

# 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

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

1865 Harcourt, Esson



1884 Van't Hoff:



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

$n$  = řád reakce,  $k$  = rychlostní konstanta  
empiricky odvodil

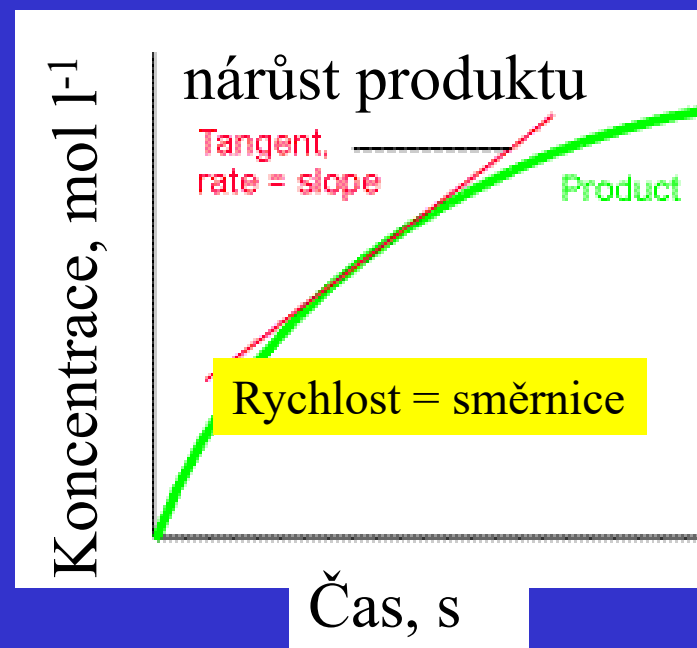
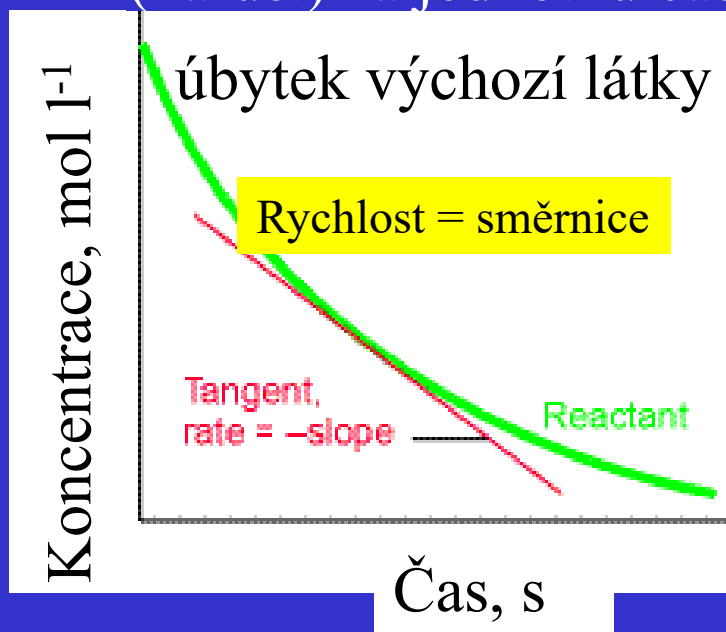
$$k = A \exp(-E_a / RT)$$

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)

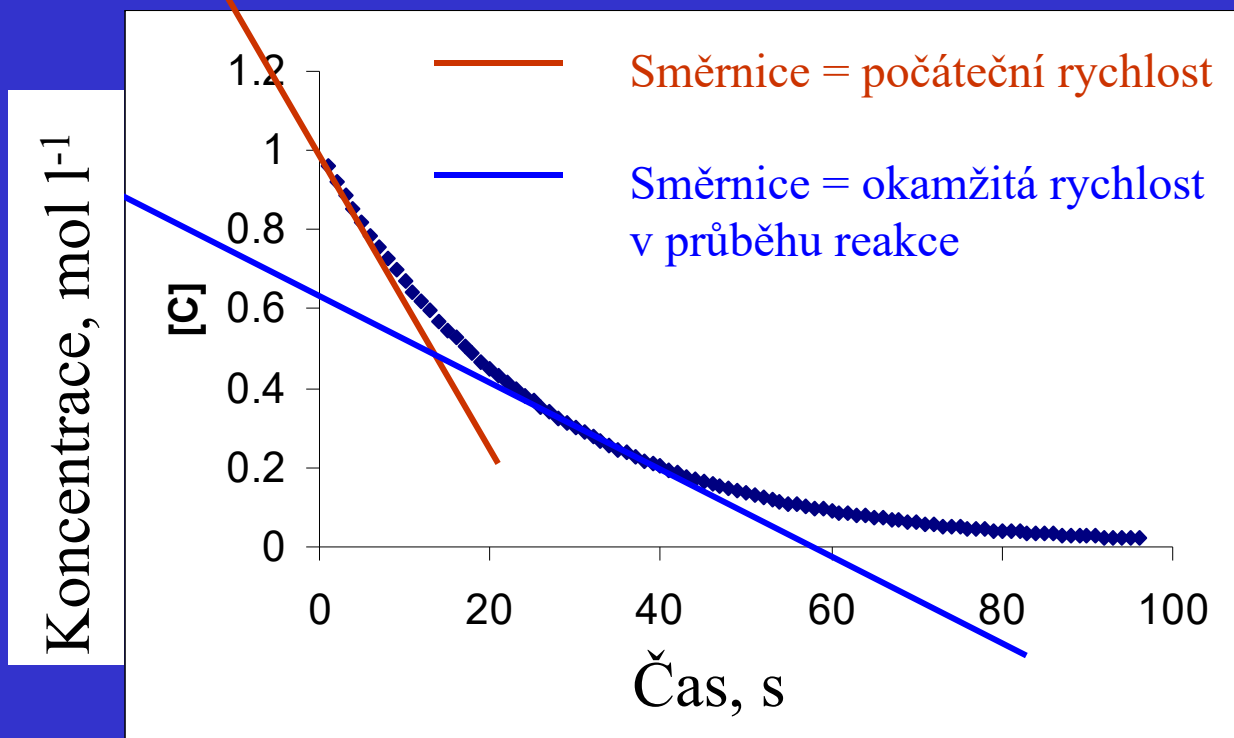
Reakční rychlost s časem klesá, pokles koncentrace reaktantů<sup>3</sup>

# Počáteční rychlost

Rychlost reakce v čase  $t = 0$

Reakční rychlost

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



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

## Vyjádření reakční rychlosti



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

Stechiometrické koeficienty pro porovnání

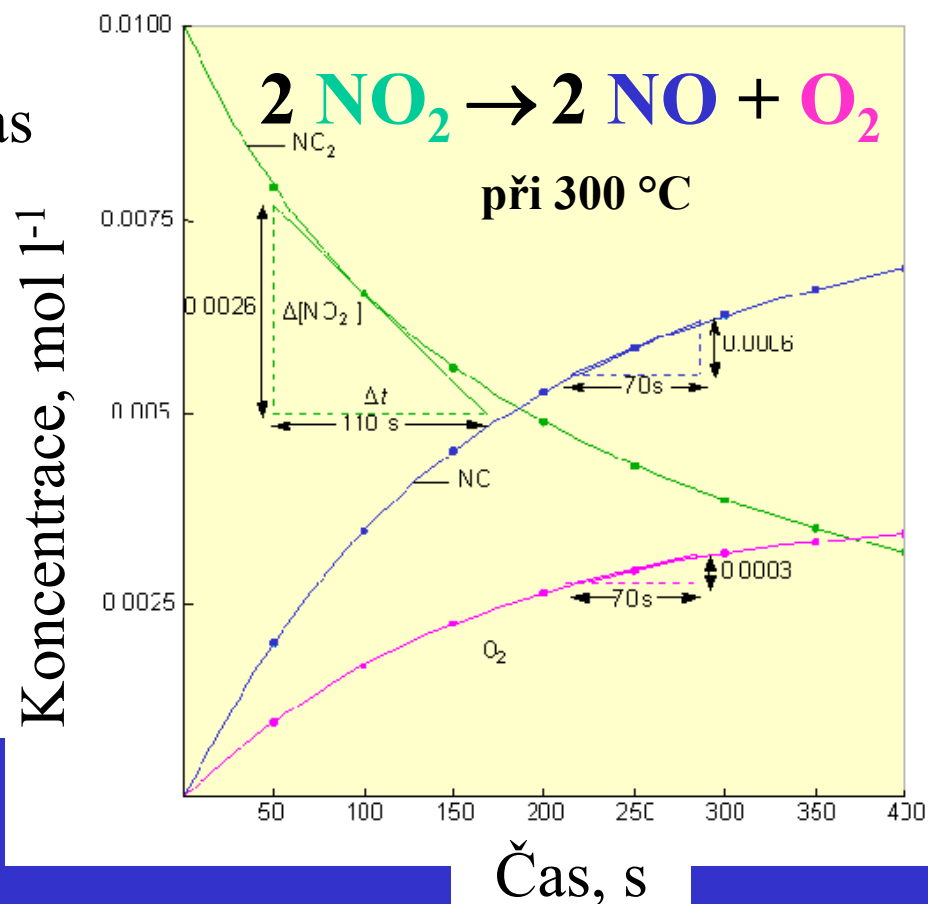
- Úbytku různých reaktantů
- Vzniku různých produktů

# Reakční rychlost

**Průměrná rychlost**

Změna koncentrace za čas

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



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

## 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 - **Kinetická (rychlostní) rovnice**

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

- **Teplotě** - zvýšení o 10 °C přibližně dvojnásobná rychlost, **Arrheniova rovnice**

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

k = rychlostní konstanta  
E<sub>a</sub> = energetická bariéra

- **Ploše povrchu** (pevné reaktanty)
- **Katalyzátoru**



## Závislost reakční rychlosti na koncentraci

Rychlost reakce vzrůstá při zvýšení koncentrace reaktantů



Kyselina

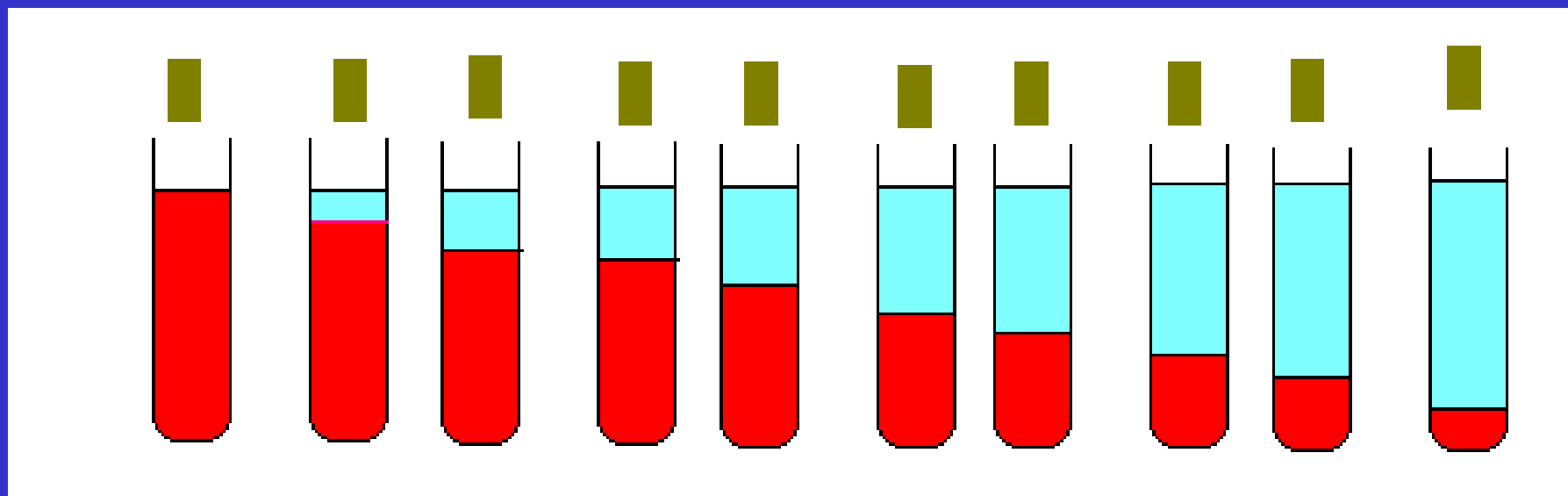
**Ale jak???**



Voda



Mg páska



1777 Wenzel



Rychlost reakce klesá

## 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

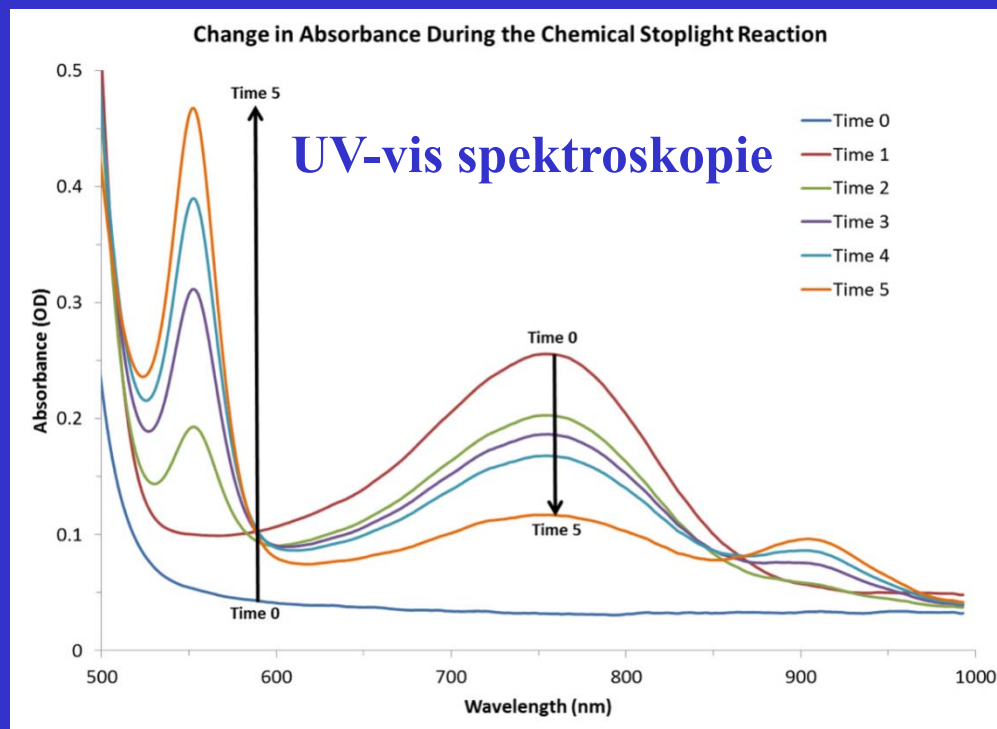
$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

Čas



Změna koncentrace

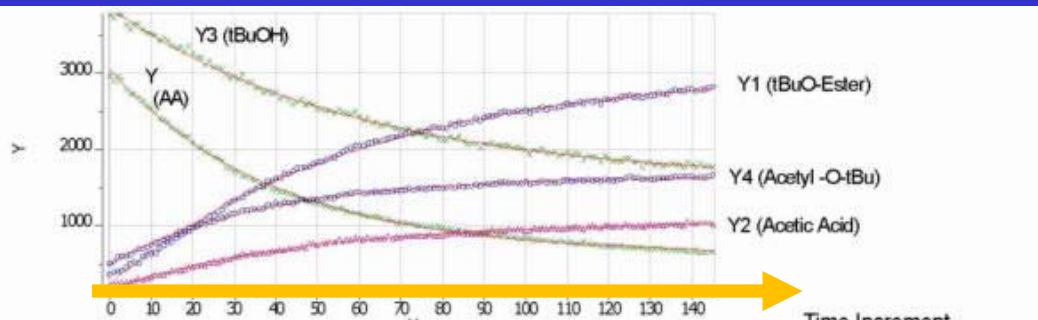
Konstantní teplota



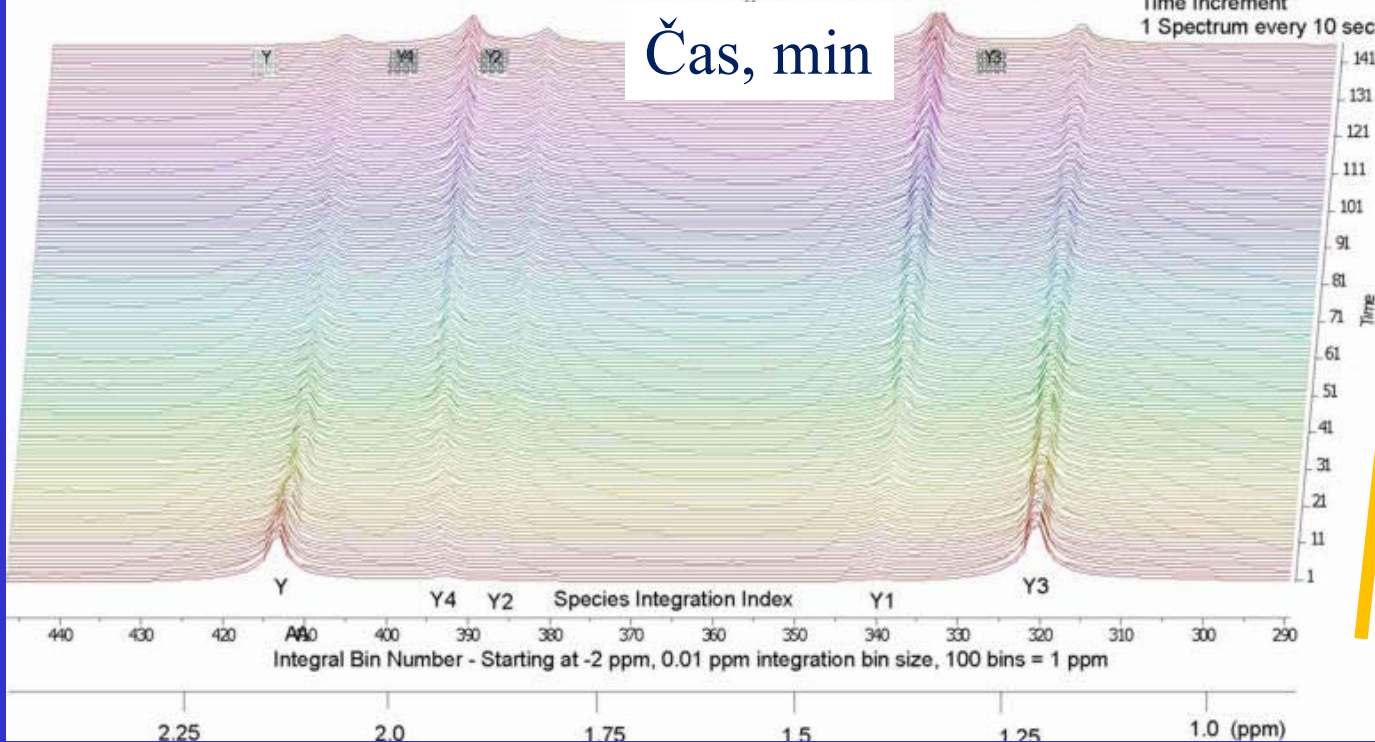
Změna barvy

# Měření reakční rychlosti <sup>1</sup>H NMR spektroskopie

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



Čas, min



Čas, min

## Izolované reakce

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n \quad \leftarrow n = \text{řád reakce vzhledem k A}$$

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

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^1 = k[A]$$

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

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

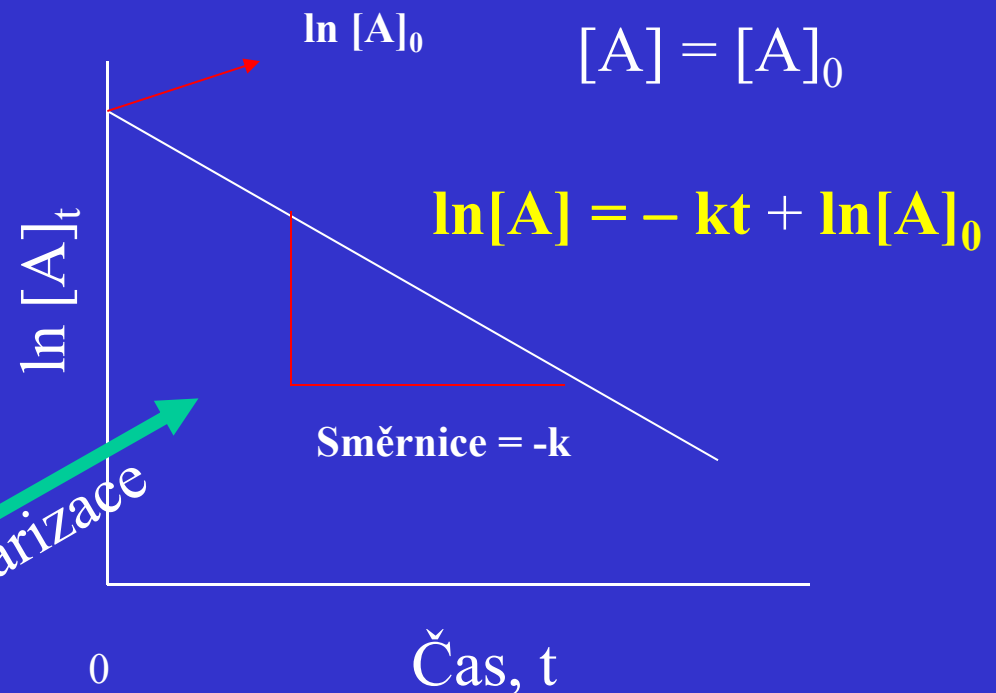
$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

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

Klesající exponenciála



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

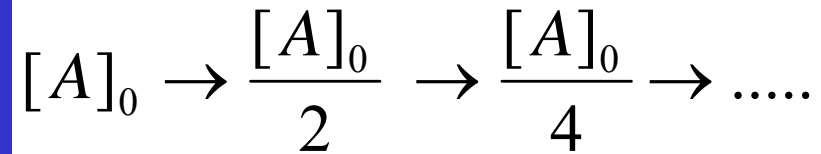


**Reakce prvního řádu**  
**Přímka  $\ln[A]$  versus  $t$**



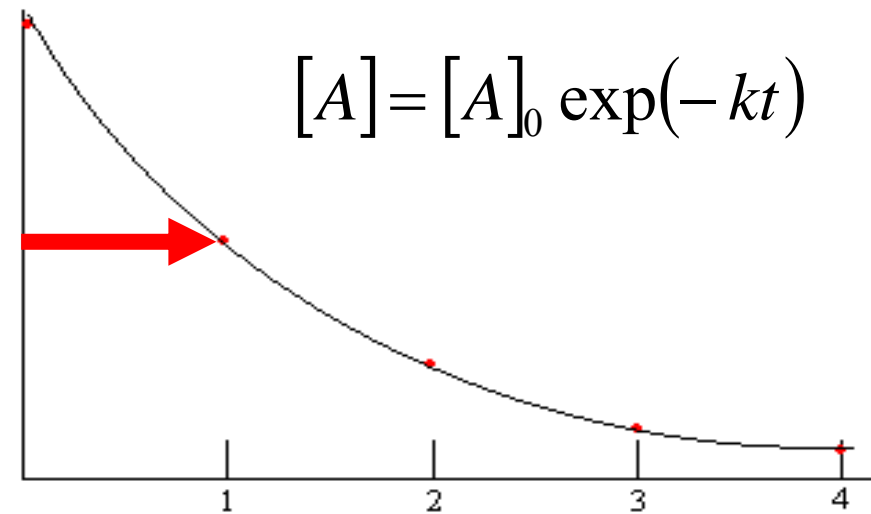
## Poločas reakce $t_{1/2}$

V čase  $t = t_{1/2}$  poklesne výchozí koncentrace na polovinu  
Např. jaderné reakce



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

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



Čas, v násobcích poločasu

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

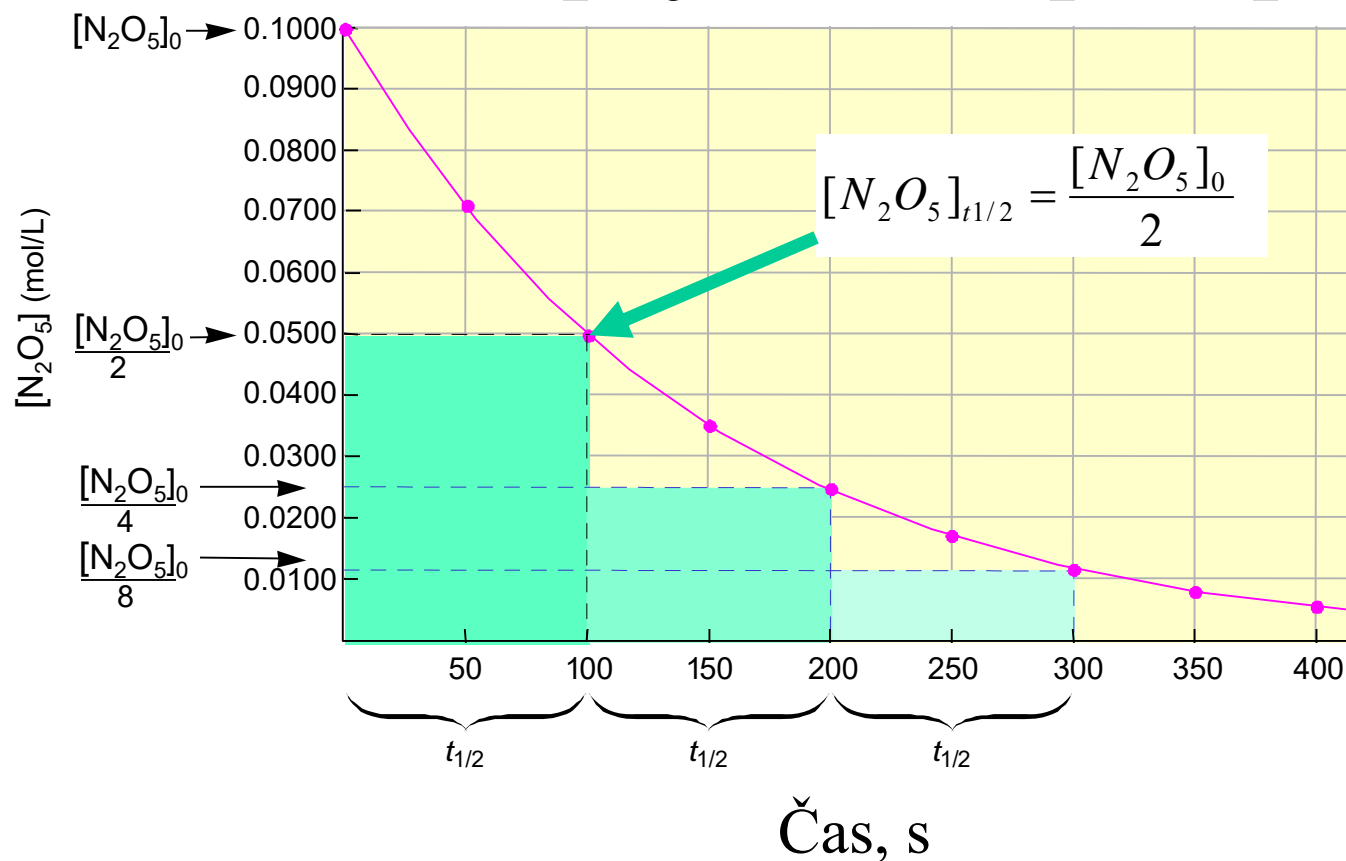
$$\ln \frac{\frac{1}{2}[A]_0}{[A]_0} = -kt_{1/2}$$

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

## Poločas reakce $t_{1/2}$



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



$$-\frac{d[A]}{2dt} = k[A]^2$$

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -2kdt$$

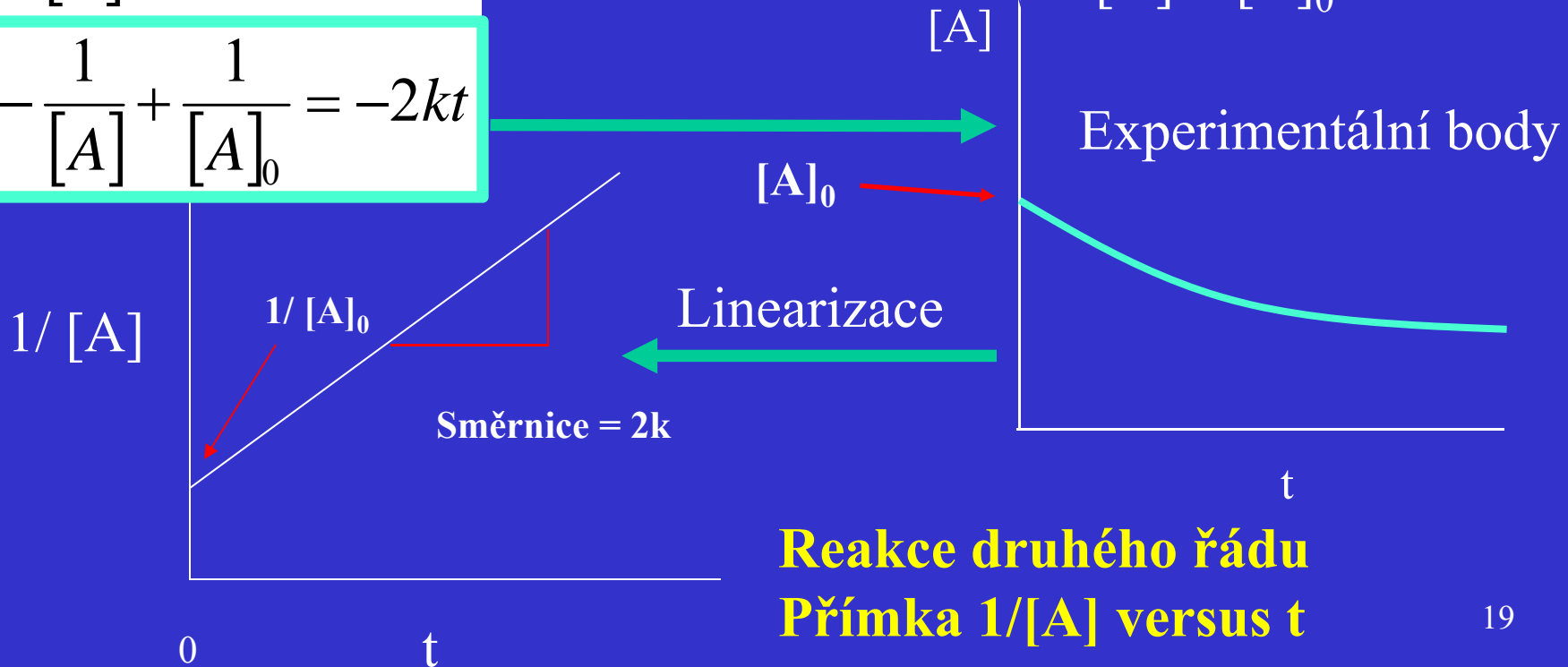
$$\int \frac{d[A]}{[A]^2} = -2k \int dt$$

$$-\frac{1}{[A]} + \frac{1}{[A]_0} = -2kt$$

## Reakce druhého řádu



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

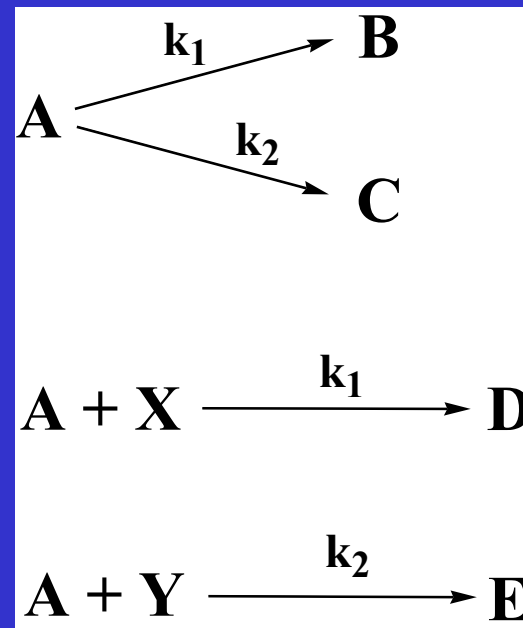


**Reakce druhého řádu**  
**Přímka  $1/[A]$  versus  $t$**

# Simultánní reakce

Bočné

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



Zvratné



Následné



## Následné reakce



Zákon zachování hmoty  
 $[A]_0 = [A] + [B] + [C]$

Úbytek A

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

Vznik B z A

Úbytek B  $\rightarrow$  C

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

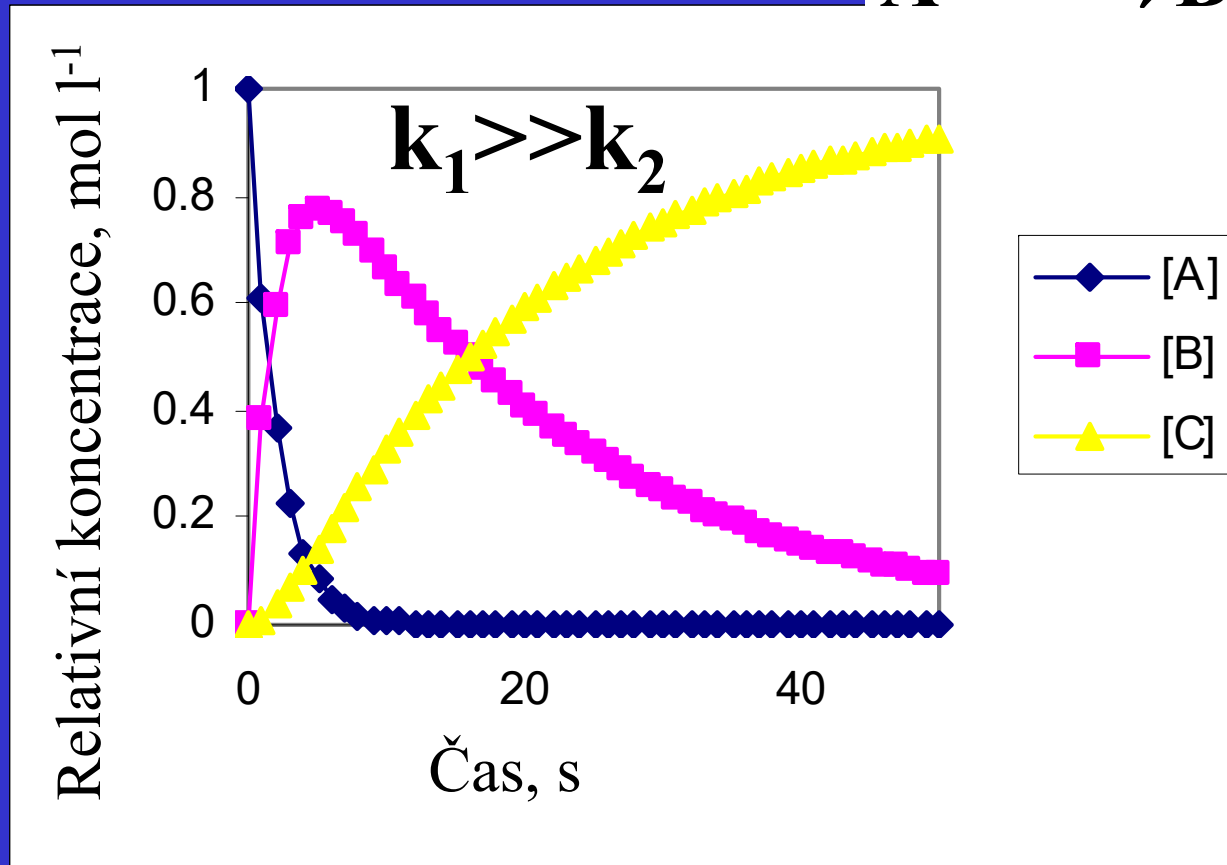
Vznik C z B

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

$[A]_0$

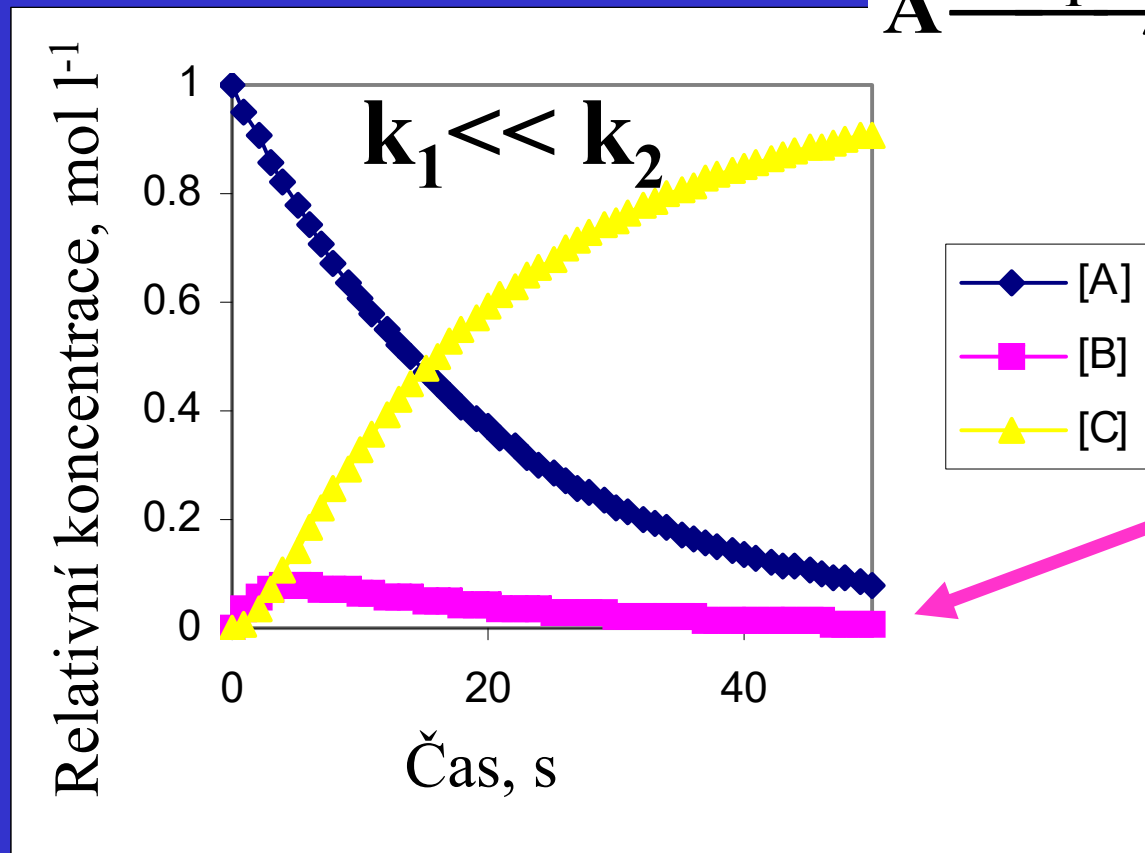
## Následné reakce

Druhá reakce pomalá = určuje rychlost = nejpomalejší krok



## Následné reakce

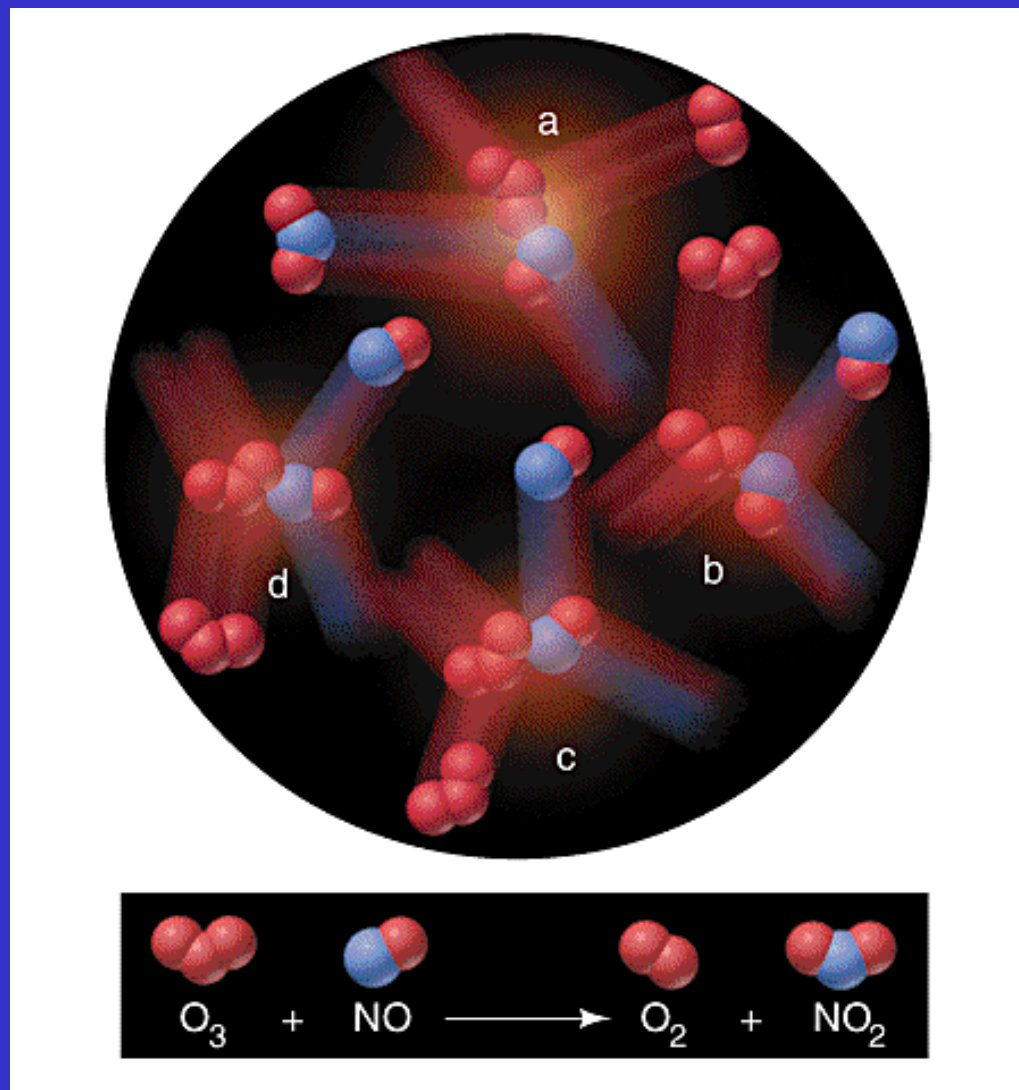
První reakce pomalá = určuje rychlost = stacionární stav



[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

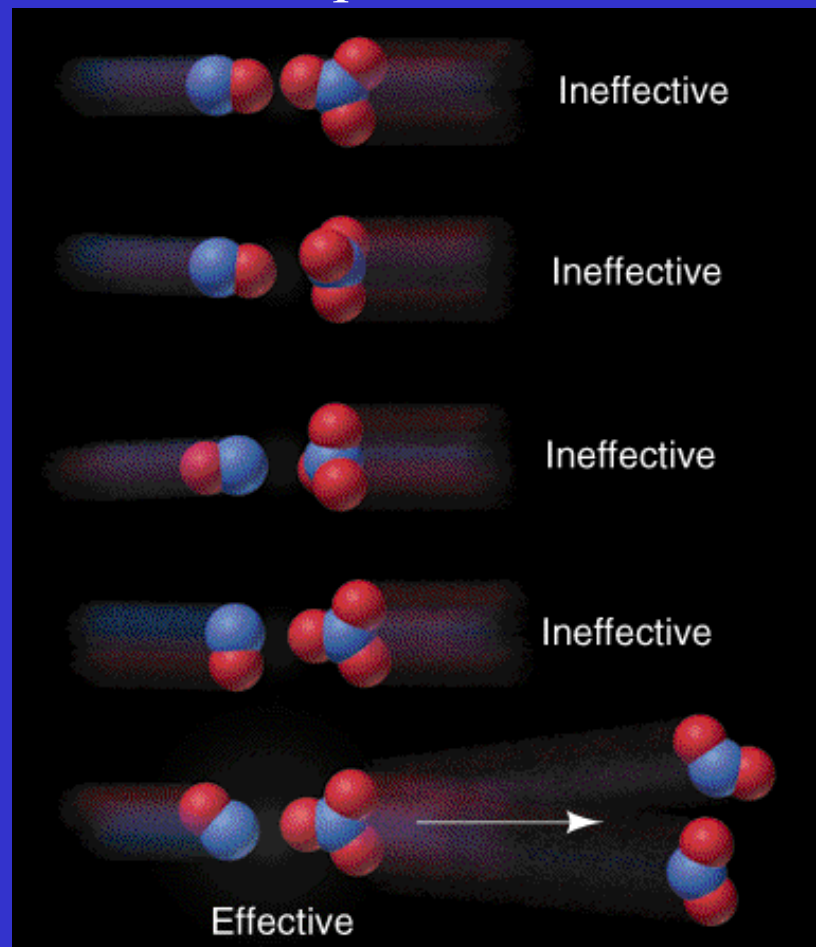
$$k = p \times Z \times f$$

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

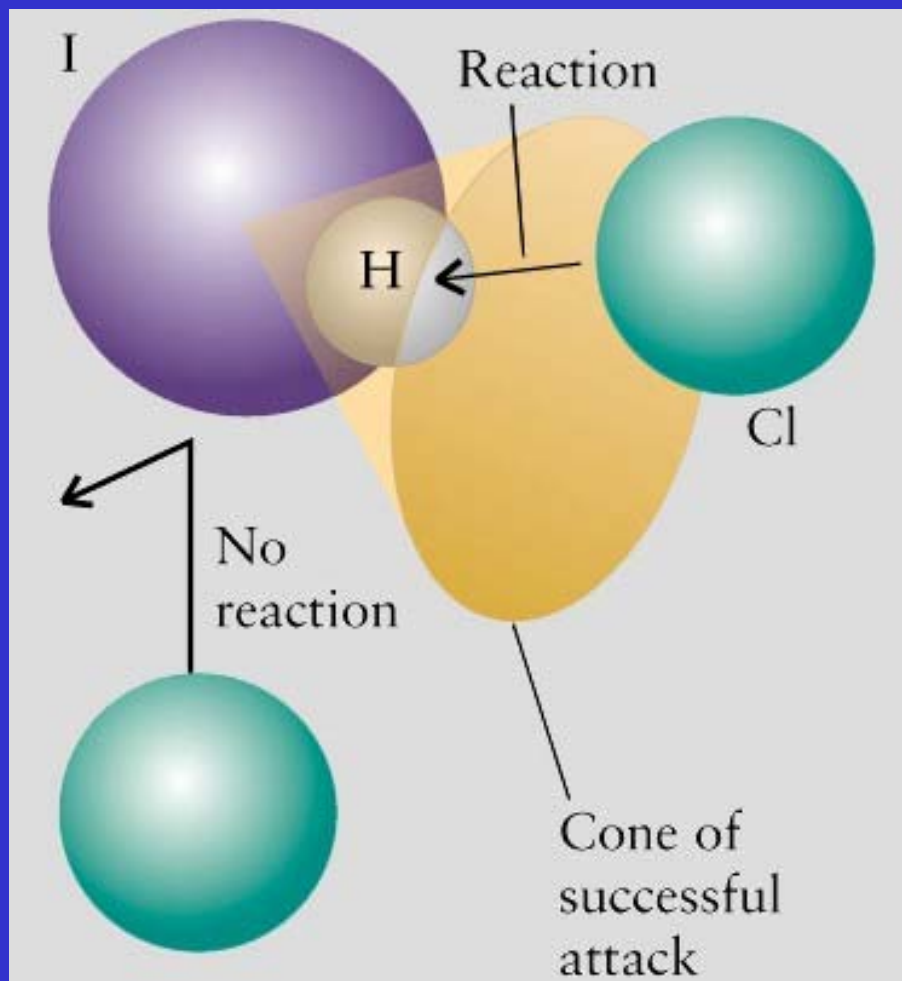
$Z$  = četnost srážek

$f$  = zlomek srážek s dostatečnou energií

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



## Srážková teorie



$$k = p \times Z \times f$$

Srážky musí:

- mít správnou orientaci, aby se mohly vytvořit nové vazby
- probíhat často
- dostatečnou energii aby se mohly přetrhnout původní vazby

## Arrheniova rovnice

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



Svante Arrhenius  
(1859 - 1927)

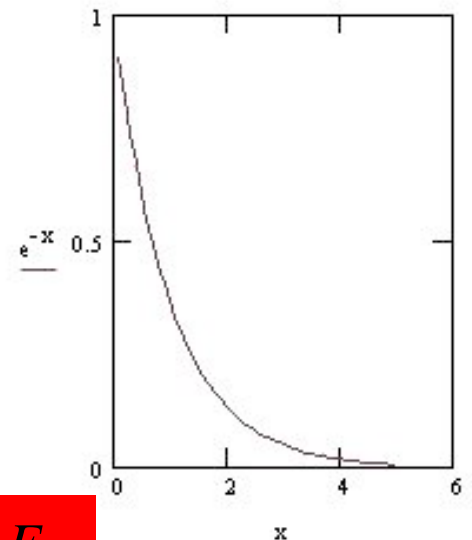
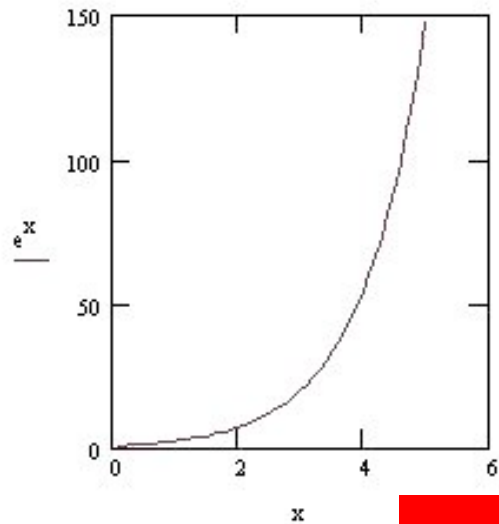
$k$  = rychlostní konstanta

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

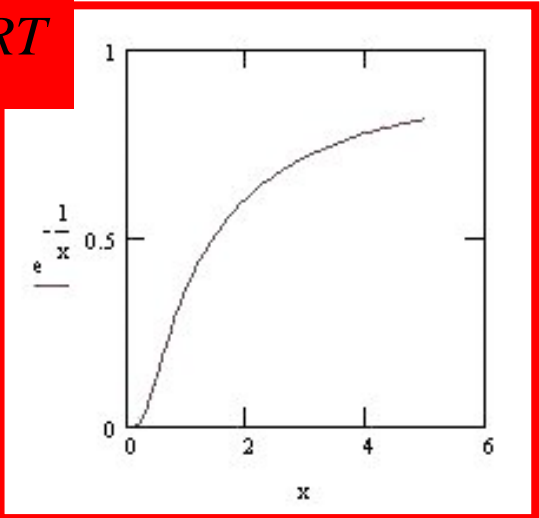
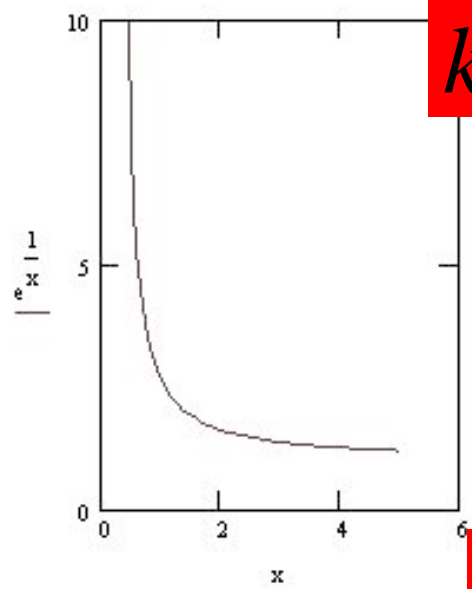
$E_a$  = aktivační energie

$T$  = teplota

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



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



S rostoucí teplotou roste rychlost

# Arrheniova rovnice

Např. reakce 1. řádu:

$$\ln[C] = -kt + \ln[C]_0$$

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

Linearizace

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

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

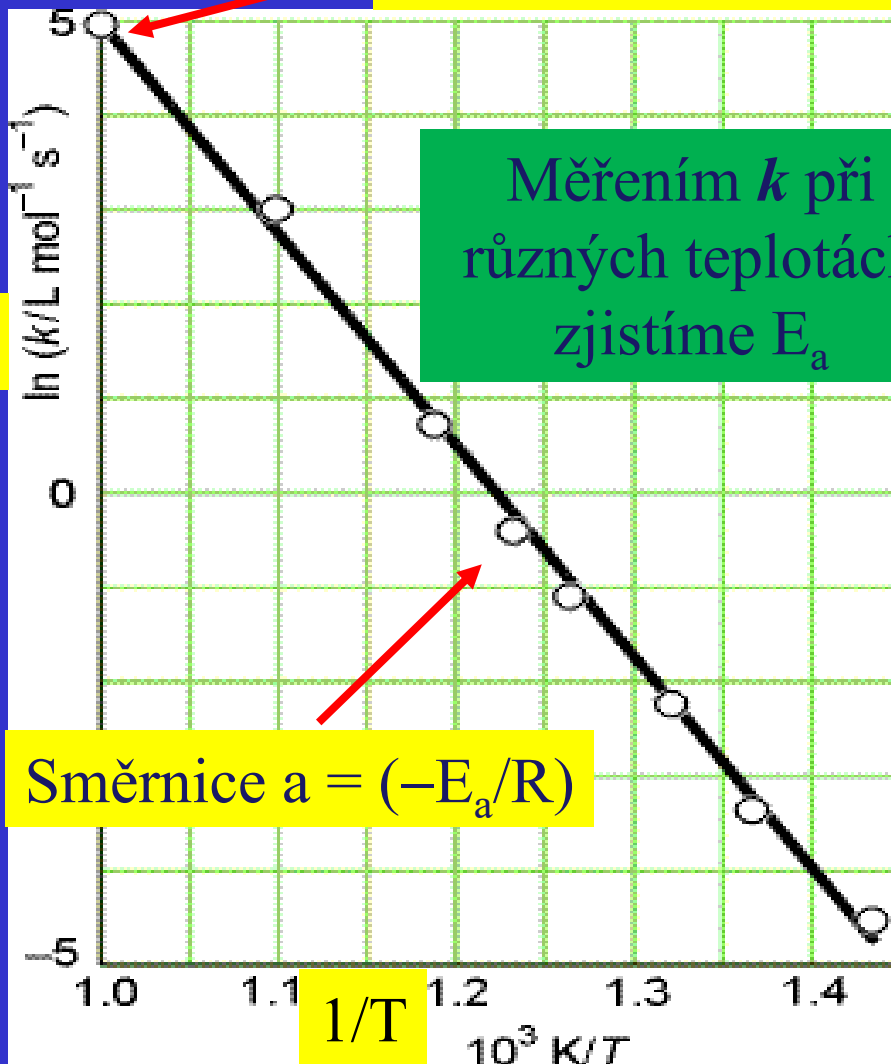
Rovnice přímky

$$Y = aX + b$$

$\ln k$

Úsek na y  $b = \ln A$

Měřením  $k$  při různých teplotách zjistíme  $E_a$



Směrnice  $a = (-E_a/R)$

$1/T$

$10^3 \text{ K}^{-1}$

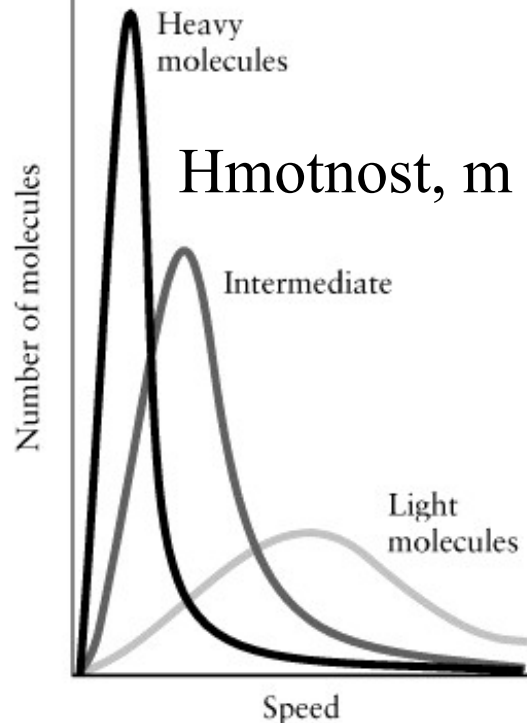
# Maxwell-Boltzmannovo rozdělení rychlostí

Soubor molekul

$P(v)$  = Počet molekul s rychlostí  $v$

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

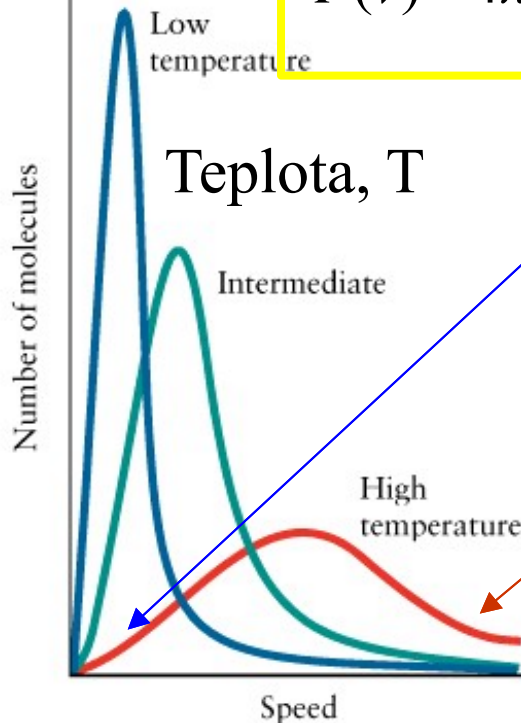
$P(v)$



(a)

Rychlost molekul,  $v$

$P(v)$



(b)

Rychlost molekul,  $v$

Pomalé molekuly

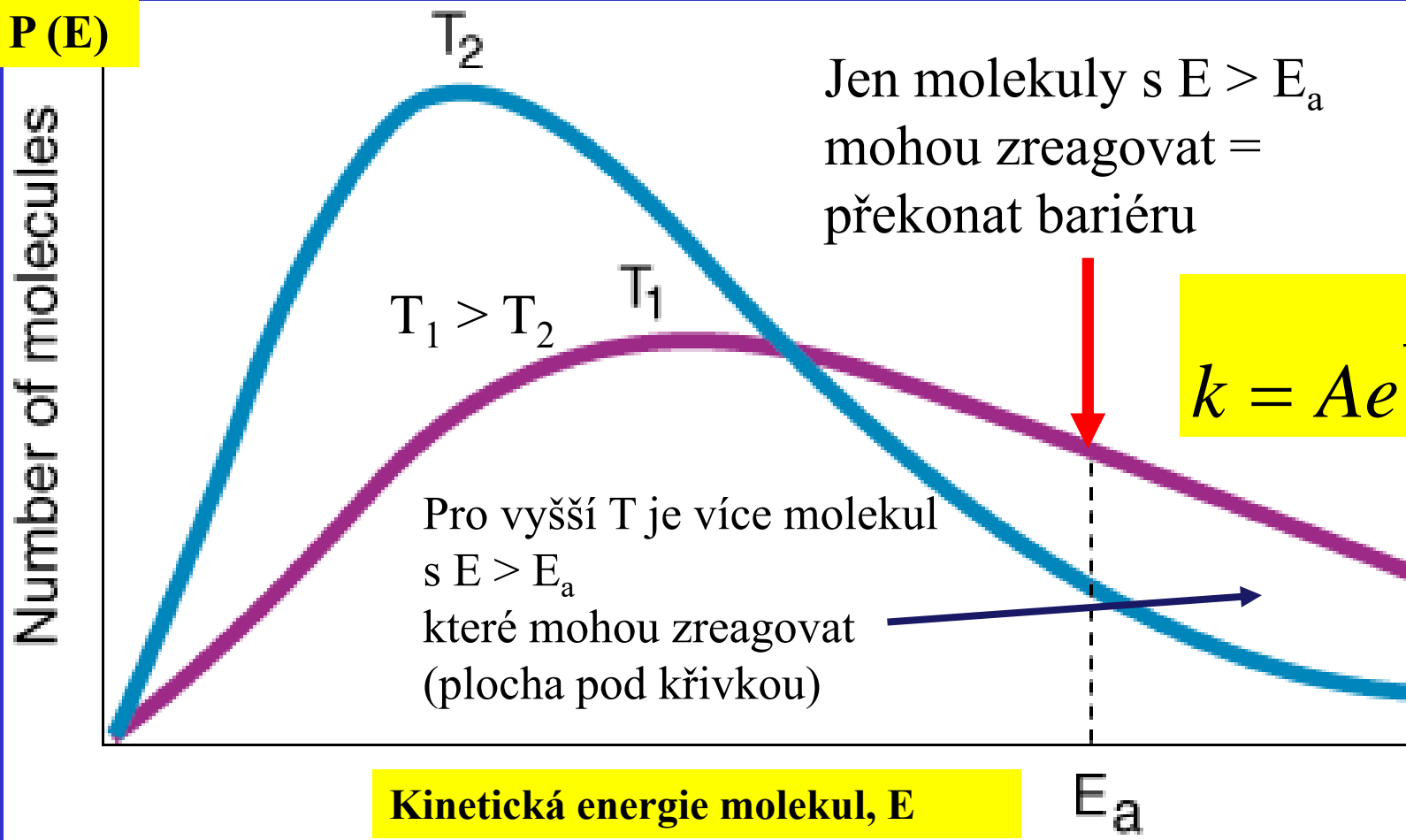
Rychlé molekuly

S rostoucí teplotou a pro lehčí molekuly:

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

# Aktivační energie, $E_a$

**P (E)**



## Aktivační energie, $E_a$

Aktivační energie  $E_a$

$E_a$  je vždy kladná (bariéra)

Vyšší  $E_a$  znamená pomalejší reakci  
Nižší  $E_a$  znamená rychlejší reakci

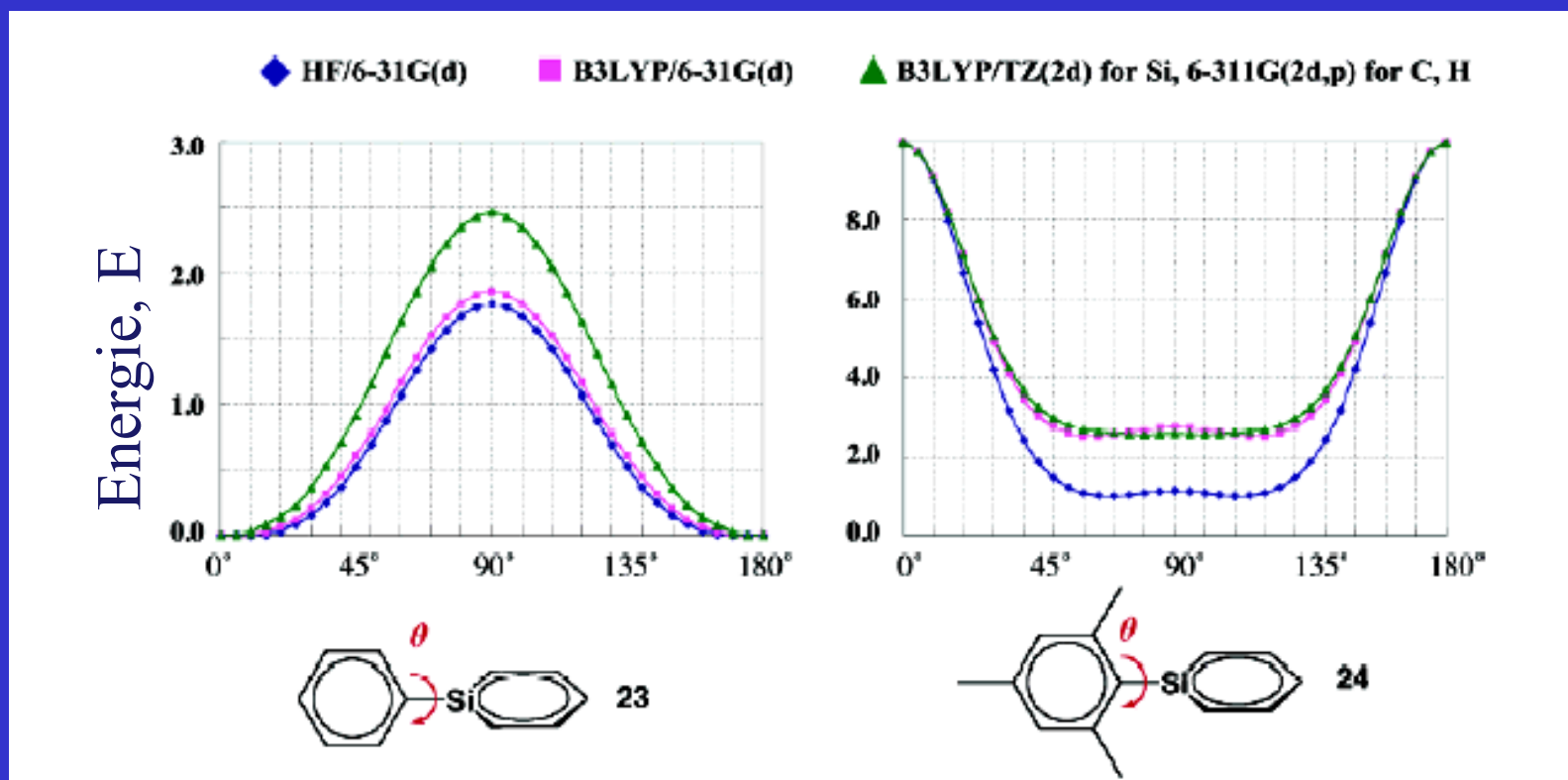
$E_a$  nezávisí na  $T$

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



## Reakční profily – reakční koordináta

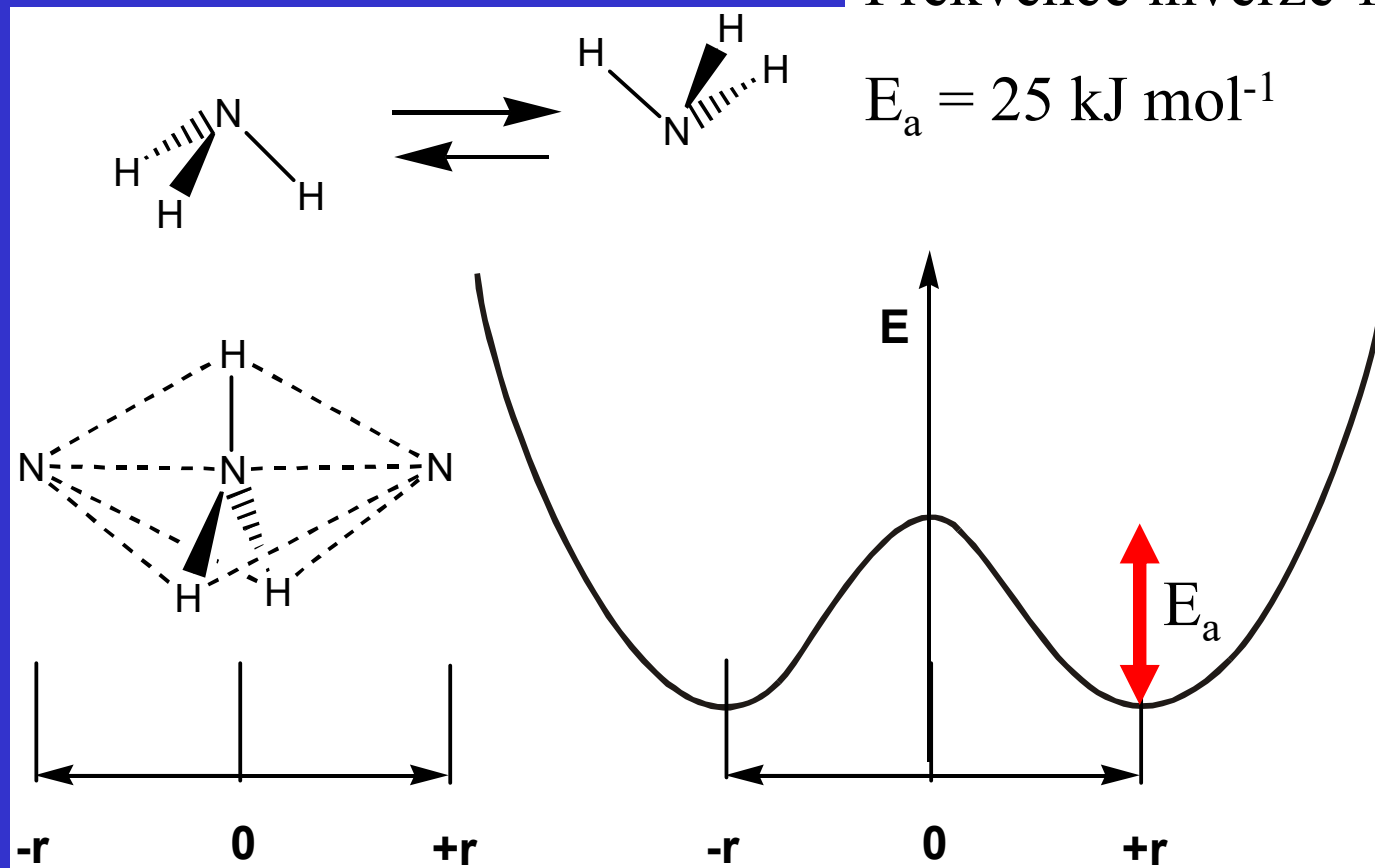
**Reakční koordináta** = parametr (soubor souřadnic), který ukazuje, jak je reakce daleko od reaktantů k produktům, **cestou** **nejmenší energie**



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

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

$E_a = 25 \text{ kJ mol}^{-1}$

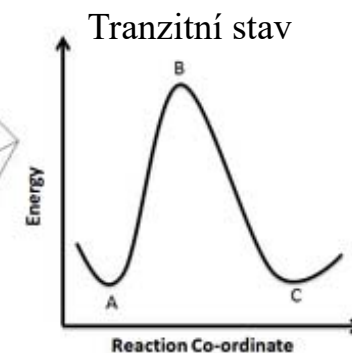
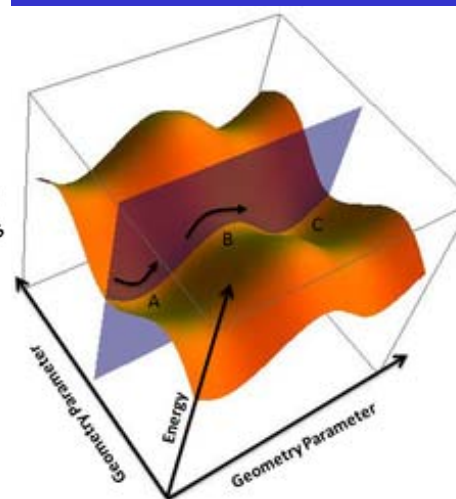
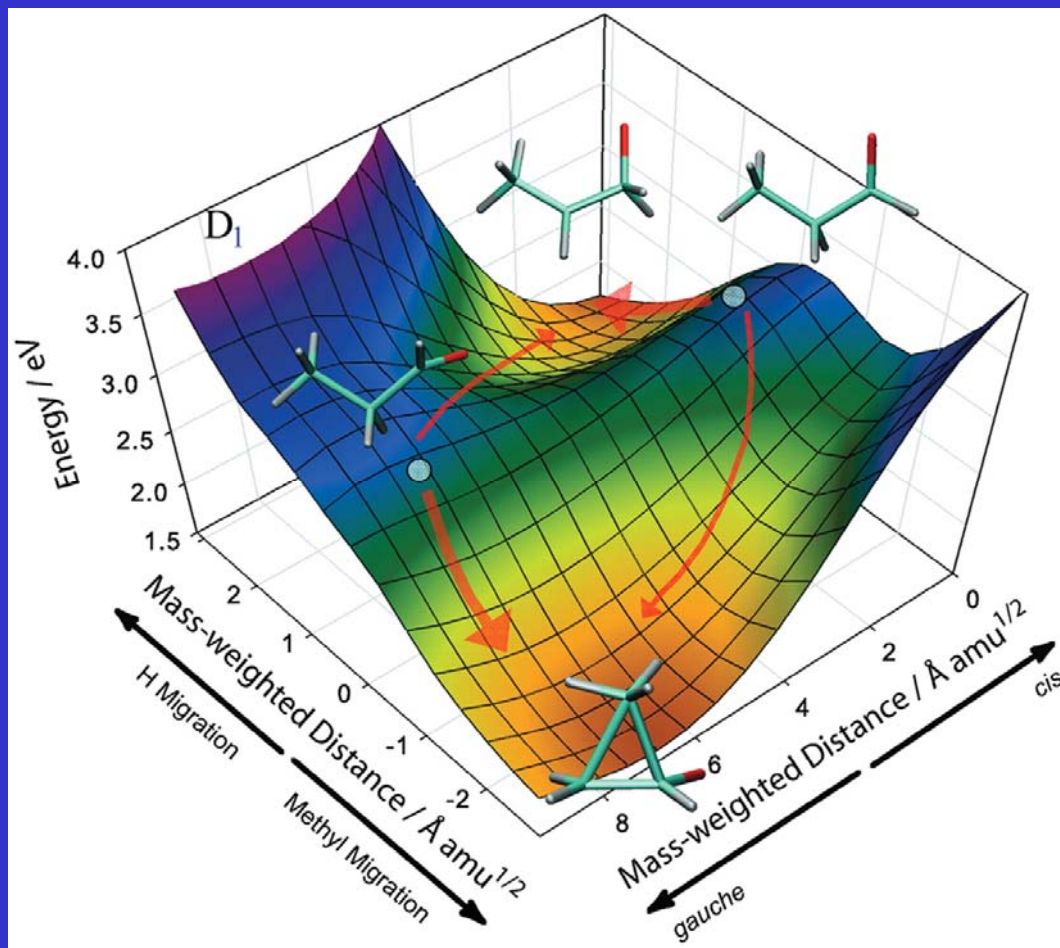


Reakční koordináta

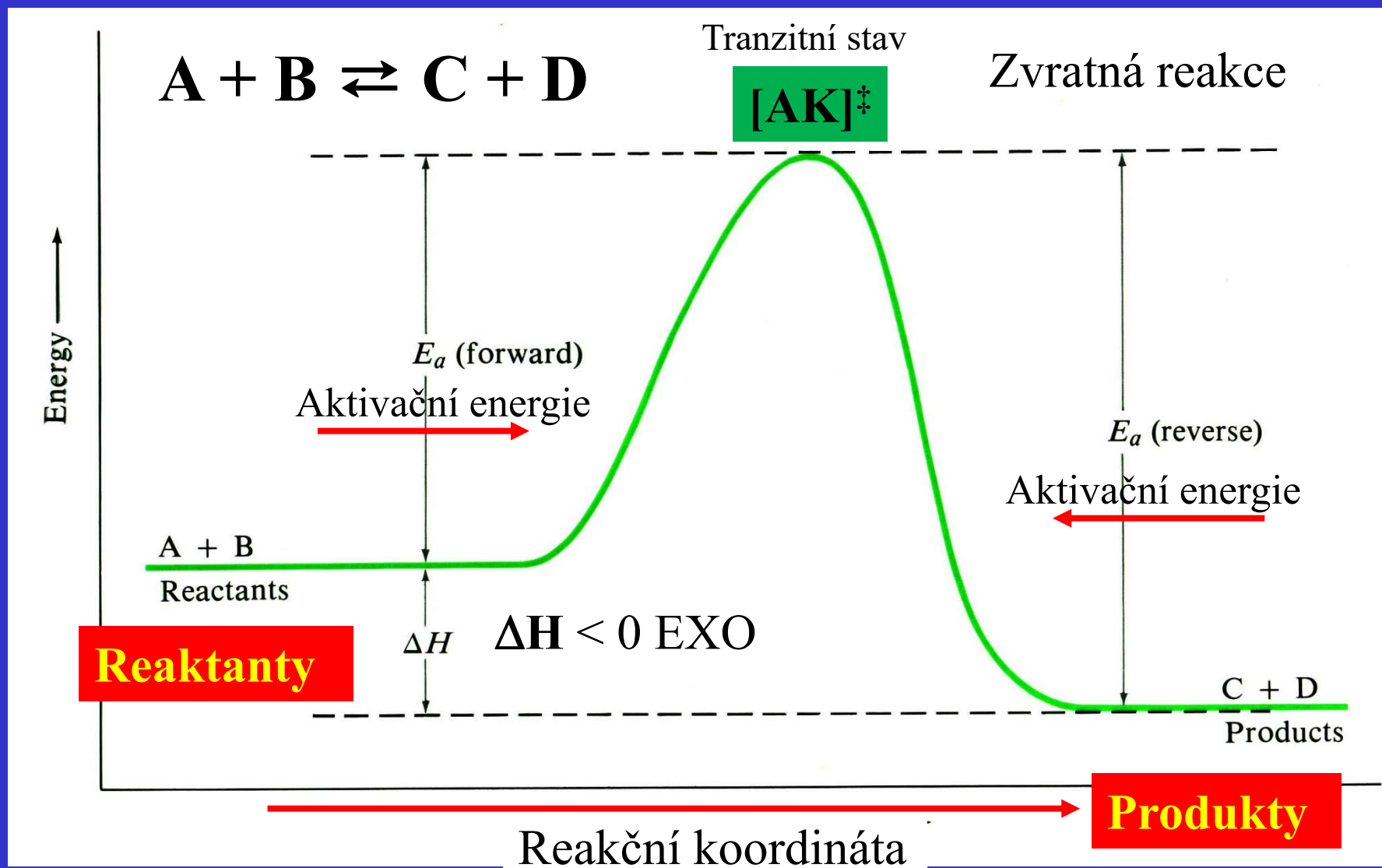
# Plocha potenciální energie - reakční koordináta

Reakční (profil) koordináta je cesta od R k P zobrazená na ploše potenciální energie

**Cesta nejmenší energie**

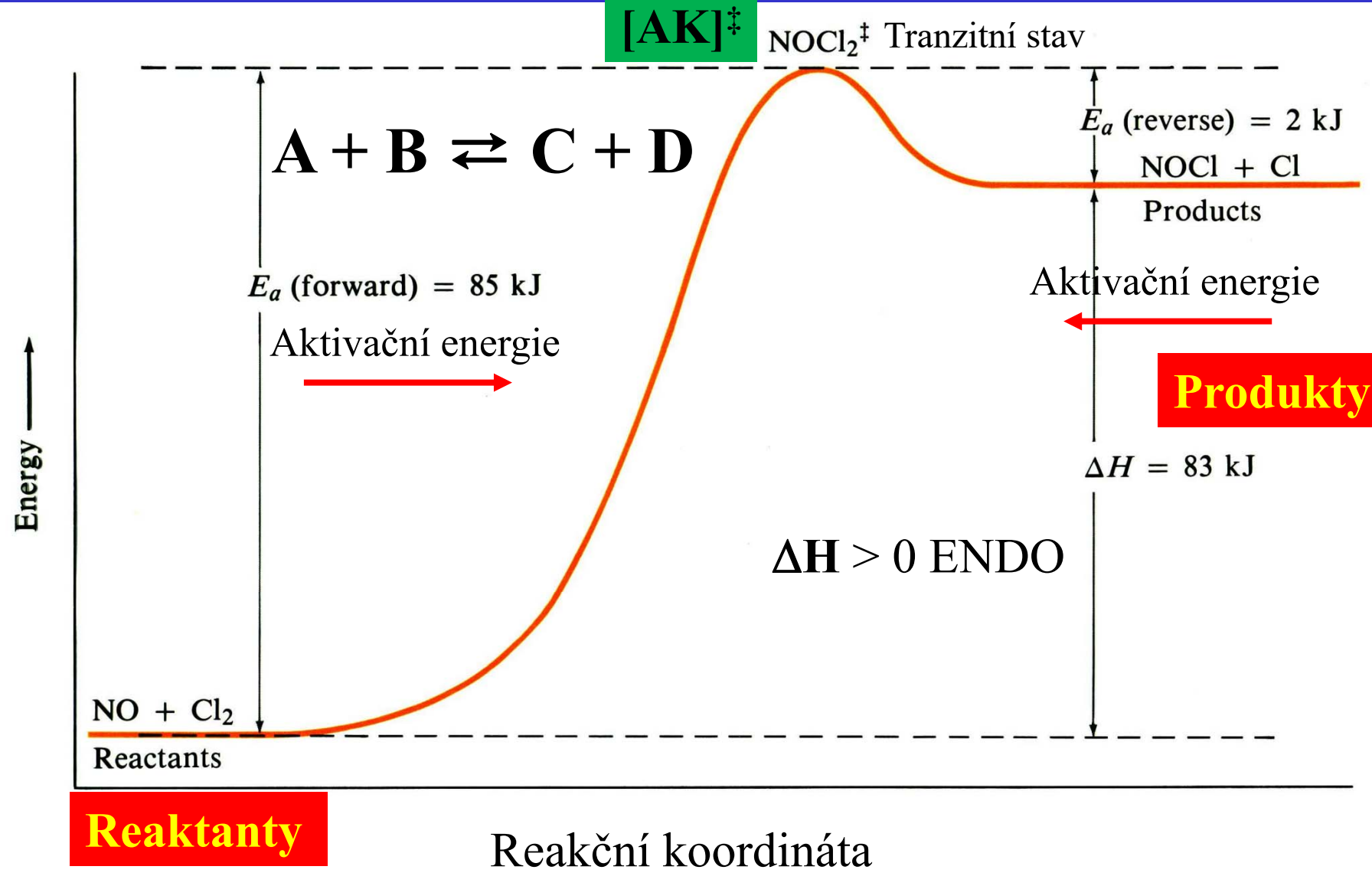


# Reakční profil



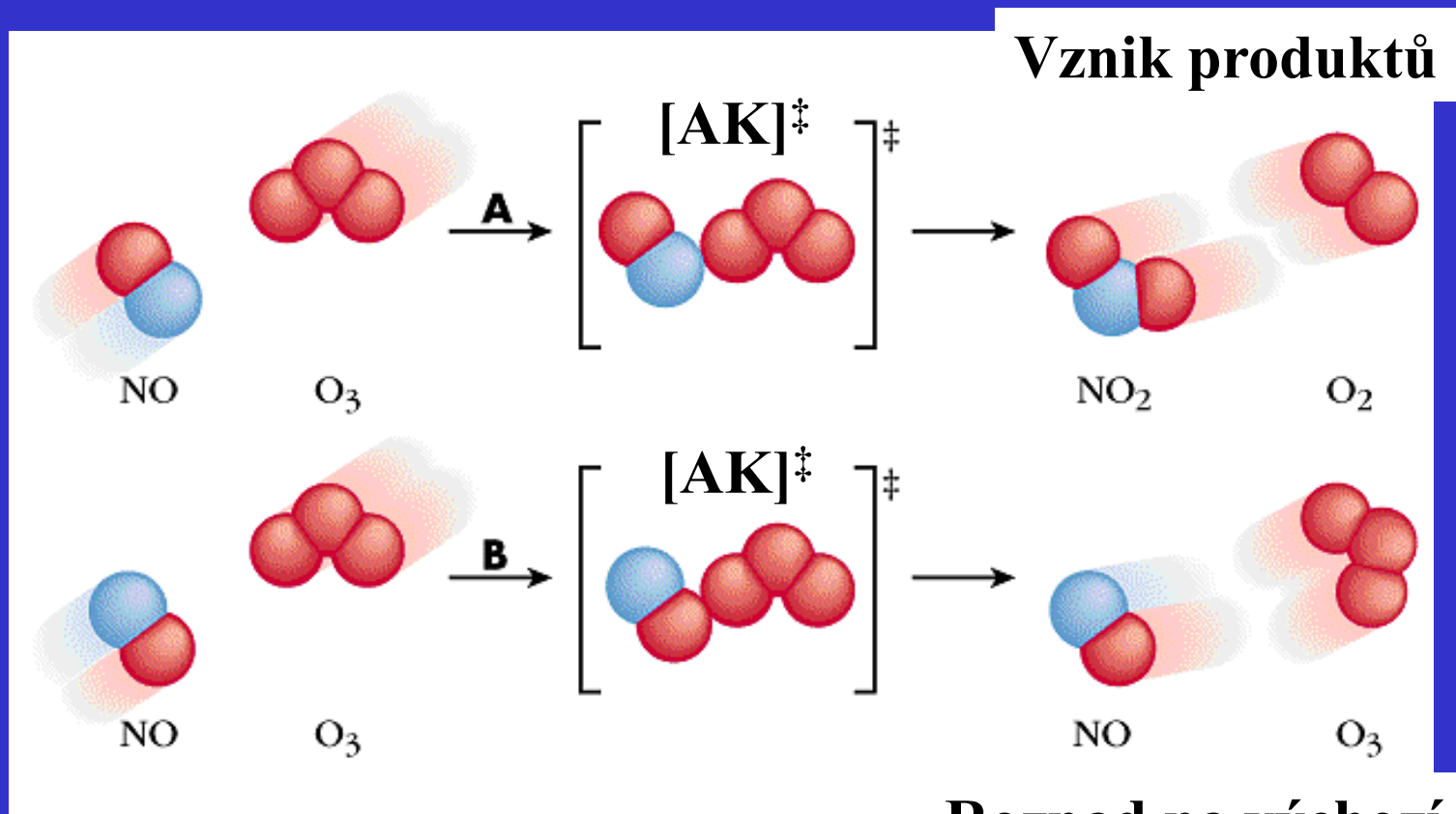
Exothermická reakce

# 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 rozpadu AK na produkty

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

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

$t = \text{transmisní faktor (= 1)}$   
 $f = \text{frekvence rozpadu AK}$   
 $k_B = \text{Boltzmannova konstanta}$   
 $T = \text{teplota}$   
 $h = \text{Planckova konstanta}$

## Eyringova rovnice

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

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

dosadíme:

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger \quad \text{aktivační Gibbsova volná energie}$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad \text{aktivační enthalpie a entropie}$$

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

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

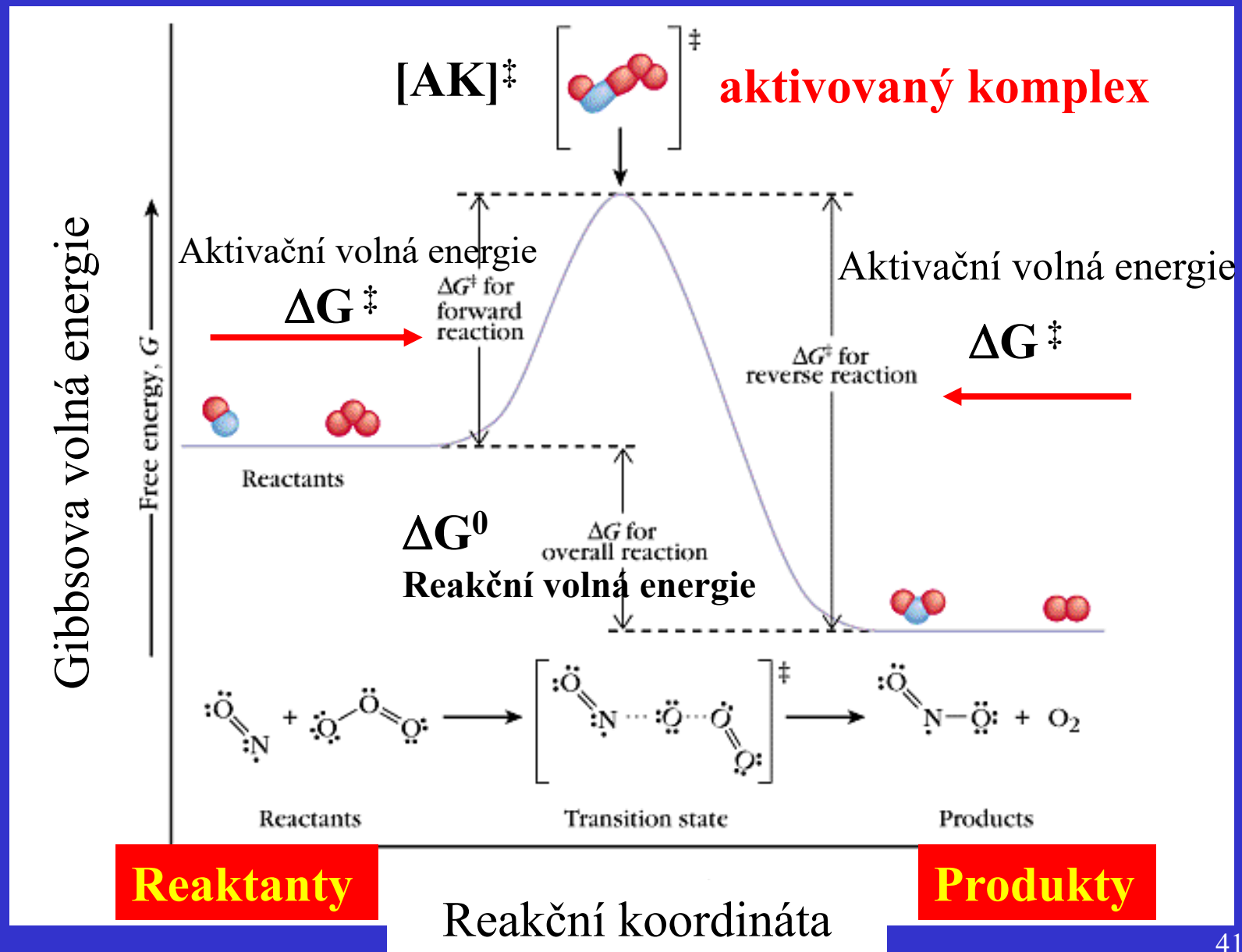
$$\ln \frac{k}{T} = \ln \frac{t k_B}{h} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$$

**Aktivační parametry**

$$\Delta G^\ddagger \quad \Delta H^\ddagger \quad \Delta S^\ddagger$$

**z hodnot  $k$  při různých  $T$**





## 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)

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

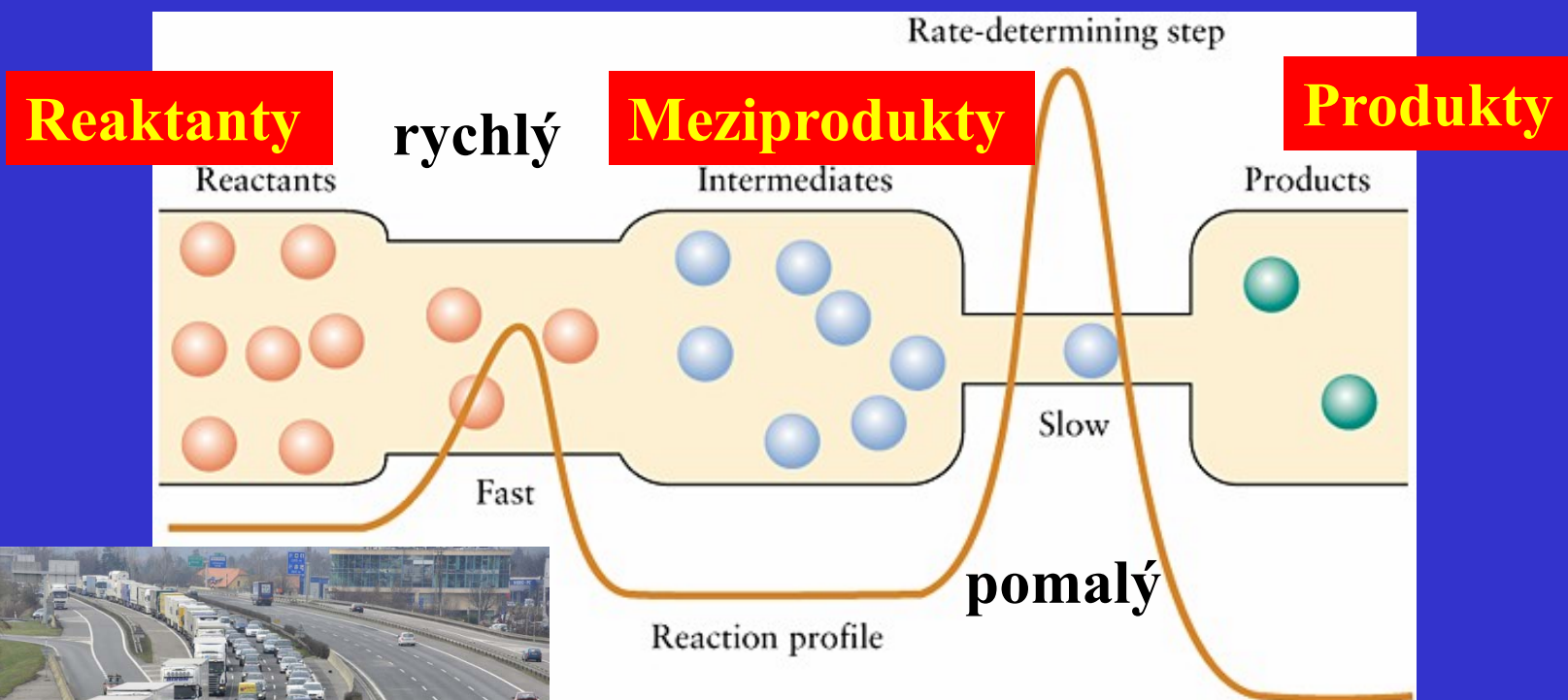
Rychlostní rovnice :  $\text{Rychlost} = k [\text{NO}]^2$

Rychlostní rovnice vyplývá z **nejpomalejšího** kroku mechanismu

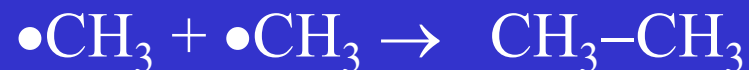
Součet rovnic elementárních kroků dává celkovou rovnici

# Krok určující rychlost reakce

Krok **určující** rychlost reakce = **nejpomalejší** krok mechanismu



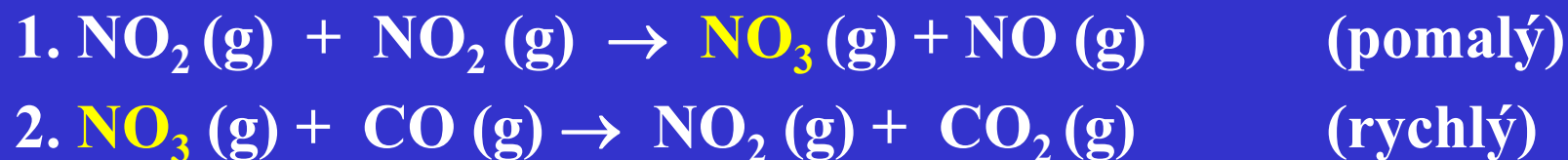
## Reakční mechanismus pro CH<sub>4</sub> a Cl<sub>2</sub>



atd.....až po CCl<sub>4</sub>



## Reakce s pomalým počátečním krokem



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

Výsledek měření

Řád reakce = 2 (vzhledem k  $\text{NO}_2$ )

Nesouvisí se stechiometrií celkové reakce (1  $\text{NO}_2$ )!

## Reakce s rychlým počátečním krokem



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

$[\text{NOBr}_2]$  konc. meziproductu neznáme ale:

$$K_c = [\text{NOBr}_2] / [\text{NO}][\text{Br}_2]$$

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

  
 $k$

Výsledek měření

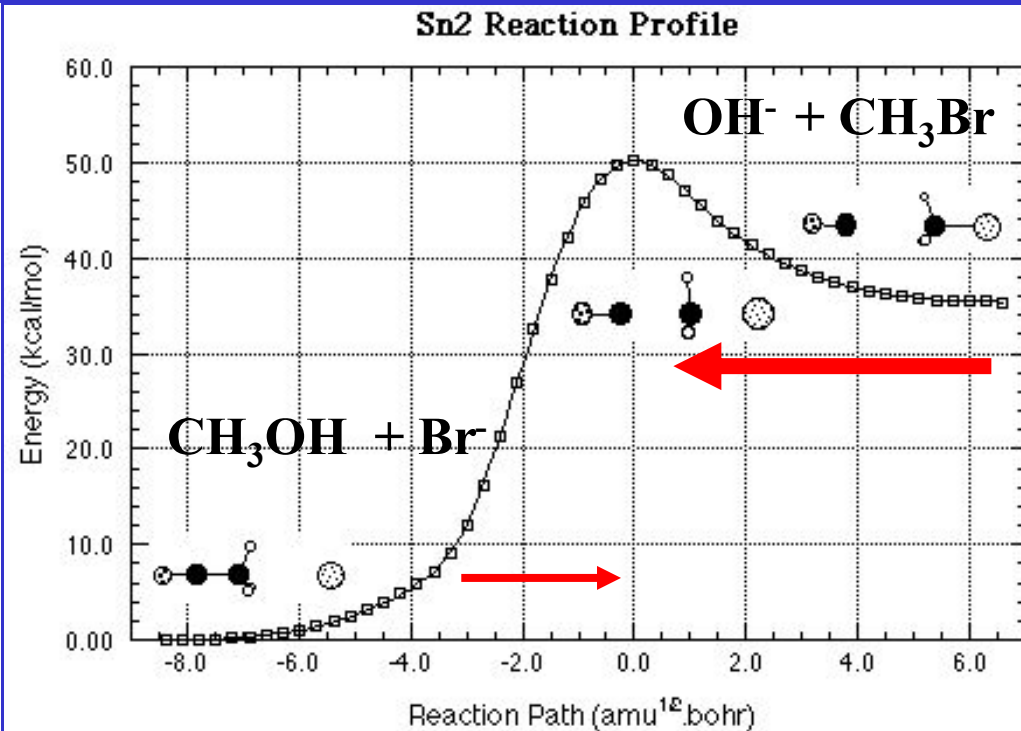
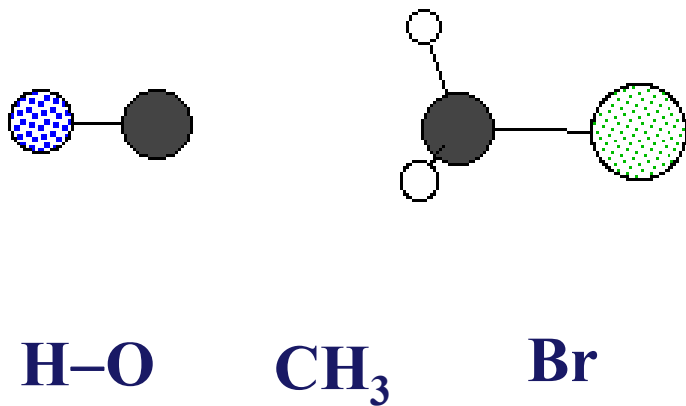


# Reakční mechanismus S<sub>N</sub>2

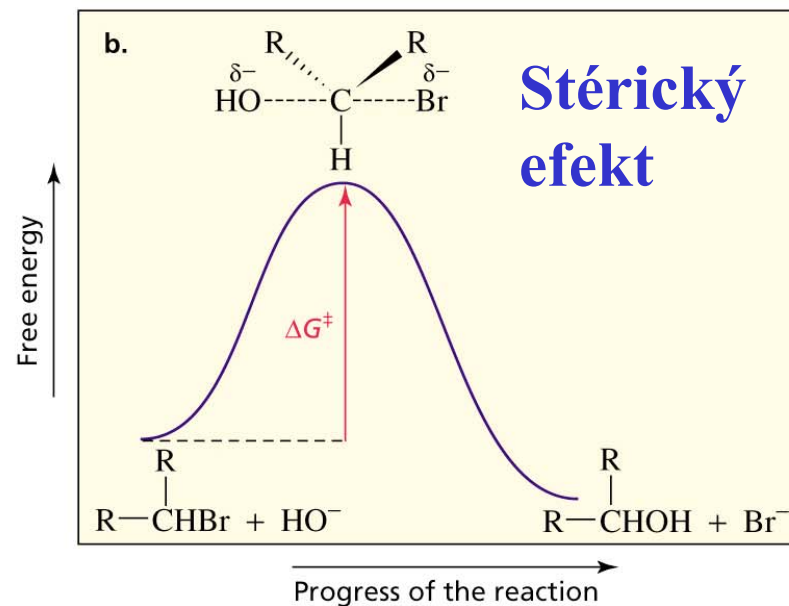
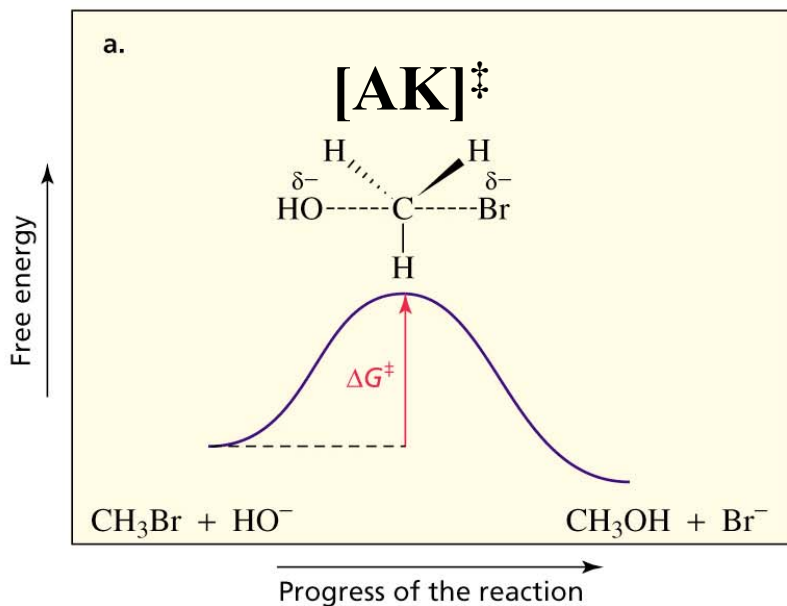
S = substituce

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

2 = bimolekulární

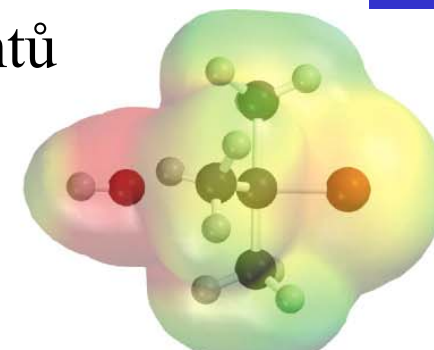
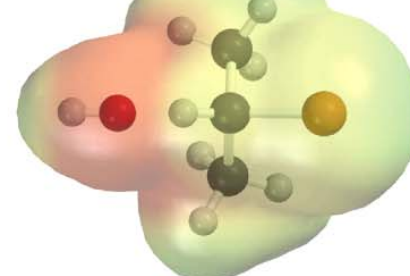
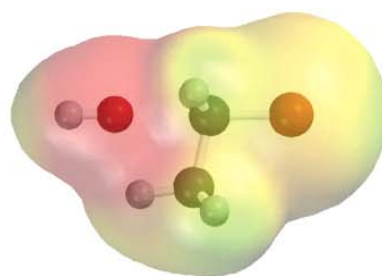
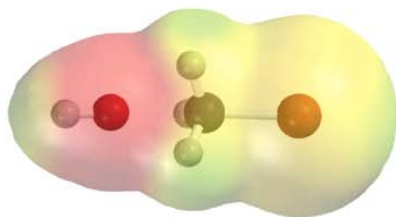


# Reakční mechanismus $S_N2$



Rychlost  $S_N2$  reakce klesá

S rostoucí velikostí substituentů



# Katalýza



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

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

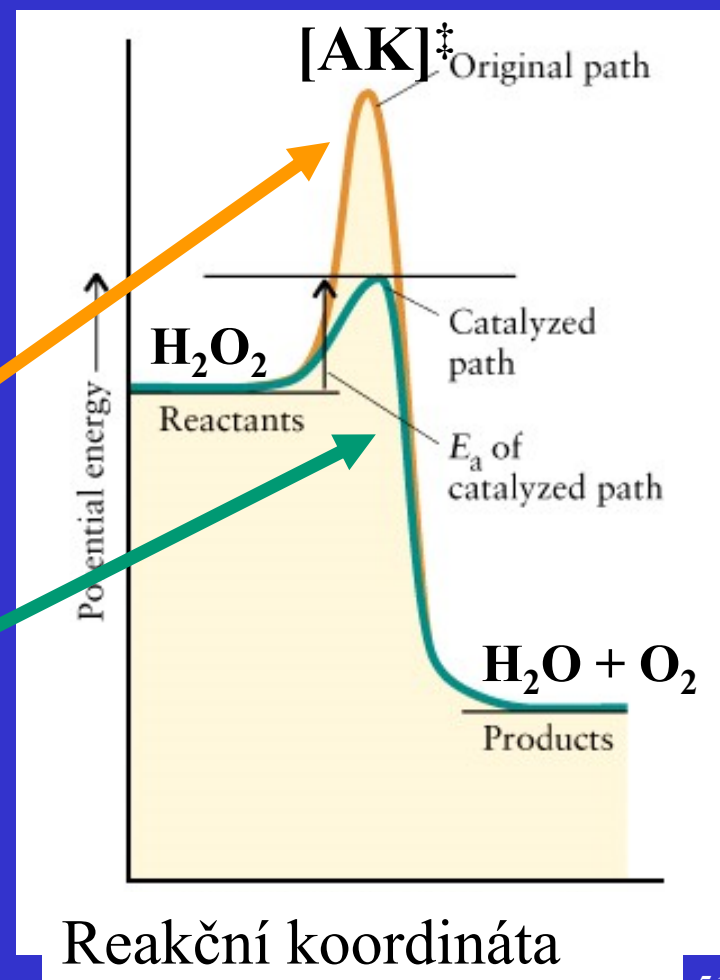
$$K = 1,15 \cdot 10^{41}$$

Neprobíhá měřitelnou rychlostí

Přídavek katalyzátoru

$\text{MnO}_2$

Laboratorní příprava kyslíku



# Katalyzátor



Jöns Jakob Berzelius (1779-1848)

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

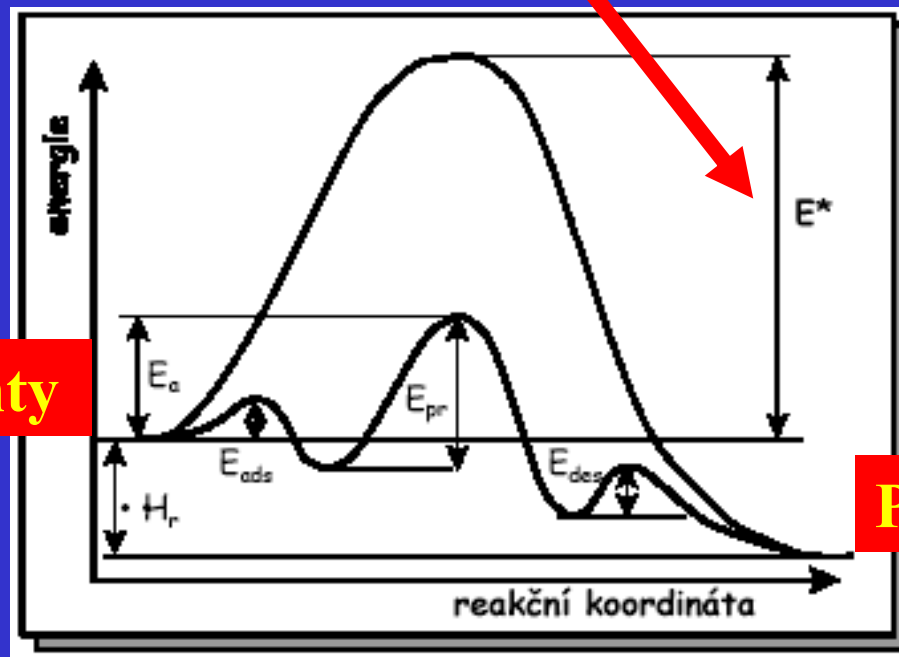
Ovlivňuje reakční rychlost snížením aktivační energie

**Nemění  $\Delta G_r$  ani  $K$  !!**

**Reaktanty**

Katalýza

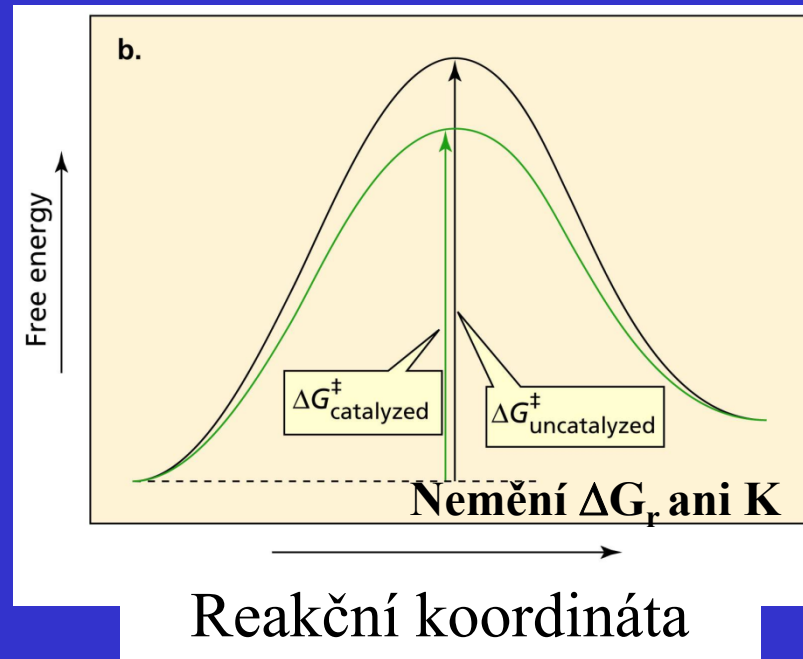
- Homogenní
- Heterogenní
- Enzymatická



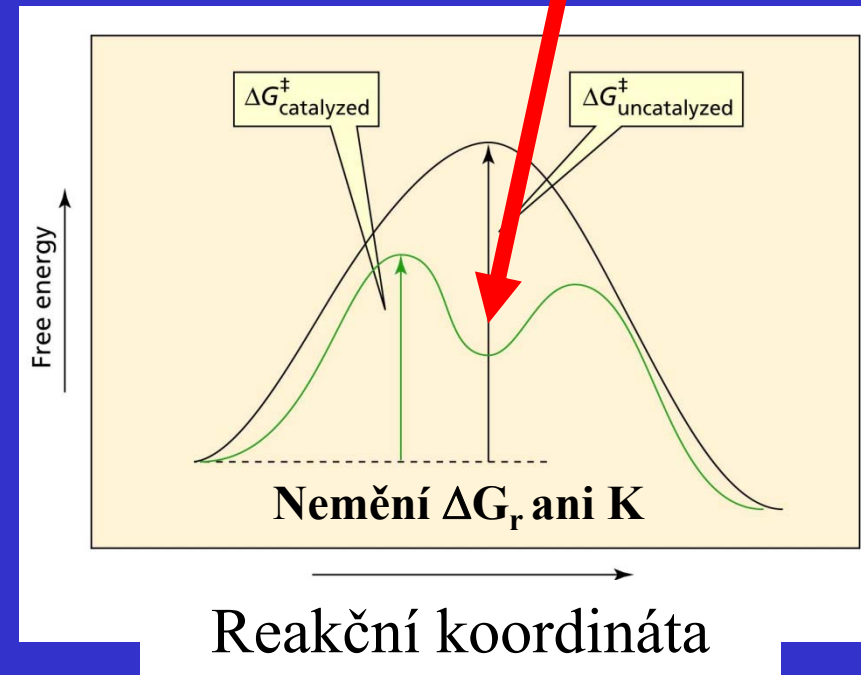
**Produkty**

# Katalyzované reakce

Reakce bez změny mechanismu

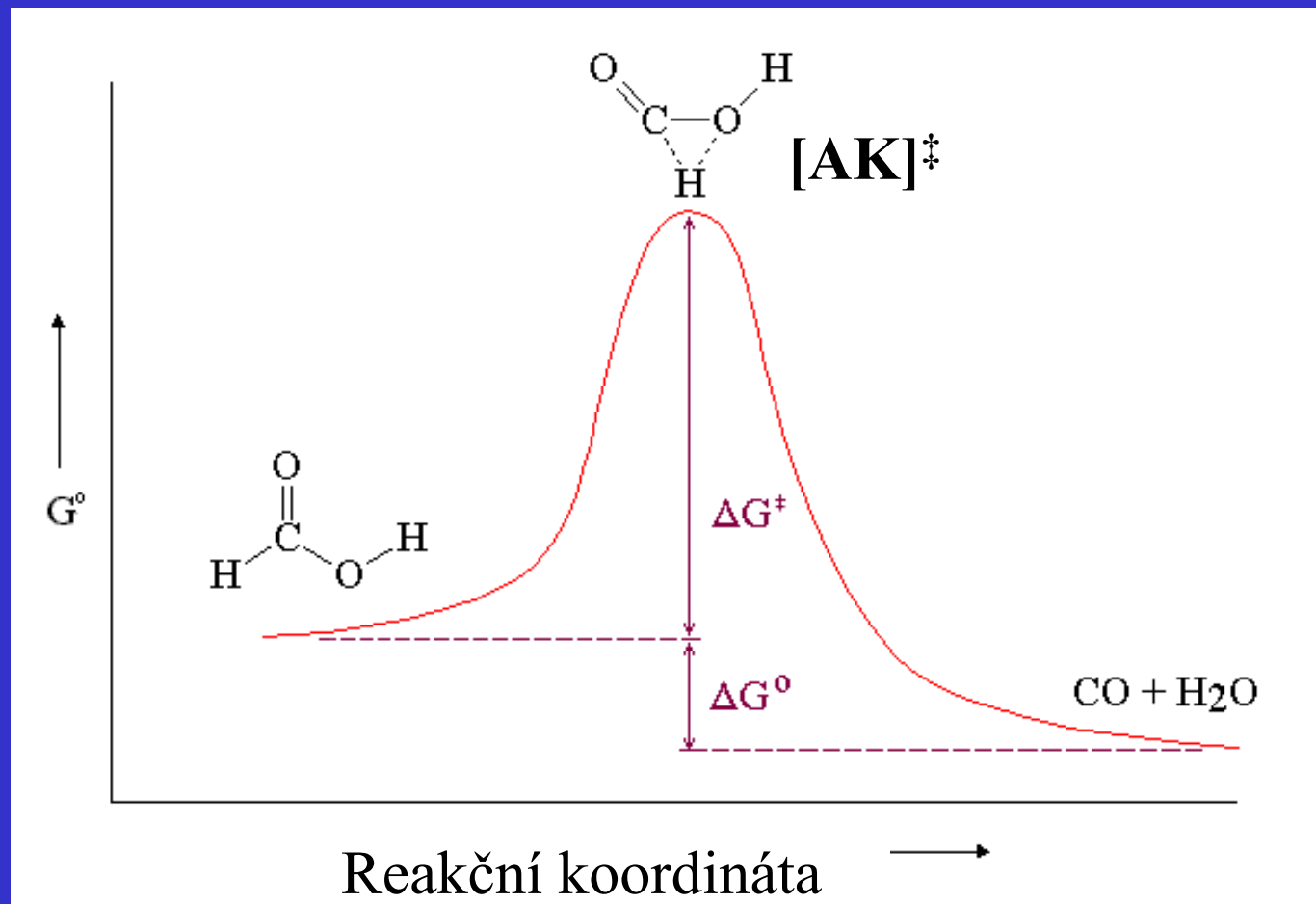


Změna mechanismu, tvorba meziprojektu

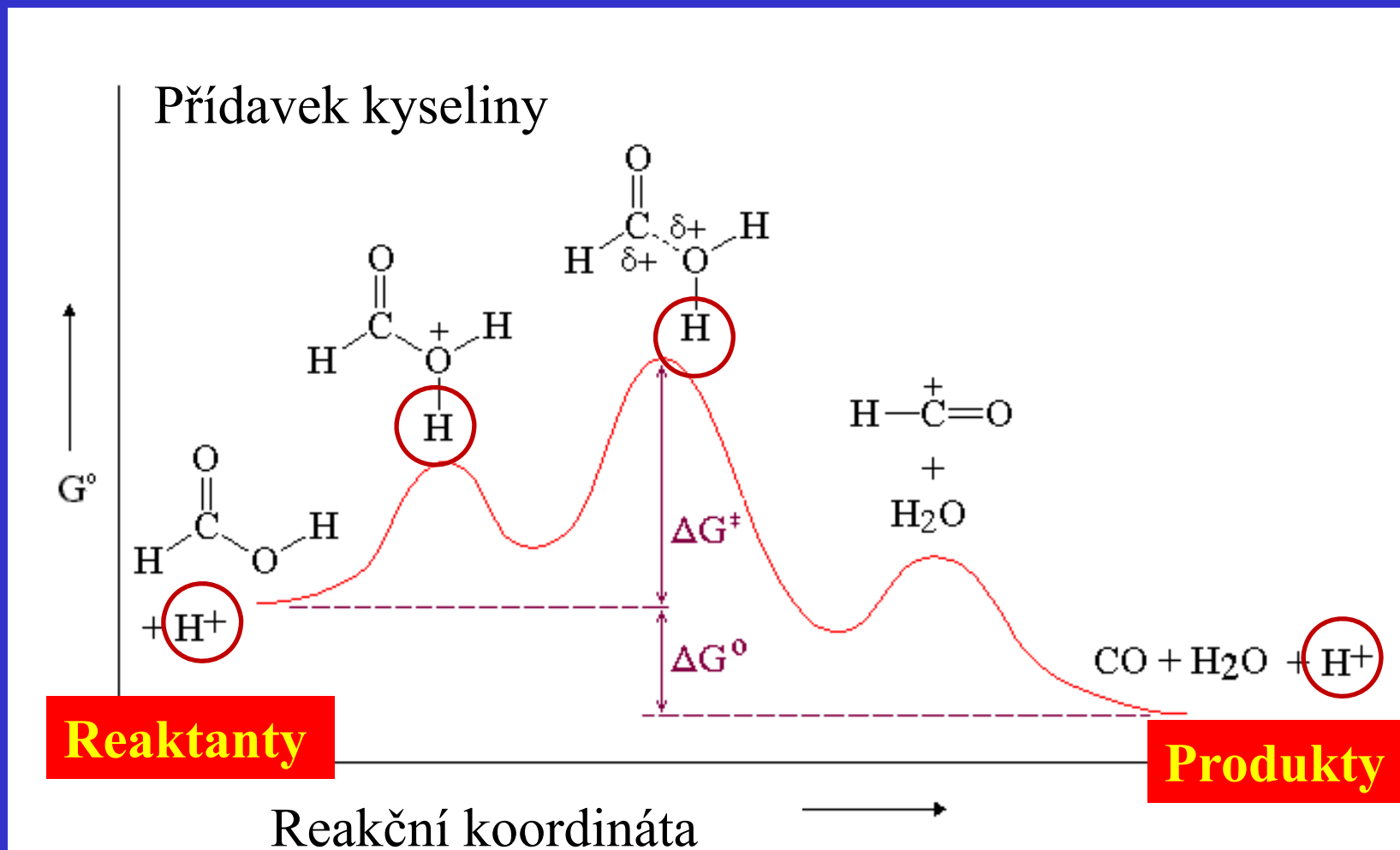


Zvýšení reakční rychlosti snížením aktivační energie

# Nekatalyzovaná reakce



# Katalyzovaná reakce



# Homogenní katalýza - Ozonová díra



Paul J. Crutzen



Mario J. Molina

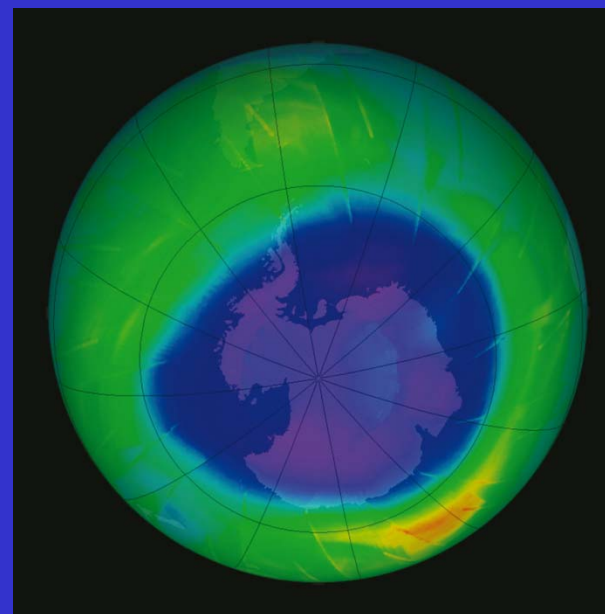


F. Sherwood Rowland

Nobelova cena za Chemii 1995

1987 Montrealský protokol  
Zákaz freonů (CFC)

Du Pont  
Patenty





## Homogenní katalýza - Ozonová díra

Rozklad CFC v atmosféře UV zářením:



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



Celková reakce (součet)



## Homogenní redoxní katalýza

Celková reakce (součet reakčních kroků)

Oxidace jodidu peroxodisíranem



**Fe<sup>2+</sup>** katalyzuje v těchto krocích:

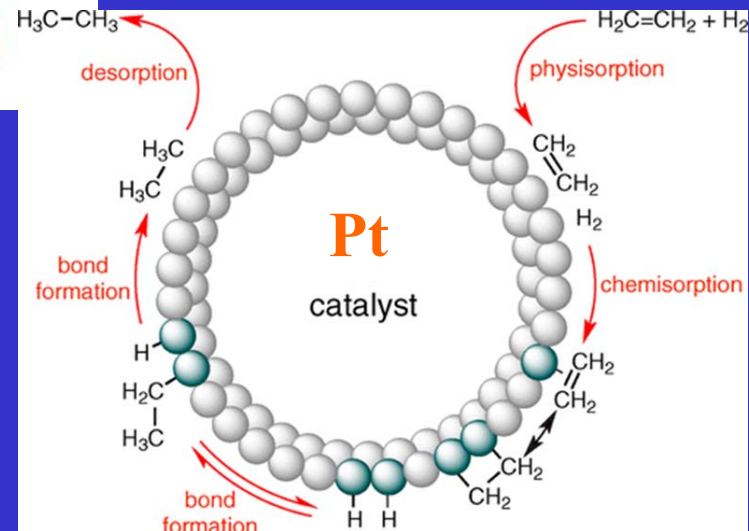
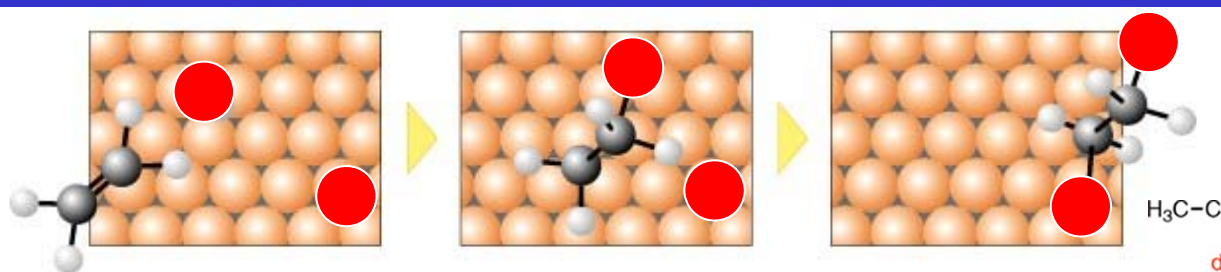


# Heterogenní katalýza = na povrchu

Hydrogenace ethylenu



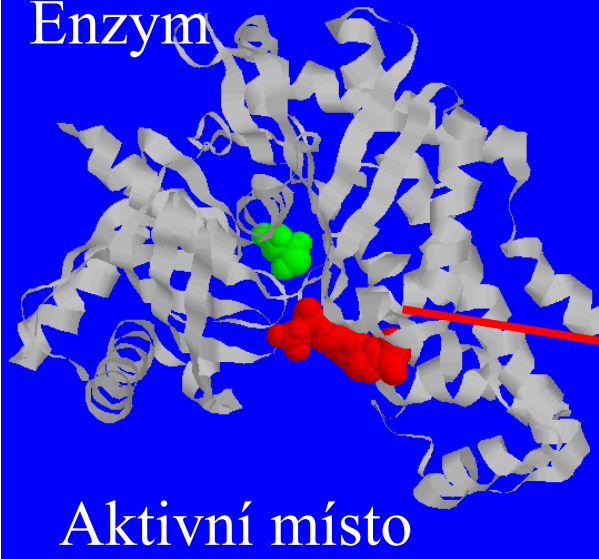
Adsorpce → Přerušení vazeb H–H → Tvorba vazeb C–H → Desorpce



Gerhard Ertl  
(1936)  
NP za chemii 2007

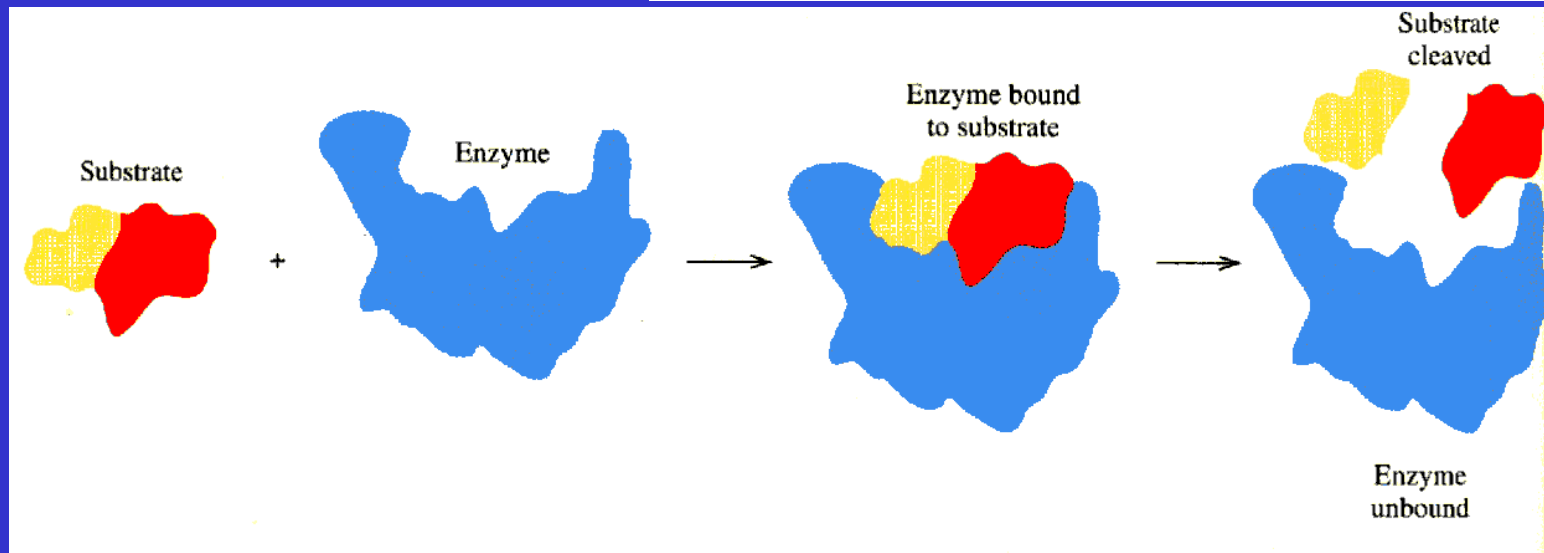
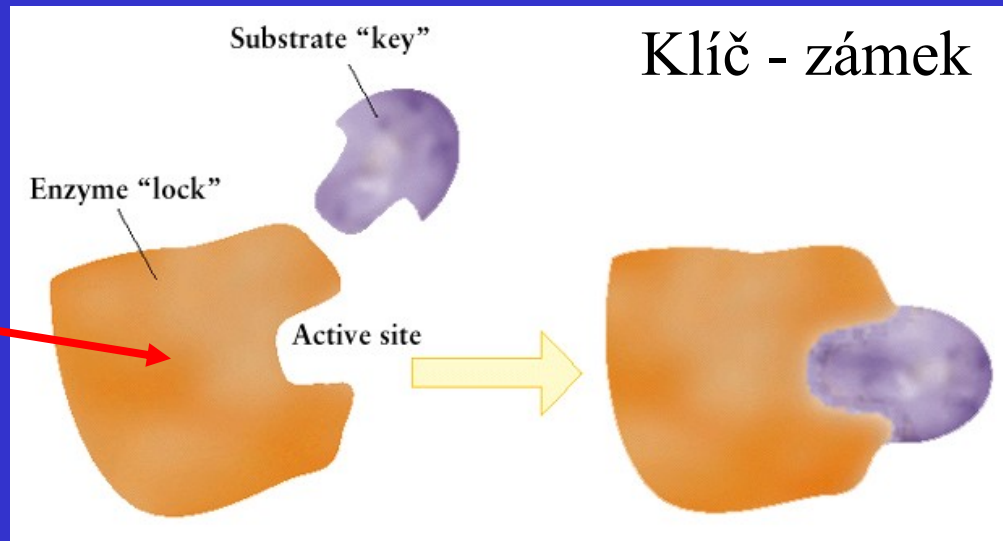
# Katalýza enzymatická

Enzym



Aktivní místo

Klíč - zámek



# Řetězové reakce

Série opakujících se elementárních reakcí



Reakční mechanismus



# Řetězové reakce

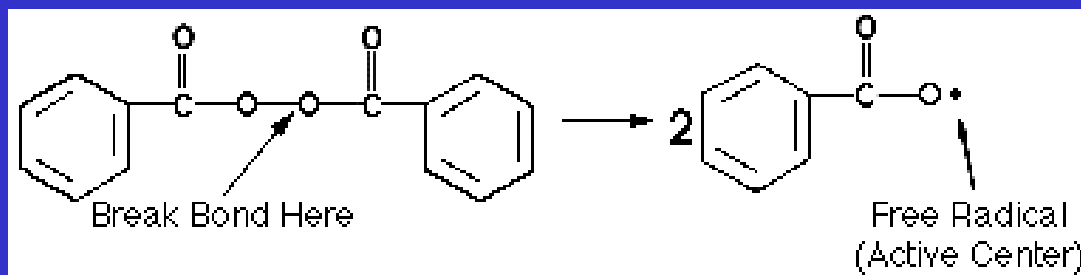
## Fotochemická řetězová reakce



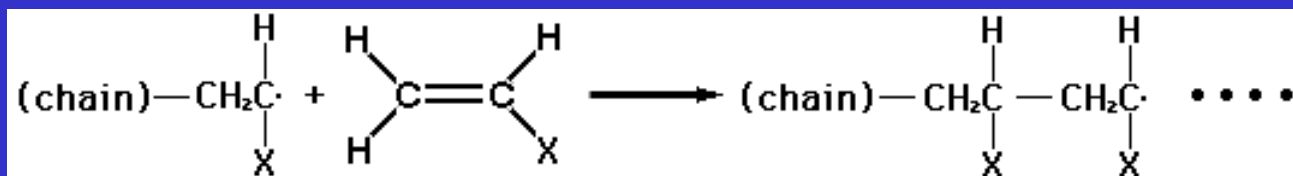
Fotochemický (kvantový) výtěžek  $\Phi = \Delta N / \Delta I = 10^6$   
= Podíl počtu molekul vzniklých produktů a počtu absorbovaných kvant záření

# Radikálová Polymerace

## Benzoyl Peroxid

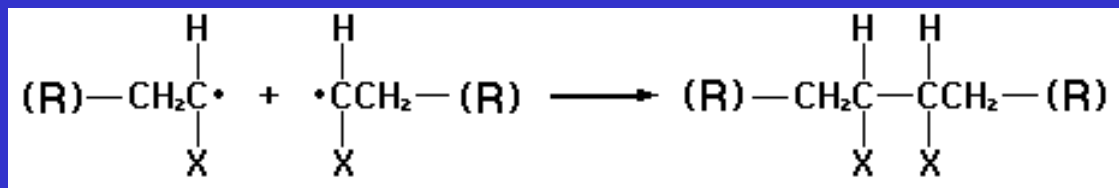


(iniciace)



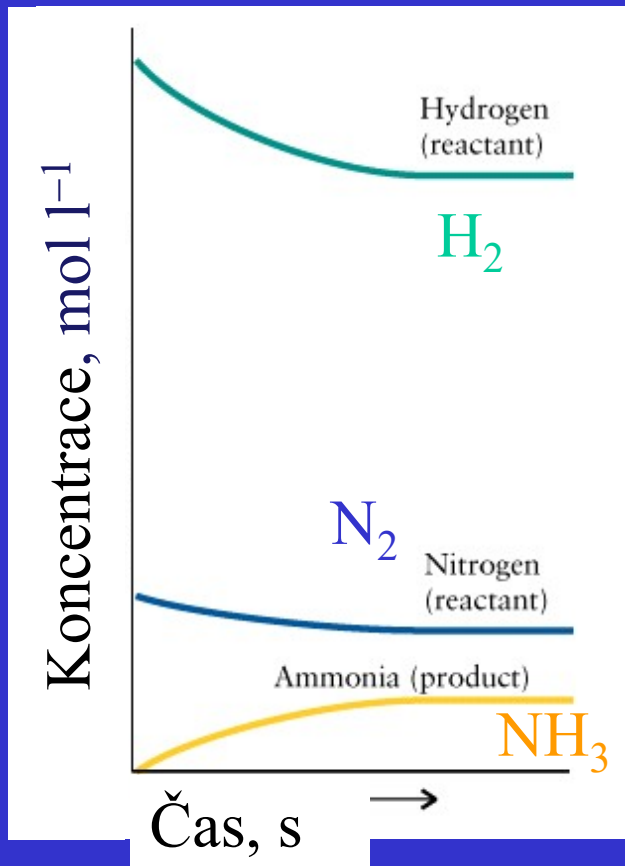
(propagace)

## Polyethylen

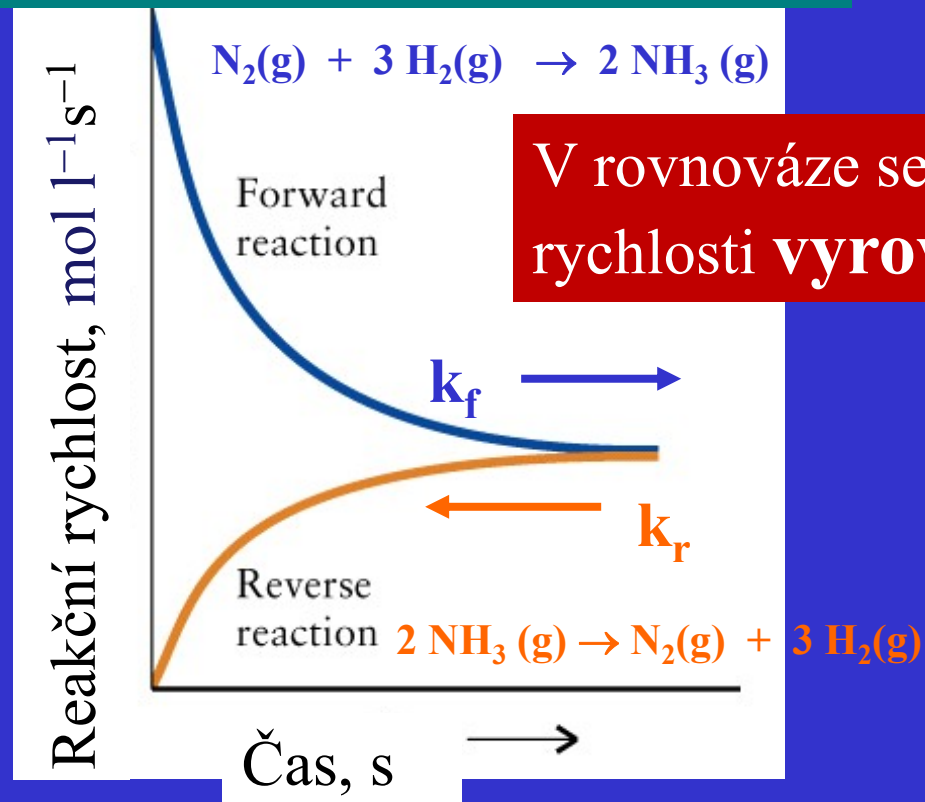


(terminace)

# Chemická rovnováha



## Ustavení chemické rovnováhy





## Chemická rovnováha



Rychlost přímé (dopředné) reakce  $r(\rightarrow) = k_1 [A]^a [B]^b$

Rychlost zpětné reakce  $r(\leftarrow) = k_2 [C]^c [D]^d$

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

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

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K_c$$

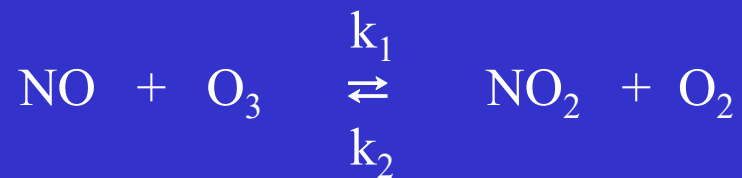
$K_c$  = Rovnovážná konstanta

V rovnováze  $Q = K$

## Kinetika a chemická rovnováha

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

Tento mechanismus má jen jeden krok



Rychlost doprava =  $k_1 [\text{NO}][\text{O}_3]$

Rychlost doleva =  $k_2 [\text{NO}_2][\text{O}_2]$

Rovnováha

$$k_1 [\text{NO}][\text{O}_3] = k_2 [\text{NO}_2][\text{O}_2]$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{NO}_2][\text{O}_2]}{[\text{NO}][\text{O}_3]} = K_c$$

## Vícenásobné rovnováhy



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,2 \times 10^{-7}$$



$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,8 \times 10^{-11}$$



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

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

$$K_3 = K_1 \cdot K_2 = [4,2 \times 10^{-7}][4,8 \times 10^{-11}] = 2,0 \times 10^{-17}$$



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
Rovnovážná konc. mol l <sup>-1</sup>	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
- Hodnota  $K_c$  je konstantní
- $K_c$  je funkcí teploty

# 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  $K_c$  je konstantní



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

# Le Chatelierův princip

## 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 ( $V = \text{konst.}$ , konstantní objem reakce)  $\rightarrow$  Stejně změny jako u koncentrace

B. Změna objemu ( $p V = \text{konst.}$ ) = stlačení nebo expanze  
= změna parciálních tlaků všech složek

Reakce bez změny počtu molů plynů  $\rightarrow$  žádný efekt

Reakce s nárůstem počtu molů plynů  $\rightarrow$  snížení tlaku podporuje tvorbu produktů

Reakce s úbytkem počtu molů plynů  $\rightarrow$  zvýšení tlaku podporuje tvorbu produktů

C. Přídavek inertního plynu ( $V = \text{konst.}$ ) = 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 ( $p V = \text{konst.}$ ) = 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  **$K_c$  je funkcí T** **van't Hoffova rovnice**

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

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

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Endothermická reakce –  
K roste s rostoucí T



$$\Delta H > 0$$



$$\Delta H < 0$$

Exothermická reakce –  
K klesá s rostoucí T

