



第三章 化学反应速率与化学平衡

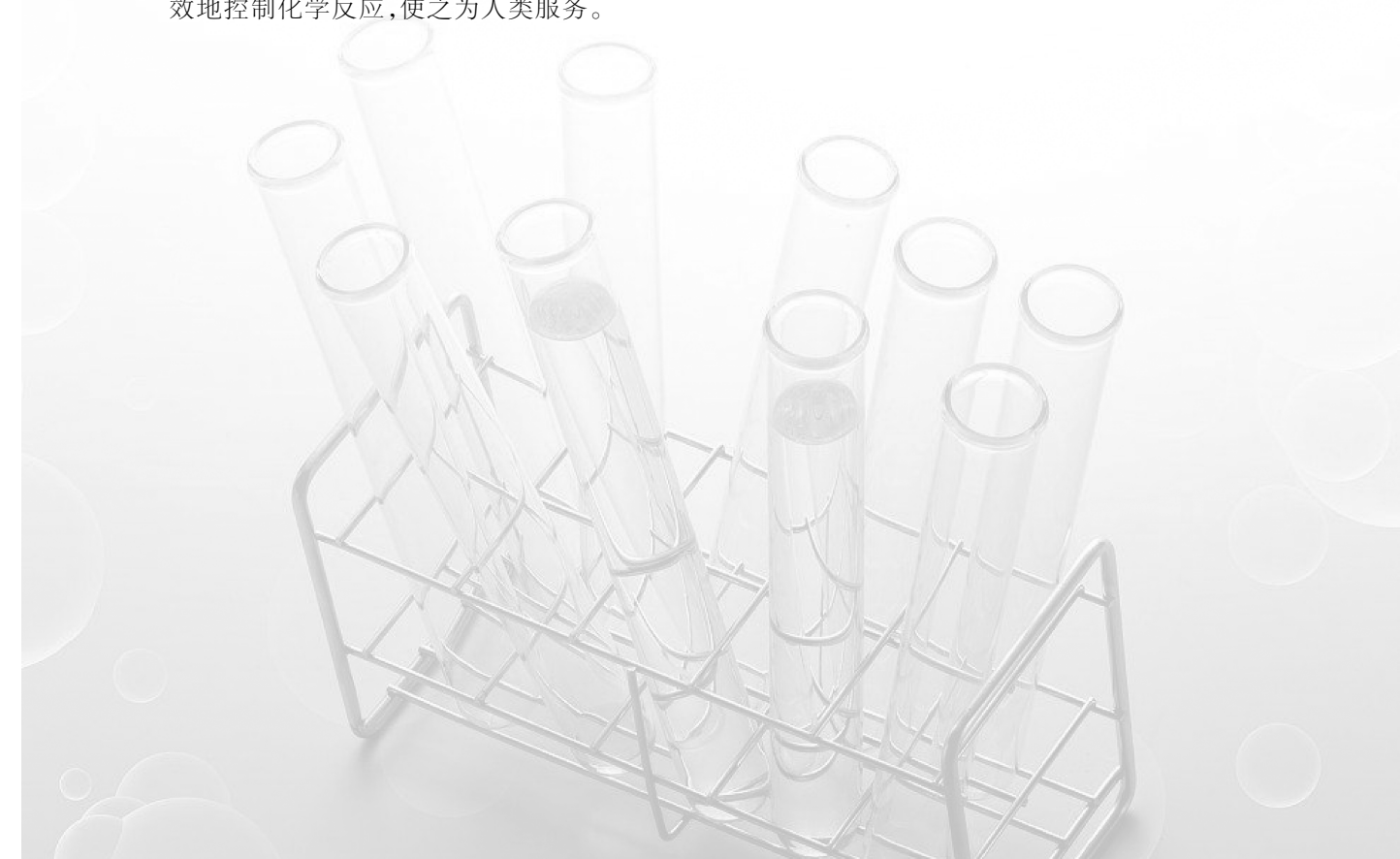


学习目标

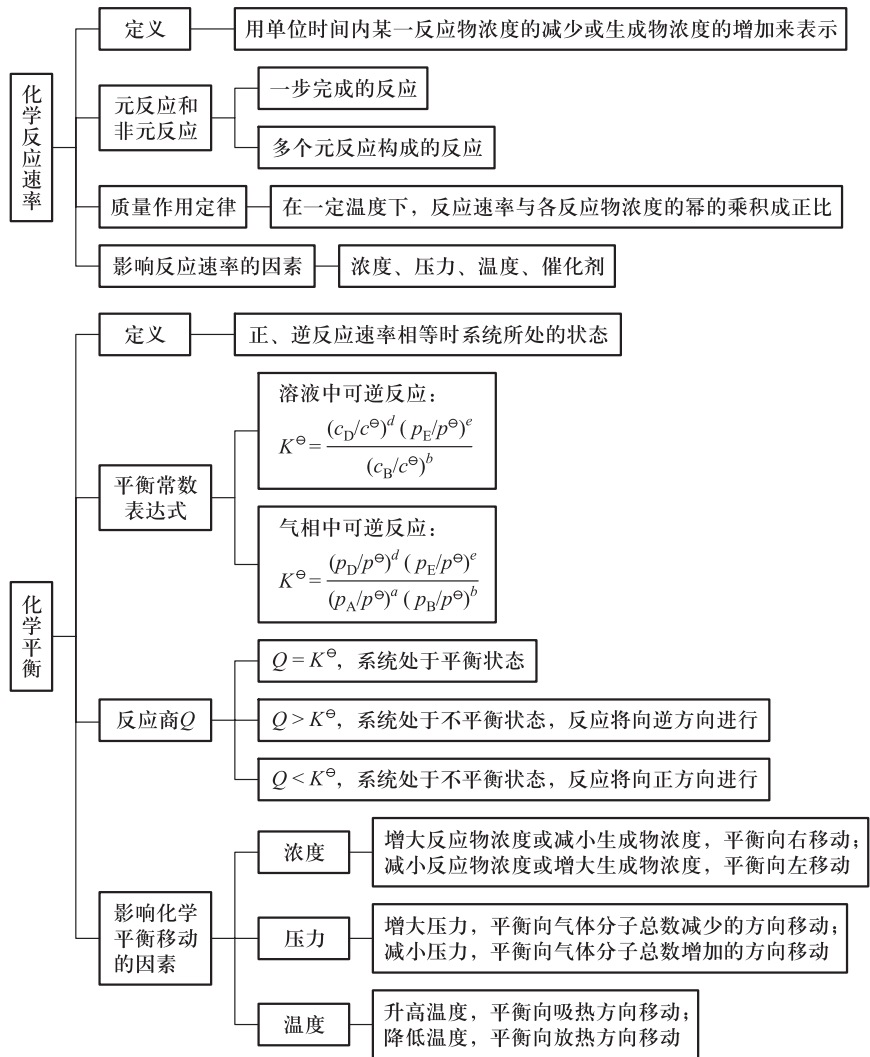
- 理解反应速率的概念、表示方法和反应速率方程；
- 理解并掌握浓度(或分压)、温度、催化剂对化学反应速率的影响并会应用；
- 掌握标准平衡常数的概念及表达式的书写；
- 掌握转化率的概念及有关计算和应用；
- 运用平衡移动原理说明浓度、压力、温度对化学平衡移动的影响。

化学反应速率表示的是化学反应进行的快慢,而**化学平衡**则可以表示反应的完全程度。在生产实践如化工生产中,通常希望反应快速完成、转化完全。相反,对于那些危害很大的化学变化,如食物的变质、铁的生锈、染料的褪色,以及橡胶的老化等,总是希望阻止或尽可能延缓其发生,以减少损失。

只有通过学习和研究化学反应,掌握化学反应的相关规律,才能在生产和生活中有效地控制化学反应,使之为人类服务。



知识结构框图



3.1 化学反应速率

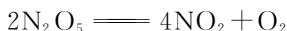
各种反应进行的快慢程度极不相同,有的反应速率非常快,如炸药的爆炸、酸碱的中和反应;有的反应速率比较慢,如一些氧化还原反应;而有的反应几乎看不出其变化,如金属的自然氧化等。而且相同的反应,当条件不同时,反应速率也不相同。

为了比较化学反应的快慢,首先必须确定反应速率的表示方法。化学反应速率是指在一定条件下,化学反应中反应物转变为生成物的速率。往往用单位时间内反应物或生成物浓度变化的正值(绝对值)表示。浓度的单位通常用 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,时间的单位可根据反应快慢采用 s(秒)、min(分)、h(小时)、d(天)或 a(年)等。

$$\text{反应速率}(v) = \frac{\text{浓度变化}}{\text{变化所需时间}}$$

下面以 N_2O_5 在 CCl_4 溶液中的分解反应为例说明反应速率的表示。

在 CCl_4 溶液中, N_2O_5 按下式分解:



分解反应的数据列于表 3-1 中。

在一定的时间间隔 $\Delta t = t_2 - t_1$, 有

$$\Delta c(\text{N}_2\text{O}_5) = c(\text{N}_2\text{O}_5)_2 - c(\text{N}_2\text{O}_5)_1$$

平均反应速率为

$$\bar{v}(\text{N}_2\text{O}_5) = \left| \frac{\Delta c(\text{N}_2\text{O}_5)}{\Delta t} \right| = \left| \frac{c(\text{N}_2\text{O}_5)_2 - c(\text{N}_2\text{O}_5)_1}{t_2 - t_1} \right|$$

表 3-1 在 CCl_4 溶液中 N_2O_5 的分解反应速率 (298.15 K)

经过的时间 t/s	时间间隔 $\Delta t/\text{s}$	N_2O_5 浓度 $c/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	N_2O_5 浓度的降低 $\Delta c/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	反应速率 $\bar{v}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$
0	0	2.10	—	—
100	100	1.95	0.15	1.5×10^{-3}
300	200	1.70	0.25	1.2×10^{-3}
700	400	1.31	0.39	9.8×10^{-4}
1 000	300	1.08	0.23	7.7×10^{-4}
1 700	700	0.76	0.32	4.6×10^{-4}
2 100	400	0.56	0.20	5.0×10^{-4}
2 800	700	0.37	0.19	2.7×10^{-4}

从表 3-1 可见,反应进行了 100 s 时,如用 N_2O_5 来表示平均反应速率,则

$$\bar{v}(\text{N}_2\text{O}_5) = \left| \frac{1.95 - 2.10}{100 - 0} \right| \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1} = 1.5 \times 10^{-3} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

以此类推,但必须注意以下几点:

(1) 以上所讨论的只是 $0 \sim 100 \text{ s}$ N_2O_5 的分解反应的平均速率。每个时间间隔速率都不一样,而且在每个时间间隔里,任何时间内的速率都是不一样的。

因此,在实际生产中,真实的反应速率是某一瞬间的反应速率,即瞬时速率,时间间隔越短,平均速率就越接近于真实速率。本书中以后提到的反应速率均指瞬时速率。

(2) 反应式中各物质的化学计量数往往不同,因此,用不同的反应物或生成物的浓度变化所得到的反应速率,数值上可能不同。为了统一起见,根据 IUPAC 和近年我国国家标准的表述,需将所得反应速率除以各物质在反应式中的化学计量数。



想一想

一个反应在相同温度 and 不同起始浓度下,反应速率是否相同? 一个反应在不同温度和相同起始浓度下,反应速率是否相同?

3.2 影响化学反应速率的主要因素

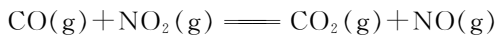
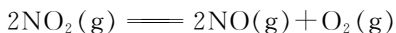
化学反应速率的大小首先取决于反应物的本性,其次外界条件如浓度、压力、温度、催化剂等对反应速率也有很大的影响。

一、浓度或分压对反应速率的影响

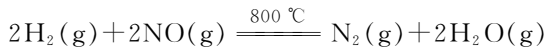
实验证明,在一定温度下,反应物浓度越大,反应速率就越快,反之则越慢。为了定量描述这两者之间的关系,须明确以下概念。

1. 元反应和非元反应

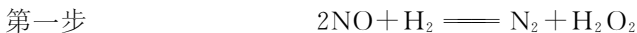
实验表明,绝大多数化学反应并不是简单地一步完成的,往往是分步进行的。一步就能完成的反应称为**元反应**。例如:



分几步进行的反应称为**非元反应**。例如反应:



实际上是分两步进行的:



每一步为一个元反应,总反应即为两步反应的加和。

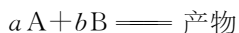
动画:



压力对气体
反应速率的
影响

2. 元反应的速率方程——质量作用定律

在一定温度下,元反应的反应速率与各反应物浓度幂的乘积成正比。浓度的幂指数等于元反应中各反应物的化学计量数。即对于一般的元反应:



其速率方程为

$$v = kc_A^a c_B^b$$

式中 k 为速率常数; c_A 和 c_B 分别为反应物 A 和 B 的浓度,其单位通常采用 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 表示;各物质浓度的幂指数之和($a+b$)称为该反应的反应级数。这一规律称为**质量作用定律**。

例如,元反应 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$,其速率方程为 $v = k\{c(\text{NO})\}^2\{c(\text{O}_2)\}$,其反应级数为 3 级。

应当强调的是

(1) 质量作用定律只适用于元反应,不适用于非元反应。对于非元反应,其速率方程是由实验确定的,往往与反应式中的化学计量数不同。如果知道该非元反应的元步骤,则可以将其最慢的一步作为决定速率的步骤,进行讨论。

(2) 对于指定反应,速率常数 k 不随反应物浓度的变化而变化,但与温度有关,因此实验测得的速率常数要注明测定时的温度。

(3) 多相反应中的固态反应物,其浓度不写入速率方程。如元反应 $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$,其速率方程为 $v = kc(\text{O}_2)$ 。

(4) 对于气体反应,当体积恒定时,各组分气体的分压与浓度成正比,故速率方程也可表示为 $v = kp_A^a p_B^b$ 。

在浓度或分压相同的情况下, k 值越大,反应速率就越快。

二、温度对反应速率的影响

温度是影响反应速率的重要因素之一。温度升高时,绝大多数反应的反应速率都会加快。例如, H_2 和 O_2 生成水的反应,常温下反应基本难以进行,而在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时,反应会剧烈进行,甚至发生爆炸。根据实验结果,反应物浓度恒定时,对大部分化学反应,温度每升高 $10\text{ }^\circ\text{C}$,反应速率增加到原来的 2~4 倍。表 3-2 列出了温度对 H_2O_2 与 HI 反应速率的影响。

表 3-2 温度对 H_2O_2 与 HI 反应速率的影响

$t/^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40	50
相对反应速率	1.00	2.08	4.32	8.38	16.19	39.95

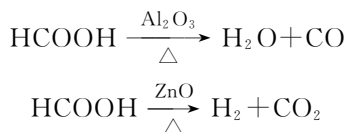
对于每升高 $10\text{ }^\circ\text{C}$,反应速率增大 1 倍的反应, $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时的反应速率约为 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 时的 2^{10} 倍,即在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 需要 7 天多才能完成的反应,在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 只需 10 min 左右即可完成。



三、催化剂对反应速率的影响

催化剂(又称**触媒**)是一种能改变反应速率,但本身的组成、质量和化学性质在反应前后不发生任何变化的物质。催化剂对化学反应速率的影响称为**催化作用**。能增大反应速率的催化剂称为**正催化剂**;使反应速率减慢的催化剂称为**负催化剂**,又称为**阻化剂**。一般所说的催化剂均是指正催化剂。例如,硫酸生产中的 V_2O_5 , 甲基环己烷脱氢制甲苯中的 Cu, Ni 催化剂等。

催化剂的催化作用具有严格的选择性。一种催化剂往往只对某一特定的反应有催化作用;相同的反应物如采用不同的催化剂,会得到不同的产物。例如:



由此可见,不同的反应要选择不同的催化剂。同时选择合适的催化剂一方面可以加速生成目的物的反应,另一方面使其他反应得以抑制。

需要注意的是,在使用催化剂的反应中,必须保持原料的纯净。因为少量杂质的存在,往往会使催化剂的催化活性大大降低,这种现象称为**催化剂中毒**。

关于催化剂对反应速率的影响还应注意以下几点:

(1) 催化剂只是加快化学反应的速率,但不影响反应的始态和终态。即它可缩短反应时间,但并不能使产物的量增多。

(2) 催化作用使反应速率常数增大,从而使反应速率增大。

值得一提的是在生命过程中,包含着很多复杂的化学反应,生物体内的催化剂——**酶**,起着重要的作用。如消化、新陈代谢、神经传递、光合作用等,都离不开酶的催化作用。酶是分子量范围在 $10^4 \sim 10^6$ 的蛋白质类化合物。它不但选择性高,而且能在常温、常压和近于中性的条件下加速特定反应的进行。而工业生产中不少催化剂往往需要高温、高压等比较苛刻的条件。因此,模拟酶的催化作用一直是生物学家和化学家关注的研究课题。我国科学工作者在化学模拟生物固氮酶方面的研究已处于世界前列。

四、影响反应速率的其他因素

以上讨论的主要是均相反应,对于多相反应来说,除以上影响因素外还有接触面大小、扩散速率和接触机会等因素。比如在化工生产中,常将大块固体破碎成小块或磨成粉末,以增大接触面积;对于气液反应,将液态物质采用喷淋的方式来扩大与气态物质的接触面;还可对反应物进行搅拌、振荡、鼓风等方式以强化扩散作用。

除此之外,为了增大反应速率,往往让生成物及时离开反应系统,使反应物能充分接触。另外,超声波、紫外线、激光和高能射线等也会对某些反应的反应速率产生较大的影响。

动画:

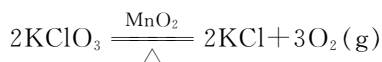


催化剂对
反应速率
的影响

3.3 化学平衡

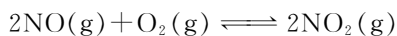
一、化学反应的可逆性和化学平衡

在众多的反应中,仅有少数反应其反应物几乎能完全转变为生成物,而在同样条件下,生成物几乎不能变回反应物。例如:



这种只能向一个方向进行的反应,称为**不可逆反应**。

对于大多数反应来说,在一定条件下,反应既能按反应方程式从左向右进行(正向),又可从右向左进行(逆向),这种反应称为**可逆反应**。例如:



将一定量的 NO 和 O₂ 置于一密闭容器中,在一定温度下进行反应,每隔一段时间取样分析,发现反应物 NO 和 O₂ 的分压逐渐减小,而生成物 NO₂ 的分压逐渐增大,而到一定时间后,混合气体中各组分的分压不再随时间而变化,而是维持恒定,这时即达到平衡状态。

可以用反应速率来解释:反应刚开始时,反应物浓度最大,而产物浓度为 0,因此正反应速率最大,而逆反应速率为 0。随着反应的进行,反应物浓度逐渐减小,生成物浓度不断增大,从而正反应速率减小,逆反应速率增大,至某一时刻 $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$ (如图 3-1 所示)。此时,在宏观上,各物质的浓度不再改变,处于平衡状态;而在微观上,反应并未停止,正、逆反应仍在进行,只是两者反应速率相等,故化学平衡是动态平衡。

必须注意,化学平衡是有条件的、相对的,当平衡条件改变时,系统内各物质的浓度或分压也会发生变化,原平衡状态随之改变。

二、实验平衡常数

反应达到平衡后,反应物和产物的浓度或分压不再改变。经过大量的实验,人们归纳总结了作为平衡特征的实验平衡常数。

对于任一可逆反应 $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons d\text{D} + e\text{E}$,在一定温度下,达到平衡时,系统中各物质的浓度有如下关系:

$$K_c = \frac{c_{\text{D}}^d c_{\text{E}}^e}{c_{\text{A}}^a c_{\text{B}}^b}$$

式中 K_c 称为化学反应的**浓度平衡常数**。即在一定温度下,可逆反应达平衡时,以化学计

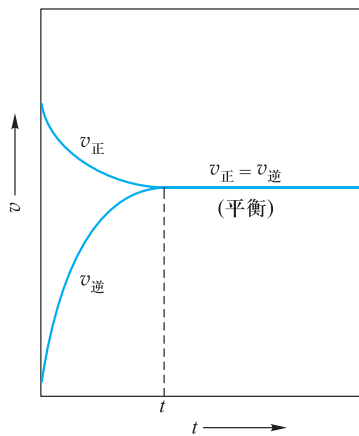


图 3-1 可逆反应的正、逆反应速率变化示意图

量数为指数的生成物浓度的乘积与以化学计量数为指数的反应物浓度的乘积之比是一常数 K_c 。

若是气相反应,由于温度一定时,气体的分压与浓度成正比,可用平衡时气体的分压来代替气态物质的浓度,得到**压力平衡常数** K_p :

$$K_p = \frac{p_D^d p_E^e}{p_A^a p_B^b}$$

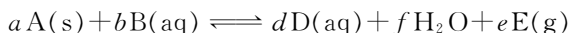
浓度平衡常数和压力平衡常数统称为**实验平衡常数**。实验平衡常数是有单位的,其单位取决于化学计量方程式中生成物与反应物的单位及相应的化学计量数。但在使用时,通常只给出数值,不标出单位。这样势必会造成一些误解,为此引入标准平衡常数。

三、标准平衡常数

标准平衡常数又称**热力学平衡常数**,用符号 $K^\ominus$ 表示。其表达方式与实验平衡常数相同,只是相关物质的浓度要用相对浓度($c/c^\ominus$)、分压要用相对分压($p/p^\ominus$)来代替,其中 $c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$ 。

1. 标准平衡常数的表达式

对于既有固相 A,又有 B 和 D 的水溶液,以及气体 E 和 H_2O 参与的可逆反应:



系统达到平衡时,其标准平衡常数表达式为

$$K^\ominus = \frac{(c_{\text{D}}/c^\ominus)^d (p_{\text{E}}/p^\ominus)^e}{(c_{\text{B}}/c^\ominus)^b}$$

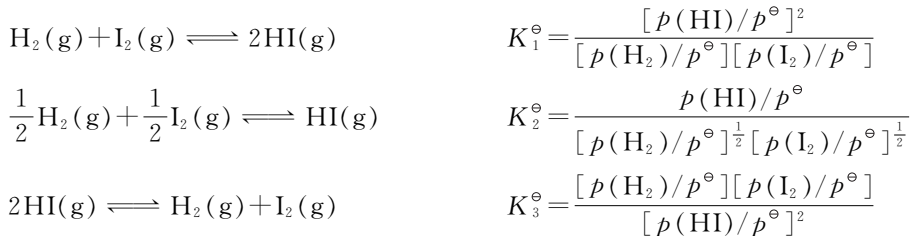
式中水溶液用其相对浓度表示;气体用相对分压而不能用浓度表示,这与气体规定的标准状态有关。

标准平衡常数 $K^\ominus$ 无压力平衡常数和浓度平衡常数之分,是量纲一的量。在以后各章节中涉及的平衡常数均为标准平衡常数 $K^\ominus$ 。

2. 书写和应用标准平衡常数表达式时的注意事项

(1) 写入平衡常数表达式中各物质的浓度或分压,必须是在系统达到平衡状态时相应的值。

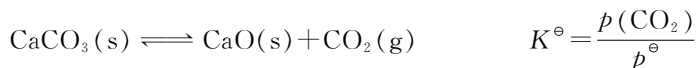
(2) 平衡常数表达式要与计量方程式相对应。同一个化学反应用不同计量方程式表示时,平衡常数表达式不同,得到的数值也不同。例如:



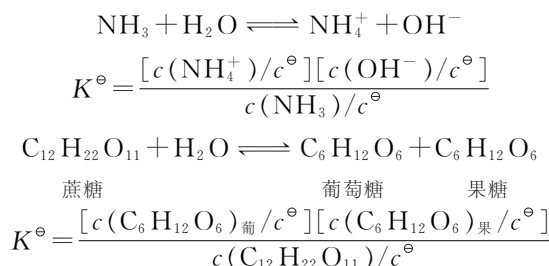
所以

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

(3) 有纯固体、纯液体及稀溶液中溶剂参与反应时,它们的相对浓度为 1,不必写入 $K^\ominus$ 的表达式。例如:



比如反应有水参加,水既作溶剂,又作反应物,反应掉的水分子数与总的水分子数相比微不足道,故水的相对浓度视为 1,不必列入,例如:



(4) 温度发生改变,化学反应的平衡常数也随之改变,因此,在使用时须注意相应的温度。

3. 平衡常数的意义

(1) 平衡常数是可逆反应的特征常数。对同类反应来说, $K^\ominus$ 越大,反应进行得就越完全。

(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。比如有一可逆反应:



在一容器中置入任意量的 A, B, D, E 四种物质,在一定温度下进行反应,问此时系统是否处于平衡态? 如处于非平衡态,那么反应往哪一方向进行? 为了说明问题,引入 **反应商 Q** 的概念。

在任意态时,对溶液中的反应:

$$Q = \frac{(c_{\text{D}}/c^\ominus)^d (c_{\text{E}}/c^\ominus)^e}{(c_{\text{A}}/c^\ominus)^a (c_{\text{B}}/c^\ominus)^b}$$

对于气体反应:

$$Q = \frac{(p_{\text{D}}/p^\ominus)^d (p_{\text{E}}/p^\ominus)^e}{(p_{\text{A}}/p^\ominus)^a (p_{\text{B}}/p^\ominus)^b}$$

反应商和标准平衡常数表达式完全相同,所不同的是,标准平衡常数只能表达平衡态时,系统内各物质之间的数量关系;反应商则能表示反应进行到任意时刻(包括平衡状态)时,系统内各物质之间的数量关系。

当 $Q = K^\ominus$ 时,系统处于平衡状态; $Q < K^\ominus$ 时,说明生成物的浓度(或分压)小于平衡

浓度(或分压),反应将向正方向进行;反之,当 $Q > K^\ominus$ 时,系统也处于不平衡状态,反应将向逆方向进行。这就是化学反应进行方向的 **反应商判据**。

例 3-1 我国的合成氨工业多在中温(500 °C)及中压(2.03×10^4 kPa)下操作。已知此条件下反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ 的 $K^\ominus = 1.57 \times 10^{-5}$ 。若反应进行至某一阶段时取样分析,得到数据(体积分数): 11.6% NH_3 , 22.1% N_2 , 66.3% H_2 。试判断此时合成氨反应是否已完成(即是否达到平衡状态)。

解: 要预测反应方向,需将反应商 Q 与 $K^\ominus$ 进行比较。根据题意由分压定律可以求出该状态下系统各组分的分压,即由

$$p_i = p_{\text{总}} \times \frac{V_i}{V_{\text{总}}}, \quad p_{\text{总}} = 2.03 \times 10^4 \text{ kPa}$$

得到

$$p(\text{NH}_3) = 2.03 \times 10^4 \text{ kPa} \times 11.6\% = 2.35 \times 10^3 \text{ kPa}$$

$$p(\text{N}_2) = 2.03 \times 10^4 \text{ kPa} \times 22.1\% = 4.49 \times 10^3 \text{ kPa}$$

$$p(\text{H}_2) = 2.03 \times 10^4 \text{ kPa} \times 66.3\% = 1.35 \times 10^4 \text{ kPa}$$

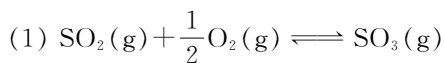
$$Q = \frac{[p(\text{NH}_3)/p^\ominus]^2}{[p(\text{N}_2)/p^\ominus][p(\text{H}_2)/p^\ominus]^3} = \frac{\left(\frac{2.35 \times 10^3}{100}\right)^2}{\left(\frac{4.49 \times 10^3}{100}\right)\left(\frac{1.35 \times 10^4}{100}\right)^3} = 5.00 \times 10^{-6}$$

$$Q < K^\ominus$$

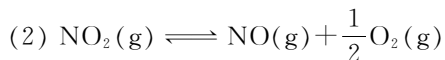
说明系统尚未达到平衡状态,反应还需进行一段时间才能完成。

4. 多重平衡的平衡常数

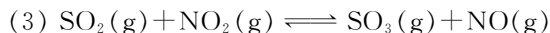
通常遇到的化学平衡系统中,往往同时存在多个化学平衡,并且相互联系,一种物质同时参与几种平衡,这种现象称为 **多重平衡**。例如,气态 SO_2 , SO_3 , O_2 , NO 和 NO_2 共存于同一反应器中,此时至少有三种平衡同时存在:



$$K_1^\ominus = \frac{p(\text{SO}_3)/p^\ominus}{[p(\text{SO}_2)/p^\ominus][p(\text{O}_2)/p^\ominus]^{\frac{1}{2}}}$$



$$K_2^\ominus = \frac{[p(\text{NO})/p^\ominus][p(\text{O}_2)/p^\ominus]^{\frac{1}{2}}}{p(\text{NO}_2)/p^\ominus}$$



$$K_3^\ominus = \frac{[p(\text{SO}_3)/p^\ominus][p(\text{NO})/p^\ominus]}{[p(\text{SO}_2)/p^\ominus][p(\text{NO}_2)/p^\ominus]}$$

由于是在同一系统中,一种物质的浓度(或分压)只有一个,应同时满足各个平衡式。因此,以上各式中相同的项 $[p(\text{O}_2)/p^\ominus]^{\frac{1}{2}}$ 可消去,即得

$$\text{反应(3)} = \text{反应(1)} + \text{反应(2)}, \quad \text{则 } K_3^\ominus = K_1^\ominus \times K_2^\ominus$$

$$\text{反应(1)} = \text{反应(3)} - \text{反应(2)}, \quad \text{则 } K_1^\ominus = K_3^\ominus / K_2^\ominus$$

由此可以得出多重平衡的规则:在相同条件下,如由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)。



练一练

将 $\text{N}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$ 以 1:3 体积比装入一密闭容器中,在 673 K, 5 000 kPa 压力下反应达到平衡,产生 12.5%(体积分数)的 $\text{NH}_3(\text{g})$, 求该反应的标准平衡常数 $K^\ominus$ 。

四、平衡常数与平衡转化率

在实际工作中,常用**平衡转化率** α (简称**转化率**)来表示可逆反应进行的程度。它是指反应达到平衡时,反应物转化为生成物的百分率:

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

若反应前后体积不变,反应物的量可用浓度来表示:

$$\alpha = \frac{\text{某反应物的起始浓度} - \text{某反应物的平衡浓度}}{\text{某反应物的起始浓度}} \times 100\%$$

转化率越大,表示反应向右进行的程度越大。从实验测得的转化率可计算平衡常数;反之,由平衡常数也可计算各物质的转化率。平衡常数和转化率虽然都能表示反应进行的程度,但两者有差别,平衡常数与系统的起始状态无关,只与温度有关;转化率 α 除与温度有关外,还与反应物的起始状态有关,并必须指明是哪种反应物的转化率,反应物不同,转化率的数值往往不同,见表 3-3。

表 3-3 反应 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ 的转化率与平衡常数 (100 °C)

起始浓度 $c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$		$\alpha/\%$		$K^\ominus$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CH_3COOH	以 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 计	以 H_2O 计	
3.0	3.0	67	67	4.0
3.0	6.0	83	42	4.0
6.0	3.0	42	83	4.0

例 3-2 在 298 K 时, AgNO_3 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 溶液发生如下反应:



反应开始时, Fe^{2+} 和 Ag^+ 浓度各为 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 达到平衡时 Fe^{2+} 的转化率为 19.4%。试求:

(1) 平衡时 Fe^{2+} , Ag^+ 和 Fe^{3+} 各离子的浓度;

(2) 298 K 时的平衡常数。

解:(1)	Fe^{2+}	+	Ag^+	$\rightleftharpoons$	Fe^{3+}	+	Ag
起始浓度	0.100		0.100		0		
$c_0/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$							
变化浓度	$-0.100 \times 19.4\%$		$-0.100 \times 19.4\%$		$0.100 \times 19.4\%$		
$c_{\text{变}}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$=-0.0194$		$=-0.0194$		$=0.0194$		
平衡浓度	$0.100 - 0.100 \times 19.4\%$		$0.100 - 0.100 \times 19.4\%$		0.0194		
$c/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$=0.0806$		$=0.0806$				
平衡时:	$c(\text{Fe}^{2+}) = c(\text{Ag}^+) = 0.0806 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$						
	$c(\text{Fe}^{3+}) = 0.0194 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$						

$$(2) \quad K^\ominus = \frac{c(\text{Fe}^{3+})/c^\ominus}{[c(\text{Fe}^{2+})/c^\ominus][c(\text{Ag}^+)/c^\ominus]} = \frac{0.0194}{(0.0806)^2} = 2.99$$



练一练

下列说法是否正确? 简述理由。

- (1) 当平衡常数较大时, 反应才能向正方向进行。
- (2) 对于放热反应, 温度越高, 反应物的转化率就越低。

3.4 化学平衡的移动

可逆反应在一定条件下达到平衡时, $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$, 即反应系统中各物质的浓度(或分压)不再变化。但一旦外界条件(如浓度、压力、温度等)改变了, 原来的平衡状态就会被破坏, 在新的条件下, 转变到新的平衡状态, 这个过程称为**平衡的移动**。下面分别讨论影响平衡移动的几种因素。

一、浓度或分压对化学平衡的影响

在一定温度下, 可逆反应 $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons d\text{D} + e\text{E}$ 达到平衡时, 加入反应物或移去生成物, 正反应速率将增加, $v_{\text{正}} > v_{\text{逆}}$, 反应向正方向进行, 即平衡向右移动。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少。因此, 正反应速率随之下降, 而逆反应速率随之上升, 当 $v'_{\text{正}} = v'_{\text{逆}}$ 时, 系统又一次达到新的平衡。显然在新的平衡中, 各组分浓度均已改变, 但比值:

$$\frac{(c_{\text{D}}/c^\ominus)^d (c_{\text{E}}/c^\ominus)^e}{(c_{\text{A}}/c^\ominus)^a (c_{\text{B}}/c^\ominus)^b}$$

仍保持不变。

在上述新的平衡系统中,生成物的浓度有所增加,反应物 A 的浓度比增加后的有所减少,反应向增加生成物的方向移动,即平衡向右移动。相反,若增加生成物的浓度,反应会向增加反应物的方向移动,即平衡向左移动。若将生成物从平衡系统中取出,这时逆反应速率下降,平衡向右移动。

前面提到的反应商判据,也可用来判断平衡移动的方向:

$Q=K^{\ominus}$ 系统处于平衡状态

$Q<K^{\ominus}$ 平衡向右移动

$Q>K^{\ominus}$ 平衡向左移动

例 3-3 在例 3-2 的平衡系统中,维持温度不变,如再加入一定量的固体亚铁盐,使增加的 Fe^{2+} 为 $0.100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,试求:

(1) 平衡将向什么方向移动?

(2) 再次达到平衡时, Fe^{2+} , Ag^{+} 和 Fe^{3+} 各离子的浓度。

(3) Ag^{+} 的总转化率。

解: (1) 欲知平衡向什么方向移动,需将 Q 与 $K^{\ominus}$ 进行比较。因温度不变, $K^{\ominus}$ 与例 3-2 相同,为 2.99。刚加入亚铁盐时,溶液中各种离子的瞬时浓度为

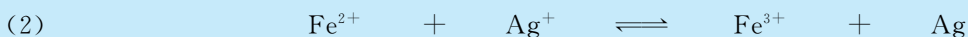
$$c(\text{Fe}^{2+}) = (0.100 + 0.0806) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 0.181 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$c(\text{Fe}^{3+}) = 0.0194 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$c(\text{Ag}^{+}) = 0.0806 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$Q = \frac{[c(\text{Fe}^{3+})/c^{\ominus}]}{[c(\text{Fe}^{2+})/c^{\ominus}][c(\text{Ag}^{+})/c^{\ominus}]} = \frac{0.0194}{0.181 \times 0.0806} = 1.33$$

由于 $Q < K^{\ominus}$, 所以平衡向右移动。



$$\text{起始浓度 } c_0/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \quad 0.181 \quad 0.0806 \quad 0.0194$$

$$\text{平衡浓度 } c/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \quad 0.181-x \quad 0.0806-x \quad 0.0194+x$$

$$K^{\ominus} = \frac{[c(\text{Fe}^{3+})/c^{\ominus}]}{[c(\text{Fe}^{2+})/c^{\ominus}][c(\text{Ag}^{+})/c^{\ominus}]} = \frac{0.0194+x}{(0.181-x)(0.0806-x)} = 2.99$$

$$x = 0.0139$$

$$\text{则 } c(\text{Fe}^{2+}) = (0.181 - 0.0139) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 0.167 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$c(\text{Ag}^{+}) = (0.0806 - 0.0139) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 0.0667 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$c(\text{Fe}^{3+}) = (0.0194 + 0.0139) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 0.0333 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$(3) \alpha(\text{Ag}^{+}) = \frac{(0.100 - 0.0667)}{0.100} \times 100\% = 33.3\%$$

加入 Fe^{2+} 后, Ag^{+} 的转化率由 19.4% 提高到 33.3%。

从例 3-3 可以得到这样的启示,在化工生产中,为了充分利用某一反应物,常常让价格相对较低的另一反应物过量,以提高前者的转化率;还可以通过从平衡系统中不断移出生成物,使平衡向右移动,提高转化率。例如,煅烧石灰石制造生石灰的反应:



就是由于生成的 CO_2 不断从窑炉中排出,提高了 CaCO_3 的转化率,从而使 CaCO_3 完全分解。

二、压力对化学平衡的影响

压力的变化对液相或固相反应的平衡几乎没有影响,但对有气态物质参加或生成的可逆反应,在一定温度下,改变系统的总压力,则可能引起化学平衡的移动。

在一定温度下,可逆反应 $a\text{A}(\text{g}) + b\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons d\text{D}(\text{g}) + e\text{E}(\text{g})$, 在一密闭容器中达到平衡,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,反应商为

$$Q = \frac{(xp_{\text{D}}/p^\ominus)^d (xp_{\text{E}}/p^\ominus)^e}{(xp_{\text{A}}/p^\ominus)^a (xp_{\text{B}}/p^\ominus)^b} = \frac{(p_{\text{D}}/p^\ominus)^d (p_{\text{E}}/p^\ominus)^e}{(p_{\text{A}}/p^\ominus)^a (p_{\text{B}}/p^\ominus)^b} x^{(d+e)-(a+b)} = K^\ominus x^{\Delta\nu}$$

$$\Delta\nu = (d+e) - (a+b)$$

- (1) 当生成物分子数大于反应物分子数, 即 $\Delta\nu > 0$ 时, $Q > K^\ominus$, 平衡左移。
- (2) 当生成物分子数小于反应物分子数, 即 $\Delta\nu < 0$ 时, $Q < K^\ominus$, 平衡右移。
- (3) 当反应前后分子数相等, 即 $\Delta\nu = 0$ 时, $Q = K^\ominus$, 平衡不移动。

由上述讨论可得出以下结论: ① 压力变化只对那些反应前后气体分子数有变化的反应平衡系统有影响。② 在等温下, 增大压力, 平衡向气体分子数减少的方向移动; 减小压力, 平衡向气体分子数增加的方向移动。



小贴士

在等温条件下, 在平衡系统中加入不参与反应的其他气态物质(如稀有气体):

- ① 若总体积不变, 则系统的总压增加, 无论 $\Delta\nu > 0$, $\Delta\nu < 0$ 或 $\Delta\nu = 0$, 平衡都不移动。这是因为平衡系统的总压虽然增加, 但各物质的分压并无改变, Q 和 $K^\ominus$ 仍相等, 平衡状态不变。
- ② 若总压维持不变, 则总体积增大(相当于系统原来的压力减小), 此时若 $\Delta\nu \neq 0$, $Q \neq K^\ominus$, 平衡将移动。平衡移动情况与前述压力减小引起的平衡变化一样。

例 3-4 1 000 °C, 总压力为 3 000 kPa 下, 反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$ 达到平衡时, CO_2 的摩尔分数为 0.17。当总压减至 2 000 kPa 时, 问 CO_2 的摩尔分数为多少? 由此得出什么结论?

解: 设达到新的平衡时, CO_2 的摩尔分数为 x , CO 的摩尔分数为 $1-x$, 则

$$p(\text{CO}_2) = p_{\text{总}} \cdot x(\text{CO}_2) = 2\,000x \text{ kPa}$$

$$p(\text{CO}) = p_{\text{总}} \cdot x(\text{CO}) = 2\,000(1-x) \text{ kPa}$$

将以上各值代入平衡常数表达式:

$$K^\ominus = \frac{[p(\text{CO})/p^\ominus]^2}{p(\text{CO}_2)/p^\ominus} = \frac{[2\,000(1-x)/100]^2}{2\,000x/100}$$



若已知 $K^\ominus$, 即可求得 x 。因系统温度不变, 降低压力时 $K^\ominus$ 值不变, 故 $K^\ominus$ 可由原来的平衡系统求得。

原来的平衡系统中:

$$p(\text{CO}) = 3\,000\text{ kPa} \times (1 - 0.17) = 2\,490\text{ kPa}$$

$$p(\text{CO}_2) = 3\,000\text{ kPa} \times 0.17 = 510\text{ kPa}$$

$$K^\ominus = \frac{[p(\text{CO})/p^\ominus]^2}{p(\text{CO}_2)/p^\ominus} = \frac{(2\,490/100)^2}{510/100} = 122$$

将 $K^\ominus$ 值代入上式:

$$\frac{[2\,000(1-x)/100]^2}{2\,000x/100} = 122$$

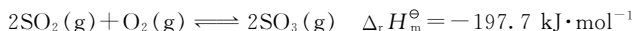
$$x = 0.125 \approx 0.13$$

总压降低, CO_2 的摩尔分数减少了, 说明反应向右移动。此例又一次证实当气体总压降低时, 平衡将向气体分子数增加的方向移动。

三、温度对化学平衡的影响

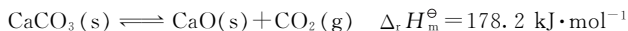
不论浓度、压力还是体积变化, 它们对化学平衡的影响都是由 Q 值改变而得以实现的, 平衡常数并未改变; 而温度变化时, 主要改变了平衡常数, 从而导致平衡的移动。参看表 3-4 和表 3-5。

表 3-4 温度对放热反应的平衡常数的影响



$t / ^\circ\text{C}$	400	425	450	475	500	525	550	575	600
$K^\ominus$	434	238	136	80.8	49.6	31.4	20.4	13.7	9.29

表 3-5 温度对吸热反应的平衡常数的影响



$t / ^\circ\text{C}$	500	600	700	800	900	1 000
$K^\ominus$	9.7×10^{-5}	2.4×10^{-3}	2.9×10^{-2}	2.2×10^{-1}	1.05	3.70

无论从实验测定还是由热力学计算, 都能得到下述结论: 如果正反应是吸热反应 ($\Delta H > 0$), 则增加温度, 平衡常数增加, 平衡右移; 反之, 如果正反应是放热反应 ($\Delta H < 0$), 则增加温度, 会使平衡常数减小, 平衡左移。简言之, 升高温度, 平衡向吸热反应方向移动; 降低温度, 平衡向放热反应方向移动。

四、催化剂与化学平衡

催化剂不会使平衡发生移动, 但使用催化剂能加快反应速率, 缩短达到平衡的时间。由于平衡常数并不改变, 因此使用催化剂并不能提高转化率。

动画:



温度对化学平衡的影响

五、平衡移动原理——吕·查德里原理

吕·查德里把外界条件对化学平衡的影响概括为一条普遍的规律:如果改变平衡系统中某个条件(如浓度、温度、压力),平衡总是向着减弱这个改变的方向移动。这个规律叫作吕·查德里原理。



练一练

在 1 000 °C 和总压为 3 039 kPa 下,反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$ 达到平衡时, CO_2 的摩尔分数为 0.17。求当总压减到 2 026 kPa 时, CO_2 的摩尔分数为多少,由此可得出什么结论?

习 题

一、填空题

1. 在密闭容器中进行 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$ 的反应,若压力增大到原来的 2 倍,反应速率将增大_____倍。
2. 化学反应的平衡常数 $K^\ominus$ 仅仅是_____的函数,而与_____无关。
3. 一定温度下,反应 $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 达到平衡后,维持温度和体积不变,向容器中加入一定量的惰性气体,反应将_____移动。

二、选择题

1. 某温度下,反应 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 达到平衡是因为()。
A. 反应已停止
B. 反应物中的一种已消耗完
C. 正、逆反应速率相等
D. 两种反应物都刚好消耗完
2. 对于反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$,如果要提高 CO 的转化率可以采用()。
A. 增加 CO 的量
B. 增加 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的量
C. 两种方法都可以
D. 两种方法都不可以
3. 反应 $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{g})$ 在密闭容器中达到平衡,保持温度不变,而体积增大 2 倍,则平衡常数 $K^\ominus$ 为原来的()。
A. 1/3 倍
B. 3 倍
C. 9 倍
D. 不变
4. 化学反应速率通常随下列因素变化而变化的是()。
A. 浓度
B. 温度
C. 时间
D. 所有这些因素
5. 下列改变能使任何反应达到平衡时的产物增加的是()。
A. 升高温度
B. 增加起始反应物浓度
C. 加入催化剂
D. 增加压力

三、是非题

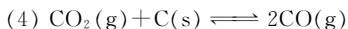
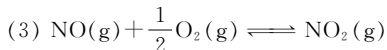
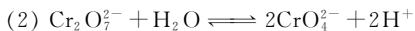
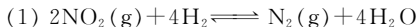
1. 催化剂只能缩短反应到达平衡的时间而不能改变平衡状态。()
2. 一种反应物的转化率随另一种反应物的起始浓度不同而异。()
3. 分几步完成的化学反应的总平衡常数是各步平衡常数之和。()
4. 可使任何反应达到平衡时增加产率的措施是增加反应物浓度。()
5. 在一定条件下,一个反应达到平衡的标志是各反应物和生成物的浓度相等。()



第三章习题
解答

四、问答题

1. 写出下列反应平衡常数 $K^\ominus$ 的表达式。



2. 工业上用乙烷裂解制乙烯的反应 $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$, 通常在高温、常压下, 加入过量水蒸气(不参与反应), 来提高乙烯的产率, 试解释。

3. 反应 $\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$, $\Delta H > 0$, 判断下列说法是否正确, 说明理由。

(1) 由于反应物和生成物的总分子数相等, 故体积缩小, 平衡不会移动;

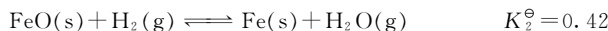
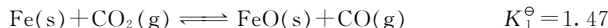
(2) 达到平衡时, 各反应物和生成物的分压一定相等;

(3) 升高温度, 平衡向右移动;

(4) 加入催化剂, 正反应速率增加, 平衡向右移动。

五、计算题

1. 已知在某温度下, 反应:



计算该温度下, 反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的 $K_3^\ominus$ 。

2. 某温度下, CO 和 H_2O 在密闭容器中发生如下反应:



达到平衡时, $p(\text{CO}) = 100.0 \text{ kPa}$, $p(\text{H}_2\text{O}) = 200.0 \text{ kPa}$, $p(\text{CO}_2) = 200.0 \text{ kPa}$, 则反应开始前, 反应物的分压各是多少? 平衡时, CO 的转化率是多少?

3. NO 和 O_2 的反应为 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$, 恒温恒容条件下, 反应开始的瞬间测得 $p(\text{NO}) = 100.0 \text{ kPa}$, $p(\text{O}_2) = 286.0 \text{ kPa}$, 当达到平衡时, $p(\text{NO}_2) = 79.2 \text{ kPa}$, 试计算在该条件下反应的 $K^\ominus$ 。

4. SO_2 转化为 SO_3 的反应为 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ 。在 630°C 和 101.3 kPa 下, 将 1.00 mol SO_2 和 1.00 mol O_2 的混合物缓慢通过 V_2O_5 , 达到平衡后, 测得剩余的 O_2 为 0.615 mol 。试求在该温度下反应的平衡常数 $K^\ominus$ 。

5. 有反应 $\text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_5(\text{g})$ 。在 5.0 L 容器中含有相等物质的量的 PCl_3 和 Cl_2 , 在 250°C 进行合成, 达到平衡($K^\ominus = 0.533$)时, PCl_5 的分压是 100 kPa 。则原来 PCl_3 和 Cl_2 物质的量为多少?

