



药品



融合教材

# 第四章

# 化学反应速率和化学平衡

张杰

无锡卫生高等职业技术学校



人民卫生出版社

PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE

# 目录



**第一节 化学反应速率**



**第二节 反应速率理论简介**



**第三节 影响化学反应速率的因素**



**第四节 化学平衡和平衡常数**



**第五节 影响化学平衡的因素**



## 学习目标

---

- ◆ **掌握** 化学反应速率及影响因素；化学平衡及影响因素；平衡常数。
- ◆ **熟悉** 碰撞理论。
- ◆ **了解** 过渡态理论；多重平衡；生物系统中的稳态和内稳。



# 第一节

# 化学反应速率



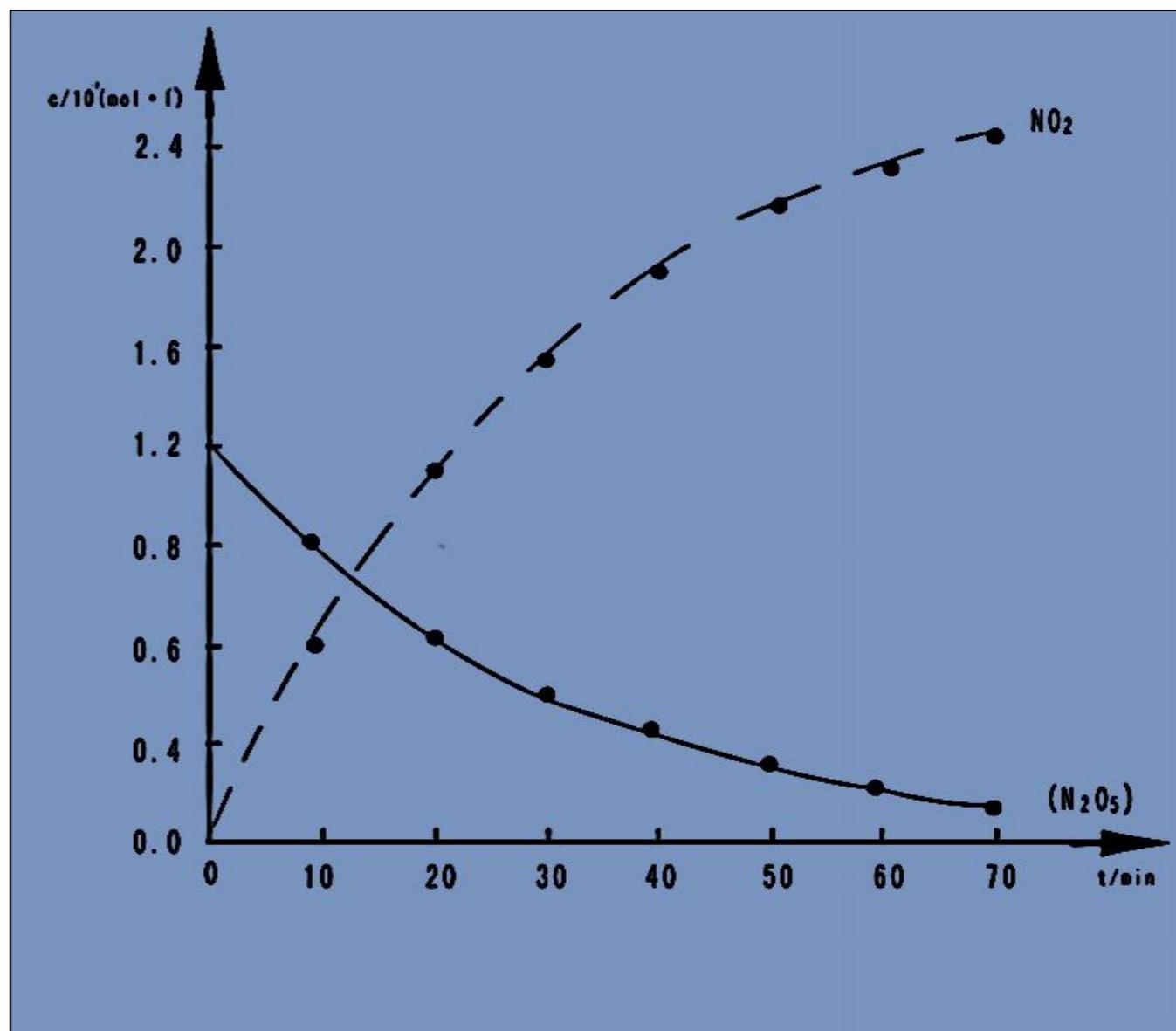
# 一、浓度随时间变化曲线

浓度随时间变化 ( $c-t$  曲线) :



**结论:**

1. 随着时间的推移, 各物质浓度变化的趋势逐渐减弱。
2. 各物质在相同的时间段内, 浓度的变化是不一样的。



浓度随时间变化曲线

## 二、平均速率和瞬时速率

---

### 化学反应速率的定义

- 是指在一定条件下，反应物转化为生成物的速率。
- 用单位时间内某物质浓度变化的绝对值来表示。
- 符号为“ $v$ ”，单位为“ $\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ 、 $\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$ ”。

## 二、平均速率和瞬时速率

### (一) 平均速率

$$\bar{v} = \left| \frac{\Delta c}{\Delta t} \right|$$

1. 同一反应，物质不同，表示该反应速率的数值也不相同。
2. 通常选用容易测定的那一种物质浓度的变化来表示。
3. 同一反应各物质的反应速率表达式之间存在着一定的关系。

**!** 任意一个反应： $m\text{A} + n\text{B} = p\text{C} + q\text{D}$

$$\frac{1}{m} v_{\text{A}} = \frac{1}{n} v_{\text{B}} = \frac{1}{p} v_{\text{C}} = \frac{1}{q} v_{\text{D}}$$

## 二、平均速率和瞬时速率

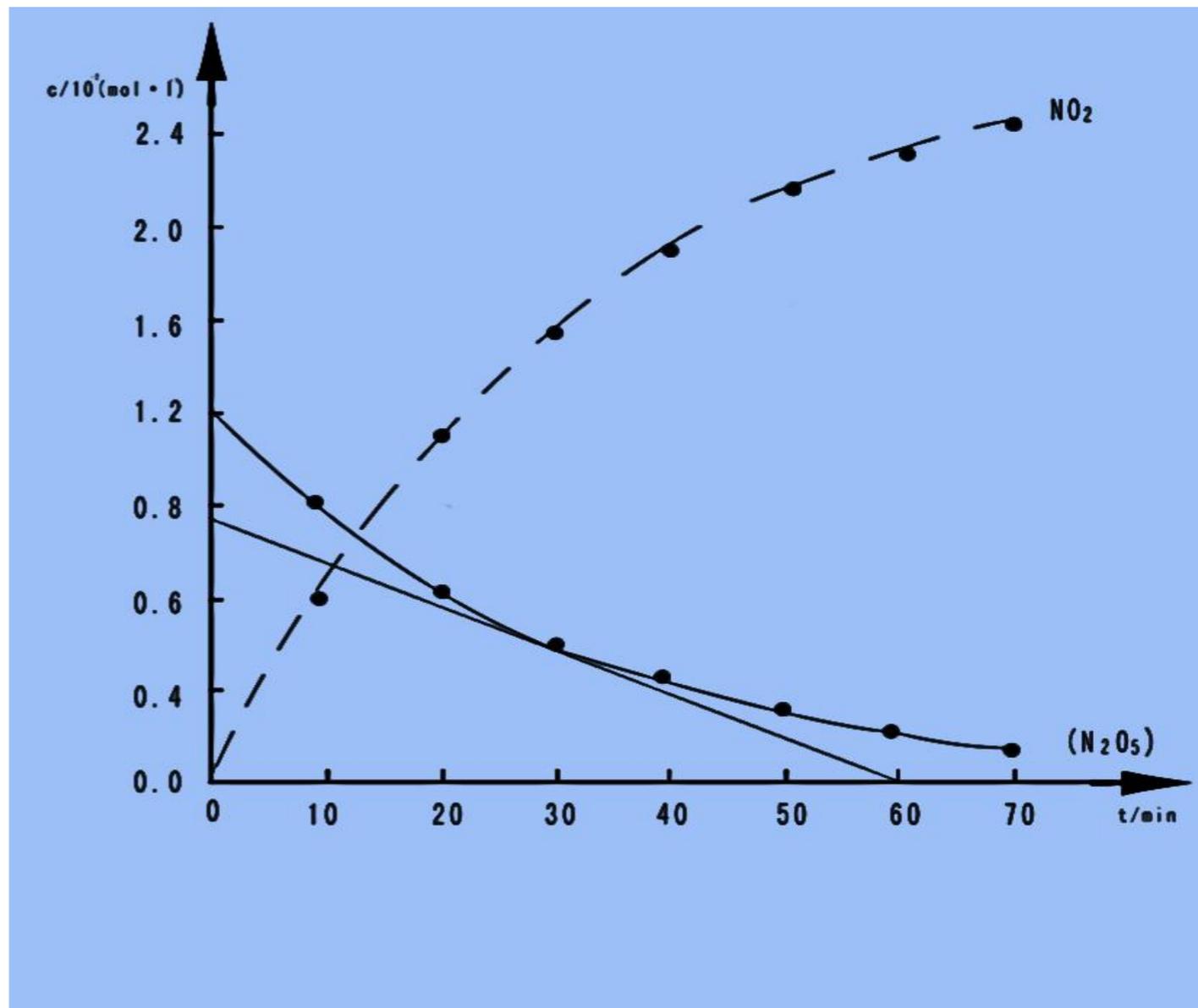
### (二) 瞬时速率

1. 当  $\Delta t$  趋于 0 时，反应物浓度的减少或生成物浓度的增加。

2. 表达式:

$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left| \frac{dc}{dt} \right|$$

3. 常用作图法来求取，如右图：



浓度随时间变化曲线



## 第二节

# 反应速率理论简介

# 一、碰撞理论

## 理论要点:

1. 反应物分子相互碰撞是化学反应发生的前提。

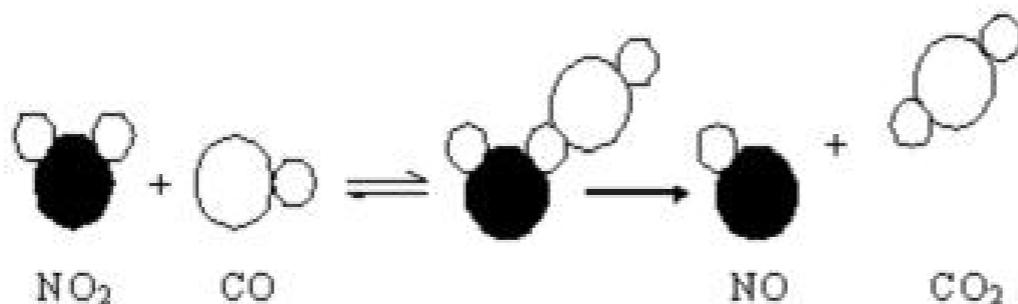
反应速率与单位时间、单位体积内反应物分子的碰撞次数成正比。

2. 碰撞是分子间发生反应的必要条件，但不充分条件。

能发生反应的碰撞称为有效碰撞。

不能发生反应的碰撞则为无效碰撞。

3. 反应速率要同时考虑分子的有效碰撞和分子碰撞时的取向。



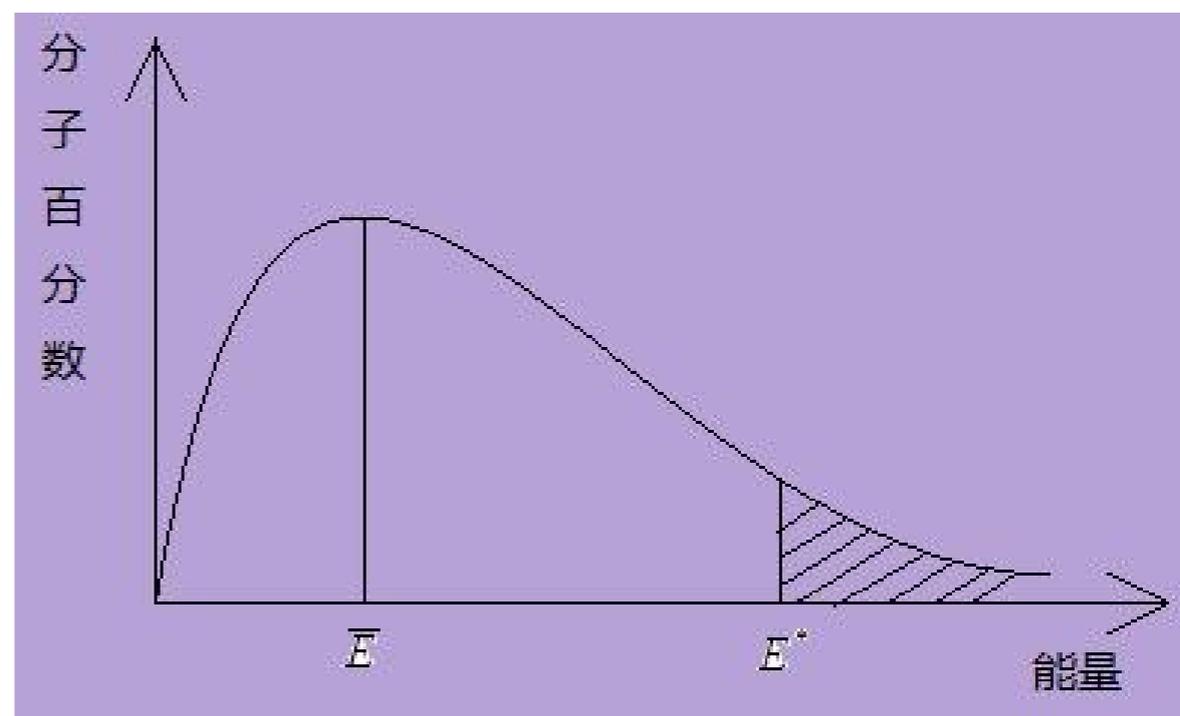
### 分子碰撞的取向

# 一、碰撞理论

## 活化分子与活化能

相互碰撞的分子必须具有足够的能量

能发生有效碰撞的分子称为活化分子



活化能

## 一、碰撞理论

---

**活化能 ( $E^a$ )**：活化分子所具有的最低能量 ( $E^*$ ) 与反应物分子的平均能量 ( $\bar{E}$ ) 之差。

即：
$$E^a = E^* - \bar{E}$$

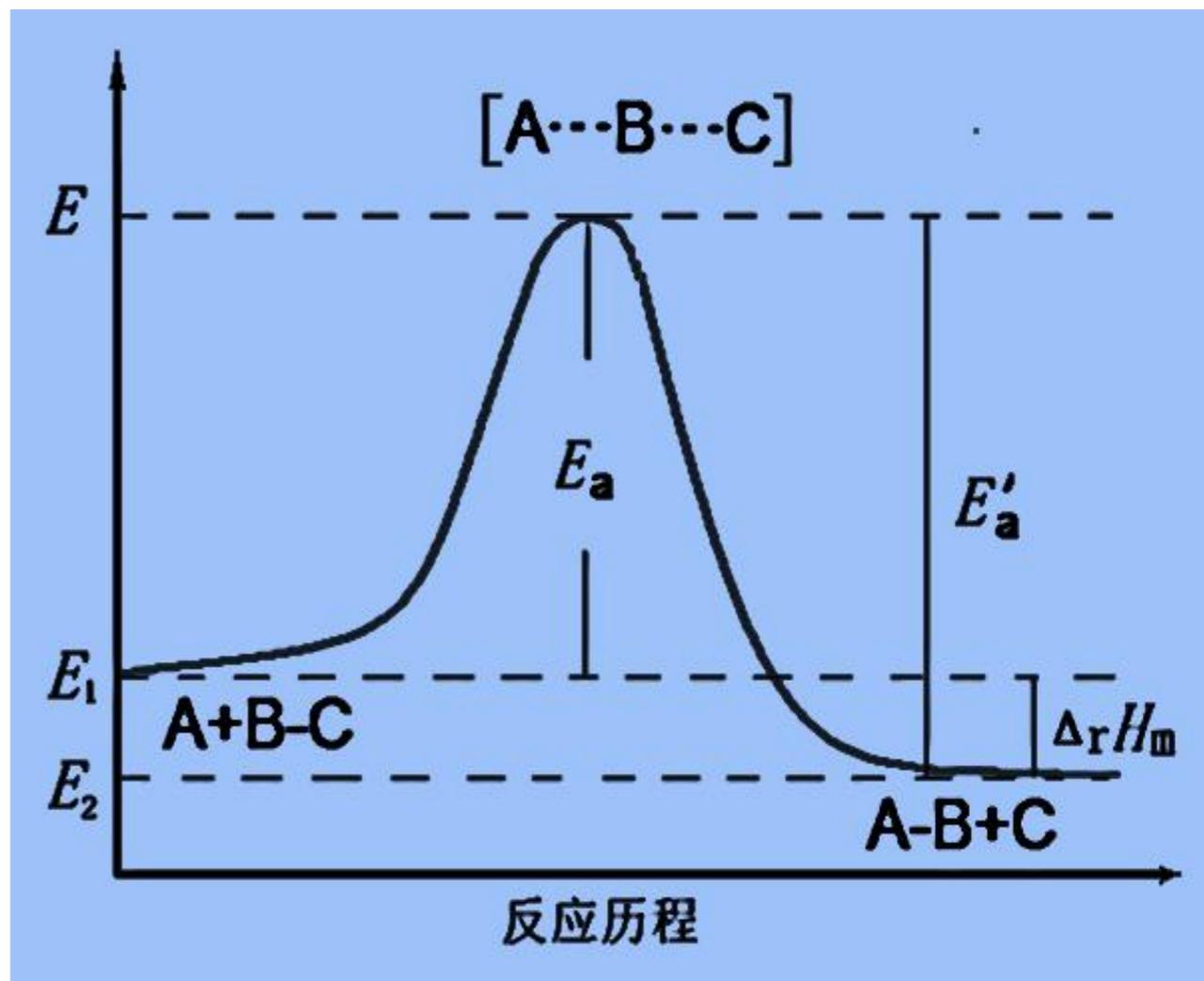
- 不同的反应，其反应的活化能各不相同。
- 每一反应都有其特定的活化能，一般在60 ~ 250kJ/mol。
- 化学反应的活化能越小，化学反应速率就越大。

## 二、过渡态理论

**活化配合物：**

反应过程中，反应物分子先成活化配合物，然后再转化为产物。

**反应历程-势能图如右图：**



反应历程-势能图



## 第三节

# 影响化学反应速率的因素



## 一、速率方程——浓度对反应速率的影响

---

### (一) 基元反应和复杂反应

- 1.基元反应 一步就能完成的反应。
- 2.复杂反应 由两个或两个以上基元反应构成的反应。
- 3.化学反应经历的途径称为反应机制（或反应历程）。
- 4.限速步骤 决定反应速率的那一步基元反应。

- 基元反应的判定必须要通过实验才能证实。
- 一个化学反应方程式并不代表是基元反应。

# 一、速率方程——浓度对反应速率的影响

## (二) 速率方程

对于基元反应:  $m\text{A} + n\text{B} = p\text{C} + q\text{D}$

1. **质量作用定律** 在一定温度下, 化学反应速率与各反应物浓度幂的乘积成正比,

$$v = kc_{\text{A}}^m \cdot c_{\text{B}}^n$$

2. **速率方程**

其中各浓度的幂指数分别为反应方程式中的化学计量数。

3.  **$k$  为反应速率常数,  $k$  值的大小与反应物的本性有关。**

# 一、速率方程——浓度对反应速率的影响

## (二) 速率方程

### 4. 反应速率常数 $k$

**物理意义：**反应物浓度为单位浓度时的反应速率，其大小反映了在给定条件下化学反应速率的快慢。

- $k$  越大，反应速率越快；反之， $k$  越小，反应速率越慢。
- $k$  的值与反应物的浓度无关，但受温度、溶剂、催化剂等条件的影响。

### 5. 化学反应速率方程式的书写

- 稀溶液中的溶剂参与反应时，其浓度视为不变量。
- 反应物为固态物质时，其浓度视为常数。
- 气体反应，可用气态物质的分压来代替其浓度。

## 二、阿仑尼乌斯方程——温度对反应速率的影响

- 温度对化学反应速率的影响特别显著。
- 温度对  $v$  的影响，实质是温度对  $k$  的影响。
- 1889年，阿仑尼乌斯指出  $k$  与热力学温度  $T$  之间存在定量关系。

阿仑尼乌斯方程：

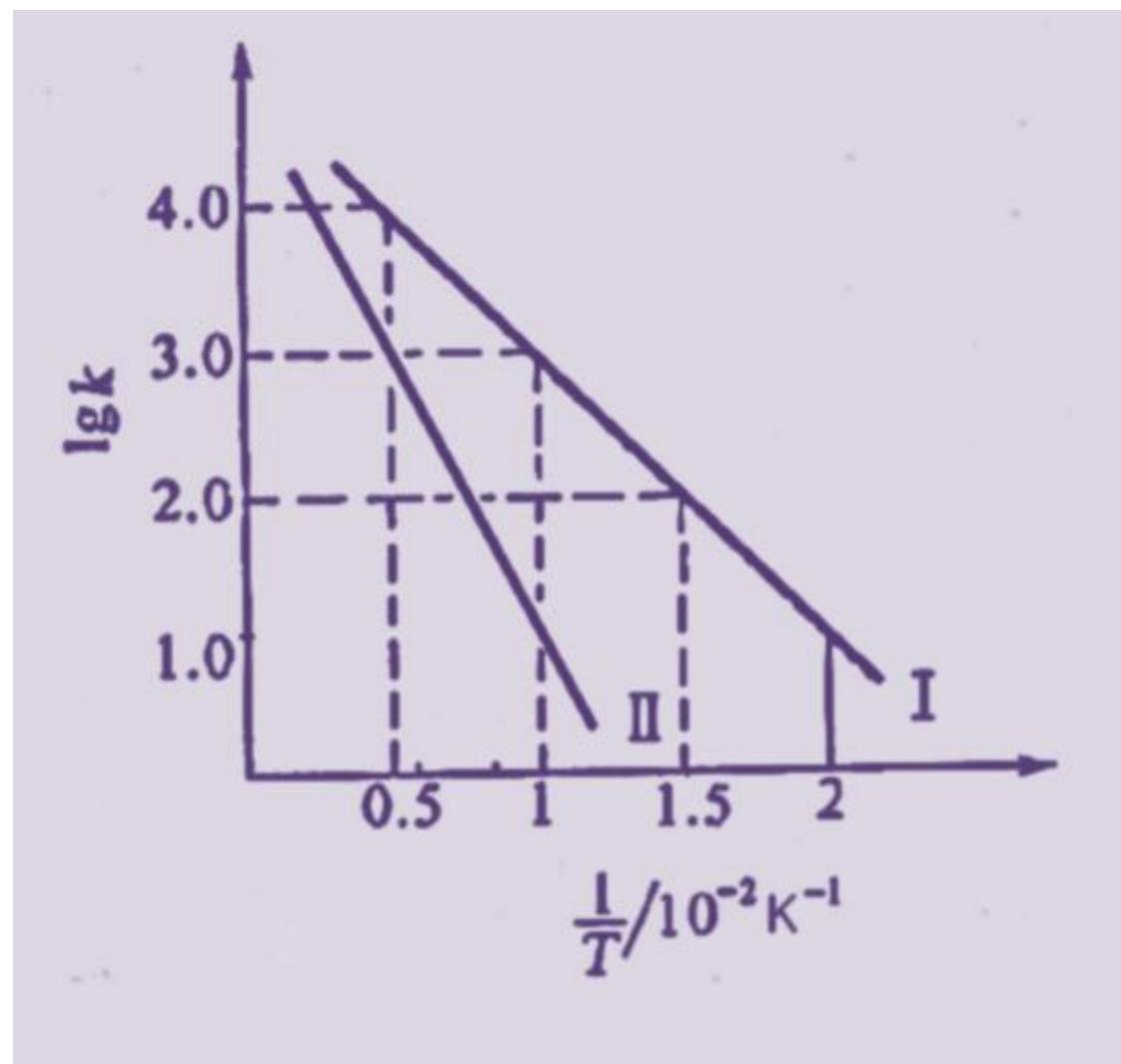
$$k = Ae^{-E_a/RT} \qquad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$
$$\lg k = \lg A - \frac{E_a}{2.303RT}$$

反应速率常数与绝对温度  $T$  呈指数关系，表明温度的微小变化，将导致  $k$  值的较大变化。

## 二、阿仑尼乌斯方程——温度对反应速率的影响

### ➤ 温度与反应速率常数的关系

1. 以  $\lg k$  对  $\frac{1}{T}$  作图应为一 条直线，直线的斜率为  $-\frac{E_a}{2.303RT}$ ，截距为  $\lg A$ 。
2. 直线 I 的斜率（绝对值）较小，代表活化能较小的反应；直线 II 的斜率较大，代表活化能较大的反应。
3. 活化能较大的反应，其反应速率随温度升高增加较快。



温度与反应速率常数的关系

## 二、阿仑尼乌斯方程——温度对反应速率的影响

### 例4-1

反应  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} (\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_4 (\text{g}) + \text{HCl} (\text{g})$  , 已知  $A=1.6 \times 10^{14}/\text{s}$  ,  $E_a=246.9 \text{ kJ/mol}$  , 求 700K时的速率常数。

解：根据阿仑尼乌斯方程，将已知条件代入：

$$\lg k = \lg(1.6 \times 10^{14}) - \frac{246900}{2.303 \times 8.31 \times 700} = -4.23$$

$$k = 5.9 \times 10^{-5} / \text{s}$$

同理，可以算出： $k_{710} = 1.07 \times 10^{-4} / \text{s}$        $k_{800} = 1.17 \times 10^{-2} / \text{s}$

## 三、催化剂对反应速率的影响

### (一) 催化剂

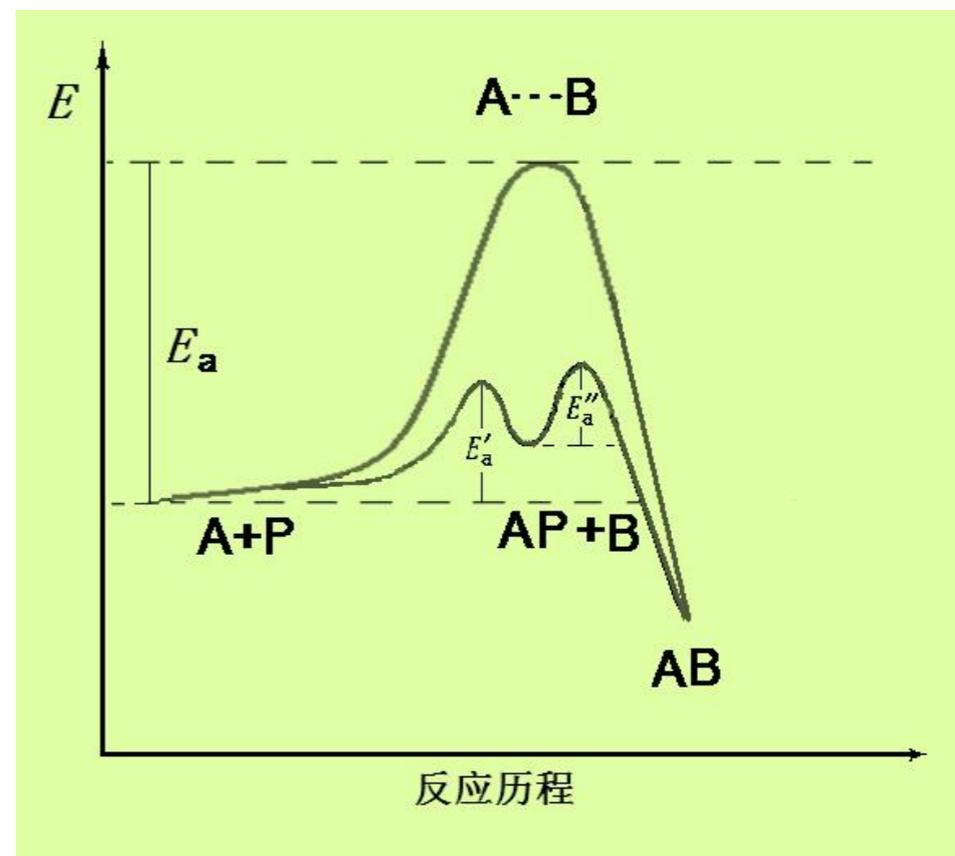
- **催化剂**：能改变化学反应速率，本身的质量和化学性质在反应前后均不改变的物质。

#### 催化剂改变化学反应速率的本质：

本身参与了反应，改变了反应历程，降低了反应活化能，从而大大加快了反应速率。

#### 催化剂的特点：

- 只改变化学反应速率，不影响化学反应的始态和终态。
- 对可逆反应，可以同等程度地加快正、逆反应的速率。
- 催化剂具有专一的选择性。



催化反应历程图

## 三、催化剂对反应速率的影响

---

### (二) 酶不同于一般的催化剂

- 酶具有极高的催化效率。
- 酶催化的反应所需的条件非常温和。
- 酶具有极高的专一性。
- 酶的稳定性是相对的。



## 第四节

# 化学平衡和平衡常数



## 一、可逆反应

425°C时氢气和碘蒸气： $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$

**可逆反应：**指同一条件下，既能向正反应方向进行又能向逆反应方向进行的反应。常用符号“ $\rightleftharpoons$ ”表示可逆。

正反应：从左到右进行的反应；

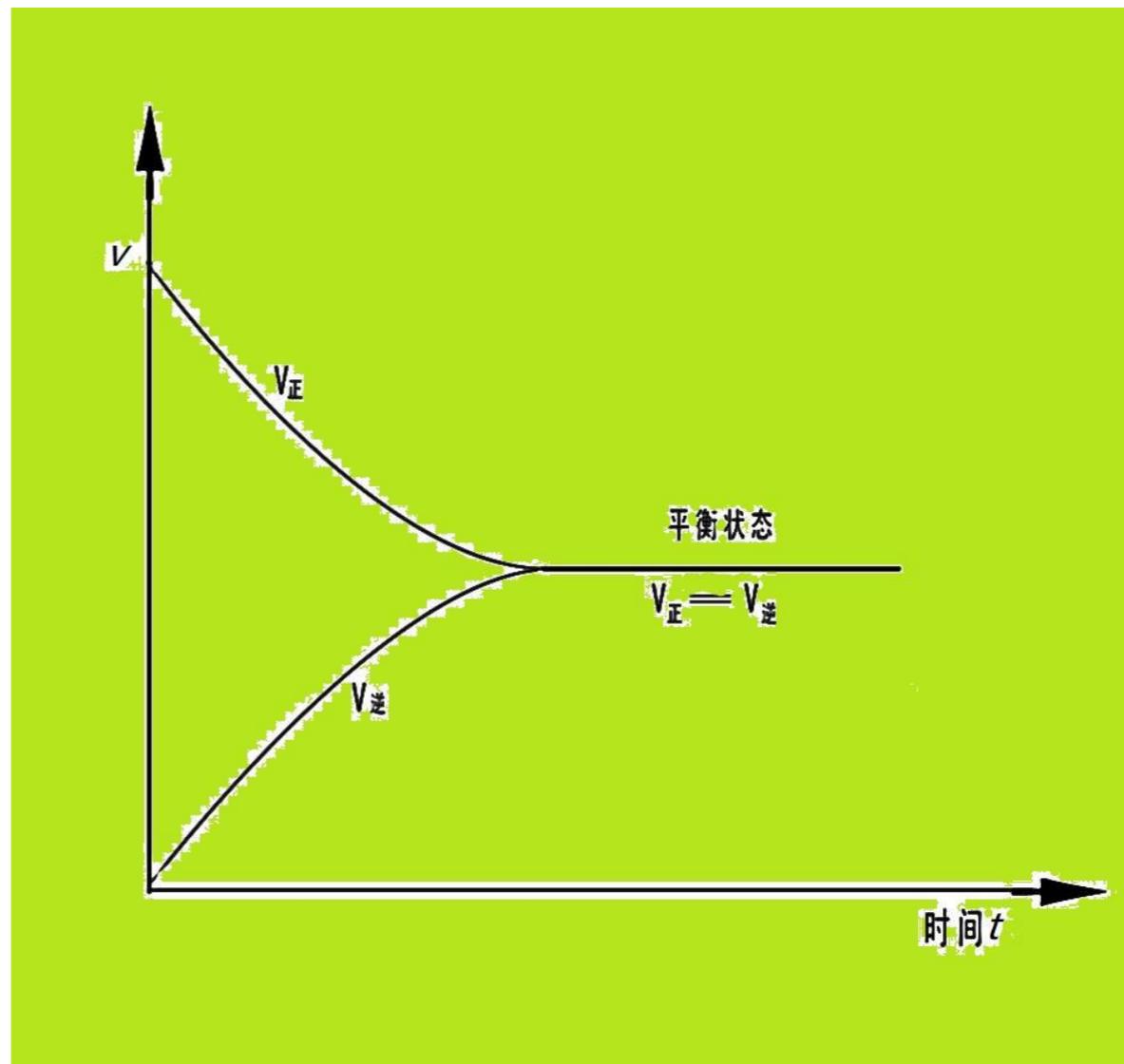
逆反应：从右到左进行的反应。

不可逆反应：在一定条件下，只能向一个方向进行的反应。

## 二、化学平衡

可逆反应的反应速率变化示意图：

- **化学平衡：**在一定条件下，可逆反应的正、逆反应速率相等时，各物质的浓度不再随时间而改变，此时反应体系所处的状态称为化学平衡状态。



可逆反应的反应速率变化示意图

## 二、化学平衡

### 可逆反应达到化学平衡的特征：

- **动：**化学平衡是动态平衡。

$$v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$$

- **静：**反应处于相对静止状态，体系中各物质的浓度保持一定。
- **定：**平衡状态只与反应条件（如温度）有关，与反应途径无关。
- **变：**外界条件一旦改变，原来的平衡状态即被破坏。

### 思考：

外界条件的改变会使处于平衡状态的可逆反应发生哪些变化？

## 三、平衡常数

### (一) 经验平衡常数

生成物浓度幂的乘积与反应物浓度幂的乘积之比为一常数。



浓度平衡常数：
$$K_c = \frac{c_D^d \cdot c_E^e}{c_A^a \cdot c_B^b}$$

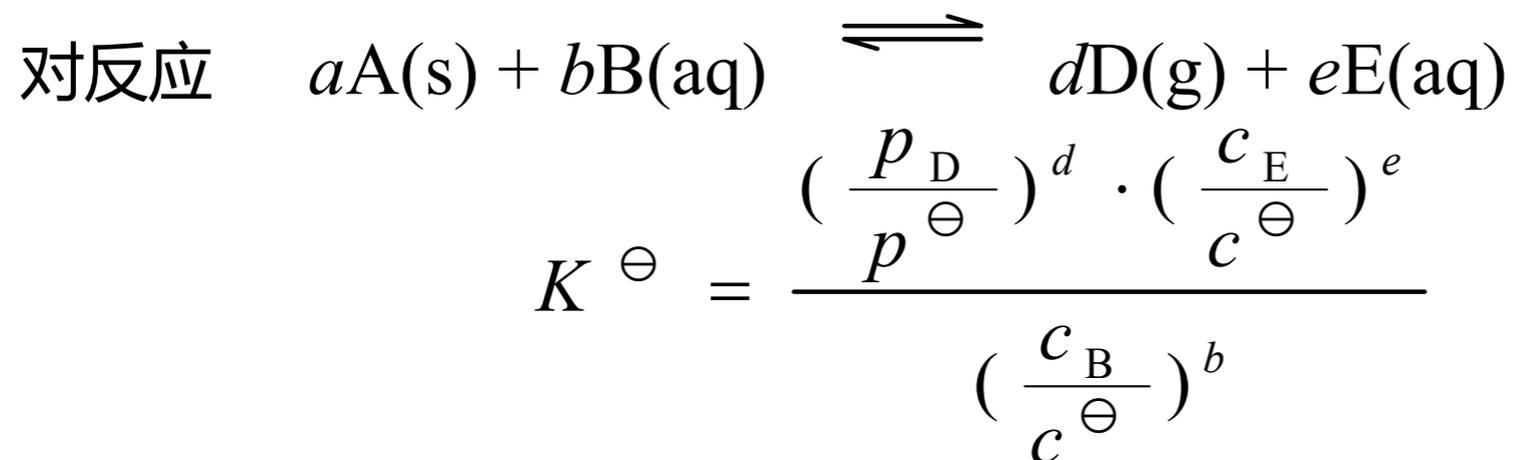
分压平衡常数：
$$K_p = \frac{p_D^d \cdot p_E^e}{p_A^a \cdot p_B^b}$$

$K_c$ 、 $K_p$  称为经验平衡常数。

## 三、平衡常数

### (二) 标准平衡常数( $K^\ominus$ )

#### 1. 标准平衡常数表达式

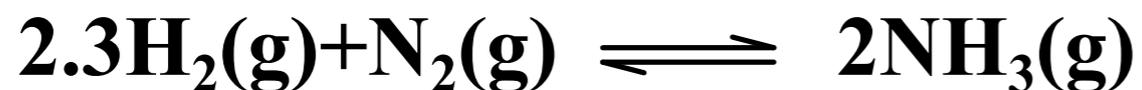


#### 2. 标准平衡常数 $K^\ominus$ 的表达式

- 浓度或分压是指平衡时的浓度或分压。
- 纯固体或纯液体不写入平衡常数表达式中。
- 稀溶液中，水的浓度不必写在平衡常数表达式中。
- 与化学反应方程式一致。

### 三、平衡常数

**练一练：**写出些列反应的标准平衡常数  $K^\ominus$  表达式。



## 三、平衡常数

### 3. 标准平衡常数 $K^\ominus$ 的意义

- 平衡常数的大小是可逆反应进行程度的标志。
- 平衡常数是可逆反应的特性常数。

### 4. 平衡常数的应用

- 平衡转化率与指定反应物有关，通常以  $\alpha$  表示。

$$\alpha = \frac{\text{平衡时已转化的反应物的浓度}}{\text{反应物的初始浓度}} \times 100\%$$

- 用平衡常数判断可逆反应进行的方向和限度。

$$Q = \frac{c_D^d \cdot c_E^e}{c_A^a \cdot c_B^b}$$

$Q = K_c$  反应处于平衡状态

$Q < K_c$  反应向正反应方向进行

$Q > K_c$  反应向逆反应方向进行

## 三、平衡常数

### 例4-2

25°C时，可逆反应  $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + \text{Sn}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{s}) + \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$

的标准平衡常数  $K^{\ominus}=2.2$ ，若 $\text{Pb}^{2+}$ 的起始浓度为0.10mol/L，计算  $\text{Pb}^{2+}$ 和 $\text{Sn}^{2+}$ 的平衡浓度及 $\text{Pb}^{2+}$ 的转化率。

解：设 $\text{Sn}^{2+}$ 的平衡浓度为  $x$  mol/L，由反应式可知 $\text{Pb}^{2+}$ 的平衡浓度为 $(0.10-x)$ mol/L。

上述可逆反应的标准平衡常数表达式为：

$$K^{\ominus} = \frac{c_{\text{Sn}^{2+}} / c^{\ominus}}{c_{\text{Pb}^{2+}} / c^{\ominus}} = \frac{c_{\text{Sn}^{2+}}}{c_{\text{Pb}^{2+}}}$$

将数据代入上式得：

$$2.2 = \frac{x}{0.10 - x} \quad x = 0.069(\text{mol/L})$$

$\text{Sn}^{2+}$ 和 $\text{Pb}^{2+}$ 的平衡浓度为： $c_{\text{Sn}^{2+}} = x = 0.069(\text{mol/L})$   $c_{\text{Pb}^{2+}} = 0.10 - x = 0.031(\text{mol/L})$

$\text{Pb}^{2+}$ 的平衡转化率为：

$$\alpha = \frac{0.10 - 0.031}{0.10} \times 100\% = 69\%$$

## 四、多重平衡规则

- 某些化学反应可表示为两个或多个反应的总和，这样的平衡体系称为多重平衡。
- 多重平衡中，总反应的平衡常数等于各反应平衡常数之积，这个关系称为多重平衡规则。
- 若已知反应分两步进行，有  $K_1^\ominus$  和  $K_2^\ominus$ ，则：
$$K^\ominus = K_1^\ominus \times K_2^\ominus$$



## 第五节

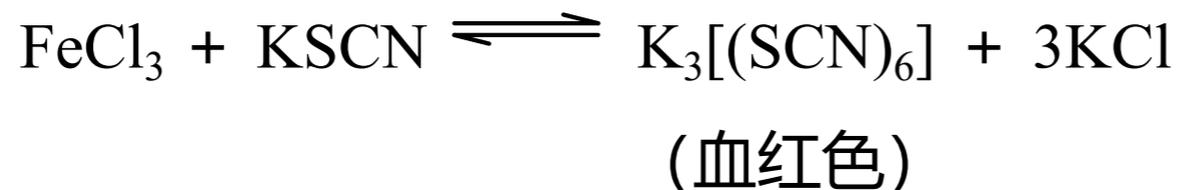
# 影响化学平衡的因素



**化学平衡的移动：由于外界条件的改变，可逆反应由一种平衡状态转变到另一种平衡状态的过程。**

## 一、浓度对化学平衡的影响

氯化铁与硫氰酸钾反应：



### 浓度对化学平衡的影响

增加反应物	现象	$\text{K}_3[(\text{SCN})_6]$	平衡移动
$\text{FeCl}_3$	溶液颜色加深	增多	向右移动
$\text{KSCN}$	溶液颜色加深	增多	向右移动

**结论：在其他条件不变的情况下，**

增大反应物的浓度，平衡向正反应方向（或向右）进行。

减小生成物的浓度，平衡向正反应方向（或向右）进行。

减小反应物的浓度，平衡向逆反应方向（或向左）进行。

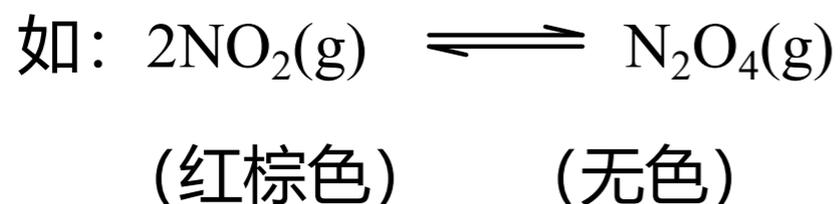
增大生成物的浓度，平衡向逆反应方向（或向左）进行。



**其他条件不变时，增大（减小）平衡体系中反应物或生成物的浓度，平衡体系就向着减小（增大）该物质浓度的方向移动。**

## 二、压力对化学平衡的影响

- 反应前后的气体分子总数不相等



增大压力，平衡体系向着生成 $\text{N}_2\text{O}_4$ 的方向，即向着气体分子总数减小的方向移动，体系中气体的颜色由深变浅。

- 反应前后的气体分子数相等



反应物和生成物的浓度发生同等程度的变化，故增大压力不改变化学反应的平衡状态，化学平衡不发生移动。

### 三、温度对化学平衡的影响

---

1. 温度对化学平衡的影响与前两种情况有着本质的区别：温度的变化不仅引起化学平衡的移动，而且也会导致  $k$  值的变化。

2. 可逆反应在一定条件下，升高温度，化学平衡向着吸热反应的方向移动；降低温度，化学平衡向着放热反应的方向移动。

## 课堂练习

反应 $A(g)+B(g) \rightleftharpoons C(g)$ 是放热反应。当反应达到平衡后，如果改变下列反应条件，C的平衡浓度如何变化？

(1) 增加总压； (2) 加入 $A(g)$ ； (3) 加入催化剂； (4) 移去 $B(g)$ 。

如果改变下列条件， $K^\ominus$ 又如何变化？

(5) 增加总压； (6) 加入 $A(g)$ ； (7) 加入催化剂； (8) 升高温度。



分析解得如下表：

	增加总压	加入A(g)	加入催化剂	升高温度
[C]	增大	增大	不变	减少

	增加总压	加入A(g)	加入催化剂	升高温度
$K^\ominus$	不变	不变	不变	变小

## 四、催化剂不影响化学平衡

---

催化剂不能改变标准平衡常数和反应商，因此不能使化学平衡发生移动。但催化剂能同等程度地加快正、逆反应速率，缩短到达平衡状态的时间。

## 五、勒夏特列原理

改变平衡系统的条件之一，如温度、压力或浓度，平衡就会向减弱这个改变的方向移动。

只适用于已经达到平衡的体系，对于未达到平衡的体系是不能应用的。

## 六、生物系统中的稳态和内稳

---

生物体是一个完整的统一体。体内的各种物质如糖、蛋白质、水、无机盐、维生素等的代谢不是彼此孤立，而是互相联系、相互作用、相互制约的。

生物体内各种物质的代谢是一个动态的平衡过程。当条件改变时，平衡就被破坏，此时机体就要进行适当的调节，以维持代谢的正常进行。

# 小结

浓度和压力的改变只能引起平衡点（平衡浓度）的改变；温度的变化则导致平衡常数数值的改变，从而改变平衡点。

催化剂对正、逆反应速率的影响程度是相等的，故催化剂不能引起化学平衡的移动。

假如改变平衡系统的条件之一，如温度、压力或浓度，平衡就会向减弱这个改变的方向移动——勒夏特列原理。



药品

## 第四章 化学反应速率和化学平衡

# THANKS

谢谢观看



人民卫生出版社

PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE