

综合素质
提升研学

师资
培训

新高考
培优

学科
专题

拔尖
创新
人才培养

高考
精英
特训

高一高考培优课程 (化学)



关注华夏园教育官方微信公众号获取更多升学资讯

化学反应原理

化学反应速率

一、化学动力学和化学热力学的区别

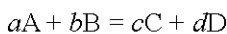
热力学：了解反应进行的方向、最大限度以及外界条件对平衡的影响。

动力学：反应进行的速率和反应的历程（即机理）。

二、反应速率的表示方法

化学反应速率是用来表示化学反应进行快慢的物理量。将物质的浓度随时间的变化率称为反应速率，单位 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 或 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

反应速率可用单位时间内反应物浓度的减少或生成物浓度的增加来表示。



$$v_A = -\frac{\Delta c(A)}{\Delta t}, v_B = -\frac{\Delta c(B)}{\Delta t}, v_C = \frac{\Delta c(C)}{\Delta t}, v_D = \frac{\Delta c(D)}{\Delta t}$$

用不同物质表示的反应速率结果不一样，比值等于对应化学计量数的比值

$$v_A : v_B : v_C : v_D = a : b : c : d$$

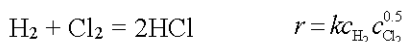
将各物质的反应速率除以系数，得到统一的反应速率

$$r = \frac{v_A}{a} = \frac{v_B}{b} = \frac{v_C}{c} = \frac{v_D}{d}$$

三、速率方程

1、速率方程的定义

速率方程是反映反应速率 r 和反应物或产物浓度 c （或压强 p ）的关系的方程。速率方程只能先由实验测得，然后通过分析机理去解释。一些简单的反应可以通过理论去预测速率方程。



2、反应级数

如果速率方程具有较简单的形式，则其中浓度或压强的指数的和叫做反应级数。简单级数的速率方程如下所示：

$$\text{零级：} r = k \quad \text{一级：} r = kc \quad \text{二级：} r = kc^2 \text{ 或 } r = kc_{\text{A}}c_{\text{B}}$$

速率方程形式复杂的反应没有反应级数。反应级数可以反映浓度对反应速率的影响程度。

3、速率常数

速率方程中的 k 称为速率常数，是化学动力学中一个重要物理量，其数值直接反映了速率的快慢。 k 的单位和速率方程的形式相关。

k 由反应的本性决定，越快的反应 k 越大。 k 与物质的浓度和压强无关。 k 和温度有关，温度升高， k 增大。 k 的单位和速率方程的形式有关。

4、速率方程的积分式

微分式中存在浓度对时间的微分，不方便计算。简单级数的反应可以通过对微分式积分，得到积分式。速率方程的积分式，是反应物或生成物浓度和时间的关系。

5、半衰期：反应物反应掉一半需要的时间

级数	微分式	积分式	半衰期 $t_{1/2}$
零级	$r = k$	$c_0 - c = kt$	$c_0/2k$
一级	$r = kc$	$\ln(c_0/c) = kt$	$\ln 2/k$

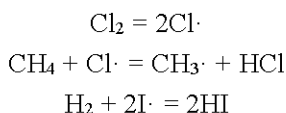
四、基元反应和非基元反应

1、基元反应

由反应物微粒（分子、原子、离子或自由基）一步完成的反应。

2、反应分子数

基元反应中反应物的分子数称为反应分子数。按照反应分子数，基元反应可分为单分子、双分子、三分子反应，举例如下



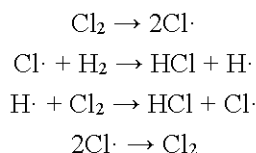
3、质量作用定律

基元反应的速率方程可以直接由反应方程式得到，反应速率 = 速率常数×反应物浓度的系数幂之积。例如，对于上述三种基元反应，速率方程具有如下形式

$$\begin{aligned} r &= kc(\text{Cl}_2) \\ r &= kc(\text{CH}_4)c(\text{Cl}\cdot) \\ r &= kc(\text{H}_2)c(\text{I}\cdot)^2 \end{aligned}$$

4、非基元反应

是若干基元反应的组合，平时见到的反应大都是非基元反应。 $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ 由几个基元反应构成，这些基元反应描述了总反应的途径，也称为反应机理。



非基元反应的速率方程无法直接得到，可以通过实验测定或理论推导得到。

五、影响反应速率的因素

1、浓度

根据速率方程，对于非零级简单级数反应，反应物浓度越大，正反应速率越快。级数不同，影响程度也不同。对于复杂级数反应，产物浓度也可能影响正反应速率。

2、压强

无气体反应，影响不大。有气体反应，压强的影响和浓度的影响是一致的，因为气体分压和浓度成正比： $p = cRT$ 。判断下列条件下速率的变化情况：

- (1) 减小容积
- (2) 容积不变，充入惰性气体
- (3) 恒压条件，充入惰性气体

3、温度

化学反应总伴随体系能量先升高,又降低的过程。反应的反应物从常态转变为活化状态所需要的能量,称为反应的活化能。活化能大小决定了 k 的大小,也就决定了反应的快慢,二者关系由阿伦尼乌斯公式描述:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A \quad \ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

基元反应活化能都是大于 0 的。非基元反应的活化能称为表观活化能,绝大部分非基元反应的表观活化能也是大于 0 的,因此反应速率一般随温度升高而加快。

4、催化剂

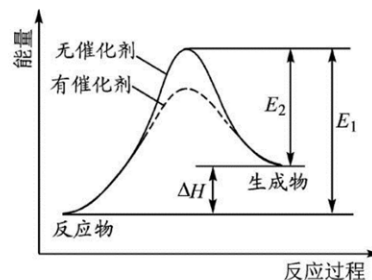
催化剂可以改变反应的表观活化能,因此改变速率常数,进而改变反应速率。甚至可以改变反应的机理从而改变速率方程的形式。催化剂一般使得反应速率增大。且使正逆反应速率同等程度改变,因此催化剂不影响平衡。

5、表面积、超声波、微波、光辐射、电弧、磁场等

六、催化剂

1、催化剂和催化反应

在反应中,数量和组成不变,能改变反应速率的物质,叫催化剂。催化剂改变反应速率的作用,称为催化作用;有催化剂参加的反应,称为催化反应。

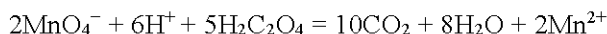


2、催化反应分类

(1) 反应物和催化剂处于同一相中,不存在相界面的催化反应,称均相催化。如 NO_2 催化 SO_2 的氧化

(2) 反应物和催化剂处于不同相中,存在催化剂和反应物的相界面,称为非均相催化,如 V_2O_5 催化 SO_2 氧化、 Pt 催化 H_2 的氧化、铁触媒催化合成氨, Ag 催化 H_2O_2 分解

(3) 若产物之一对反应本身有催化作用,则称之为自催化反应。如:



产物中 Mn^{2+} 对反应有催化作用。自催化反应存在诱导期。

3、催化剂的选择性

(1) 特定的反应有若干特定的催化剂。如:

$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ 的催化剂: V_2O_5 , NO_2 , Pt ;

$\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$ 的催化剂: $\text{CuO-ZnO-Cr}_2\text{O}_3$;

酯化反应的催化剂: 浓硫酸, 浓磷酸, 固体酸, 活性氧化铝

(2) 同样的反应, 催化剂不同时, 产物可能不同。如:

$\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$ (催化剂 $\text{CuO-ZnO-Cr}_2\text{O}_3$);

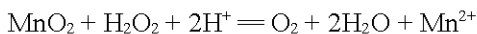
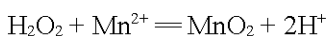
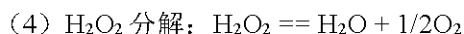
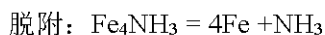
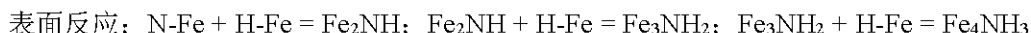
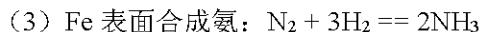
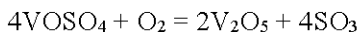
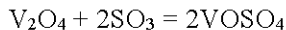
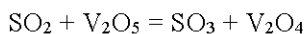
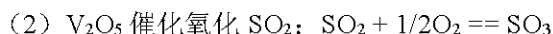
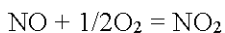
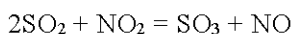
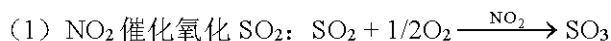
$\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (催化剂 $\text{Ni} + \text{Al}_2\text{O}_3$)

$2\text{KClO}_3 = 2\text{KCl} + \text{O}_2$ (催化剂 MnO_2);

$4\text{KClO}_3 = 3\text{KClO}_4 + \text{KCl}$ (无催化剂)

4、催化的原理

催化剂参与反应, 改变了反应的机理, 选择了一条每一步基元反应的活化能都较小的反应途径, 从而提高了反应速率。



5、催化的特点

(1) 催化剂参与反应，改变了反应机理，反应后催化剂再生。

(2) 催化剂可能改变了 k ，还可能改变了速率方程的形式。

(3) 催化剂同等程度降低正、逆反应的活化能，因此催化剂同等程度加快正逆反应速率，只缩短达到平衡的时间，不能改变平衡的位置。

化学平衡

七、化学平衡

1、化学平衡的概念

一定条件下，可逆反应中正、逆反应速率相等，反应混合物中各组分浓度不变的状态，叫做化学平衡状态。达到化学平衡状态，就达到了反应在该条件下的最大限度。

2、化学平衡的特征

(1) 动：平衡并非静止，反应仍在发生

(2) 等：正逆反应速率相等

(3) 定：各组分浓度不变

(4) 变：随着条件改变，当前平衡被破坏，直到新的平衡建立，这叫做平衡的移动

八、平衡的移动

1、本质：条件改变，导致 $v_{\text{正}} \neq v_{\text{逆}}$ 。若 $v_{\text{正}} > v_{\text{逆}}$ ，则右移，反之左移。

2、勒夏特列原理：如果改变一个条件 (T, c, p)，化学平衡会朝着减弱这种改变的方向移动

3、影响平衡移动的因素：浓度、压强、温度

九、反应商

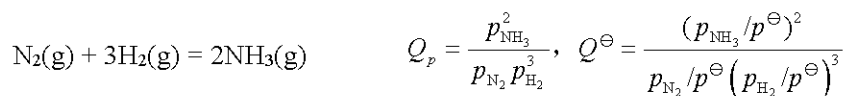
1、定义

反应商是定量表示反应在某一时刻的进行程度的物理量。

一定温度下，对一个反应，在任何阶段，具有如下形式的物理量 Q 称为反应商。用浓度

作为变量时表示为 Q_c ，压力作为变量时表示为 Q_p ，反应商可能有单位。

标准反应商：通过除以标准浓度 $c^\ominus (= 1\text{mol/L})$ 、标准压力 $p^\ominus (= 100\text{kPa})$ ，消除了单位的反应商，用 $Q^\ominus$ 表示。 $Q^\ominus$ 中气体必须用分压，不能用浓度。



2、反应商的特征

- (1) 方程式系数乘以 a ，反应商变为 Q^a 。
- (2) 两反应相加，相应的 Q 相乘
- (3) 纯固体、液体和溶剂不出现在表达式中
- (4) Q 的单位和方程式相关

3、反应商的物理意义

是反应当前进行程度的定量表示

- (1) Q 的大小反映平衡的位置
- (2) Q 的变化反映平衡的移动
- (3) Q 不变，表示反应达到平衡状态

十、平衡常数

1、定义

一定温度下，对一个反应，达到化学平衡时，反应商是一个常数，叫做平衡常数，用 K_c (或 K_p) 表示，即 $K = Q_{\text{平衡}}$ 。

平衡常数表示反应平衡时的进行程度，称为反应限度。平衡常数越大，反应达到平衡时越完全。 $K > 10^5$ ，一般认为完全反应。

2、平衡常数的影响因素

平衡常数是一个常数，是一个化学反应的本性，只与温度有关，与浓度和压力和是否有催化剂等反应条件无关。

3、反应进行的方向的判据

- (1) $Q-K$ 判据：反应会自发地达到平衡，因此 Q 自发地趋向于 K 。

$Q < K$ ，则 Q 增大，正向进行

$Q = K$ ，则 Q 不变，平衡状态

$Q > K$ ，则 Q 减小，逆向进行

- (2) ΔG 判据

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q^\ominus$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

十一、平衡的移动

1、温度的影响

温度影响 K ，可用范特霍夫方程描述，可以看出，温度对 K 的影响和反应吸放热相关。

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K^\ominus \quad \ln K^\ominus = -\frac{\Delta H^\ominus}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\ominus}{R} \quad \ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = -\frac{\Delta H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

2、浓度(分压)的影响

浓度(分压)直接影响 Q ，进而影响平衡移动的方向。

3、总压的影响

总压可能影响 Q ，和气体分子数变化有关。

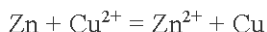
电化学

一、原电池

1、定义：通过化学反应产生电能的装置。

2、原理

氧化还原反应是由还原剂被氧化和氧化剂被还原两个半反应所组成的。如



是由半反应 $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ 和 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$ 所组成。

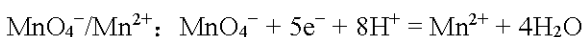
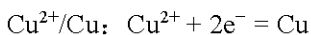
将氧化还原反应的氧化部分和还原部分放在不同区域发生，电子从氧化区通过外电路迁移到还原区，离子从内电路迁移，从而向外电路输出电能。

3、电对

半反应中，发生价态变化的一对物质称为电对。价态高的物质称为电对的氧化型，价态较低的物质称为电对的还原型。氧化型写在前面，还原型写在后面，如 Zn^{2+}/Zn ， Cu^{2+}/Cu 。氧化还原反应是由两个电对构成的反应：

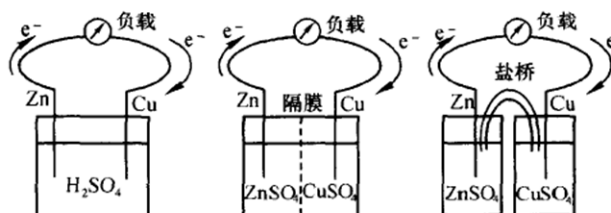


电对中的一对物质呈现共轭的关系，它们之间的转化可用半反应来表示。如



4、结构

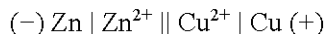
- (1) 负极：具有还原性的物质，发生氧化反应，向外电路失电子
- (2) 正极：具有氧化性的物质，发生还原反应，从外电路得电子
- (3) 电解液：提供能自由移动的载流子（阴阳离子）
- (4) 盐桥（隔膜）：连通正负极，能通过载流子，从而形成内电路



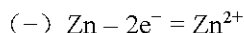
5、电极分类

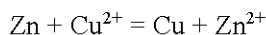
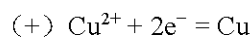
- (1) 金属-金属离子电极，如 $\text{Zn(s)} | \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$
- (2) 气体电极，如 $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}) | \text{H}^+(\text{aq})$ 、 $\text{Pt} | \text{O}_2(\text{g}) | \text{OH}^-(\text{aq})$ 、 $\text{Pt} | \text{Cl}_2(\text{g}) | \text{Cl}^-(\text{aq})$
- (3) 金属-难溶盐电极，如 $\text{Ag(s)} | \text{AgCl(s)} | \text{Cl}^-(\text{aq})$ 、 $\text{Hg(l)} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Cl}^-(\text{aq})$
- (4) 金属-难溶氧化物电极，如 $\text{Ag(s)} | \text{Ag}_2\text{O(s)} | \text{OH}^-(\text{aq})$
- (5) 氧化-还原电极，如 $\text{Pt} | \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{C} | [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、醌-氢醌电极

6、原电池符号



7、半反应（电极反应）和电池反应





8、实用电池

锌锰、锌银、锌汞、铅酸、镍基、锂离子、燃料电池等。

二、金属的电化学腐蚀与防护

1、金属腐蚀：金属、合金和接触的气体、液体发生氧化还原反应而损耗的过程

2、分类：

(1) 化学腐蚀：较纯的金属与干燥气体或非电解质液体直接发生化学反应

(2) 电化学腐蚀：不纯的金属或合金和电解质溶液接触，发生电化学反应

3、吸氧腐蚀：中性或弱酸性

4、析氢腐蚀：酸性

5、电化学防护

(1) 牺牲阳极的阴极保护法

(2) 外加电流的阴极保护法

三、电解池

1、定义：电能转化成化学能的装置

2、原理

电解反应不自发进行，需要外加电流，使阴阳极产生电化学反应。

3、结构

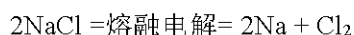
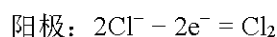
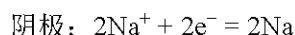
(1) 阴极：从外电路得电子，发生还原反应

(2) 阳极：向外电路给电子，发生氧化反应

(3) 电解液：提供能自由移动的载流子（阴阳离子）

(4) 隔膜：连通正负极，能通过载流子，从而形成内电路

4、电极反应和电解反应



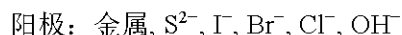
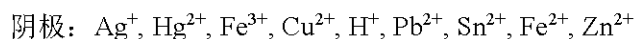
5、电解池和原电池的联和区别

(1) 原电池反应自发，向外输出电能；电解池反应不自发，需要外界向电解池输入电能

(2) 结构类似。原电池分为负极、正极、负极区电解液，正极区电解液，盐桥或隔膜。电解池分为阳极、阴极、阳极区电解液、阴极区电解液、隔膜。

(3) 原电池的充电过程也是电解过程。除此之外，电解池主要用于制备化学物质。

6、离子放电顺序



7、常见电解反应

铅酸电池充电；电解饱和食盐水；电解精炼铜；电解熔融氯化钠；电解制备高锰酸钾；电镀。

8、法拉第电解定律

1934 年法拉第通过实验指出“电解所产生的物质的量，必定与通过的电量成正比，而与其他因素无关”。

$$Q = It = zFm/M$$

F 是 1 mol 电子所带的电量，称为法拉第常量， $F = 96485\text{C/mol}$ ； z 为产生 1mol 物质需要的电子的物质的量。