

Истинная и средняя скорости реакции

$$v = \pm \frac{dc}{d\tau}$$

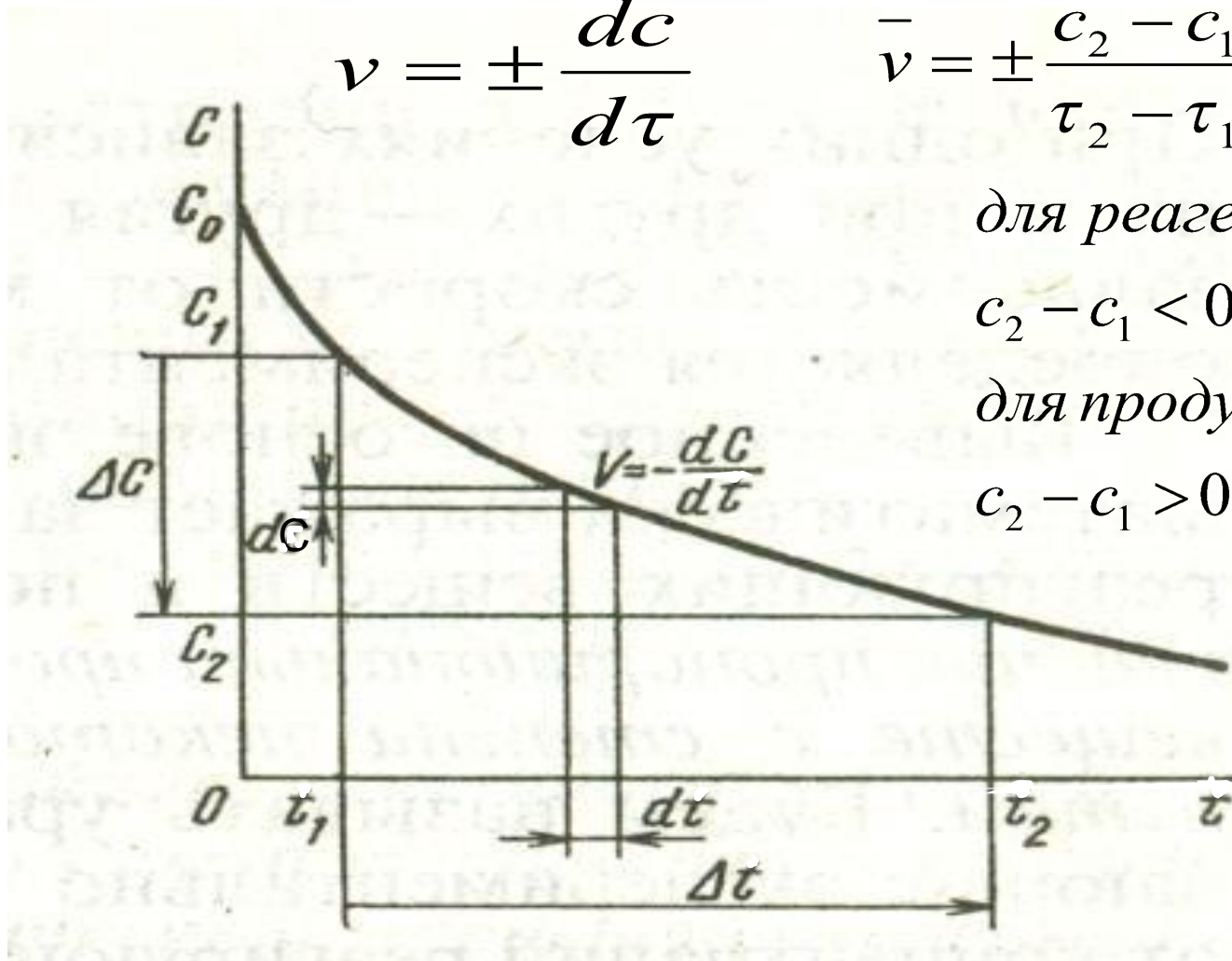
$$\bar{v} = \pm \frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau}$$

для реагентов

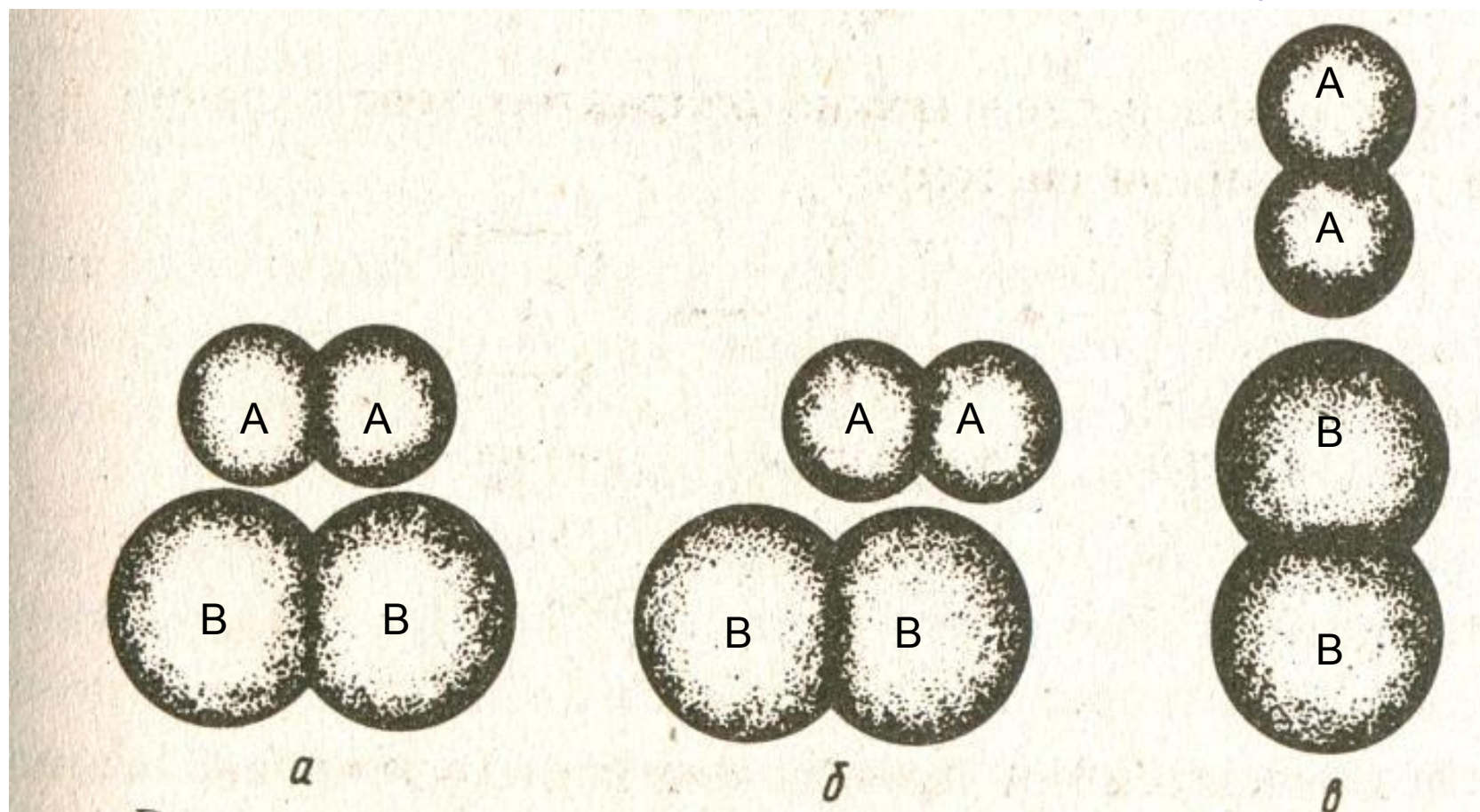
$$c_2 - c_1 < 0, \Rightarrow \Delta c < 0;$$

для продуктов реакции

$$c_2 - c_1 > 0, \Rightarrow \Delta c > 0.$$



Варианты столкновений молекул

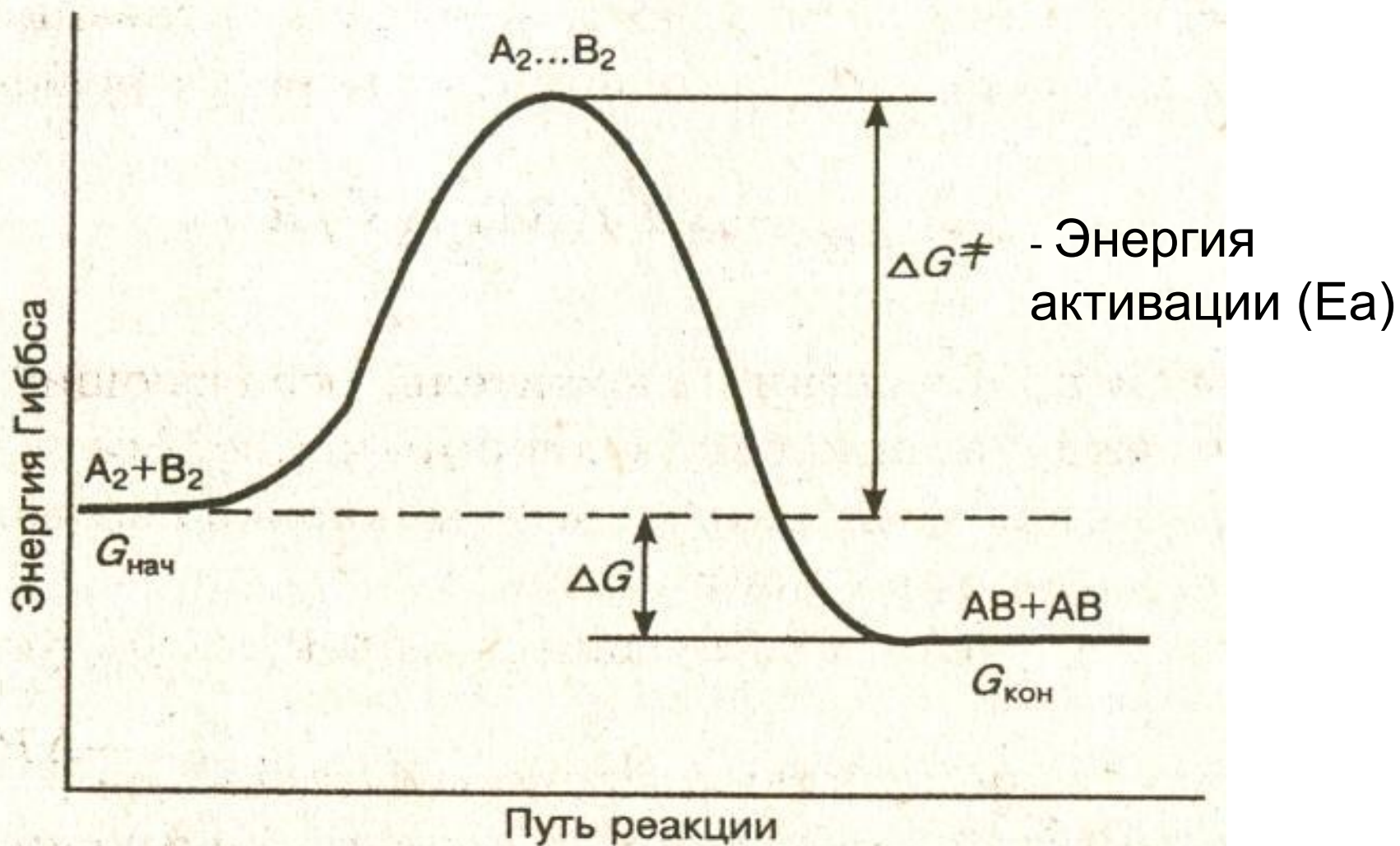


Благоприятная (а) и неблагоприятные (б, в) ориентации молекул при столкновении

Этапы химической реакции

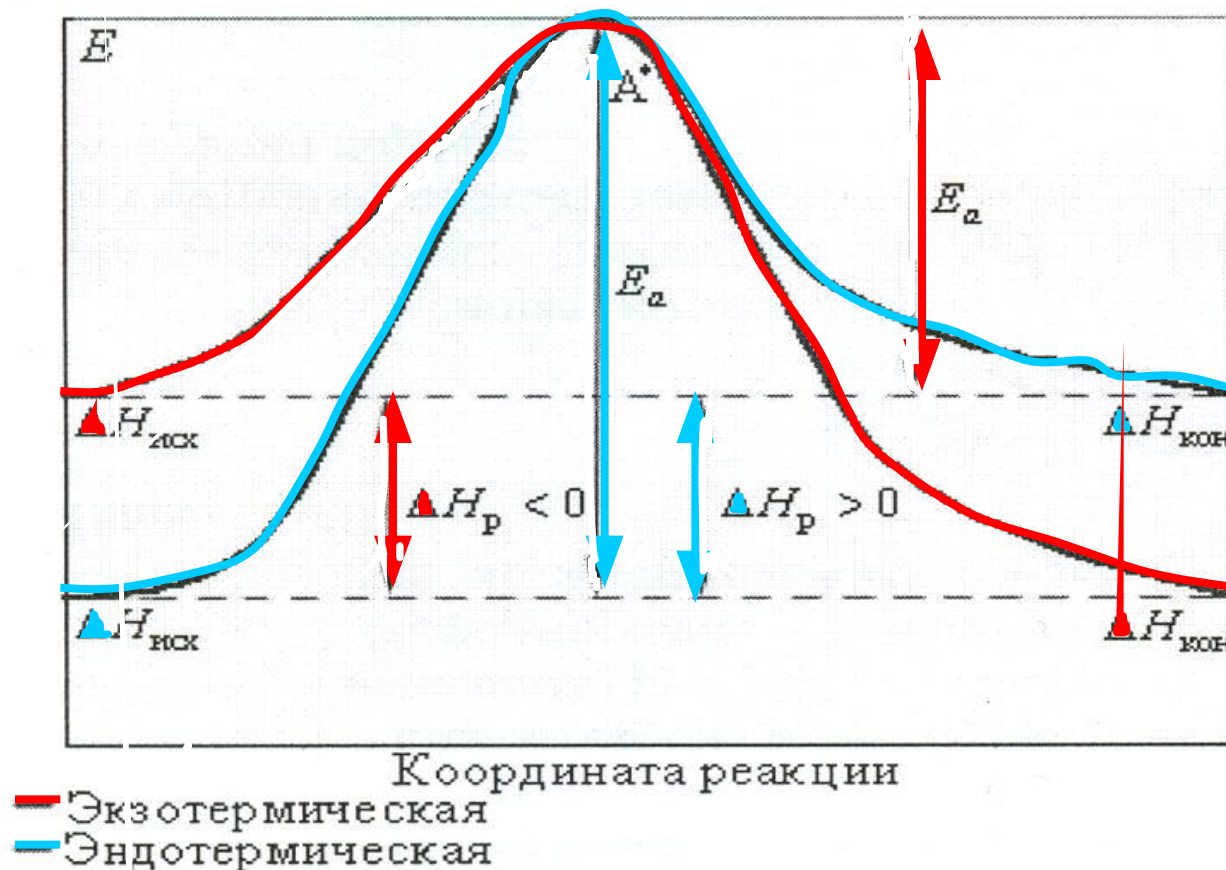


Энергетическая схема хода реакции



Энергетическая диаграмма экзотермической и эндотермической реакций

Активированный комплекс



Зависимость скорости реакции от природы вещества



Динитроэтиленгликоль

$E_a < 40$ кДж/моль, реакция протекает мгновенно в р-рах и при взрывах.



Полевой шпат



каолинит

$E_a > 120$ кДж/моль, реакция длится столетия.



$E_a = 40 \text{ -/ - } 120$ кДж/моль, р-ция протекает с измеримой скоростью.

Молекулярность реакций

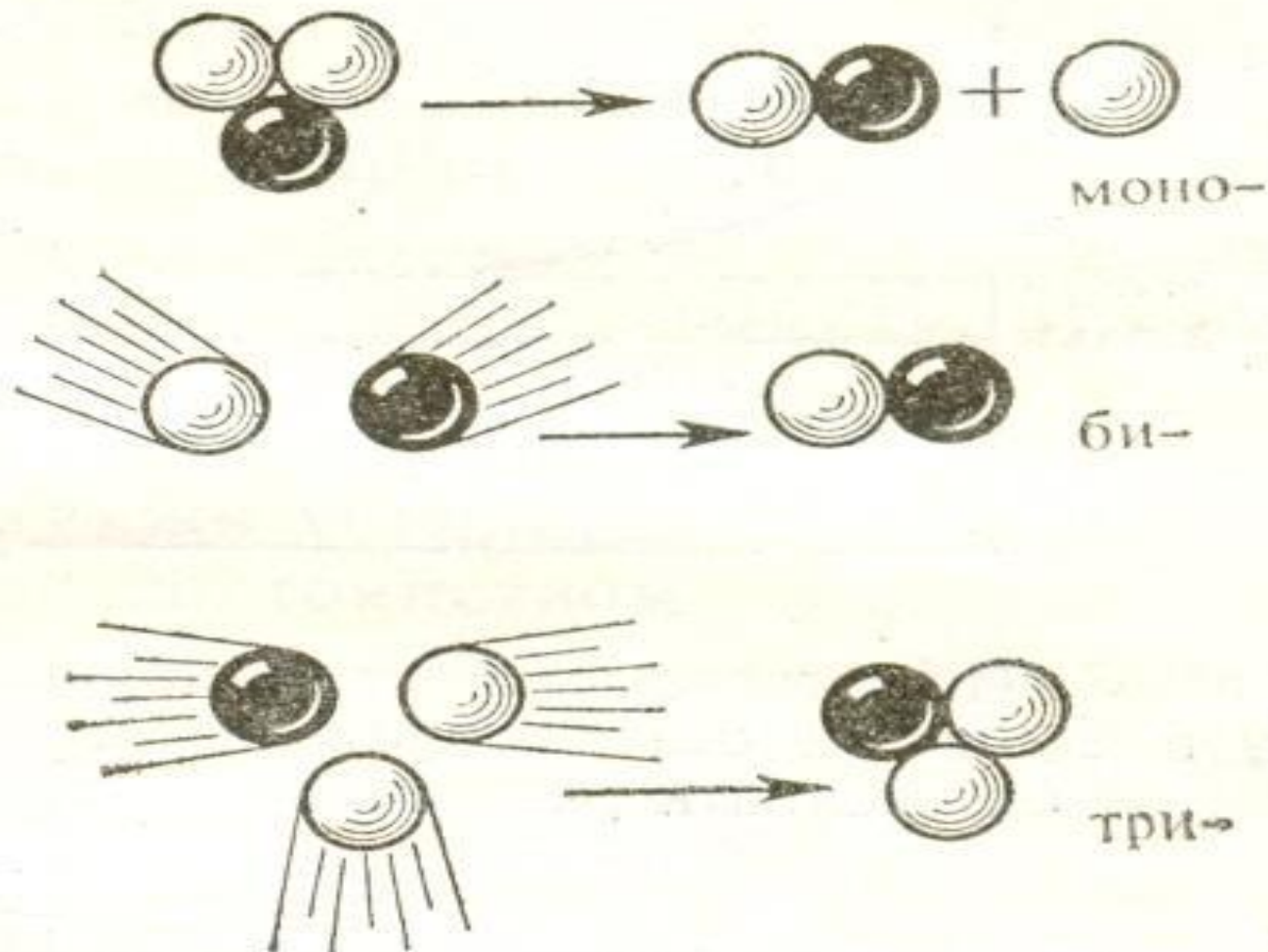
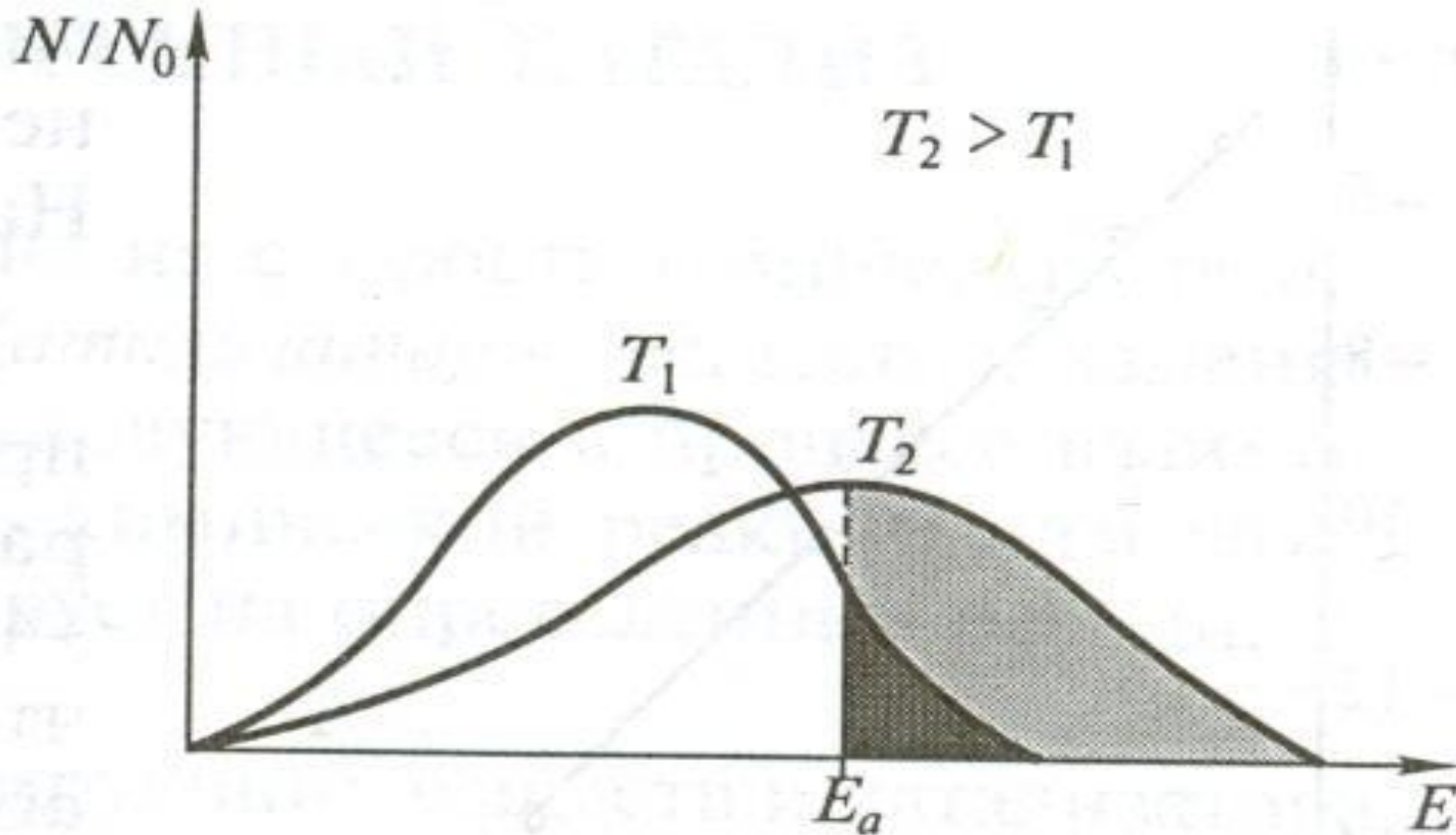


Рис. 5. Моно-, би- и тримолекулярные реакции

Кинетические уравнения реакций различных типов

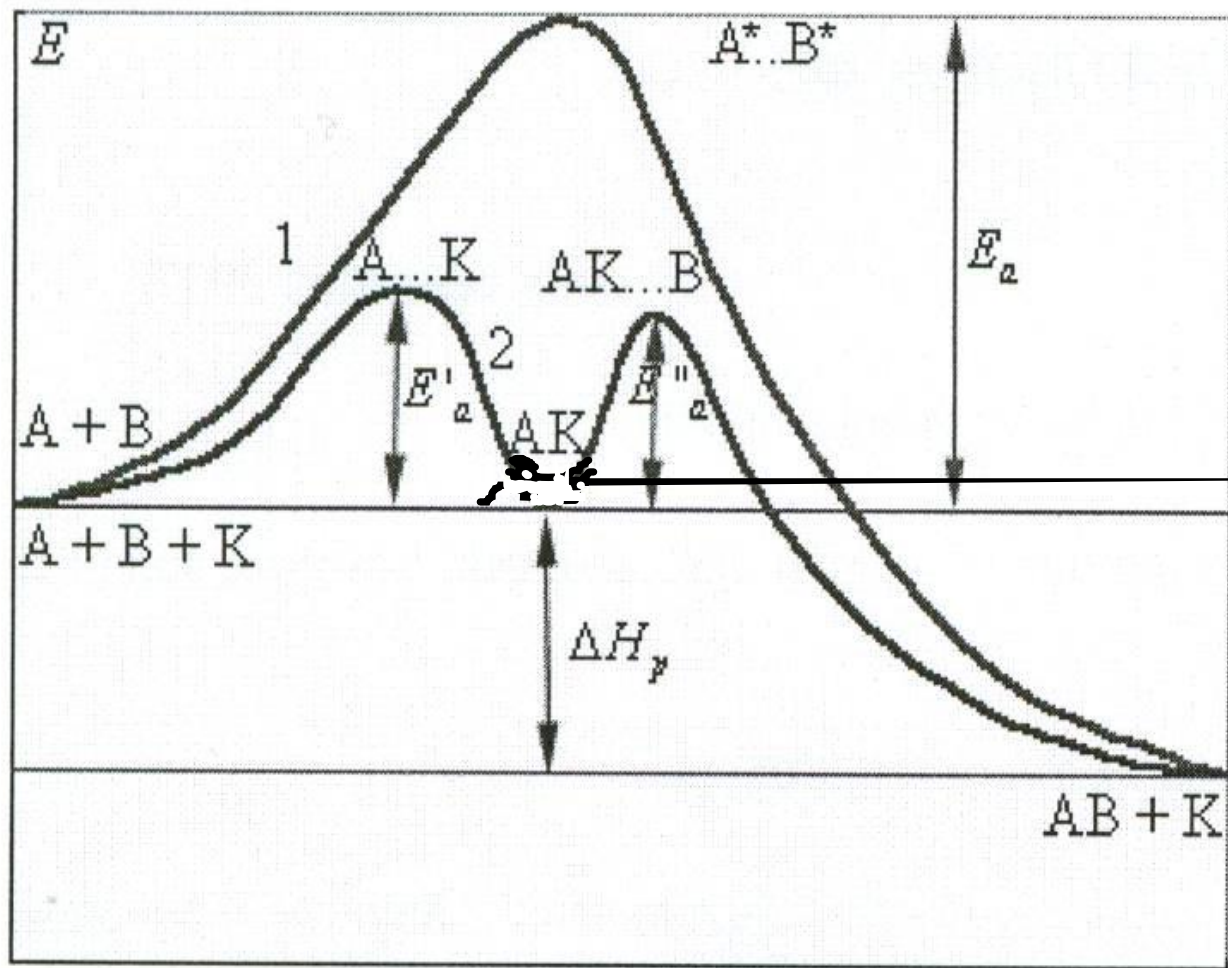
Порядок реакции	Дифференциальное уравнение	Интегральное уравнение	Размерность константы скорости	Время полупревращения $t_{1/2}$
Нулевой	$-\frac{dC}{dt} = k$	$C_0 - C = kt$	$\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$	$\frac{C_0}{2k}$
Первый	$-\frac{dC}{dt} = k_1 C$	$\ln \frac{C_0}{C} = k_1 t$	с^{-1}	$\frac{\ln 2}{k_1}$
Второй	$-\frac{dC}{dt} = k_2 C^2$	$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_2 t$	$\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$	$\frac{1}{C_0 k_2}$
Третий	$-\frac{dC}{dt} = k_3 C^3$	$\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} = 2k_3 t$	$\frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}}$	$\frac{3}{2k_3 C_0^2}$
n	$-\frac{dC}{dt} = k_n C^n$	$\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} = (n-1)k_n t$	$\left(\frac{\text{л}}{\text{моль}}\right)^{n-1} \cdot \frac{1}{\text{с}}$	$\frac{2^{n-1} - 1}{k_n (n-1) C_0^{n-1}}$

Распределение частиц по энергиям для температур T_1 и T_2



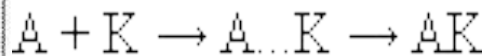
N/N_0 – доля частиц с данной энергией E

Энергетическая диаграмма некаталитической и гомогенной каталитической реакции



Координата реакции

$A + B \rightarrow A \dots B \rightarrow AB$
 $(\Delta G < 0)$ в
 присутствии
 катализатора :



E'_a - энергия активации
 образования 1-го
 активированного
 комплекса

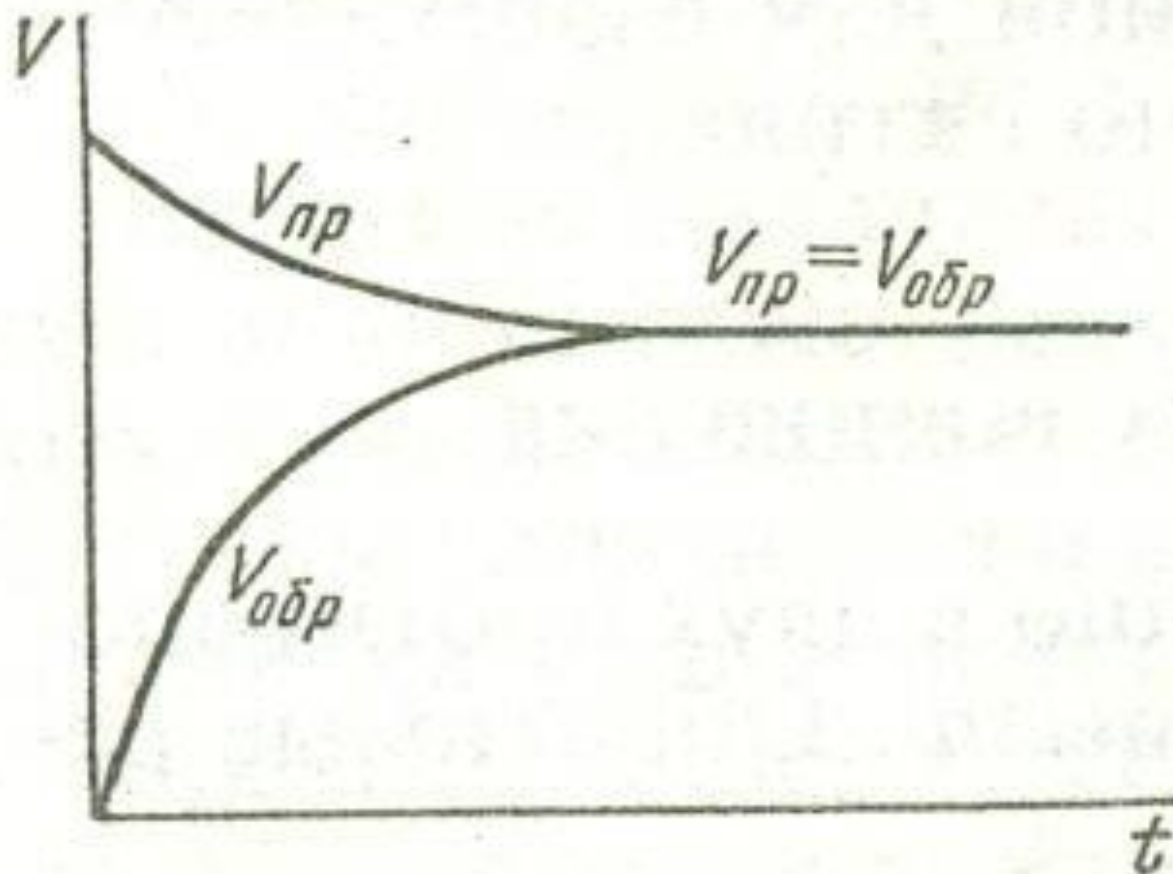


E''_a - энергия активации
 образования 2-го
 активированного
 комплекса

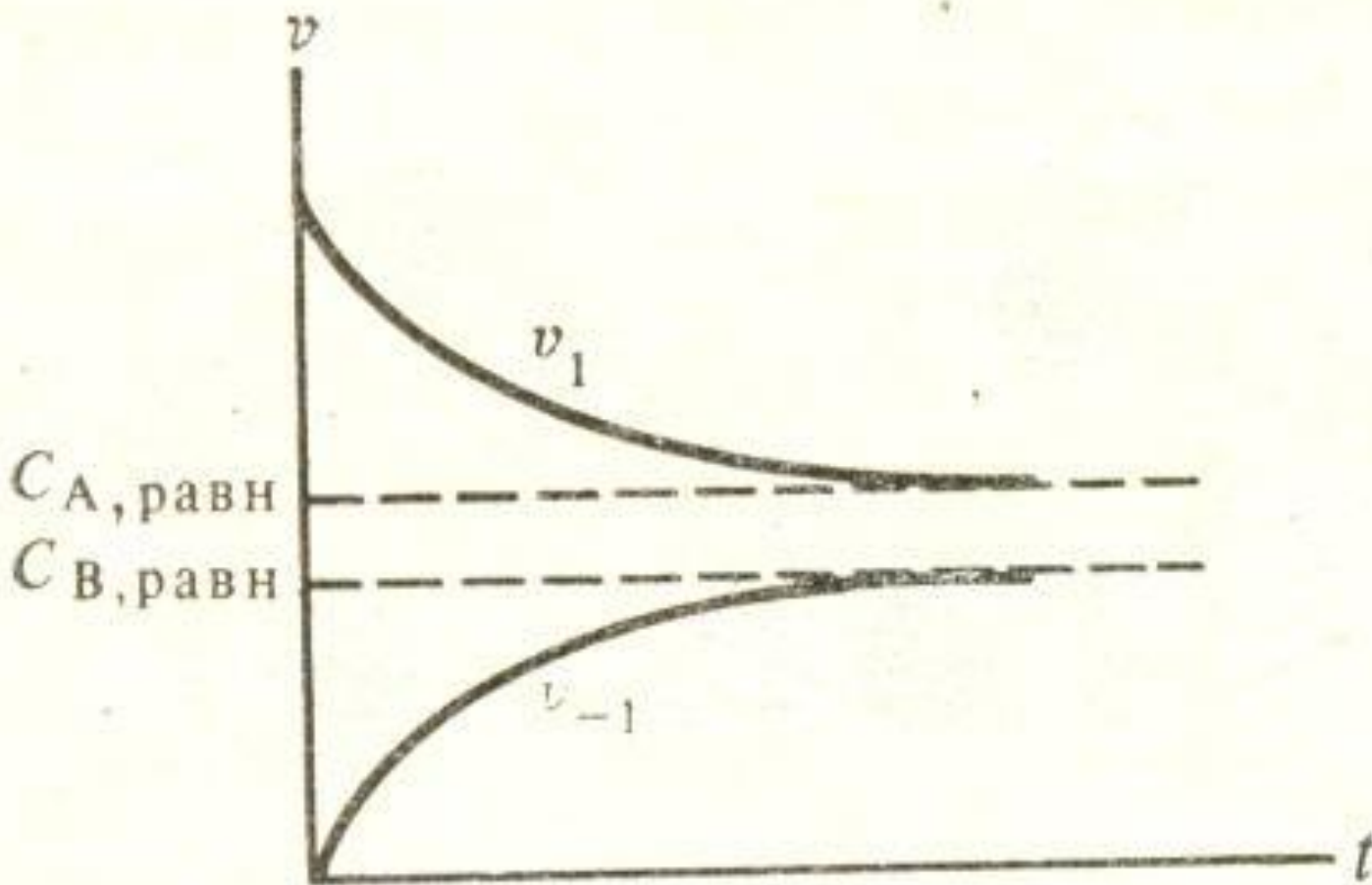
Изменение E_a некоторых реакций в присутствии катализаторов, кДж/моль

Уравнение реакции	Энергия активации гомогенной реакции без катализатора	Катализатор	Энергия активации в присутствии катализатора
$N_2O \rightarrow N_2 + \frac{1}{2}O_2$	244,0	Au Pt	121,0 136,0
$NH_3 \rightarrow \frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2}H_2$	296,0	W Os Mo	163,0 197,0 134—175,0
$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$	182,0	Pt; Cu Ni; Pd	29,0—50,2 41,8

Скорость прямой и обратной реакций



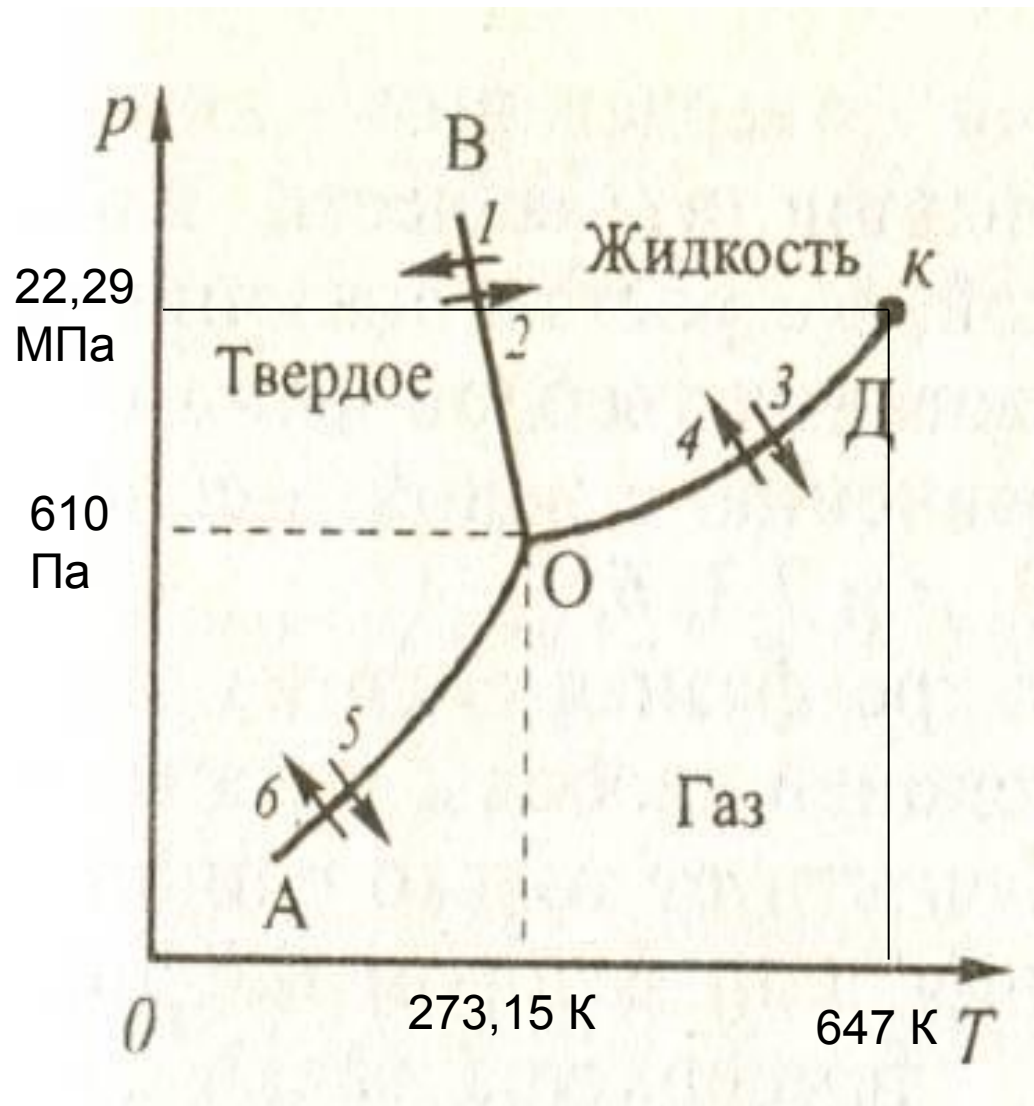
Изменение скоростей прямой и обратной реакции при приближении к равновесию



Энергетические эффекты фазовых и полиморфных превращений

Превращение	Температура, К	ΔH^0_{298} , кДж/моль
$\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ плавление — $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	273	6,0
$\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ сублимация — $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	298	50,03
$\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ парообразование — $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	373	40,9
$\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ парообразование — $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	298	44,0
Sb (аморфная) — Sb (кристаллическая)	298	-10,62
Sn (серое) — Sn (белое)	298	-2,1
C (графит) — C (алмаз)	298	1,8
S (моноклинная) — S (ромбическая)	298	-0,38

Фазовая диаграмма воды



$ОД$ – кривая кипения

$ОВ$ – кривая плавления

$ОА$ – кривая сублимации

Точка $О$ – тройная точка воды
– равновесие
одновременно между
тремя фазами

Точка $К$ – критическая: выше
этой температуры нельзя
получить жидкую воду ни
при каком давлении

Равновесные системы

Равновесная система	Число			
	фаз Φ	независимых компонентов K	внешних факторов n	степеней свободы C
Гетерогенная реагирующая				
$C_{(т)} + CO_{2(г)} \rightleftharpoons 2CO_{(г)}$	2(т, г)	$3 - 1 = 2$	$2(p, T)$	2
$CaCO_{3(т)} \rightleftharpoons CaO_{(т)} + CO_{2(г)}$	3(2т, г)	$3 - 1 = 2$	$2(p, T)$	1
$2Fe_{(т)} + 3CO_{2(г)} \rightleftharpoons Fe_2O_{3(т)} + 3CO_{(г)}$	3(2т, г)	$4 - 1 = 3$	$1(T)$	1
$NH_4Cl_{(т)} \rightleftharpoons NH_{3(г)} + HCl_{(г)}$	2(т, г)	$3 - 2 = 1$	$2(p, T)$	1
$(NH_4)_2CO_{3(т)} \rightleftharpoons 2NH_{3(г)} + CO_{2(г)} + H_2O_{(г)}$	2(т, г)	$4 - 3 = 1$	$2(p, T)$	1
Гомогенная реагирующая				
$2HI_{(г)} \rightleftharpoons H_{2(г)} + I_{2(г)}$	1(г)	$3 - 2 = 1$	$1(T)$	1
$H_{2(г)} + I_{2(г)} \rightleftharpoons 2HI_{(г)}$	1(г)	$3 - 1 = 2$	$1(T)$	2
$N_{2(г)} + 3H_{2(г)} \rightleftharpoons 2NH_{3(г)}$	1(г)	$3 - 1 = 2$	$2(p, T)$	3
$2NH_{3(г)} \rightleftharpoons N_{2(г)} + 3H_{2(г)}$	1(г)	$3 - 2 = 1$	$2(p, T)$	2
$2H_{2(г)} + O_{2(г)} \rightleftharpoons 2H_2O_{(г)}$	1(г)	$3 - 1 = 2$	$2(p, T)$	3
Гетерогенная нереагирующая				
$NaCl_{(т)} \rightleftharpoons NaCl_{(ж)}$	2(т, ж)	$1 - 0 = 1$	$1(T)$	0
$PCl_{3(ж)} \rightleftharpoons PCl_{3(г)}$	2(ж, г)	$1 - 0 = 1$	$2(p, T)$	1
$CsNO_{3(т)} - KCl_{(т)} - CuSO_{4(т)} - PbS_{(т)}$	4(4т)	$4 - 0 = 4$	$1(T)$	1
$Na_2SO_{4(т)} - Na_2SO_4 \cdot H_2O_{(т)} - Na_2SO_4 \cdot 5H_2O_{(т)}$	3(3т)	$3 - 0 = 3$	$1(T)$	1
$(NH_4)_2CO_{3(т)} - NH_{3(т)} - CO_{2(г)} - H_2O_{(г)}$	4(4т)	$4 - 0 = 4$	$1(T)$	1
Гомогенная нереагирующая				
$H_{2(г)} - O_{2(г)} - H_2O_{(г)}$	1(г)	$3 - 0 = 3$	$2(p, T)$	4