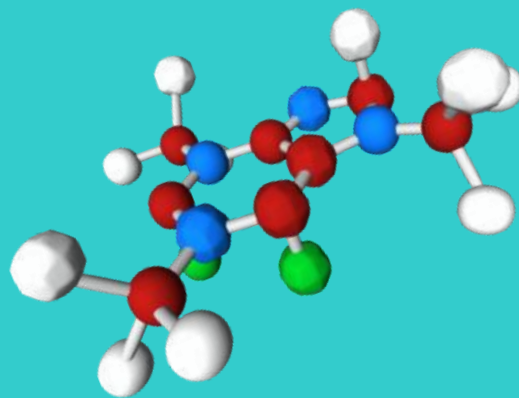
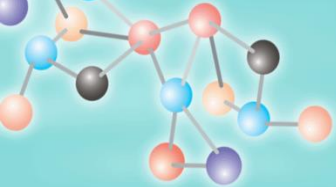


模块二 化学平衡与应用



化学





第五章 化学反应速率与化学平衡



知识目标

能力目标

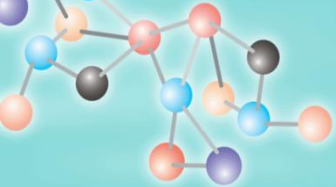
第一节 化学反应速率

第二节 影响反应速率的因素

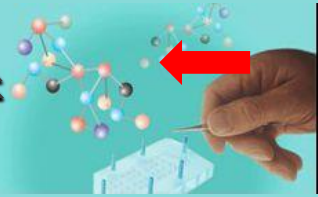
第三节 化学平衡

第四节 影响化学平衡的因素





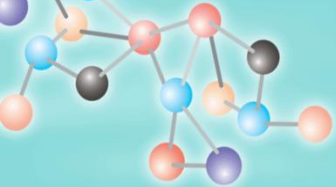
第五章 化学反应速率与化学平衡



知识目标

- ④ 理解化学反应速率的概念、表示方法和反应速率方程；
- ④ 掌握浓度（或分压）、温度、催化剂对化学反应速率的影响；
- ④ 掌握化学平衡的特征及化学平衡常数的概念；
- ④ 掌握化学平衡的计算。





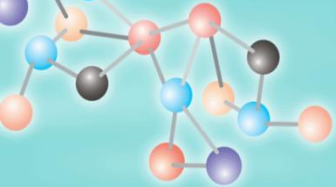
第五章 化学反应速率与化学平衡



能力目标

- ② 能正确写出基元反应的速率方程；能正确判断浓度（或分压）、温度、催化剂对化学反应速率的影响；
- ② 能正确理解平衡常数的物理意义及表示方法；能运用平衡移动原理说明浓度、压力及温度对化学平衡的影响。





第五章 化学反应速率与化学平衡

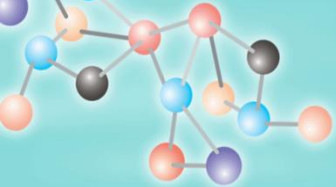


第一节 化学反应速率

• 1. 化学反应速率的概念

各种化学反应进行的快慢程度往往不相同。例如，酸碱中和反应、溶液中的某些离子反应瞬间即可完成。而石油的形成、橡胶的老化等速率极慢，人们难以察觉。



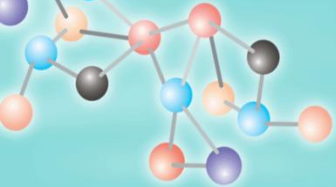


第五章 化学反应速率与化学平衡



- 化学反应速率是衡量化学反应进行快慢的物理量。所谓化学反应速率是指在给定条件下，反应物通过化学反应变为产物的快慢。
- 反应速率越大，化学反应进行得就越快。

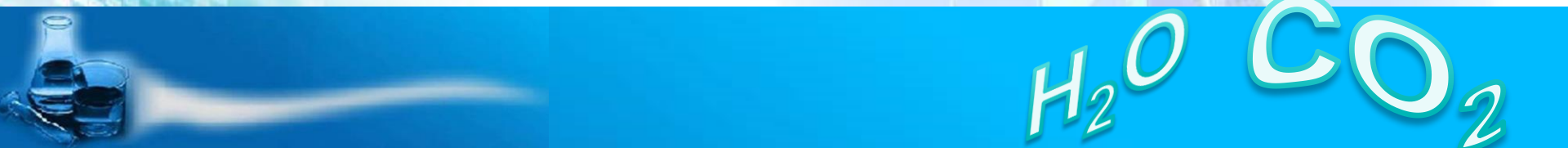


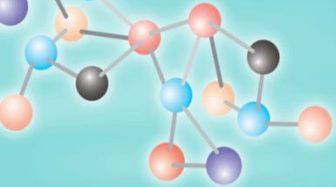


第五章 化学反应速率与化学平衡



- 2. 化学反应速率的表示方法
- 化学反应速率可以用单位时间内某一反应物或生成物浓度的变化的正值来表示。浓度单位为 mol/L ，时间的单位可选秒(s)、分(min)、小时(h)等，反应速率的单位是 $\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ 、 $\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$ 或 $\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 。



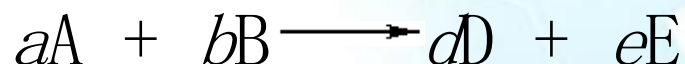


第五章 化学反应速率与化学平衡



- (1) 平均反应速率

- 对于反应



- 平均反应速率可表示为

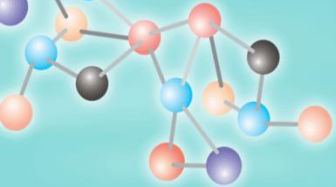
- $$\bar{v} = -\frac{\Delta c(\text{反应物})}{\Delta t} \quad \text{或} \quad \bar{v} = \frac{\Delta c(\text{生成物})}{\Delta t}$$

- 式中 $\bar{v}$ —— 平均反应速率, mol/(L·s);

- Δc —— 反应物或生成物浓度变化, mol/L;

- Δt —— 变化所需时间, s。





第五章 化学反应速率与化学平衡



• (2) 瞬时反应速率

- 指某一反应在某一时刻的化学反应速率，可用时间间隔 Δt 趋于无限小时的平均速率的极限值或微分求得。
- 对于反应



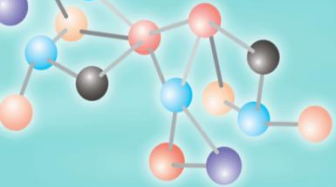
- 瞬时反应速率可表示为

$$v = -\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c(\text{反应物})}{\Delta t} = -\frac{dc(\text{反应物})}{dt}$$

• 或

$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c(\text{生成物})}{\Delta t} = \frac{dc(\text{生成物})}{dt}$$





第五章 化学反应速率与化学平衡



第二节 影响化学反应速率的因素

• 一、浓度对化学反应速率的影响

• 1. 基元反应和非基元反应

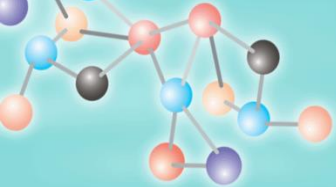
• 一步就能完成的反应为基元反应。

• 两步或两步以上才能完成的反应为非基元反应。

• 2. 速率方程

• 对于基元反应，其反应速率与各反应物浓度幂的乘积成正比。浓度幂的指数为基元反应式中各反应物的化学计量数。这种定量关系可用一经验速率方程（亦称质量作用定律）来表示。

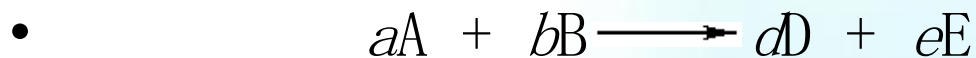




第五章 化学反应速率与化学平衡



- 基元反应



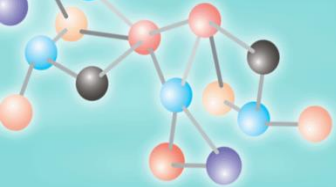
- 反应速率

$$v \propto [c(A)]^a [c(B)]^b$$

$$v = k \cdot [c(A)]^a [c(B)]^b$$

- 式中 $c(A)$ 、 $c(B)$ —— 分别为反应物A、B的浓度，mol/L；
- a 、 b —— 分别为反应物A、B的化学计量数；
- k —— 反应速率常数。





第五章 化学反应速率与化学平衡

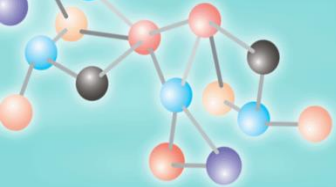


- 气体反应

$$\nu = k \cdot [p(A)]^a [p(B)]^b$$

- 式中 $p(A)$ 、 $p(B)$ —— 分别为反应物A、B的分压；
- k —— 用分压表示时的反应速率常数。



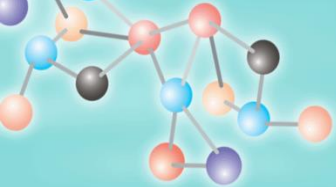


第五章 化学反应速率与化学平衡



- k 是化学反应在一定温度下的特征常数。其物理意义是单位浓度（或分压）下的反应速率。不同的反应， k 值不同；对同一反应，在浓度（或分压）相同的情况下， k 值越大，反应速率越大， k 值越小，反应速率越小。对于指定的反应而言， k 值与温度、催化剂等因素有关，而与浓度无关。





第五章 化学反应速率与化学平衡

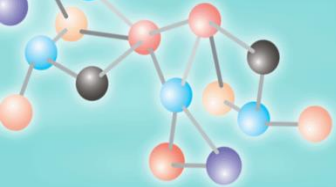


- 速率方程中浓度（或分压）的指数，为反应级数。 a 为反应对A物质的反应级数， b 为反应对B物质的反应级数， $n=a+b$ 为反应总级数。
- 非基元反应，反应物浓度的指数必须由实验测出，它往往与反应式中的化学计量数不一致。

$$v = k \cdot [c(A)]^{\alpha} \cdot [c(B)]^{\beta}$$

- α 、 β 分别为对反应物A和B的反应级数， $\alpha + \beta = n$ 为反应的总级数。



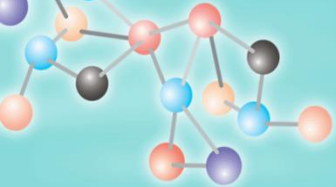


第五章 化学反应速率与化学平衡



- 书写速率方程时应注意：
- 纯固态、纯液态物质，其浓度可视为常数；稀溶液中的溶剂水的浓度也视为常数，以上的常数在速率方程表达式中不必列入。



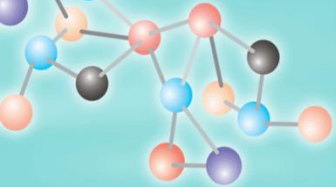


第五章 化学反应速率与化学平衡



- 二、压力对化学反应速率的影响
- 有气态物质参加的反应，压力影响反应的反应速率。在一定温度时，增大压力，气态反应物的浓度增大，反应速率增大；降低压力，气态反应物的浓度减少，反应速率减小。



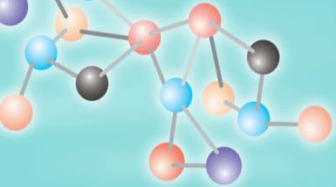


第五章 化学反应速率与化学平衡



- 三、 温度对化学反应速率的影响
- 大多数化学反应随着温度的升高而加快；随着温度的降低而减慢。
- 范特荷甫（ J. H. Van' t Hoff ）研究了各种反应的反应速率与温度的关系，提出了一个近似的经验规律：一般化学反应，在一定的温度范围内，温度每升高 10°C ，反应速率增加到原来的2~4倍。



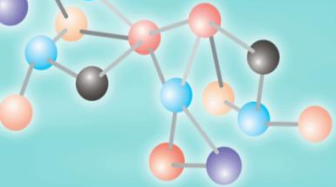


第五章 化学反应速率与化学平衡



- **四、 催化剂对化学反应速率的影响**
- 催化剂能显著改变化学反应速率，而本身在反应前后的组成、质量和化学性质保持不变。
- **五、 其他因素对化学反应速率的影响**
- 多相系统中进行的反应，反应物接触面的大小和接触机会对反应速率有影响；同时生成物是否及时离开反应界面对反应速率也有影响；还有超声波、紫外线、激光等对反应速率都有影响。





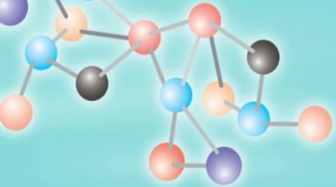
第五章 化学反应速率与化学平衡



第三节 化学平衡

- 一、可逆反应与化学平衡
- 1. 可逆反应
- 在一定条件下，能同时向正、逆两个方向进行的反应。
- 2. 化学平衡
- 正、逆反应速率相等时系统所处状态。
- 平衡时 $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}} \neq 0$





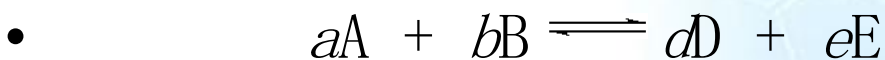
第五章 化学反应速率与化学平衡



• 二、化学平衡常数

• 1. 实验平衡常数

• 可逆反应



• 平衡时

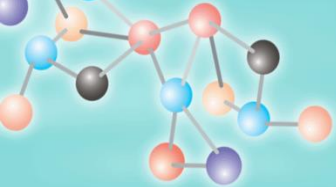
$$K_c = \frac{c(D)^d \cdot c(E)^e}{c(A)^a \cdot c(B)^b}$$

• K_c 为浓度平衡常数

$$K_p = \frac{p(D)^d \cdot p(E)^e}{p(A)^a \cdot p(B)^b}$$

• K_p 称为压力平衡常数



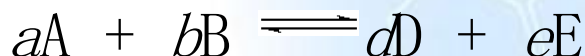


第五章 化学反应速率与化学平衡



• 2. 标准平衡常数

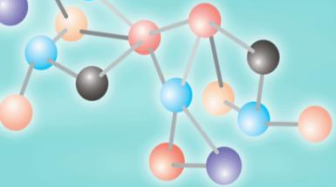
- 标准平衡常数也称热力学平衡常数，以 $K^\ominus$ 表示。其表达式与实验平衡常数相同，但各物质的浓度要用相对浓度 ($c/c^\ominus$) 来表示，各物质的分压要用相对分压 ($p/p^\ominus$) 来表示，其中 $c^\ominus = 1.0\text{mol/L}$ ， $p^\ominus = 100\text{kPa}$ 。
- 可逆反应



- 平衡时

$$K^\ominus = \frac{[c(D)/c^\ominus]^d \cdot [c(E)/c^\ominus]^e}{[c(A)/c^\ominus]^a \cdot [c(B)/c^\ominus]^b} = \frac{[D]^d \cdot [E]^e}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

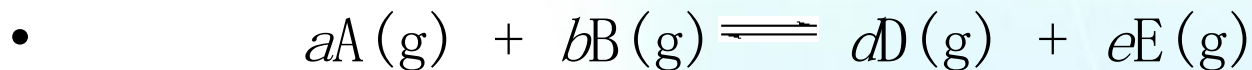




第五章 化学反应速率与化学平衡



- 气体反应

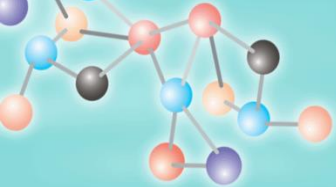


$$K^\theta = \frac{[p(D)/p^\theta]^d \cdot [p(E)/p^\theta]^e}{[p(A)/p^\theta]^a \cdot [p(B)/p^\theta]^b} = \frac{[p'(D)]^d \cdot [p'(E)]^e}{[p'(A)]^a \cdot [p'(B)]^b}$$

- 书写和应用平衡常数时须注意：

- (1) 平衡常数表达式必须与计量方程式相对应。
- (2) 反应式中若有固态、纯液态，它们的浓度不表示在平衡常数表达式中。
- (3) 稀溶液中进行反应，若有水参加，其浓度也不表示在平衡常数表达式中。
- (4) 平衡常数随温度的变化而改变。





第五章 化学反应速率与化学平衡



• 3. 平衡常数的意义

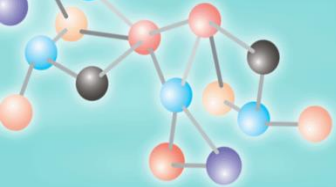
- (1) 平衡常数为一个可逆反应的特征常数，是一定条件下可逆反应进行程度的标度。对同类反应而言， K 值越大，反应朝正向进行的程度越大，反应进行得越完全。

(2) 由平衡常数可以判断反应是否处于平衡态和处于非平衡态时反应进行的方向。若在一容器中置入任意量的 A，B，D，E 四种物质，在一定温度下进行下列可逆反应：



- 此时系统是否处于平衡态？如处于非平衡态，则反应进行的方向如何？为了回答这一问题，引入反应商 Q 的概念。





第五章 化学反应速率与化学平衡



- 在任意状态时，用各生成物相对浓度（或相对分压）幂的乘积与各反应物相对浓度（或相对分压）幂的乘积之比定义为反应商，用Q表示。

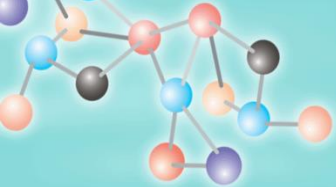
- 溶液中的反应

$$Q = \frac{[c(D) / c^\theta]^d \cdot [c(E) / c^\theta]^e}{[c(A) / c^\theta]^a \cdot [c(B) / c^\theta]^b} = \frac{[c'(D)]^d \cdot [c'(E)]^e}{[c'(A)]^a \cdot [c'(B)]^b}$$

- 气体反应

$$Q = \frac{[p(D) / p^\theta]^d \cdot [p(E) / p^\theta]^e}{[p(A) / p^\theta]^a \cdot [p(B) / p^\theta]^b} = \frac{[p'(D)]^d \cdot [p'(E)]^e}{[p'(A)]^a \cdot [p'(B)]^b}$$





第五章 化学反应速率与化学平衡

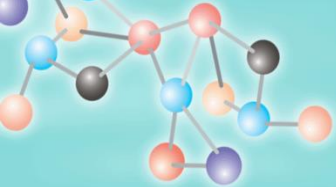


- 当 $Q < K^\theta$ 时，反应向右进行；
- 当 $Q = K^\theta$ 时，反应处于平衡状态；
- 当 $Q > K^\theta$ 时，反应向左进行。

4. 多重平衡

- 在一个系统中，存在多个平衡，且同一种物质同时参与几种平衡，这种现象叫多重平衡。
- 多重平衡的规则：在相同条件下，如有两个反应方程式相加（或相减）得到第三个反应方程式，则第三个反应方程式的平衡常数为前两个反应方程式平衡常数之积（或商）。





第五章 化学反应速率与化学平衡



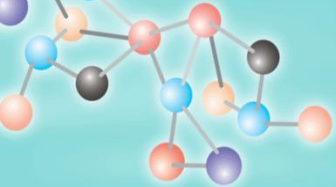
- 三、有关化学平衡的计算
- 1. 由平衡浓度（或分压）计算平衡常数
- 2. 由平衡常数计算平衡转化率
- 平衡转化率 α （简称转化率），是指反应达到平衡时，某反应物转化为生成物的百分率。

$$\alpha = \frac{\text{某反应物已转化的量}}{\text{反应前该反应物的总量}} \times 100\%$$

- 若反应前后体积不变，反应物的量可用浓度表示。

$$\alpha = \frac{\text{某反应物转化了的浓度}}{\text{该反应物的起始浓度}} \times 100\%$$





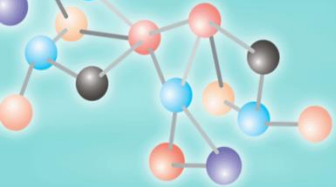
第五章 化学反应速率与化学平衡



第四节 影响化学平衡的因素

- 化学平衡是动态平衡，当外界条件改变时，原来的平衡状态就会被破坏，但在新的条件下，会建立新的平衡状态，这一过程为化学平衡的移动。
- 影响化学平衡移动的主要外界因素有浓度、压力和温度。



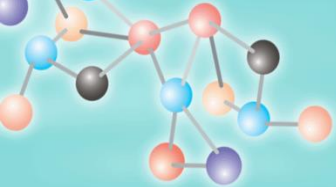


第五章 化学反应速率与化学平衡



- **一、浓度对化学平衡的影响**
- 一定温度下，可逆反应达到平衡时，若增加反应物的浓度，正反应速率将增加， $v_{\text{正}} > v_{\text{逆}}$ ，反应向正方向进行。但随着反应的进行，生成物的浓度不断增加，反应物的浓度不断减小。因此，正反应速率随之下降，而逆反应速率随之上升，当正、逆反应速率再次相等，即 $v_{\text{正}}' = v_{\text{逆}}'$ 时，系统又一次达到平衡。显然在新的平衡中，各组分的浓度均已改变。
- **结论：**一定温度下，增大反应物浓度或减小生成物浓度，化学平衡向右移动；减小反应物浓度或增大生成物浓度，化学平衡向左移动。





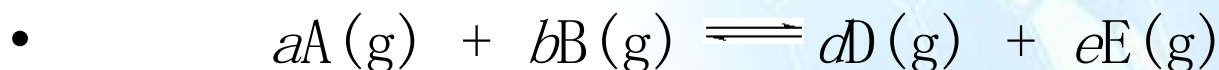
第五章 化学反应速率与化学平衡



• 二、压力对化学平衡的影响

- 压力的变化对固态或液态物质的体积影响很小，但对有气体参加的反应影响较大。

- 可逆反应



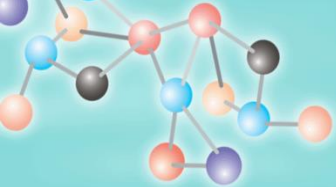
- 在一密闭容器中达到平衡，维持温度恒定，如果将系统的体积缩小至原来的 $1/x$ ($x > 1$)，则系统的总压为原来的 x 倍。这时各组分气体的分压也分别增至原来的 x 倍。

上述讨论可以得出以下结论：

(1) 压力变化只对反应前后气体分子数有变化的反应平衡系统有影响；

(2) 在恒温下增大压力，平衡向气体分子总数减少的方向移动；减小压力，平衡向气体分子总数增加的方向移动。





第五章 化学反应速率与化学平衡



• 三、温度对化学平衡的影响

- 升高温度，化学平衡向吸热方向移动；
- 降低温度，化学平衡向放热方向移动。

• 四、催化剂与化学平衡

- 催化剂能加快反应速率，缩短反应达到平衡的时间，不会使平衡发生移动。

• 五、平衡移动原理

- 改变影响平衡移动的因素之一，平衡就会向着减弱这个改变的方向移动。

