

反应原理综合题点点突破(四) —— 活化能、速率常数

一、知识总结&方法技巧

1. 速率常数含义

速率常数(k)是指在给定温度下, 反应物浓度皆为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的反应速率。在相同的浓度条件下, 可用速率常数大小来比较化学反应的反应速率。

化学反应速率与反应物浓度(或浓度的次方)成正比, 而速率常数是其比例常数, 在恒温条件下, 速率常数不随反应物浓度的变化而改变。因此, 可以应用速率方程求出该温度下任意浓度时的反应速率。

2. 速率方程

一定温度下, 化学反应速率与反应物浓度以其计量数为指数的幂的乘积成正比。

对于反应: $aA(g) + bB(g) \rightleftharpoons gG(g) + hH(g)$

则 $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot c^a(A) \cdot c^b(B)$ (其中 $k_{\text{正}}$ 为正反应的速率常数), $v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} \cdot c^g(G) \cdot c^h(H)$ (其中 $k_{\text{逆}}$ 为逆反应的速率常数)。

如反应 $2\text{NO}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}(g) + \text{O}_2(g)$,

$v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot c^2(\text{NO}_2)$, $v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)$ 。

3. 速率常数与化学平衡常数之间的关系

一定温度下, 可逆反应: $aA(g) + bB(g) \rightleftharpoons gG(g) + hH(g)$, 达到平衡状态时, $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot c^a(A) \cdot c^b(B)$,

$v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} \cdot c^g(G) \cdot c^h(H)$,

因平衡时 $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$,

则 $k_{\text{正}} \cdot c^a(A) \cdot c^b(B) = k_{\text{逆}} \cdot c^g(G) \cdot c^h(H)$,

$$\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = \frac{c^g(G) \cdot c^h(H)}{c^a(A) \cdot c^b(B)} = K$$

4. 活化能 (E_a)

活化能是指为了能发生化学反应, 普通分子(具有平均能量的分子)变成活化分子所需要吸收的最小能量, 即活化分子比普通分子所多出的那部分能量。相同条件下, 不同化学反应的速率不同, 主要是内因——活化能大小不同所致, 活化能小的化学反应速率快, 活化能大的反应速率慢。

注意: 反应热为正、逆反应活化能的差值。

二、巩固提升

1. T_1 温度时在容积为 2 L 的恒容密闭容器中发生反应: $2\text{NO}(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(g) \quad \Delta H < 0$ 。实验测得: $v_{\text{正}} = v(\text{NO})_{\text{消耗}} = 2v(\text{O}_2)_{\text{消耗}} = k_{\text{正}} \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)$, $v_{\text{逆}} = v(\text{NO}_2)_{\text{消耗}} = k_{\text{逆}} \cdot c^2(\text{NO}_2)$, $k_{\text{正}}$ 、

$k_{\text{逆}}$ 为速率常数, 只受温度影响。不同时刻测得容器中 $n(\text{NO})$ 、 $n(\text{O}_2)$ 如表:

时间/s	0	1	2	3	4	5
$n(\text{NO})/\text{mol}$	1	0.6	0.4	0.2	0.2	0.2
$n(\text{O}_2)/\text{mol}$	0.6	0.4	0.3	0.2	0.2	0.2

(1) T_1 温度时, $\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = \text{_____}$ 。

(2) 若将容器的温度改变为 T_2 时, 其 $k_{\text{正}} = k_{\text{逆}}$, 则 $T_2 \text{_____} T_1$ (填“>”“<”或“=”)。

2. N_2O 是一种强温室气体, 且易形成颗粒性污染物, 研究 N_2O 的分解对环境保护有重要意义。碘蒸气的存在能大幅度提高 N_2O 的分解速率, 反应历程为:

第一步 $\text{I}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{I}(g)$ (快反应)

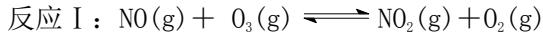
第二步 $\text{I}(g) + \text{N}_2\text{O}(g) \rightarrow \text{N}_2(g) + \text{IO}(g)$ (慢反应)

第三步 $\text{IO}(g) + \text{N}_2\text{O}(g) \rightarrow \text{N}_2(g) + \text{O}_2(g) + \text{I}(g)$ (快反应)

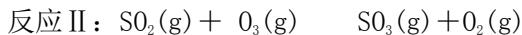
实验表明, 含碘时 N_2O 的分解速率方程 $v = k \cdot c(\text{N}_2\text{O}) \cdot c^{0.5}(\text{I}_2)$ (k 为速率常数)。下列表述正确的是 _____ (填字母)。

- A. I_2 浓度与 N_2O 分解速率无关
- B. 第二步对总反应速率起决定作用
- C. 第二步活化能比第三步小
- D. IO 为反应的中间产物

3. 某科研小组研究臭氧氧化—碱吸收法同时脱除 SO_2 和 NO 工艺, 氧化过程反应原理及反应热、活化能数据如下:



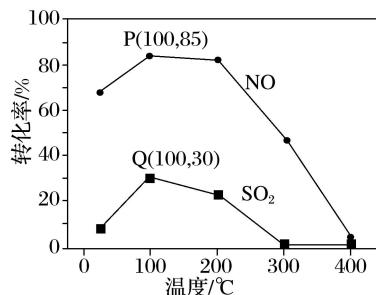
$$\Delta H_1 = -200.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad E_{a1} = +3.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_2 = -241.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad E_{a2} = +58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

已知该体系中臭氧发生分解反应: $2\text{O}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{O}_2(\text{g})$ 。请回答:

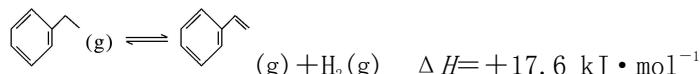
其他条件不变, 每次向容积为 2 L 的反应器中充入含 1.0 mol NO 、1.0 mol SO_2 的模拟烟气和 2.0 mol O_3 , 改变温度, 反应相同时间 t 后体系中 NO 和 SO_2 的转化率如图所示:



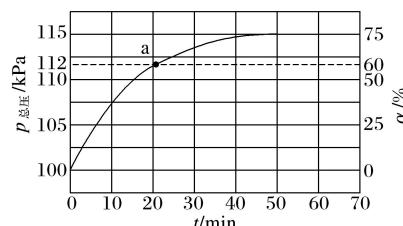
(1) 由图可知相同温度下 NO 的转化率远高于 SO_2 , 结合题中数据分析其可能原因_____。

(2) 下列说法正确的是_____ (填字母)。

- A. P 点一定为平衡状态点
 B. 温度高于 200 °C 后, NO 和 SO_2 的转化率随温度升高显著下降, 最后几乎为零
 C. 其他条件不变, 若缩小反应器的容积可提高 NO 和 SO_2 的转化率
 4. 苯乙烯是一种重要的化工原料, 可采用乙苯催化脱氢法制备, 反应如下:



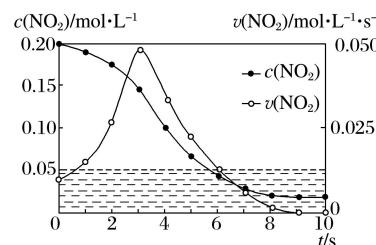
实际生产中往刚性容器中同时通入乙苯和水蒸气, 测得容器总压和乙苯转化率随时间变化结果如图所示。



(1) 平衡时, $p(\text{H}_2\text{O}) = \text{_____ kPa}$, 平衡常数 $K_p = \text{_____}$ (K_p 为以分压表示的平衡常数)。

(2) 反应速率 $v = v_{\text{正}} - v_{\text{逆}} = k_{\text{正}} \cdot p(\text{乙苯}) - k_{\text{逆}} \cdot p(\text{苯乙烯}) \cdot p(\text{氢气})$, $k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$ 分别为正、逆反应速率常数。计算 a 处的 $\frac{v_{\text{正}}}{v_{\text{逆}}} = \text{_____}$ 。

5. 容积均为 1 L 的甲、乙两个容器, 其中甲为绝热容器, 乙为恒温容器。相同温度下, 分别充入 0.2 mol 的 NO_2 , 发生反应: $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \quad \Delta H < 0$, 甲中 NO_2 的相关量随时间变化如下图所示。

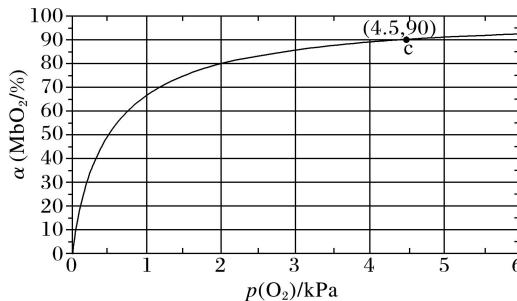


(1) 0~3 s 内, 甲容器中 NO_2 的反应速率增大的原因是_____。

(2) 甲达平衡时, 温度若为 T °C, 此温度下的平衡常数 $K = \text{_____}$ 。

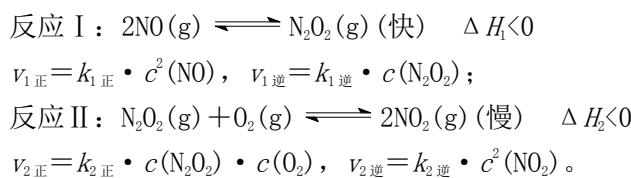
(3) 平衡时, $K_{\text{甲}} \text{_____} (填 “>” “<” 或 “=”, 下同) K_{\text{乙}}, p_{\text{甲}} \text{_____} p_{\text{乙}}。$

6. 已知在一定温度下的可逆反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 中, $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot c(\text{N}_2\text{O}_4)$, $v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} \cdot c^2(\text{NO}_2)$ ($k_{\text{正}}, k_{\text{逆}}$ 只是温度的函数)。若该温度下的平衡常数 $K=10$, 则 $k_{\text{正}}= \text{_____} k_{\text{逆}}$ 。升高温度, $k_{\text{正}}$ 增大的倍数 _____ (填“大于”“小于”或“等于”) $k_{\text{逆}}$ 增大的倍数。
7. 肌肉中的肌红蛋白(Mb)与 O_2 结合生成 MbO_2 , 其反应原理可表示为: $\text{Mb}(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{MbO}_2(\text{aq})$, 该反应的平衡常数可表示为: $K = \frac{c \text{ MbO}_2}{c \text{ Mb} \cdot p \text{ O}_2}$ 。在 37°C 条件下达到平衡时, 测得肌红蛋白的结合度(α)与 $p(\text{O}_2)$ 的关系如图所示 [$\alpha = \frac{\text{生成的 } c \text{ MbO}_2}{\text{初始的 } c \text{ Mb}} \times 100\%$]。研究表明正反应速率 $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot c(\text{Mb}) \cdot p(\text{O}_2)$, 逆反应速率 $v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} \cdot c(\text{MbO}_2)$ (其中 $k_{\text{正}}$ 和 $k_{\text{逆}}$ 分别表示正反应和逆反应的速率常数)。



- (1) 试写出平衡常数 K 与速率常数 $k_{\text{正}}, k_{\text{逆}}$ 之间的关系式为 $K= \text{_____}$ (用含有 $k_{\text{正}}, k_{\text{逆}}$ 的式子表示)。
- (2) 试求出图中 c 点时, 上述反应的平衡常数 $K= \text{_____}$ 。
- 已知 $k_{\text{逆}}=60 \text{ s}^{-1}$, 则速率常数 $k_{\text{正}}= \text{_____} \text{ s}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$ 。
8. 研究表明, 反应 $2\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H=-664.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 中, 正反应速率为 $v_{\text{正}}=k_{\text{正}} \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c^2(\text{H}_2)$, 其中 $k_{\text{正}}$ 为速率常数, 此处只与温度有关。当 $t=t_1$ 时, $v_{\text{正}}=v_1$, 若此刻保持温度不变, 将 $c(\text{NO})$ 增大到原来的 2 倍, $c(\text{H}_2)$ 减少为原来的 $\frac{1}{2}$, $v_{\text{正}}=v_2$ 。则有 $v_1 \text{_____} v_2$ (填“>”“<”或“=”))。

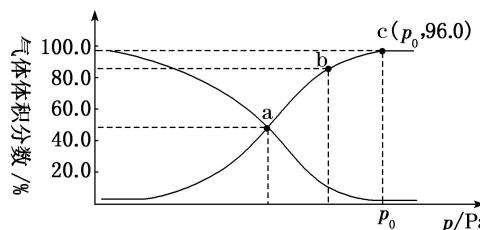
9. $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 的反应历程如下:



- (1) 一定条件下, 反应 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 达到平衡状态, 平衡常数 $K= \text{_____}$ (用含 $k_{1\text{正}}, k_{1\text{逆}}, k_{2\text{正}}, k_{2\text{逆}}$ 的代数式表示)。反应 I 的活化能 $E_1 \text{_____} E_{\text{II}}$ (填“>”“<”或“=”)) 反应 II 的活化能 E_{II} 。
- (2) 已知反应速率常数 k 随温度升高而增大, 则升高温度后 $k_{2\text{正}}$ 增大的倍数 _____ $k_{2\text{逆}}$ 增大的倍数 (填“大于”“小于”或“等于”)。

10. 许多含氮物质是农作物生长的营养物质。

- (1) 一定温度下, 向某密闭容器中充入 1 mol NO_2 , 发生反应: $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 。测得反应体系中气体体积分数与压强之间的关系如图所示:



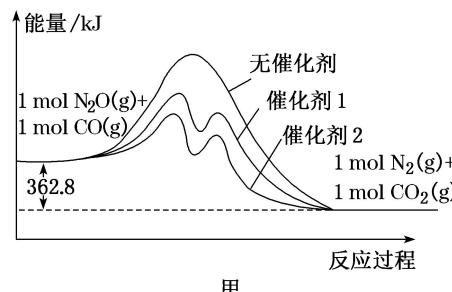
- ① a、b、c 三点逆反应速率由大到小的顺序为 _____ 。平衡时若保持压强、温度不变, 再向体系中加入一定量的 Ne , 则平衡 _____ 移动 (填“正向”“逆向”或“不”)。
- ② a 点时 NO_2 的转化率为 _____ , 用平衡分压代替平衡浓度可求出平衡常数 K_p , 则该温度下 $K_p= \text{_____} \text{ Pa}^{-1}$

(用含 P_0 的代数式表示)。

(2) 已知在一定温度下的可逆反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g}) \quad \Delta H > 0$ 中, $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} c(\text{N}_2\text{O}_4)$, $v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} c^2(\text{NO}_2)$ ($k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$ 只是温度的函数)。若该温度下的平衡常数 $K=10$, 则 $k_{\text{正}} = \underline{\hspace{2cm}} k_{\text{逆}}$ 。升高温度, $k_{\text{正}}$ 增大的倍数 $\underline{\hspace{2cm}}$ (填“大于”“小于”或“等于”) $k_{\text{逆}}$ 增大的倍数。

11. (2019·潍坊期末)汽车尾气(用 N_2O 表示)是空气污染源之一。回答下列问题:

(1) 用 CO 还原 N_2O 的能量变化如图甲所示, 该反应的热化学方程式为 $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -362.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

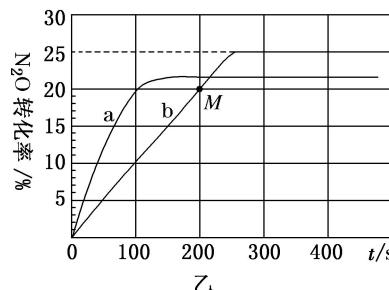


在相同温度和压强下, $1 \text{ mol N}_2\text{O}$ 和 1 mol CO 经过相同反应时间测得如下实验数据:

实验	温度/℃	催化剂	N_2O 转化率/%
实验 1	400	催化剂 1	9.5
	400	催化剂 2	10.6
实验 2	500	催化剂 1	12.3
	500	催化剂 2	13.5

试分析在相同温度时, 催化剂 2 催化下 N_2O 的转化率更高的原因是_____。

(2) 在容积均为 1 L 的密闭容器 A(起始 $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 恒温)、B(起始 $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 绝热)两个容器中分别加入 $0.1 \text{ mol N}_2\text{O}$ 、 0.4 mol CO 和相同催化剂。实验测得 A、B 容器中 N_2O 的转化率随时间的变化关系如图乙所示。



①B 容器中 N_2O 的转化率随时间的变化关系是图乙中的_____曲线。

②要缩短 b 曲线对应容器达到平衡的时间, 但不改变 N_2O 的平衡转化率, 在催化剂一定的情况下可采取的措施是_____ (答出 1 点即可)。

③ $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 该反应的化学平衡常数 $K = \underline{\hspace{2cm}}$ (用分数表示)。

④实验测定该反应的反应速率 $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot c(\text{N}_2\text{O}) \cdot c(\text{CO})$, $v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} \cdot c(\text{N}_2) \cdot c(\text{CO}_2)$, $k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$ 分别是正、逆反应速率常数, c 为物质的量浓度。计算 M 处的 $\frac{v_{\text{正}}}{v_{\text{逆}}} = \underline{\hspace{2cm}}$ (保留两位小数)。

习题答案

1. (1) 160 (2) >

2. BD

3. (1) 反应 I 的活化能小于反应 II 的活化能, 相同条件下更易发生反应 (2) BC

4. (1) 80 45 (2) 2.5

5. (1) 0~3 s 内温度升高对速率的影响大于浓度降低的影响 (2) 225 (3) < >

6. 10 大于

7. (1) $\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}}$ (2) 2 120

8. =

9. (1) $\frac{k_{1\text{正}} \cdot k_{2\text{正}}}{k_{1\text{逆}} \cdot k_{2\text{逆}}} <$ (2) 小于

10. (1) ① c > b > a 逆向 ② $66.7\% \frac{600}{P_0}$

(2) 10 大于

11.: (1) 数据表明反应未达到平衡, 在催化剂 2 催化下, 反应的活化能更低, 反应速率快, 经过相同反应时间, N_2O 的转化率更高

(2) ① a ② 缩小容器容积 ③ $\frac{1}{45}$ ④ 1.69