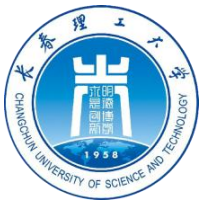




Changchun University of Science and Technology

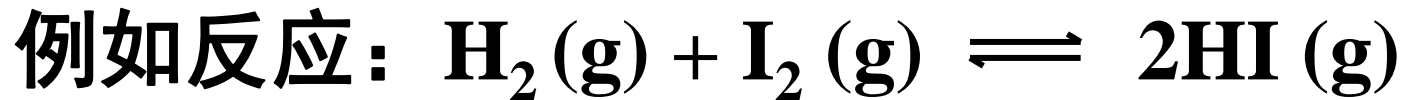
第三章 化学平衡和化学 反应速率



3.1 化学平衡

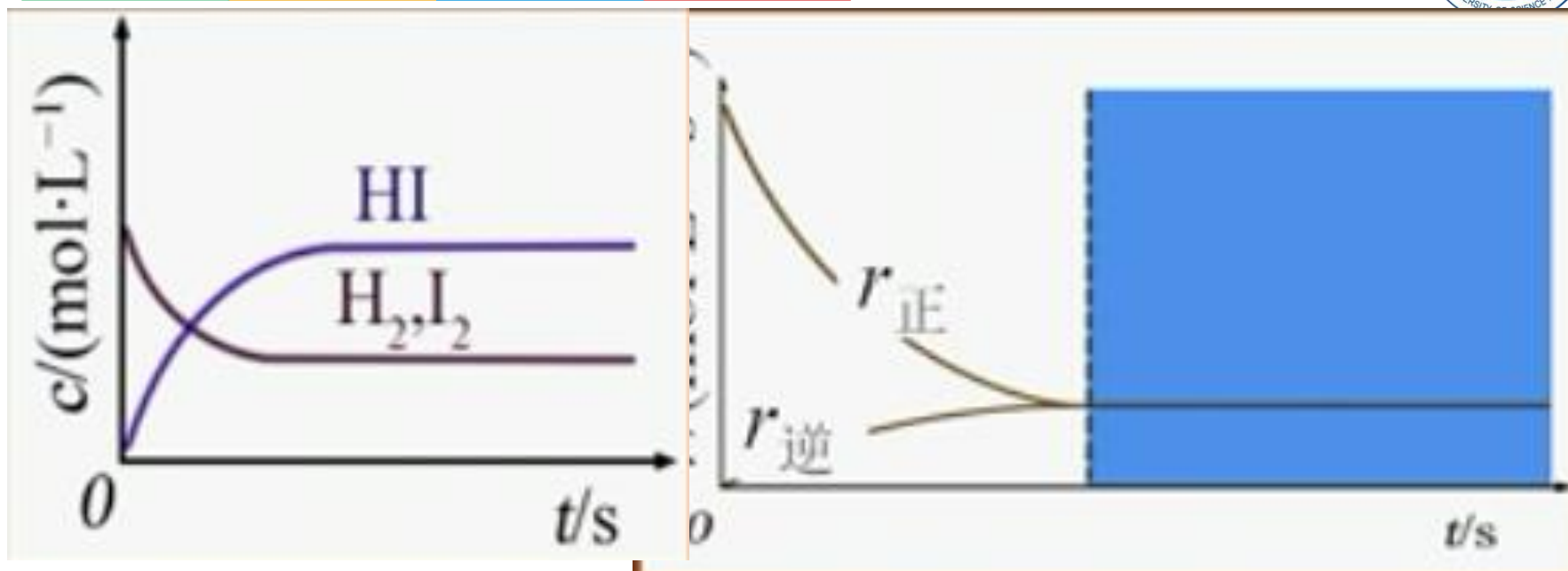
3.1.1 化学平衡的特征

可逆反应：在同样的条件下，既可向一方向进行又可向相反进行的反应称为可逆反应。

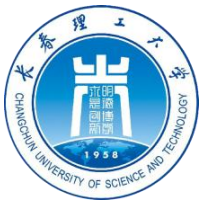


大多数化学反应都有一定的可逆性。

3.1 化学平衡



化学平衡状态：在一定温度下，反应进行到一定程度，正反应速率和逆反应速率相等，各反应物、生成物的浓度不再变化，即反应进行到了极限，这时反应体系所处的状态称为化学平衡。

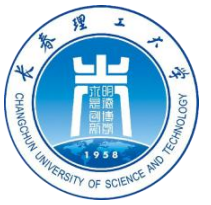


3.1 化学平衡



初始： $v_{\text{正}} > v_{\text{逆}}$

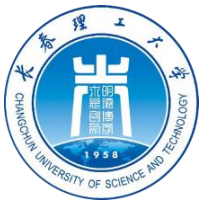
平衡： $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$



3.1 化学平衡

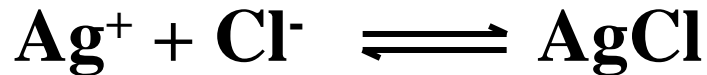
化学平衡的特点：

1. $\Delta_r G = 0$, $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$ 。
 2. 动态平衡，反应物和产物的浓度不再改变。平衡态是反应达到的最大程度。
 3. 化学平衡是有条件的平衡。
 4. 平衡组成与达到平衡的途径无关。
-

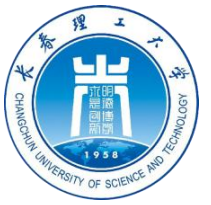


3.1 化学平衡

可逆的化学反应进行到一定程度，达到动态平衡。



以上两个反应达到平衡时反应进行的程度很不一样。应该用一个物理量，定量描述反应进行程度的大小。我们引入**平衡常数**的概念。



3.1 化学平衡

3.1.2 标准平衡常数及其有关的计算

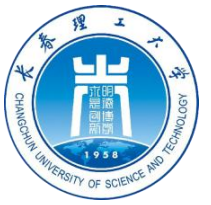
1. 经验平衡常数



某温度下达平衡时,

$$\frac{[G]^g [H]^h}{[A]^a [B]^b} = K$$

任何可逆反应，不管反应始态如何，在一定温度下达平衡时，各生成物平衡浓度幂的乘积与反应物平衡浓度幂的乘积之比值为一常数，称**化学平衡常数**。



3.1 化学平衡

$$\frac{[G]^g [H]^h}{[A]^a [B]^b} = K$$

其中，以浓度表示的称为**浓度平衡常数** (K_c)；

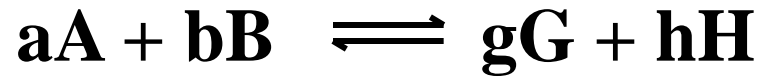
以分压表示的称为**压力平衡常数** (K_p)。

由于 K_c 和 K_p 都是把实验测定值直接代入平衡表达式中计算所得，因此它们均属**实验平衡常数**或**经验平衡常数**。

其数值和量纲随分压或浓度的单位不同而异。



3.1 化学平衡

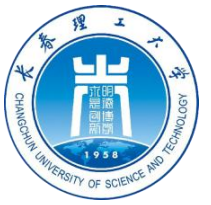


$$\frac{c_G^g c_H^h}{c_A^a c_B^b} = K_c \quad \text{浓度平衡常数}$$

从经验平衡常数 K_c 的表达式中可以看出， K_c 的单位是：

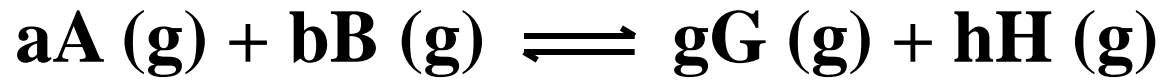
$$(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{(g+h)-(a+b)}$$

当 $(g+h) = (a+b)$ 时， K 的量纲为 1。



3.1 化学平衡

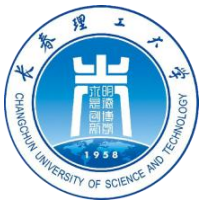
对于气相反应



平衡时各物质的分压不变，有关系式

$$\frac{(p_G)^g (p_H)^h}{(p_A)^a (p_B)^b} = K_p$$

分压平衡常数

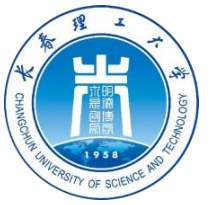


3.1 化学平衡

对于气相反应，既有 K_c ，也有 K_p ，表达的是同一平衡态，但数值可以不同。

K_c 和 K_p 之间可以相互换算，相关的公式有：

$$pV = nRT \longrightarrow p = (n/V)RT \longrightarrow p = cRT$$



3.1 化学平衡

换算时，要注意各物理量的单位。

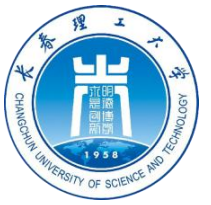
$$pV = nRT \longrightarrow p = (n/V)RT \longrightarrow p = cRT$$

公式中，

浓度 c 的单位是 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，

压力 p 的单位是Pa。

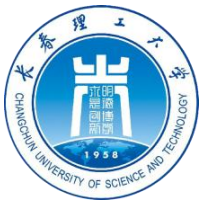
$$R = 8.315 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$



3.1 化学平衡

平衡常数的含义：

表明化学反应限度（亦即反应可能完成的最大程度）的一种特征值。在一定温度下，不同的反应各有其特定的平衡常数。平衡常数越大，表示正反应进行得越完全。



3.1 化学平衡

3. 标准平衡常数

将浓度或分压分别除以各自的标准态，
即得到相对浓度或相对分压。

例如：

浓度 $c_A = 5 \text{ mol} / \text{L}$

相对浓度为 $\frac{c_A}{c^\ominus} = \frac{5 \text{ mol} / \text{L}}{1 \text{ mol} / \text{L}} = 5$

相对的意义是指对于标准态数值的倍数。



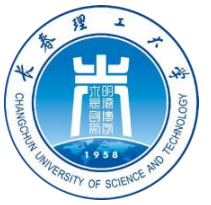
3.1 化学平衡

分压 $p_A = 10 \times 100 \text{kPa}$

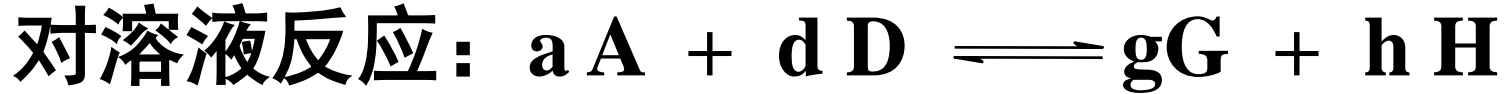
相对分压为 $\frac{p_A}{p^\ominus} = \frac{10 \times 100 \text{kPa}}{100 \text{kPa}} = 10$

故相对浓度和相对分压都是量纲为1的量。

平衡时，浓度和分压保持不变，相对浓度和相对分压当然也保持不变。



3.1 化学平衡

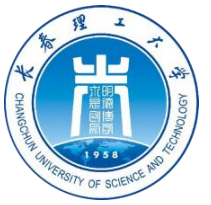


平衡时
$$K^{\ominus} = \frac{(c'_G / c^{\ominus})^g \cdot (c'_H / c^{\ominus})^h}{(c'_A / c^{\ominus})^a \cdot (c'_D / c^{\ominus})^d}$$

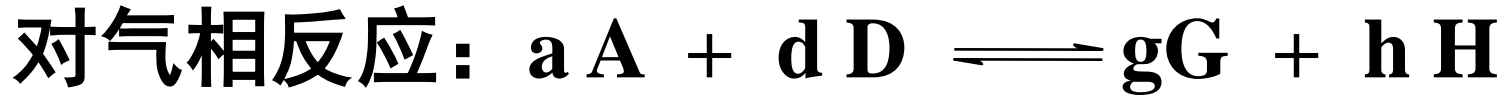
K^{\ominus} 称为标准平衡常数，

也称之为热力学平衡常数。

规定 K^{\ominus} 是量纲为“1”的量。



3.1 化学平衡



平衡时

$$k^{\ominus} = \frac{(p'_G / p^{\ominus})^g \cdot (p'_H / p^{\ominus})^h}{(p'_A / p^{\ominus})^a \cdot (p'_D / p^{\ominus})^d}$$

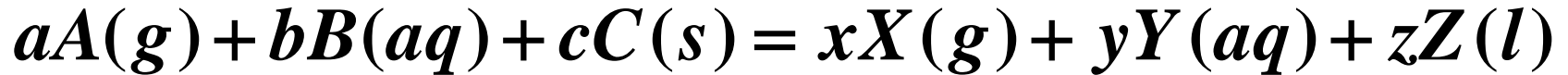
K^{\ominus} 称为标准平衡常数。

K^{\ominus} 是量纲为“1”的量。



3.1 化学平衡

对于复相反应

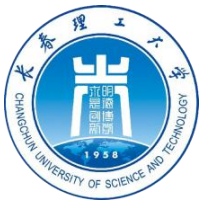


$$K^{\ominus} = \frac{[P_X / P^{\theta}]^x \cdot [C_Y / C^{\theta}]^y}{[P_A / P^{\theta}]^a \cdot [C_B / C^{\theta}]^b}$$

纯固相、纯液相和水的标准态为它本身物质，不必写入表达式中。

K^{\ominus} 称为标准平衡常数。

规定 K^{\ominus} 是量纲为 “1” 的量。

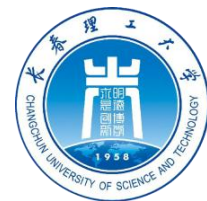


3.1 化学平衡

例如：



$$K^\ominus = \frac{\{c(\text{Ca}^{2+})/c^\ominus\} \{p(\text{CO}_2)/p^\ominus\}}{\{c(\text{H}^+)/c^\ominus\}^2}$$



3.1 化学平衡



$$K^{\ominus} = \frac{(c'_G / c^{\ominus})^g \cdot (c'_H / c^{\ominus})^h}{(c'_A / c^{\ominus})^a \cdot (c'_D / c^{\ominus})^d} = \frac{c_G^g c_H^h}{c_A^a c_B^b} = K_c$$

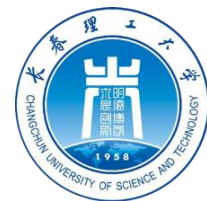
$$K_c^{\ominus} = K_c \cdot (c^{\ominus})^{-\Delta n}$$

$$\Delta n = (g + h) - (a + d)$$

由于 $c^{\ominus} = 1 \text{ mol/L}$, 数值上 $K_c^{\ominus} = K_c$

对于不含气相物质的反应, K^{\ominus} 和经验平衡

常数 K 在数值上相等, 因为标准态的值为 1。



3.1 化学平衡



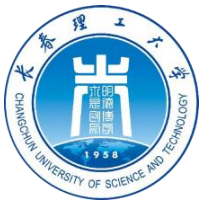
$$k^\ominus = \frac{(p'_G / p^\ominus)^g \cdot (p'_H / p^\ominus)^h}{(p'_A / p^\ominus)^a \cdot (p'_D / p^\ominus)^d} = \frac{(p_G)^g (p_H)^h}{(p_A)^a (p_B)^b} = K_p$$

$$K_p^\ominus = K_p \cdot (P^\ominus)^{-\Delta n}$$

$$\Delta n = (g + h) - (a + d)$$

但是，有气相物质参加的反应，标准平衡常数 K^\ominus 和经验平衡常数 K 的数值经常不相等。

因为标准态 $p^\ominus \neq 1$ 。

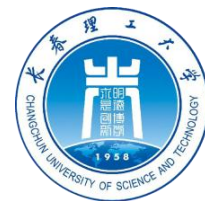


3.1 化学平衡



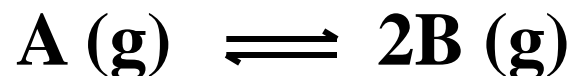
在某温度达到平衡时，各组分的分压均为100 kPa。

求其经验平衡常数 K_p
和标准平衡常数 K^\ominus 。



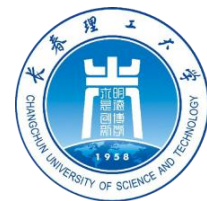
3.1 化学平衡

解：

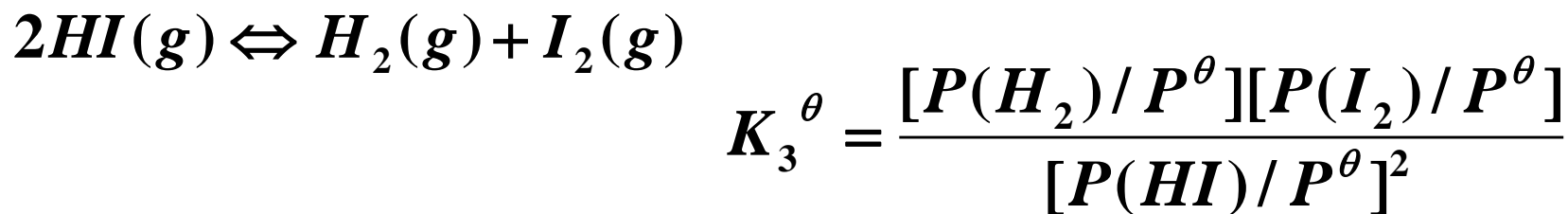
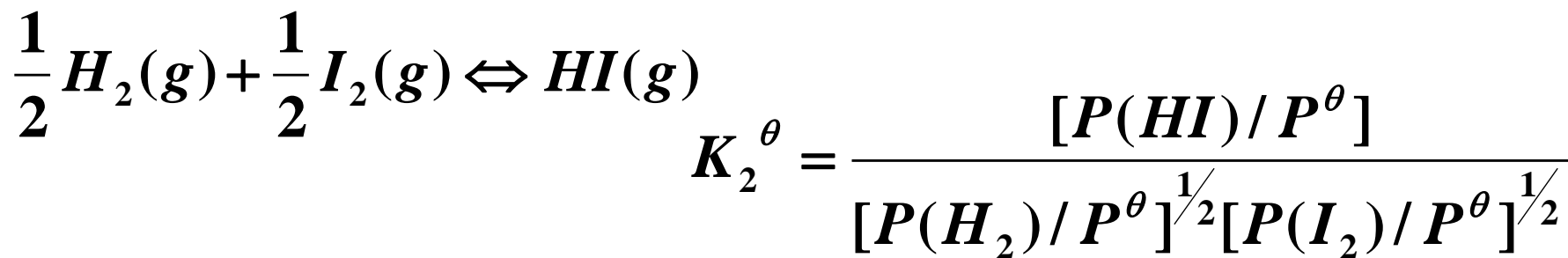
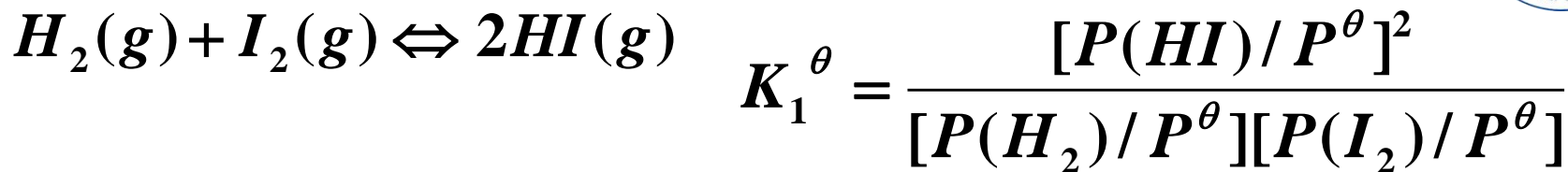


$$K_p = \frac{(p_B)^2}{p_A} = \frac{(100\text{kPa})^2}{100\text{kPa}} = 100\text{kPa}$$

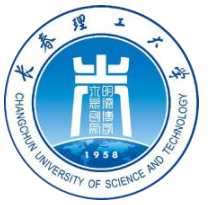
$$K^\ominus = \frac{\left(\frac{p_B}{p^\ominus}\right)^2}{\frac{p_A}{p^\ominus}} = \frac{\left(\frac{100\text{kPa}}{100\text{kPa}}\right)^2}{\frac{100\text{kPa}}{100\text{kPa}}} = \frac{1}{1} = 1$$



3.1 化学平衡



$$K_1^\theta = (K_2^\theta)^2 = \frac{1}{K_3^\theta}$$



3.1 化学平衡

方程式的计量数扩大n倍，
标准平衡常数 K^\ominus 乘n次方。

$$K_1^\ominus = (K_2^\ominus)^2 = \frac{1}{K_3^\ominus}$$

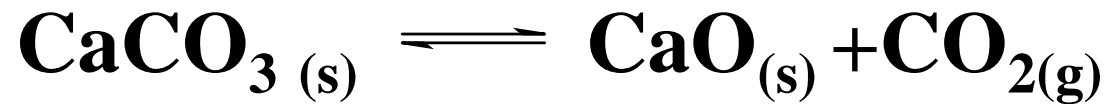
互逆反应，其标准平衡常数互为倒数。

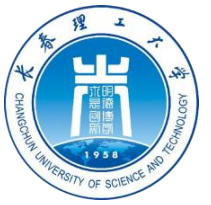


3.1 化学平衡

正确书写平衡常数表达式

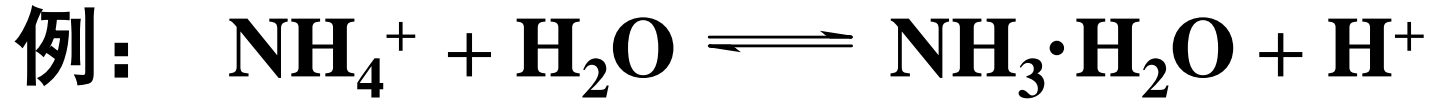
(1) 纯固体、纯液体的浓度或分压不写入标准平衡常数的表达式。例：

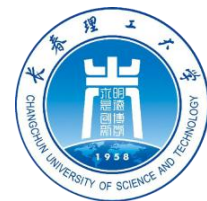




3.1 化学平衡

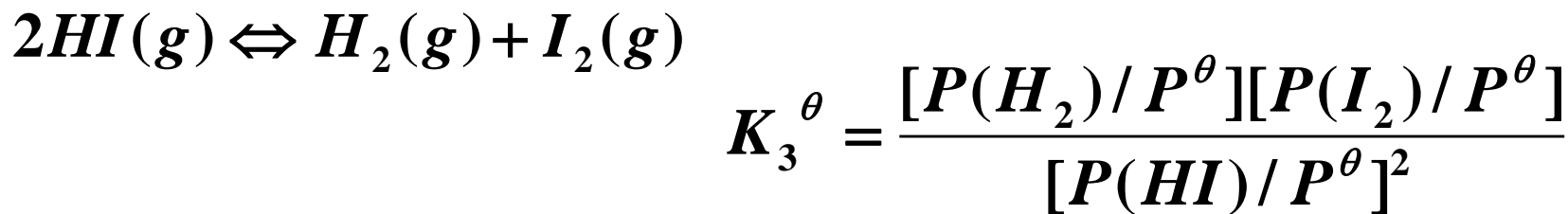
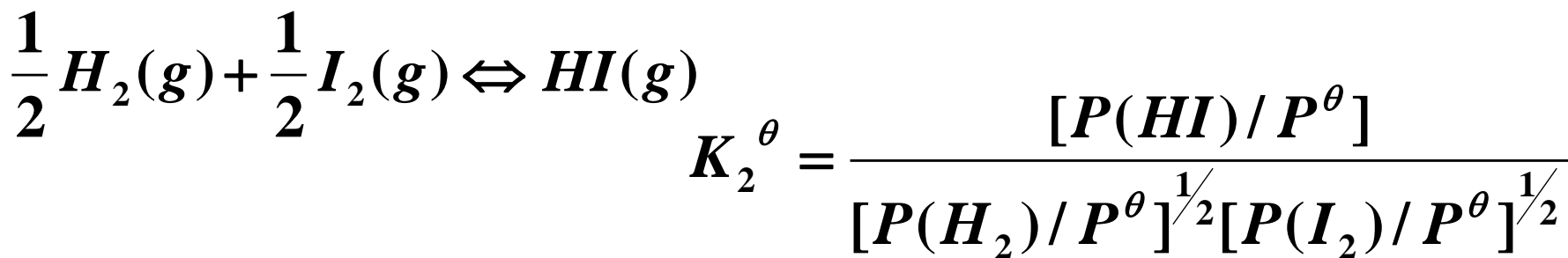
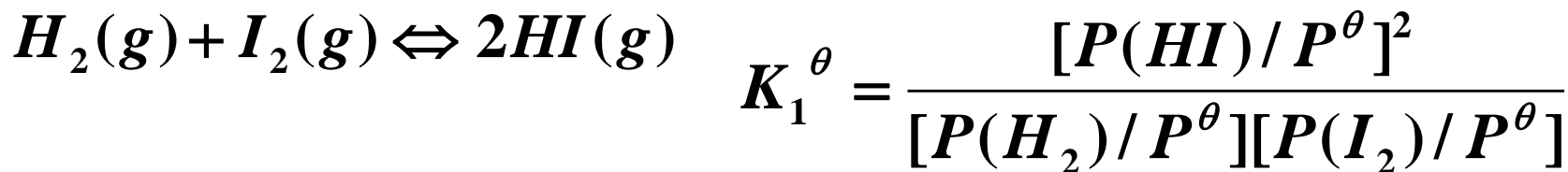
(2) 在稀水溶液中进行的反应，水的浓度视为常数，不写入标准平衡常数表达式。





3.1 化学平衡

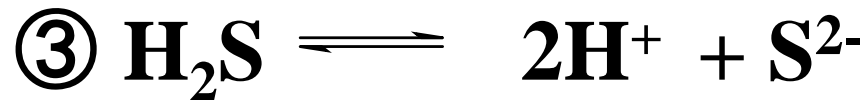
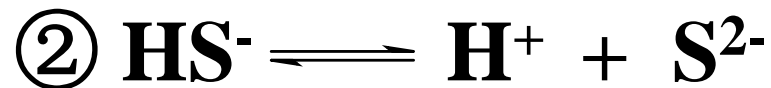
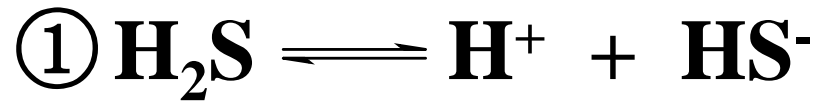
(3) 平衡常数与反应式的写法有关



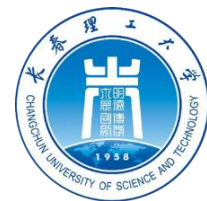


3.1 化学平衡

(4) 反应方程式相加（减），标准平衡常数相乘（除）。（多重平衡规则）



$$K_3^\ominus = K_1^\ominus \cdot K_2^\ominus$$



3.1 化学平衡

标准平衡常数多重组合

反应 (III) = 反应 (II) + 反应 (I)

$$K^{\theta}(\text{III}) = K^{\theta}(\text{II}) \times K^{\theta}(\text{I})$$

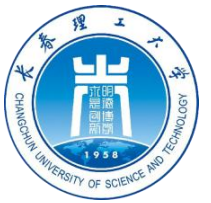
反应 (III) = 反应 (II) - 反应 (I)

$$K^{\theta}(\text{III}) = K^{\theta}(\text{II}) / K^{\theta}(\text{I})$$

反应 (II) = q 反应 (I) $K^{\theta}(\text{II}) = [K^{\theta}(\text{I})]^q$

反应 (II) = $\frac{1}{q}$ 反应 (I) $K^{\theta}(\text{II}) = \sqrt[q]{K^{\theta}(\text{I})}$

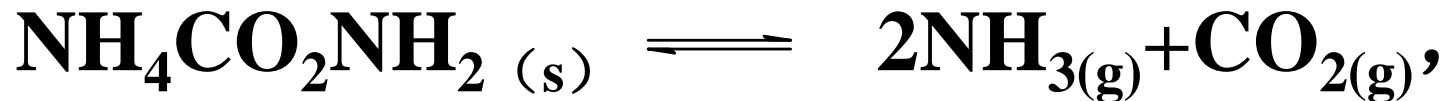
$$K^{\theta}(\text{正}) = \frac{1}{K^{\theta}(\text{逆})}$$



3.1 化学平衡

标准平衡常数 K^\ominus 的有关计算

例：已知氨基甲酸铵 $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ 在蒸发时完全解离为氨和二氧化碳：

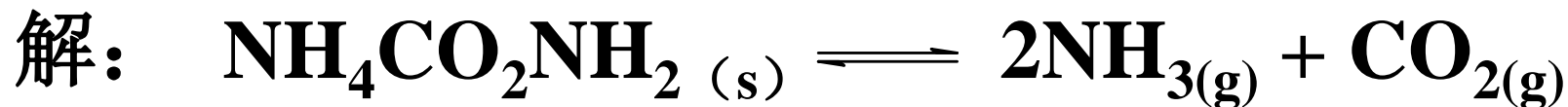


测得在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 平衡时气体的总压力 11.75 kPa ,

求反应的平衡常数 K_p^\ominus 。



3.1 化学平衡



$$K_p^\ominus = (p_{\text{NH}_3} / p^\ominus)^2 \cdot (p_{\text{CO}_2} / p^\ominus)$$

根据反应式, $p_{\text{NH}_3} = 2p_{\text{CO}_2}$

$$p_{\text{NH}_3} = 11.75 \times \frac{2}{3} = 7.83 (\text{kPa})$$

$$p_{\text{CO}_2} = 11.75 \times \frac{1}{3} = 3.92 (\text{kPa})$$

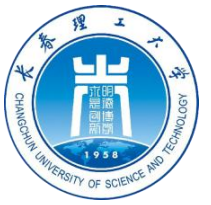
$$K_p^\ominus = \left(\frac{7.83}{100} \right)^2 \left(\frac{3.92}{100} \right) = 2.40 \times 10^{-4}$$



3.1 化学平衡

有关平衡常数的讨论：

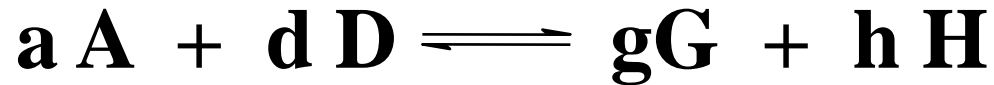
- (1) K^\ominus 只与温度有关，与压力选用单位不同无关，与浓度无关。
- (2) K^\ominus 与化学反应方程式的写法有关。
- (3) 反应方程式组合时，平衡常数按照相关规律组合。
- (4) K^\ominus 越大，表示产物浓度之积越大，并不表示化学反应速率的大小。
- (5) K^\ominus 来自实验的测定。



3.1 化学平衡

4. 化学反应等温方程式——范托夫等温方程

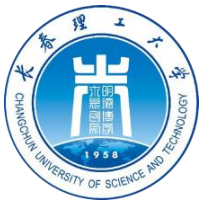
等温等压非标准状态下，对任一反应



化学热力学中有如下关系式，表明 $\Delta_r G_m$ ， Q 和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 三者之间的关系：

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

上式称为化学反应的等温方程式。

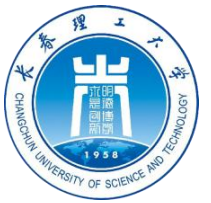


3.1 化学平衡

Q —— 活度商（反应商）

$$Q = \frac{a_G^g a_H^h}{a_A^a a_D^d}$$

- a_A , a_D , a_G , a_H 依次是反应系统中物质 A, D, G, H 活度。可粗略理解为“有效浓度”。
- 浓度是量纲不为 1 的量，活度的量纲为 1。
- 热力学上的标准态就是 $a = 1$ 的状态。所以物质的活度可看作它所处的状态与标准态相比所得的数值。



3.1 化学平衡

Q——活度商（反应商）

对于气相反应：

$$\frac{(p'_G / p^\ominus)^g \cdot (p'_H / p^\ominus)^h}{(p'_A / p^\ominus)^a \cdot (p'_D / p^\ominus)^d} = Q_p$$

p'_A 、 p'_D 、 p'_G 、 p'_H 分别为任意状态下的A、D、G、H物质的压力。

$$p / p^\ominus = p / 100 \text{ kPa} \quad \text{相对压力}$$

Q_p 就是气体反应活度商，也是相对压力商。



3.1 化学平衡

对于溶液反应：

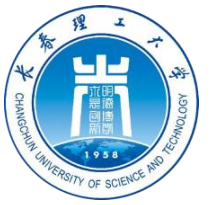
$$\frac{(c'_G / c^\ominus)^g \cdot (c'_H / c^\ominus)^h}{(c'_A / c^\ominus)^a \cdot (c'_D / c^\ominus)^d} = Q_c$$

c'_A 、 c'_D 、 c'_G 、 c'_H 是 A、D、G、H 物质在任意状态下的的浓度。

$$c / c^\ominus = c / 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

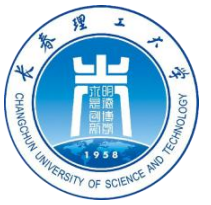
相对浓度

Q_c 就是溶液反应活度商，也称为相对浓度商。



3.1 化学平衡

由于**固相和纯液相**的标准态是它本身的纯物质，故固相和纯液相均为单位活度，即 $a=1$ ，在活度商中可不必列入。



3.1 化学平衡

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

$\Delta_r G_m$ 可以作为非标准态下化学反应进行方向的判据。

$\Delta_r G_m < 0$ 自发反应

$\Delta_r G_m = 0$ 平衡状态

$\Delta_r G_m > 0$ 非自发反应



3.1 化学平衡

当系统处于平衡时，有

$$\Delta_r G_m = 0$$

则等温方程式为：

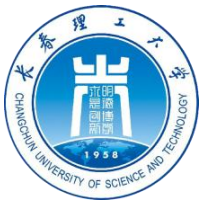
$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q = 0$$

对于气相反应：

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln \frac{(p_G / p^\ominus)^g \cdot (p_H / p^\ominus)^h}{(p_A / p^\ominus)^a \cdot (p_D / p^\ominus)^d} = 0$$

p_A 、 p_D 、 p_G 、 p_H 分别是A、D、G、H

物质在平衡时的压力。

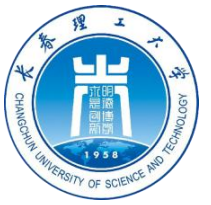


3.1 化学平衡

所以

$$\frac{(p_G / p^\ominus)^g \cdot (p_H / p^\ominus)^h}{(p_A / p^\ominus)^a \cdot (p_D / p^\ominus)^d} = K^\ominus = Q$$





3.1 化学平衡

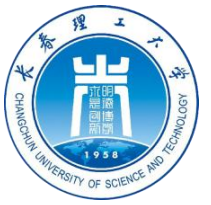
则化学等温式

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q = 0$$

变为
$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln K^\ominus = 0$$

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

这一公式极为重要，它将两个重要的热力学数据 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 K^\ominus 联系起来。



3.1 化学平衡

同理，在稀溶液中进行反应，在平衡状态时，

则：

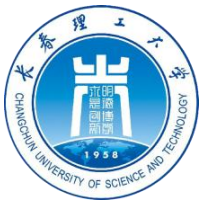
$$\Delta G = \Delta G^{\ominus} + RT \ln \frac{(c_G / c^{\ominus})^g \cdot (c_H / c^{\ominus})^h}{(c_A / c^{\ominus})^a \cdot (c_D / c^{\ominus})^d} = 0$$

c_A 、 c_D 、 c_G 、 c_H 是A、D、G、H

物质在平衡时的浓度。

所以

$$\frac{(c_G / c^{\ominus})^g \cdot (c_H / c^{\ominus})^h}{(c_A / c^{\ominus})^a \cdot (c_D / c^{\ominus})^d} = K^{\ominus} = Q$$



3.1 化学平衡

则溶液反应的化学等温式

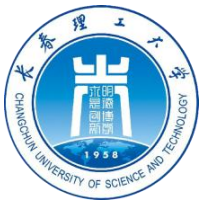
$$\Delta_r \mathbf{G}_m = \Delta_r \mathbf{G}_m^\ominus + \mathbf{RT} \ln Q = 0$$

变为

$$\Delta_r \mathbf{G}_m = \Delta_r \mathbf{G}_m^\ominus + \mathbf{RT} \ln K^\ominus = 0$$

即

$$\Delta_r \mathbf{G}_m^\ominus = -\mathbf{RT} \ln K^\ominus$$

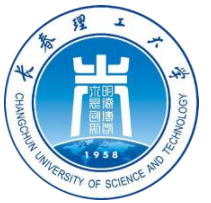


3.1 化学平衡

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

由上，等温方程式可以写成

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m &= -RT \ln K^\ominus + RT \ln Q \\ &= RT \ln Q/K^\ominus\end{aligned}$$



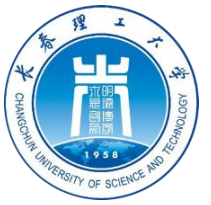
3.1 化学平衡

任意状态下的化学反应方向的判据：

$Q < K^\ominus$, $\Delta G < 0$, 正反应自发进行。

$Q > K^\ominus$, $\Delta G > 0$, 逆反应自发进行。

$Q = K^\ominus$, $\Delta G = 0$, 反应达平衡。



3.1 化学平衡

5. 标准平衡常数的应用

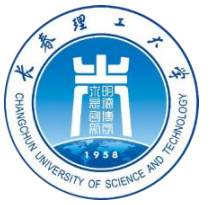
(1) 判断反应进行的程度

K^{\ominus} 愈大，反应进行的愈完全；

K^{\ominus} 愈小，反应进行的愈不完全；

K^{\ominus} 不太大也不太小（如 $10^{-3} < K < 10^3$ ），

反应物部分地转化为生成物。



3.1 化学平衡

(2) 判断化学反应的方向

任意状态下的化学反应方向的判据：

$Q < K^\ominus$, $\Delta G < 0$, 正反应自发进行。

$Q > K^\ominus$, $\Delta G > 0$, 逆反应自发进行。

$Q = K^\ominus$, $\Delta G = 0$, 反应达平衡。



3.1 化学平衡

例：已知 $\text{CaCO}_{3(s)} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$ 在 298K 时 $\Delta H^\ominus = 178 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S^\ominus = 161 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$, 计算在 298K 时的标准平衡常数。

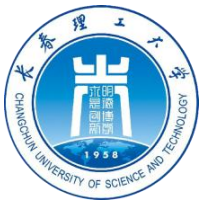
解：298K 时，根据 $\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus$

$$\Delta G^\ominus = 178 - 298 \times 161 \times 10^{-3} = 130 \text{ (kJ/mol)}$$

又根据 $\Delta G^\ominus = -RT \ln K^\ominus$

$$\ln K_p^\ominus = 130 \times 1000 / (-8.314 \times 298) = -52.47$$

$$K_p^\ominus = 1.65 \times 10^{-23}$$



3.1 化学平衡

例：利用热力学数据求反应：



$$\Delta_f H_m^\ominus \quad 0 \quad 0 \quad -46.2 \quad \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$S_m^\ominus \quad 191.5 \quad 130.6 \quad 192.5 \quad \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_{298}^\ominus = 2(-46.2) - 0 - 0 = -92.4(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{298}^\ominus &= 2 \times 192.5 - 191.5 - 3 \times 130.6 \\ &= -198.3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$



3.1 化学平衡

根据 $\Delta G_T^\ominus \approx \Delta H_{298}^\ominus - T \Delta S_{298}^\ominus$

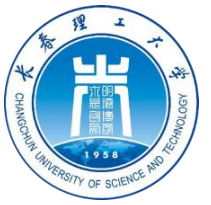
$$\begin{aligned}\Delta G_{500}^\ominus &\approx -92.4 - 500 \times (-198.3) \times 10^{-3} \\ &= 6.75 \text{ (kJ/mol)}\end{aligned}$$

代入 $\Delta G^\ominus = -RT \ln K^\ominus$

$$6.75 = -8.314 \times 500 \times 10^{-3} \ln K^\ominus$$

$$\ln K^\ominus = 6.75 / (-8.314 \times 500 \times 10^{-3}) = -1.624$$

$$K^\ominus = 0.197$$



3.1 化学平衡

6. 平衡转化率

反应达到平衡状态，表示反应进行到最大程度。
故平衡常数大小可以表示反应进行的程度。

最大转化率： 反应达平衡后，反应物转化为产物的百分数，也叫**平衡转化率**或**理论转化率**。



3.1 化学平衡

例：800°C时，反应 $\text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} = \text{CO}_2_{(g)} + \text{H}_2_{(g)}$ $K_c^\ominus = 1$ ，反应开始时CO的浓度为2 mol/L， H_2O 的浓度为为3 mol/L，求平衡时各物质的浓度及CO的转化率。



初： 2 3 0 0 mol·L⁻¹

平： 2-x 3-x x x



3.1 化学平衡

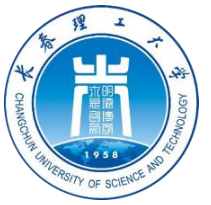
$$K_c^\ominus = K_c = \frac{c_{\text{CO}_2} \cdot c_{\text{H}_2}}{c_{\text{CO}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{x^2}{(2-x)(3-x)} = 1$$

$$x = c_{\text{CO}_2} = c_{\text{H}_2} = 1.2 \text{ (mol/L)}$$

$$c_{\text{CO}} = 2 - 1.2 = 0.8 \text{ mol/L}$$

$$c_{\text{H}_2\text{O}} = 3 - 1.2 = 1.8 \text{ mol/L}$$

$$\text{CO 的转化率} = (1.2 / 2) \times 100\% = 60\%$$

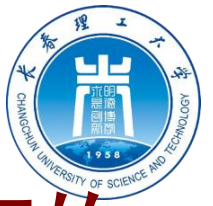


3.2 化学平衡的移动

3.2.1 化学平衡移动的概念

化学平衡是有条件的。在一定条件下建立的平衡，当条件发生变化时将被破坏，从平衡态变为不平衡态。之后在新的条件下，反应再度平衡。

这种过程称为**化学平衡的移动**。



3.2 化学平衡的移动

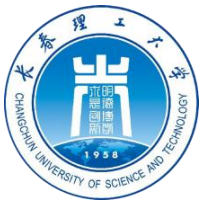
导致平衡移动的原因，可以从**活度商的改变**和**平衡常数的改变**两个方面去考虑。

例如，某温度下反应



达到平衡时，有 $Q = K$

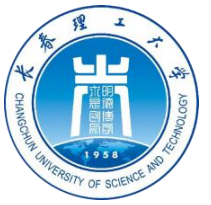
当系统中加入反应物A，Q的分母增大，Q变小，导致 $Q < K$ ，反应向右进行。过一段时间，又达到平衡，即平衡右移。



3.2 化学平衡的移动

这是由于改变 Q ，使 $Q \neq K$ ，造成的平衡移动。

导致 Q 变化的因素一般有浓度、压力、体积、温度等外界条件。



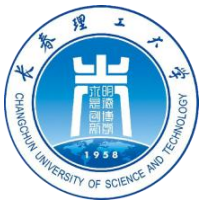
3.2 化学平衡的移动

3.2.2 浓度对平衡移动的影响



$$\Delta G = -RT \ln K_c^\ominus + RT \ln Q_c$$

$$\frac{(c'_G / c^\ominus)^g \cdot (c'_H / c^\ominus)^h}{(c'_A / c^\ominus)^a \cdot (c'_D / c^\ominus)^d} = Q_c$$



3.2 化学平衡的移动

$$\Delta G = -RT \ln K_c^\ominus + RT \ln Q_c$$

1. 若增大反应物的浓度或减少产物的浓度。

$Q_c < K_c^\ominus$, $\Delta G < 0$, 反应正向进行。

直到: $Q_c = K_c^\ominus$

2. 若增大产物的浓度或减少反应物的浓度。

$Q_c > K_c^\ominus$, $\Delta G > 0$, 反应逆向进行。

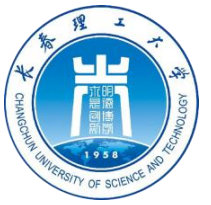
到 $Q_c = K_c^\ominus$ 止。



3.2 化学平衡的移动

例：已知反应 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 平衡时各物质的浓度分别为 $c_{\text{CO}} = 0.8 \text{ mol/L}$, $c_{\text{H}_2\text{O}} = 1.8 \text{ mol/L}$, $c_{\text{CO}_2} = c_{\text{H}_2} = 1.2 \text{ mol/L}$, CO的起始浓度为 2 mol/L , 如果温度不变, 使水蒸气的浓度增至 6 mol/L , 求CO的转化率。

| | | | | | | | |
|--------|-------------|-----|----------------------|-----|---------------|-----|--------------|
| 解: | CO | $+$ | H_2O | $=$ | CO_2 | $+$ | H_2 |
| 平: | 0.8 | | 1.8 | | 1.2 | | 1.2 |
| 加入水蒸气: | 0.8 | | 6.0 | | 1.2 | | 1.2 |
| 建立新平衡: | $0.8-y$ | | $6.0-y$ | | $1.2+y$ | | $1.2+y$ |

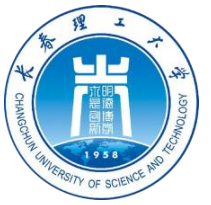


3.2 化学平衡的移动

$$K_c = \frac{(1.2)^2}{1.8 \times 0.8} = \frac{(1.2 + y)^2}{(0.8 - y)(6.0 - y)} = 1$$

$$y = 0.37 \text{ mol/L}$$

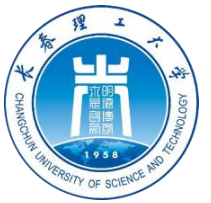
$$\text{CO的转化率} = \frac{1.2 + 0.37}{2.0} \times 100\% = 78.5\%$$



3.2 化学平衡的移动

改变浓度将使平衡移动，增加一种反应物的浓度，可使另一种反应物的转化率提高。

这是工业生产上一项重要措施。



3.2 化学平衡的移动

3.2.3 压力对化学平衡的影响

1. 有气体参加的反应。
2. 总压力对平衡的影响。





3.2 化学平衡的移动

例：合成氨的反应： $\text{N}_{2(\text{g})} + 3\text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{g})}$

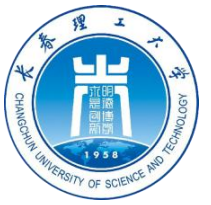
平衡时：
$$K_p^\ominus = \frac{(p_{\text{NH}_3} / p^\ominus)^2}{(p_{\text{N}_2} / p^\ominus) \cdot (p_{\text{H}_2} / p^\ominus)^3}$$

若体系的总压力增大到原来的2倍，

$$Q_p = \frac{(2p_{\text{NH}_3} / p^\ominus)^2}{(2p_{\text{H}_2} / p^\ominus)^3 (2p_{\text{N}_2} / p^\ominus)} = \frac{1}{4} K_p^\ominus$$

$Q_p < K_p^\ominus$, $\Delta G < 0$, 反应正向进行。

到 $Q_p = K_p^\ominus$ 止。



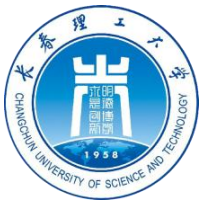
3.2 化学平衡的移动

反之，总压力减小为原来的二分之一，则

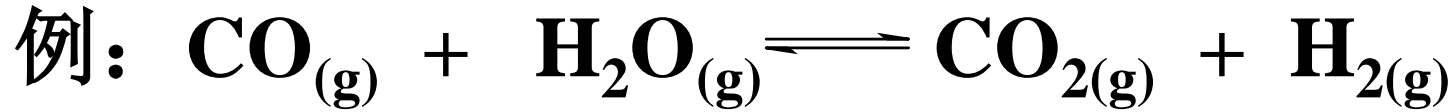
$$Q_p = \frac{\left(\frac{1}{2} p_{\text{NH}_3} / p^\ominus\right)^2}{\left(\frac{1}{2} p_{\text{H}_2} / p^\ominus\right)^3 \left(\frac{1}{2} p_{\text{N}_2} / p^\ominus\right)} = 4K_p^\ominus$$

$Q_p > K_p^\ominus$ ， $\Delta G > 0$ ，反应逆向进行。

直到 $Q_p = K_p^\ominus$ 止。



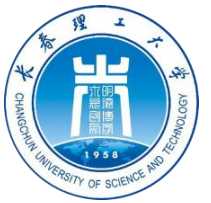
3.2 化学平衡的移动



平衡时：
$$K_p^\ominus = \frac{(p_{\text{CO}_2} / p^\ominus) \cdot (p_{\text{H}_2} / p^\ominus)}{(p_{\text{CO}} / p^\ominus) \cdot (p_{\text{H}_2\text{O}} / p^\ominus)}$$

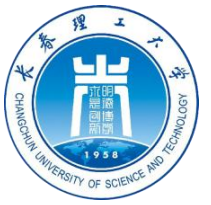
无论增大总压力还是减小总压力：

$$Q_p = K_p^\ominus$$



3.2 化学平衡的移动

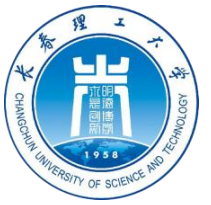
增大系统的总压力，平衡向气体分子数减小的方向移动，反之，减小系统的总压力，平衡向气体分子数增大的方向移动。



3.2 化学平衡的移动

体积变化的影响可以归结为浓度或压力变化的影响。

将各种因素综合起来考虑问题，就必须学会用Q与K的关系来推理。



3.2 化学平衡的移动

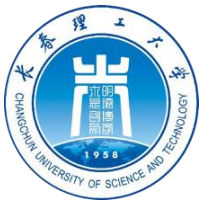
3.2.4 温度对化学平衡的影响

因为

$$\Delta G^{\ominus} = -RT \ln K^{\ominus}$$
$$\Delta G^{\ominus} = \Delta_r H^{\ominus} - T \Delta_r S^{\ominus}$$

等量代换得：

$$\ln K^{\ominus} = \frac{-\Delta_r H^{\ominus}}{RT} + \frac{\Delta_r S^{\ominus}}{R}$$



3.2 化学平衡的移动

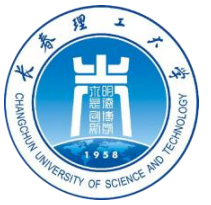
设 T_1 、 T_2 的平衡常数分别为 K_1^\ominus 、 K_2^\ominus ，

$$\textcircled{1} \quad \ln K_1^\ominus = \frac{-\Delta_r H^\ominus}{RT_1} + \frac{\Delta_r S^\ominus}{R}$$

$$\textcircled{2} \quad \ln K_2^\ominus = \frac{-\Delta_r H^\ominus}{RT_2} + \frac{\Delta_r S^\ominus}{R}$$

$$\textcircled{2} - \textcircled{1} \quad \ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

这里近似地认为 $\Delta_r H^\ominus$ 和 $\Delta_r S^\ominus$ 不随温度变化。



3.2 化学平衡的移动

$$\textcircled{2} - \textcircled{1} \quad \ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = - \frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = \frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$



3.2 化学平衡的移动

$$\ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = \frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

分析：

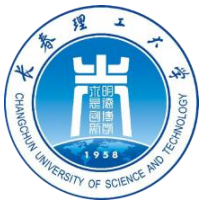
1、**吸热反应**， $\Delta H^\ominus > 0$ ，

升高温度时， $T_2 > T_1$ ，等式右边为正值，

说明 $K_2^\ominus > K_1^\ominus$ ，**平衡右移**；

降温， $T_2 < T_1$ ，等式右边为负值，

说明 $K_2^\ominus < K_1^\ominus$ ，**平衡左移**。



3.2 化学平衡的移动

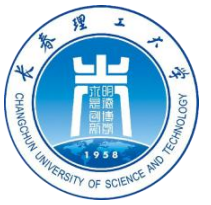
2、**放热反应**， $\Delta H^{\ominus} < 0$ ，

升高温度时， $T_2 > T_1$ ，等式右边为负值，

说明 $K_2^{\ominus} < K_1^{\ominus}$ ，**平衡左移**；

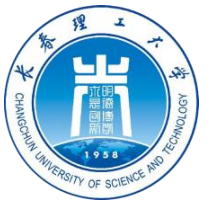
降温， $T_2 < T_1$ ，等式右边为正值，

说明 $K_2^{\ominus} > K_1^{\ominus}$ ，**平衡右移**。



3.2 化学平衡的移动

结论：在其它条件不变时，
升温平衡向吸热反应方向移动，
降温平衡向放热反应方向移动。



3.2 化学平衡的移动

利用公式

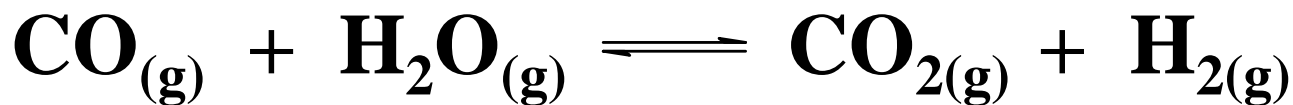
$$\ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = \frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

当然可以进行关于 K^\ominus ， T 和反应热 $\Delta_r H^\ominus$ 的计算。



3.2 化学平衡的移动

例：在合成氨工业中，CO的变换反应：



的 $\Delta H^\ominus = -37.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，800 K时的 $K_p^\ominus = 4.02$ ，求500 K时的 K_p^\ominus 。

解：根据公式 $\ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = \frac{\Delta H^\ominus}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$

$$\ln \frac{K_2^\ominus}{4.02} = \frac{-37.9 \times 10^3}{8.314} \left(\frac{500 - 800}{500 \times 800} \right) = 3.419$$

$$\frac{K_2^\ominus}{4.02} = 30.54$$

$$K_2^\ominus = 122.77$$



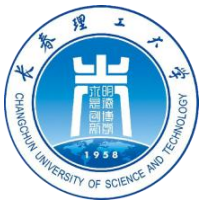
3.2 化学平衡的移动

催化剂与化学平衡

催化剂使正逆反应速度增大的倍数相同，因此它只能缩短到达平衡的时间，而不能使平衡发生移动。

LeChatelier 原理：

对平衡体系施加外力，平衡将沿着减少此外力的方向移动。



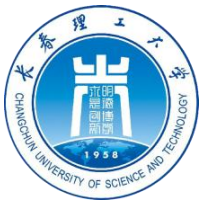
平衡常数的求法

平衡常数可以通过查表，由 $\Delta_f G_m^\ominus$ 求出 $\Delta_r G_m^\ominus$ ，再利用公式

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

求得

$$\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}$$



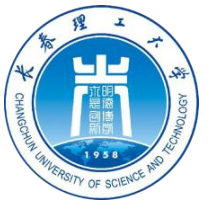
平衡常数的求法

求反应： $2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$ 298 K时的 K^θ ?

解：查表得

$$\Delta_f G_m^\theta(NO_2, g) = 51.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G_m^\theta(N_2O_4, g) = 99.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



平衡常数的求法

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\theta &= \sum \nu_i \Delta_f G_m^\theta (\text{生}) - \sum \nu_i \Delta_f G_m^\theta (\text{反}) \\ &= \Delta_f G_m^\theta (N_2O_4, g) - 2\Delta_f G_m^\theta (NO_2, g) \\ &= 99.8 - 51.3 \times 2 \\ &= -2.8 \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}\end{aligned}$$

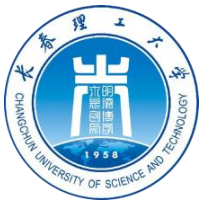


平衡常数的求法

$$\begin{aligned}\ln K^\ominus &= -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} \\ &= \frac{2.8 \times 10^3}{8.314 \times 298} \\ &= 1.13\end{aligned}$$

$$\text{故 } K^\ominus = 3.10$$

注意，利用 $\Delta_r G_m^\ominus$ ，通过公式 $\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}$ 求得的平衡常数一定是 K^\ominus 。



平衡常数的求法

又如反应：

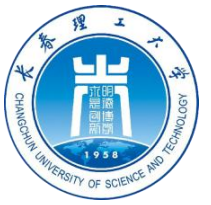


查表得 $\Delta_f G_m^\theta$ 值，计算出

$$\Delta_r G_m^\theta = 131.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{求出 } K^\theta = 8.9 \times 10^{-24}$$

$$\text{即 } K^\theta = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\theta} = 8.9 \times 10^{-24}$$

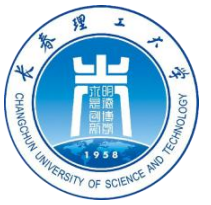


平衡常数的求法

$$\text{即 } \frac{p_{CO_2}}{p^\theta} = 8.9 \times 10^{-24}$$

$$\begin{aligned} p_{CO_2} &= 8.9 \times 10^{-24} p^\theta \\ &= 8.9 \times 10^{-24} \times 100 \text{ kPa} \\ &= 8.9 \times 10^{-19} \text{ Pa} \end{aligned}$$

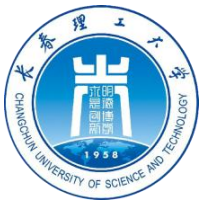
这个数据的实际意义是什么？



平衡常数的求法

这说明，298 K时 CaCO_3 表面 CO_2 的平衡分压是 8.9×10^{-19} Pa。

298 K时，若 CO_2 分压低于此值，则 CaCO_3 将要分解。



平衡常数的求法

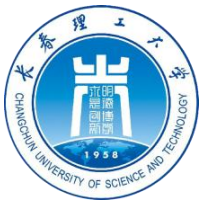
又如可以计算出反应



273 K时的平衡常数 $K^\theta = 4.08 \times 10^{-25}$

$$\text{即 } \left(\frac{p_{H_2O}}{p^\theta} \right)^{10} = 4.08 \times 10^{-25}$$

所以，平衡时 $p_{H_2O} = 0.364 \text{ kPa}$



平衡常数的求法

平衡时 $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.364 \text{ kPa}$

这个数据的实际意义又是什么呢？

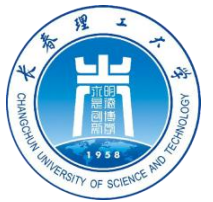
这说明，273 K时 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 表面 H_2O 的平衡分压是0.364 kPa。

若 H_2O 的分压低于此值，则 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 将要失水分解，即风化。



自测题:

1. 已知500K时反应 $\text{SO}_{2(g)} + 1/2 \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{SO}_{3(g)}$ 的 $K_P^\ominus = 50$, 则同温度下反应 $2\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(g)}$ 的 K_P^\ominus' 为 (D)
- A. 4×10^{-4} B. 2×10^{-2}
C. 4×10^{-2} D. 2500



2. PCl_5 的分解反应是 $\text{PCl}_5 = \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$,
在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 达到平衡时, PCl_5 有 48.5% 分
解, 在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 达到平衡时, PCl_5 有 97%
分解, 则此反应为 (C)

- A. 放热反应
- B. 既不吸热也不放热
- C. 吸热反应
- D. 这两个温度下的平衡常数相等



3. 下述化学平衡 $A(g)+B(g) = C(g)$ ，在相同的温度下，若体积缩小至 $2/3$ ，则压力商 Q_p 和平衡常数 K_p^\ominus 的关系为 (B)

A. $Q_p = 2K_p^\ominus$

B. $Q_p = 2/3 K_p^\ominus$

C. $Q_p = 3/2 K_p^\ominus$

D. $Q_p = K_p^\ominus$

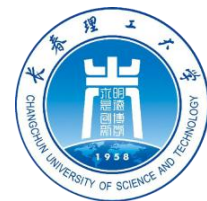
$$Q_p = \frac{\frac{3}{2} p_c}{\left(\frac{3}{2} p_A\right)\left(\frac{3}{2} p_B\right)} = \frac{2}{3} K_p^\ominus$$



4. 在763.15K时， $\text{H}_{2(\text{g})} + \text{I}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(\text{g})}$ 的
 $K_c = 45.9$ ，当各物质的起始浓度 $c_{(\text{H}_2)} =$
 $0.0600 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $c_{(\text{I}_2)} = 0.400 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $c_{(\text{HI})}$
 $= 2.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 进行混和，反应自发进行
的方向是 (**B**)

- A. 自发向右进行 B. 自发向左进行
C. 反应处于平衡状态

$$Q_c = \frac{2^2}{0.06 \times 0.4} = 167 > K_c$$



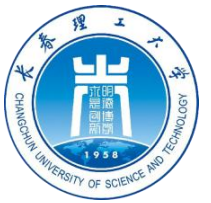
5. 反应 $2\text{NO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(g)}$ 的 ΔH_m^\ominus 为负值，此反应达平衡时，若要使平衡向产物方向移动，可以（ C ）

A. 升温加压

B. 升温降压

C. 降温升压

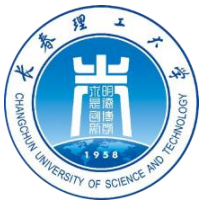
D. 降温降压



3.3 化学反应速率及其表示法

**化学热力学，讨论化学反应的方向性和
化学反应进行的程度。**

**但实际上反应能发生，平衡状态要多长
时间才能实现，是化学动力学研究的范畴。**

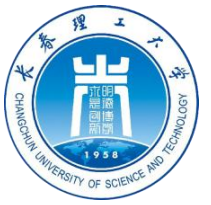


3.3 化学反应速率及其表示法

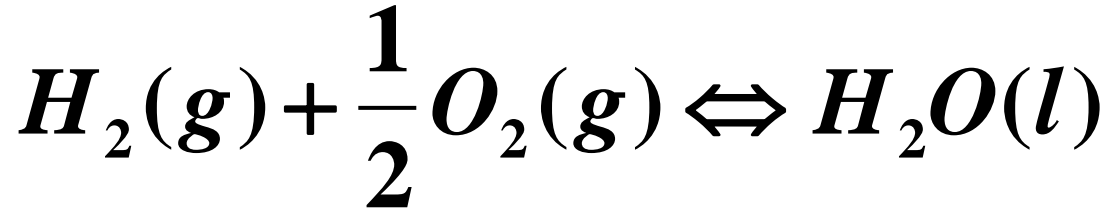
化学反应速率，是化学动力学的基础。

**过程的自发与否，反应进行程度的大小，
和反应的快慢是截然不同的概念。**

看下面的例子。



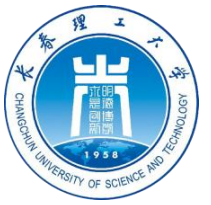
3.3 化学反应速率及其表示法



$$\Delta_r G_m^\theta = -237.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

这个反应自发趋势很大，平衡转化率极高。

但常温常压下，该反应的速率相当慢，实现平衡要相当长的时间。



3.3 化学反应速率及其表示法

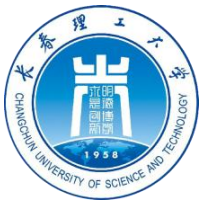


$$\Delta_r G_m^\theta = -2.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

这个反应自发趋势和平衡转化率均小于前面一例。

实际上，该反应速率相当快，实现平衡需要较短时间。

所以热力学数据不能说明反应速率的大小。



3.3 化学反应速率及其表示法

反应速率 { 快，如爆炸反应，中和反应。
慢，金属的锈蚀，食品的腐烂，
塑料的老化等。

所以要表征化学反应的快慢，要有速率的概念。



3.3 化学反应速率及其表示法

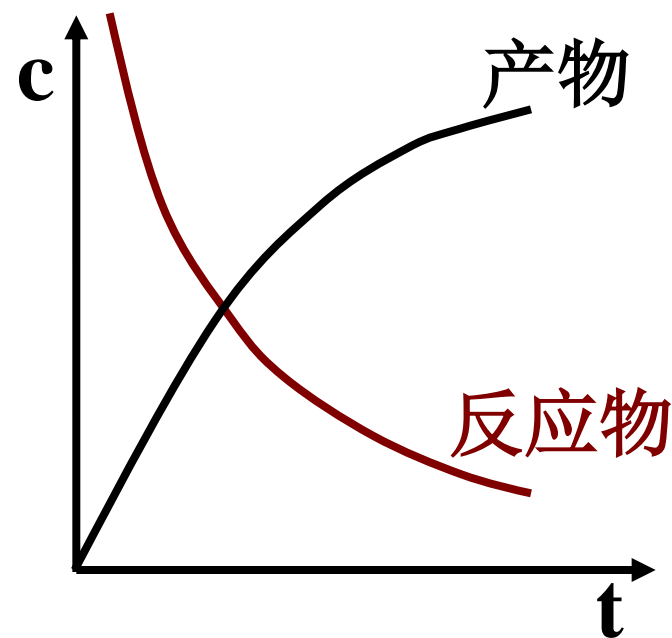
3.3.1 平均速率

表示：定温下，恒容反应中，习惯用单位时间内一反应物浓度或生成物浓度改变量的正值表示。

$$\bar{v} = \pm \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

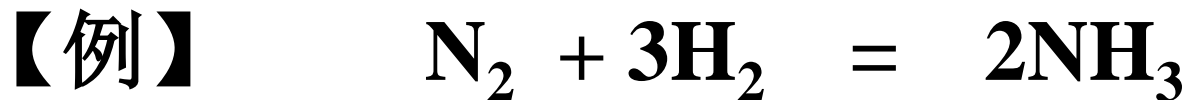
时间：秒(s)、分(min)、时(h)

浓度： mol / L





3.3 化学反应速率及其表示法



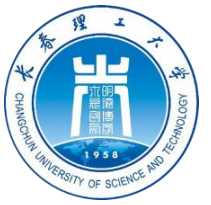
初始 t_1 1.0 3.0 0.0 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

2秒后 t_2 0.8 2.4 0.4 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$\bar{v}_{\text{N}_2} = -\frac{0.8 - 1.0}{2} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\bar{v}_{\text{H}_2} = 0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1},$$

$$\bar{v}_{\text{NH}_3} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

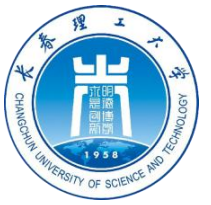


3.3 化学反应速率及其表示法

转化速率： 反应进度随时间的变化率。

例如，某反应在时间 t_1 时反应进度为 ξ_1 ，在时间 t_2 时反应进度为 ξ_2 ，则在 t_1 至 t_2 时间间隔内平均转化速率为：

$$\bar{J} = \frac{\xi_2 - \xi_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta\xi}{\Delta t}$$



3.3 化学反应速率及其表示法

由
$$\bar{J} = \frac{\xi_2 - \xi_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta \xi}{\Delta t} \quad \text{及} \quad \Delta \xi = \frac{\Delta n}{\nu}$$

可得
$$\bar{J} = \frac{1}{\nu} \frac{\Delta n}{\Delta t}$$



3.3 化学反应速率及其表示法

对于等容反应（大多数反应，特别是溶液反应），由于反应过程中体积始终保持不变，可用单位体积内的转化速率来描述反应的快慢，称之为**反应速率**。

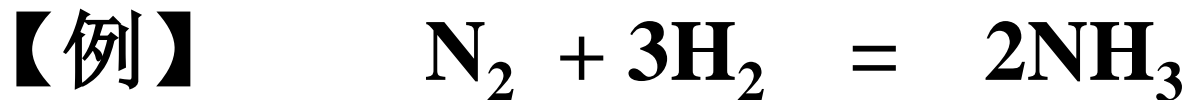
平均反应速率：

$$\bar{v} = \frac{\bar{J}}{V} = \frac{1}{\nu} \frac{\Delta n}{V \Delta t} = \frac{1}{\nu} \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

ν 为反应物或生成物的化学计量系数（反应物为负，生成物为正）。



3.3 化学反应速率及其表示法



初始 t_1 **1.0** **3.0** **0.0** **mol·L⁻¹**

2秒后 t_2 **0.8** **2.4** **0.4** **mol·L⁻¹**

$$\bar{v}_{\text{N}_2} = -\frac{0.8 - 1.0}{2} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\bar{v}_{\text{H}_2} = 0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1},$$

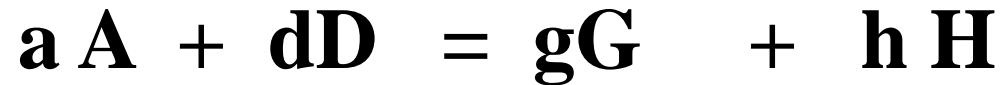
$$\bar{v}_{\text{NH}_3} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\bar{v} = \frac{\bar{v}_{\text{N}_2}}{1} = \frac{\bar{v}_{\text{H}_2}}{3} = \frac{\bar{v}_{\text{NH}_3}}{2} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

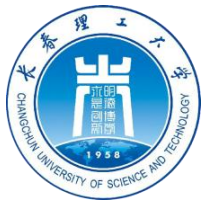


3.3 化学反应速率及其表示法

一般的化学反应：



$$\bar{v} = \frac{\bar{v}_A}{a} = \frac{\bar{v}_D}{d} = \frac{\bar{v}_G}{g} = \frac{\bar{v}_H}{h}$$



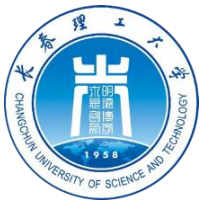
3.3 化学反应速率及其表示法

3.3.2 瞬时速率

在研究影响反应速率的因素时，经常要用到某一时刻的反应速率，用平均速率就显得粗糙。

因为对大多数化学反应来说，反应过程中反应物和生成物的浓度时时刻刻都在变化着，故反应速率也是随时间变化的。

平均速率不能真实的反映这种变化，只有瞬时速率才能表示化学反应中某时刻的真实反应速率。



3.3 化学反应速率及其表示法

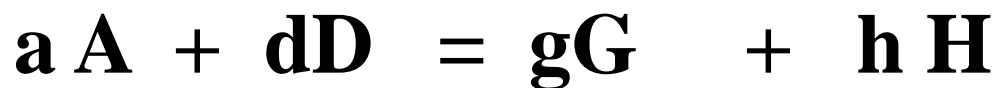
瞬时速率：

时间间隔 Δt 趋于无限小($\Delta t \rightarrow 0$)时的
平均速率的极限。

$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{v} \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{1}{v} \frac{dc}{dt}$$

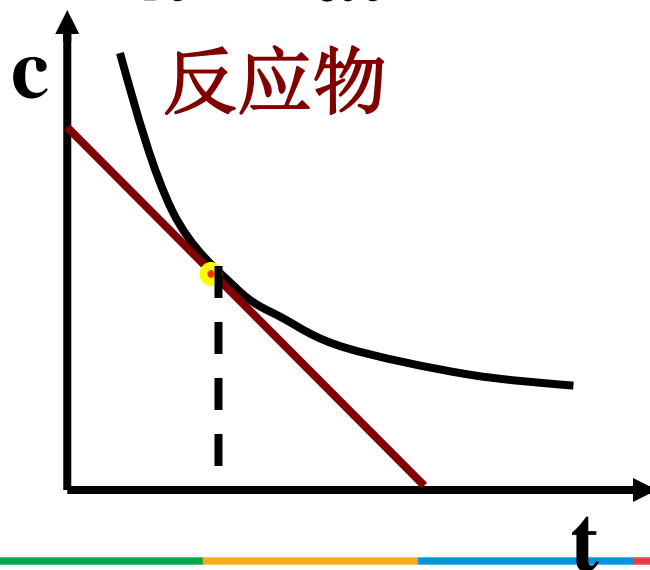


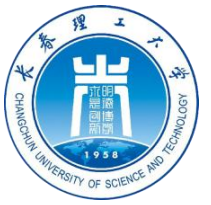
一般的化学反应：



$$\begin{aligned} v &= -\frac{1}{a} \cdot \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{d} \cdot \frac{dc_D}{dt} \\ &= \frac{1}{g} \cdot \frac{dc_G}{dt} = \frac{1}{h} \cdot \frac{dc_H}{dt} \end{aligned}$$

$\frac{dc_B}{dt}$ 为导数，它的几何意义是 $c-t$ 曲线上某点的斜率。





3.4 浓度对反应速率的影响

影响反应速率的因素：

内因：与反应的本性（物质的分子结构、化学键等）有关。

外因：外界条件的影响（浓度、温度、催化剂）。

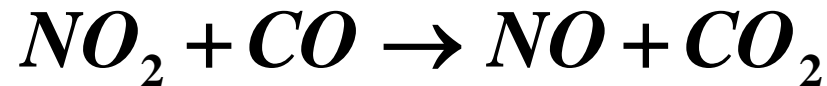


3.4 浓度对反应速率的影响

3.4.1 基元反应

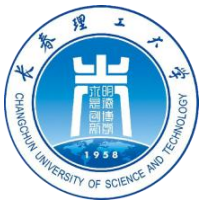
基元反应：反应物分子一步作用直接转化成产物的反应。

例如：



在高温下，经反应物一次碰撞，即可完成。

故该反应为基元反应。



3.4 浓度对反应速率的影响

简单反应： 由一个基元反应构成的化学反应称为简单反应。

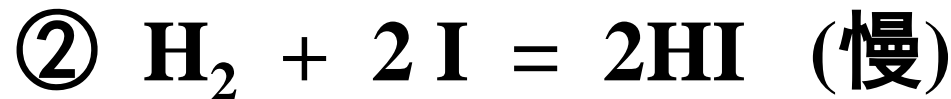
例： $\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$
是简单反应，
也是基元反应。

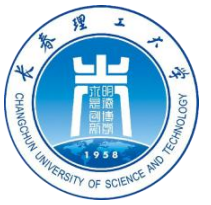


3.4 浓度对反应速率的影响

复杂反应：由两个或两个以上的基元反应构成的反应称为复杂反应。

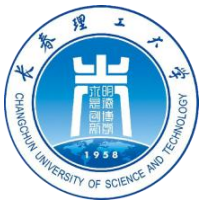
例：复杂反应 $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$





3.4 浓度对反应速率的影响

绝大多数化学反应都是复杂反应，因此，一般的反应方程式，除非特别说明是基元反应，否则不能当作基元反应。

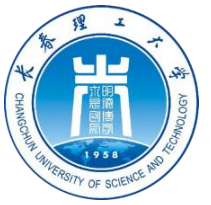


3.4 浓度对反应速率的影响

**在空气中即将熄灭的带有余烬的火柴，
放到纯氧中会复燃。**

**可解释为在反应物浓度大的体系中，
反应速率加快。**

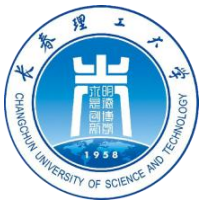
结果，带有余烬的火柴复燃。



3.4 浓度对反应速率的影响

在基元反应中，或非基元反应的基元步骤中，反应速率和反应物浓度之间有严格的数量关系。

即遵循质量作用定律。



3.4 浓度对反应速率的影响

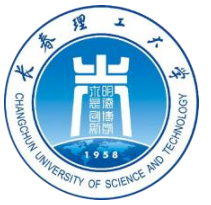
质量作用定律——浓度对反应速率的影响

基元反应的反应速率与反应物浓度以方程式中化学计量数的绝对值为乘幂的乘积成正比。

例：基元反应 $\text{NO}_2 + \text{CO} = \text{NO} + \text{CO}_2$

$$v \propto c_{\text{NO}_2} c_{\text{CO}}$$

$$v = k c_{\text{NO}_2} c_{\text{CO}}$$



3.4 浓度对反应速率的影响

任一基元反应： $a A + d D = g G + h H$

$$v = k c_A^a c_D^d$$

这就是**质量作用定律**表达式，
也叫做**反应速率方程**。

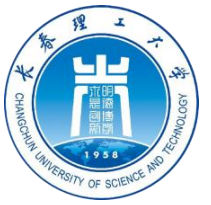


3.4 浓度对反应速率的影响

k 的物理意义：在一定的条件下(温度、催化剂)，反应物浓度均为1 mol/L时的反应速率。

k 值越大，表明在给定条件下反应速率越大。

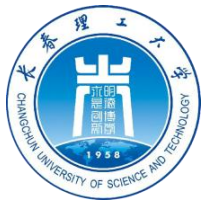
1. 一定温度下，反应不同， k 值不同。
2. 同一反应，温度不同， k 值不同。
3. 同一反应，温度一定时，有无催化剂， k 也是不同的。
4. 同一反应， k 值与浓度、压力无关。



3.4 浓度对反应速率的影响

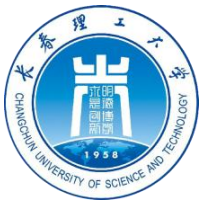
书写速率方程注意事项：

1. 质量作用定律只适用于基元反应，复杂反应的速率方程由实验确定。
 2. 已知反应机理的复杂反应，速率方程根据最慢的基元反应来写。
-

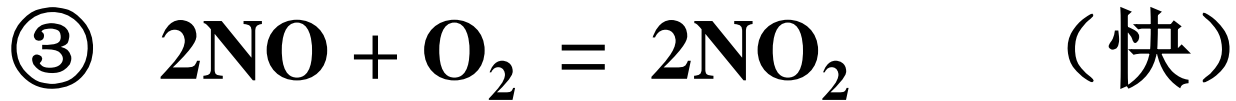
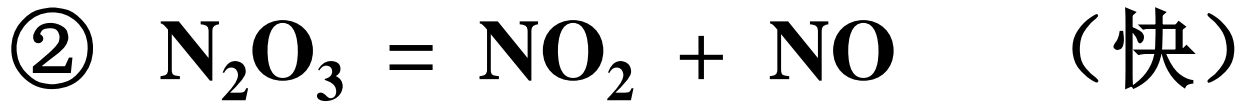


3.4 浓度对反应速率的影响

3. 固体或纯液体如果不溶于其它反应介质，则不存在“浓度”概念，它们的“密度”为定值，则纯固体、纯液体的浓度视为常数，不写入速率方程。
 4. 稀溶液中溶剂不列入方程式中。如大量存在的水。
 5. 对于气体参加的反应，可用反应物的分压表示。
-



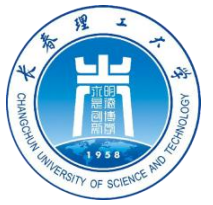
3.4 浓度对反应速率的影响



$$v = k c_{\text{N}_2\text{O}_5}$$



$$v = k c_{\text{O}_2}$$



3.4 浓度对反应速率的影响

3.4.3 非基元反应速率方程的确定

1. 反应级数

定义：在速率方程中，各反应物浓度的指数之和称为反应的反应级数。

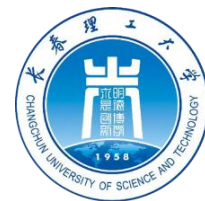
一般的化学反应： $aA + bB \rightarrow gG + hH$

$$v = k c_A^x c_B^y$$

若 $x=1$ ，对于A为一级反应；若 $y=2$ ，对于B为二级反应；

$x+y=3$ ，总反应级数为3。

基元反应 $x=a$ ， $y=b$ ，复杂反应可通过实验确定其值。

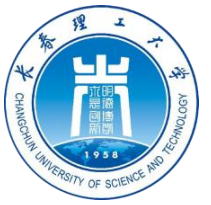


3.4 浓度对反应速率的影响

改变物质数量比例法

【例】已知反应 $aA + bB = C$ 在某温度下实验测得的数据如下表，求该反应的速率方程和速率常数 k 。

| 编号 | 起始浓度($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) | | 初速($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) |
|----|--|-----------------------|--|
| | c_A | c_B | v_C |
| 1 | 6.00×10^{-3} | 1.00×10^{-3} | 3.10×10^{-3} |
| 2 | 6.00×10^{-3} | 2.00×10^{-3} | 6.36×10^{-3} |
| 3 | 1.00×10^{-3} | 6.00×10^{-3} | 0.48×10^{-3} |
| 4 | 2.00×10^{-3} | 6.00×10^{-3} | 1.92×10^{-3} |



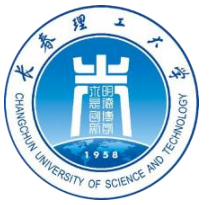
3.4 浓度对反应速率的影响

解: $v = k c_A^x c_B^y$

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k (6.00 \times 10^{-3})^x (1.00 \times 10^{-3})^y}{k (6.00 \times 10^{-3})^x (2.00 \times 10^{-3})^y}$$

$$\left(\frac{1}{2}\right)^y = \frac{3.10 \times 10^{-3}}{6.36 \times 10^{-3}} \approx \frac{1}{2}$$

推出 $y = 1$



3.4 浓度对反应速率的影响

$$\text{同理: } \frac{v_3}{v_4} = \left(\frac{1}{2}\right)^x = \frac{1}{4} \quad \mathbf{x = 2}$$

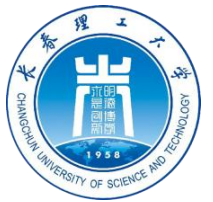
计算 k 值:

将 (1) 的数据代入 $v = k c_A^2 c_B$

$$v = k (6.00 \times 10^{-3})^2 (1.00 \times 10^{-3}) = 3.10 \times 10^{-3}$$

$$k = 8.61 \times 10^4 \text{ (L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \text{)}$$

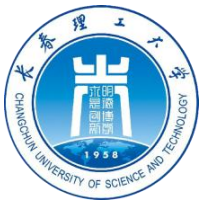
有了速率方程，可以求任何 C_A 和 C_B 的反应速率。



3.4 浓度对反应速率的影响

注意：

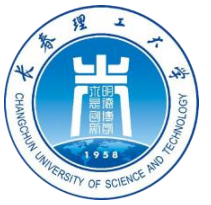
1. 反应级数越大，则反应物浓度对反应速率的影响越大。
2. 反应级数可以是整数，也可能是分数或零。零级反应中反应物浓度对反应速率无影响。
3. 常见的反应级数有：零级反应、一级反应、二级反应、三级反应。



3.6 温度对反应速率的影响

压力和体积的变化对反应速率的影响，可从浓度变化的影响中体现，故不必单独讨论它们。

温度对反应速率的影响是很明显的。



3.6 温度对反应速率的影响

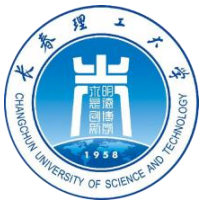
食物夏季易变质，需放在冰箱中；

压力锅将温度升到400 K，食物煮熟得快。

大多数化学反应，温度升高，反应速率增大。

如 $\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ ，常温下 v 极小，

873 K (600 °C) 时， v 急剧增大。



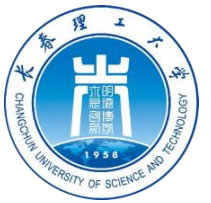
3.6 温度对反应速率的影响

定量规律：

1884年荷兰物理化学家范特霍夫根据实验归纳出一条经验规则：反应温度每升高10 K，反应速率或反应速率常数一般增大2—4倍。

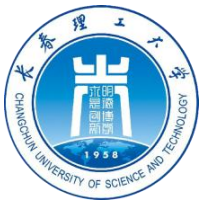
$$\frac{k_{T+10}}{k_T} = 2 \sim 4$$

k 和 C 影响反应速率。 k 与温度有关， T 增大，一般 k 也增大，但 $k \sim T$ 不是线性关系。



3.6 温度对反应速率的影响

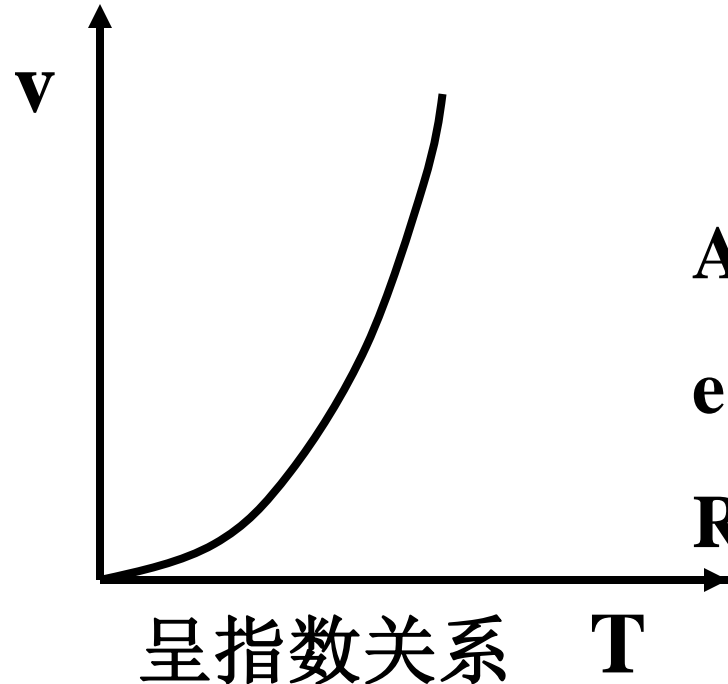
**Van't Hoff, 荷兰科学家,
1901年诺贝尔化学奖获得者。
主要工作为动力学研究, 渗透压定律等。**



3.6 温度对反应速率的影响

阿仑(累)尼乌斯(Arrhenius)经验公式

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$



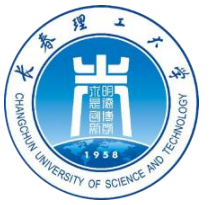
A: 反应的特征常数，称为指前因子

e: 自然对数的底数，2.718

R: 气体常数，为 $8.315 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

T: 热力学温度 (K)

E_a : 活化能 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)



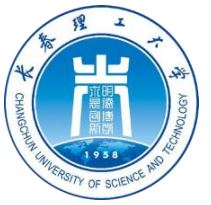
3.6 温度对反应速率的影响

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

应用阿仑尼乌斯公式讨论问题，可以认为活化能 E_a 和指前因子 A 不随温度变化。

且由于 T 在指数上，故对 k 的影响较大。

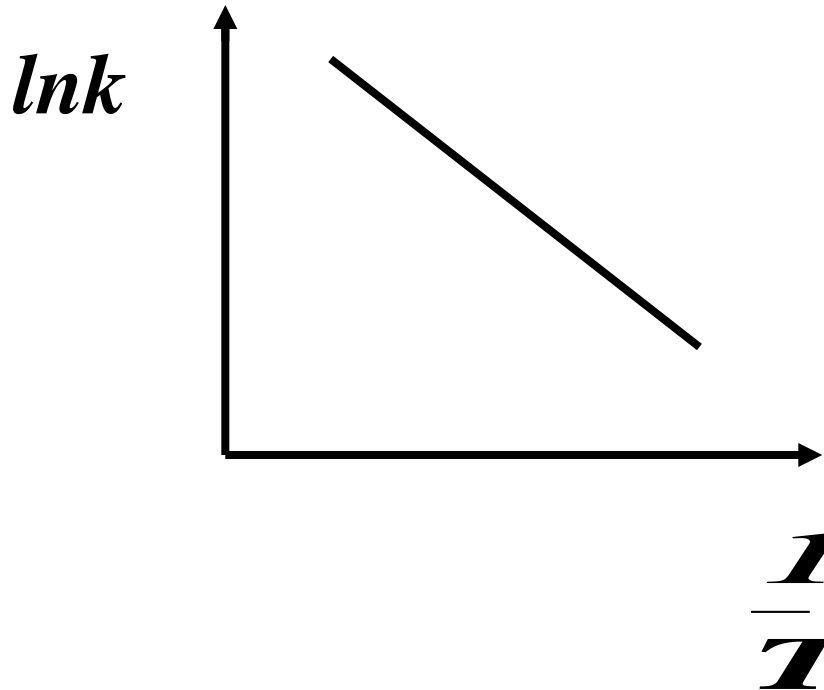
阿仑尼乌斯为瑞典科学家，1903年诺贝尔化学奖得主，创立电离学说。



3.6 温度对反应速率的影响

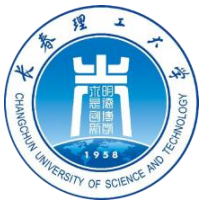
$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

上式两边取对数： $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$



$$\text{斜率} = -\frac{E_a}{R}$$

$$\text{截距} = \ln A$$



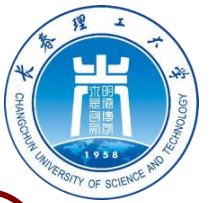
3.6 温度对反应速率的影响

已知 $T_1—k_1$, $T_2—k_2$, 则有:

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

$$\textcircled{2} - \textcircled{1} \quad \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

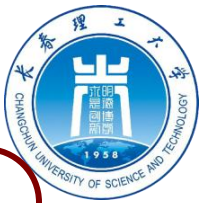


3.6 温度对反应速率的影响

分析此式可知:

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

(1) 不同的反应，升高相同温度， E_a 越大， T 对 k 影响越大， E_a 大的反应 k 增大的倍数多。
例：两反应的温度都从300K 升为400K， E_a 大的， k 增加得更多。因此升高温度对反应慢的反应有明显加速作用。

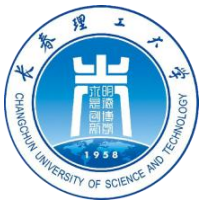


3.6 温度对反应速率的影响

分析此式可知：

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

(2) 同一反应，升高一定温度，低温时温度对反应速率的影响较高温时大，在低温区反应的 k 增加的倍数较多。例：从300K升为400K与从1000K升为1100K，前者 k 增大得多。因此对于原本反应温度不高的反应，可采用升温的方法提高反应速率。



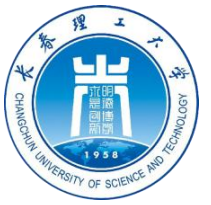
3.6 温度对反应速率的影响

【例】反应 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^- = 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$ ，已知273 K时的速率常数为 8.2×10^{-4} ，293 K时速率常数 4.1×10^{-3} ，计算该反应的活化能。

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

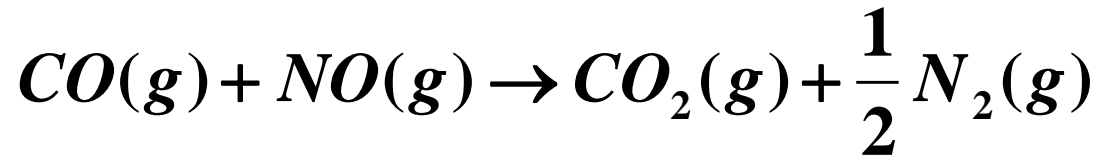
$$\ln \frac{4.1 \times 10^{-3}}{8.2 \times 10^{-4}} = \frac{E_a}{8.314 \times 10^{-3}} \left(\frac{293 - 273}{273 \times 293} \right)$$

$$E_a = 53.5 \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$$



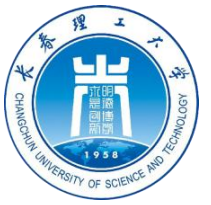
3.7 反应速率理论简介

消除汽车尾气的污染，可采用如下的反应：



这是一个可以自发进行的反应

$$\Delta_r G_m^\theta = -334.8 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



3.7 反应速率理论简介

**尽管该反应自发进行的可能性足够大，
只是反应速率不够快，不能在尾气管中完成，
以致反应物散到空气中，造成污染。**

**若能寻找到催化剂，使上述反应有足够
高的速率，就是重要的成果。**



3.7 反应速率理论简介

有些反应，如橡胶的老化，人们又常常希望它慢一些。

所以研究反应速率理论是完全必要的。

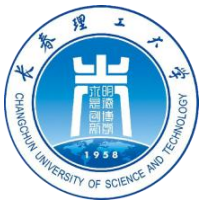
两个理论 { 碰撞理论
过渡状态理论



3.7 反应速率理论简介

碰撞理论

化学反应的发生，总要以反应物之间的接触为前提，即反应物分子之间的碰撞是先决条件。没有粒子间的碰撞，反应的进行则无从谈起。



3.7 反应速率理论简介



反应物浓度： $1 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

反应温度： 773 K

理论计算，反应速率结果为：

$$3.8 \times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

实际反应速率为： $6 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

计算结果与实际情况相去甚远，原因何在？



3.7 反应速率理论简介

分子碰撞理论认为，反应物分子（或原子、离子）必须碰撞才能发生反应，但分子间碰撞并不都能发生反应，对一般化学反应，只有少数碰撞才能发生反应的。

能够发生反应的碰撞为**有效碰撞**。

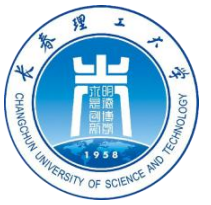
能够发生有效碰撞的分子为**活化分子**。



3.7 反应速率理论简介

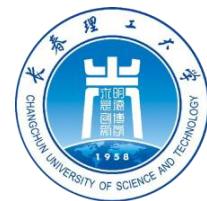
首先，分子无限接近时，要克服斥力，分子发生化学反应时要破旧键立新键，这就要求分子具有足够的运动速度，即能量。

具备足够的能量是有效碰撞的必要条件。



3.7 反应速率理论简介

活化能：活化分子具有的平均能量与反应物分子的平均能量之差，称为该反应的活化能,符号 E_a 。单位： $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



3.7 反应速率理论简介

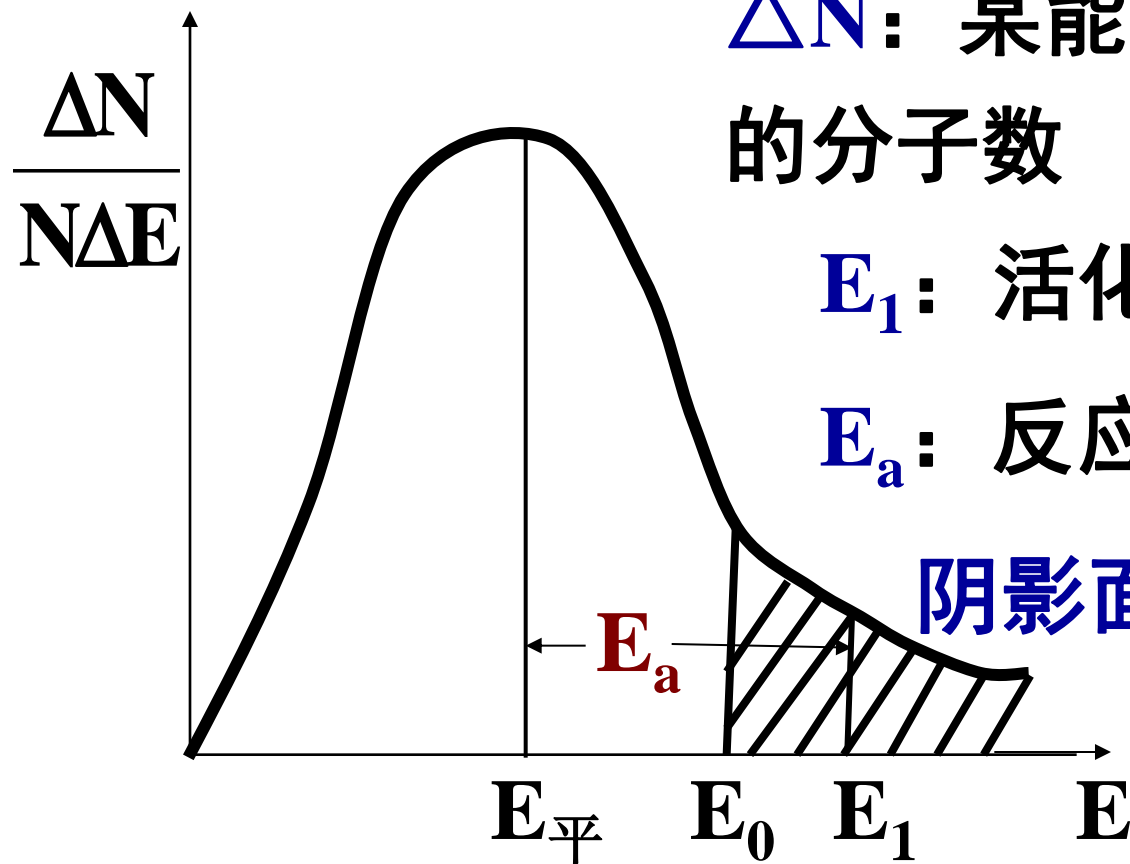
N: 气体分子总数

ΔN : 某能量区间($E \sim E + \Delta E$)
的分子数

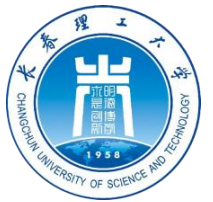
E_1 : 活化分子的平均能量

E_a : 反应的活化能 $E_a = E_1 - E_{\text{平}}$

阴影面积: 活化分子百分数



气体分子的能量分布



3.7 反应速率理论简介

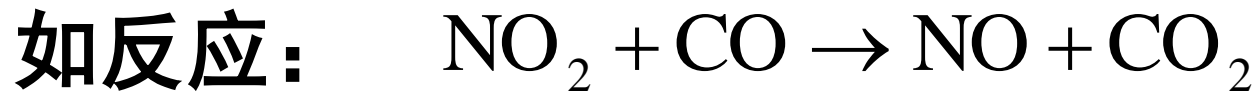
相同条件下， E_a 越大，活化分子百分数越小，有效碰撞次数少，反应越慢。反之， E_a 越小，活化分子百分数越大，有效碰撞次数多，反应越快。

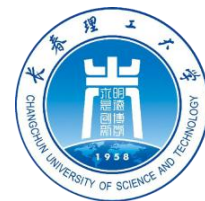
E_a 的大小与反应本性(物质的分子结构、化学键)有关。碰撞理论中， E_a 只能由实验来确定。



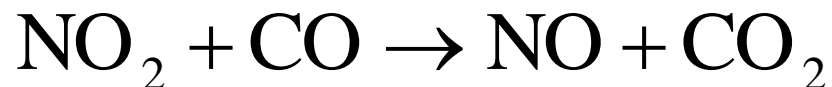
3.7 反应速率理论简介

仅具有足够能量尚不充分。碰撞时分子的取向对于反应的发生也极其重要。





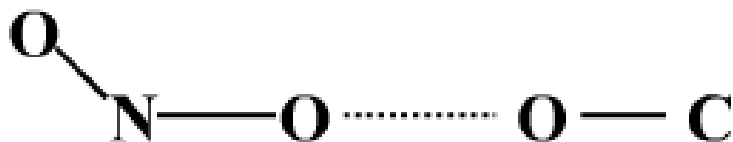
3.7 反应速率理论简介



其反应物分子的碰撞方式至少有两种：



(a)



(b)

显然，(a)种碰撞有利于反应的进行。

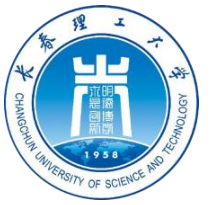
(b)种以及许多其它种碰撞方式都无效。



3.7 反应速率理论简介

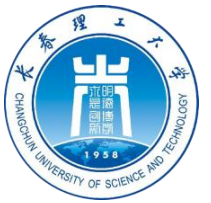
分子不断碰撞，能量不断转移。因此，分子的能量不断变化，故活化分子不是固定不变的。

但只要温度一定，活化分子的百分数是固定的。



3.7 反应速率理论简介

必须说明的是，碰撞理论的计算是以气相反应为基础进行的，所以该理论的适应性是很有限的。

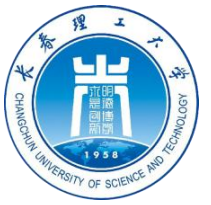


3.7 反应速率理论简介

碰撞理论（基本要点）

以气体分子运动论为基础，主要用于气相双分子反应。

1. 分子必须经过**碰撞**才可能发生反应。
2. 能量高于某个定值的分子称为**活化分子**，活化分子间碰撞才可能发生反应。
3. 活化分子间**方向合适的碰撞**才能发生反应，能发生反应的碰撞称为**有效碰撞**。



3.7 反应速率理论简介

碰撞理论不足之处：

较好地解释了有效碰撞，但它不能说明反应过程及其能量变化。

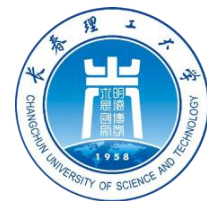


3.7 反应速率理论简介

3.7.2 过渡态理论简介

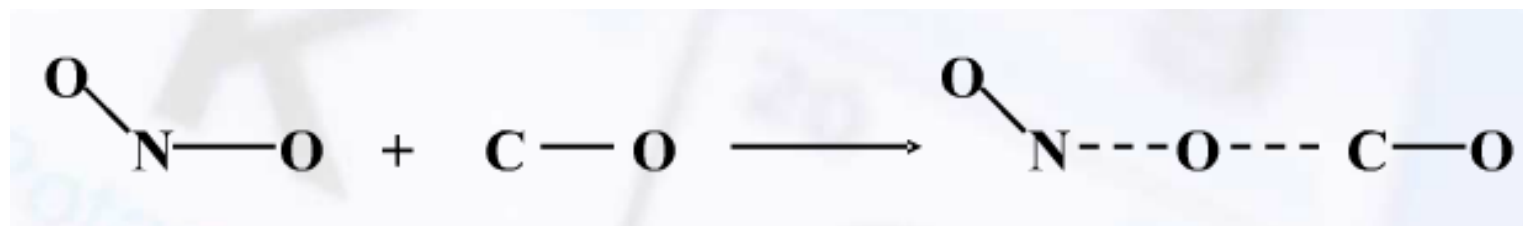
过渡态理论认为：

化学反应不只是通过简单碰撞就能完成，当反应物分子接近到一定程度时，分子的键联关系将发生变化，形成一中间过渡状态，即形成一种活性基团（活化配合物），然后再分解为产物。

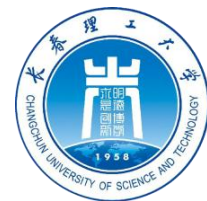


3.7 反应速率理论简介

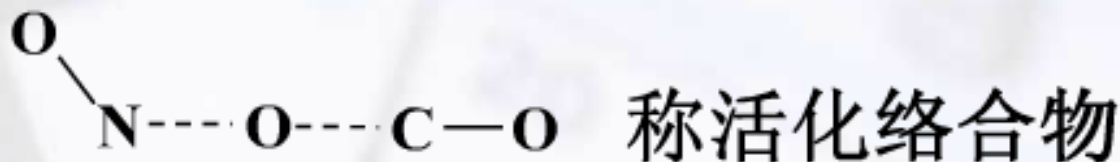
以反应 $\text{NO}_2 + \text{CO} \longrightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$ 为例



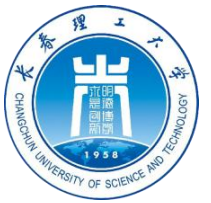
**N—O部分断裂，C—O部分形成，
此时分子的能量主要表现为势能。**



3.7 反应速率理论简介



活化络合物的价键结构处于旧键断裂、新键正在形成的过渡态，其势能较高，极不稳定。活化络合物一经形成就极易分解，它即可以进一步发展，成为产物，也可以变成原反应物。



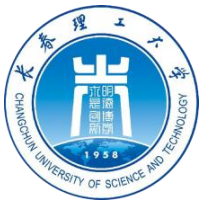
3.7 反应速率理论简介

于是反应速率决定于

活化络合物的浓度，

活化络合物分解成产物的几率，

活化络合物分解成产物的速率。



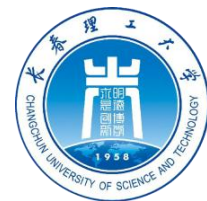
3.7 反应速率理论简介

反应进程——势能图

应用过渡态理论讨论化学反应速率时，可将反应过程中体系势能变化情况，表示在反应进程——势能图上。

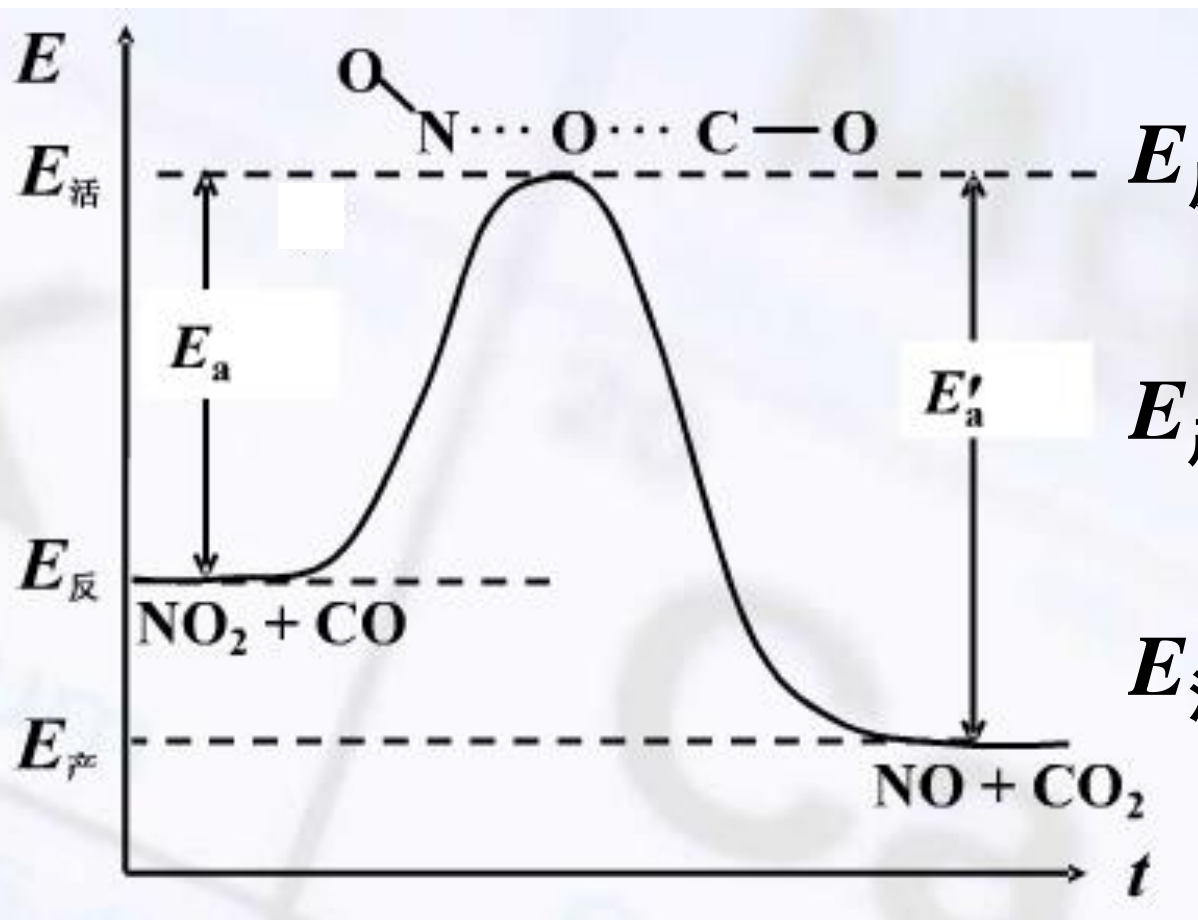
以上面讨论过的反应为例





3.7 反应速率理论简介

以反应 $\text{NO}_2 + \text{CO} \longrightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$ 为例

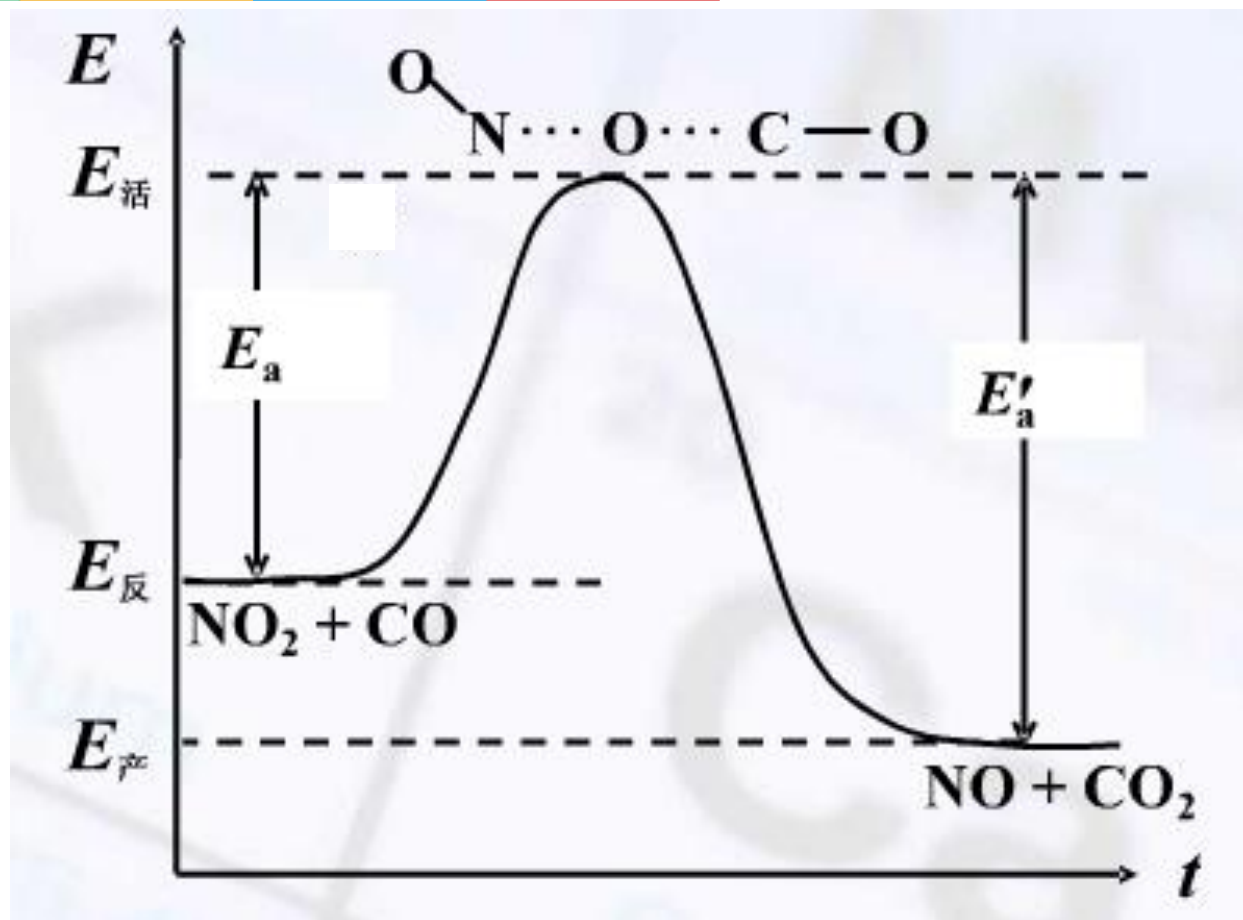


$E_{\text{反}}$: 反应物的平均能量;

$E_{\text{产}}$: 产物的平均能量;

$E_{\text{活}}$: 活化络合物的能量。

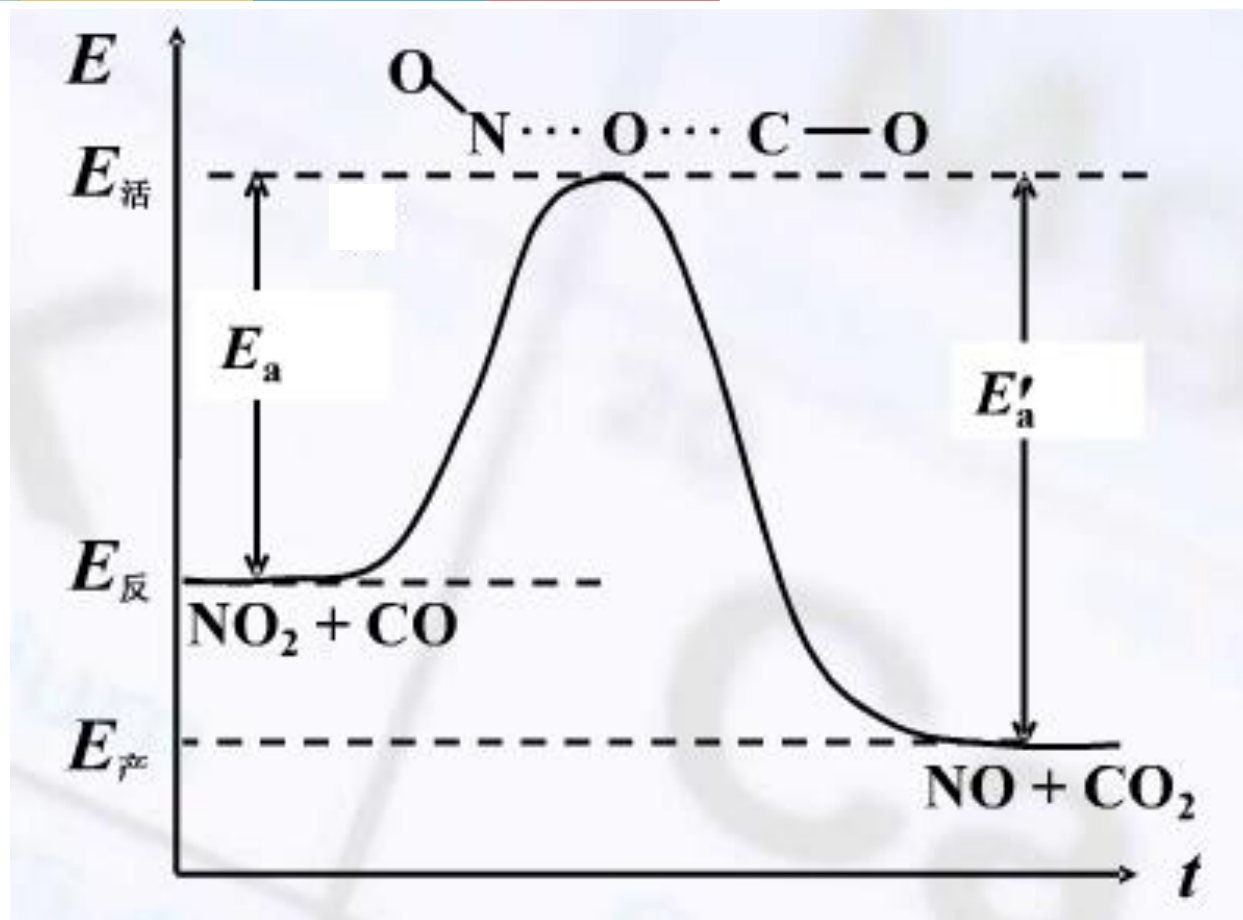
3.7 反应速率理论简介



E_a : 可看作正反应的活化能,

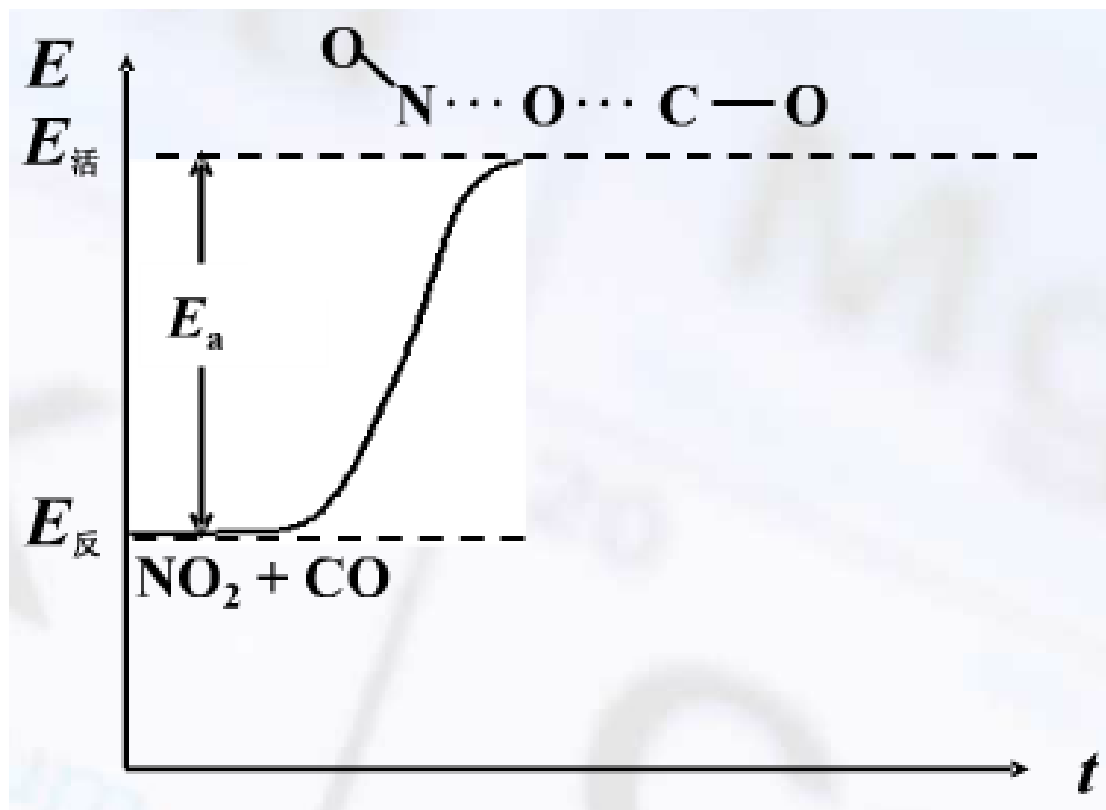
$E_a = E_{\text{活}} - E_{\text{反}}$ 。 E_a 为正值。

3.7 反应速率理论简介



E'_a : 可看作逆反应的活化能,
 $E'_a = E_{\text{活}} - E_{\text{产}}$ 。 E'_a 为正值。

3.7 反应速率理论简介



反应进程可概括为：

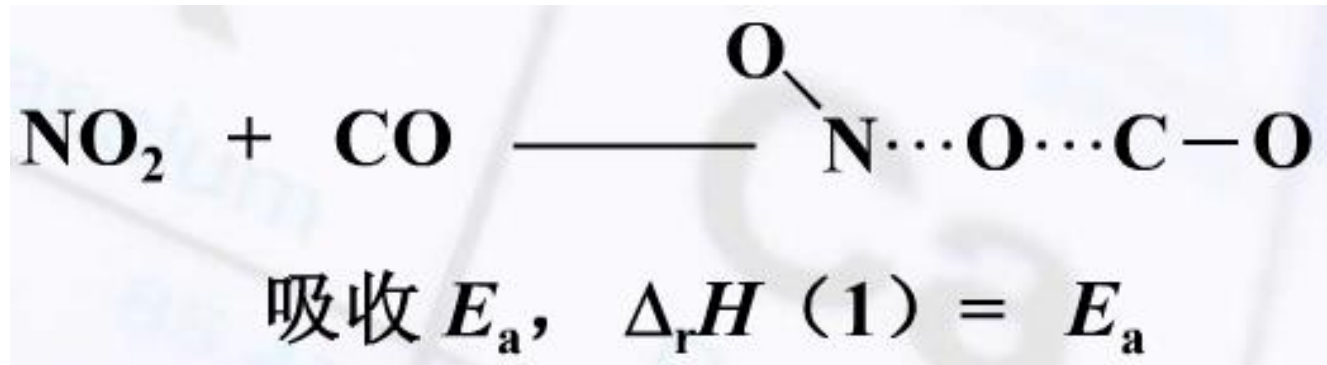
(1) 反应物能量升高，形成活化络合物



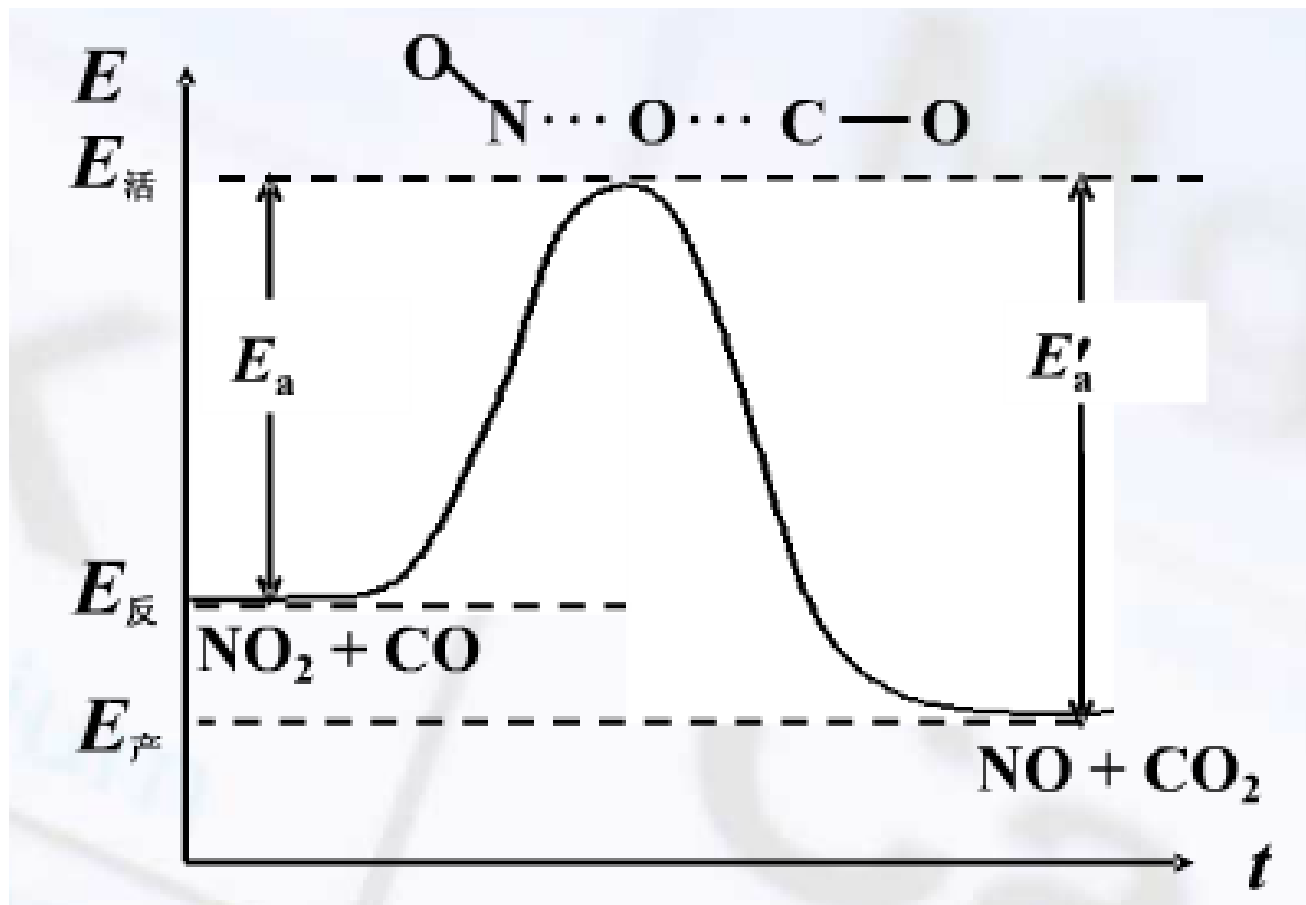
3.7 反应速率理论简介

反应进程可概括为：

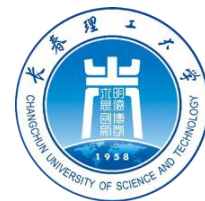
(1) 反应物能量升高，形成活化络合物



3.7 反应速率理论简介

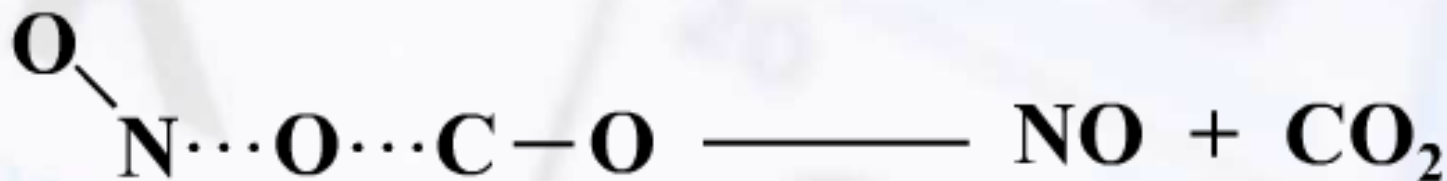


(2) 活化络合物分解成产物。

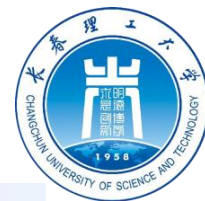


3.7 反应速率理论简介

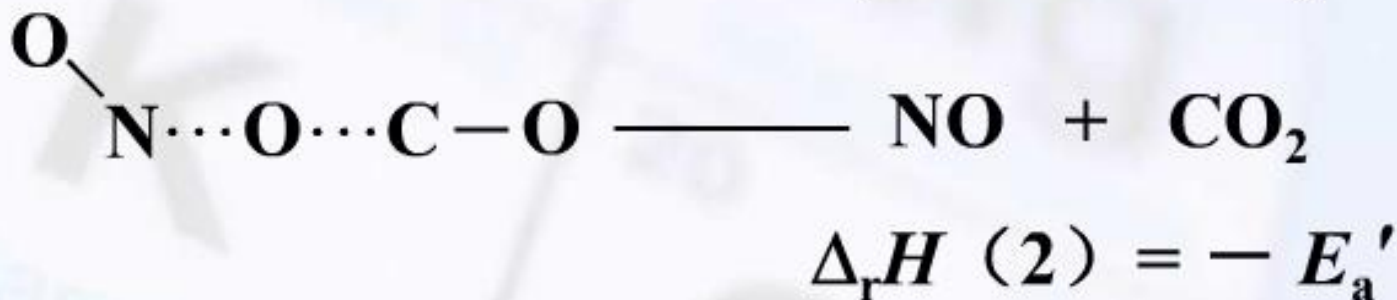
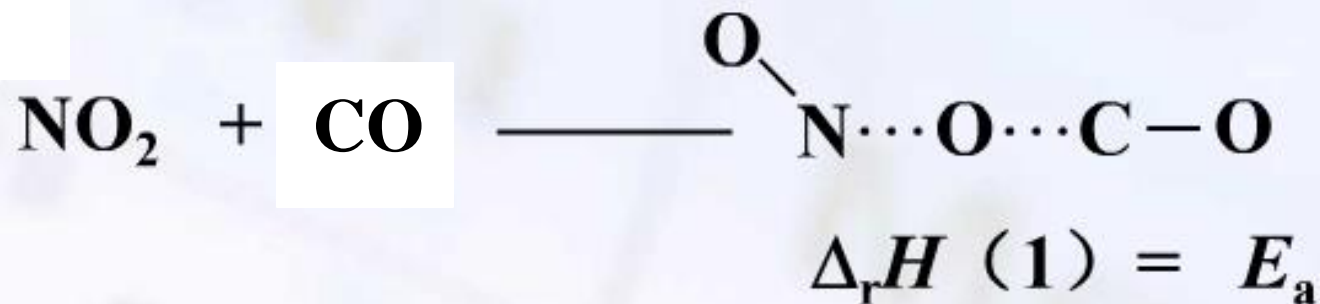
(2) 活化络合物分解成产物。



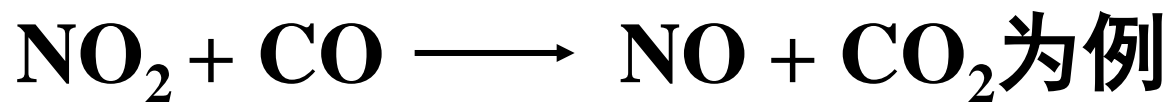
释放能量 E_a' , $\Delta_r H (2) = -E_a'$



3.7 反应速率理论简介

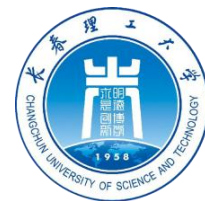


(1) + (2) 得:



由盖斯定律:

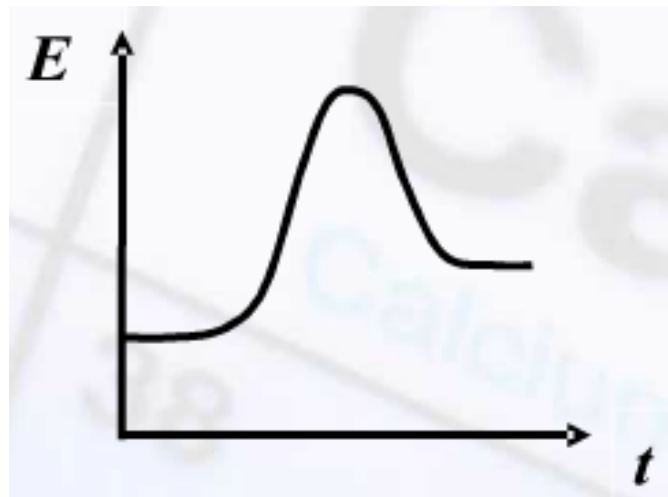
$$\begin{aligned} \Delta_r H &= \Delta_r H_{(1)} + \Delta_r H_{(2)} \\ &= E_a - E_a' \end{aligned}$$



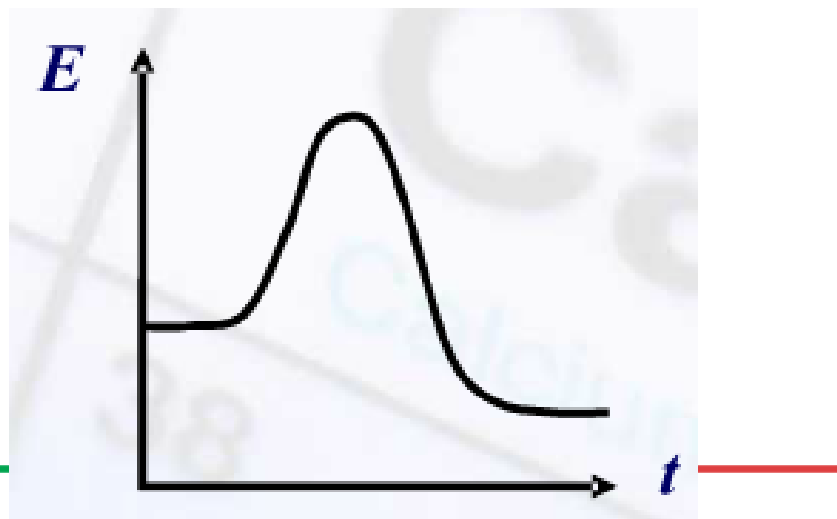
3.7 反应速率理论简介

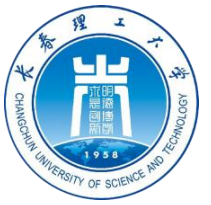
$$\Delta_r H = E_a - E_a'$$

若 $E_a > E_a'$ ， $\Delta_r H > 0$ ，
则为吸热反应，
其反应进程—势能图为



若 $E_a < E_a'$ ， $\Delta_r H < 0$ ，
则为放热反应，
其反应进程—势能图为





3.7 反应速率理论简介

$\Delta_r H$ 是热力学数据，说明反应的可能性；但 E_a 是决定反应速率的活化能，是现实性问题。

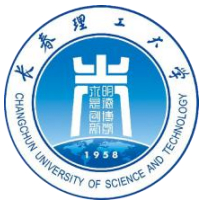
过渡态理论中， E_a 和温度的关系较明显， T 升高，反应物平均能量升高，差值 E_a 要变小些。



3.7 反应速率理论简介

过渡态理论，将反应中涉及到的物质的微观结构和反应速率结合起来，这是比碰撞理论先进的一面。

然而，在该理论中，许多反应的活化络合物的结构尚无法从实验上加以确定，加上计算方法过于复杂，致使这一理论的应用受到限制。



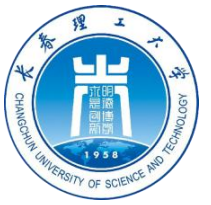
3.8 催化剂对反应速率的影响

1. 催化剂

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。

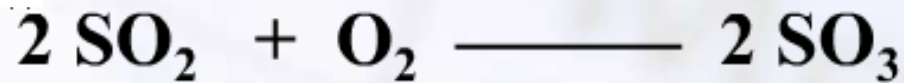
有催化剂参加的反应，称为催化反应。



3.8 催化剂对反应速率的影响



催化剂为Fe

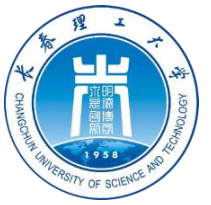


催化剂为 V_2O_5



催化剂为





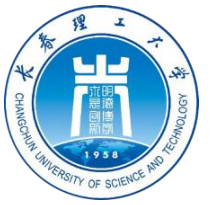
3.8 催化剂对反应速率的影响

根据其对反应速率的影响结果，将
催化剂进行分类：

正催化剂 —— 加快反应速率

负催化剂 —— 减慢反应速率

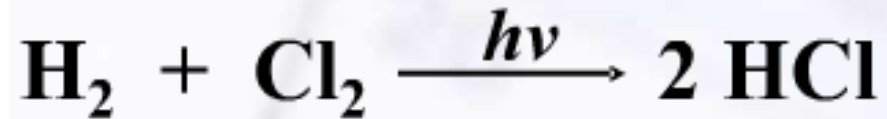




3.8 催化剂对反应速率的影响

负催化剂 —— 减慢反应速率

例如反应：



通入微量 O_2 ，速率减慢。

所以 O_2 为该反应的负催化剂（阻化剂）。



3.8 催化剂对反应速率的影响

助催化剂 —— 自身无催化作用，可帮助催化剂提高催化性能。

合成 NH_3 中，Fe粉为催化剂，加入 Al_2O_3 可使催化剂Fe粉的表面积增大。

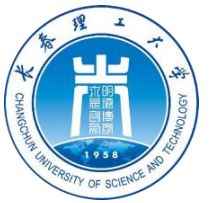


3.8 催化剂对反应速率的影响

加入 K_2O 可使催化剂Fe粉表面电子云密度增大。

二者均可提高Fe粉的催化活性，均为该反应的助催化剂。

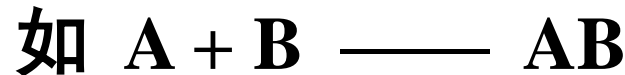
不加以说明，催化剂一般均指正催化剂。



3.8 催化剂对反应速率的影响

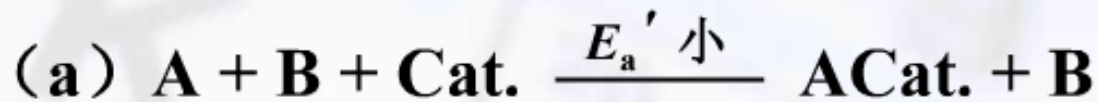
2. 催化原理

催化剂改变反应历程，减小活化能，提高速率，不涉及热力学问题。



E_a 很大，无催化剂时，反应慢。

加入催化剂Cat.，机理改变了：

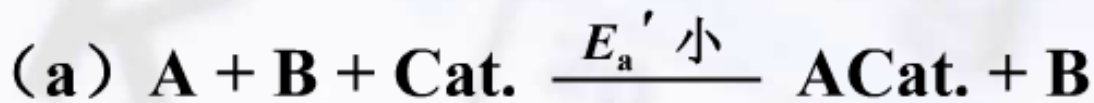
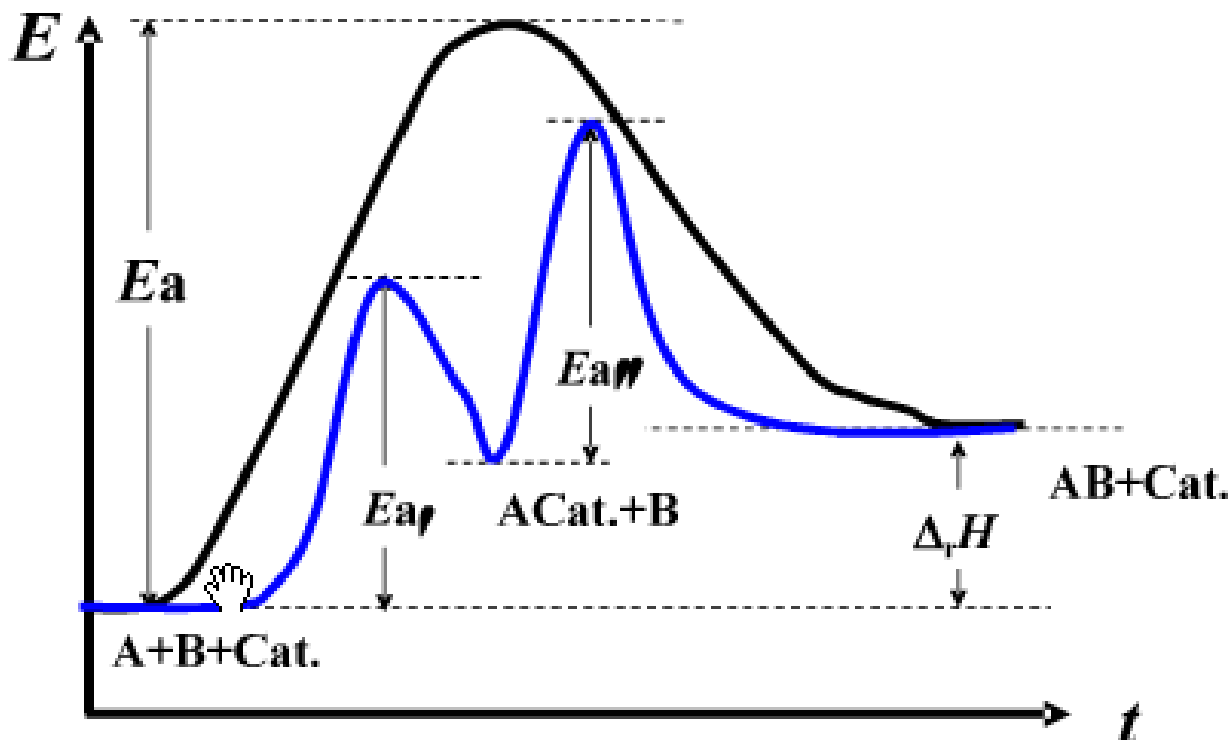


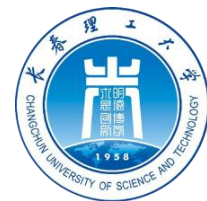
两步的活化能都小，反应加快。



3.8 催化剂对反应速率的影响

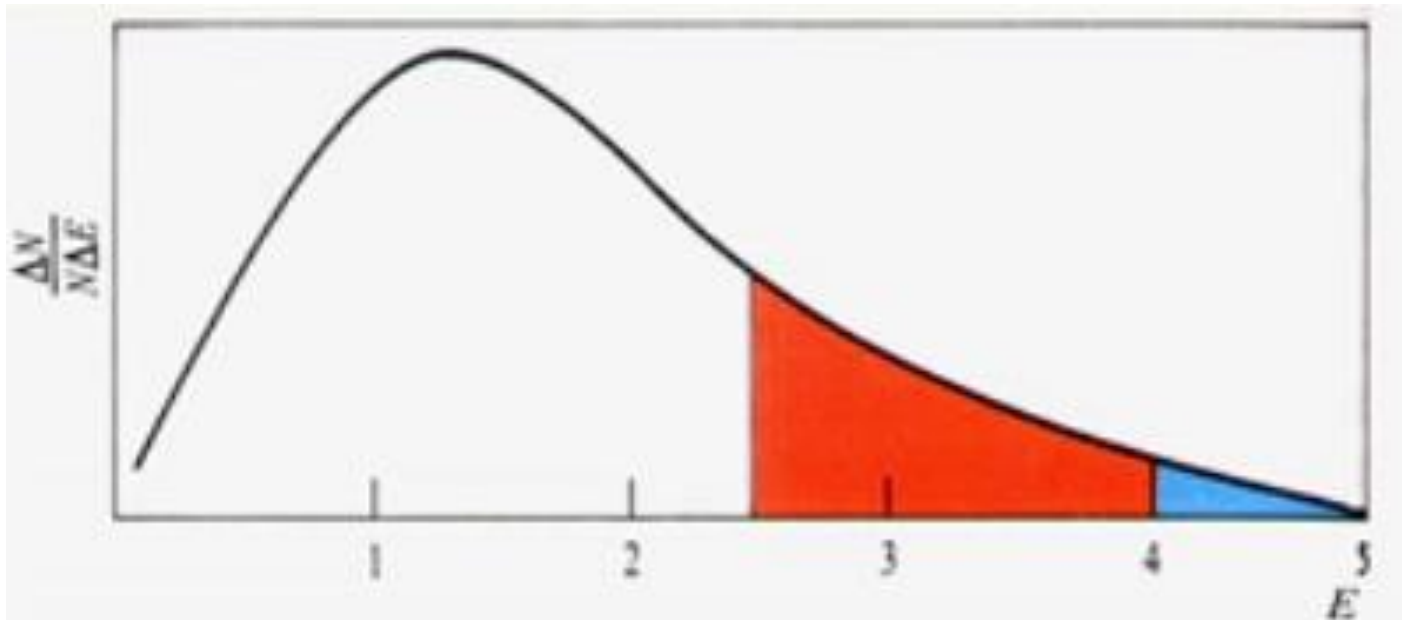
两步的活化能都小，这一点可以通过反应进程—势能图得到很好的说明。



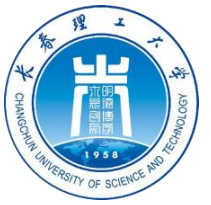


3.8 催化剂对反应速率的影响

活化能降低使活化分子分数增加



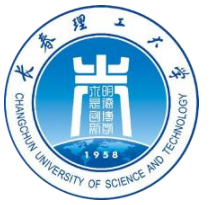
实验结果表明，催化剂参与的分解反应，改变了反应机理，降低了反应活化能，增大了活化分子分数，反应速率显著增大。



3.8 催化剂对反应速率的影响

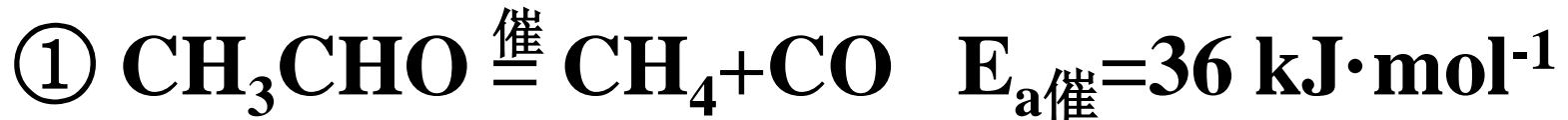
催化剂只能对热力学上可能发生的反应其催化作用。催化剂会改变反应速率，而不能改变反应的焓变、方向和进度。

使用催化剂通过改变反应途径使平衡到达的时间提前。

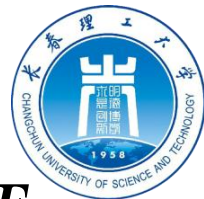


3.8 催化剂对反应速率的影响

【例】已知乙醛的催化分解与非催化分解反应分别为：



若反应①与②的指前因子A近似相等，试求在300K时，反应①的反应速度是反应②的多少倍。

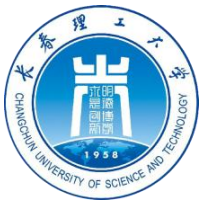


3.8 催化剂对反应速率的影响

$$\text{解: } k_{\text{催}} = A \cdot e^{-\frac{E_{a\text{催}}}{RT}} \quad k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\frac{k_{\text{催}}}{k} = \frac{A e^{-\frac{E_{a\text{催}}}{RT}}}{A e^{-\frac{E_a}{RT}}} = e^{\frac{-E_{a\text{催}} + E_a}{RT}}$$

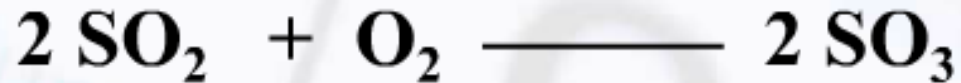
$$\frac{k_{\text{催}}}{k} = e^{\frac{54 \times 10^3}{8.314 \times 300}} = 2.5 \times 10^9$$



3.8 催化剂对反应速率的影响

3. 具有选择性

特定的反应有特定的催化剂。



(a) V_2O_5 , (b) NO_2 , (c) Pt

同样反应物，催化剂不同时，产物可能不同。



$\text{CuO} - \text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$



$\text{Ni} - \text{Al}_2\text{O}_3$



3.8 催化剂对反应速率的影响

4. 催化作用的特点

- (1) 高效性，可以大大地加快反应速率。
 - (2) 选择性，反应不同，催化剂不同。
 - (3) 同等程度地加快正、逆反应的速率。
 - (4) 不能改变反应的可能性和平衡常数。
-



自测题：

1. 对给定的化学反应，下列说法正确的是
- A. ΔG 越负，反应速度越快。
 - B. ΔH 越负，反应速度越快。
 - C. ΔS 越负，反应速度越快。
 - D. 活化能 E_a 越小，反应速度越快。

选D



2. 下列说法不正确的是

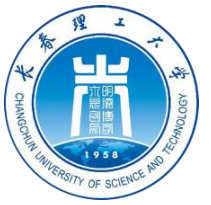
A. 相同条件下，反应的活化能越大其反应速率越慢。

B. 某反应速率方程为 $v = k c_A^2 c_B^{1/2}$ ，该反应的反应级数为2.5。

C. 升高温度，吸热反应的速率增大而放热反应的速率减小。

D. 复杂反应至少含有两个基元反应。

选C



3. 复杂反应 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^- = 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$
是由下列两个基元反应所组成：



则该反应的速率方程()。

$$v = k c_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} \cdot c_{\text{I}^-}$$



4. 对于基元反应： $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ ，
若 O_2 的浓度增大到原来的2倍，则正反
应的速度为原来的：

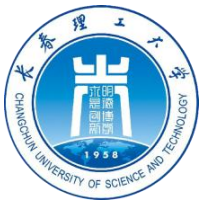
A. 2倍

B. 4倍

C. 6倍

D. 8倍

A, 因为 $v = k c_{\text{NO}}^2 c_{\text{O}_2}$



5. 若下列反应 $2A + 2B = C$ 的速度方程式是 $v = k c_A^2 c_B$ ，此反应的反应级数是

A. 一级

B. 二级

C. 三级

D. 四级

C. 三级反应