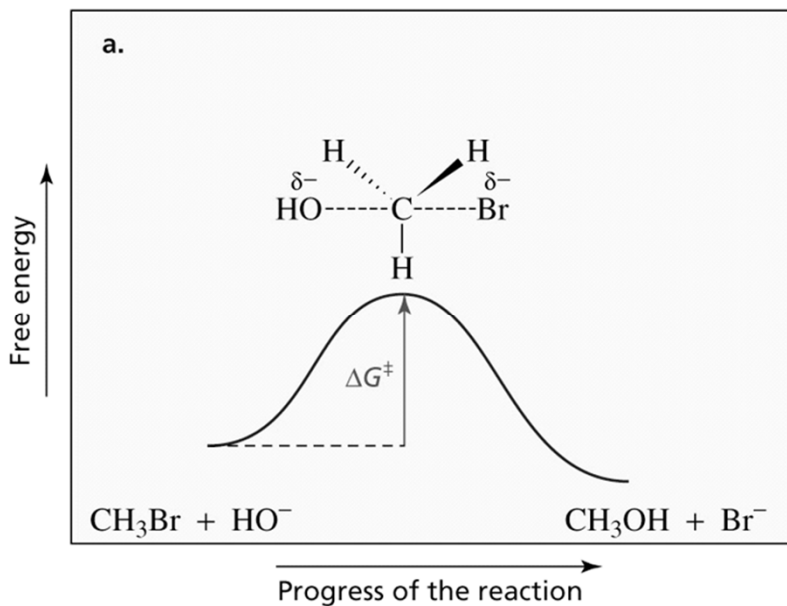
S = substituce

N = nukleofilní – elektronově bohatý reaktant hledá nejpozitivnější místo v molekule druhého reaktantu

2 = bimolekulární

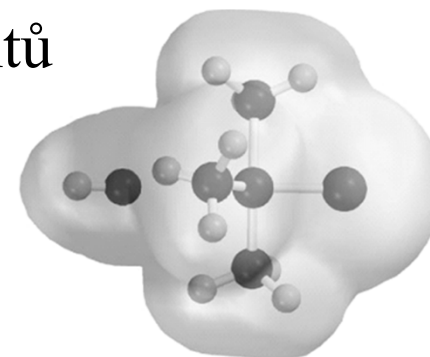
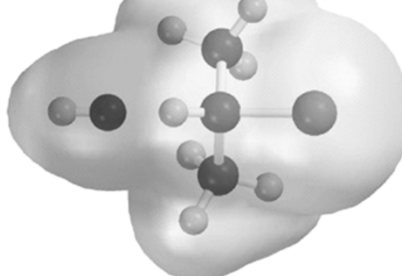
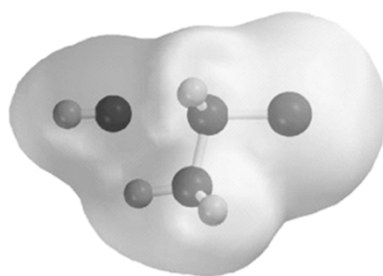
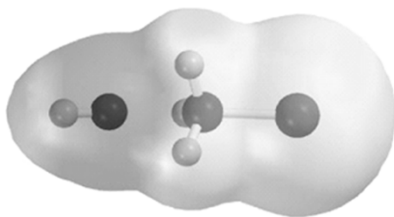


# Reakční mechanismus S<sub>N</sub>2

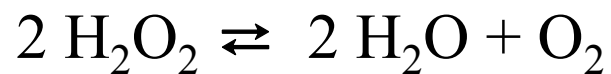


Rychlost S<sub>N</sub>2 reakce klesá

S rostoucí velikostí substituentů



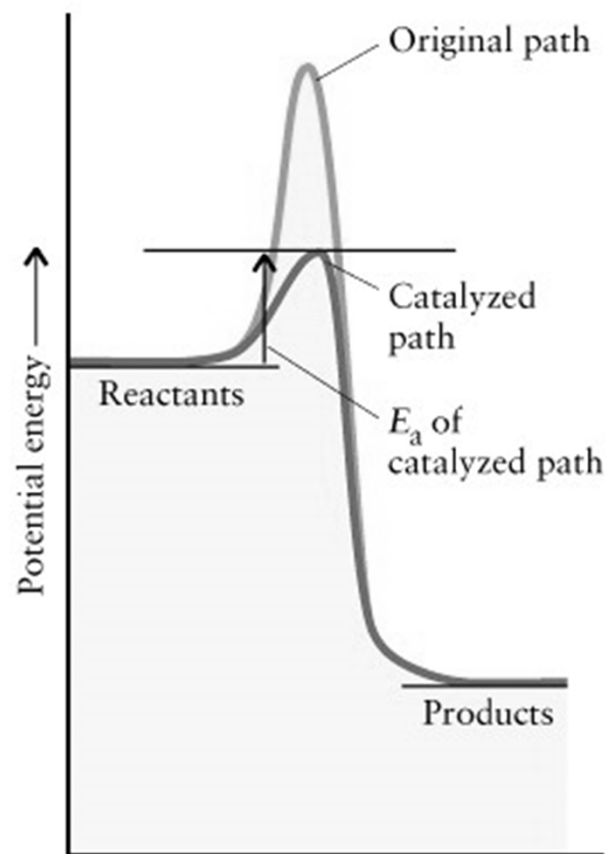
# Katalýza



$$\Delta G_r^0 = -234 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$K = 1,15 \cdot 10^{41}$$

$$\Delta H_r^0 = -196 \text{ kJ mol}^{-1}$$



Reakční koordináta

# Katalyzátor



Jöns Jakob Berzelius (1779-1848)

Látka, která se účastní reakce,  
ale není spotřebována ani tvořena.

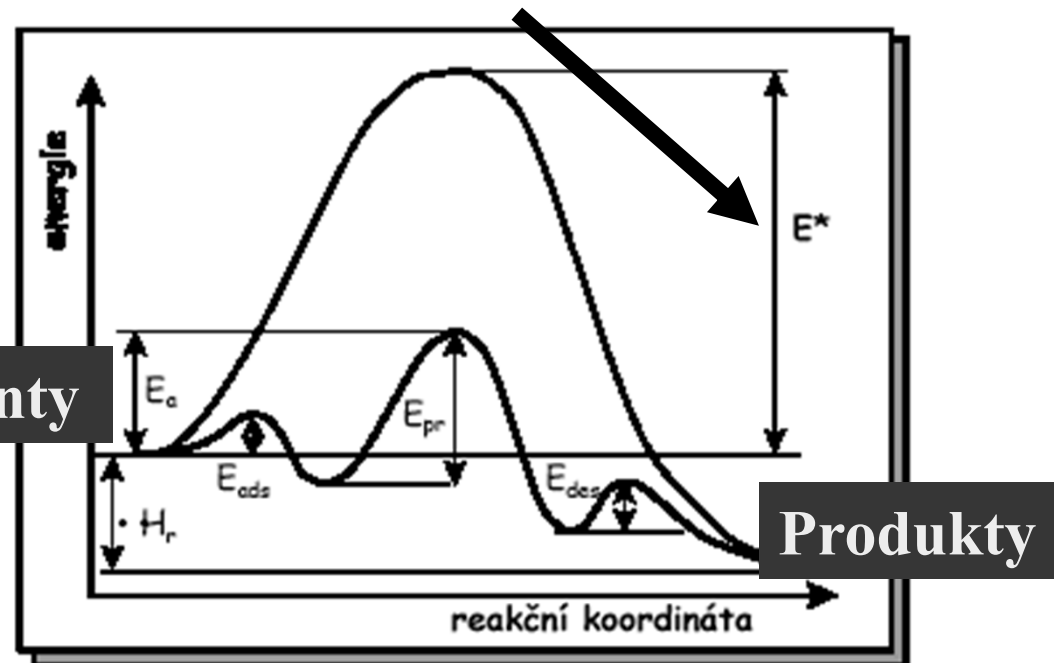
**Ovlivňuje reakční rychlost snížením aktivační energie.**

Nemění  $\Delta G_r$  ani  $K$

Katalýza

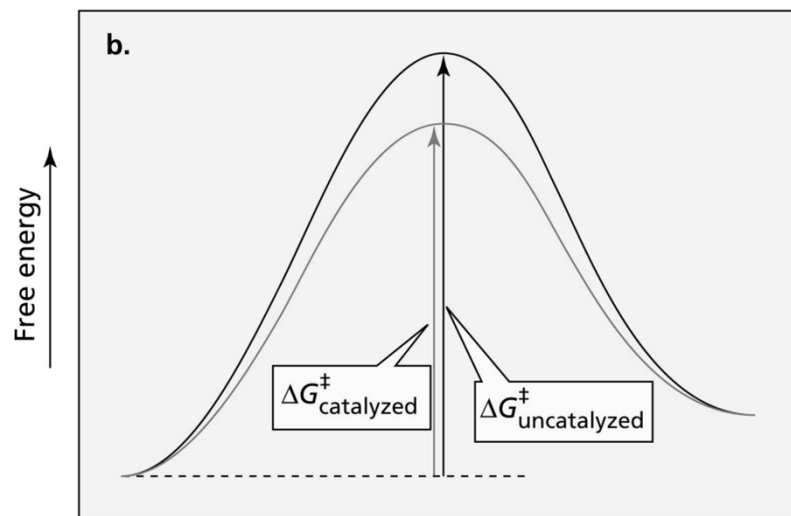
- Homogenní
- Heterogenní
- Enzymatická

Reaktanty



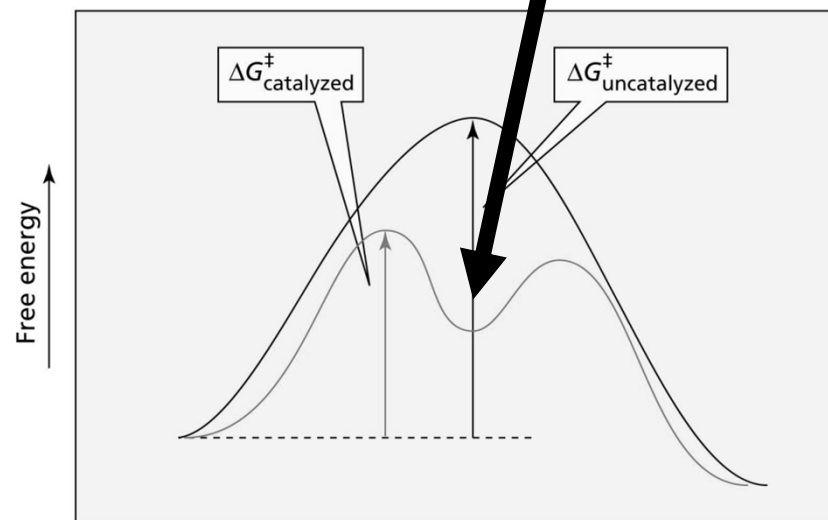
# Katalyzované reakce

Reakce bez změny mechanismu



Reakční koordináta

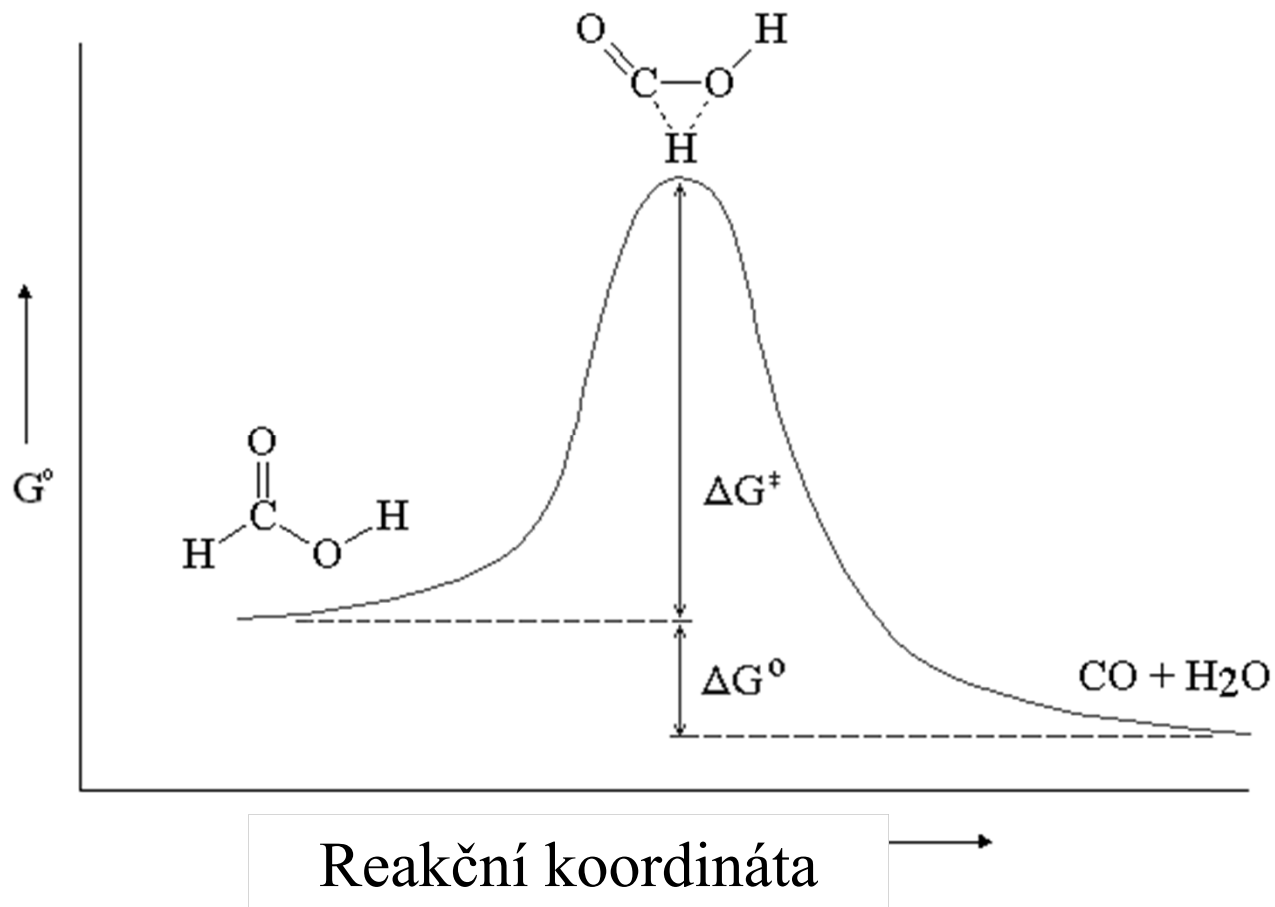
Změna mechanismu, tvorba meziprojektu



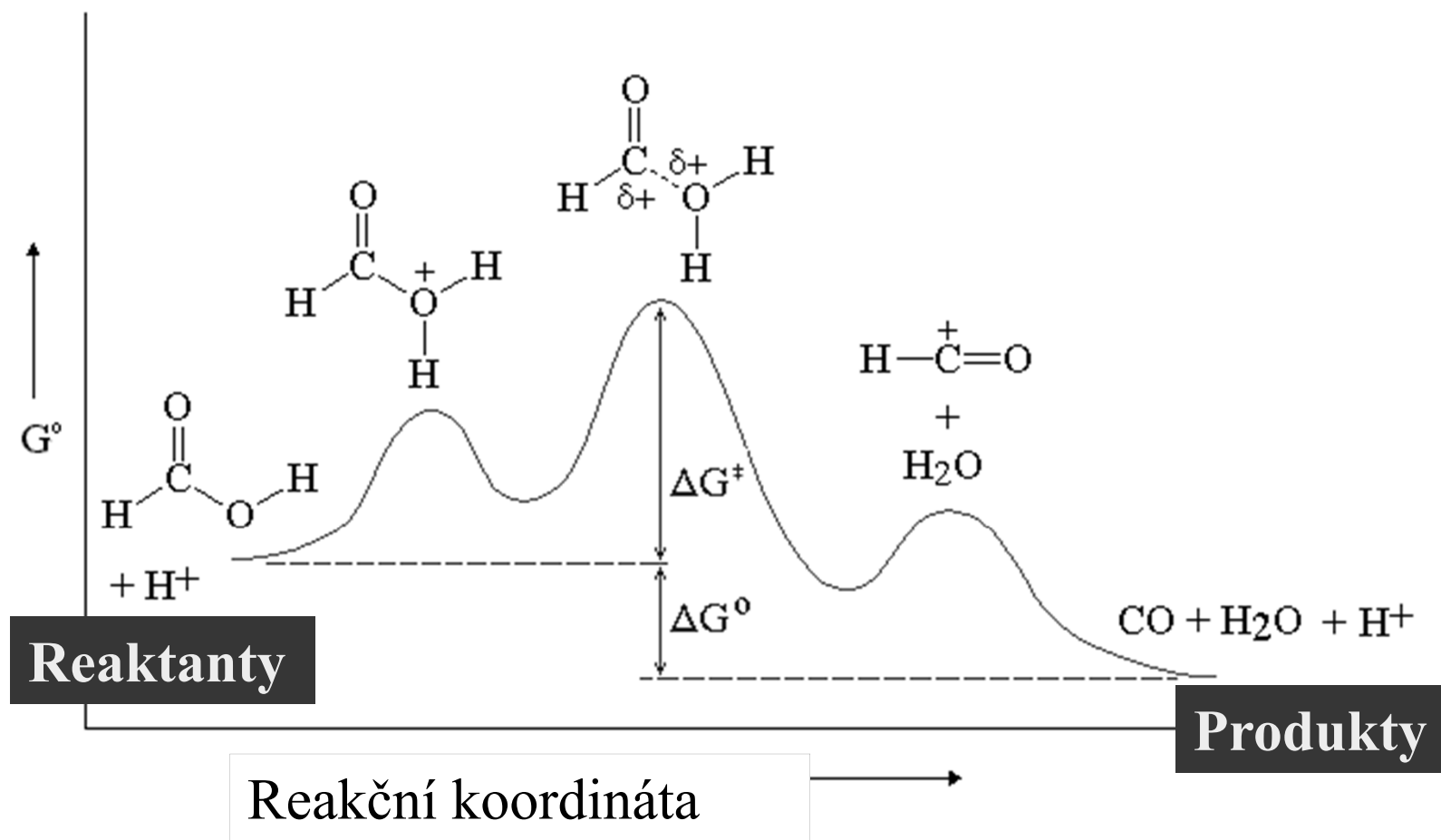
Reakční koordináta

**Zvýšení** reakční rychlosti **snížením** aktivační energie

# Nekatalyzovaná reakce



# Katalyzovaná reakce





# Homogenní katalýza - Ozonová díra



Paul J. Crutzen

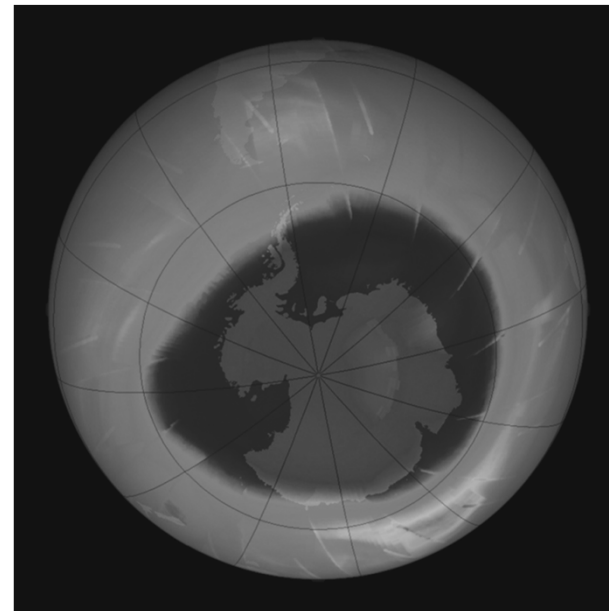


Mario J. Molina



F. Sherwood Rowland

Nobelova cena za Chemii 1995

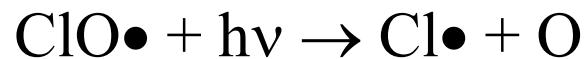
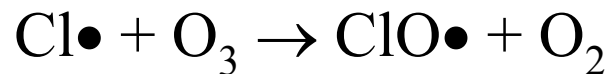


## Homogenní katalýza

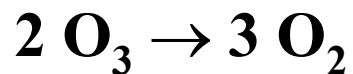
Rozklad CFC v atmosféře UV zářením:



$\text{Cl}\bullet$  katalyzuje rozklad ozonu v těchto krocích:

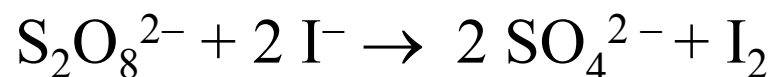


Celková reakce (součet)

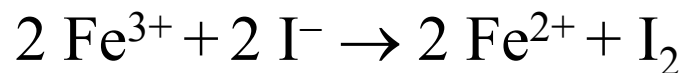
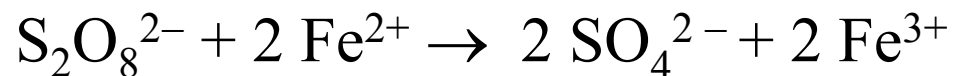


## Homogenní redoxní katalýza

Celková reakce (součet) oxidace jodidu peroxodisíranem

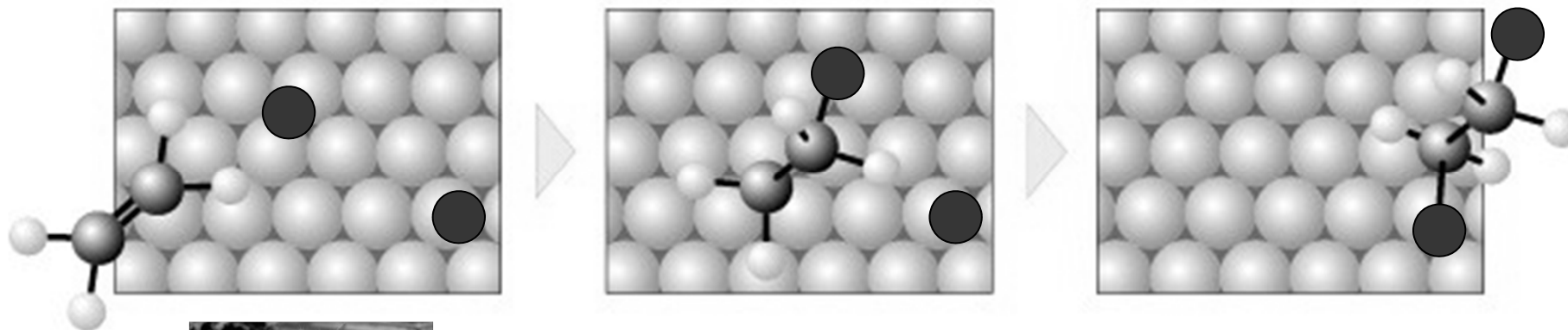
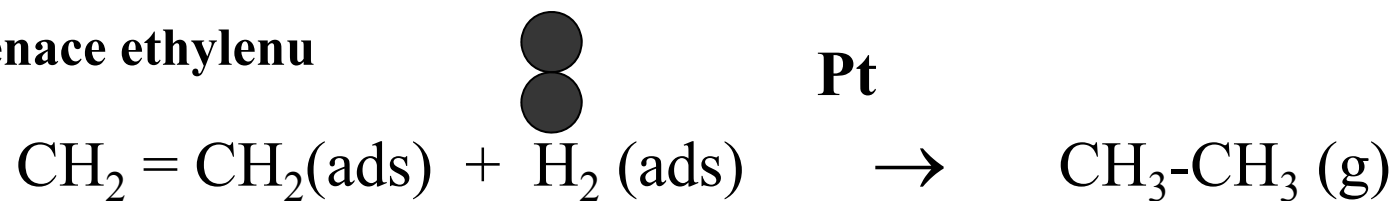


$\text{Fe}^{2+}$  katalyzuje v těchto krocích:



# Heterogenní katalýza = na povrchu

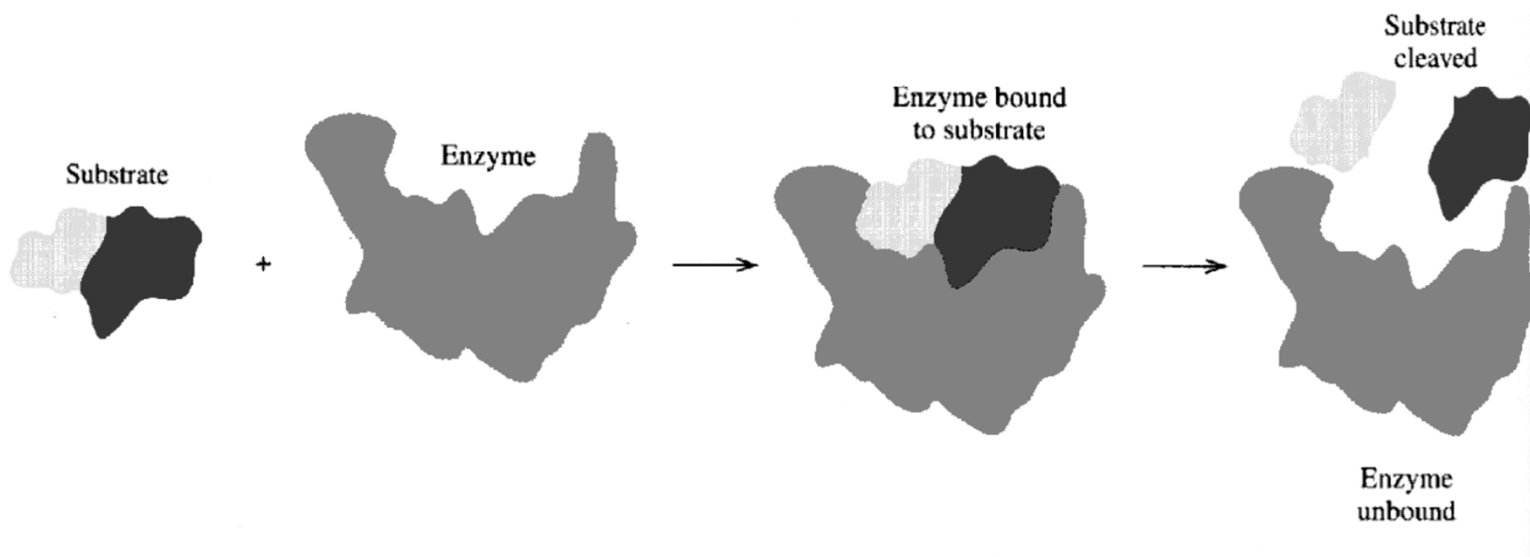
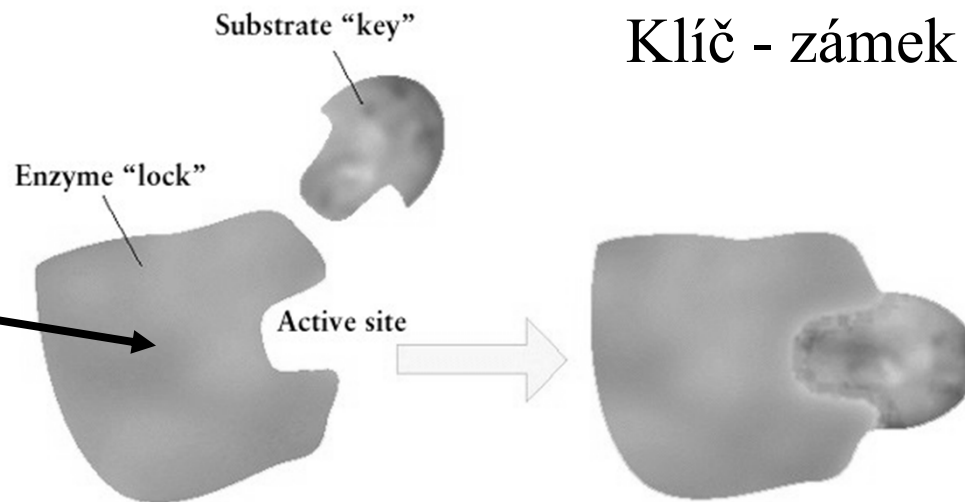
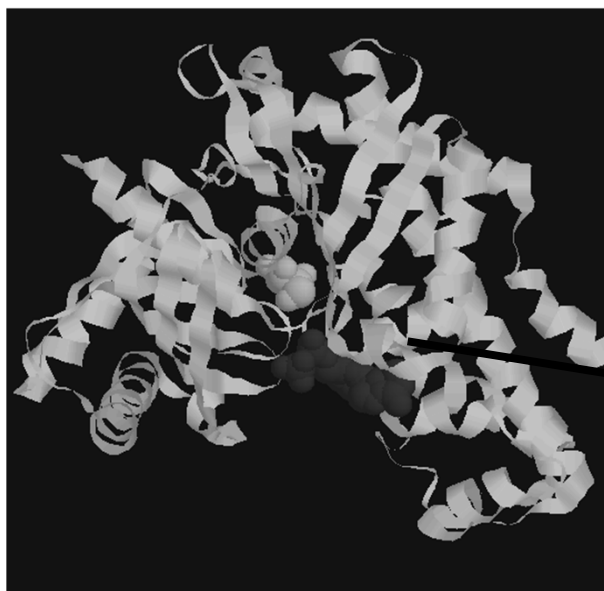
Hydrogenace ethylenu



Nobel 2007 – Gerhard Ertl

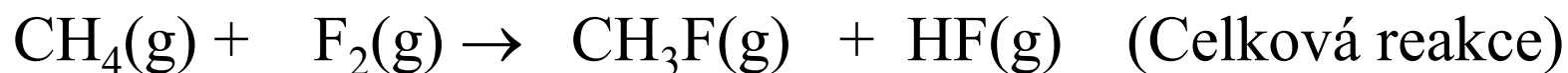
# Katalýza enzymatická

Klíč - zámek

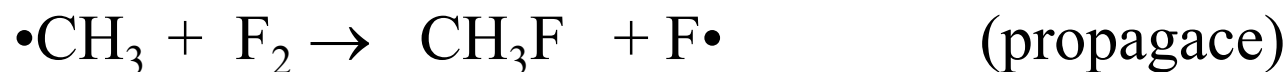
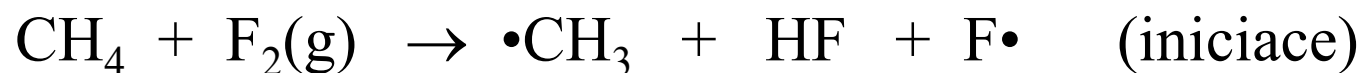


# Řetězové reakce

Série opakujících se elementárních reakcí



Reakční mechanismus



# Řetězové reakce

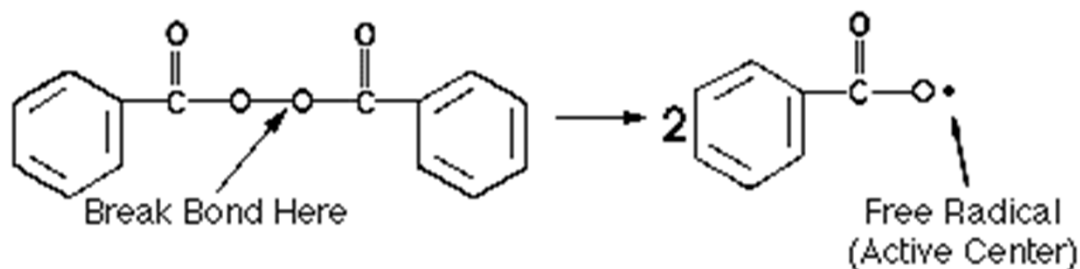
Fotochemická řetězová reakce



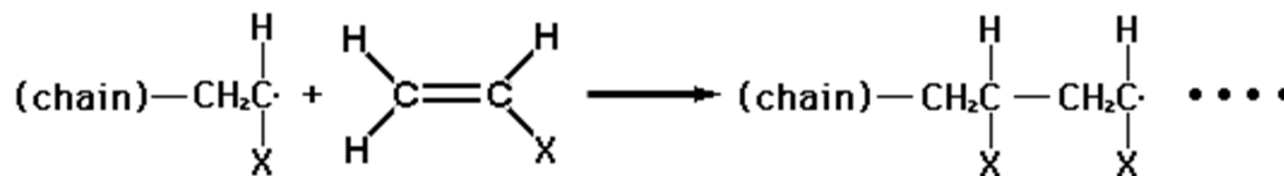
Fotochemický výtěžek  $\Phi = 10^6$

# Radikálová Polymerace

Benzoyl Peroxid

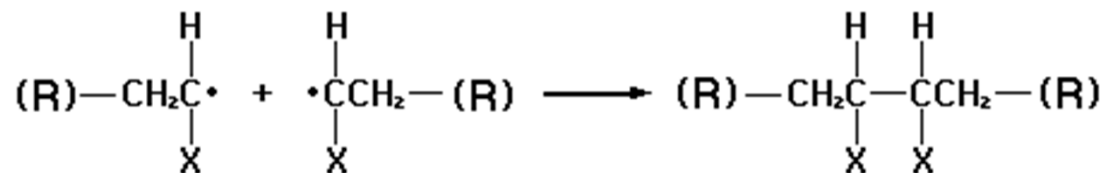


(iniciace)



(propagace)

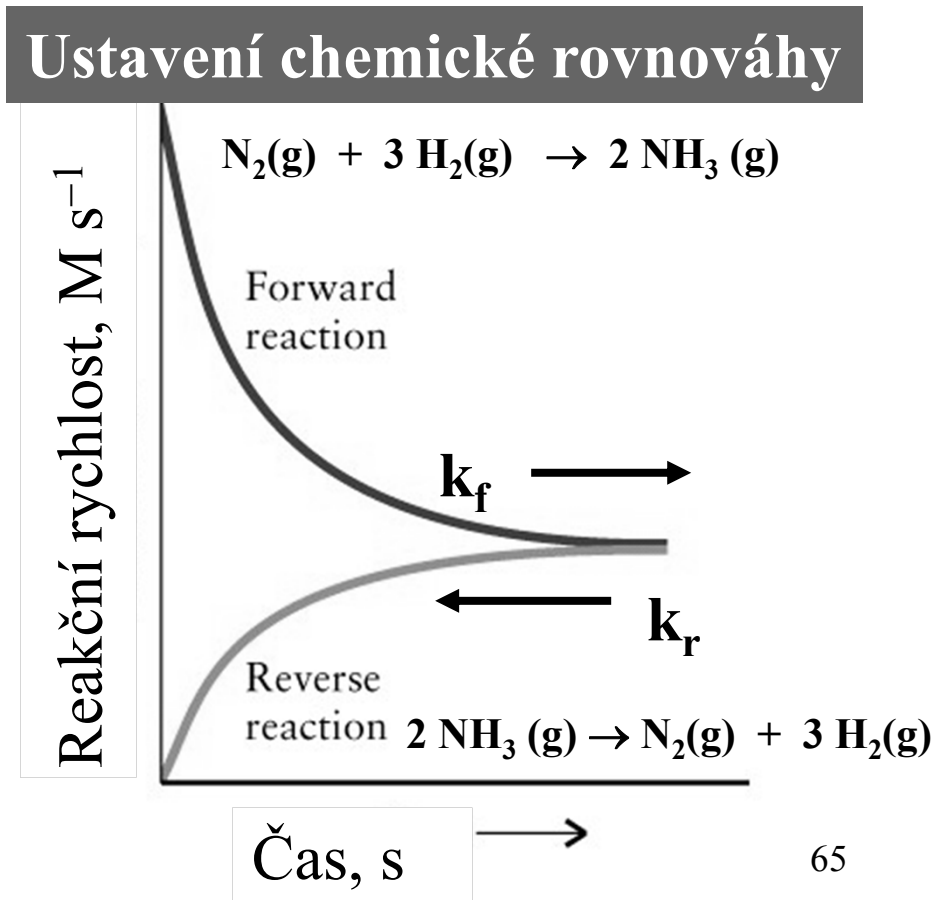
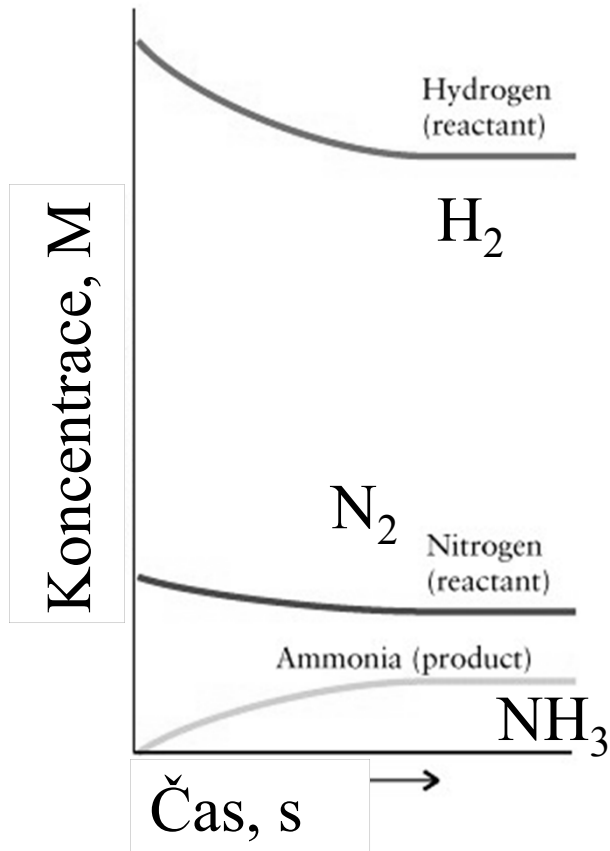
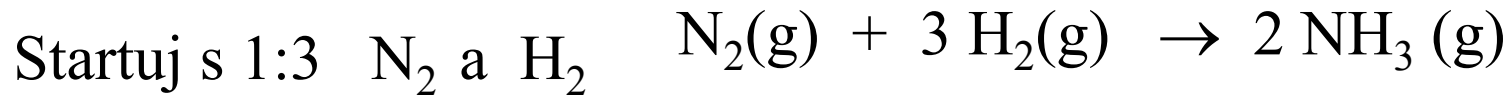
Polyethylen



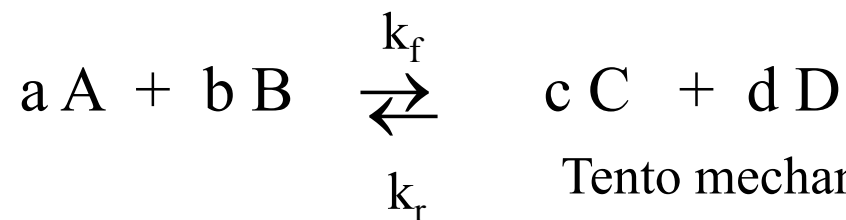
(terminace)



# Chemická rovnováha



## Chemická rovnováha



Tento mechanismus má jen jeden krok

Rychlost přímé (dopředné) reakce  $r(\rightarrow) = k_f [A]^a [B]^b$

Rychlost zpětné reakce  $r(\leftarrow) = k_r [C]^c [D]^d$

V rovnováze se obě rychlosti **vyrovnají** :  $r(\rightarrow) = r(\leftarrow)$

$$k_f [A]^a [B]^b = k_r [C]^c [D]^d$$

V rovnováze  $Q = K$

$$\frac{k_f}{k_r} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K_c$$

$K_c$  = Rovnovážná konstanta

## Kinetika a chemická rovnováha

Rovnováha je dosažena, když rychlost reakce doprava se vyrovná rychlosti reakce doleva.



$$\text{Rychlost doprava} = k_f [\text{NO}][\text{O}_3]$$

$$\text{Rychlost doleva} = k_r [\text{NO}_2][\text{O}_2]$$

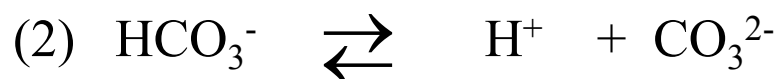
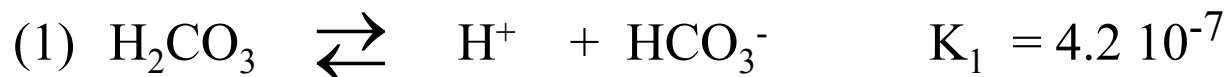
Rovnováha

$$k_f [\text{NO}][\text{O}_3] = k_r [\text{NO}_2][\text{O}_2]$$

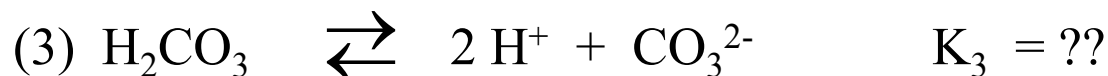
$$\frac{k_f}{k_r} = \frac{[\text{NO}_2][\text{O}_2]}{[\text{NO}][\text{O}_3]} = K_c$$



## Vícenásobné rovnováhy



$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4.8 \cdot 10^{-11}$$

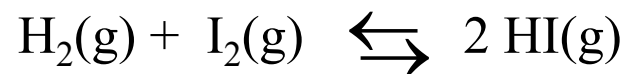


$$K_3 = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \cdot \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_1 \cdot K_2$$

$$K_3 = K_1 \cdot K_2 = [4.2 \cdot 10^{-7}][4.8 \cdot 10^{-11}] = 2 \cdot 10^{-17}$$

Směs 0.5 molu  $H_2$  a 0.5 molu  $I_2$  v 1.00 l nádobě při 430 °C. Vypočítejte koncentrace  $H_2$ ,  $I_2$  a HI v rovnováze.  $K_c = 54.3$



	$H_2$	$I_2$	HI
Počáteční	0.5	0.5	0
Změna		-x	+2x
V rovnováze	(0.5 - x)	(0.5 - x)	+2x
	<b>0.107</b>	<b>0.107</b>	<b>0.786</b>

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

$$K_c = \frac{[2x]^2}{[0.5 - x][0.5 - x]} = 54.3$$

$$\frac{2x}{(0.5 - x)} = 7.37 \quad x = 0.393$$

# Le Chatelierův princip

Když zapůsobíme na systém v rovnováze vnějším impulzem ( $p$ ,  $T$ ,  $c$ ), systém se bude snažit ustavit do takových podmínek, aby eliminoval vnější vliv.

## Parametry

1. Koncentrace
2. Tlak
3. Objem
4. Teplota

# Faktory ovlivňující chemickou rovnováhu

## 1. Koncentrace

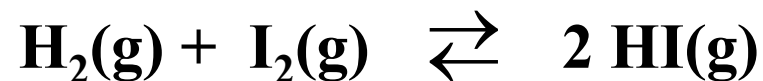
Přídavek výchozí látky = tvorba dalšího množství produktu

Přídavek produktu = rozpad produktů na výchozí látky

Odebírání produktu = rozpad více výchozí látky na produkty

Odebírání výchozí látky = rozpad produktu na výchozí látky

Hodnota K je konstantní



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



# Le Chatelierův princip

## 1. Koncentrační efekt



1. Přídavek  $\text{Fe}^{3+}$                       Posun doleva

2. Zdvojnásobení koncentrace všech látek

$$K_c = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^{-}]}{[\text{FeSCN}^{2+}]}$$

$$Q_c = \frac{[2x][2y]}{[2z]} = 2 \frac{[x][y]}{[z]} = 2 K_c$$

$Q_c > K_c$   
Posun doleva

Přítomno více produktů než odpovídá  $K_c$

# Faktory ovlivňující chemickou rovnováhu

## 2. Tlak (K je konstantní)

A. Přídavek výchozí látky nebo produktu (konstantní objem reakce)

Stejně změny jako u koncentrace

B. Změna objemu ( $pV = \text{konst.}$ ) = stlačení nebo expanze

= změna parciálních tlaků všech složek

Reakce bez změny počtu molů plynů – žádný efekt

Reakce s nárůstem počtu molů plynů – snížení tlaku podporuje tvorbu produktů

Reakce s úbytkem počtu molů plynů - zvýšení tlaku podporuje tvorbu produktů

C. Přídavek inertu ( $V = \text{konst.}$ ) = vzrůst celkového tlaku, ale parciální tlaky reagujících složek se nemění = žádný efekt

## Efekt tlaku

# Le Chatelierův princip



$$K_p = \frac{p^2(\text{NO}_2)}{p^2(\text{NO})p(\text{O}_2)}$$

Zvýšení tlaku  $\text{NO}_2$

Posun doleva

Zdvojnásobení tlaku všech látek

$$Q_p = \frac{1}{2} K_p$$

$$Q_c < K_c$$

Posun doprava

Přídavek 1 atm  $\text{N}_2(\text{g})$ ,  $V = \text{konst.}$

Parciální tlaky složek se nemění

Beze změny

# Faktory ovlivňující chemickou rovnováhu

## 3. Objem

- A. Změna objemu ( $pV = \text{konst.}$ ) = změna tlaku  
menší objem = větší tlak
- B. Přídavek inertu = vzrůst objemu, celkový tlak je konstantní, parciální tlaky reagujících složek jsou nižší  
= viz 2B
- Reakce bez změny počtu molů plynů – žádný efekt
- Reakce s nárůstem počtu molů plynů – snížení tlaku podporuje tvorbu produktů
- Reakce s úbytkem počtu molů plynů - zvýšení tlaku podporuje tvorbu produktů

# Faktory ovlivňující chemickou rovnováhu

## 4. Teplota

A. Exothermická reakce = teplo je produktem reakce

Chlazení = odebrání produktu = tvorba více produktu

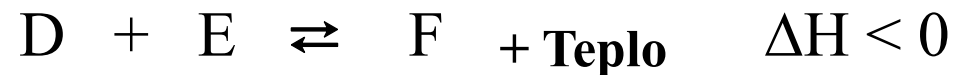
B. Endothermická reakce = teplo je "výchozí látka"

Zahřívání = přidavek výchozí látky = tvorba více produktu

# Le Chatelierův princip

## Efekt teploty

Endothermická reakce –  
K růstu s rostoucí T



Exothermická reakce –  
Klesá s rostoucí T

