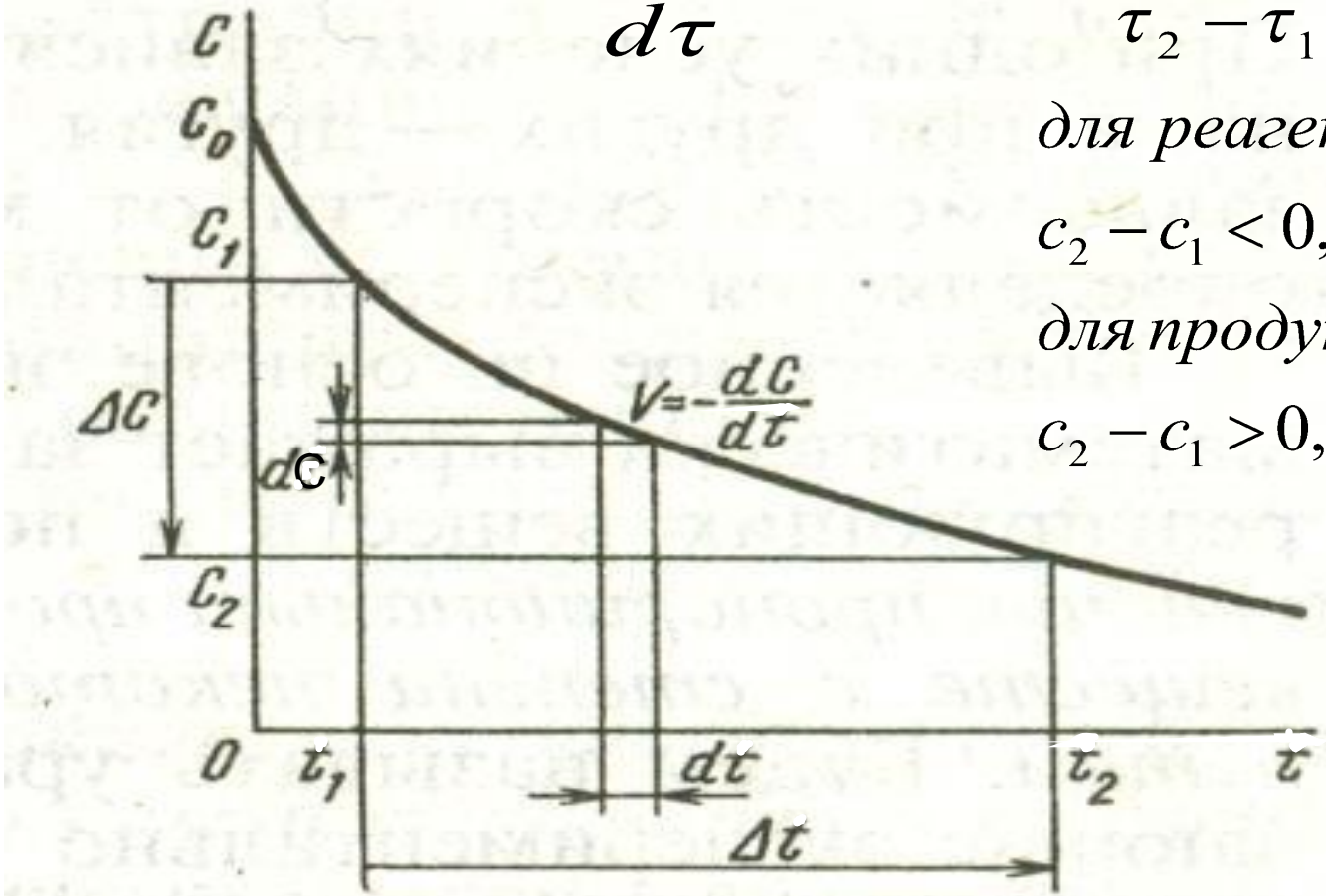
Истинная и средняя скорости реакции

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



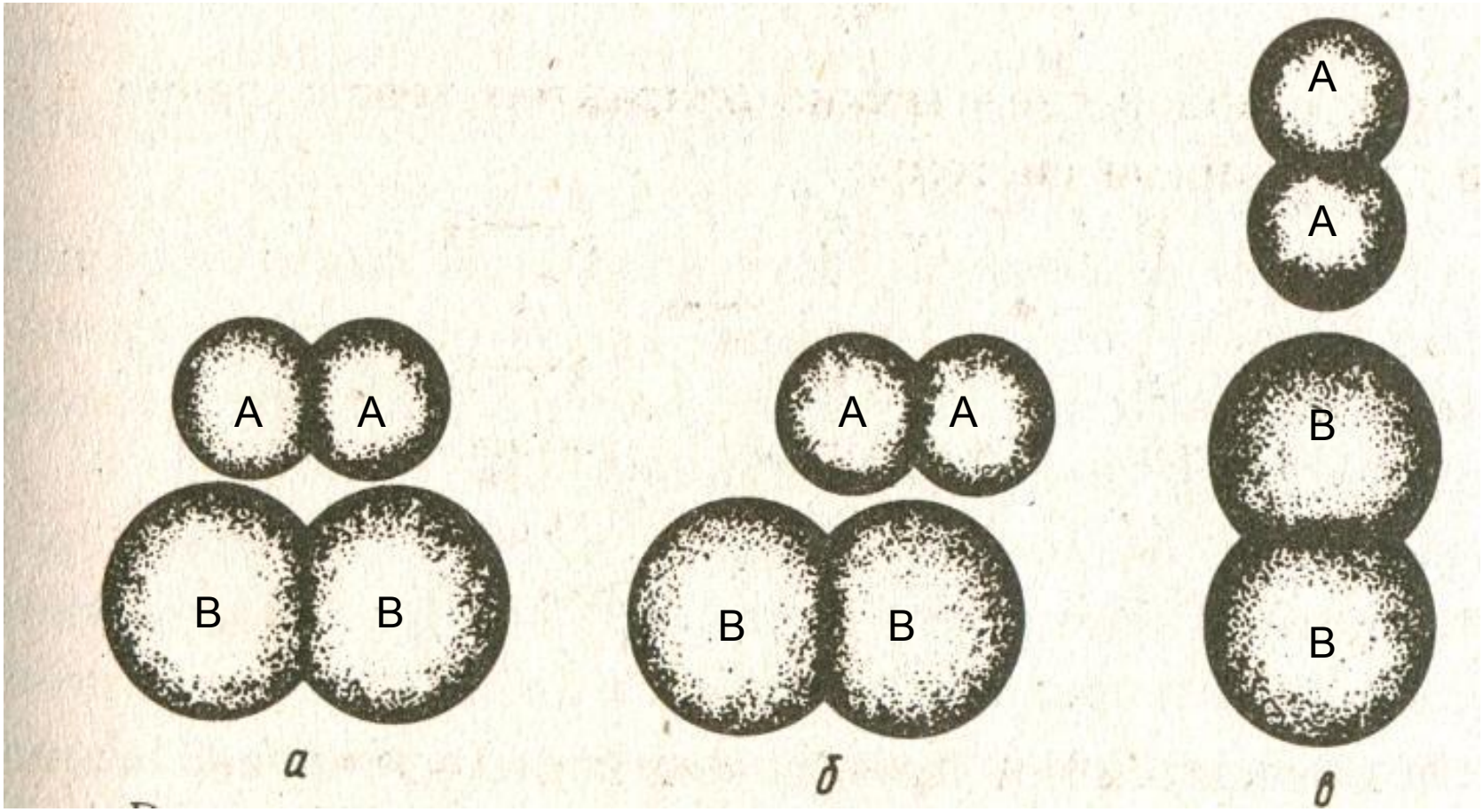
для реагентов

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

для продуктов реакции

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

Варианты столкновений молекул



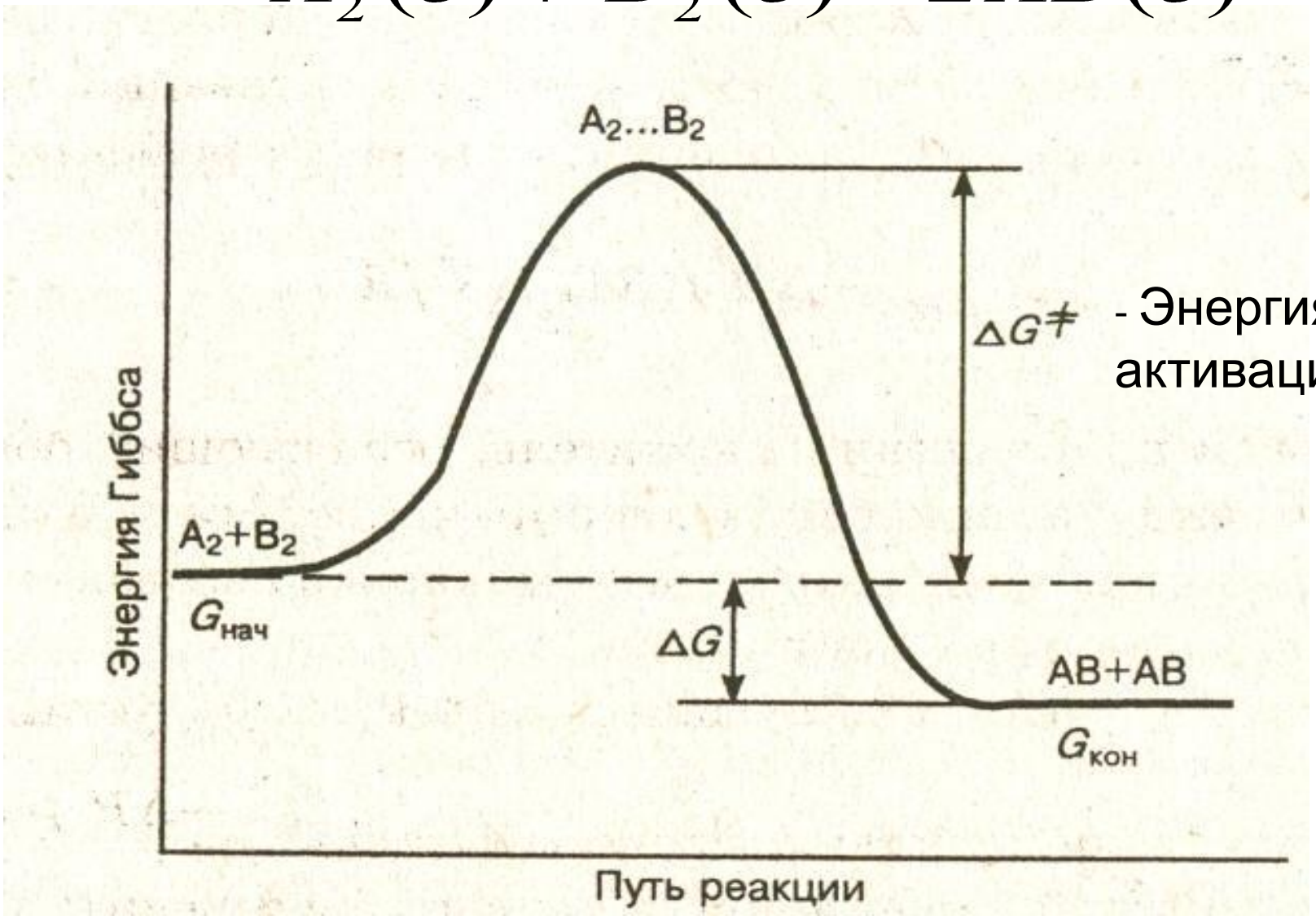
Благоприятная (а) и неблагоприятные (б, в) ориентации молекул при столкновении

Этапы химической реакции

$$A_2(г) + B_2(г) = 2AB(г)$$

Энергетическая схема хода реакции

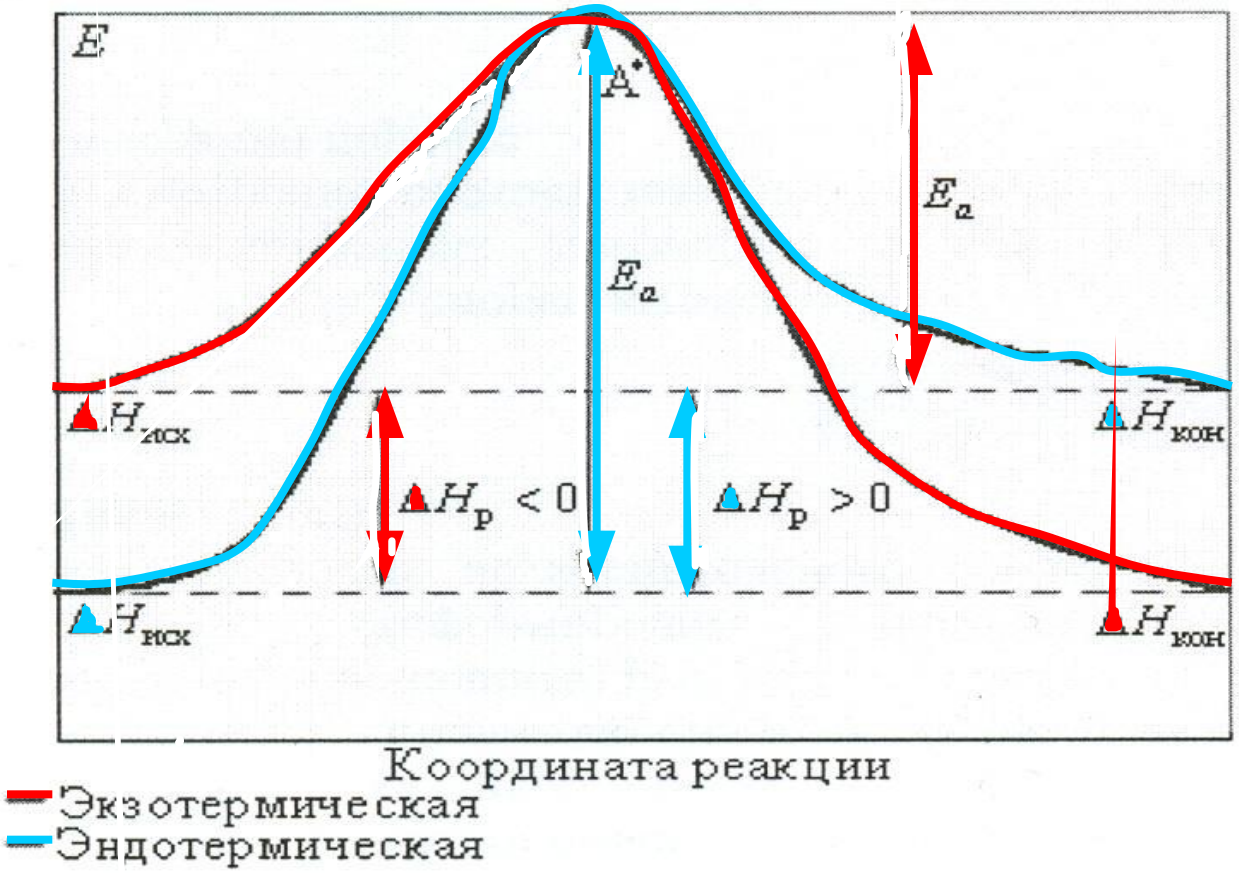
$$A_2(г) + B_2(г) = 2AB(г)$$



- Энергия активации (Еа)

Энергетическая диаграмма экзотермической и эндотермической реакций

Активированный комплекс



у
н
с
к

Зависимость скорости реакции от природы вещества

- $CH_2(ONO_2)$- $CH_2(ONO_2)$ = $2CO_2 + 2H_2O + N_2$

  Динитроэтиленгликоль

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

- $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + CO_2 + 2H_2O$ =

  П о л е в о й ш п а т

$= K_2CO_3 + 4SiO_2 + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$

к а о л и н и т

Ea > 120 кДж/моль, реакция длится столетия.

- $H_2SO_4 + Na_2S_2O_3 = Na_2SO_4 + S + SO_2 + H_2O$

Ea = 40 -/- 120 кДж/моль, р-ция протекает с измеримой скоростью.

Молекулярность реакций

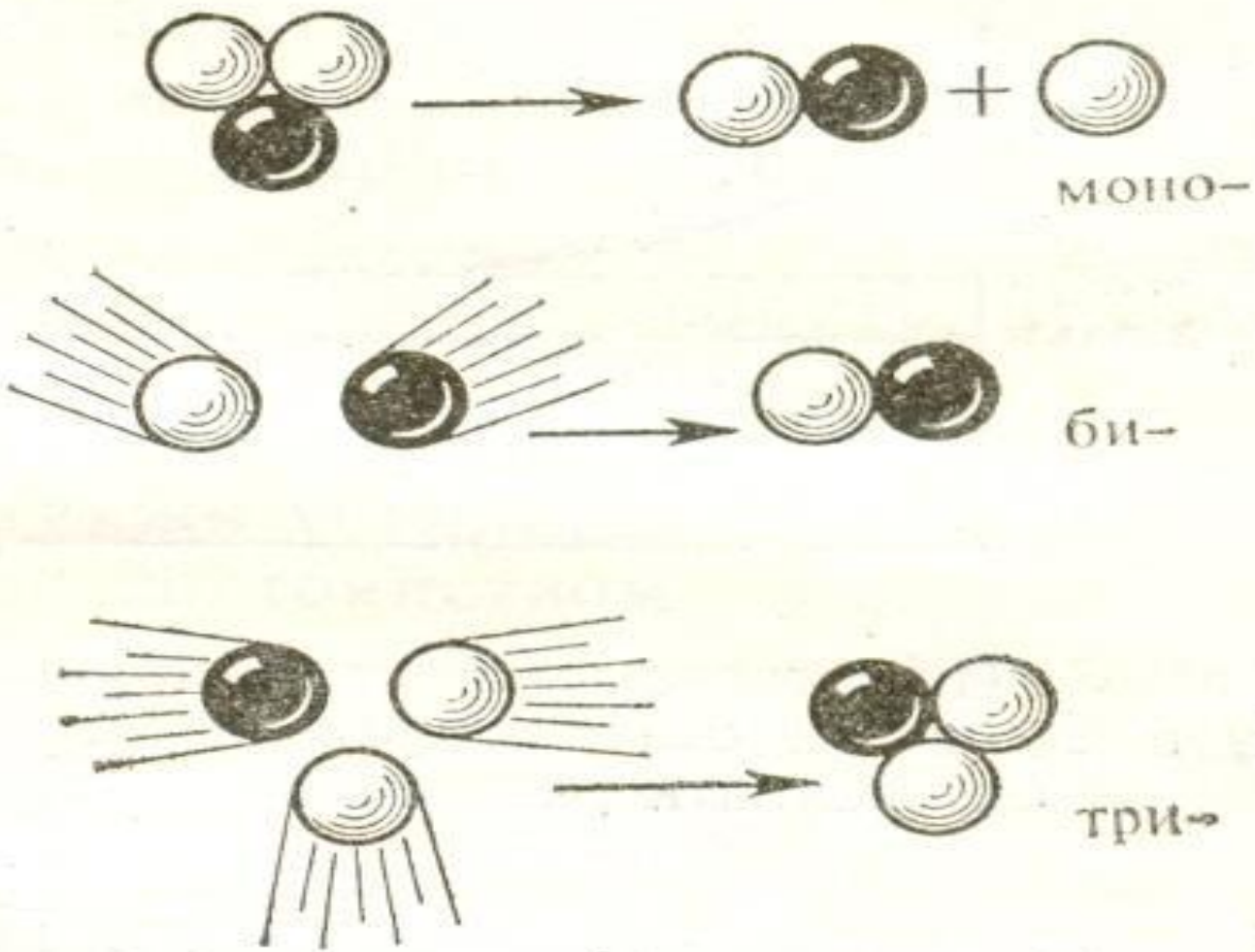
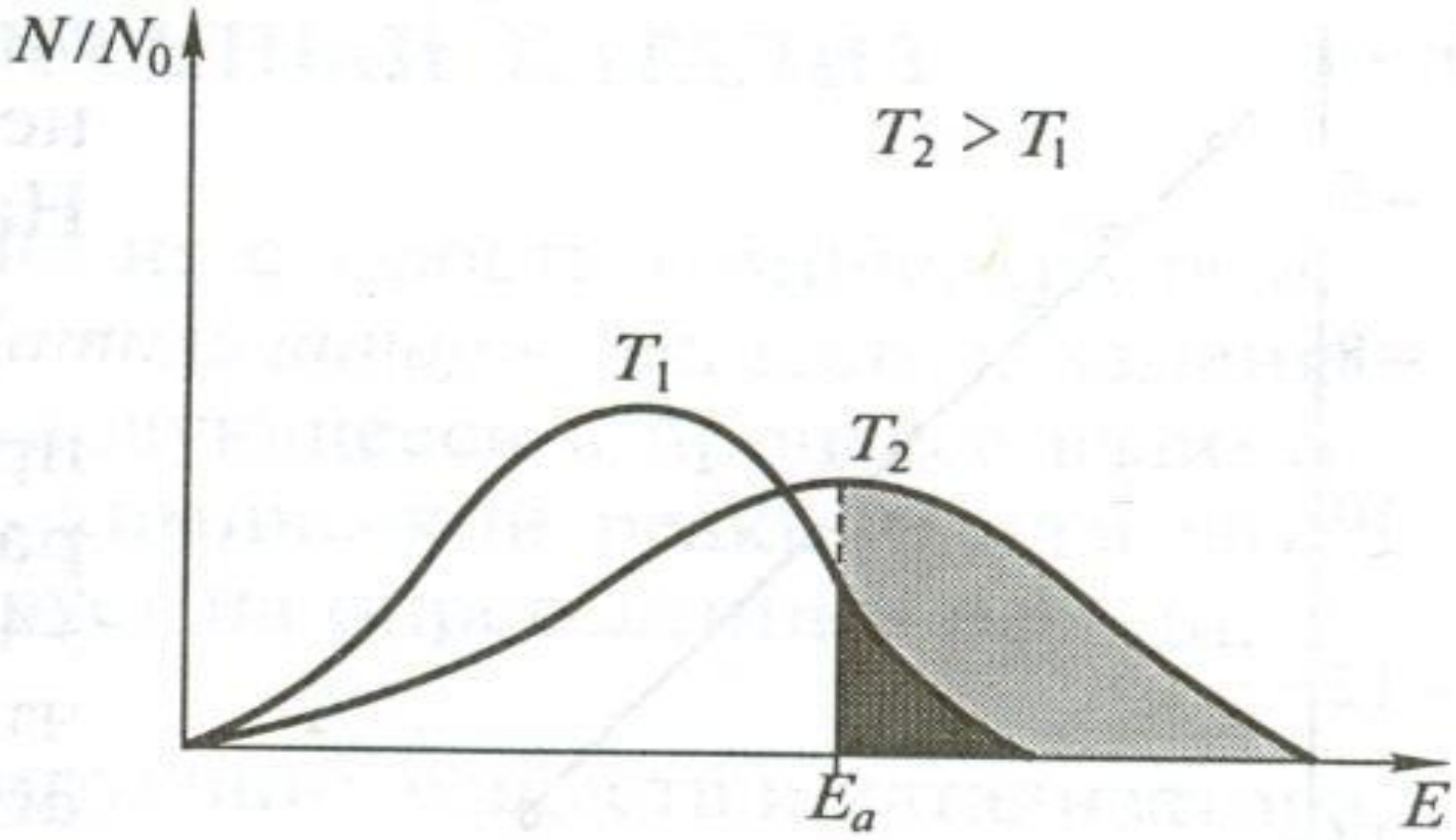


Рис. 5. Моно-, би- и тримолекулярные реакции

Кинетические уравнения реакций различных типов

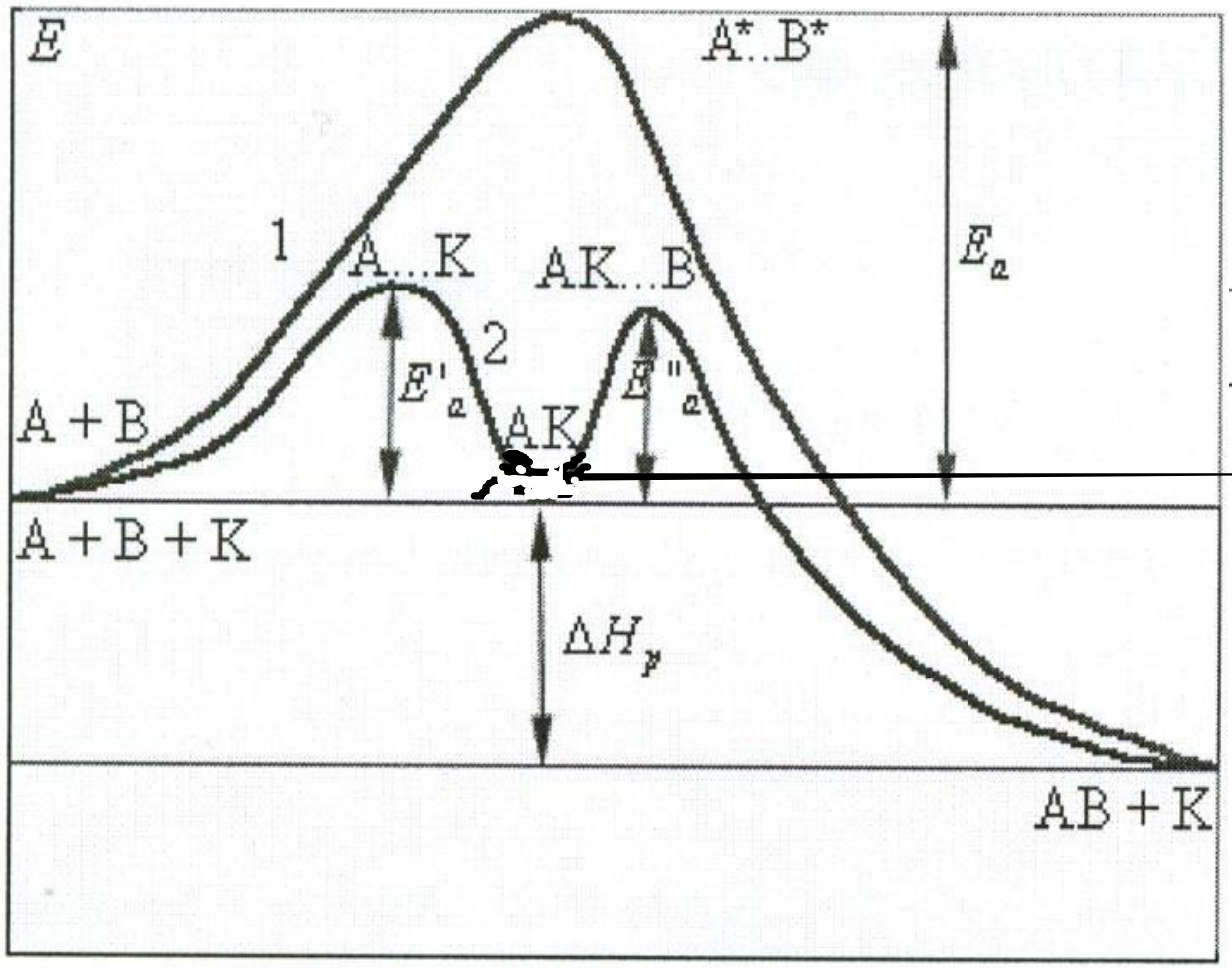
Порядок реакции	Дифференциальное уравнение	Интегральное уравнение	Размерность константы скорости	Время полупревращения $t_{1/2}$
Нулевой	$-\frac{dC}{dt}=k$	$C_0-C=kt$	$\frac{\text{моль}}{\text{л}\cdot\text{с}}$	$\frac{C_0}{2k}$
Первый	$-\frac{dC}{dt}=k_1C$	$\ln\frac{C_0}{C}=k_1t$	с^{-1}	$\frac{\ln 2}{k_1}$
Второй	$-\frac{dC}{dt}=k_2C^2$	$\frac{1}{C}-\frac{1}{C_0}=k_2t$	$\frac{\text{л}}{\text{моль}\cdot\text{с}}$	$\frac{1}{C_0k_2}$
Третий	$-\frac{dC}{dt}=k_3C^3$	$\frac{1}{C^2}-\frac{1}{C_0^2}=2k_3t$	$\frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2\cdot\text{с}}$	$\frac{3}{2k_3C_0^2}$
n	$-\frac{dC}{dt}=k_nC^n$	$\frac{1}{C^{n-1}}-\frac{1}{C_0^{n-1}}=(n-1)k_nt$	$\left(\frac{\text{л}}{\text{моль}}\right)^{n-1}\cdot\frac{1}{\text{с}}$	$\frac{2^{n-1}-1}{k_n(n-1)C_0^{n-1}}$

Распределение частиц по энергиям для температур T_1 и T_2



N/N0 – доля частиц с данной энергией E

Энергетическая диаграмма некаталитической и гомогенной каталитической реакции



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

$A + K \rightarrow A...K \rightarrow AK$

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

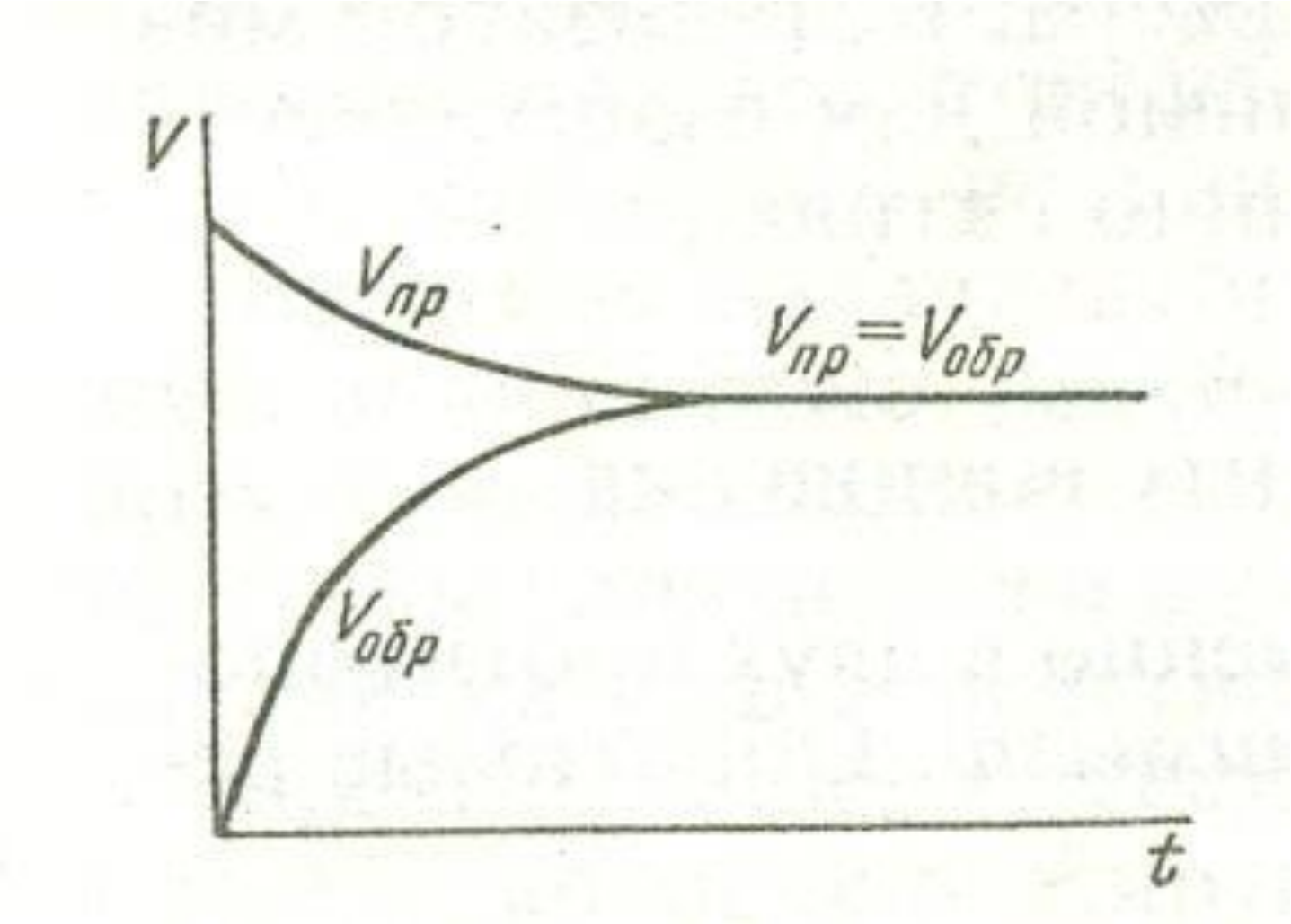
$AK + B \rightarrow AK...B \rightarrow AB + K$

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

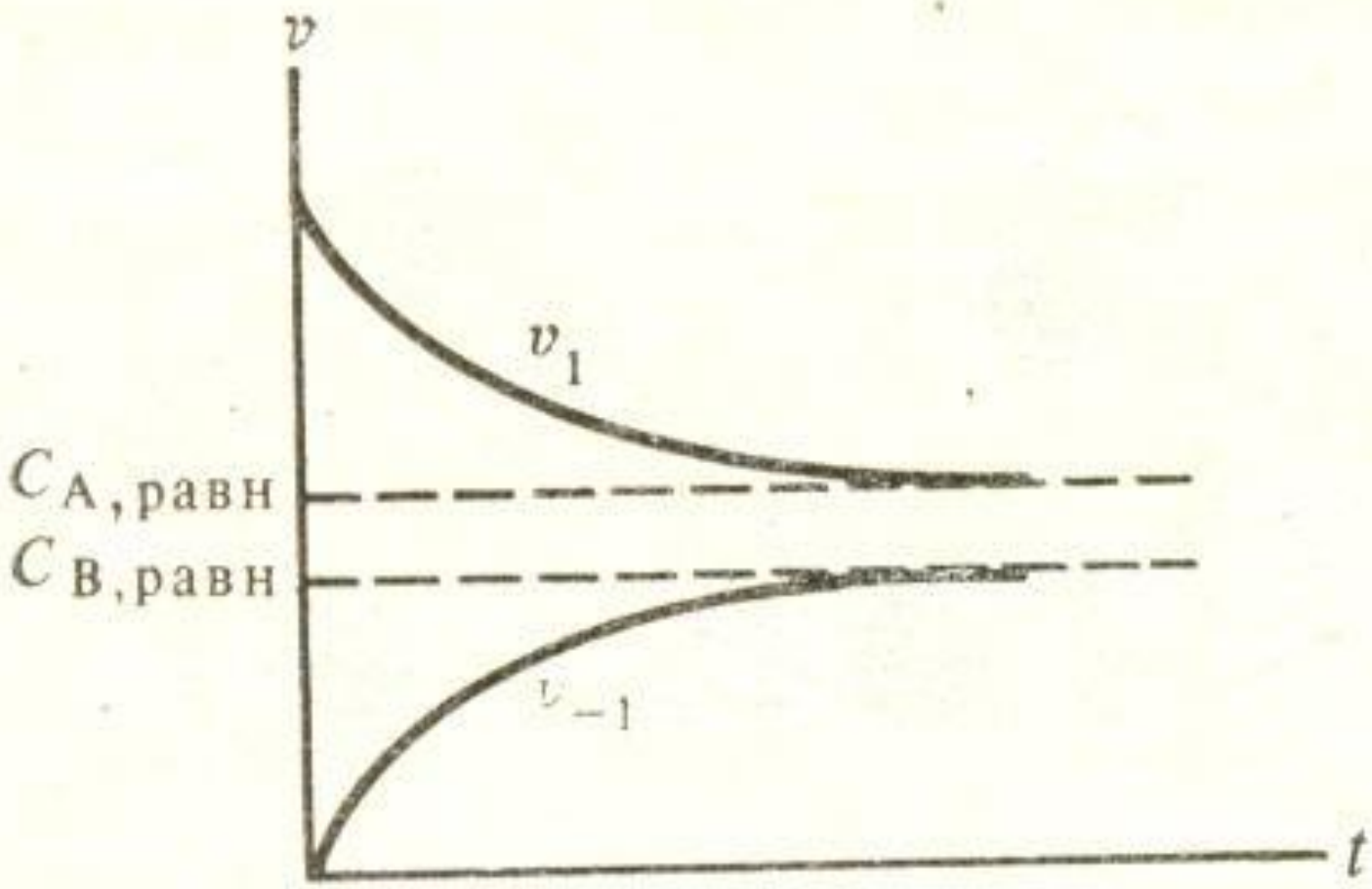
Изменение Еа некоторых реакций в присутствии катализаторов, кДж/моль

Уравнение реакции	Энергия активации гомогенной реакции без катализатора	Катализатор	Энергия активации в присутствии катализатора
$N_2O \rightarrow N_2 + {}^1/_2O_2$	244,0	Au Pt	121,0 136,0
$NH_3 \rightarrow {}^1/_2\ N_2 + {}^3/_2H_2$	296,0	W Os Mo	163,0 197,0 134—175,0
$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$	182,0	Cu Pt; Ni; Pd	29,0—50,2 41,8

Скорость прямой и обратной реакций



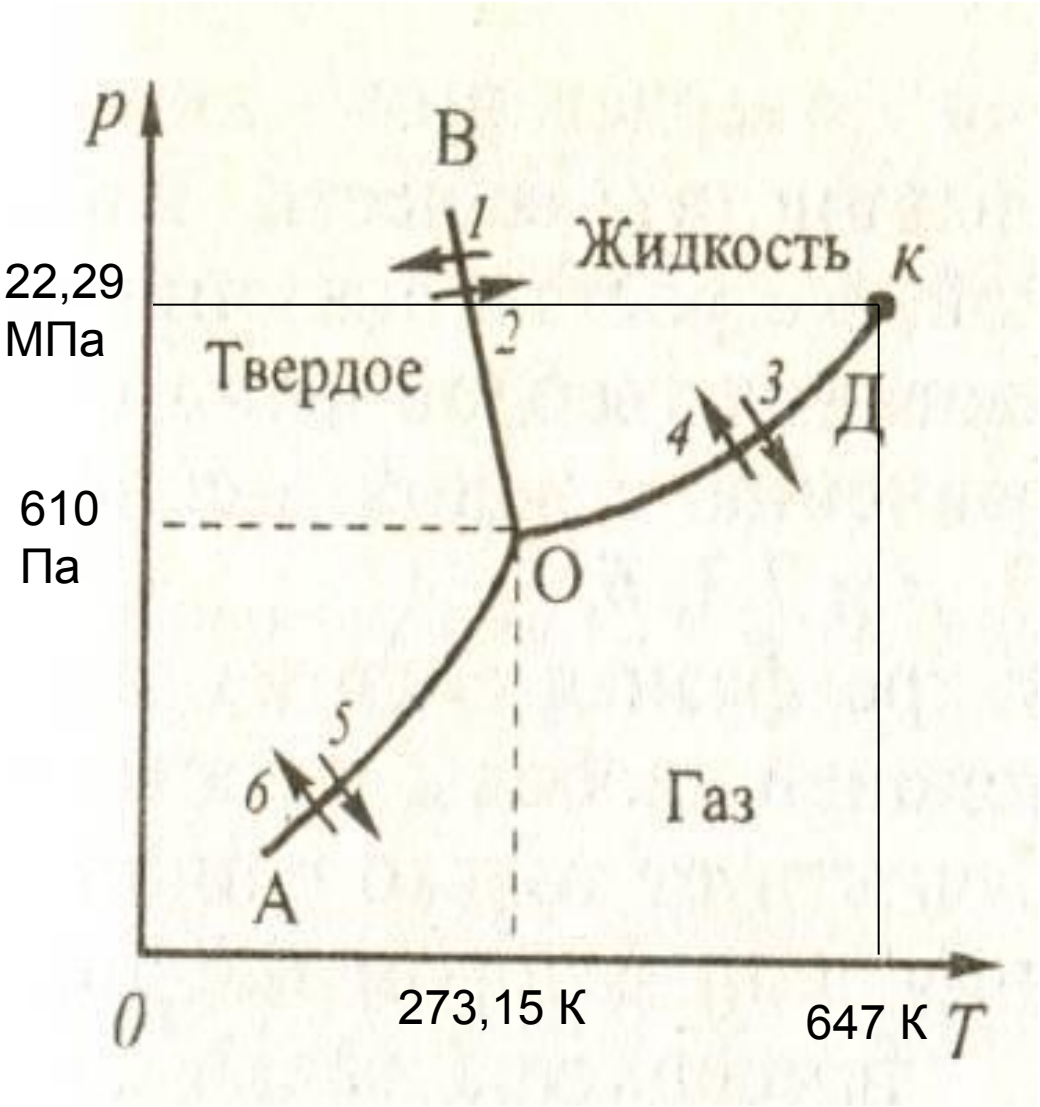
Изменение скоростей прямой и обратной реакции при приближении к равновесию



Энергетические эффекты фазовых и полиморфных превращений

Превращение	Температура,К	ΔH^0_{298}, кДж/моль
H_2O(к) плавление — H_2O(ж)	273	6,0
H_2O(к) сублимация — H_2O(г)	298	50,03
H_2O(ж) парообразование — H_2O(г)	373	40,9
H_2O(ж) парообразование — H_2O(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 Ф	независимых компонентов К	внешних факторов n	степеней свободы С
Гетерогенная реагирующая				
$C_{(т)} + CO_{2\,(г)} \rightleftarrows 2CO_{(г)}$	2(т, г)	3 – 1 = 2	2(p, T)	2
$CaCO_{3\,(т)} \rightleftarrows CaO_{(т)} + CO_{2\,(г)}$	3(2т, г)	3 – 1 = 2	2(p, T)	1
$2Fe_{(т)} + 3CO_{2\,(г)} \rightleftarrows Fe_2O_{3\,(т)} + 3CO_{(г)}$	3(2т, г)	4 – 1 = 3	1(T)	1
$NH_4Cl_{(т)} \rightleftarrows NH_{3\,(г)} + HCl_{(г)}$	2(т, г)	3 – 2 = 1	2(p, T)	1
$(NH_4)_2CO_{3\,(т)} \rightleftarrows 2NH_{3\,(г)} + CO_{2\,(г)} + H_2O_{(г)}$	2(т, г)	4 – 3 = 1	2(p, T)	1
Гомогенная реагирующая				
$2HI_{(г)} \rightleftarrows H_{2\,(г)} + I_{2\,(г)}$	1(г)	3 – 2 = 1	1(T)	1
$H_{2\,(г)} + I_{2\,(г)} \rightleftarrows 2HI_{(г)}$	1(г)	3 – 1 = 2	1(T)	2
$N_{2\,(г)} + 3H_{2\,(г)} \rightleftarrows 2NH_{3\,(г)}$	1(г)	3 – 1 = 2	2(p, T)	3
$2NH_{3\,(г)} \rightleftarrows N_{2\,(г)} + 3H_{2\,(г)}$	1(г)	3 – 2 = 1	2(p, T)	2
$2H_{2\,(г)} + O_{2\,(г)} \rightleftarrows 2H_2O_{(г)}$	1(г)	3 – 1 = 2	2(p, T)	3
Гетерогенная нереагирующая				
$NaCl_{(т)} \rightleftarrows NaCl_{(ж)}$	2(т, ж)	1 – 0 = 1	1(T)	0
$PCl_{3\,(ж)} \rightleftarrows PCl_{3\,(г)}$	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
$(NH_4)_2CO_{3\,(т)}$–$NH_{3\,(т)}$–$CO_{2\,(т)}$–$H_2O_{(т)}$	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