

阿伦尼乌斯公式及应用小专题

必备·考点

一、阿伦尼乌斯(Arrhenius) 公式

1819 年阿伦尼乌斯总结出了速率常数与热力学温度关系的经验公式:

$k=Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$ 由于温度 T 在指数项, 所以它的微小变化就会引起速度常数的较大变化。

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

A —称频率因子或指前因子;

T —热力学温度

R —气体常数

E_a —称为活化能, 受温度影响, 但影响不大, 通常忽略温度的影响。

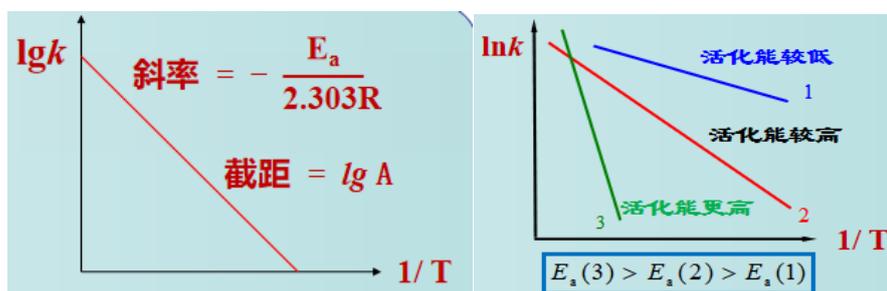
注意: E_a 的单位与 R 的单位要一致; 在阿伦尼乌斯公式中, k 是无量纲的。

Arrhenius 方程的对数形式是直线方程, 将自然对数形式改写成常用对数形式:

$$\lg k = -\frac{E_a}{2.303RT} + \lg A$$

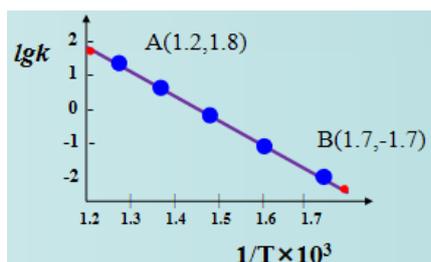
由于 E_a 受温度的影响不大, 所以 $\lg k$ 对 $1/T$ 作图是一条直线, 由斜率就可求出活化能:

$$E_a = -2.303R \times \text{斜率}$$



二、活化能的求算

例: 实验测得温度对反应: $\text{NO}_2 + \text{CO} = \text{NO} + \text{CO}_2$ 的影响如下图, 求反应的活化能。



$$\text{斜率} = \frac{-3.5}{0.5 \times 10^{-3}} = -7.0 \times 10^3 \quad E_a = -2.303R \times \text{斜率} = 134 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{总结: } \textcircled{1} \lg k_1 = -\frac{E_a}{2.303RT_1} + \lg A \quad \textcircled{2} \lg k_2 = -\frac{E_a}{2.303RT_2} + \lg A$$

$$\textcircled{1}-\textcircled{2}: \lg \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{2.303R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] = \frac{E_a}{2.303R} \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}$$

$$E_a = \frac{2.303RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \cdot \lg \frac{k_1}{k_2}$$

例: 反应 $2 \text{NOCl}(\text{g}) = 2 \text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}(\text{g})$ 在 300 K 时

$$k_1 = 2.8 \times 10^{-5} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}; \quad 400 \text{ K 时 } k_2 = 7.0 \times 10^{-1} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1},$$

求反应的 E_a 。

$$E_a = \frac{2.303RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \cdot \lg \frac{k_1}{k_2} = \frac{2.303 \times 8.31 \times 300 \times 400}{300 - 400} \cdot \lg \frac{2.8 \times 10^{-5}}{7.0 \times 10^{-1}}$$

$$= 1.01 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.01 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

三、 E_a 对 k 随 T 变化时的影响

例: 反应一的 $E_{a1} = 100.0 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 二的 $E_{a2} = 150.0 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 若二反应的 A 相等, 求: (1)

二反应在 300K 时的 k 之比; (2) 二反应分别从 300K 升温到 350K 时速率常数 k 的变化。

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1 \cdot e^{-\frac{E_{a1}}{RT}}}{A_2 \cdot e^{-\frac{E_{a2}}{RT}}} = e^{\frac{(150-100) \cdot 10^3}{300R}} \approx e^{20} \approx 4.85 \times 10^8$$

$$\frac{k_{1,350}}{k_{1,300}} = \frac{e^{-\frac{100000}{350R}}}{e^{-\frac{100000}{300R}}} = e^{\frac{100000}{R} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{350} \right)} \approx e^{5.73} \approx 308$$

$$\frac{k_{2,350}}{k_{2,300}} = \frac{e^{-\frac{150000}{350R}}}{e^{-\frac{150000}{300R}}} = e^{\frac{150000}{R} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{350} \right)} \approx e^{8.59} \approx 5385$$

四、平行反应中温度选择原理

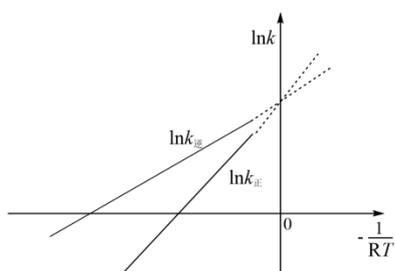
平行反应			T_1	T_2
反应 1	$A \rightarrow B$	E_{a1}	k_1	k_2
反应 2	$A \rightarrow C$	E_{a2}	k_3	k_4

(1)如果 $E_{a1} > E_{a2}$, 升高温度, 对反应 1 有利;

(2)如果 $E_{a1} < E_{a2}$, 升高温度, 对反应 2 有利。

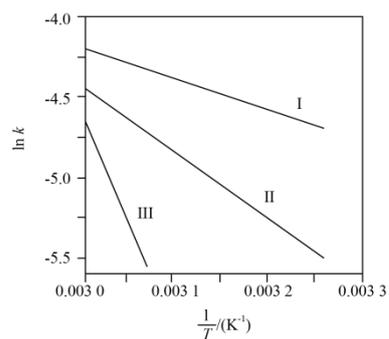
真题·再现

1、已知 $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$, $\ln k_{\text{正}}$ 和 $\ln k_{\text{逆}}$ 随温度变化的曲线如图。



温度变化对 $k_{\text{正}}$ 的影响程度_____对 $k_{\text{逆}}$ 的影响程度, 正反应的活化能_____逆反应的活化能。

2、下图是三个不同的基元反应的 $\ln k$ 随 $\frac{1}{T}$ 变化的曲线图。



活化能由大到小的顺序是_____, 对于不同反应, 温度升高时活化能_____的反应速率变化大。

3、 Na_2SO_3 氧化分为富氧区和贫氧区两个阶段, 两个阶段不同温度的速率常数之比如下表。

反应阶段	速率方程	$\frac{k(297.0\text{K})}{k(291.5\text{K})}$
富氧区	$v=k \cdot c(\text{SO}_3^{2-}) \cdot c(\text{O}_2)$	1.47
贫氧区	$v=k \cdot c^3(\text{SO}_3^{2-}) \cdot c^2(\text{O}_2)$	2.59

已知, $\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$, R 为常数, $T_1 < T_2$, E_a (富氧区)_____ (填“>”或“<”) E_a (贫氧区)。

4、某反应的 Arrhenius 经验公式的实验数据如图 3 中曲线 a 所示, 已知 Arrhenius 经验公式

$R \ln k = -\frac{E_a}{T} + C$ (E_a 为活化能, k 为速率常数, R 和 C 为常数)。则该反应的活化能

$E_a =$ _____ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。当改变外界条件时, 实验数据如图 3 中的曲线 b 所示, 则实验可能改变的外界条件是_____。

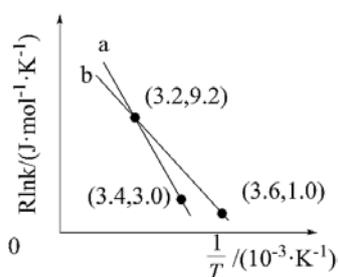


图3

5、小组同学进一步发现 $k_{\text{正}}$ 与反应活化能 (E_a) 的关系为: $k_{\text{正}} = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$ (A 为反应的特征常数, 称为指前因子; R 为气体常数, 约为 $8.3 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为热力学温度, 单位为 K)。

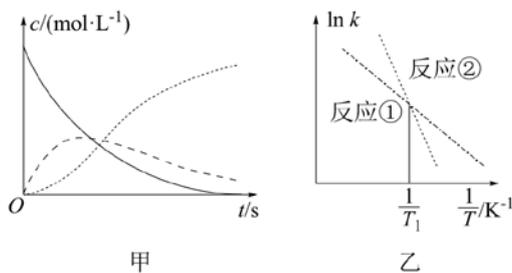
若该反应在 1000K 时速率常数 $k_{\text{正}} = 2.5 \times 10^4 \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 则该反应的活化能 $E_a =$ _____

$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (结果保留一位小数, 已知 $\ln 10 \approx 2.3$ 。)

6、恒温恒容条件下, 向密闭容器中加入一定量 X, 发生反应的方程式为 ① $\text{X} \rightleftharpoons \text{Y}$; ② $\text{Y} \rightleftharpoons \text{Z}$ 。

反应①的速率 $v_1 = k_1 c(\text{X})$, 反应②的速率 $v_2 = k_2 c(\text{Y})$, 式中 k_1 、 k_2 为速率常数。图甲为该体系

中 X、Y、Z 浓度随时间变化的曲线, 图乙为反应①和②的 $\ln k \sim \frac{1}{T}$ 曲线。下列说法错误的是



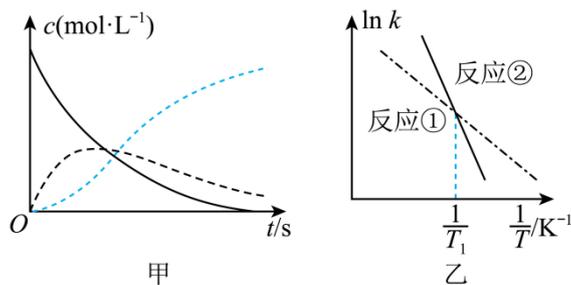
- A. 随 $c(\text{X})$ 的减小, 反应①、②的速率均降低
- B. 体系中 $v(\text{X}) = v(\text{Y}) + v(\text{Z})$
- C. 欲提高 Y 的产率, 需提高反应温度且控制反应时间
- D. 温度低于 T_1 时, 总反应速率由反应②决定

题组·特训

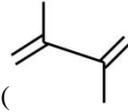
1. 恒温恒容条件下, 向密闭容器中加入一定量 X, 发生反应的方程式为① $\text{X} \rightleftharpoons \text{Y}$; ② $\text{Y} \rightleftharpoons \text{Z}$ 。

反应①的速率 $v_1 = k_1 c(\text{X})$, 反应②的速率 $v_2 = k_2 c(\text{Y})$, 式中 k_1 、 k_2 为速率常数。图甲为该体系

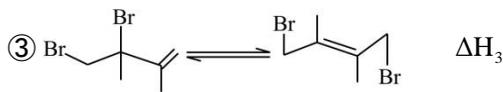
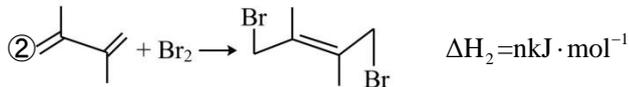
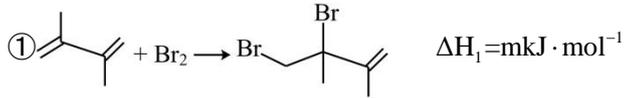
中 X、Y、Z 浓度随时间变化的曲线, 图乙为反应①和②的 $\ln k \sim \frac{1}{T}$ 曲线。下列说法错误的是



- A. 温度低于 T_1 时, 总反应速率由反应②决定
- B. 随 $c(\text{X})$ 的减小, 反应②的速率先增大后减小
- C. 体系存在的速率关系: $v(\text{X}) = v(\text{Y}) + v(\text{Z})$
- D. 欲提高 Y 产率, 需提高反应温度且控制反应时间



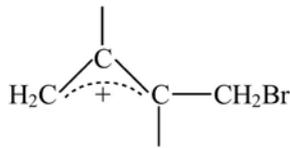
2. 丁二烯是生产合成橡胶的主要原料。一定条件下，2, 3-二甲基-1, 3-丁二烯()与溴单质发生液相加成反应(1, 2 加成和 1, 4 加成)，已知溶剂极性越大越容易发生 1, 4 加成。现体系中同时存在如下反应：



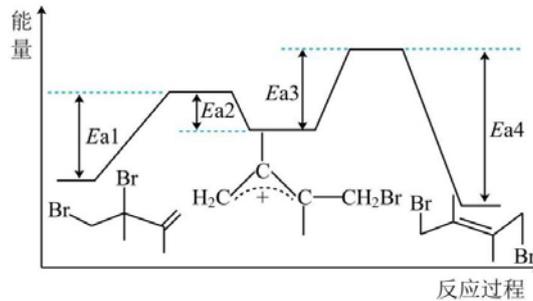
由阿伦尼乌斯公式推知，同一反应在不同温度(T)下，反应速率常数(k)与活化能(E_a)的关系如下：

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \text{ (其中 R 为常数)。}$$

已知体系中两种产物可通过



互相转化，反应历程及能量变化如下图所示：



(1)由反应历程及能量变化图示判断， m _____ n (填“>”、“=”或“<”)， $\Delta H_3 =$ _____。

(用含不同活化能 E_a 的式子表示)

(2)其他条件不变的情况下，升高反应温度，对反应 _____ (填①或②)的速率提高更有

利，分析原因 _____。

答案及解析

真题·再现

1、【答案】大于 大于 由公式可知，图中曲线的斜率代表反应的活化能，由图可知， $\ln k_{\text{正}}$ 的斜率大于 $\ln k_{\text{逆}}$ ，所以温度变化对 $k_{\text{正}}$ 的影响程度大于对 $k_{\text{逆}}$ 的影响程度，正反应的活化能大于逆反应的活化能，该反应为反应物总能量小于生成物总能量的吸热反应。

2、【答案】I > II > III 大 根据图象可知，当温度相同时反应I对应 $\ln k$ 较大，根据 $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$ ，则此时 E_a 偏小，故活化能由大到小的顺序是I < II < III，根据 $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$ ，对于温度升高时活化能大的反应，其速率常数变化程度大，反应速率变化大，

3、【答案】<

【解析】根据 $\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ 分析，随着 E_a 的增大而增大，富氧区的 $\ln \frac{k_2}{k_1}$ 较小，故 E_a (富氧区) < E_a (贫氧区)。

4、【答案】31 使用更高效的催化剂(或增大催化剂比表面积)

【解析】 $R \ln k = -\frac{E_a}{T} + C$ ，作为活化能为直线斜率的相反数，a的斜率为 $\frac{(3.0-9.2)}{(3.4-3.2)} = -31$ ，故 $31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；当改变外界条件时，实验数据如图3中的曲线b所示，b的斜率的相反数减小，则反应的活化能减小，故实验可能改变的外界条件是使用更高效的催化剂(或增大催化剂比表面积)。

5、【答案】171.8

【解析】由 $k_{\text{正}}$ 与反应活化能(E_a)的关系为： $k_{\text{正}} = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$ ，在900K时， $k_{\text{正}} = 2.5 \times 10^3$ ，代入数据可得 $2.5 \times 10^3 = A e^{-\frac{E_a}{8.3 \times 900}}$ ，1000K时速率常数 $k_{\text{正}} = 2.5 \times 10^4 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ，代入数据可得 $2.5 \times 10^4 = A e^{-\frac{E_a}{8.3 \times 1000}}$ ，两式比值可得 $E_a = 171.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；

6、【答案】AB

【解析】由图中的信息可知，浓度随时间变化逐渐减小的代表的是 X，浓度随时间变化逐渐增大的代表的是 Z，浓度随时间变化先增大后减小的代表的是 Y；由图乙中的信息可知，反应①的速率常数随温度升高增大的幅度小于反应②的。

【详解】A. 由图甲中的信息可知，随 $c(X)$ 的减小， $c(Y)$ 先增大后减小， $c(Z)$ 增大，因此，反应①的速率随 $c(X)$ 的减小而减小，而反应②的速率先增大后减小，A 说法错误；

B. 根据体系中发生的反应可知，在 Y 的浓度达到最大值之前，单位时间内 X 的减少量等于 Y 和 Z 的增加量，因此， $v(X) = v(Y) + v(Z)$ ，但是，在 Y 的浓度达到最大值之后，单位时间内 Z 的增加量等于 Y 和 X 的减少量，故 $v(X) + v(Y) = v(Z)$ ，B 说法错误；

C. 升高温度可以可以加快反应①的速率，但是反应①的速率常数随温度升高增大的幅度小于反应②的，且反应②的的速率随着 Y 的浓度的增大而增大，因此，欲提高 Y 的产率，需提高反应温度且控制反应时间，C 说法正确；

D. 由图乙信息可知，温度低于 T_1 时， $k_1 > k_2$ ，反应②为慢反应，因此，总反应速率由反应②决定，D 说法正确。

题组·特训

1、【答案】C

【分析】由图中的信息可知，浓度随时间变化逐渐减小的代表的是 X，浓度随时间变化逐渐增大的代表的是 Z，浓度随时间变化先增大后减小的代表的是 Y；由图乙中的信息可知，反应①的速率常数随温度升高增大的幅度小于反应②的，据此分析解题。

【详解】A. 由图乙信息可知，温度低于 T_1 时， $k_1 > k_2$ ，反应②为慢反应，因此，总反应速率由反应②决定，A 正确；

B. 由图甲中的信息可知, 随 $c(X)$ 的减小, $c(Y)$ 先增大后减小, $c(Z)$ 增大, 因此, 反应①的速率随 $c(X)$ 的减小而减小, 而反应②的速率先增大后减小, B 正确;

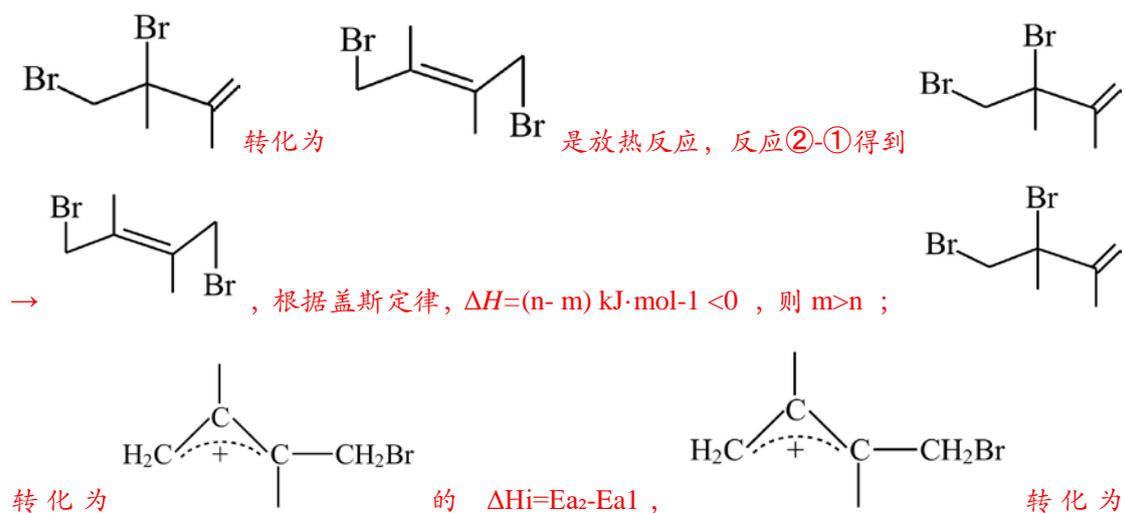
C. 根据体系中发生的反应可知, 在 Y 的浓度达到最大值之前, 单位时间内 X 的减少量等于 Y 和 Z 的增加量, 因此, $v(X) = v(Y) + v(Z)$, 但是, 在 Y 的浓度达到最大值之后, 单位时间内 Z 的增加量等于 Y 和 X 的减少量, 故 $v(X) + v(Y) = v(Z)$, C 错误;

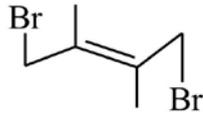
D. 升高温度可以加快反应①的速率, 但是反应①的速率常数随温度升高增大的幅度小于反应②的, 且反应②的速率随着 Y 的浓度的增大而增大, 因此, 欲提高 Y 的产率, 需提高反应温度且控制反应时间, D 正确。

2、【答案】(1) $> -(E_{a4} + E_{a2} - E_{a1} - E_{a3})$

(2)② 由题中阿伦尼乌斯公式可知, 升高相同的温度, 活化能越大, 速率常数 k 增大的越多, $E_{a2} < E_{a3}$, 故升高温度, 对 1, 4 加成产物的生成速率提高更有利, 则其他条件不变的情况下, 升高反应温度, 对反应②的速率提高更有利。

【解析】(1) 由反应历程及能量变化图示可知, 反应物总能量高于生成物总能量, 则





的 $\Delta H_{ii} = E_{a3} - E_{a4}$, 这个过程中

$$\Delta H_3 = \Delta H_{ii} - \Delta H_1 = E_{a3} - E_{a4} - (E_{a2} - E_{a1}) = -(E_{a4} + E_{a2} - E_{a1} - E_{a3})。$$

(2)由题中阿伦尼乌斯公式可知, 升高相同的温度, 活化能越大, 速率常数k增大的越多, $E_{a2} < E_{a3}$, 故升高温度, 对1, 4加成产物的生成速率提高更有利, 则其他条件不变的情况下, 升高反应温度, 对反应②的速率提高更有利。