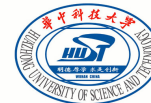


第五章—化学动力学初步

工科基础化学
第五章 化学动
力学初步

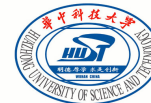


学习要求

- 1) 了解浓度/温度与反应速率的定量关系
- 2) 了解反应级数、阿仑尼乌斯公式的计算
- 3) 活化能、浓度、温度以及催化剂对化学反应速率的影响

主要内容

工科基础化学
第五章 化学动
力学初步



- 5.1 化学反应速率的定义
- 5.2 影响化学反应速率的因素
- 5.3 化学反应速率的基本理论
- 5.4 催化作用与催化剂
- 5.5 复合反应动力学

5.1 化学反应速率

- 化学热力学所讨论的反应的自发性、方向、进行程度等，都只说明了反应是否可能发生以及可能达到的限度。但可能性并不等于现实性。现实性下面将要讨论的是化学反应的速率。
- 不同的化学反应，其反应速率往往有很大的差别。炸药的爆炸瞬间完成，离子反应可以秒计，一些有机物的聚合要长达数小时，橡胶的老化需数年之久。一般说来，在常见的化学反应中，无机的离子反应都快，而大多数有机反应都比较慢。

5.1 化学反应速率

化学反应速率的快慢，跟人类的生产和生活紧密相关。我们总希望那些对人类有益的化学反应，如钢铁的冶炼、橡胶的合成等，进行得快些，以利于提高生产效率。而希望那些对人类不利的化学反应，如金属的腐蚀、橡胶的老化、电缆的老化、食物的腐烂等，进行得慢些，以减少损失。因此，研究反应速率并掌握它的规律，是一个至关重要的问题。

钢铁生锈



电缆老化



5.1.1 化学反应速率的定义

化学反应速率，有两种表示，

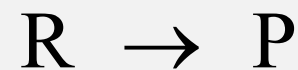
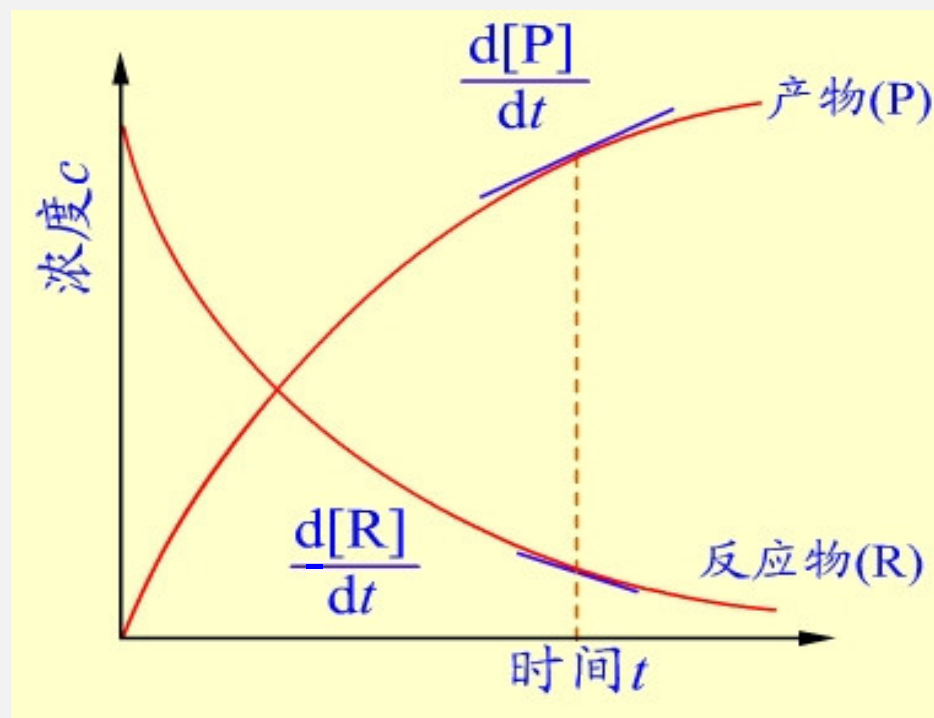
- 第一是平均反应速率：单位时间里反应物或生成物浓度的变化量。
- 第二是瞬时反应速率：当时间变化量 Δt 趋近于零时，平均速率的极限。

一般地，瞬时速率对于化学反应而言，更具有实际意义。因为随着化学反应时间的延长，在每个无限小的时间间隔内，化学反应速率的值是不一样的。

时间单位可用s (秒)、min (分)或者h (小时)，浓度单位一般用 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (摩尔·升⁻¹)，因此反应速率的单位为

$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

5.1.2 瞬时反应速率的定义



Reactant Product

$$v_R = \frac{-d[R]}{dt}$$

$$v_P = \frac{d[P]}{dt}$$

重点

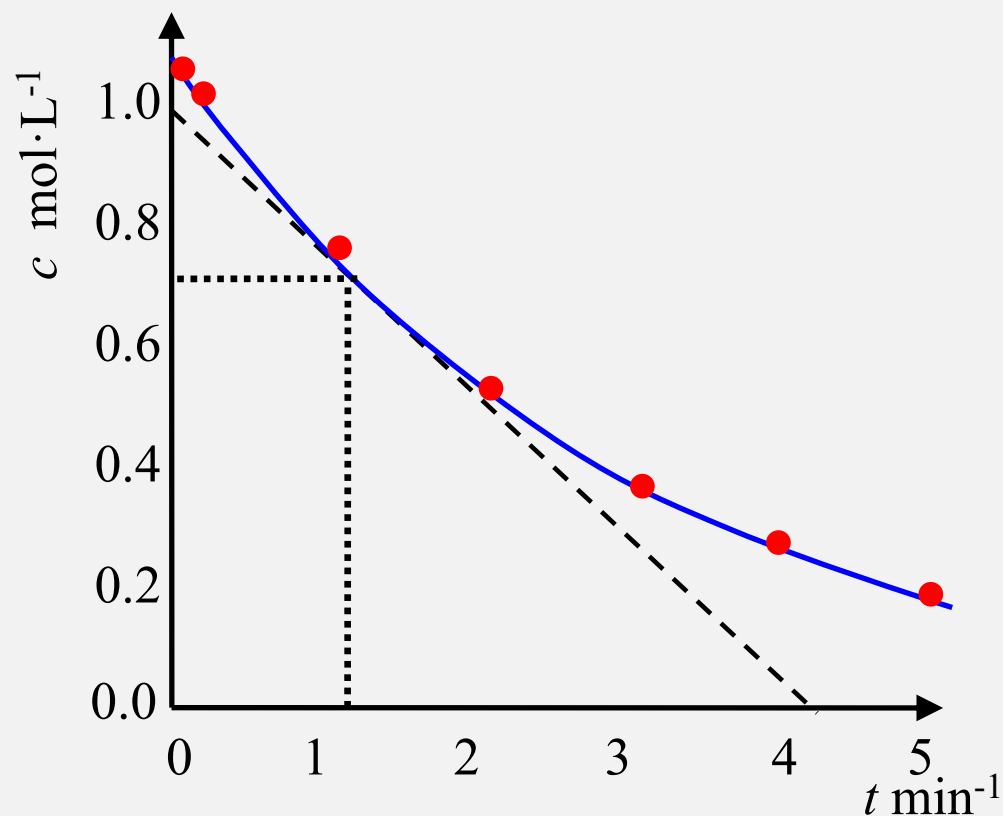
反应物和产物的浓度随时间的变化

在反应物浓度~时间图上，在时间 t 时，作交点的切线，斜率的负值就是 t 时刻的瞬时速率。对产物物浓度~时间图上，则为斜率。反应开始时速率大，然后减小。

5.1.3 化学反应速率的测量



t (min)	$c(\text{N}_2\text{O}_5)$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
0	1.00
1	0.70
2	0.50
3	0.35
4	0.25
5	0.17

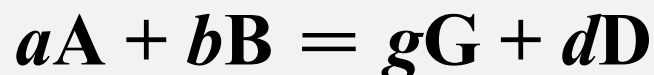


$$t = 1.2 \text{ min}, v = 0.23 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

5.1.4 化学反应速率的表示方法

对于恒容反应，通常以单位时间内某一反应物浓度的减少或某一生成物浓度的增加来表示。

设恒容下的反应为



考虑到反应速率为正值，若**B**代表反应物，则 $\Delta c(B)$ 为负值，式子右边应取负号。

由于各反应物的计量系数不同，显然用不同反应物表示的反应速率不同。将各反应速率除以它们的计量系数，反应速率就相等了。所以，

$$v = -\frac{1}{a} \frac{dc(A)}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dc(B)}{dt} = \frac{1}{g} \frac{dc(G)}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dc(D)}{dt}$$

5.1.5 化学反应速率的表示方法

一般地，对于恒容化学反应： $0 = \sum_B \nu_B B$

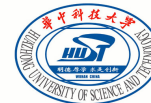
其反应速率
$$\nu = \frac{1}{\nu_B} \cdot \frac{dc_B}{dt}$$

ν_B ：反应中物质**B**的化学计量数

$\frac{dc_B}{dt}$ ：由于化学反应引起物质**B**的浓度(c_B)随时间的变化速率

5.2 影响化学反应速率的因素

工科基础化学
第五章 化学动
力学初步



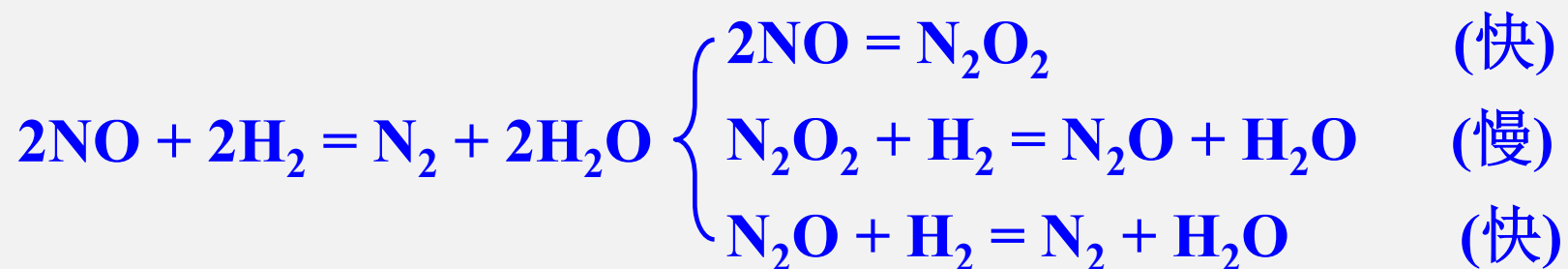
5.2.1 浓度对反应速率的影响

5.2.2 温度对反应速率的影响

5.2.1 浓度对反应速率的影响

基元反应与非基元反应

- 化学反应的过程有的简单，有的则比较复杂。反应物只经一步反应就变为生成物的称**基元反应**，也叫简单反应。
- 其它经过多步过程的反应称**非基元反应**，也叫**复杂反应**。例如，下面的反应分为三个基元反应：



5.2.1.1 基元反应及质量作用定律

对基元反应来说，1867年科学家就从实验中总结出一条规律，即化学反应速率跟反应物的浓度的乘积成正比，这就是**质量作用定律**。

重点

若基元反应的化学方程式为： $aA + bB = gG + dD$

则反应速率方程式为： $v = k(c_A)^a \cdot (c_B)^b$

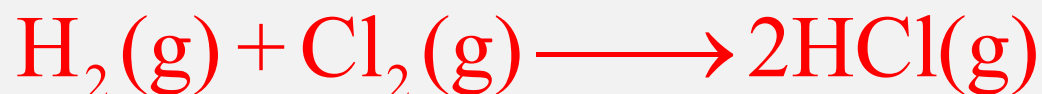
上述速率方程中的系数 k 称为**反应的速率系数（也即是反应速率常数）**。它的物理意义是当反应物的浓度均为单位浓度时 k 等于反应速率。在催化剂等其它条件确定时， k 的数值仅是温度的函数。

5.2.1.2 关于速率方程式的说明

- 有固体或纯液体参加的反应，固体或纯液体不需写入速率方程式，因为浓度可以看成1。
- 如果有气体参与反应，可用气体分压代替浓度。
- 非基元反应的速率方程式不能直接按反应方程式按质量作用定律写出。

5.2.1.3 基元反应例子

例1 下面的反应就是由(1)~(3)三个基元反应组成



基元反应	反应速率 v
(1) $\text{Cl}_2 + \text{M} = 2\text{Cl} + \text{M}$	$k_1[\text{Cl}_2][\text{M}]$
(2) $\text{Cl} + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{H}$	$k_2[\text{Cl}][\text{H}_2]$
(3) $\text{H} + \text{Cl}_2 = \text{HCl} + \text{Cl}$	$k_3[\text{H}][\text{Cl}_2]$

注：M表示金属催化剂(比如Fe)，催化 Cl_2 分子变成活性的Cl原子，然后与 H_2 反应。

5.2.1.4 反应级数

我们通常所写的化学方程式只代表反应的化学计量式，而并不代表反应的真正历程。如果一个化学计量式代表了若干个基元反应的总结果，那这种反应称为**非基元反应，或者复杂反应 (overall reaction)**。

复杂反应是由一系列基元反应组成的，**质量作用定律只适用于组成它的每一个基元反应，而不适用于其总反应。**

如 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ 是一个非基元反应，在没有弄清其每一个基元反应之前，其速率方程式就不能直接写成 $v = k(c_{\text{N}_2}) \cdot (c_{\text{H}_2})^3$



重点

5.2.1.4 反应级数

对于反应速率方程, $v = k(C_A)^a \cdot (C_B)^b$

速率方程中各反应物浓度项上的指数称为该反应物的**级数**。 a 和 b 分别为反应物A和B的级数。

所有浓度项指数的**代数和**称为该反应的**总级数**, 通常用 n 表示, 这里 $n = a + b$

n 的大小表明浓度对反应速率影响的大小。**反应级数**可以是正数、负数、整数、分数或者零, 有的反应无法用简单的数字来表示级数

重点

5.2.1.4 反应级数

- 应该指出，反应级数是以速率方程为依据来确定，**是实验测得的**。对于基元反应来说，速率方程中的反应物浓度的方次，就是化学方程式中反应物系数。但对非基元反应来说并不是这样。
- 非基元反应的速率方程**需要通过实验来确定**。只有速率方程确定后才能确定其反应级数。
- 不遵守质量作用定律的一定是非基元反应，但遵守质量作用定律的不一定是基元反应。例如 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) = 2\text{HI}(\text{g})$ ，其速率方程式为：

$$v = k c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2}$$

看起来遵守质量作用定律，然而实验证明该反应为非基元反应

5.2.1.4 反应级数

例如

$$v = k_0$$

零级反应

$$v = k[A]$$

一级反应

$$v = k[A][B]$$

二级，对A和B各为一级

$$v = k[A]^2[B]$$

三级，对A为二级，对B为一级

$$v = k[A][B]^{-2}$$

负一级反应

$$v = k[A][B]^{1/2}$$

1.5级反应

$$v = k[A][B]/(1 - [B]^{1/2})$$

无简单级数

注：反应的速率系数单位与级数有关

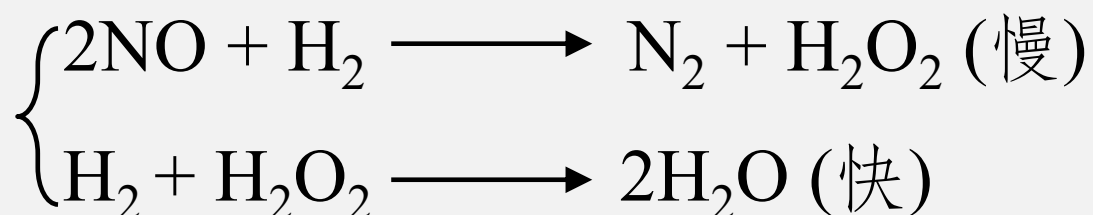
5.2.1.4 反应级数

简单反应与复杂反应

简单反应：一个基元反应构成的化学反应。

复杂反应：非基元反应，2个或2个以上基元反应构成。

$2\text{NO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 分为下面两个步骤



可见，其反应级数不为4，实际是3级反应。

注：大多数化学反应都是复杂反应，往往需要经历多个步骤，即多个基元反应，才能转变为最终产物

5.2.1.5 零级反应

0级反应的速率方程为 $\frac{-dc}{dt} = kc^0 = k$

$$-\int_{c_0}^c dc = \int_0^t k dt$$

$$c_0 - c = kt$$



$$t_{1/2} = \frac{c_0 - c_0/2}{k} = \frac{c_0}{2k}$$

$t_{1/2}$ (半衰期): 反应物消耗一半所需的时间, 由初始浓度和反应速率常数决定。

零级反应的特征: 反应始终以恒定的速率进行, 且反应速率与起始浓度或经历的时间无关。

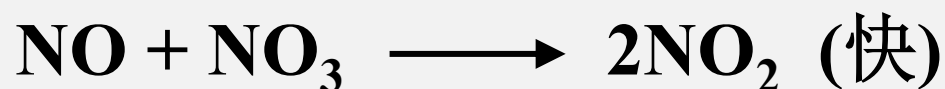
5.2.1.6 一级反应

反应速率与反应物浓度的一次方成正比，即为一级反应，例如：



其反应速率方程 $\nu = kc(\text{N}_2\text{O}_5)$ ，而不是 $\nu = k[c(\text{N}_2\text{O}_5)]^2$ ，即该反应为一级反应。

实际反应机理：



5.2.1.6 一级反应

对于一级反应，如以反应物来表示，则反应速率，

$$v = \frac{-dc}{dt} = kc \quad \rightarrow \quad \frac{-dc}{c} = kdt$$

两边同时积分 $\int_{c_0}^c \frac{-dc}{c} = \int_0^t kdt$



$$\ln \frac{c_0}{c} = kt \quad \rightarrow \quad \ln \frac{c_0}{c} = 2.303 \lg \frac{c_0}{c} = kt \quad \rightarrow \quad k = \frac{2.303}{t} \lg \frac{c_0}{c}$$

一级反应的半衰期:

$$t_{1/2} = \frac{2.303}{k} \lg \frac{c_0}{c_0/2} = \frac{0.693}{k}$$

5.2.1.6 一级反应

$$\ln \frac{c_0}{c} = 2.303 \lg \frac{c_0}{c} = kt$$



$$\lg \frac{c_0}{c} = \lg c_0 - \lg c = \frac{k}{2.303} t$$



$$\lg c = \lg c_0 - \frac{k}{2.303} t$$

重点

$\lg(c)-t$ 图呈直线是一级反应的特征

5.2.1.7 一级反应示例

例2 某药物在人体中代谢为一级反应，若上午8时经4和12小时测定血药浓度分别为4.80和2.22 mg/L。求 k 和 $t_{1/2}$ 。若需保持血药浓度3.7 mg/L以上，应在何时注射第二针？

解：据 $\lg c \sim t$ 为直线，可设4 h时为起始点，

$$k = \frac{2.303}{t} \lg \frac{c_0}{c} = \frac{2.303}{8} \lg \frac{4.80}{2.22} = 9.64 \times 10^{-2} (\text{h}^{-1})$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} = 7.19 \text{ h}$$

至3.7 mg/L，

$$t' = \frac{2.303}{k} \lg \frac{c_{t=4}}{c_{t=t}} = \frac{2.303}{9.64 \times 10^{-2}} \lg \frac{4.80}{3.7} = 2.7 \text{ h}$$

时间 $t = 4 + 2.7 = 6.7 \text{ h}$

即从8:00算起应在约14:42前注射第二针

重点

5.2.1.7 一级反应示例

例3 碳的放射性同位素 ^{14}C 在自然界树木中的分布基本保持为总碳量的 $1.10 \times 10^{-13}\%$ 。某考古队在一山洞中发现一些古代木头燃烧的灰烬。经分析 ^{14}C 的含量为总碳量的 $9.87 \times 10^{-14}\%$ ，已知 ^{14}C 的半衰期为5700年，计算该灰烬距今约有多少年。

解： $t_{1/2} = 0.693/k$

$$k = 0.693/5700 = 1.22 \times 10^{-4} (\text{年}^{-1})$$

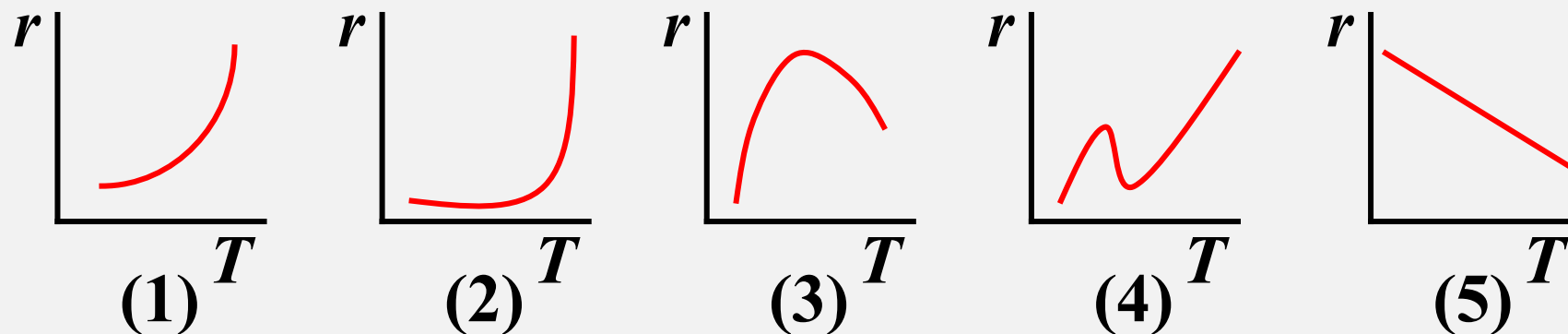
$$kt = \ln(c_0/c) = \ln(1.10 \times 10^{-13}/9.87 \times 10^{-14}) = 0.108$$

$$t = 0.108/1.22 \times 10^{-4} = 888 (\text{年})$$

注：1940年代，碳14测年法由时任美国芝加哥大学教授威拉得·利比 (Willard Frank Libby) 发明，因此获得1960年诺贝尔化学奖。

5.2.2 温度对反应速率影响

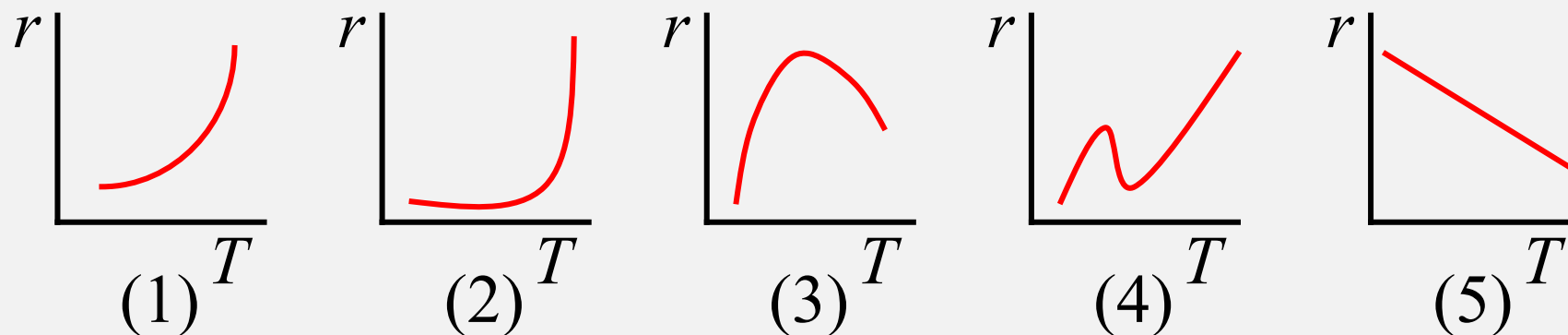
通常有五种类型



(1) 反应速率随温度的升高而逐渐加快，它们之间呈指数关系，这类反应最为常见。

(2) 开始时温度影响不大，到达一定极限时，反应以爆炸的形式极快的进行。

5.2.2 温度对反应速率影响



(3) 在温度不太高时，速率随温度的升高而加快，到达一定的温度，速率反而下降。如多相催化反应和酶催化反应。

(4) 速率在随温度升到某一高度时下降，再升高温度，速率又迅速增加，可能发生了副反应。

(5) 温度升高，速率反而下降。这种类型很少，如一氧化氮氧化成二氧化氮。

5.2.2.1 范霍夫近似规律

范特霍夫(van't Hoff)根据大量的实验数据总结出一条经验规律：温度每升高10 K，反应速率近似增加2~4倍。这个经验规律可以用来估计温度对反应速率的影响。

例4 某反应在390 K时进行需10 min。若降温到290 K，达到相同的程度，需时多少？

解：

取每升高10 K，
速率增加的下
限为2倍。

$$\frac{k(390 \text{ K})}{k(290 \text{ K})} = \frac{t(290 \text{ K})}{t(390 \text{ K})} = 2^{10} = 1024$$

$$t(290 \text{ K}) = 1024 \times 10 \text{ min} \approx 7 \text{ d}$$

5.2.2.2 阿仑尼乌斯公式

速率系数 k 与温度 T 之间有如下负指数的关系:

(1) 指数式
$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

重点

描述了速率随温度而变化的指数关系。 A 指前因子,
 E_a 阿仑尼乌斯活化能, R 摩尔气体常数。

(2) 对数式
$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

描述了速率系数与 $1/T$ 之间的线性关系。可以根据不同温度下测定的 k 值, 以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图, 从而求出活化能 E_a

5.2.2.2 阿伦尼乌斯公式

(3) 定积分式

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

重点

设活化能与温度无关，根据两个不同温度下的 k 值求活化能。

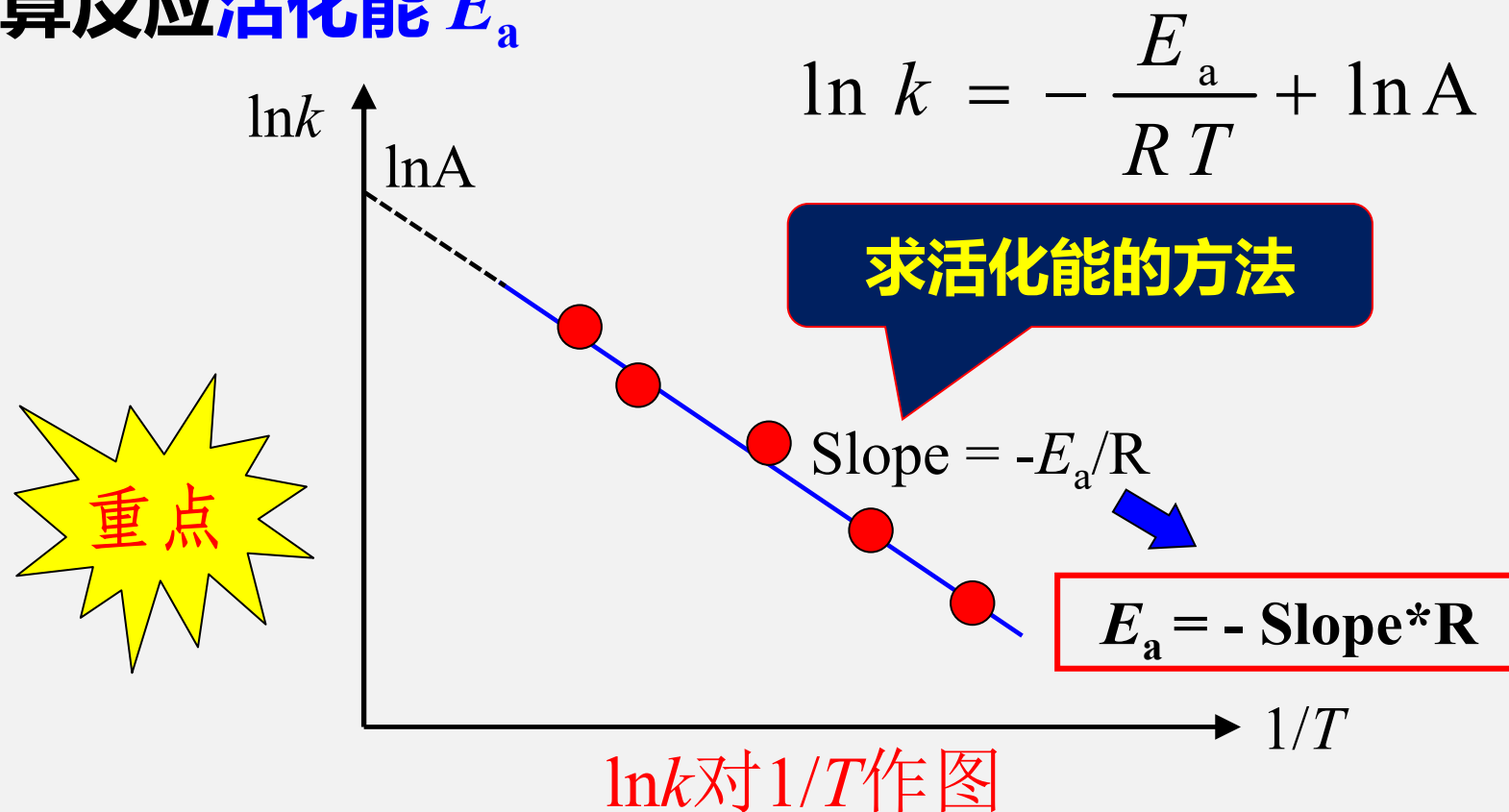
(4) 微分式

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

k 值随 T 的变化决定于 E_a 值的大小。

5.2.2.2 阿伦尼乌斯公式

测定不同温度下，反应速率常数。以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图得直线，斜率为 $-E_a/R$ ，截距为 $\ln A$ 。因此，斜率可以计算反应活化能 E_a



5.2.2.2 阿仑尼乌斯公式

阿仑尼乌斯认为 A 和 E_a 都是与温度无关的常数。实际上活化能和指前因子均与温度相关，不过对某反应而言，当温度变化在指定范围100 K以内时， E_a 和 A 可看作是不随温度改变的常数。

阿仑尼乌斯公式所表达的温度与反应速率常数的关系式（右侧）同温度与平衡常数的关系式有着相似的形式（左侧）。 E_a 为正值，但 ΔG 可正可负。

$$\ln K_f^\ominus = -\Delta G^\ominus / RT \quad \ln k = -E_a / RT + A$$

5.2.2.3 阿仑尼乌斯示例

例5 301 K时鲜牛奶大约4 h变酸，但在278 K的冰箱中可保持48 h。若反应速率常数与牛奶变酸的时间成反比，计算牛奶变酸反应的活化能。

解： $k(301)/k(278) = 48/4 = 12$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$$\begin{aligned} E_a &= \ln 12 \times 8.314 \times 301 \times 278 / (301 - 278) \\ &= 75163 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 75.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

5.2.2.4 热力学和动力学的矛盾

1) 热力学观点

根据van't Hoff公式

$$\frac{d \ln K^{\ominus}}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{RT^2}$$

1 对于吸热反应, $\Delta_r H_m^{\ominus} > 0$, 温度升高, 平衡常数 K^{\ominus} 增大, 有利于正向反应。

2 对于放热反应, $\Delta_r H_m^{\ominus} < 0$, 温度升高, 平衡常数 K^{\ominus} 下降, 不利于正向反应。

5.2.2.4 热力学和动力学的矛盾

2) 动力学观点

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

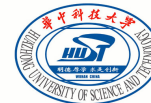
通常活化能总为正值，所以温度升高，正向反应速率总是增加。

对于放热反应，实际生产中，为了保证一定的反应速率，也适当提高温度，略降低一点平衡转化率，如合成氨反应。



5.3 化学反应速率的基本理论

工科基础化学
第五章 化学动
力学初步



5.3.1 碰撞理论

5.3.2 过渡状态理论

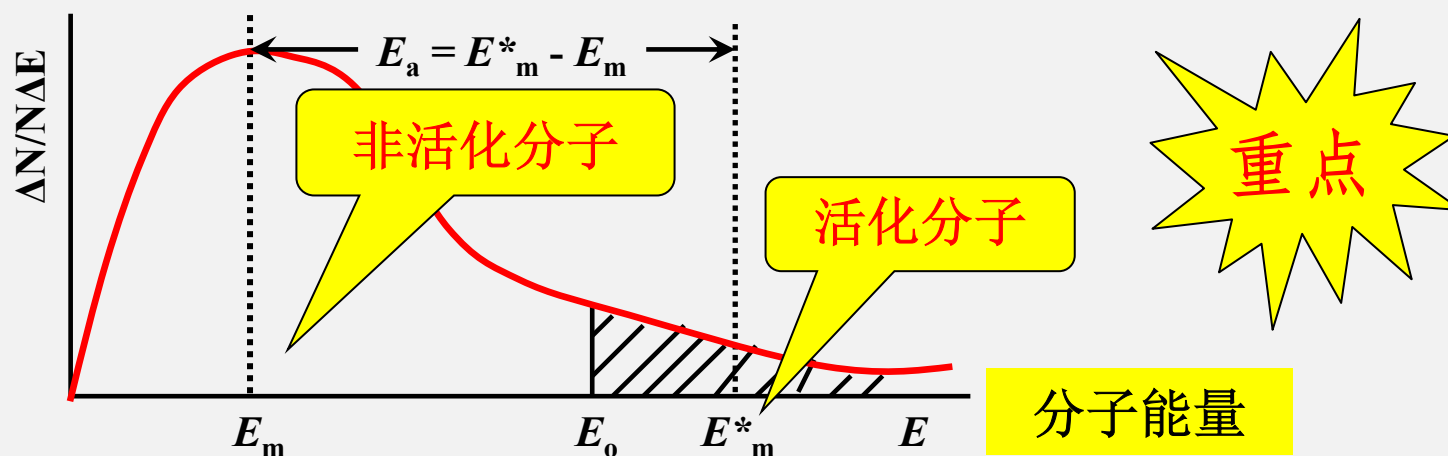
5.3.1 碰撞理论

- 反应进行的先决条件：反应物分子间必须发生碰撞，温度越高，分子间碰撞频率愈高，则反应速率愈快。
- 只有部分分子间的碰撞发生了反应。这种能发生反应的碰撞，称作**有效碰撞**。能发生有效碰撞的分子，跟一般分子不同之处就在于它具有较高的能量。称之为**活化分子**。

对于 $2\text{HI} = \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$, $T = 773 \text{ K}$, $c(\text{HI}) = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。若每次碰撞均发生反应, $\nu = 3.8 \times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。实际上 $\nu = 6 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 两者相差 10^{13} 倍。可见不是所有碰撞都是有效碰撞。

5.3.1.1 活化分子能量分布

在一定条件下，某种物质都具有一定的分子平均能量 E_m ，其中多数分子接近于这个能量，还有少数分子高于这个能量。通常把活化分子所具有的平均能量 E_m^* 与分子的平均能量 E_m 之差，称作反应的活化能 E_a



一般化学反应 $E_a = 40 \sim 400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，活化能越高，反应越慢。

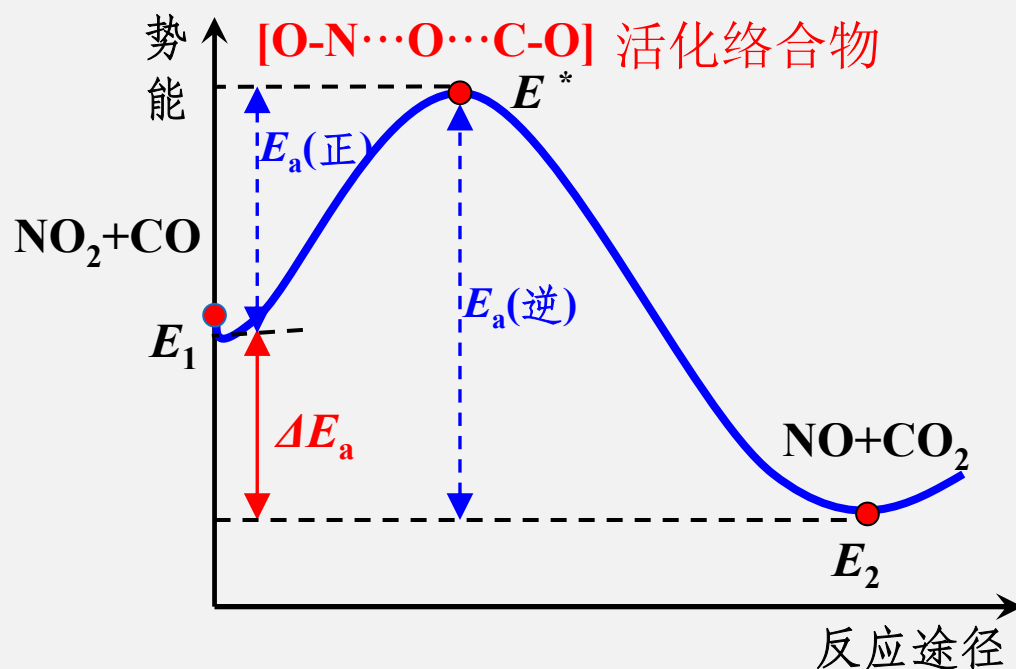
5.3.1.2 过渡状态理论

- 碰撞理论对于比较简单的化学反应的解释是成功的，但这个理论没有考虑分子内部结构的影响因素。在量子化学应用于反应速率的研究后，从原子的重新组合的角度，又提出了过渡状态理论。
- 过渡状态理论认为，化学反应并不是反应物分子通过简单的碰撞而完成的。当两个反应分子进行反应时，分子中的化学键要发生重排，经过一个中间过渡状态，即经过形成活化络合物的过程，然后才变为生成物分子。

5.3.1.2 过渡状态理论



假设该反应为基元反应，其反应中的能量变化如下：



E_1 : 反应物分子平均势能

E_2 : 产物分子平均势能

E^* : 过渡态分子平均势能

$E_a(\text{正})$: 正反应活化能

$E_a(\text{逆})$: 逆反应活化能

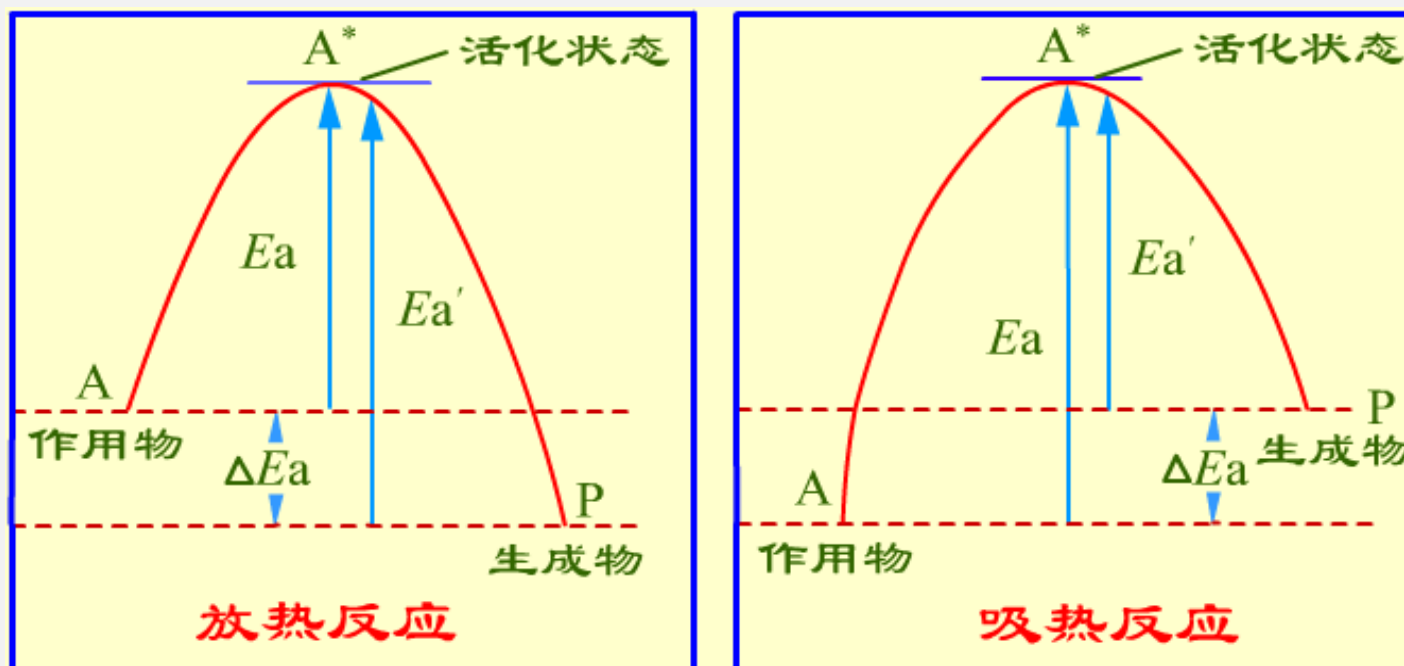
$$E_a(\text{正}) = (E^* - E_1) \quad E_a(\text{逆}) = (E^* - E_2)$$

$\Delta E = E_2 - E_1 = E_a(\text{正}) - E_a(\text{逆}) = \Delta U$ 。决定反应放热还是吸热。

5.3.1.3 基元反应的活化能

设基元反应为 $A \longrightarrow P$

正逆反应的活化能 E_a 和 E_a' 可用图表示为：



每一种化学反应都对应着高度不同 E_a 的山头，必须翻过山头，才能从反应物变为生成物。

5.3.1.4 加快反应速率的方法

从活化分子和活化能的角度来看，如果增加单位体积内的活化分子总数，就可以加快反应速率。

重点

(1) 增大浓度(或气体压力)

在给定的温度下，活化分子的比率是一定的，增大浓度(或气体压力)，也就是增大了活化分子的总数。显然，用这种方法来加快反应速率，其效率并不高。

(2) 升高温度

若分子总数不变，升高反应温度能使更多的分子因获得能量而成为活化分子，使反应速率迅速提高，但在很高温度下进行反应不仅费热，而且反应的生成物可能不稳定或发生某些副反应。

5.3.1.4 加快反应速率的方法

(3) 降低活化能

常温下，一般反应物分子的能量并不大，而活化分子的数量通常极小。若设法降低反应所需的活化能，即使温度、分子总数不变，也能使更多的分子成为活化分子，从而加快反应速率。

一般选用**催化剂**来改变反应的历程，从而降低反应的活化能。

5.4 催化作用与催化剂

催化剂：参加化学反应，改变反应过程降低反应活化能，提高反应速度，组成、质量和化学性质在反应前后不变。

为什么催化剂能改变反应速率？因为它参与了反应过程，改变了原来的反应途径，因而改变了活化能。

例如：

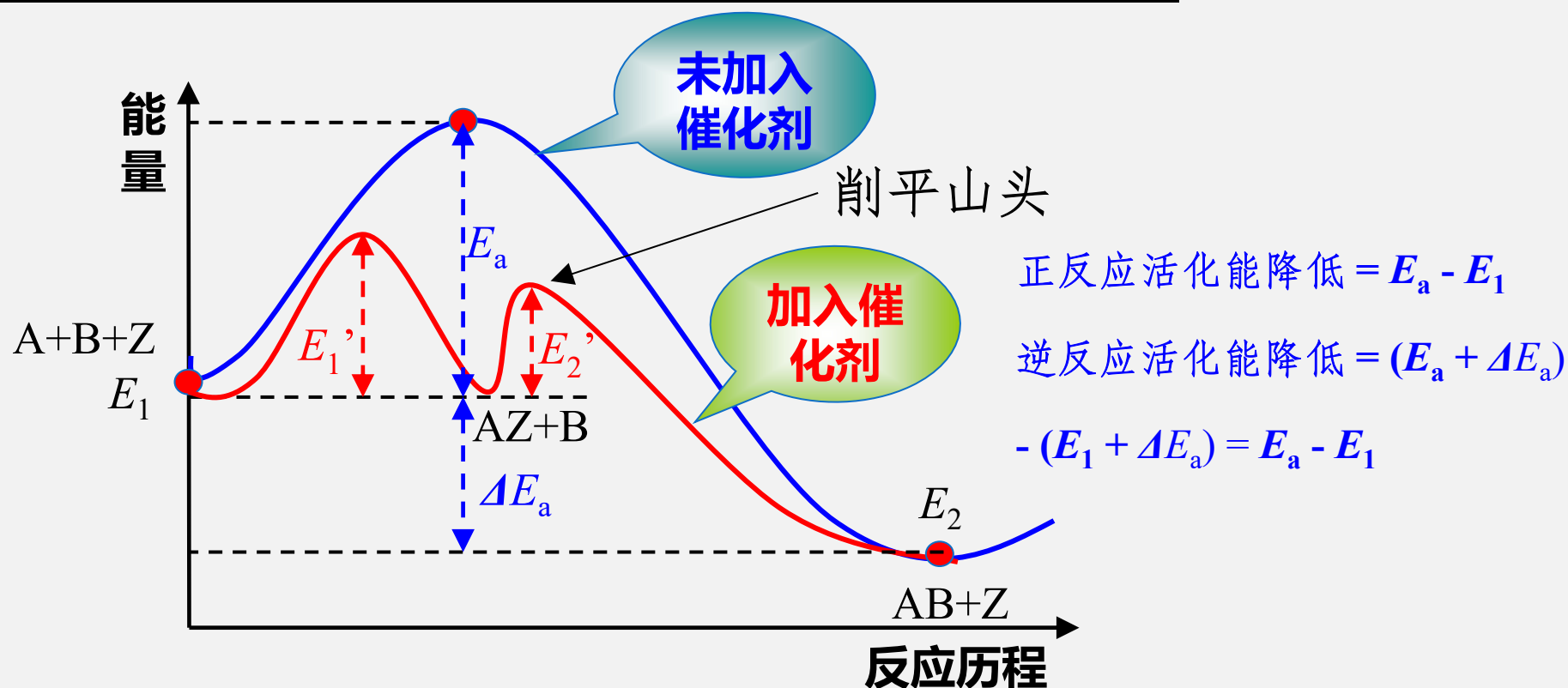
反应： $A + B = AB$ ，活化能 E_a

加入催化剂 Z 后， $A + Z = AZ$ ，活化能 E_1' 。 $AZ + B = AB + Z$ ，活化能 E_2' 。 E_1' 和 E_2' 均小于 E_a ，反应加快。



重点

5.4.1 催化剂的作用机理

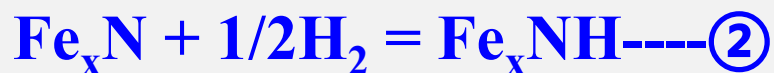


从上图来看，加入催化剂后，正反应活化能降低的值与逆反应活化能降低值是相等的。这表明，催化剂对正、逆反应的作用是同等的，它只加快反应速率，而不影响化学平衡，不改变反应方向。

5.4.2 催化剂的重要性

对于合成氨的反应，如不使用催化剂，反应十分缓慢，毫无生产价值，当采用铁催化剂后，反应速率显著变快。这才可能投入生产。加入铁催化剂后的反应历程（机理）如下：

合成氨的反应： $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = \text{NH}_3$



5.4.2 催化剂的重要性

- 在合成氨中，使用铁催化剂，在298和773 K时，反应速率分别增加为原速率的 8×10^{18} (298 K) 和 2×10^7 (773 K) 倍。
- 若不使用催化剂，而采用升温的方法来提高反应速度，要达到同等反应速率时，分别需要提高温度到 518 K (提高220 °C) 和 1344 K (提高571 °C)。
- 催化剂往往是高效低成本实现化工生产的关键。

5.4.2 催化剂特点

- (1) 高效性（用量少、作用大）。
- (2) 选择性 $\left\{ \begin{array}{l} \text{一种催化剂只能催化一种或几种反应。} \\ \text{同一反应用不同催化剂得到不同产物。} \end{array} \right.$
- (3) 反应前后组成和质量不变，但物理性质可能有变。
- (4) 同时加大正逆两方向的速率，不影响平衡状态。
- (5) 酶的活性要在一定温度、一定pH范围时才最大。
- (6) 催化剂易中毒。

注：催化剂虽可改变反应活化能，但不能改变反应的 $\Delta_r G$ 。
因此对一个 $\Delta_r G > 0$ 的反应，不能用催化剂促使其自发。

5.4.3 酶催化剂

例7 某酶催化反应的活化能是 $50.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，估算此反应在发烧至 40°C 的病人体内比正常人(37°C)加快的倍数。

解：

$$\begin{aligned}\ln \frac{k(313)}{k(310)} &= \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \\ &= \frac{50.0 \times 10^3 \times (313 - 310)}{8.314 \times 310 \times 313} \\ &= 0.186\end{aligned}$$

$$k(313 \text{ K}) / k(310 \text{ K}) = 1.20$$

5.5 本章小结

- 反应速率与反应速率系数；反应级数，0级和1级反应的半衰期；基元反应和复杂反应，阿仑尼乌斯公式；活化能与活化分子，碰撞理论和过渡态理论，催化剂和催化作用
- 质量作用定律（反应速率方程式）
- 若基元反应的化学方程式为： $aA + bB = gG + dD$
- 则反应速率方程式为： $v = k(c_A)^a \cdot (c_B)^b$
- 阿仑尼乌斯公式： $k = A \exp(-\frac{E_a}{RT})$