



## 3.3 温度对化学反应速率的影响



### Arrhenius方程式

1889年阿仑尼乌斯对反应速率常数 $k$ 与温度 $T$ 的关系提出了一个较准确的经验公式。



# 温度对反应速率的影响

大学化学

指数形式： $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$

$A$ —指前因子

$E_a$ —实验活化能，单位为  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

对数形式： $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$

$\ln k - \frac{1}{T}$  线性关系

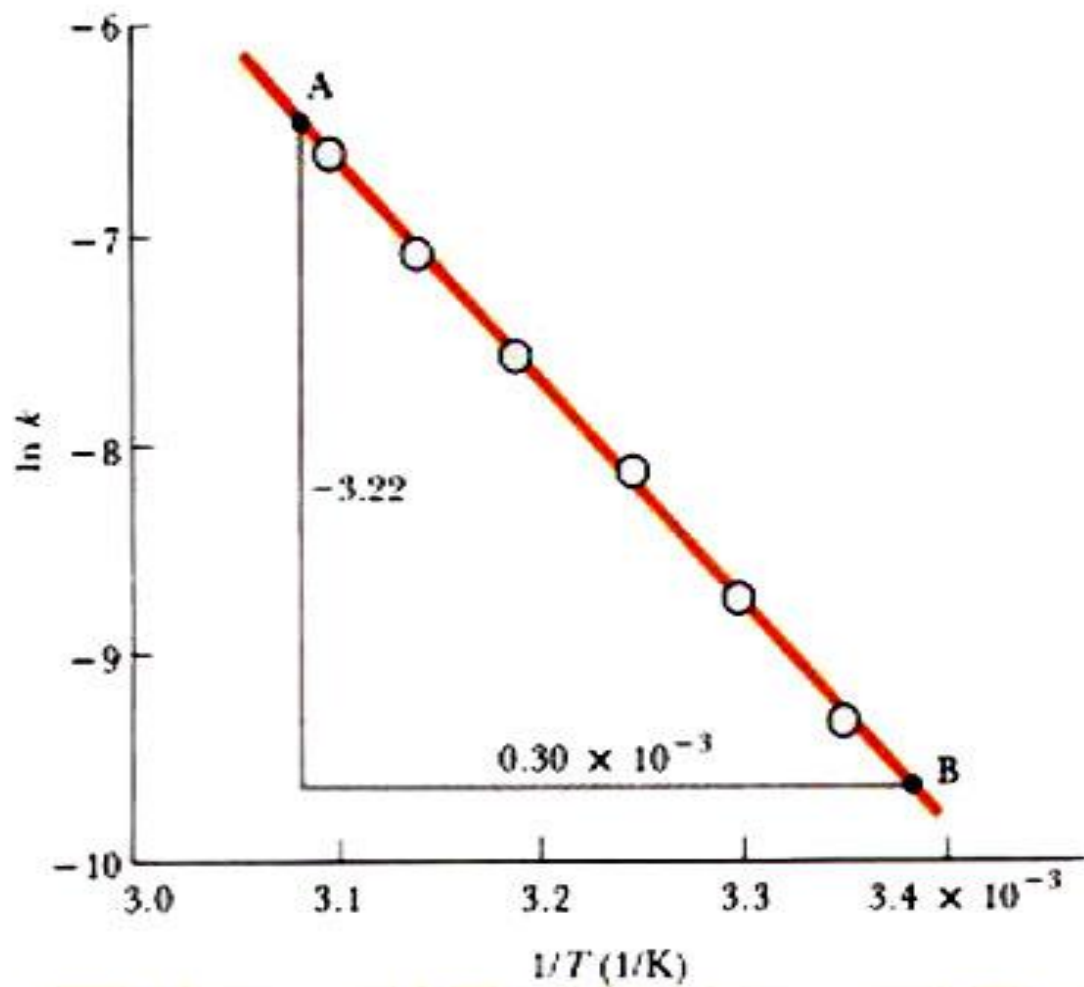
斜率为  $-\frac{E_a}{R}$ ，截距为  $\ln A$ 。



例如：测得

$2\text{N}_2\text{O}_5(\text{CCl}_4) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{CCl}_4) + \text{O}_2(\text{g})$  不同温度下的  $k$  值

$T/\text{K}$	$k / \text{s}^{-1}$	$1/T$	$\ln k$
293.15	$0.235 \times 10^{-4}$	$3.41 \times 10^{-3}$	-10.659
298.15	$0.469 \times 10^{-4}$	$3.35 \times 10^{-3}$	-9.967
303.15	$0.933 \times 10^{-4}$	$3.30 \times 10^{-3}$	-9.280
308.15	$1.82 \times 10^{-4}$	$3.25 \times 10^{-3}$	-8.612
313.15	$3.62 \times 10^{-4}$	$3.19 \times 10^{-3}$	-7.924
318.15	$6.29 \times 10^{-4}$	$3.14 \times 10^{-3}$	-7.371





# 温度对反应速率的影响

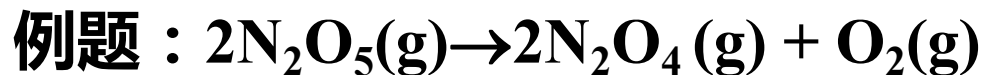
① 在  $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$  中,  $E_a$  处于方程的指数项中, 对  $k$  有显著影响, 在室温下,  $E_a$  每增加  $4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $k$  值降低约 80 % ;

②  $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$  温度升高,  $k$  增大, 一般反应温度每升高  $10^\circ \text{C}$ ,  $k$  将增大 2~10 倍 ;



# 温度对反应速率的影响

ii. 由  $T_1$ 、 $k_1$ 、 $E_a$  计算  $T_2$  反应速率常数  $k_2$



已知： $T_1 = 298.15\text{K}$ ,  $k_1 = 0.469 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$

$T_2 = 318.15\text{K}$ ,  $k_2 = 6.29 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$

求： $E_a$  及  $338.15\text{K}$  时的  $k_3$ 。

$$\text{解: } E_a = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

$$= 8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \frac{298.15\text{K} \times 318.15\text{K}}{318.15\text{K} - 298.15\text{K}} \times \ln \frac{6.29 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}}{0.469 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}}$$

$$= 102 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



# 温度对反应速率的影响

大学化学

$$\ln \frac{k_3}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right)$$

$$\ln \frac{k_3}{0.469 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}} = \frac{102 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \left( \frac{1}{298.15 \text{ K}} - \frac{1}{338.15 \text{ K}} \right)$$

$$k_3 = 6.12 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$