

## 反应原理综合题点点突破(四)——活化能、速率常数

## 一、知识总结 &amp; 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  $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} c^a(A) \cdot c^b(B)$  (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:  $2\text{NO}(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(g)$   $\Delta H < 0$ 。实验测得:  $v_{\text{正}} = v(\text{NO})_{\text{消耗}} = 2v(\text{O}_2)_{\text{消耗}} = k_{\text{正}} c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)$ ,  $v_{\text{逆}} = v(\text{NO}_2)_{\text{消耗}} = k_{\text{逆}} c^2(\text{NO}_2)$ ,  $k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$  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,  $\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} =$  \_\_\_\_\_。

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

2.  $\text{N}_2\text{O}$  是一种强温室气体, 且易形成颗粒性污染物, 研究  $\text{N}_2\text{O}$  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  $\text{N}_2\text{O}$  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)

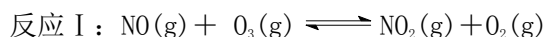
第二步  $\text{I}(g) + \text{N}_2\text{O}(g) \rightarrow \text{N}_2(g) + \text{IO}(g)$  (慢反应)

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)

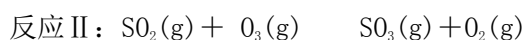
实验表明, 含碘时  $\text{N}_2\text{O}$  的分解速率方程  $v = k \cdot c(\text{N}_2\text{O}) \cdot c^{0.5}(\text{I}_2)$  ( $k$  为速率常数)。下列表述正确的是 \_\_\_\_\_ (填字母)。

- A.  $\text{I}_2$  浓度与  $\text{N}_2\text{O}$  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.  $\text{IO}$  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  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}$  工艺, 氧化过程反应原理及反应热、活化能数据如下:



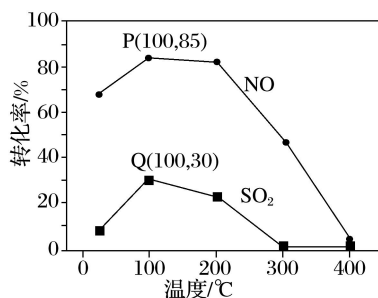
$$\Delta H_1 = -200.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad E_{a1} = +3.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



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

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  $\text{NO}$ 、1.0 mol  $\text{SO}_2$  的模拟烟气和 2.0 mol  $\text{O}_3$ , 改变温度, 反应相同时间  $t$  后体系中  $\text{NO}$  和  $\text{SO}_2$  的转化率如图所示:



(1) 由图可知相同温度下  $\text{NO}$  的转化率远高于  $\text{SO}_2$ , 结合题中数据分析其可能原因\_\_\_\_\_。

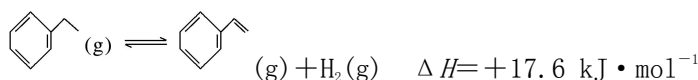
(2) 下列说法正确的是\_\_\_\_\_ (填字母)。

A. P 点一定为平衡状态点

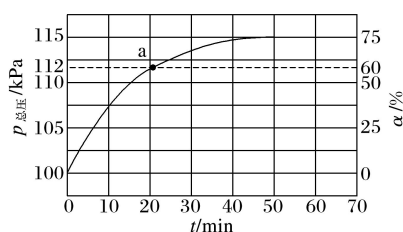
B. 温度高于 200 °C 后,  $\text{NO}$  和  $\text{SO}_2$  的转化率随温度升高显著下降, 最后几乎为零

C. 其他条件不变, 若缩小反应器的容积可提高  $\text{NO}$  和  $\text{SO}_2$  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:



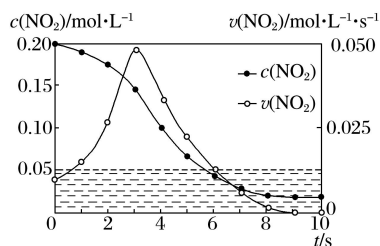
实际生产中往刚性容器中同时通入乙苯和水蒸气, 测得容器总压和乙苯转化率随时间变化结果如图所示。



(1) 平衡时,  $p(\text{H}_2\text{O}) =$  \_\_\_\_\_ kPa, 平衡常数  $K_p =$  \_\_\_\_\_ ( $K_p$  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  $\frac{v_{\text{正}}}{v_{\text{逆}}} =$  \_\_\_\_\_。

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  $\text{NO}_2$ , 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  $\text{NO}_2$  的相关量随时间变化如下图所示。



(1) 0~3 s 内, 甲容器中  $\text{NO}_2$  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  $K =$  \_\_\_\_\_。

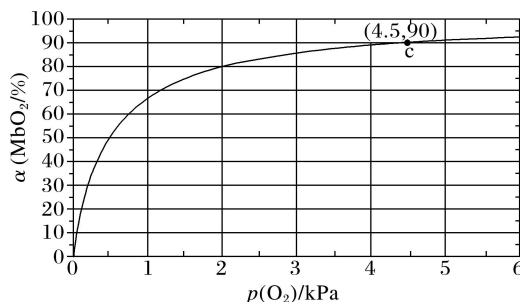
(3) 平衡时,  $K_{\text{甲}}$  \_\_\_\_\_ (填 “>” “<” 或 “=”, 下同)  $K_{\text{乙}}$ ,  $p_{\text{甲}}$  \_\_\_\_\_  $p_{\text{乙}}$ 。

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  $k_{\text{正}} = \underline{\hspace{2cm}} k_{\text{逆}}$ 。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  $\text{O}_2$  结合生成  $\text{MbO}_2$ , 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  $37^\circ\text{C}$  条件下达到平衡时, 测得肌红蛋白的结合度( $\alpha$ )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  $K = \underline{\hspace{2cm}}$  (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  $K = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

已知  $k_{\text{逆}} = 60 \text{ s}^{-1}$ , 则速率常数  $k_{\text{正}} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ s}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$ 。

8. 研究表明, 反应  $2\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$   $\Delta H = -664.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  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  $v_1 \underline{\hspace{2cm}}$  (填“>”“<”或“=”)  $v_2$ 。

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:

反应 I:  $2\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2(\text{g})$  (快)  $\Delta H_1 < 0$

$v_{1\text{正}} = k_{1\text{正}} \cdot c^2(\text{NO})$ ,  $v_{1\text{逆}} = k_{1\text{逆}} \cdot c(\text{N}_2\text{O}_2)$ ;

反应 II:  $\text{N}_2\text{O}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$  (慢)  $\Delta H_2 < 0$

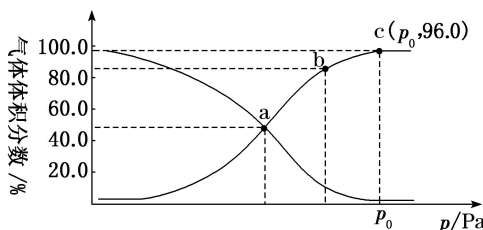
$v_{2\text{正}} = k_{2\text{正}} \cdot c(\text{N}_2\text{O}_2) \cdot c(\text{O}_2)$ ,  $v_{2\text{逆}} = k_{2\text{逆}} \cdot c^2(\text{NO}_2)$ 。

(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  $K = \underline{\hspace{2cm}}$  (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  $E_1$         (填“>”“<”或“=”) 反应 II 的活化能  $E_{\text{II}}$ 。

(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  $1 \text{ mol NO}_2$ , 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”)。

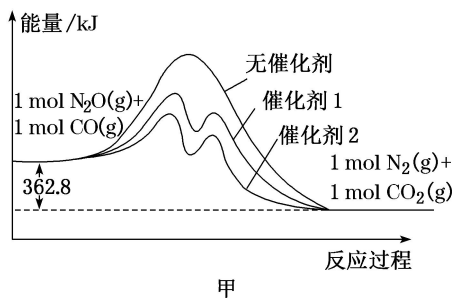
② a 点时  $\text{NO}_2$  的转化率为       , 用平衡分压代替平衡浓度可求出平衡常数  $K_p$ , 则该温度下  $K_p = \underline{\hspace{2cm}} \text{ Pa}^{-1}$

(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          (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  $\text{N}_2\text{O}$  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  $N_2O(g) + CO(g) \rightleftharpoons N_2(g) + CO_2(g) \quad \Delta H = -362.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

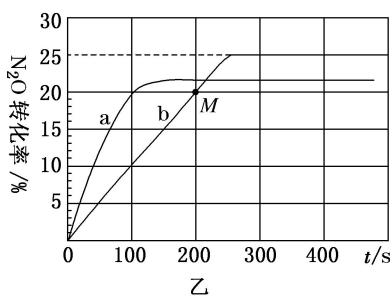


在相同温度和压强下, 1 mol  $\text{N}_2\text{O}$  和 1 mol  $\text{CO}$  经过相同反应时间测得如下实验数据:

| 实验   | 温度/℃ | 催化剂   | N <sub>2</sub> O 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  $\text{N}_2\text{O}$  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 ℃, 恒温)、B(起始 500 ℃, 绝热)两个容器中分别加入 0.1 mol  $\text{N}_2\text{O}$ 、0.4 mol  $\text{CO}$  和相同催化剂。实验测得 A、B 容器中  $\text{N}_2\text{O}$  的转化率随时间的变化关系如图乙所示。



①B 容器中  $\text{N}_2\text{O}$  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)。

③500 ℃该反应的化学平衡常数  $K=$  (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,  $\text{N}_2\text{O}$  的转化率更高  
(2) ① a ② 缩小容器容积 ③  $\frac{1}{45}$  ④ 1.69