

化学反应速率与化学平衡

化学反应速率 (chemical reaction rates)

- (1) 化学反应速率的表示法;
- (2) 浓度、压强对反应速率的影响;
- (3) 温度对反应速率的影响;
- (4) 催化剂 (catalysts) 及其对反应速率的影响。

化学平衡 (chemical equilibrium)

- (1) 化学反应的可逆性, 化学平衡状态;
- (2) 反应物的转化率;
- (3) 浓度、温度、压力对化学平衡的影响, 勒沙特列原理 (Le Chatelier's principle)

1. 化学反应速率的概念及表示方法

化学反应速率是用来衡量化学反应进行快慢程度的。通常是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。

单位: $\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ 或 $\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$, $\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$ 或 $\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$

反应速率的表达式为: $v = \Delta c / \Delta t$

$v_{\text{反应物}} = \Delta c(\text{反应物的浓度变化}) / \Delta t$

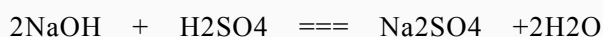
$v_{\text{生成物}} = \Delta c(\text{生成物的浓度变化}) / \Delta t$

Δt 为反应时间

2. 化学反应中的反应速率与化学计量数的关系

在反应 $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 中, 反应前后溶液的体积保持 1 L 不变, 反应前 NaOH 和浓硫酸的物质的量均为 2 mol, 经过 2 s 后有 0.4 mol Na_2SO_4 生成, 求用不同反应物和生成物表示的反应速率, 并指出其反应速率间的关系有什么规律。

分析:



起始: 2mol 2mol 0

转化: 0.8mol 0.4mol 0.4mol

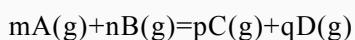
浓度变化: 0.8mol/L 0.4mol/L 0.4mol/L

反应速率: 0.4mol/(L·s) 0.2mol/(L·s) 0.2mol/(L·s)

速率之比: $v(\text{NaOH}) : v(\text{H}_2\text{SO}_4) : v(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 2 : 1 : 1$

化学计量数之比: $\text{NaOH} : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{Na}_2\text{SO}_4 = 2 : 1 : 1$

结论: 化学反应中各物质的反应速率之比等于化学方程式中各物质的化学计量数之比。因为化学反应中各物质的量改变值之比等于该化学方程式的系数之比, 而在反应体系中各物质在同一容器中, 在相同时间内发生反应, 故各物质的反应速率之比总是等于化学方程式的系数比。即:



$v(\text{A}) : v(\text{B}) : v(\text{C}) : v(\text{D}) = m : n : p : q$

【注意】①速率的数值没有负值, 均为正值。

②对同一反应, 选用不同物质的浓度变化来表示反应速率时, 数值可能不同, 化学计量数相同时, 反应速率相同, 化学计量数不同则反应速率不同, 因此必须标明物质名称。例如, 反应

$2\text{N}_2\text{O}_5=4\text{NO}_2+\text{O}_2$, 可以用 $v(\text{N}_2\text{O}_5)$ 、 $v(\text{NO}_2)$ 或 $v(\text{O}_2)$ 来表示。反应时各反应物和生成物的浓度有一定的比, 所以只需要选用任一物质的浓度的变化来表示, 因为各种物质表示的反应速率之比等于化学方程式中各物质的计量系数之比, 例如: $v(\text{NO}_2)=2v(\text{N}_2\text{O}_5)$ 。

③在反应时反应物和生成物的浓度都在不断变化, 反应速率也随着改变, 所以必须指明某一时刻的速率才有意义, 这叫瞬时速率, 通常所指的反应速率是一段时间内的平均速率, 而不是某一时刻的瞬时速率, 二者应加以区别。

④对于可逆反应通常所指的反应速率也是某一物质的正反应速率, 而该物质的逆反应速率等于单位时间内该反应物浓度的增加或该生成物浓度的减少。

⑤在反应中纯固体和纯液体的浓度是恒定不变的, 反应速率与其表面积大小有关, 而与其物质的量多少无关。通常是通过增加该反应物的表面积 (如粉碎成小颗粒)、充分搅拌、振荡等来加快反应速率。

内因: 反应物自身的性质

压强条件

对于有气体参与的化学反应, 其他条件不变时 (除体积), 增大压强, 即体积减小, 反应物浓度增大, 单位体积内活化分子数增多, 单位时间内有效碰撞次数增多, 反应速率加快; 反之则减小。若体积不变, 加压 (加入不参加此化学反应的气体) 反应速率就不变。因为浓度不变, 单位体积内活化分子数就不变。但在体积不变的情况下, 加入反应物, 同样是加压, 增加反应物浓度, 速率也会增加。

温度条件

只要升高温度, 反应物分子获得能量, 使一部分原来能量较低分子变成活化分子, 增加了活化分子的百分数, 使得有效碰撞次数增多, 故反应速率加大 (主要原因)。当然, 由于温度升高, 使分子运动速率加快, 单位时间内反应物分子碰撞次数增多反应也会相应加快 (次要原因)

催化剂

使用正催化剂能够降低反应所需的能量, 使更多的反应物分子成为活化分子, 大大提高了单位体积内反应物分子的百分数, 从而成千上万倍地增大了反应物速率。负催化剂则反之。催化剂只能改变化学反应速率, 却改不了化学反应平衡。

条件浓度

当其它条件一致下, 增加反应物浓度就增加了单位体积的活化分子的数目, 从而增加有效碰撞, 反应速率增加, 但活化分子百分数是不变的。

化学平衡是指在宏观条件一定的可逆反应中, 化学反应正逆反应速率相等, 反应物和生成物各组分浓度不再改变的状态。

已达到平衡的反应, 外界反应条件改变时, 平衡混合物里各组成物质的百分含量也就会改变而达到新的平衡状态叫化学平衡移动

勒夏特列原理的得出

影响平衡移动的因素有浓度、压强、温度和催化剂四种。

1. 浓度对化学平衡的影响

在其他条件不变时, 增大反应物浓度或减小生成物浓度, 平衡向正反应方向移动; 减小反应物浓度或增大生成物浓度, 平衡向逆反应方向移动。

2. 压强对化学平衡的影响

在有气体参加、有气体生成而且反应前后气体分子数变化的反应中, 在其他条件不变时, 增大压强 (指压缩气体体积使压强增大), 平衡向气体体积减小方向移动; 减小压强 (指增大气体体积使压强减小), 平衡向气体体积增大的方向移动。

注意:恒容时,充入不反应的气体如稀有气体导致的压强增大不能影响平衡.

3.温度对化学平衡的影响

在其他条件不变时,升高反应温度,有利于吸热反应,平衡向吸热反应方向移动;降低反应温度,有利于放热反应,平衡向放热反应方向移动。

以上三种因素综合起来就得到了勒夏特列原理(Le Chatelier's principle)即平衡移动原理:

如果改变影响平衡的一个条件(如浓度、压强、温度),平衡就向能够减弱这种改变的方向移动。

说明:

催化剂只能缩短达到平衡所需时间,而不能改变平衡状态(即百分组成) 可用勒夏特列原理定性地说明浓度对化学平衡的影响——增加反应物浓度或减小生成物浓度,平衡向生成物方向移动,增加生成物浓度或减小反应物浓度,平衡向反应物方向移动。

化学上把最终表现为吸收热量的化学反应叫做**吸热反应**.吸热反应中反应物的总能量低于生成物的总能量。化学上把有热量放出的化学反应叫做**放热反应**

生成物中的化学键的能量(键能)越强,稳定性越强;能量越弱,稳定性越差。

例如: $C+H_2O=CO+H_2$

分解反应一般为吸热反应,如 $2NaHCO_3 \xrightarrow{\text{加热}} Na_2CO_3+H_2O+CO_2$ 。

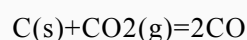
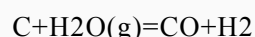
注意:不是需要加热的反应都是吸热反应,燃烧大多数要"点燃",都是放热反应

常见的放热反应: (+Q) $\Delta H < 0$

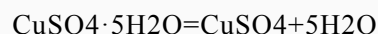
- 1.所有燃烧或爆炸反应。
- 2.酸碱中和反应。
- 3.多数化合反应。
- 4.活泼金属与水或酸生成 H_2 的反应。
- 5.物质的缓慢氧化。
- 6.自发进行的氧化还原反应。

2. 吸热反应(-Q) $\Delta H > 0$

(1) ①几个常见的反应,如:

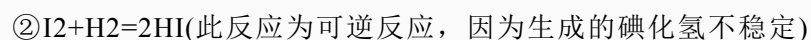


②多数的分解反应,如:



③一些物质的溶解,如硝酸铵溶解等。(也可说是盐类的水解,此时必为吸热反应。如:铵根水解即为吸热)

(2)特殊吸热反应



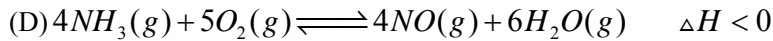
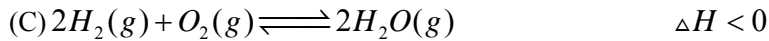
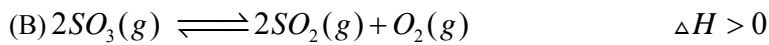
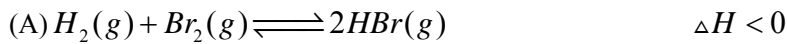
(3)电离反应

(4)盐类水解

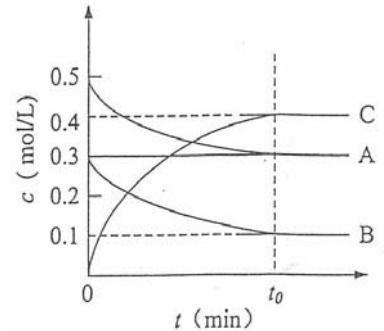
(5)氢氧化钡晶体与氯化铵晶体混合反应

2010 年

15, 下列反应在恒压下达平衡后, 升高温度使混合气体密度变大的是 ()



21, (16 分) 在一体积固定的密闭容器中通入 0.5mol 气体 A 和 0.3mol 气体 B, 一定条件下使其发生反应: $aA(g) + bB(g) \rightleftharpoons cC(g)$ 。若试验测得反应物和生成物随时间的变化关系如图所示, 回答下列问题:



(1) 图中 t_0 表示 _____ ;

(2) $0 \sim t_0$ 时间内, A 的平均反应速率表达式为 _____ ;

(3) 本实验中 A 的转化率为 _____ ;

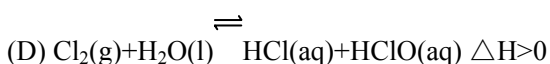
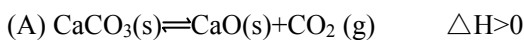
(4) 反应方程式中各项的系数分别为 $a =$ _____、 $b =$ _____、 $c =$ _____;

(5) 若其他条件不变, 只提高反应温度, 对反应速率的影响是 _____, 理由是 _____。

(6) 若升高温度后 A 的转化率为 20%, 则该反应为 _____ 反应 (填吸热或放热)。

2009 年

5、下列可逆反应达到平衡后, 增大压强和降低温度是平衡移动方向相同的是



2008 年

18. 在可逆反应: $xX(g) + yY(g) \rightleftharpoons zZ(g)$ 中, x 、 y 、 z 为相应气态物质的系数, 现测得: Z 的浓度每分钟增加 $4a$ mol/L、X 的浓度每分钟减少 $2a$ mol/L、Y 的浓度每分钟减少 $6a$ mol/L、由此可以推断上述反应中 $x : y : z$ 为

- (A) 2: 3: 2 (B) 2: 1: 3 (C) 1: 3: 2 (D) 2: 3: 1

2007 年

14. $2\text{HBr}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}(\text{g})$ 是吸热反应, 一定温度下反应到达平衡时, 要使混合气体颜色加深, 可采取的方法是

- (A) 减小HBr的浓度 (B) 增大容器的体积 (C) 升高反应的温度 (D) 增大氢气的浓度

15. 某温度时, 在体积为1 L的反应器中充入一定量的 SO_3 气体, 在催化剂作用下, 发生如下反应:
 $2\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 。10s后反应达到平衡。此时,

$$c(\text{SO}_3)=3 \text{ mol / L}, c(\text{O}_2)=1 \text{ mol / L}$$

下列关于该反应的表述正确的是

- (A) SO_3 的消耗速率 $v(\text{SO}_3)=0.3 \text{ mol / (L}\cdot\text{s)}$ (B) SO_2 的生成速率 $v(\text{SO}_2)=0.2 \text{ mol / (L}\cdot\text{s)}$
(C) 反应前加入的 SO_3 的量为4mol (D) 平衡时 SO_3 的转化率为20%。

2005 年

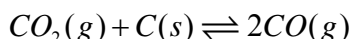
6. 已知某温度时, $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ (正反应为放热反应) 反应的速率为 v_1 。

而 $2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ (正反应为吸热反应) 反应的速率为 v_2 。当升高温度时,

v_1 和 v_2 的变化情况是

- (A) v_1 减小、 v_2 增大 (B) v_1 减小、 v_2 增大 (C) 两者同时减小 (D) 两者同时增大

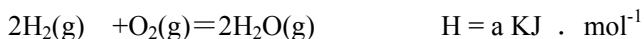
7. 已知二氧化碳和焦炭的反应是吸热反应



在一定温度和压强下, 上述反应达到平衡, 下列说法正确的是

- (A) 升高温度, 平衡向左移动 (B) 降低压强, 平衡向右移动
(C) 增加焦炭用量, 平衡向右移动 (D) 降低温度, 平衡向右移动

8. 已知



下面关系式中。正确的是

- (A) $a > b$ (B) $a = b$ (C) $a < b$ (D) $a = \frac{1}{2}b$

2004 年

5. CaCO_3 热分解反应达到平衡后, 下面的变化不会对化学平衡发生影响的是

- (A) 升高温度 (B) 降低压力 (C) 增大体积 (D) 增加 CaCO_3 的质量

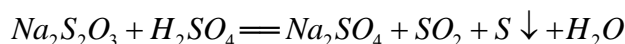
2003 年

8. 对于合成氨的反应: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) + Q$, 下列说法不正确的是

- (A) 增大容器体积能加大逆反应速率 (B) 使用催化剂可以缩短到达平衡的时间
(C) 升高温度能加大正、逆反应的速率 (D) 增加压强有利于反应向正方向进行

2002 年

17. 硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3$)与稀 H_2SO_4 溶液作用时发生如下反应:



下列化学反应速率最大的是

- (A) $0.1mol \cdot L^{-1} Na_2S_2O_3$ 和 $0.1mol \cdot L^{-1} H_2SO_4$ 溶液各 $5mL$, 加水 $5mL$, 反应温度 $10^\circ C$
(B) $0.1mol \cdot L^{-1} Na_2S_2O_3$ 和 $0.1mol \cdot L^{-1} H_2SO_4$ 溶液各 $5mL$, 加水 $10mL$, 反应温度 $10^\circ C$
(C) $0.1mol \cdot L^{-1} Na_2S_2O_3$ 和 $0.1mol \cdot L^{-1} H_2SO_4$ 溶液各 $5mL$, 加水 $10mL$, 反应温度 $30^\circ C$
(D) $0.2mol \cdot L^{-1} Na_2S_2O_3$ 和 $0.1mol \cdot L^{-1} H_2SO_4$ 溶液各 $5mL$, 加水 $10mL$, 反应温度 $30^\circ C$

2001 年

10. 下列反应属于放热反应的是

- (A) $2NH_3 = N_2 + 3H_2$ (B) $2H_2O = 2H_2 + O_2$
(C) $NaOH + HCl = NaCl + H_2O$ (D) $H_2SO_4 = SO_3 + H_2O$

11. 某条件下, 在 $2L$ 的密闭容器中进行如下反应: $4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$, $20s$ 后氨的物质的量

(摩尔数) 减少 $0.2mol$, 则此反应的平均速率 $\bar{v}(X)$ (表示反应物的消耗速率或产物的生成速率) 为

- (A) $\bar{v}(NH_3) = 0.01mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$ (B) $\bar{v}(O_2) = 0.0125mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$
(C) $\bar{v}(NO) = 0.005mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$ (D) $\bar{v}(H_2O) = 0.03mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$