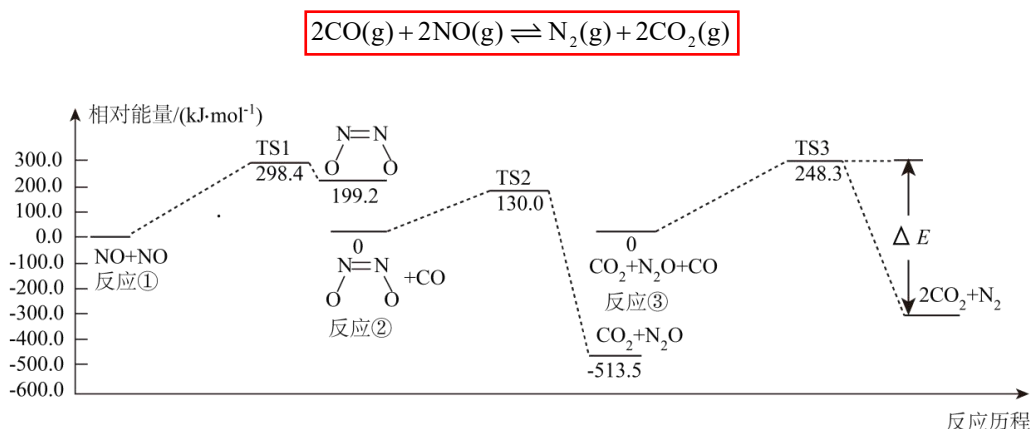


【一化基础大合集】【选必一 反应速率】【一化辞典】3 基元反应 反应历程 活化能 催化剂（重要）

基元反应与反应历程

1. 由反应物只经一步就转化成生成物的反应，称为**基元反应**。
2. 由**多步完成**的称为**非基元反应**或**复杂反应**，其中的每一步都是一个基元反应。
3. 化学反应所经过的步骤，称为反应历程或反应机理。**反应历程是用一系列的基元反应来描述的**，基元反应的总和称为总反应，平时所写的化学方程式是总反应的化学方程式，只能表示出最初的反应物和最终的生成物之间的化学计量关系。



浓度对反应速率的影响（鲁科版教材）

在 298 K 时，实验测得溶液中的反应 $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HI} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$ 在反应物浓度不同时的反应速率见表 2-3-2。

表 2-3-2 反应 $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HI} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$ 在不同反应物浓度时的反应速率

实验编号	1	2	3	4	5
$c(\text{HI})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.100	0.200	0.300	0.100	0.100
$c(\text{H}_2\text{O}_2)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.100	0.100	0.100	0.200	0.300
$v/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	0.007 6	0.015 3	0.022 7	0.015 1	0.022 8

由上述实验数据可以发现：在 HI 浓度一定时， H_2O_2 浓度每增大一倍，反应速率就提高一倍；在 H_2O_2 浓度一定时，HI 浓度每增大一倍，反应速率也提高一倍。上述关系可表示为：

$$v = kc(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot c(\text{HI})$$

k 称为反应速率常数，表示单位浓度下的反应速率，反应速率常数与浓度无关，但受温度、催化剂、固体表面性质等因素的影响。通常，反应速率常数越大，反应进行得越快。

根据化学反应速率与反应物浓度的关系式，可以清楚地判断反应物浓度的改变对化学反应速率的影响。但必须指明的是，一个化学反应的速率与参与反应的物质的浓度的关系式是实验测定的结果，不能随意根据反应的化学方程式直接写出。对于很多反应，这种关系式中浓度的方次与化学方程式中各物质化学式前的系数并无确定关系

表 2-3-3 一些化学反应的速率与参与反应物质的浓度的关系

化学反应	反应速率与参与反应物质的浓度的关系式
$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCl}$	$v = kc(\text{H}_2)c^{\frac{1}{2}}(\text{Cl}_2)$
$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ (气体反应)	$v = kc(\text{H}_2)c(\text{I}_2)$
$\text{CO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{NO}$	$v = kc^2(\text{NO}_2)$

浓度对反应速率的影响（人教版教参）

基元反应的化学反应速率与反应物浓度的关系式

当实验已经判定反应是基元反应时，反应速率方程很容易按化学方程式的计量数直接写出。基元反应的速率常数和平衡常数的关系是一目了然的，如对于反应 $\text{CO} + \text{NO}_2 = \text{CO}_2 + \text{NO}$ 而言：

$$v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot c(\text{CO}) \cdot c(\text{NO}_2)$$

$$v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} \cdot c(\text{CO}_2) \cdot c(\text{NO})$$

当达到平衡时， $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$ ，浓度项都是平衡浓度

$$k_{\text{正}} \cdot c(\text{CO}) \cdot c(\text{NO}_2) = k_{\text{逆}} \cdot c(\text{CO}_2) \cdot c(\text{NO}) \rightarrow \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = \frac{c(\text{CO}_2) \cdot c(\text{NO})}{c(\text{CO}) \cdot c(\text{NO}_2)} = K$$

只限于基元反应，非基元反应的速率方程由实验测定反应级数及反应速率常数之后才能确定

温度对反应速率的影响（鲁科版教材）

温度对化学反应速率的影响是多种多样的。对于大多数反应，温度升高，化学反应速率加快，但加快的程度不同。为了深入探讨温度对化学反应速率的影响，我们从反应 $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCl}$ 所包含的一个基元反应 $\text{H}_2 + \text{Cl} \cdot \longrightarrow \text{HCl} + \text{H} \cdot$ 来入手研究。

基元反应 $\text{H}_2 + \text{Cl} \cdot \longrightarrow \text{HCl} + \text{H} \cdot$ 是 $\text{Cl} \cdot$ 与 H_2 分子碰撞，导致 $\text{H}-\text{H}$ 键断裂、 $\text{H}-\text{Cl}$ 键形成的过程。研究表明，这个过程需经历一个高能量的中间状态，此时形成一种旧键没有完全断裂、新键没有完全形成的过渡态 $\text{H} \cdots \text{H} \cdots \text{Cl}$ ，如图 2-3-6 所示。过渡态的能量与反应物的平均能量之差 E_a 称为基元反应 $\text{H}_2 + \text{Cl} \cdot \longrightarrow \text{HCl} + \text{H} \cdot$ 的活化能。活化能的存在是化学反应通常需要获得能量才能实际发生的原因。不同的基元反应活化能大小不同，因此化学反应速率不同。显然，活化能越高，反应越难发生。

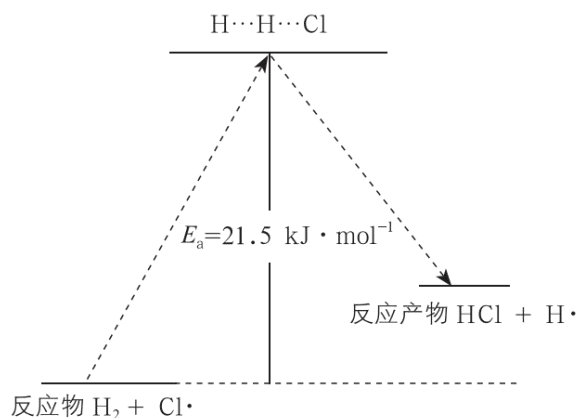


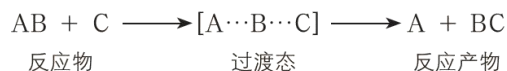
图2-3-6 基元反应 $\text{H}_2 + \text{Cl}\cdot \rightarrow \text{HCl} + \text{H}\cdot$ 的活化能示意图

对活化能本质的认识（鲁科版教材）

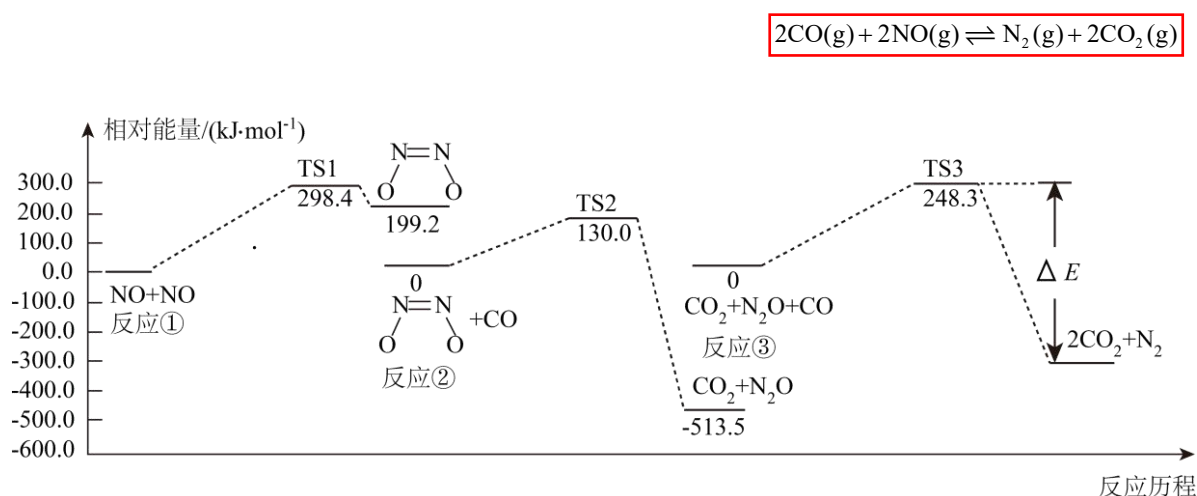
100多年来，为了正确认识活化能并从理论上进行计算，科学家一直在进行探讨，提出了若干个化学反应速率理论。其中，最著名的是基元反应碰撞理论和基元反应过渡态理论。

基元反应碰撞理论认为，化学反应之所以能发生，是反应物分子之间互相碰撞的结果，但只有能量超过某一限度 E_c （相当于活化能）并满足一定方向要求的活化分子之间的碰撞，才是真正发生反应的有效碰撞。这个理论解释了温度、活化能对化学反应速率的影响。例如，低温时，活化分子少，有效碰撞少，化学反应速率就低；高温时，活化分子多，有效碰撞多，化学反应速率就高。又如，活化能高，能量超过活化能的活化分子少，有效碰撞少，化学反应速率就低。

基元反应过渡态理论认为，基元反应在从反应物到产物的变化过程中要经历一个中间状态，这个状态称为过渡态。



过渡态是反应过程中具有最高能量的一种结构状态，过渡态能量与反应物的平均能量的差值相当于活化能。实验研究已证实过渡态确实存在。



阿伦尼乌斯公式（鲁科版）

1889年，阿伦尼乌斯在大量实验的基础上，提出了反应速率常数与温度之间关系的经验公式：

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

式中： k 为反应速率常数； A 为比例系数； e 为自然对数的底； R 为理想气体常数； E_a 为活化能，单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

该经验公式表明，当 $E_a > 0$ 时，升高温度，反应速率常数增大，化学反应速率随之提高。由该公式还可知， E_a 值越大，改变温度对反应速率的影响程度就越大。这就是升高相同温度时，不同化学反应的速率提高的倍数不同的原因。

催化剂对反应速率的影响（鲁科版教材）

- 催化剂是能改变化学反应速率而在反应前后本身的质量和化学性质不变的物质。
- 由于催化剂的质量和化学性质在反应前后不变，反应历程中必定既包括有催化剂参与的反应，又包括使催化剂再生的反应。可见，催化剂通过参与反应改变反应历程、改变反应的活化能来改变化学反应速率。
- 需要注意的是，催化剂不能改变化学反应的平衡常数，不能改变平衡转化率。

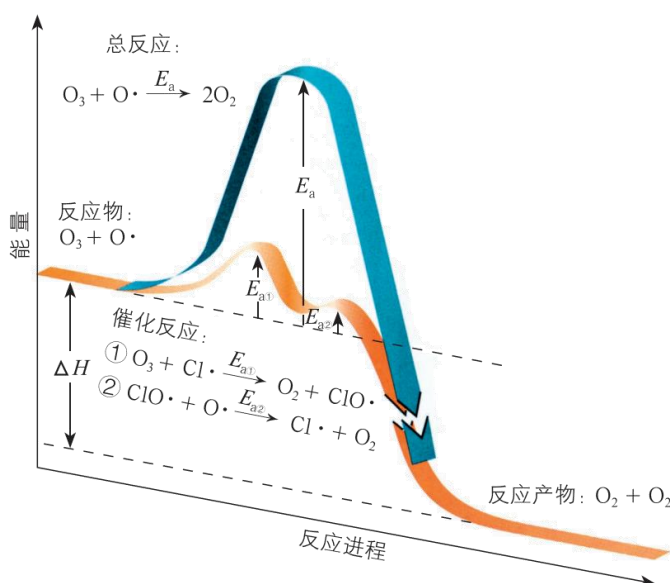
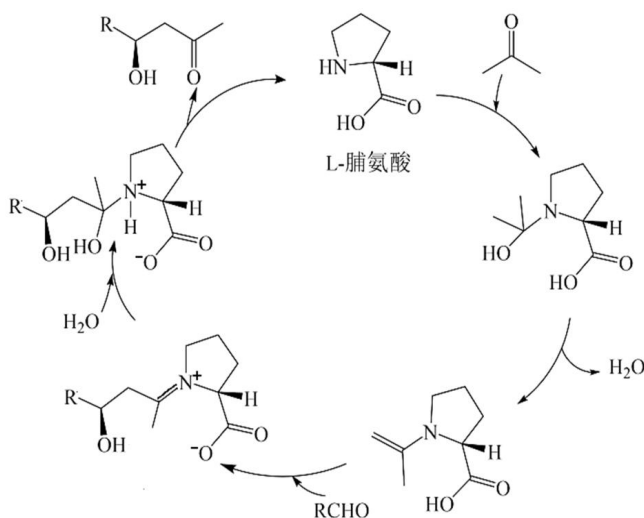
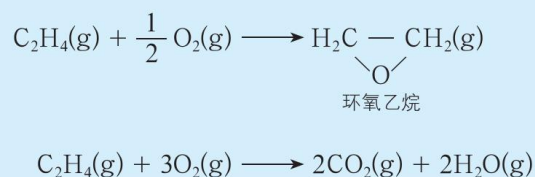


图2-3-7 臭氧分解反应以及氯自由基催化臭氧分解反应过程中的能量变化示意图

2021年诺贝尔化学奖授予了对有机小分子不对称催化作出重大贡献的科学家，其研究成果羟醛缩合反应的催化循环机理如下图所示。



催化剂具有选择性,某种催化剂对某一反应可能是活性很强的催化剂,但对其他反应就不一定具有催化作用。例如,乙烯与氧气可发生以下两个反应:



对于乙烯与氧气的反应,研究人员开发了一种银催化剂,它能加快第一个反应(主反应),而对第二个反应(副反应)影响较小。根据这一特性,可以通过选择催化剂来调控反应,使生成环氧乙烷的反应加快,从而提高这种重要的化工原料的生产效率。

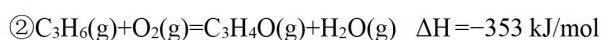
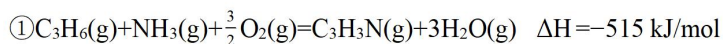
催化剂的活性除了与自身成分有关外,还受到粒径、合成方法等因素以及反应温度、压强等条件的影响。通常,催化剂发挥作用需要维持在活性温度范围内。此外,有些物质的存在会使催化剂明显失效,这种现象称为催化剂中毒。

(2016 全国II卷)丙烯腈($\text{CH}_2=\text{CHCN}$)是一种重要的化工原料,

工业上可用“丙烯氨氧化法”生产,主要副产物有丙烯醛($\text{CH}_2=\text{CHCHO}$)

和乙腈(CH_3CN)等,以丙烯、氨、氧气为原料,在催化剂

存在下生成丙烯腈($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$)和副产物丙烯醛($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$)的热化学方程式如下:



提高丙烯腈反应选择性的关键因素是_____。

(2020 全国III卷)二氧化碳催化加氢合成乙烯反应往往伴随副反应,生成 C_3H_6 、 C_3H_8 、 C_4H_8 等低碳烃。一定温度和压强条件下,为了提高反应速率和乙烯选择性,应当_____。

苏教版基元反应补充内容



拓展视野

基元反应模型与化学反应速率研究

每一个化学反应自开始后所经历的过程称为反应历程。研究表明,许多反应的反应历程较为复杂,反应物并不能直接一步转化为生成物。化学家提出了“基元反应”的模型,说明了有效碰撞与活化分子的关系,进而明确了反应的活化能对基元反应速率的影响。由正、逆反应的活化能图示(图2-8)可知,基元反应的逆反应也是一步即可完成的基元反应,并且经过同一个“过渡状态”。基元反应模型可以解释化学反应的能量变化,可近似地估算出反应的焓变 ΔH ,还可以解释浓度、温度、催化剂对反应速率的影响。

复杂反应中的速率控制步骤往往决定了该反应的速率。如 $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ 不是基元反应。根据实验现象,化学家提出了由三步构成的反应模型:

- ① $2\text{NO} = \text{N}_2\text{O}_2$ (快)
- ② $\text{N}_2\text{O}_2 = 2\text{NO}$ (快)
- ③ $\text{N}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ (慢)

其中,第一步反应的产物 N_2O_2 是第二、第三步的反应物。依据反应模型的理论计算表明,慢反应③是决定整个反应速率的关键步骤。

甲酸在催化作用下脱氢可生成 CO_2 ,反应机理和相对能量变化如图所示

