

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:

hydrolýza sacharózy

1864 Guldberg a Waage



1865 Harcourt, Esson:



1884 Van't Hoff:



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

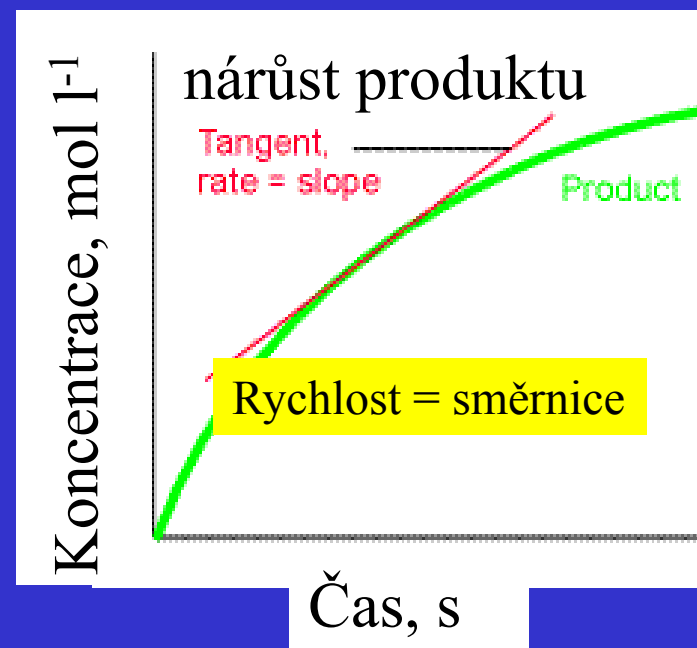
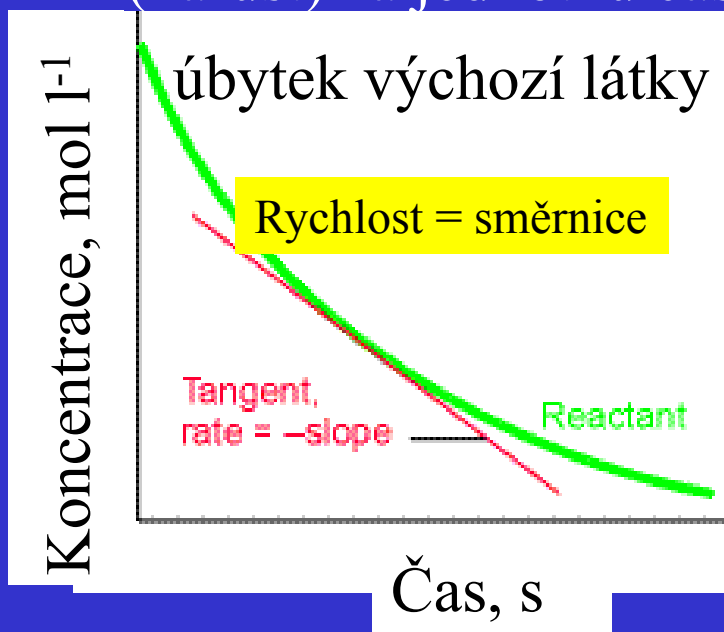
n = řád reakce, k = rychlostní konstanta
empiricky odvodil $k = A \exp(-E/RT)$

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)

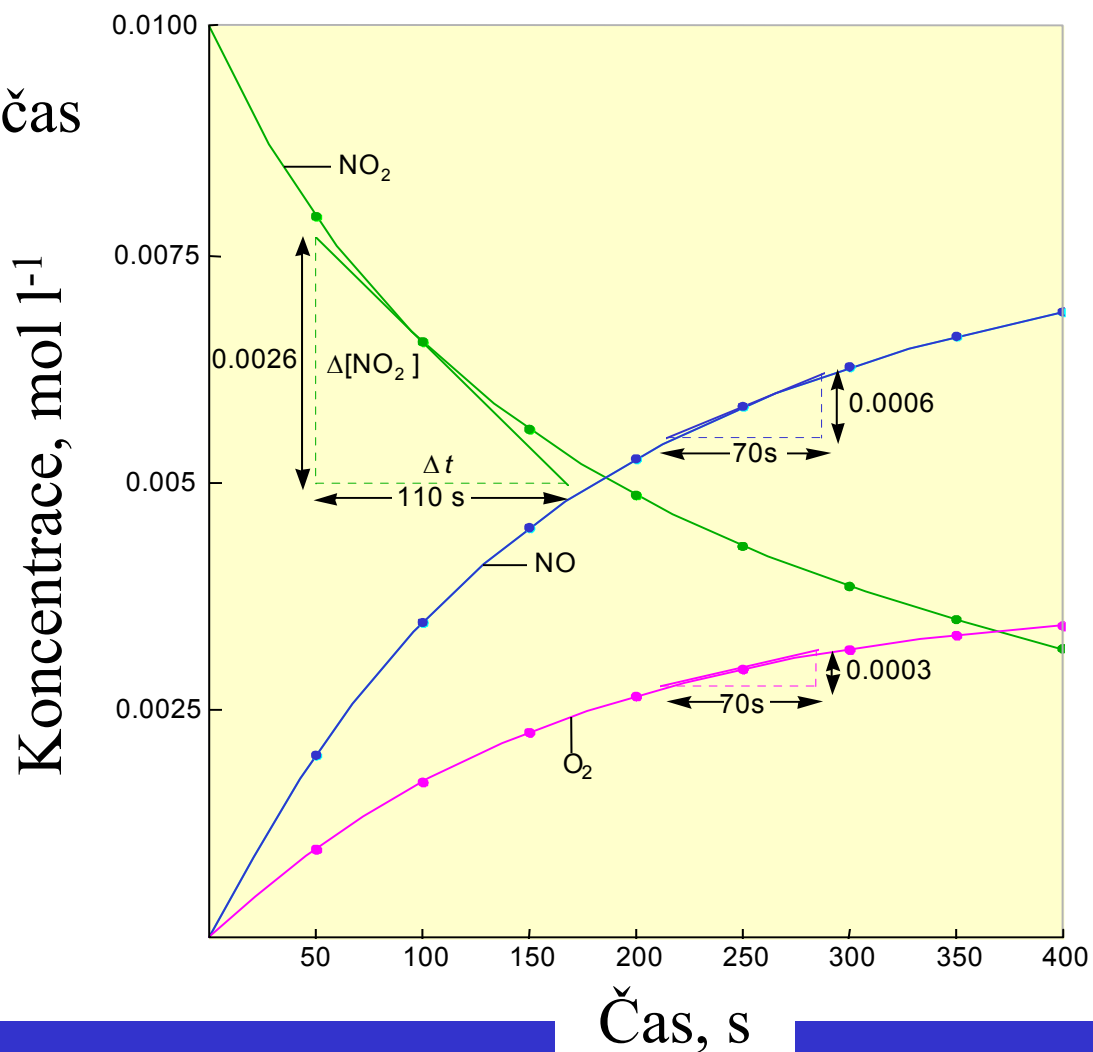
Okamžitá rychlost tvorby produktu $d[P]/dt$ (směrnice)

Reakční rychlost s časem klesá, pokles koncentrace reaktantů³

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

Průměrná rychlost
Změna koncentrace za čas

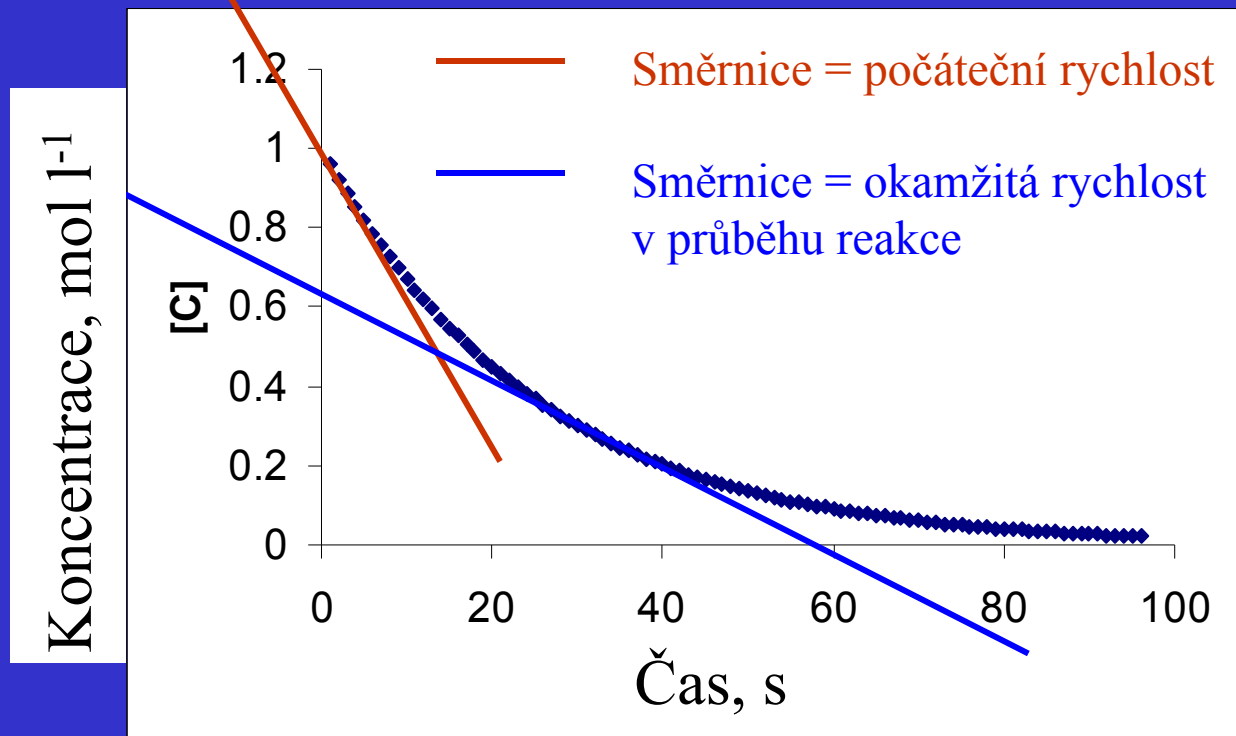
$$\frac{\Delta [A]}{\Delta t}$$



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

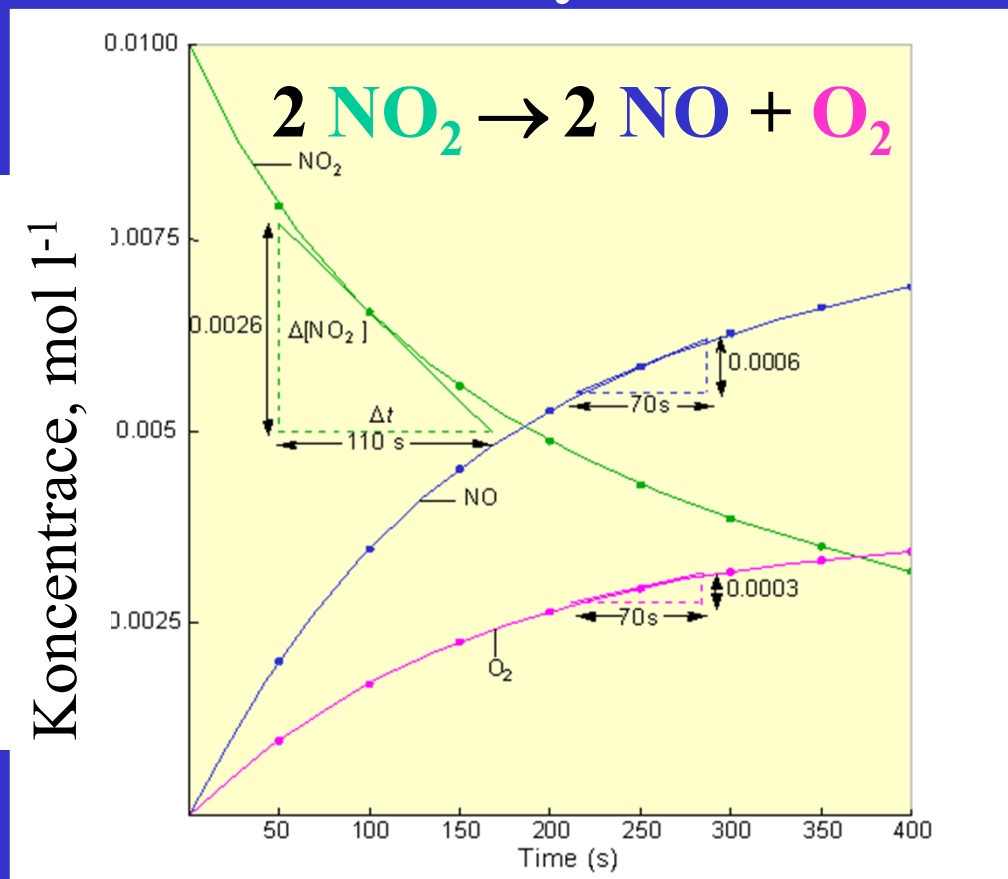


$$Rychlost = \frac{d[D]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt}$$

Stechiometrické koeficienty pro porovnání

- Úbytku různých reaktantů
- Vzniku různých produktů

Reakční rychlost



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

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



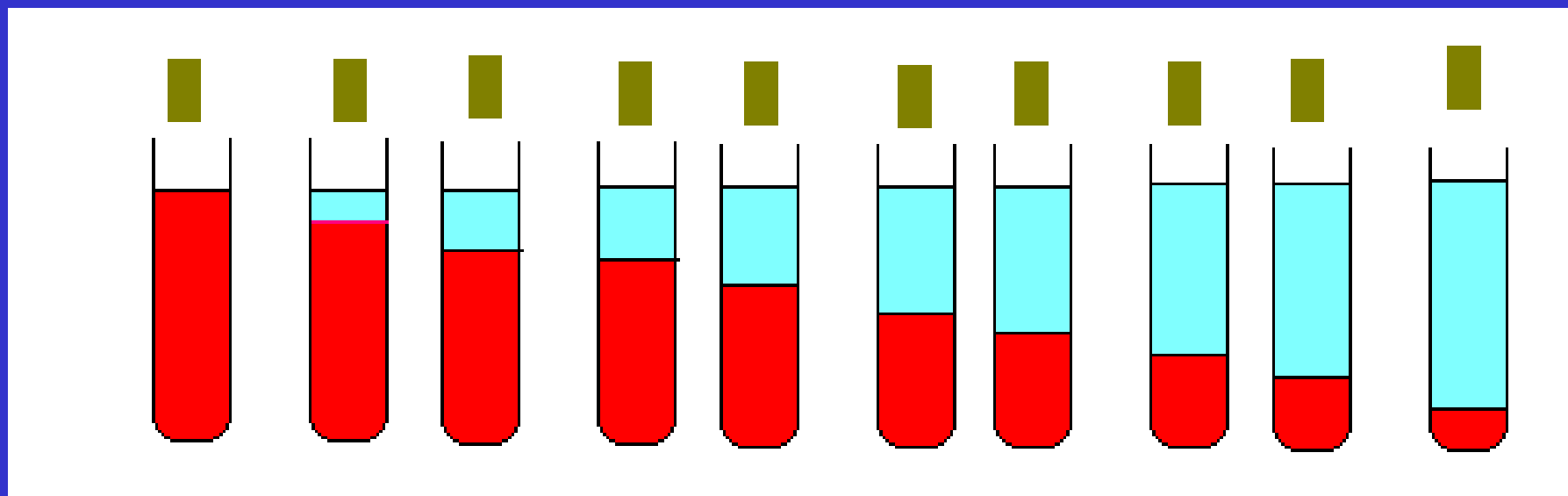
Kyselina



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**

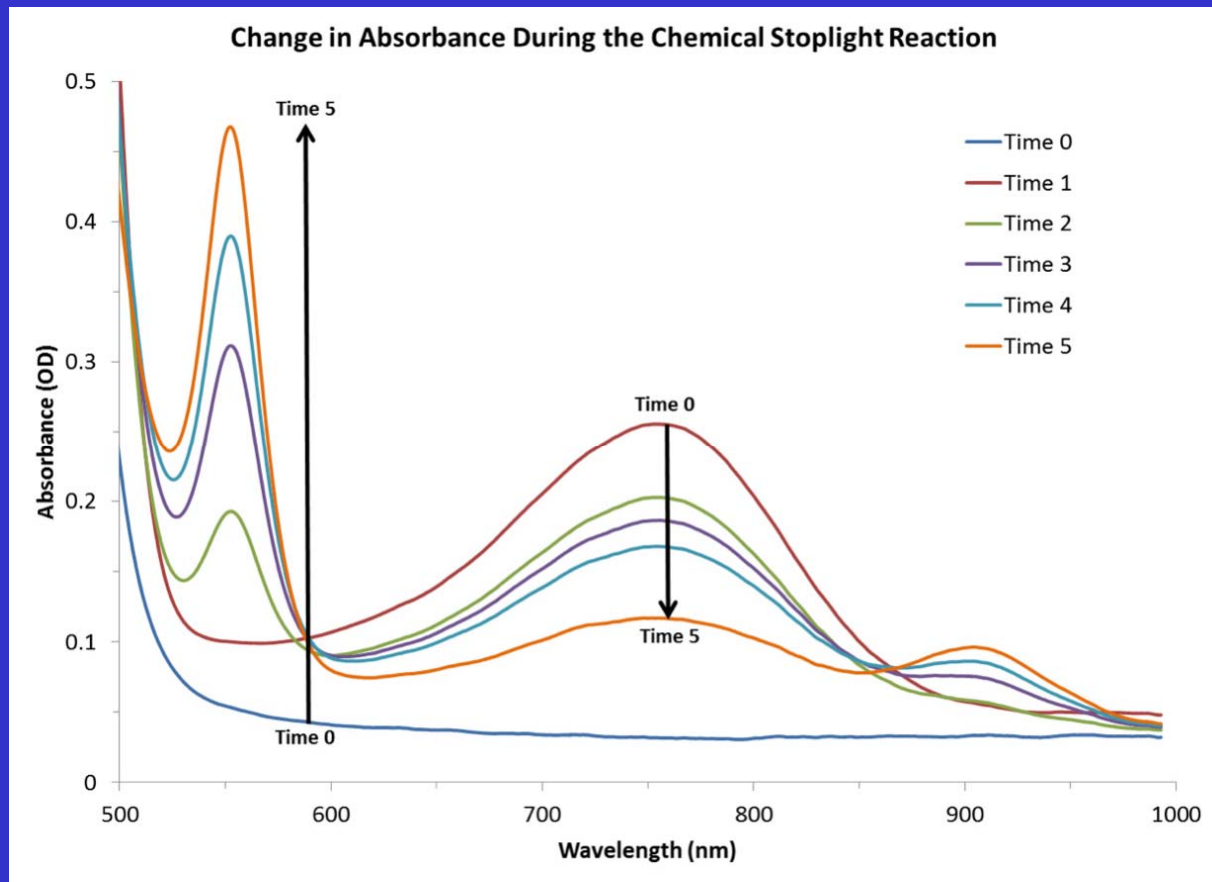
Integrální kinetická rovnice

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

= závislost **koncentrace na čase**

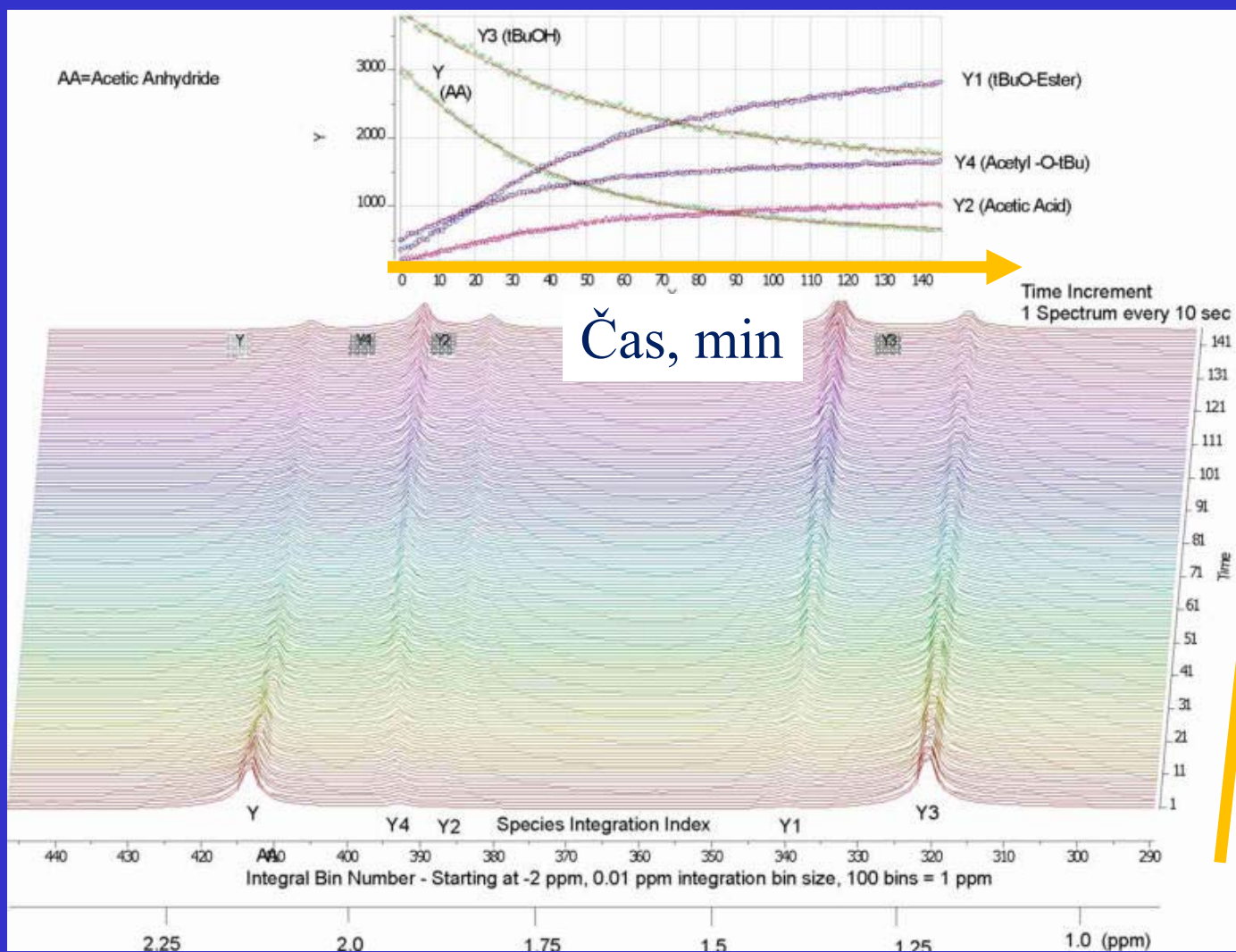
$$[A] = [A]_0 \exp(-kt)$$

Měření reakční rychlosti - UV-vis spektroskopie



Změna barvy

Měření reakční rychlosti – ^1H NMR spektroskopie



Čas, min

Izolované reakce

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

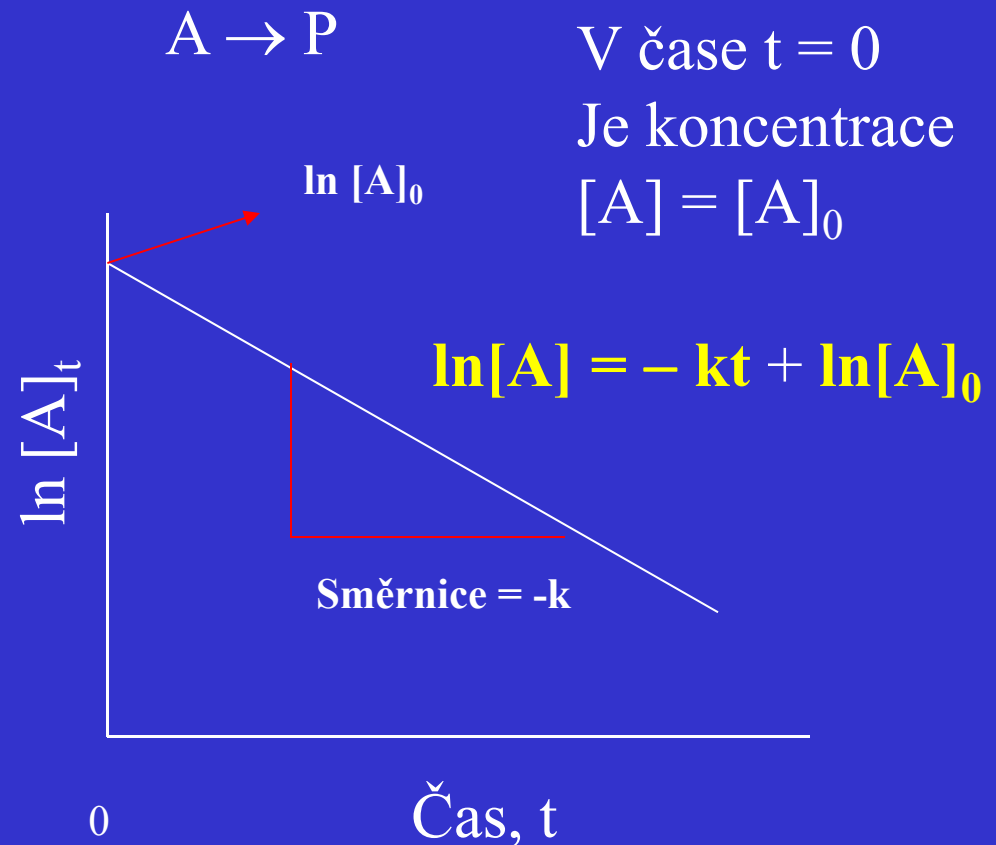
Reakce prvního řádu $r = k [A]^1$

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

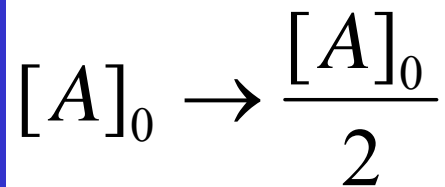
Reakce třetího řádu (vzácné, vyšší řády zřídka)

Reakce prvního řádu

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

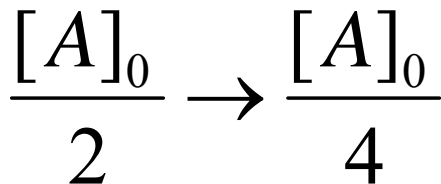


Reakce prvního řádu
Přímka $\ln[A]$ versus t

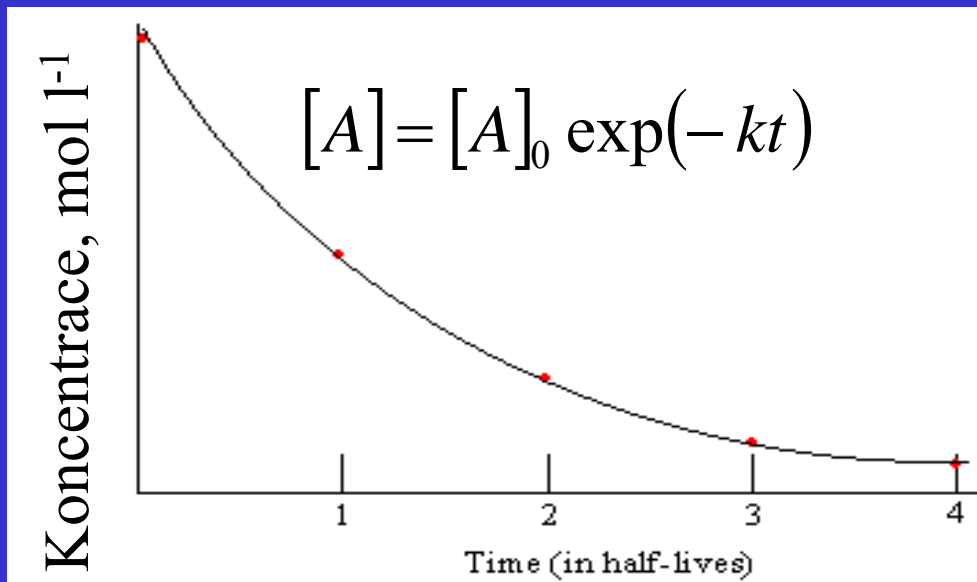


Poločas reakce $t_{1/2}$

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



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

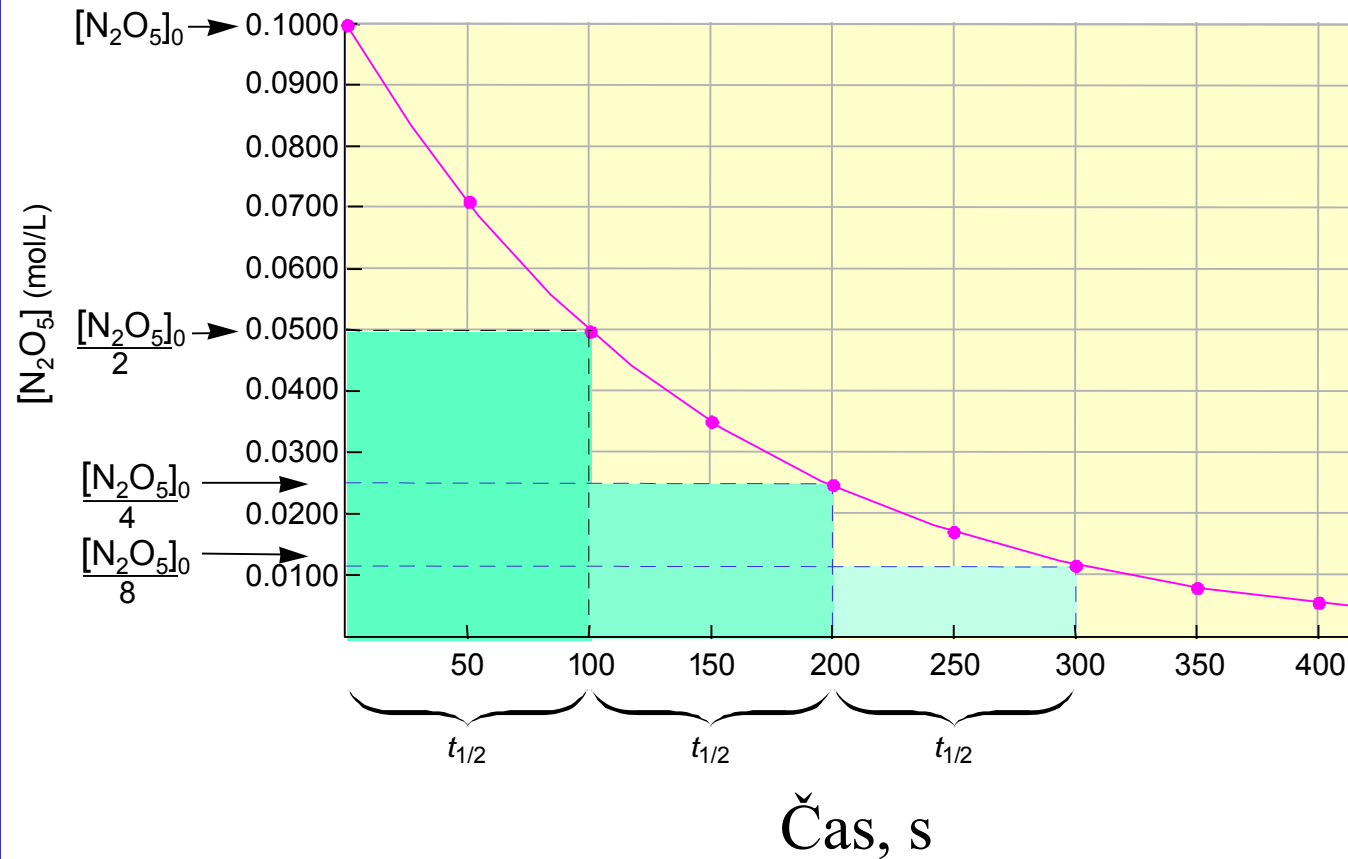


$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

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

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

Poločas reakce $t_{1/2}$





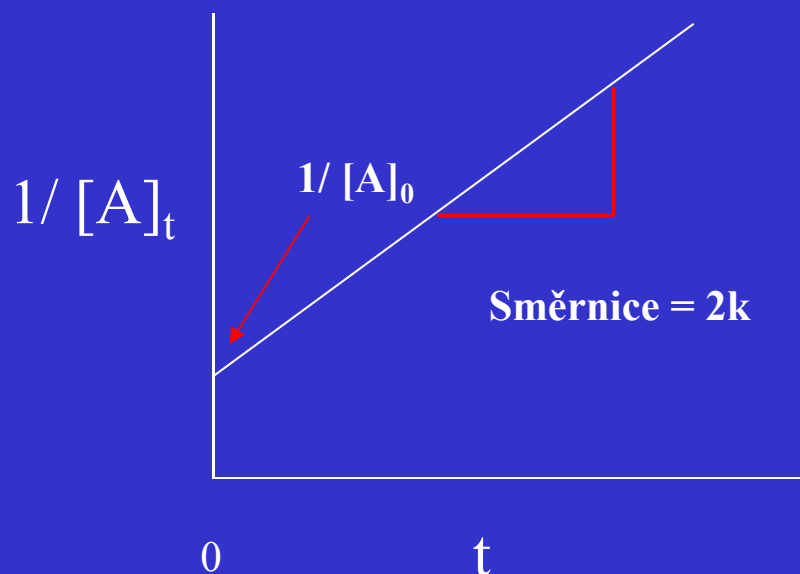
Reakce druhého řádu

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

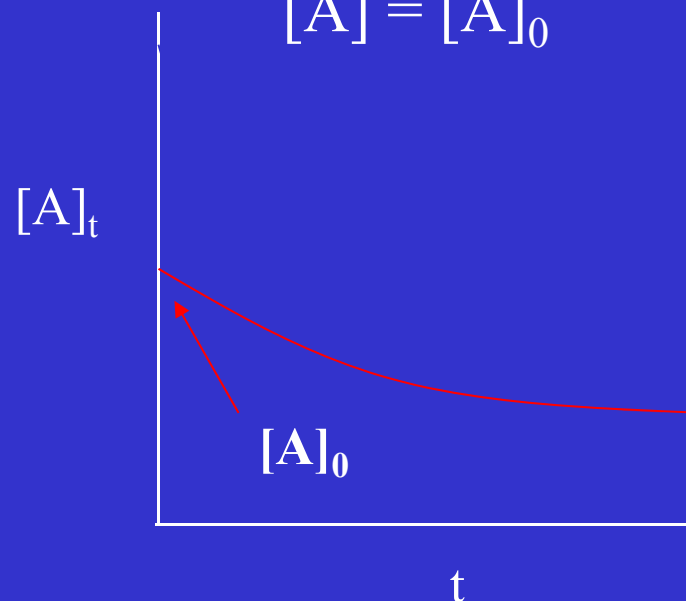
$$d[A]/[A]^2 = - 2kdt$$

Po integraci

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



V čase $t = 0$
Je koncentrace
 $[A] = [A]_0$



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

Reakční rychlost

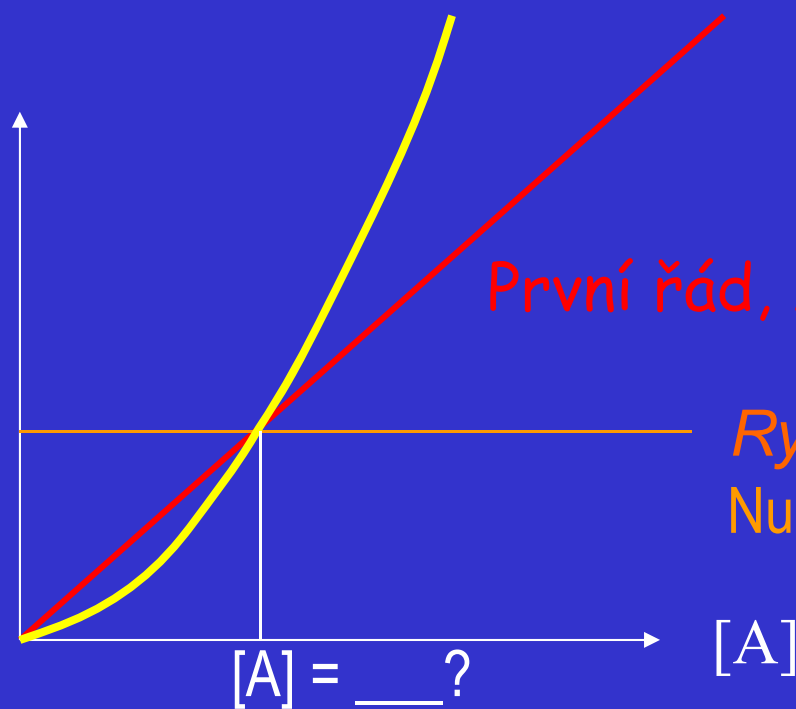
rychlost

$$\frac{d[A]}{dt}$$

Druhý řád, *Rychlost* = $k [A]^2$

První řád, *Rychlost* = $k [A]$

Rychlost = k
Nultý řád



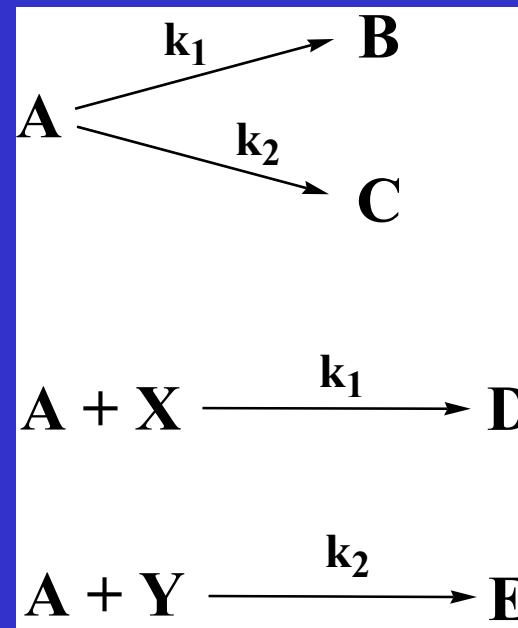
Simultánní reakce

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

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

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

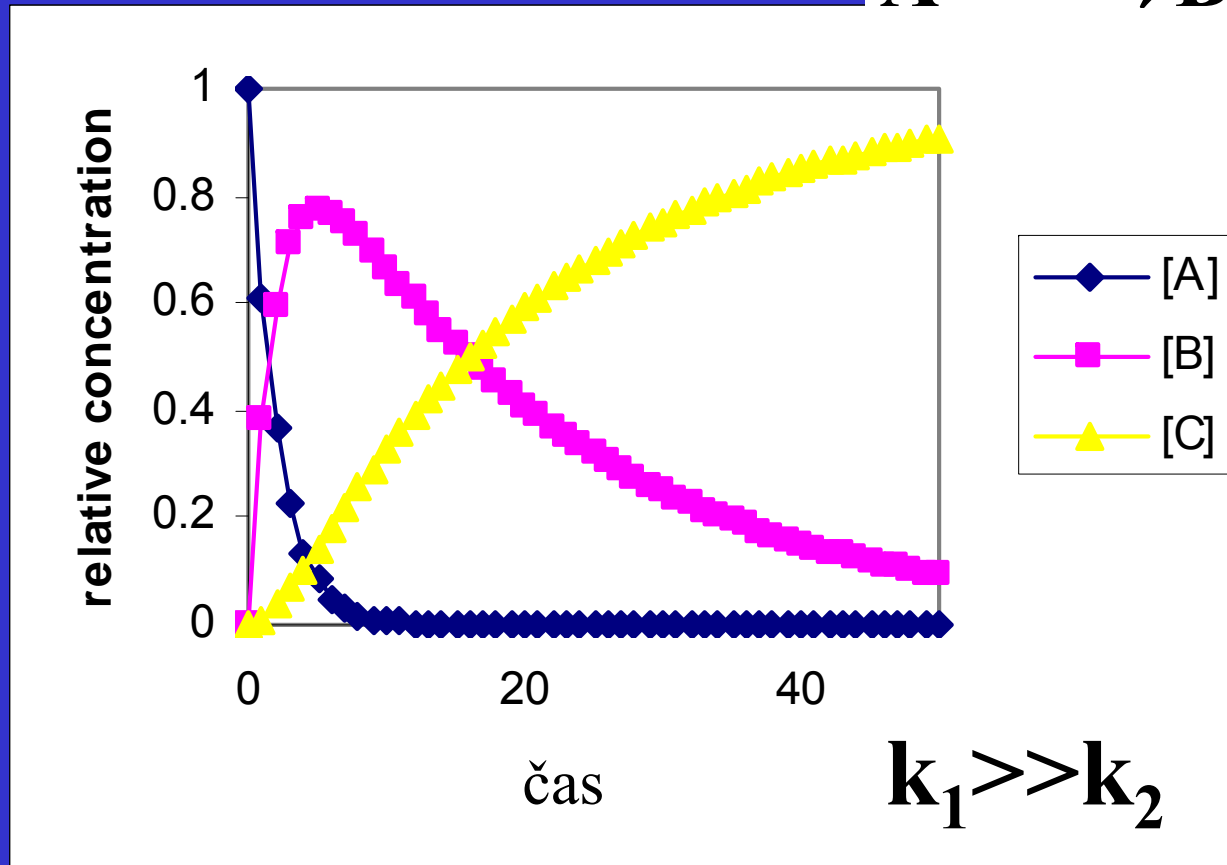
$$[C] = [A]_0 \left(1 + \frac{k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2} \right)$$

$[A]_0$



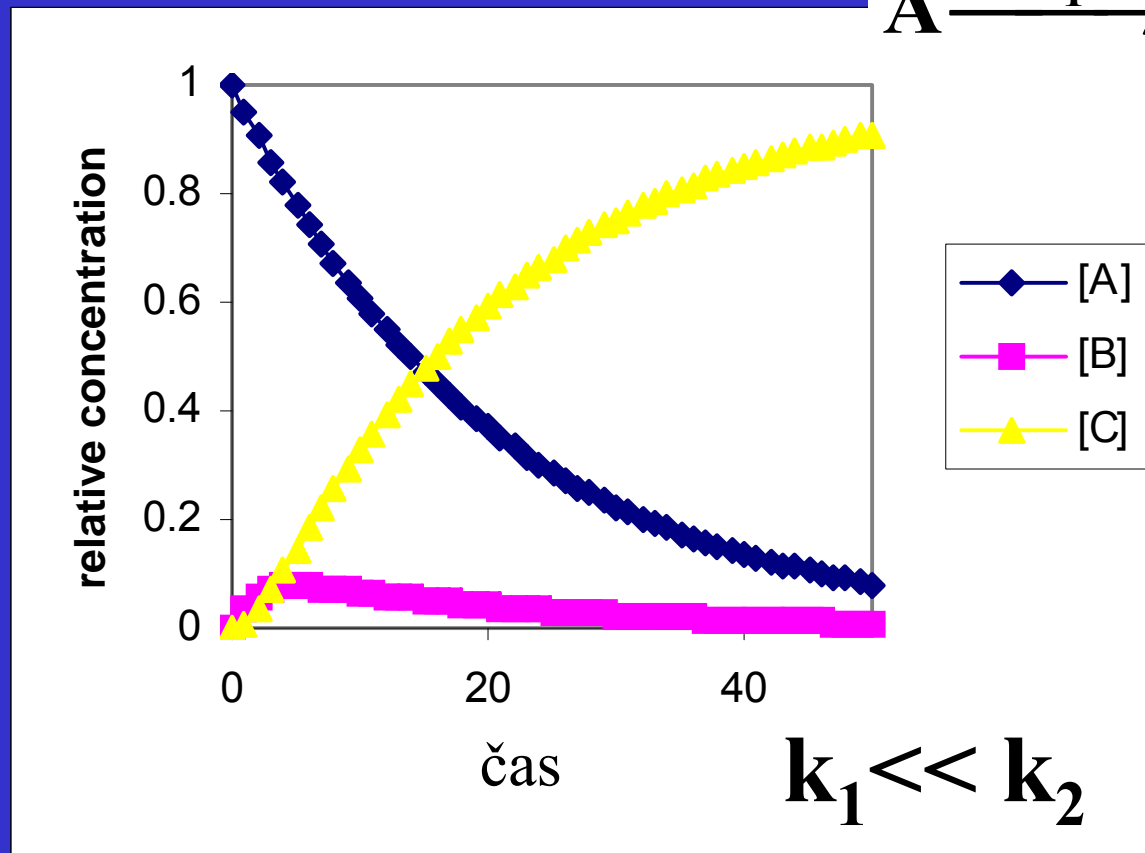
Následné reakce

Druhá reakce pomalá = určuje rychlost = nejpomalejší krok



Následné reakce

První reakce pomalá = určuje rychlost = stacionární stav

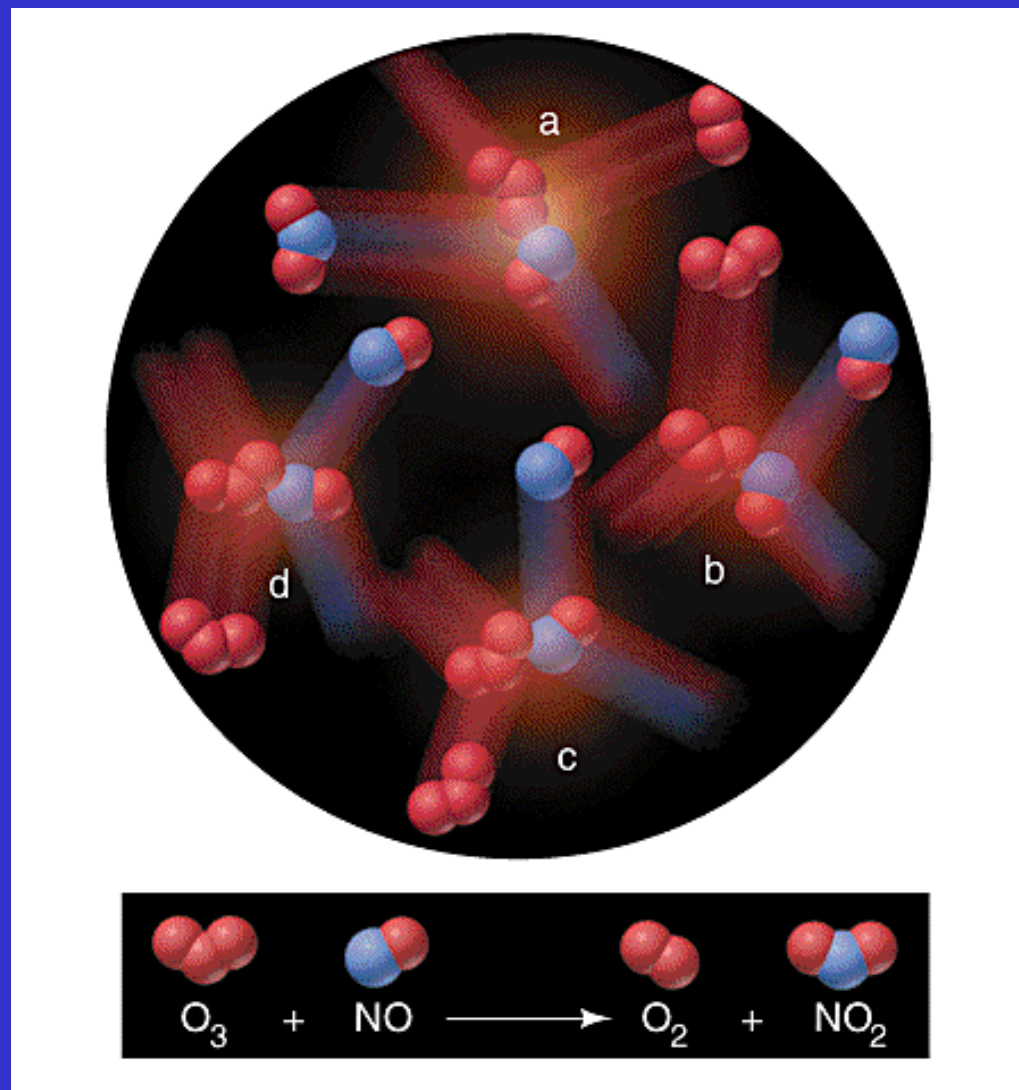


[B] = malá

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

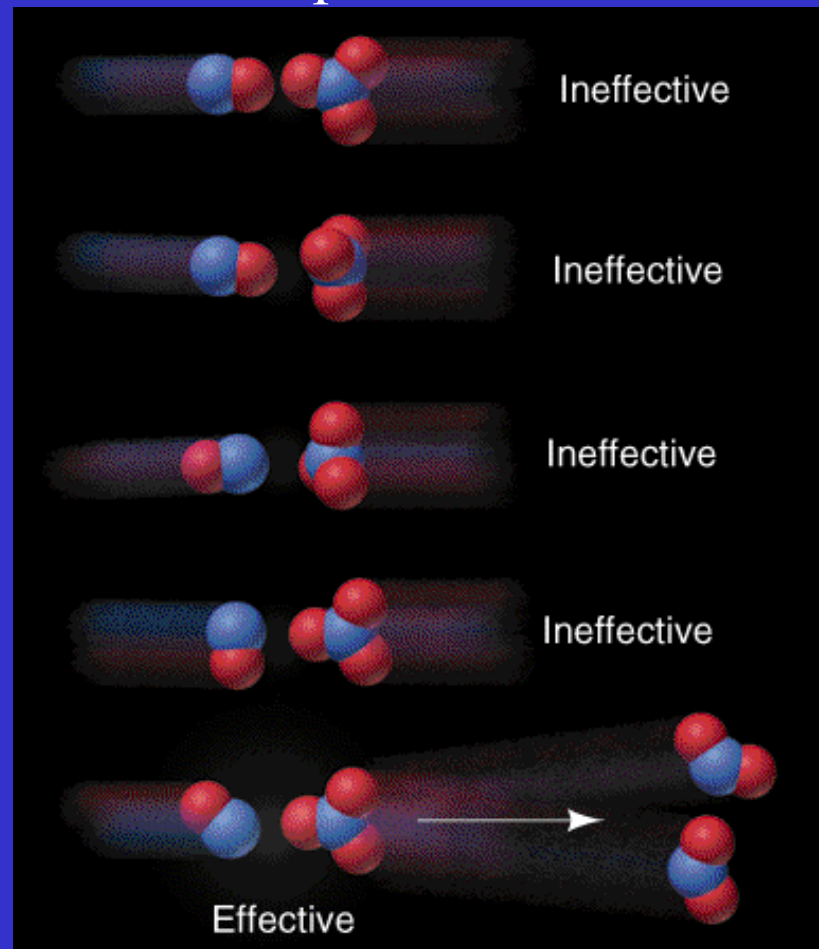
$$k = p f Z$$

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

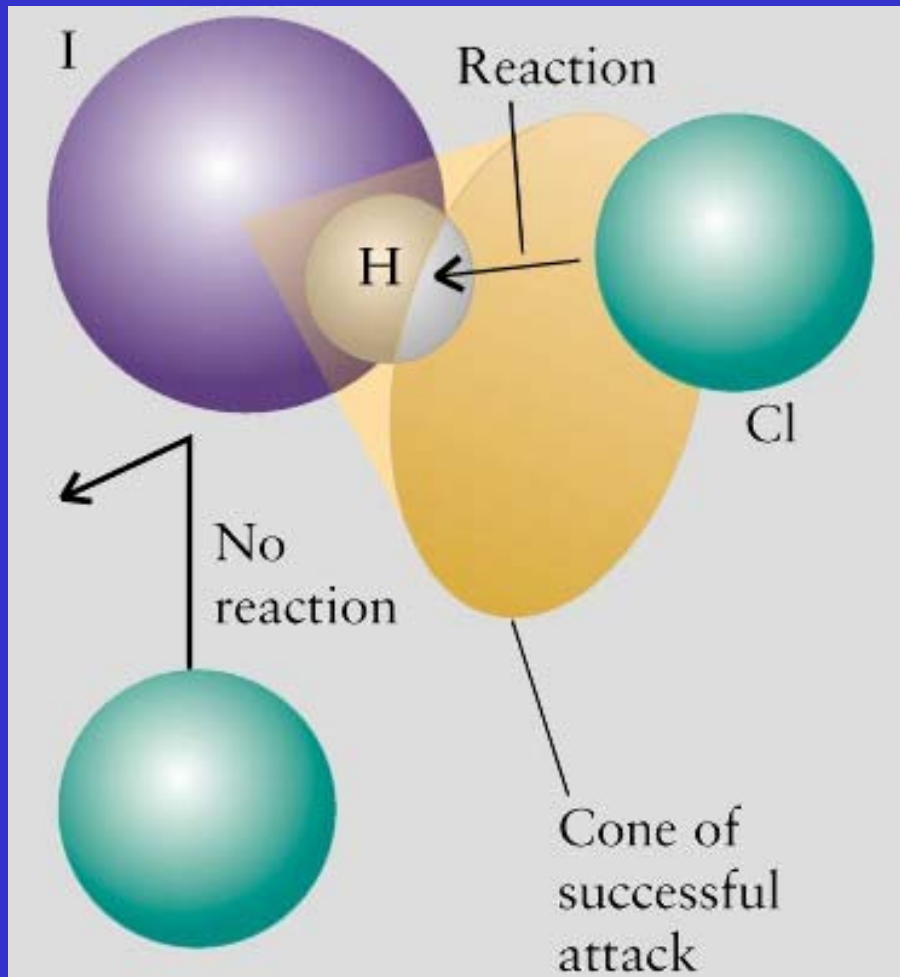
Z = četnost srážek

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)

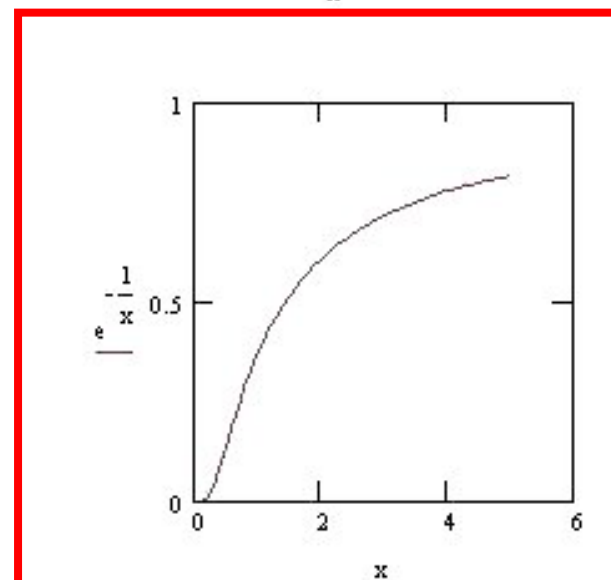
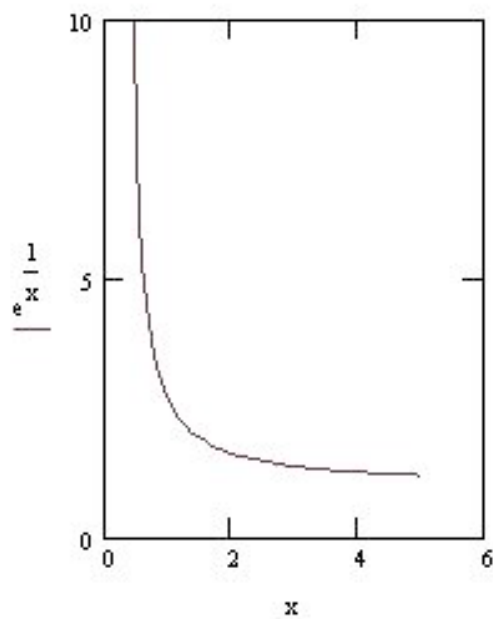
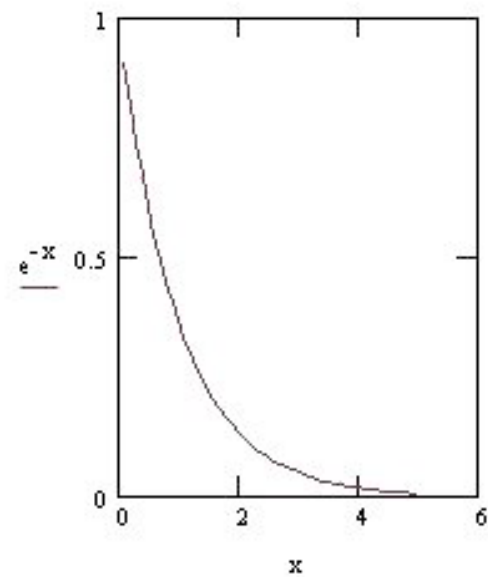
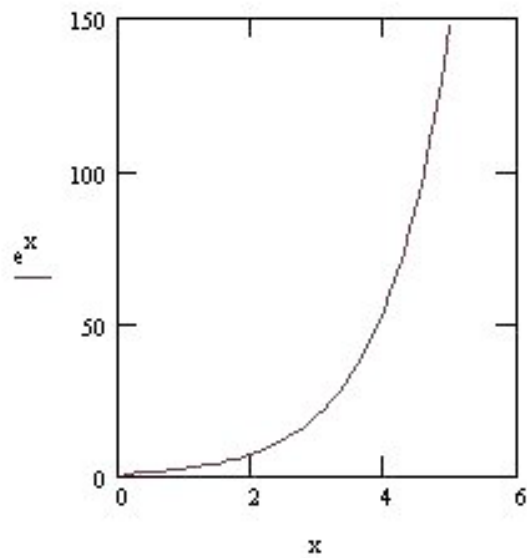
k = rychlostní konstanta

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

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

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

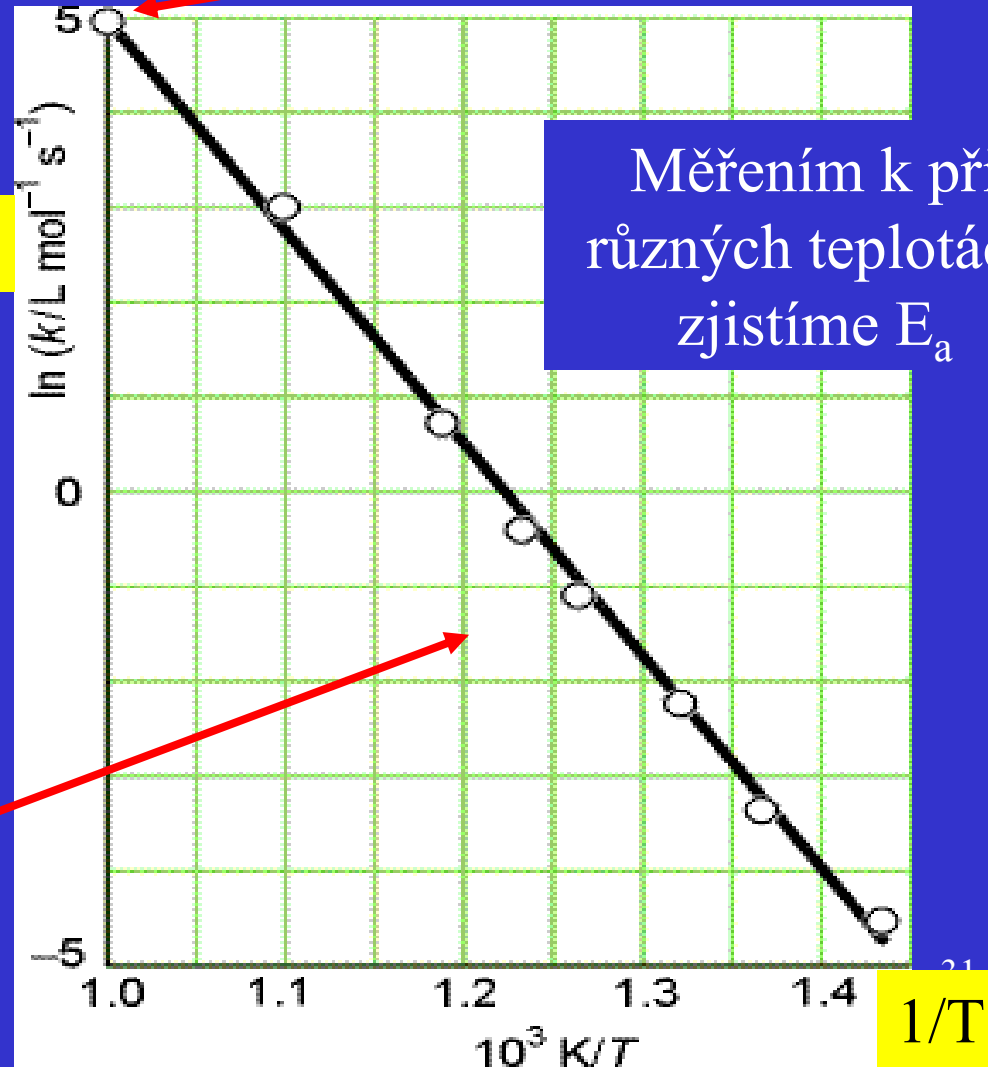
Rovnice přímky

$$Y = aX + b$$

$$\text{Směrnice } a = (-E_a/R)$$

$\ln k$

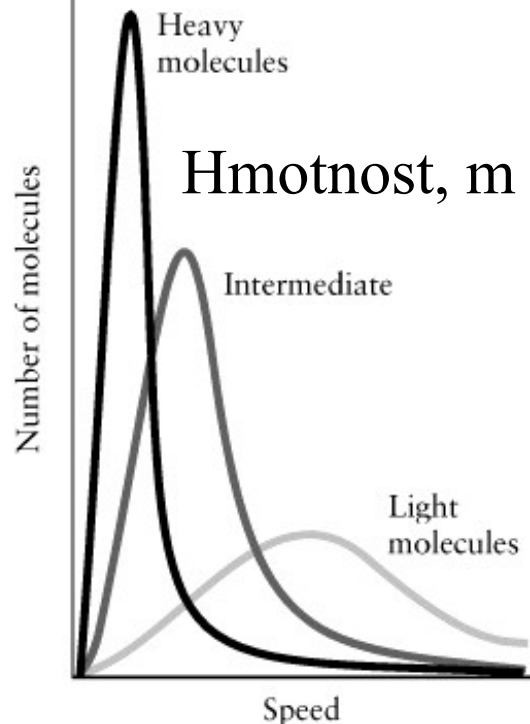
Úsek na y $b = \ln A$



Maxwell-Boltzmannovo rozdělení rychlostí

Počet molekul s rychlostí v

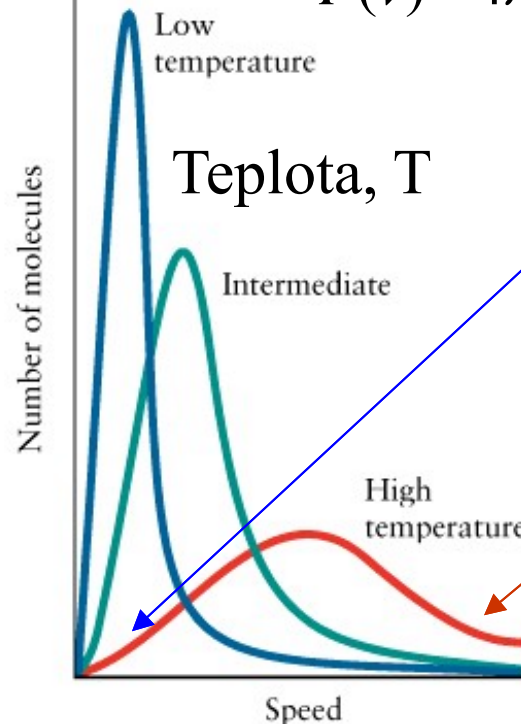
$P(v)$



(a)

Rychlost molekul, v

$P(v)$



(b)

Rychlost molekul, v

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

Pomalé molekuly

Rychlé molekuly

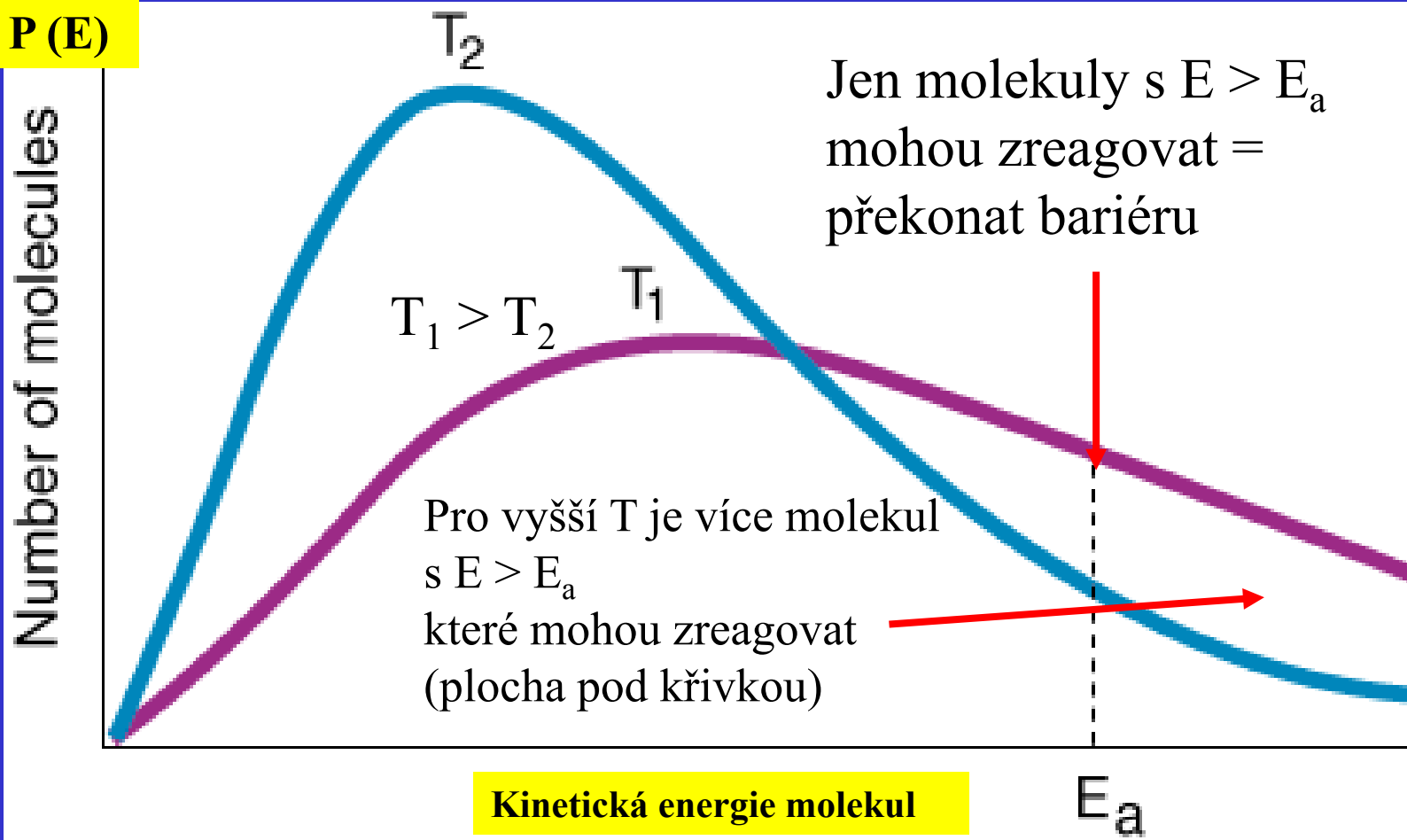
S rostoucí teplotou a pro lehčí molekuly:

- Maximum se posunuje k vyšším v
- Rozdělení se rozšiřuje

Aktivační energie, E_a

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

P (E)



Aktivační energie, E_a

Aktivační energie E_a

E_a je vždy kladná

Vyšší E_a znamená pomalejší reakci

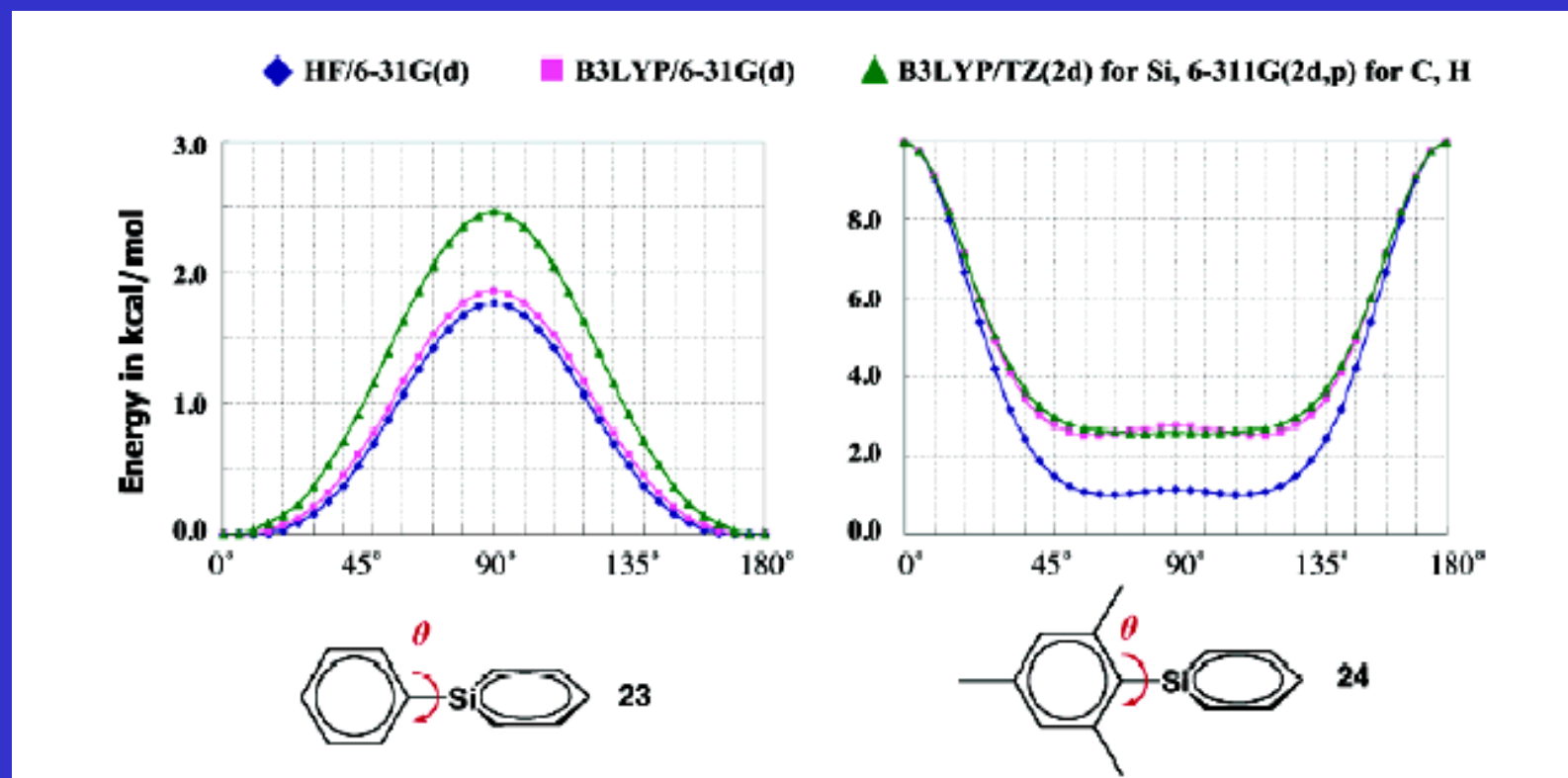
E_a nezávisí na T

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

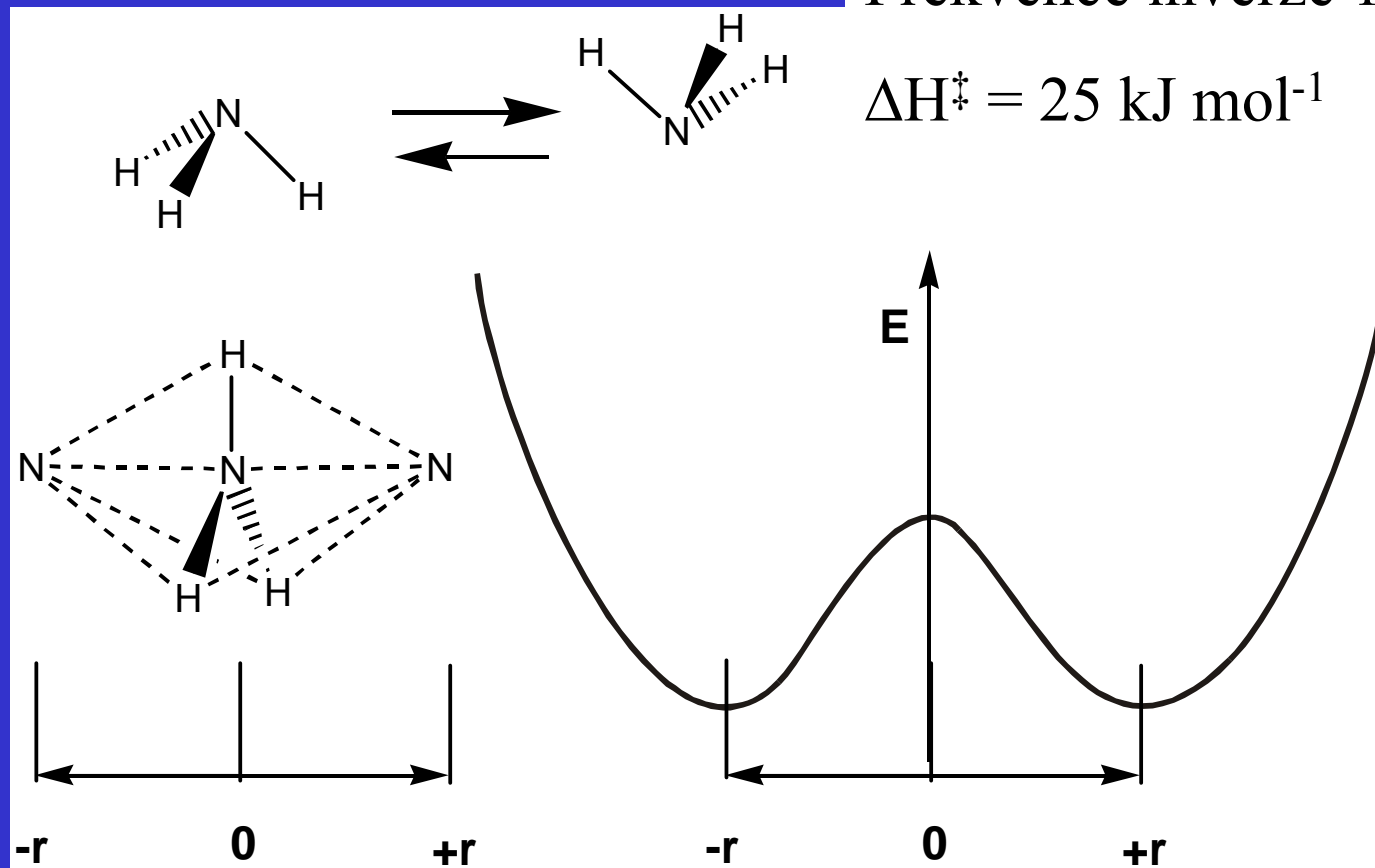
Reakční koordináta = parametr (soubor souřadnic), který ukazuje, jak je reakce daleko od reaktantů k produktům, **cestou** **nejmenší energie**



Reakční koordináta pro inverzi NH₃

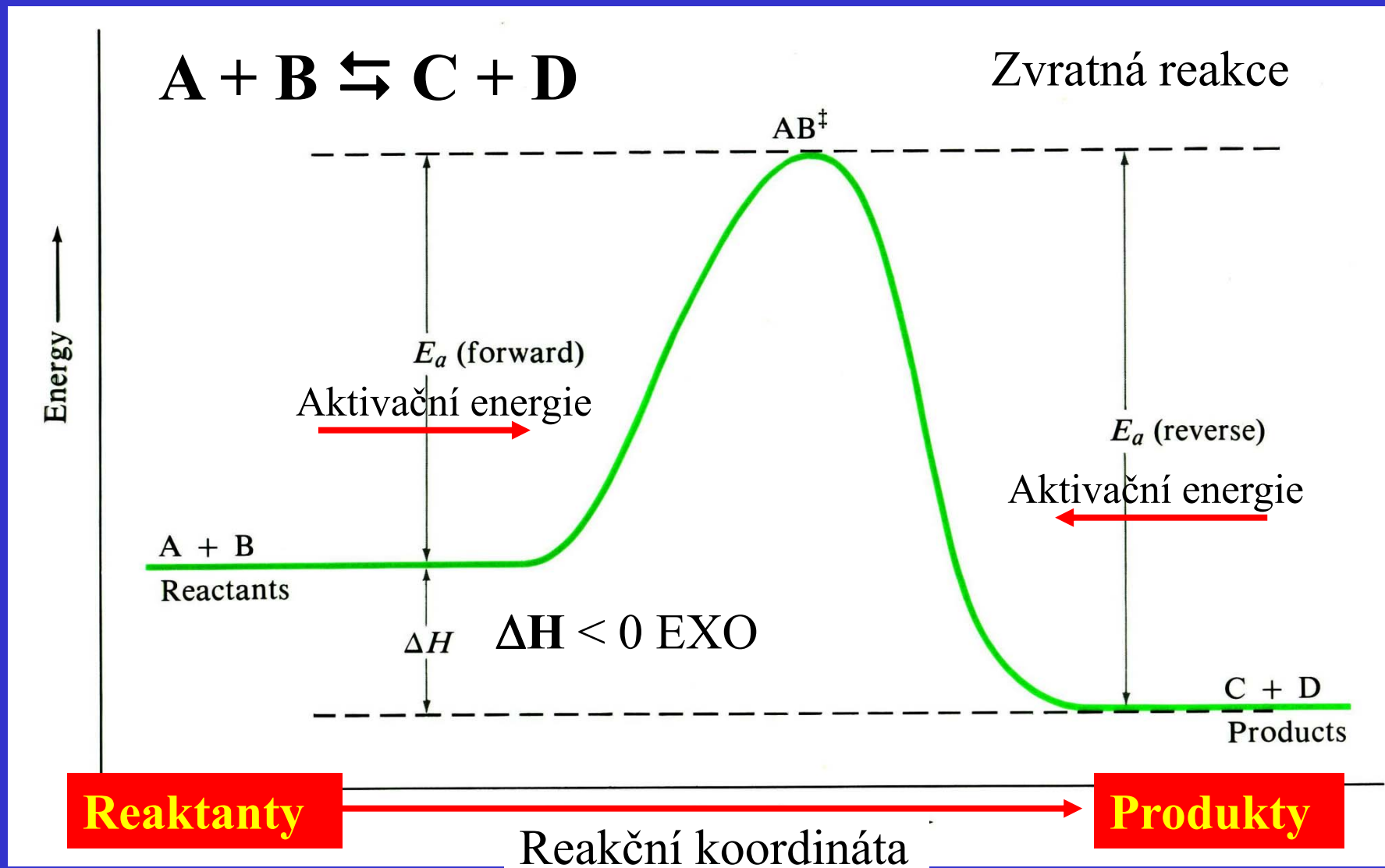
Frekvence inverze 10^{10} s^{-1}

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



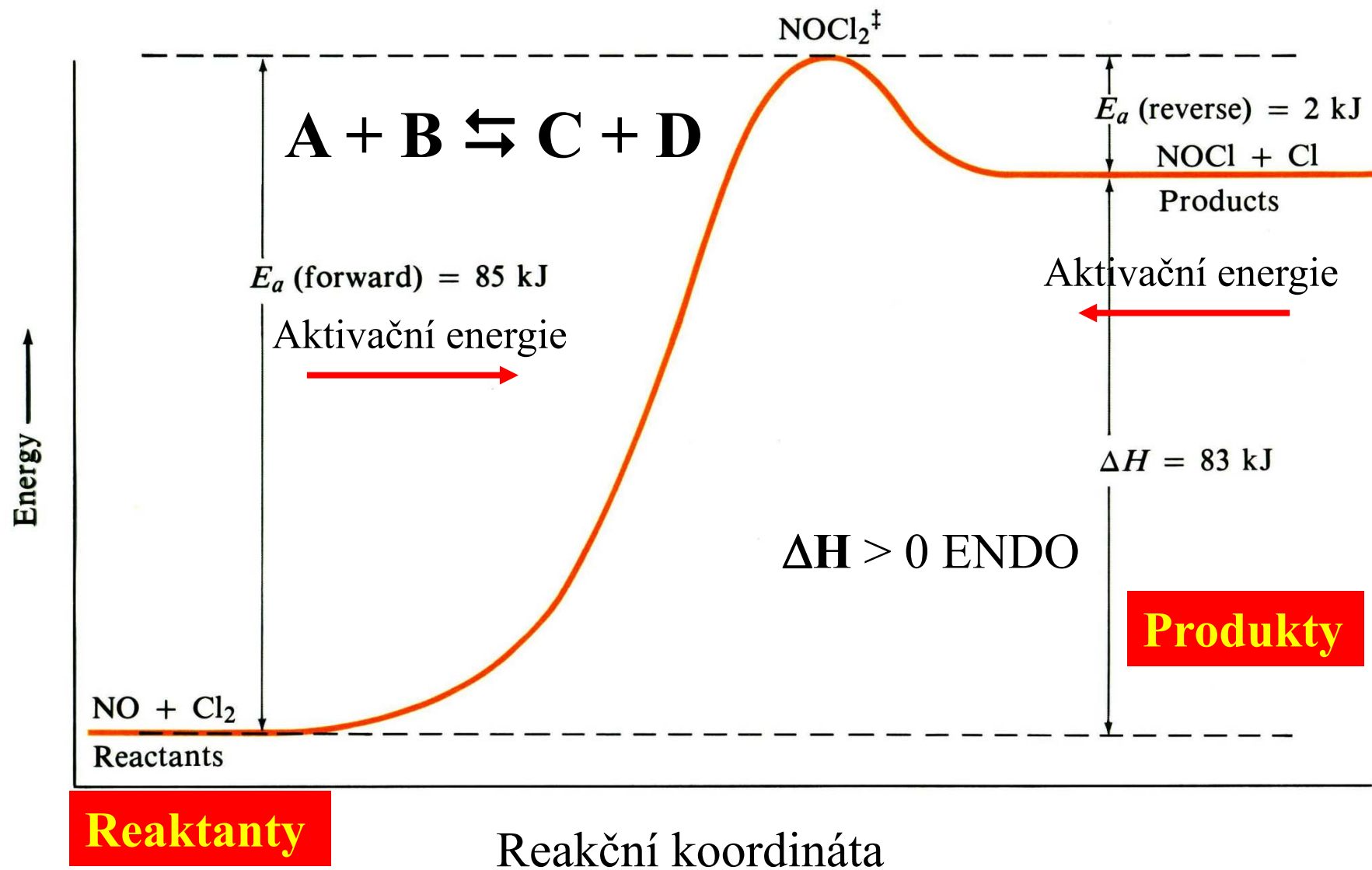
Reakční koordináta

Reakční profil



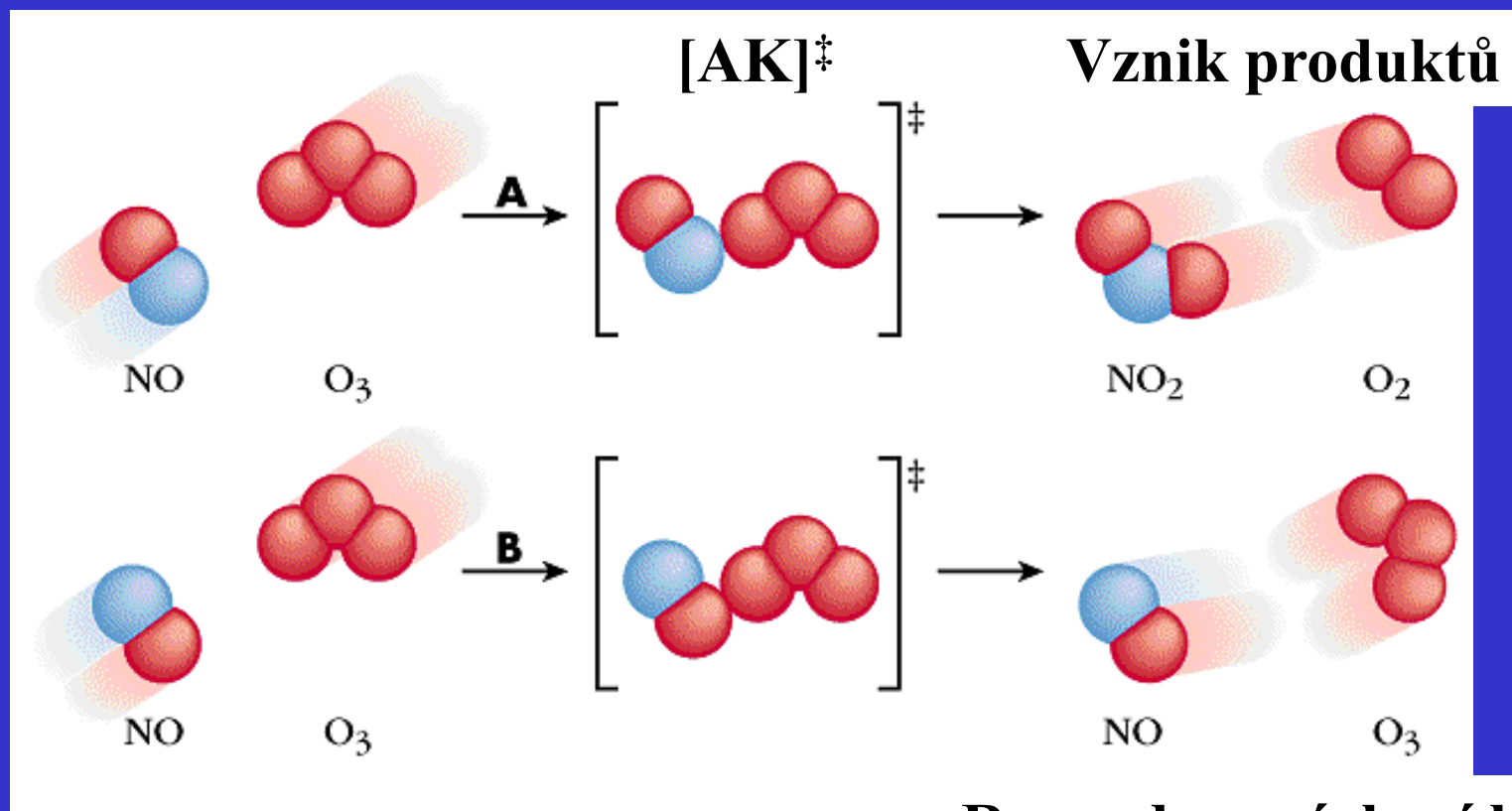
Exothermická reakce

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

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

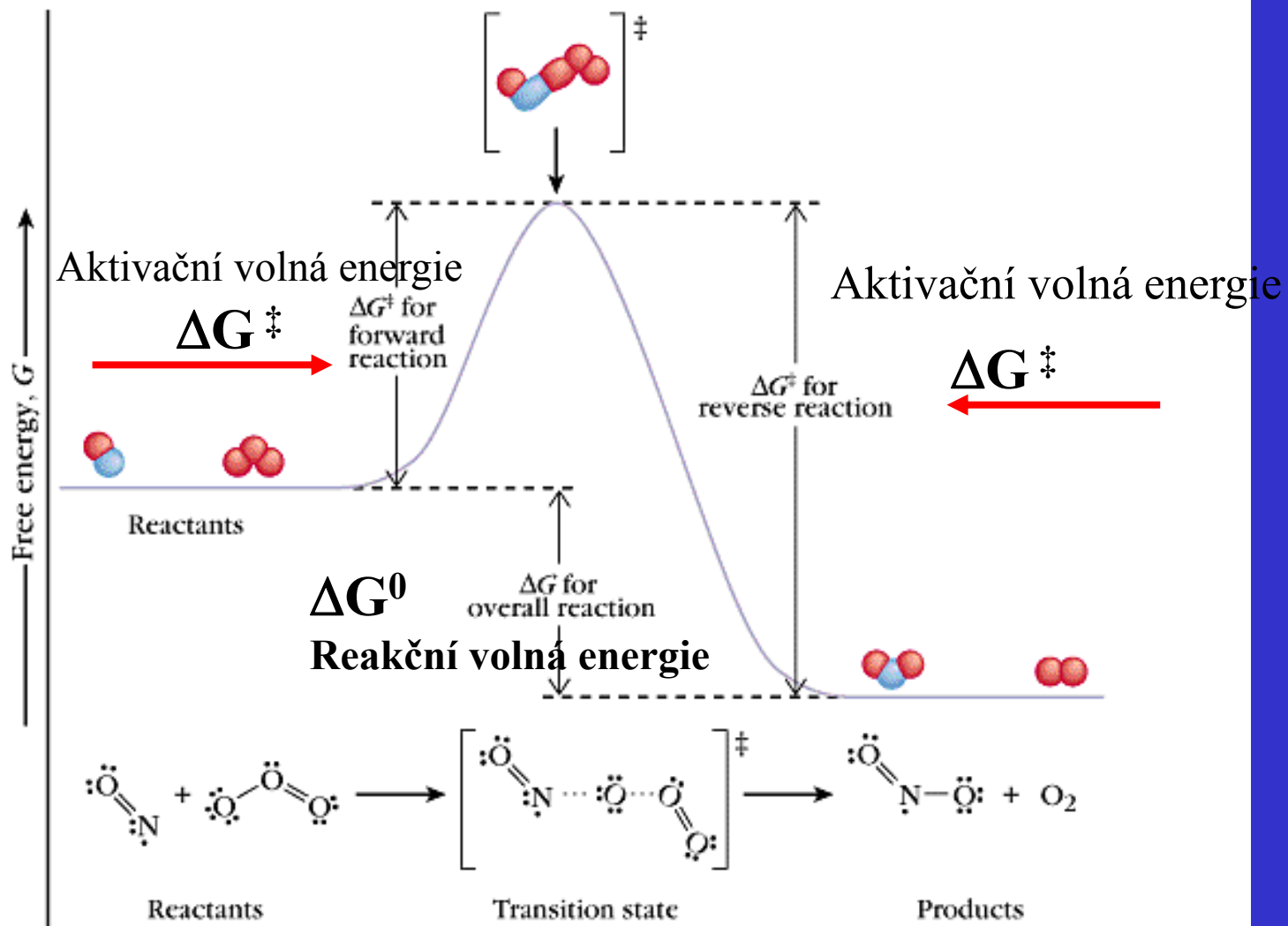
$$k = (t k_B T / h) K^\ddagger$$

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 meziprodukt = 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)

N_2O_2 a N_2O jsou reakční *meziprodukty*

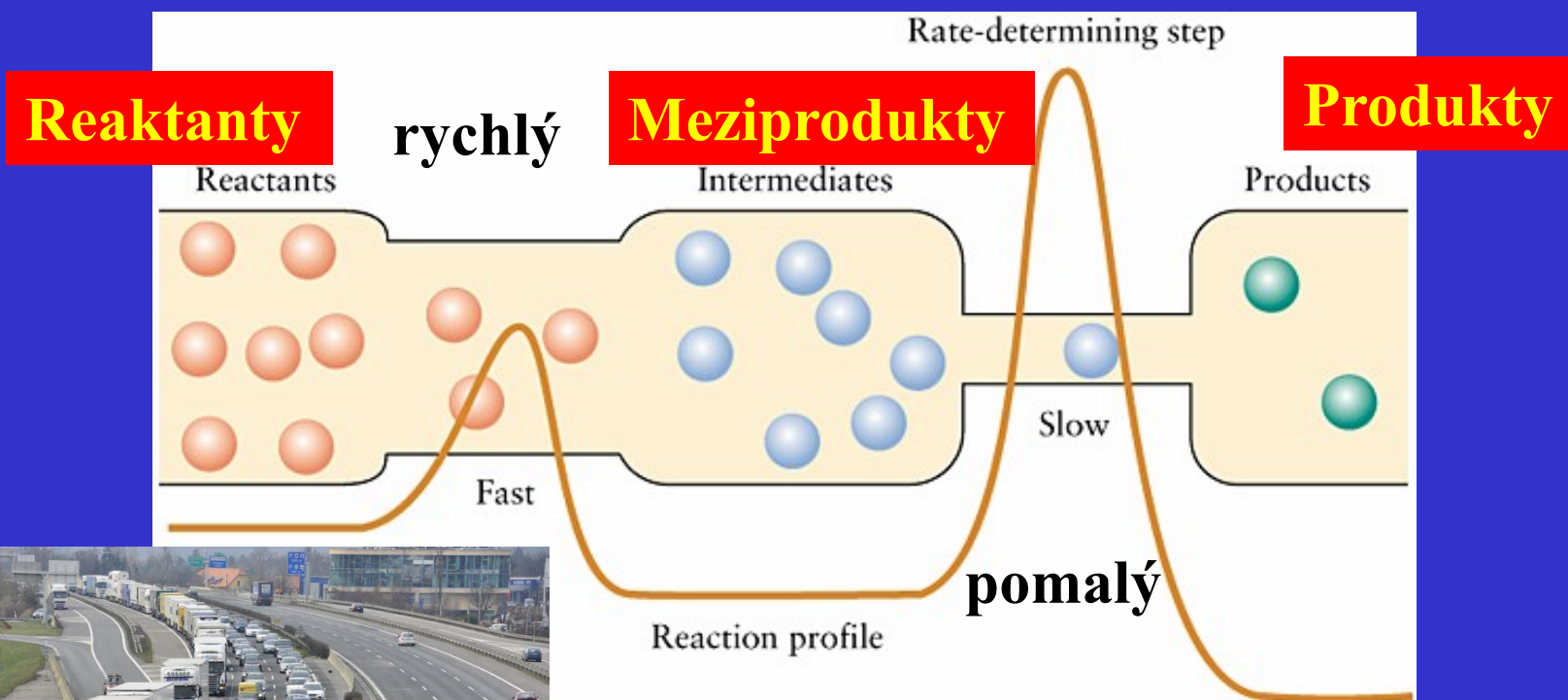
Rychlostní rovnice : $\text{Rychlost} = k [\text{NO}]^2$

Rychlostní rovnice vyplývá z **nejpomalejšího** kroku mechanismu

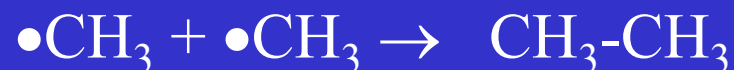
Součet elementárních rovnic dává celkovou rovnici

Krok určující rychlost reakce

Krok určující rychlost reakce = nejpomalejší krok mechanismu



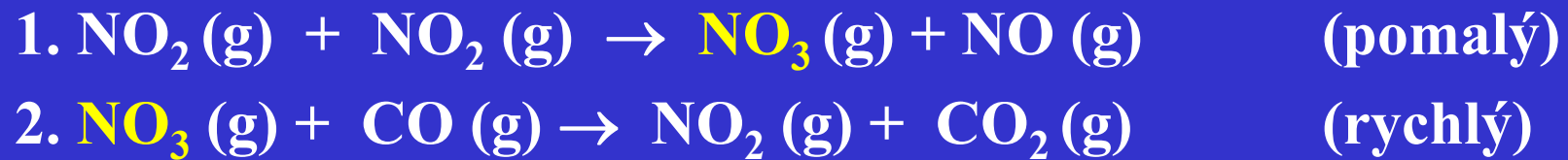
Reakční mechanismus pro CH₄ a Cl₂



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

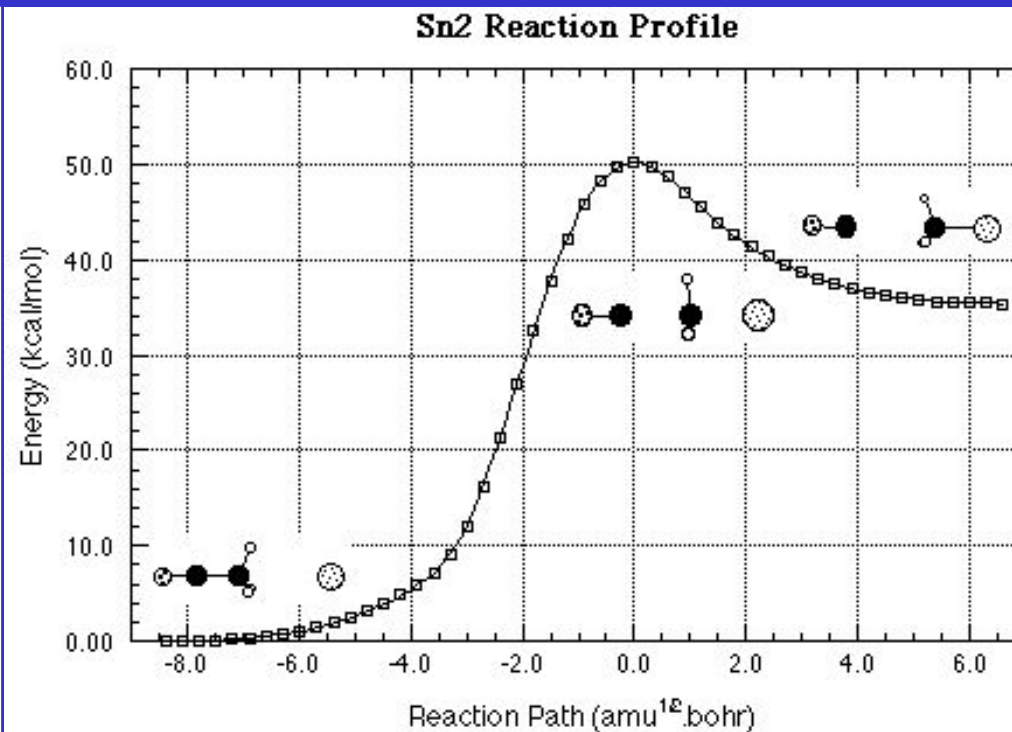
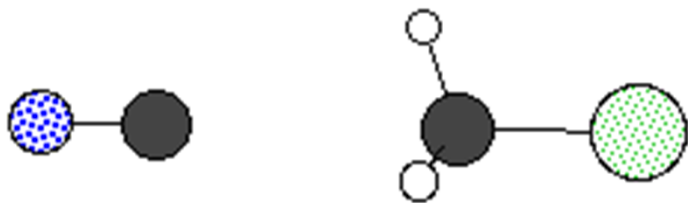
Výsledek měření

Reakční mechanismus S_N2

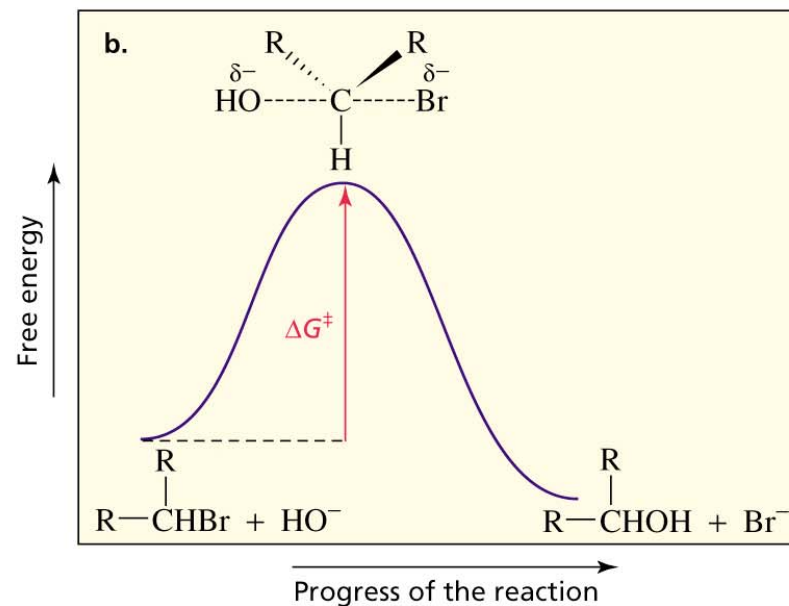
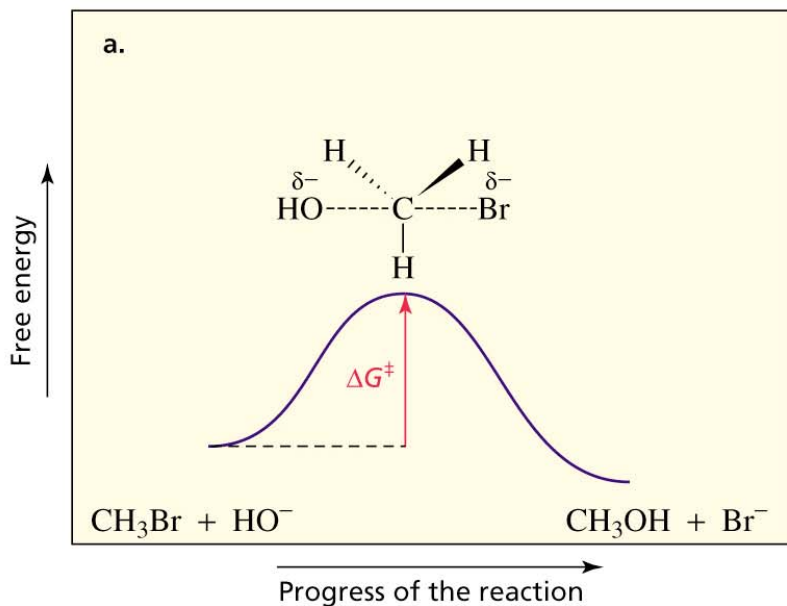
S = substituce

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

2 = bimolekulární

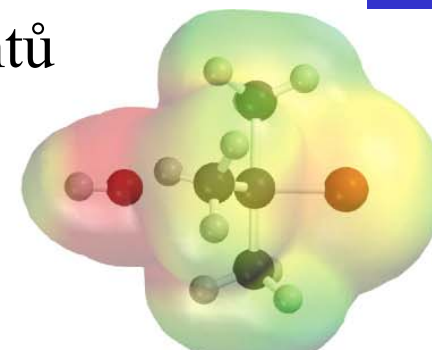
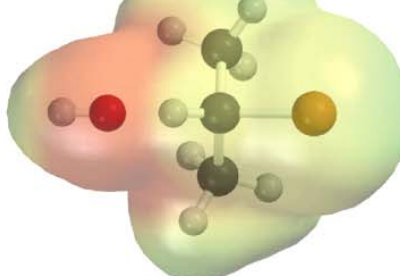
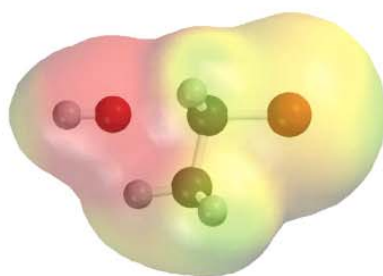
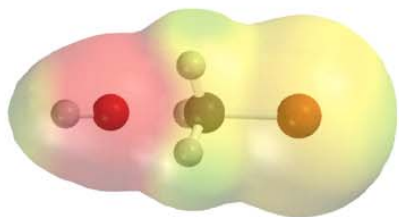


Reakční mechanismus S_N2



Rychlost S_N2 reakce klesá

S rostoucí velikostí substituentů



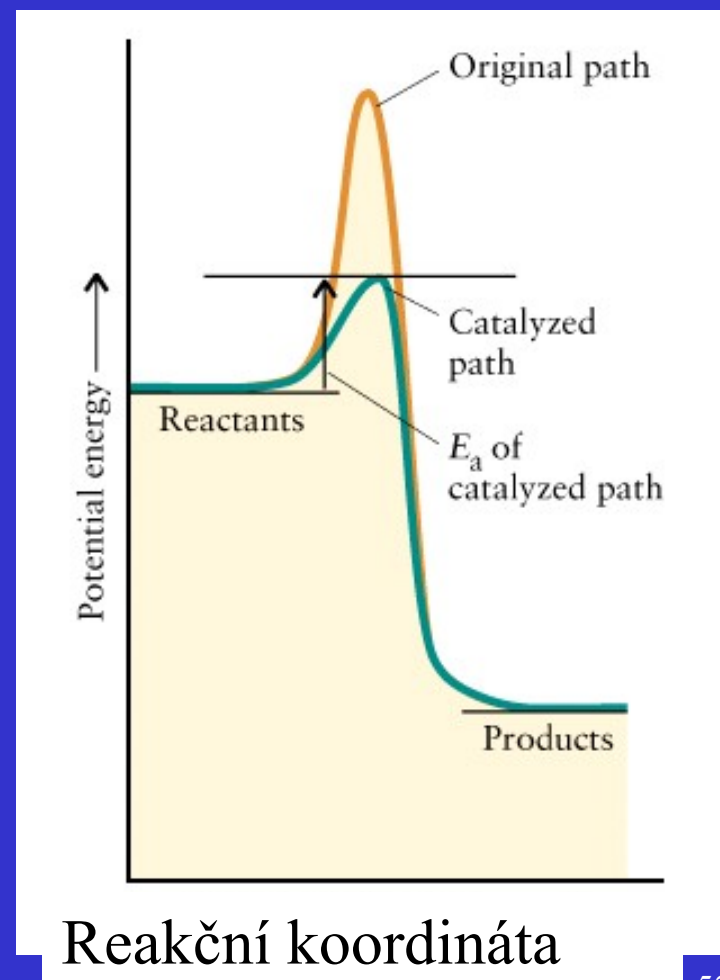
Katalýza



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

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

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



Katalyzátor



Jöns Jakob Berzelius (1779-1848)

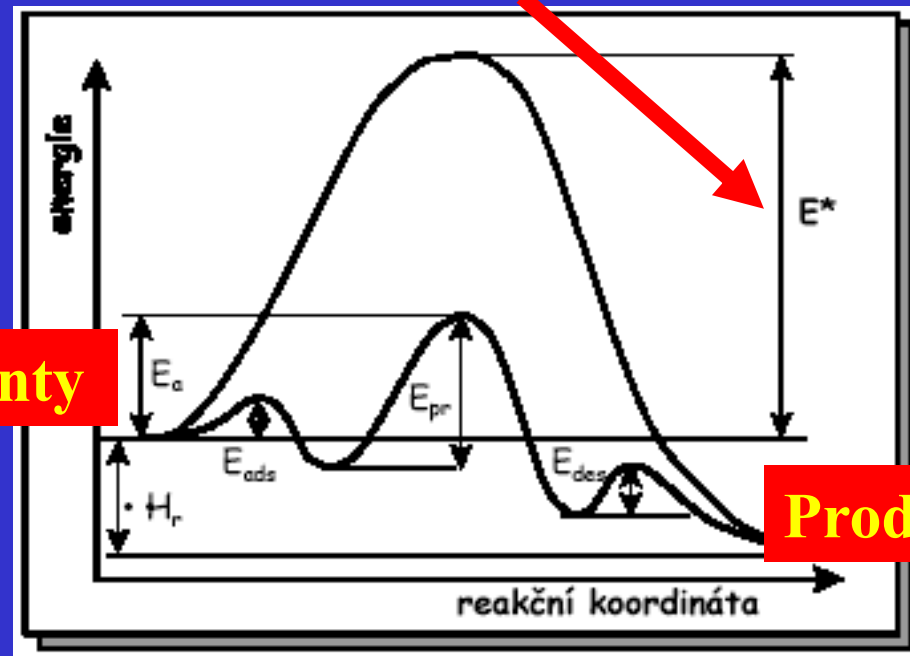
Látka, která se účastní reakce,
ale není spotřebována ani tvořena.

Ovlivňuje reakční rychlost snížením aktivační energie.

Nemění ΔG_r ani K

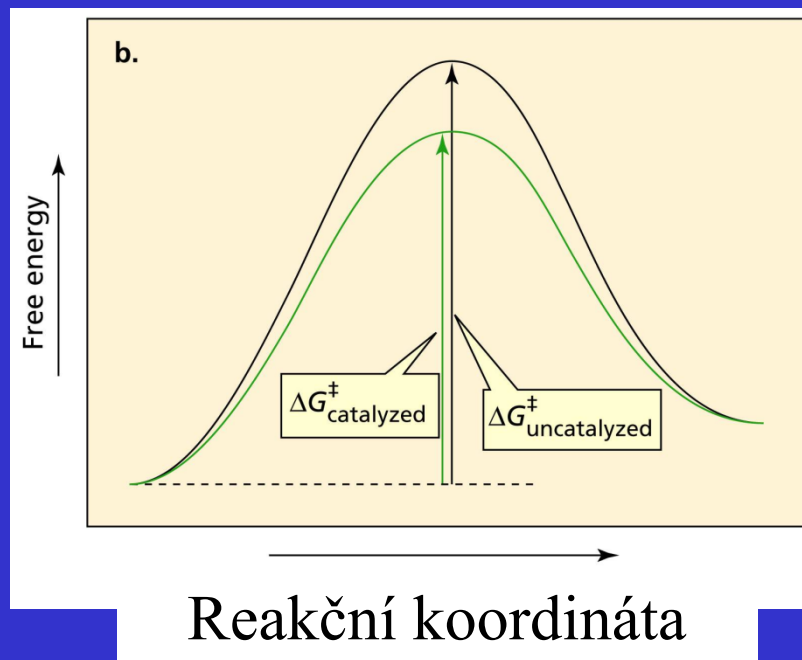
Katalýza

- Homogenní
- Heterogenní
- Enzymatická

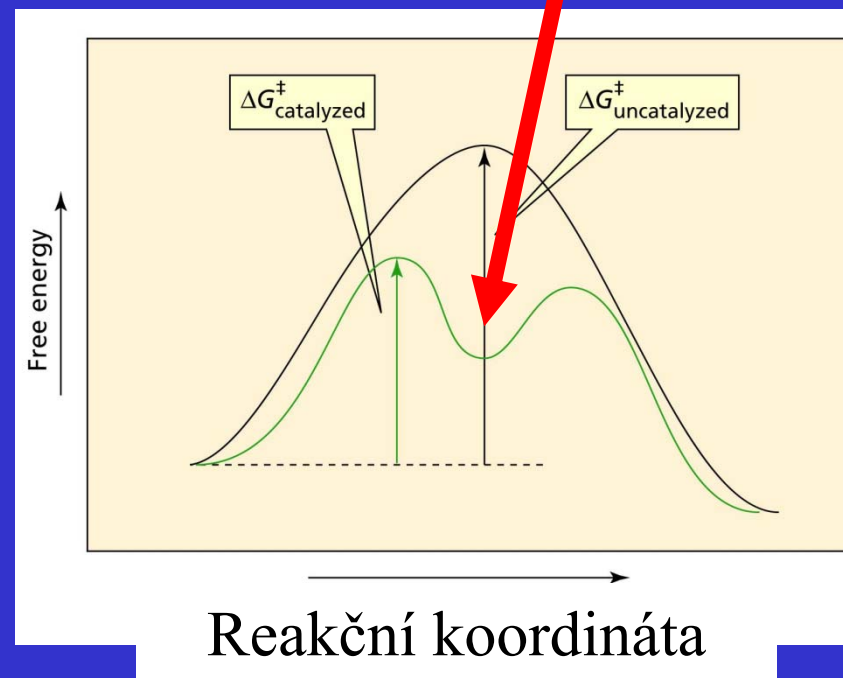


Katalyzované reakce

Reakce bez změny mechanismu

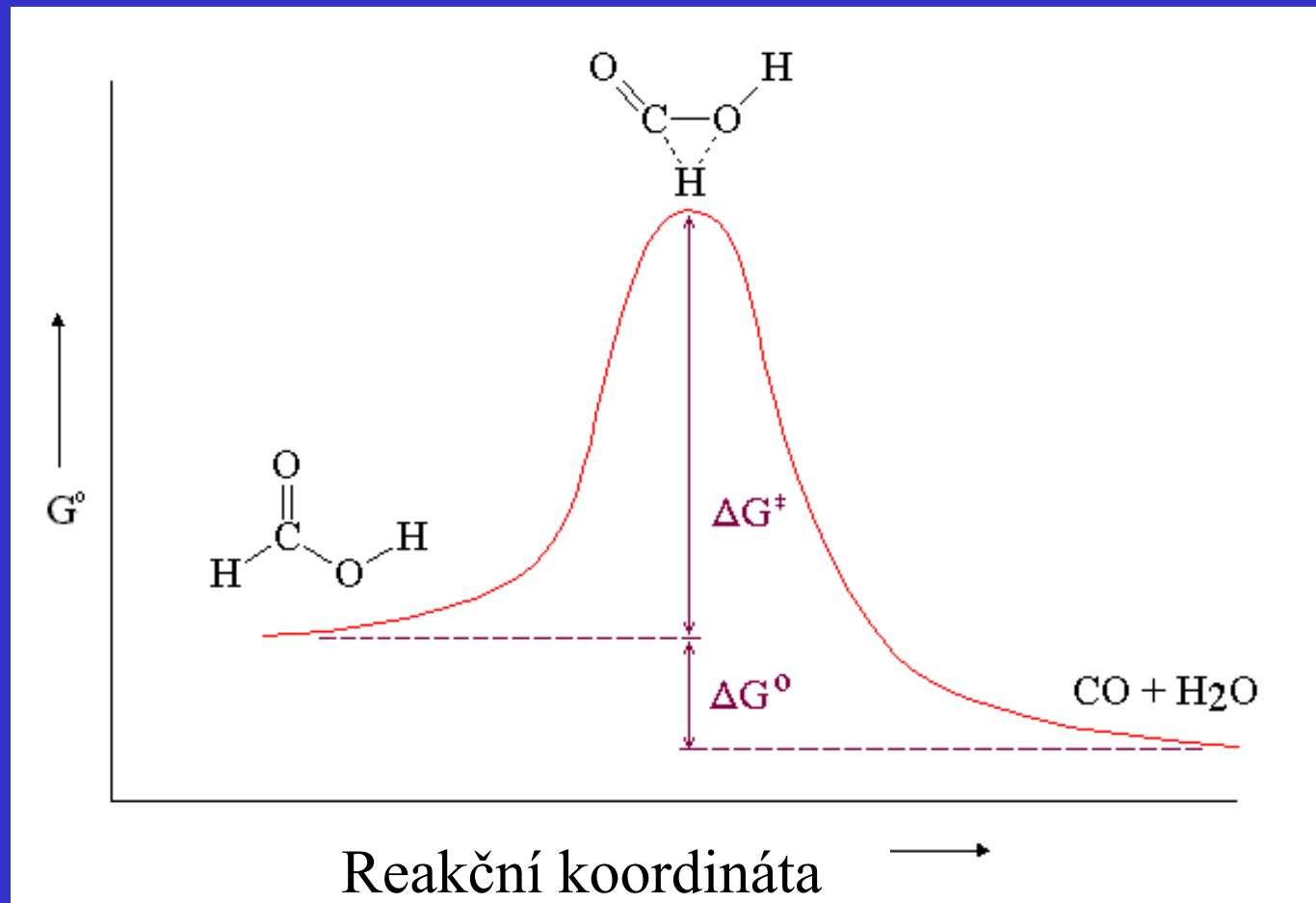


Změna mechanismu, tvorba meziprojektu

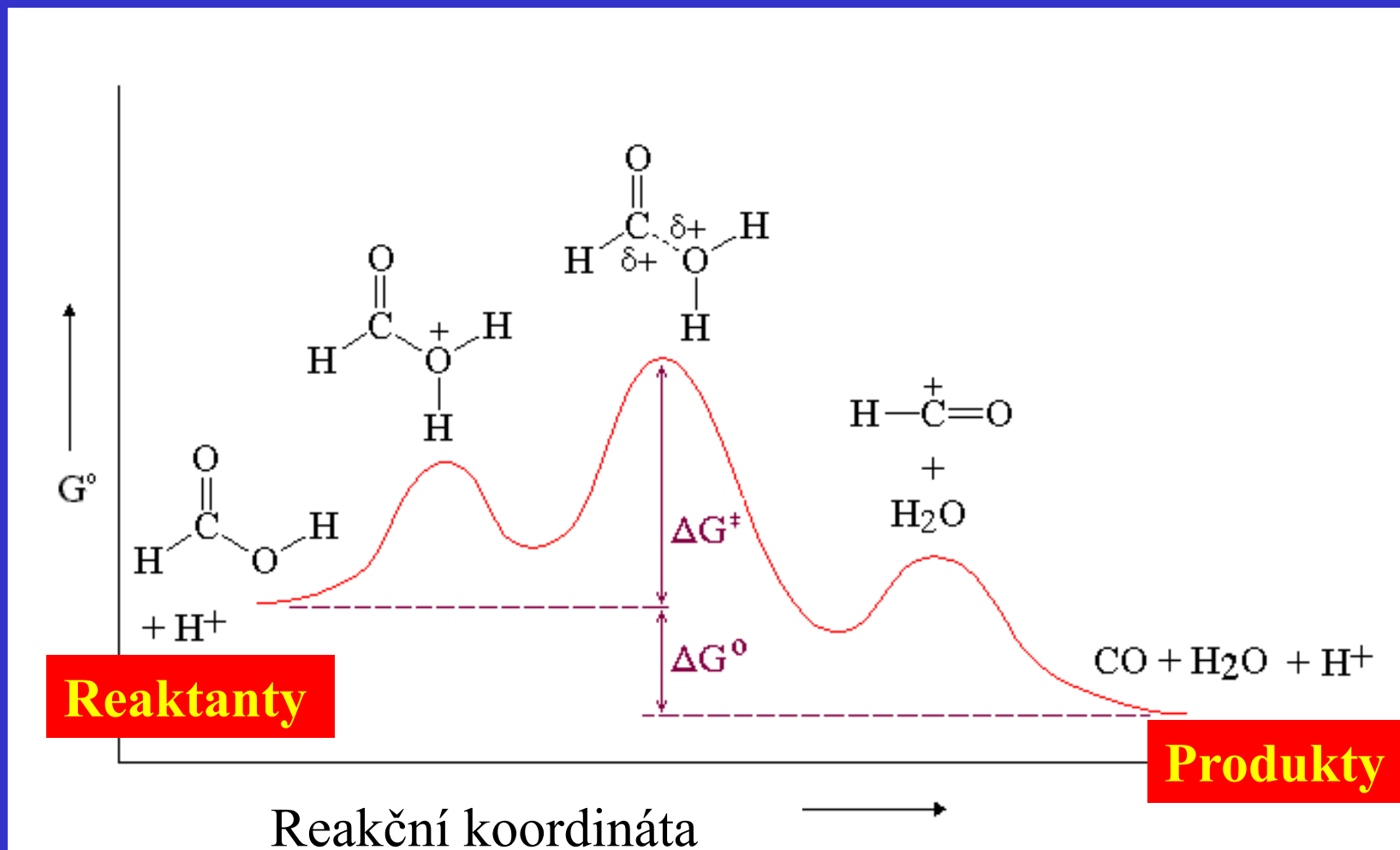


Zvýšení reakční rychlosti snížením aktivační energie

Nekatalyzovaná reakce



Katalyzovaná reakce



Homogenní katalýza - Ozonová díra



Paul J. Crutzen

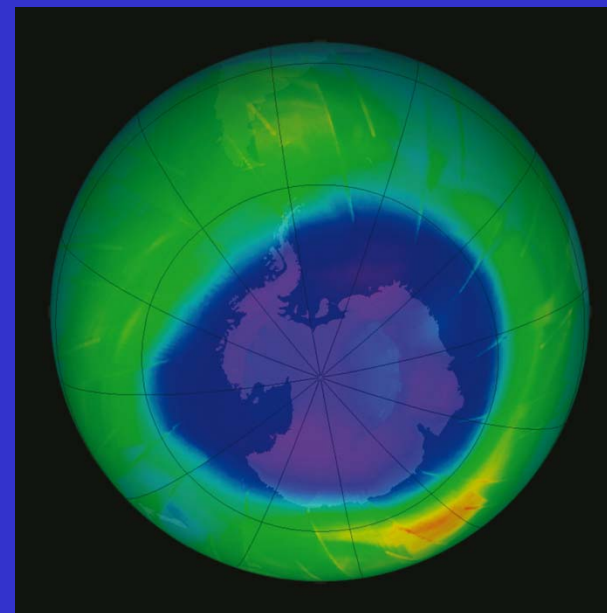


Mario J. Molina



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

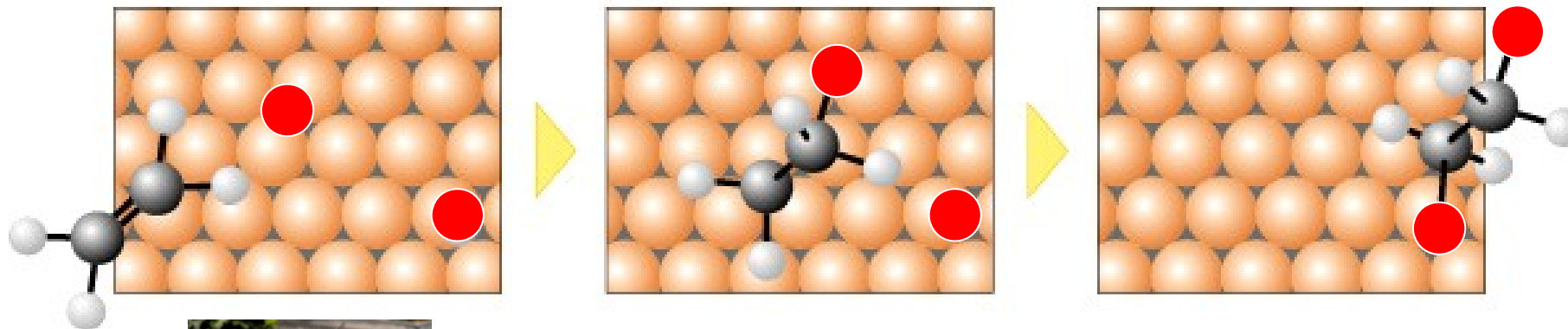


Fe^{2+} katalyzuje v těchto krocích:



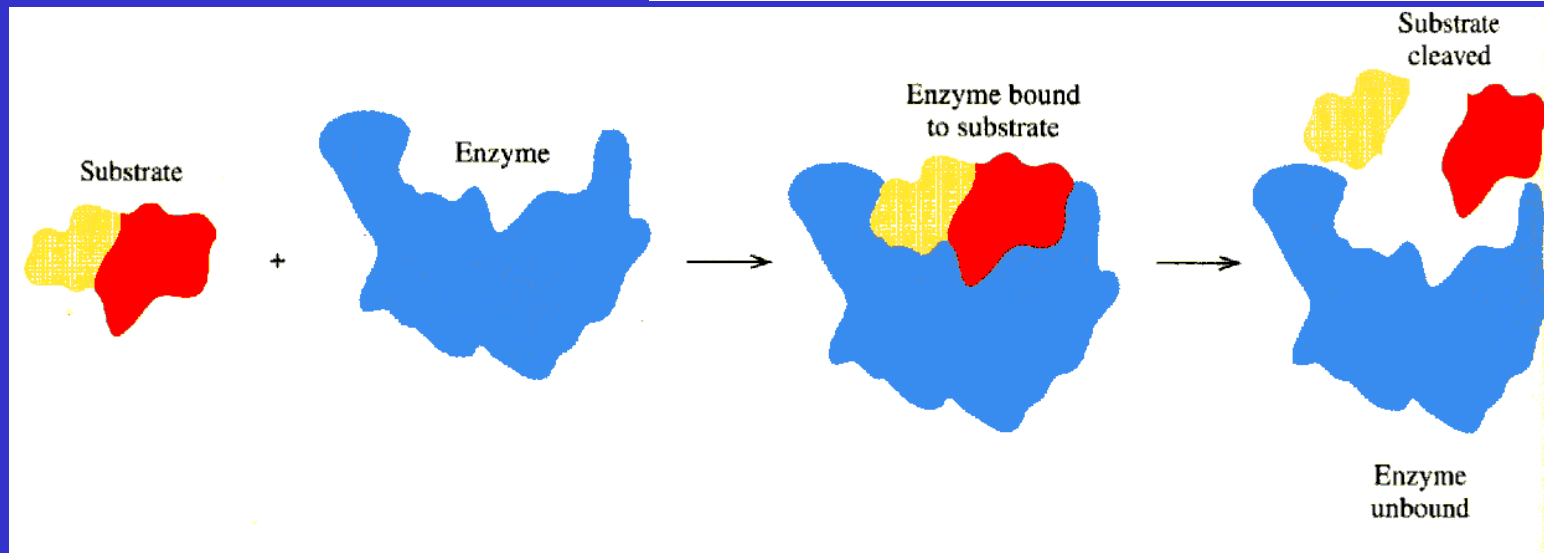
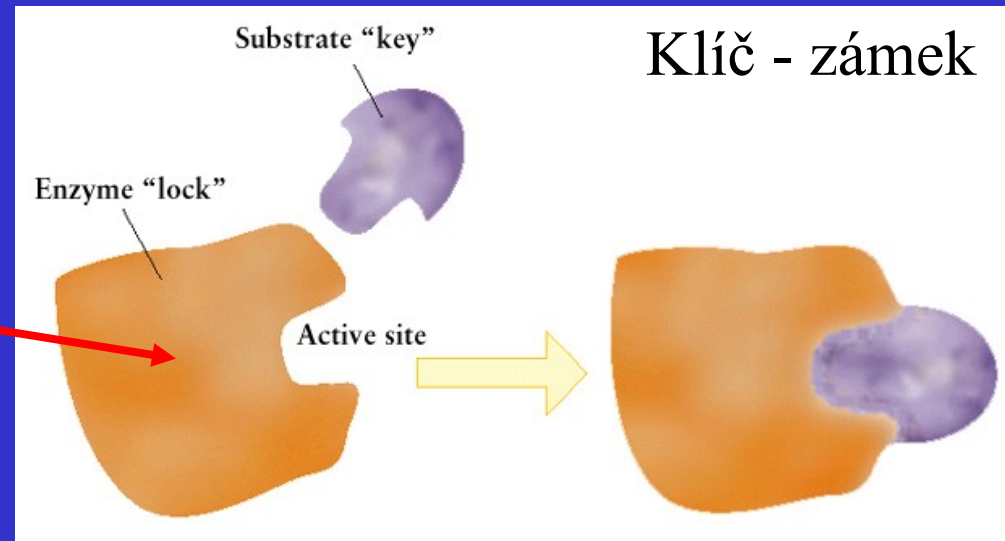
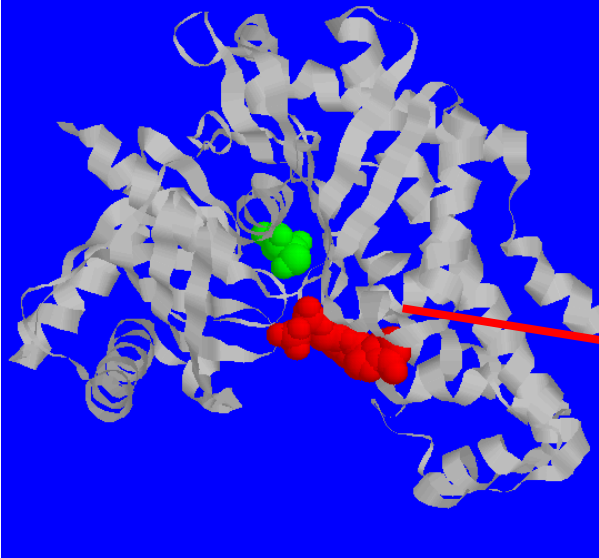
Heterogenní katalýza = na povrchu

Hydrogenace ethylenu



Nobel 2007 – Gerhard Ertl

Katalýza enzymatická



Řetězové reakce

Série opakujících se elementárních reakcí



Reakční mechanismus



Řetězové reakce

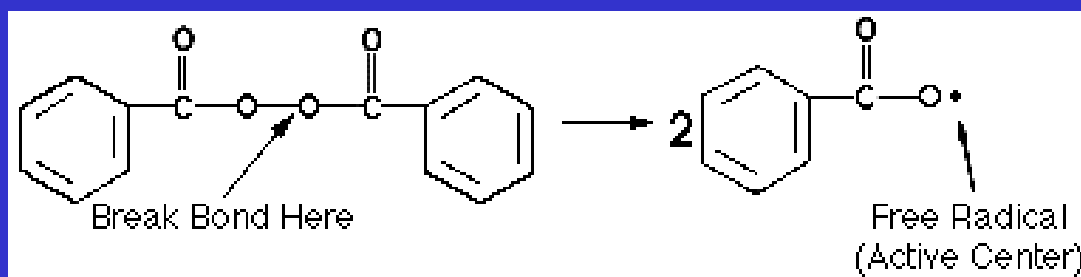
Fotochemická řetězová reakce



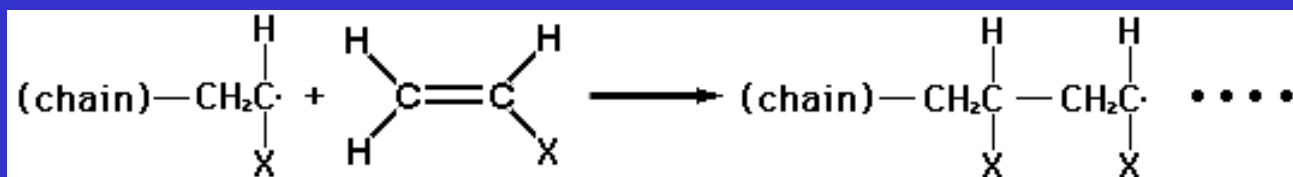
Fotochemický výtěžek $\Phi = 10^6$

Radikálová Polymerace

Benzoyl Peroxid

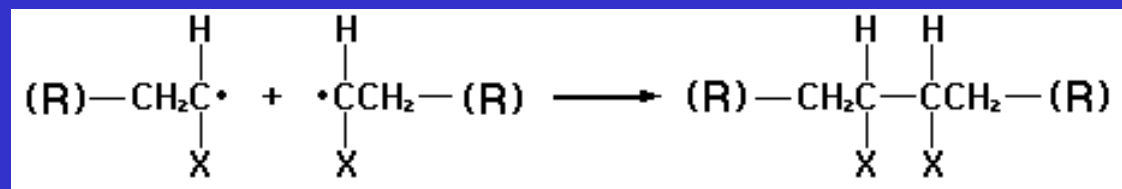


(iniciace)



(propagace)

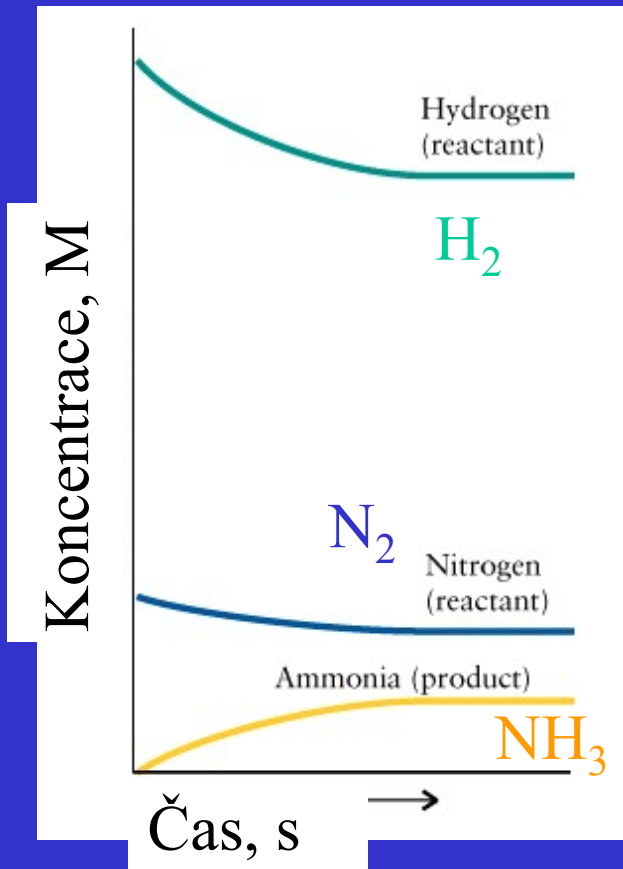
Polyethylen



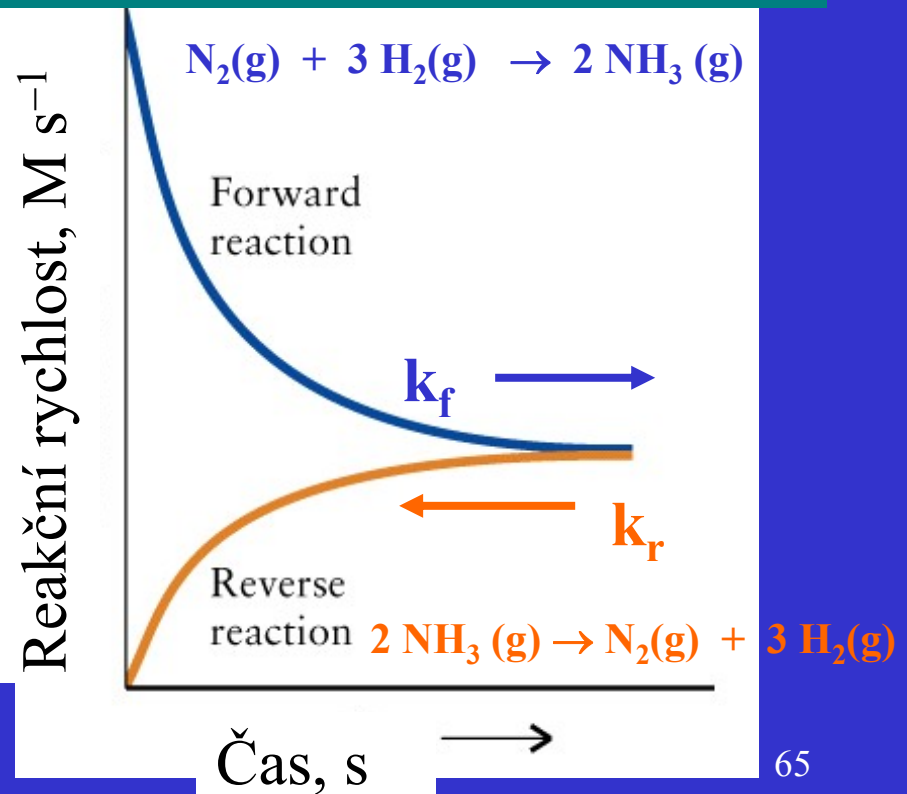
(terminace)

Chemická rovnováha

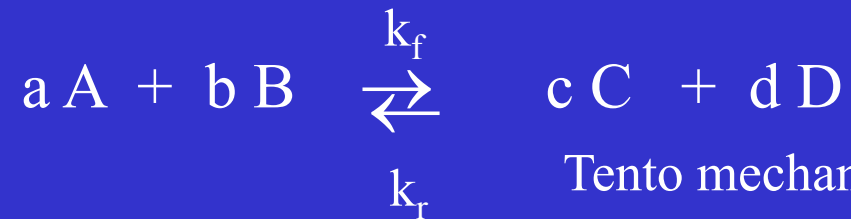
Startuj s 1:3 N_2 a H_2 $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$



Ustavení chemické rovnováhy



Chemická rovnováha



Tento mechanismus má jen jeden krok

$$\text{Rychlost doprava} = k_f [A]^a [B]^b$$

$$\text{Rychlost doleva} = k_r [C]^c [D]^d$$

V rovnováze se obě rychlosti **vyrovnejí**

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

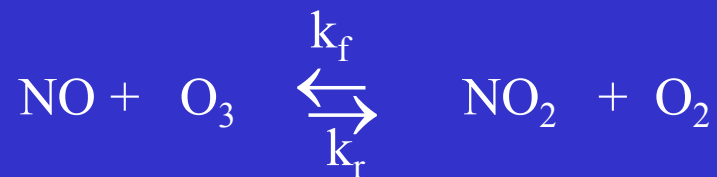
V rovnováze $Q = K$

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

K_c = Rovnovážná konstanta

Kinetika a chemická rovnováha

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



Tento mechanismus má jen jeden krok

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

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

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



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



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

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

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

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	-x	+2x
V rovnováze	(0.5 - x)	(0.5 - x)	+2x
	0.107	0.107	0.786

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

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

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

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 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 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 ($p V = \text{konst.}$) = 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



$$\Delta H > 0$$



Exothermická reakce –
Klesá s rostoucí T

