

中学化学专题丛书

翁钟贵

主编

曹继凡 成贞松 杜峥嵘 编著



化学反应速率 化学平衡

ZHONGXUE HUAXUE ZHUANTI CONGSHU

湖北教育出版社



中学化学专题丛书

翁钟贵 主编

化学反应速率 化学平衡

曹继凡 成贞松 杜峥嵘 编著

7

湖北教育出版社

(鄂)新登字 02 号

图书在版编目(CIP)数据

化学反应速率·化学平衡/曹继凡,成贞松,杜峥嵘编著.
—武汉:湖北教育出版社,2001

(中学化学专题丛书/翁钟贵主编)

ISBN 7-5351-2930-7

I.化… II.①曹… ②成… ③杜… III.①化学反应-速率-
中学-教学参考资料 ②化学平衡-中学-教学参考资料
IV.G634.83

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 026851 号

出版 发行:湖北教育出版社
网 址:<http://www.Hbedup.com>

武汉市青年路 277 号
邮编:430015 电话:83625580

经 销:新 华 书 店

印 刷:文字六〇三厂印刷

(441021·湖北襄樊盛丰路 45 号)

开 本:787mm×1092mm 1/32

1 插页 5 印张

版 次:2001 年 5 月第 1 版

2001 年 7 月第 2 次印刷

字 数:96 千字

印数:5 001—10 000

ISBN 7-5351-2930-7/O·36

定价:7.00 元

如印刷、装订影响阅读,承印厂为你调换



本册说明

化学反应速率和化学平衡是高中化学四大理论之一，广泛地指导化工生产，所以本篇的内容，既是重点又是难点。编写时，紧扣教材，高于教材、广于教材、综合教材、活于教材。其特点：图文并重、汇集图像，精辟解析，例题信息，讲究实效，针对实际，便于自学，又供教研，用于辅导高考和竞赛，可以省时省力。

参加本篇编写的还有张如玉、聂琼祥、余树民、吴润生等。

目录

第一章 化学反应速率	1
一、化学反应速率及表示方法	2
1. 化学反应速率	2
2. 化学反应速率的表示方法	2
3. 化学反应速率与时间图像	4
二、影响化学反应速率的因素	5
1. 内因	5
2. 外因	9
三、化学反应速率的应用	31
四、化学反应速率的有关计算	32
第二章 化学平衡	39
一、可逆反应和化学平衡	39
1. 可逆反应	39
2. 化学平衡	40
3. 化学平衡的特征	41
4. 化学平衡的标志	42
5. 化学平衡特征的应用	43
* 二、化学平衡常数	45
1. 化学平衡常数	45
2. 化学平衡常数的物理意义	48
3. 平衡常数 K_c 与 K_p 的关系 及单位	48
4. 转化率与产率	49

5. 有关平衡常数及转化率的 有关计算	50
三、化学平衡移动及影响 化学平衡的因素	63
1. 化学平衡移动	63
2. 影响化学平衡的因素	64
四、平衡移动原理—— 勒沙特列原理	110
1. 平衡移动原理	110
2. 勒沙特列(或平衡移动) 原理的应用范围	111
3. 几种平衡状态	112
五、判断化学平衡移动的 一般方法	114
1. 从化学反应速率的变化 来判断(温度不变)	114
* 2. 从浓度商(浓度积 $\frac{C_{(C)}^p \cdot C_{(D)}^q}{C_{(A)}^m \cdot C_{(B)}^n}$) 与 K 的关系来判断	115
* 3. 从平衡常数 K 值与温度的 关系来判断	115
4. 从 $m+n$ 与 $p+q$ 的关系跟 压强变化来判断	116

第三章 化学反应速率及化学 平衡原理在化工生产 中的应用

117

一、接触法制硫酸	117
二、氨碱法制纯碱	119
三、合成氨	121

1. 合成氨的原理	121
2. 选择合成氨的适宜条件	121
3. 合成氨的工艺流程	122
四、化工生产中的“三原理”	125
1. 热交换原理	125
2. 逆流原理	125
3. 连续生产原理	125

第四章 化学反应速率和平衡移动的 图像规律总结及特殊解法

128

一、图像规律总结	128
1. 化学反应速率与时间的关系 曲线	129
2. 可逆反应达到平衡后,当改变 平衡时的一个条件,反应速率 与时间关系的曲线	129
3. 各种条件对反应物的转化率 及百分含量的影响的图像	132
二、化学平衡有关计算中 常采用的特殊解法	136
1. 等效法	136
2. 极限法(极端法)	143

第一章

化学反应速率

化学反应速率和化学平衡是两个并不相同，但又互相关联的概念。它们是研究化学反应的两个基本问题。化学反应速率是讨论在指定条件下化学反应进行快慢问题；化学平衡是研究可逆反应进行的程度。

在化工生产中，我们总希望一些反应进行得快一些，反应完全一些。同时要抑制一些不利的反应发生。因此，我们有必要研究化学反应速率和化学平衡的规律，应用这些规律来控制化工生产。同时也是今后学好化学必备的基础理论知识。

不同的化学反应，它们的反应速率不相同，即使是同一反应在不同条件下，其反应速率也不相同。有些化学反应的反应速率极快，如酸碱中和反应、爆炸反应、感光反应几乎在瞬时完成。有些反应速率极慢，如有机合成反应需要几十分钟甚至更长的时间，金属腐蚀、塑料和橡胶的老化则更慢，石油的形成和岩石的风化过程则需经历几十万年甚至更长的时间才能完成。

在化工生产中为了尽快生产出更多的产品，就要想方设法来加快反应速率，对有害的反应，则设法加以抑制和最大限度地降低其反应速率，以减少损失。为了主动控制反应的

快慢，就必须讨论化学反应速率。为了比较反应的快慢，也必须明确反应速率的概念、它的表示方法和单位，以及影响它的因素。

一、化学反应速率及表示方法

1. 化学反应速率

化学反应速率是衡量化学反应快慢的物理量。

2. 化学反应速率的表示方法

化学反应速率的表示方法：通常是用单位时间内反应物浓度（或分压）减小的量，或生成物浓度（或分压）增加的量来表示。

浓度单位常以 mol L^{-1} ，时间单位可用秒（s）、分（min）、小时（h）表示。

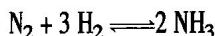
化学反应速率的单位可以用 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{s}^{-1}$ 、 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{min}^{-1}$ 、 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{h}^{-1}$ 等来表示。

【例1】 某一反应在 $t_1 \rightarrow t_2$ 时间内，某反应物或生成物浓度从 $C_1 \rightarrow C_2$ ，则其平均反应速率为

$$\bar{v} = \frac{|C_2 - C_1|}{t_2 - t_1} = \frac{|\Delta C|}{|\Delta t|}$$

【例2】 在 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ ，在一恒容容器中，已知 N_2 和 H_2 的起始浓度分别为 1 mol L^{-1} 和 3 mol L^{-1} ，经 2 秒后测得 N_2 的浓度为 0.8 mol L^{-1} 计算其反应速率。

【解】



起始浓度 $C_{\text{起}}$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 1 3 0

2 秒内变化浓度

($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} C_{\text{消}}$) 1 - 0.8 0.6 0.4

2 秒后的浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} C_{\text{平}}$)

0.8 3 - 0.6 0.4

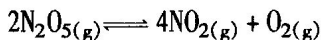
$$\bar{V}_{(\text{N}_2)} = \frac{0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{2\text{S}} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{S}^{-1}$$

$$\bar{V}_{(\text{H}_2)} = \frac{0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{2\text{S}} = 0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{S}^{-1}$$

$$\bar{V}_{(\text{NH}_3)} = \frac{0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{2\text{S}} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{S}^{-1}$$

化学反应速率是通过实验测定的。

如：在 340K 时 N_2O_5 的分解反应为：



其测定的 N_2O_5 浓度与分解反应速率如表 (浓度单位 mol L^{-1} 、速率单位 $\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$)

反应时间 t (min)	时间的间隔 Δt (min)	$C_{(\text{N}_2\text{O}_5)}$ mol L^{-1}	$\Delta C_{(\text{N}_2\text{O}_5)}$ mol L^{-1}	$\bar{V}_{(\text{N}_2\text{O}_5)}$ $\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$	$\bar{V}_{(\text{NO}_2)}$ $\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$	$\bar{V}_{(\text{O}_2)}$ $\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$
0	1	1.000	—	—	—	—
1	1	0.705	0.295	2.95×10^{-1}	5.90×10^{-1}	1.48×10^{-1}
2	1	0.497	0.208	2.08×10^{-1}	4.16×10^{-1}	1.04×10^{-1}
3	1	0.349	0.148	1.48×10^{-1}	2.96×10^{-1}	7.40×10^{-2}
4	1	0.246	0.103	1.03×10^{-1}	2.06×10^{-1}	5.15×10^{-2}
5	1	0.175	0.071	7.1×10^{-2}	1.42×10^{-1}	3.55×10^{-2}

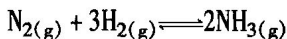
由上述实验结果表明, 化学反应速率随时间的变化, 反应物浓度减少, 生成物浓度增加。

从上述两例可见, 用不同物质表示的反应速率时, 其数值不同, 但其反应速率之比等于反应方程式中各物质的系数之比。即

$$\bar{V}_{(\text{N}_2\text{O}_5)} : \bar{V}_{(\text{NO}_2)} : \bar{V}_{(\text{O}_2)} = 2 : 4 : 1$$

化学反应速率分为平均反应速率和瞬时速率。我们通常研究的是平均速率, 而不是瞬时速率。反应速率取正值, 无论怎样进行反应, 反应速率可以趋近于零, 但不可能小于零, 所以反应速率不取负值。

气体反应的化学反应速率除用浓度表示外, 还可以用分压来表示。如:

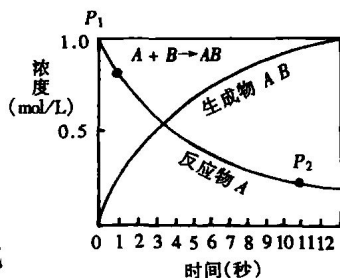


$$\bar{V}_{(\text{N}_2)} = P_{(\text{N}_2)} \quad \bar{V}_{(\text{H}_2)} = 3P_{(\text{H}_2)}$$

$$\bar{V}_{(\text{NH}_3)} = 2P_{(\text{NH}_3)}$$

3. 化学反应速率与时间图像

实验证明, 对大多数化学反应来说, 所有参加反应的反应物的浓度在反应开始时变化最大, 即反应速率最大, 亦即生成物的速率最大。此时反应物的浓度降低



曲线图表示反应物 A 和生成物 AB 的浓度是怎样随时间变化而变化的。曲线上任一点的斜度 (曲线的切线的斜率) 是该点反应速度的量度。

图 1-1 时间 (S)

的速率也最大。若用反应： $A + B \rightarrow AB$ 来作 $V-t$ 图像时如图 1-1。从图像可知反应速率随时间的变化而变化。在这里必须指出的是：反应速率必须指明在某一特定的时间。

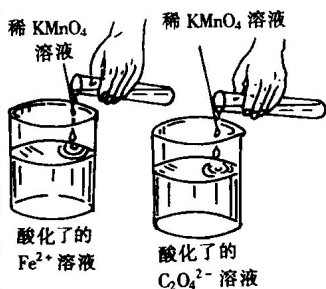
二、影响化学反应速率的因素

1. 内因

(1) 与反应物的本质有关

化学反应过程，实际上是反应物分子化学键的断裂和生成物分子中各原子重新组成新的化学键。化学键的类型不同，其断裂化学键需要的能量也不同，所以参加反应的物质的结构是决定化学反应速率的重要因素。我们可从下列两个实验来说明反应速率与反应物结构的关系。

将含有 MnO_4^- 的溶液逐滴加入含有 Fe^{2+} 的酸性溶液中；将含有 MnO_4^- 的溶液逐滴加入含草酸根离子 ($C_2O_4^{2-}$) 的酸性溶液中，通过记录高锰酸根离子 (MnO_4^-) 的紫红色褪去所需要的时间，就可以定性地比较它们的反应速率快慢。从实验中观察到 $KMnO_4$ 溶液滴入 Fe^{2+} 溶液中，紫红



一滴 $KMnO_4$ 使草酸盐溶液呈紫红色。但是要使 $KMnO_4$ 溶液和 $C_2O_4^{2-}$ 溶液发生反应并使之褪色则需要比较长的时间（对比 $KMnO_4$ 溶液与 Fe^{2+} 溶液的反应）。

图 1-2

色几乎瞬间消失(褪去)。而 KMnO_4 溶液滴入含草酸根离子($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)溶液的酸性溶液中,溶液的紫红色保持一段较长的时间才逐渐褪色。这说明高锰酸根离子(MnO_4^-)与 Fe^{2+} 反应迅速,高锰酸根离子(MnO_4^-)与草酸根离子($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)反应缓慢。其原因是什么呢?我们知道 Fe^{2+} 是简单离子,其外围电子排布为 $3d^6$,根据洪特规则特例:同一电子亚层,当电子排布为全充满、半充满或全空时,是比较稳定的。 Fe^{2+} 的 $3d$ 亚层的电子数为 6,所以当遇强氧化剂时,就会失去 $3d$ 轨道上的一个电子,使 $3d$ 轨道成为半充满,即 $3d^5$ 。而草酸根离子($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)是一种多原子离子,其中原子间以共价键结合,在反应过程中必须发生碰撞以削弱或断裂共价键。

另外离子反应中,如 H^+ 与 OH^- 、 Ag^+ 与 Cl^- 这类简单离子间的反应几乎都瞬时完成,而这类反应大约在百分之一秒内发生。但复杂离子的反应速率较慢。这两个实验能充分说明反应速率与反应物的本质有关。

化学反应的发生,必须是反应分子间发生碰撞,才能使化学键松弛,以至断裂,原子间重新结合形成新的化学键,从而组成新的分子。

※ (2) 有效碰撞,活化分子 活化能

① 有效碰撞

根据气体分子运动论计算,在一密闭反应容器中,当气体的浓度为 1mol L^{-1} 时,常温下气体分子间每秒钟可发生 10^{28}

(注:※是超越教材或较难的内容。)

次碰撞,如果每次碰撞都能发生反应,那么,所有气相的气体可在 10^{-5} 秒完成反应,然而实际反应速率要比这慢得多。

例如:当温度为 700K, HI 的浓度为 1mol L^{-1} 时, HI 的碰撞频率(单位时间内的碰撞次数)为 $3.4 \times 10^{34} \text{H} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$, 若每次碰撞能发生反应, 则它的反应速率为:

$$V = \frac{3.4 \times 10^{34}}{6.02 \times 10^{23}} = 5.6 \times 10^{10} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{S}^{-1})$$

但实际反应速率是 $1.16 \times 10^{-3} \text{mol L}^{-1} \text{S}^{-1}$, 这说明能发生反应的碰撞的分子是很少的。因此把能够发生反应的碰撞叫做有效碰撞。

能发生有效碰撞的分子与其他一般分子的差别就是它具有较高的能量。具有较高能量的分子发生碰撞时才能使化学键断裂。分子发生有效碰撞的能量常用 E_c 表示。

②活化分子

在化学反应中,只有那些具有较高能量(E_c)的分子才能发生有效碰撞。在一定温度下,气体分子具有一定的平均能量,但并不是所有的分子都具有相等的能量,实际上有些分子的能量比 E_c 大,有些分子的能量比 E_c 小。那些高出能量 E_c 的分子才能发生有效碰撞。我们把能量大于或等于 E_c 的分子称为活化分子。能量低于 E_c 值的分子称为非活化分子。

③活化能:

所谓活化能量($\bar{E}_a$)是指活化分子的平均能量($\bar{E}_{\text{※}}$)与反应分子平均能量($\bar{E}$)的差。或者说活化分子具有的最低能量与反应分子平均能量的差,叫做活化能。

活化能的单位是 J mol^{-1} 或 kJ mol^{-1} 。

如： N_2O_5 在 327K 时平均能量 ($\bar{E}$) 为 4.03kJ mol^{-1} ，大部分分子接近于 $\bar{E}$ 。但大于 $\bar{E}$ 的分子数量极少，而大于 E_c 的分子数则更少。即非活化分子占绝大多数。要使非活化分子转变成活化分子，就必须吸收足够的能量。

N_2O_5 分解反应的活化能 (E_a) 为 102.1kJ mol^{-1} ，这就是说活化每 1 mol 具有平均能量 ($\bar{E}$) 的 N_2O_5 分子必须吸收 102.1kJ 的能量。

反应的活化能可以通过实验测定。活化能在 $60\text{—}250\text{kJ mol}^{-1}$ 间的反应，可用普通实验测定其反应速率。活化能小于 40kJ mol^{-1} 的反应属于快反应，活化能大于 400kJ mol^{-1} 的反应属于慢反应，其反应速率极慢。可见活化能是决定反应速率的重要因素之一。每一个反应都有各自的活化能。

在一定温度下，活化能越大，活化分子百分数越小，有效碰撞次数少，反应速率就越小。活化能越小，活化分子百分数就越大，有效碰撞次数就多，反应速率就越大。

为了更好地理解活化能的意义，我们可用图 1-3 来表示。

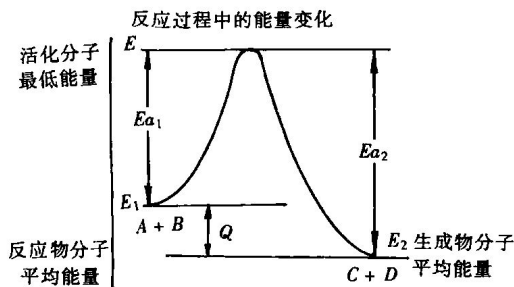


图 1-3

E_1 为反应物分子的平均能量。

E_{a_1} 为正反应的活化能。

E 为活化分子的最低能量。

E_{a_2} 为逆反应的活化能。

E_2 为生成物分子的平均能量。

$E_{a_2} - E_{a_1}$ 为反应热。

当 $E_{a_2} - E_{a_1} > 0$ ，正反应为放热反应。当 $E_{a_2} - E_{a_1} < 0$ ，正反应为吸热反应。

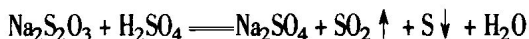
2. 外因

在不同体系内，同种物质间的反应速率不相同。如固体碘化钾和固体氯化汞的反应速率就比溶液中的碘化钾和氯化汞的反应速率慢得多，其原因是固体碘化钾和固体氯化汞在溶液中产生了自由移动的离子 ($KI = K^+ + I^-$ 、 $HgCl_2 \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2Cl^-$)，它们之间进行了离子间反应 ($Hg^{2+} + 2I^- \rightleftharpoons HgI_2 \downarrow$)，其反应速率在瞬时完成，而固体 KI 和固体 $HgCl_2$ 不存在自由移动的离子。因此需要研磨时才能发生反应，其颜色由无色变为红色。故反应速率较慢。

(1) 浓度对化学反应速率的影响

我们知道铁在纯氧气中燃烧时可观察到火星四射，生成物熔化后溅落下来，同时放出大量的热。铁跟空气中的氧气反应，则观察不到上述现象。这说明该反应与氧气的浓度有关，纯氧比空气中的氧气的浓度大，即增大反应物的浓度，反应速率加快。

若用硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 跟 H_2SO_4 反应也可以得出反应物的浓度与反应速率的关系。



烧杯 编号	$V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 0.1molL^{-1}	$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ 0.1molL^{-1}	$V_{\text{H}_2\text{O}}$	开始出现浑浊 所需时间 (S)	$V_{\text{相对}}$
1	100ml	100ml	0ml	42.9	0.0233
2	100ml	90ml	10ml	47.9	0.0209
3	100ml	80ml	20ml	54.0	0.0185
4	100ml	60ml	40ml	72.3	0.0138

从上表实验数据可知，当混合液的总体积为 200ml 时，若 H_2SO_4 的体积不变（保持 100ml），而随 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的体积变化而变化，若 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的体积愈小（即所加水的体积越大），即 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的浓度越小，它们反应时出现浑浊时所需的时间也随之增加。由此可得出结论：反应物浓度增大，反应速率增大，减小反应物浓度，反应速率减小。

又如用不同浓度的碘酸钾 (KIO_3) 溶液与一定浓度和一定体积的亚硫酸钠 (Na_2SO_3) 溶液混合，同时加入淀粉指示剂，观察变蓝所需的时间时，结果发现浓度较小的 KIO_3 溶液与 Na_2SO_3 淀粉混合液反应时出现蓝色所需的时间较长。从这个实验中也说明随着反应物 (KIO_3) 浓度的增加，反应速率增大，随着反应物 (KIO_3) 浓度降低，反应速率减小的结论。见图 1-4。

所以浓度对化学反应速率的影响：在其他条件不变时，增加反应物的浓度，反应速率增大，减少反应物的浓度，反