



课题：速率常数

总第()期

命题人：沈立鹏

吸收、转化和应用陌生信息来进行阶梯，是近几年高考的热点，主要考查学生的迁移运用能力。

1. 速率常数含义

速率常数(k)是指在给定温度下，反应物浓度皆为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的反应速率。在相同的浓度条件下，可用速率常数大小来比较化学反应的反应速率。

化学反应速率与反应物浓度(或浓度的次方)成正比，而速率常数是其比例常数，在恒温条件下，速率常数不随反应物浓度的变化而改变。因此，可以应用速率方程求出该温度下任意浓度时的反应速率。

2. 速率方程

一定温度下，化学反应速率与反应物浓度以其计量数为指数的幂的乘积成正比。

对于反应： $aA + bB \rightleftharpoons gG + hH$

则 $v = kc^a(A) \cdot c^b(B)$ (其中 k 为速率常数)。

如：① $\text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ $v = k_1c(\text{SO}_2\text{Cl}_2)$

② $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$ $v = k_2c^2(\text{NO}_2)$

③ $2\text{H}_2 + 2\text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $v = k_3c^2(\text{H}_2) \cdot c^2(\text{NO})$

3. 速率常数的影响因素

温度对化学反应速率的影响是显著的，速率常数是温度的函数，同一反应，温度不同，速率常数将有不同的值，但浓度不影响速率常数。

例题：(2017·江苏高考改编)温度为 T_1 时，在三个容积均为 1 L 的恒容密闭容器中仅发生反应： $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ (正反应吸热)。实验测得： $v_{\text{正}} = v(\text{NO}_2)_{\text{消耗}} = k_{\text{正}}c^2(\text{NO}_2)$ ， $v_{\text{逆}} = v(\text{NO})_{\text{消耗}} = 2v(\text{O}_2)_{\text{消耗}} = k_{\text{逆}}c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)$ ， $k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$ 为速率常数，受温度影响。下列说法正确的是()

容器编号	物质的起始浓度($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)			物质的平衡浓度($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
$c(\text{NO}_2)$	$c(\text{NO})$	$c(\text{O}_2)$	$c(\text{O}_2)$	
I	0.6	0	0	0.2
II	0.3	0.5	0.2	
III	0	0.5	0.35	

A. 达平衡时，容器 I 与容器 II 中的总压强之比为 4 : 5

B. 达平衡时，容器 II 中 $\frac{c(\text{O}_2)}{c(\text{NO}_2)}$ 比容器 I 中的大

C. 达平衡时，容器 III 中 NO 的体积分数小于 50%

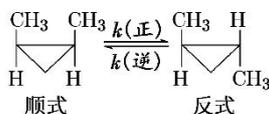
D. 当温度改变为 T_2 时，若 $k_{\text{正}} = k_{\text{逆}}$ ，则 $T_2 < T_1$

[分析] 容器 I 中平衡时, $c(\text{NO}_2)=0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c(\text{NO})=0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c(\text{O}_2)=0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 容器容积为 1 L, 气体总物质的量为 $(0.2+0.4+0.2)\text{mol}=0.8 \text{ mol}$, 容器 II 中投入量为 $(0.3+0.5+0.2)\text{mol}=1 \text{ mol}$, 若容器 II 中投入量与平衡量相等, 则两容器内压强之比为 $0.8:1=4:5$, 根据容器 I 中的相关数据, 知该反应的平衡常数 $K=\frac{0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\times(0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})^2}{(0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})^2}=0.8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 容器 II 中 $Q_c=\frac{0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\times(0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})^2}{(0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})^2}\approx 0.56 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}<K$, 说明容器 II 中反应未达到平衡, 反应向右进行, 则达到平衡时两容器中压强之比小于 $4:5$, A 项错误; 容器 II 中反应相当于起始加入 $0.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NO}_2$ 和 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NO}$, 达到平衡时, 相对容器 I, 平衡逆向移动, 则容器 II 中 $\frac{c(\text{O}_2)}{c(\text{NO}_2)}$ 的值小, B 项错误; 容器 I 中达到平衡时 NO 的体积分数为 $\frac{0.4}{0.2+0.4+0.2}\times 100\%=50\%$, 容器 III 中相当于起始加入 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NO}_2$ 和 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{O}_2$, 达到平衡时, 相对容器 I, 平衡逆向移动, 则容器 III 中 NO 的体积分数小于 50%, C 项正确; 容器 I 中, T_1 时, 平衡常数 $K=\frac{0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\times(0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})^2}{(0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})^2}=0.8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, T_2 时, $k_{\text{正}}=k_{\text{逆}}$, 反应达平衡时, $v_{\text{正}}=v_{\text{逆}}$, 即 $k_{\text{正}}c^2(\text{NO}_2)=k_{\text{逆}}c^2(\text{NO})\cdot c(\text{O}_2)$, 得 $c^2(\text{NO}_2)=c^2(\text{NO})\cdot c(\text{O}_2)$, $K=c^2(\text{NO})\cdot c(\text{O}_2)/c^2(\text{NO}_2)=1$, 平衡常数增大, 反应正向移动, 该反应为吸热反应, 则应升高温度, 即 $T_2>T_1$, D 项错误。

[答案] C

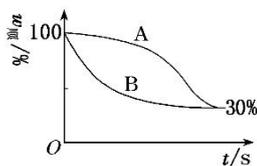
【课堂练习】

1. (2016·海南高考)顺-1,2-二甲基环丙烷和反-1,2-二甲基环丙烷可发生如下转化:



该反应的速率方程可表示为: $v_{\text{正}}=k_{\text{正}}c_{\text{顺}}$ 和 $v_{\text{逆}}=k_{\text{逆}}c_{\text{反}}$, $k_{\text{正}}$ 和 $k_{\text{逆}}$ 在一定温度时为常数, 分别称作正、逆反应速率常数。回答下列问题:

(1) 已知: t_1 温度下, $k_{\text{正}}=0.006 \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{逆}}=0.002 \text{ s}^{-1}$, 该温度下反应的平衡常数值 $K_1=$ _____; 该反应的活化能 $E_{\text{a正}}$ 小于 $E_{\text{a逆}}$, 则 ΔH _____ 0 (填“小于”“等于”或“大于”)。



(2) t_2 温度下, 图中能表示顺式异构体的质量分数随时间变化的曲线是 _____ (填曲线编号), 平衡常数值 $K_2=$ _____; 温度 t_2 _____ t_1 (填“小于”“等于”或“大于”), 判断理由是 _____。

解析: (1) 化学平衡状态时正逆反应速率相等, 根据已知信息, 则 $0.006c_{\text{顺}}=0.002c_{\text{反}}$, $K_1=c_{\text{反}}/c_{\text{顺}}=0.006\div 0.002=3$; 该反应的活化能 $E_{\text{a正}}$ 小于 $E_{\text{a逆}}$, 说明断键吸收的能量小于成键释放的能量, 即该反应为放热反应, 则 ΔH 小于零。

(2) 反应开始时, $c_{\text{顺}}$ 的浓度大, 单位时间的浓度变化大, $w_{\text{顺}}$ 的变化也大, 故 B 曲线符合题意, 设顺式异构体的起始浓度为 x , 该可逆反应左右物质系数相等, 均为 1, 则平衡时, 顺式异构体为 $0.3x$, 反式异构体为 $0.7x$,

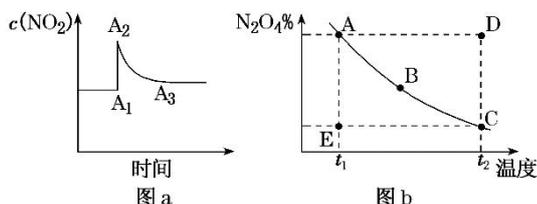
$$= \frac{2.4 \times 10^{-12}}{1.8 \times 10^{-16}} = 1.33 \times 10^4$$

答案：(1) H_2O_2 分解时， MnO_2 比 Fe_2O_3 催化效率更高

(2) 碱 $\text{BaO}_2 + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ BaSO_4 的生成使平衡右移，有利于 H_2O_2 的生成，酸性环境有利于 H_2O_2 的存在(等其他合理原因) (3) 1.33×10^4

3.(2018·沈阳模拟)发射航天火箭常用肼(N_2H_4)与 N_2O_4 作燃料与助燃剂。肼(N_2H_4)与 N_2O_4 的反应为 $2\text{N}_2\text{H}_4(\text{l}) + \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{N}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = -1077 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(1)在密闭容器中，反应 $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ 在不同条件下的化学平衡情况如图 a、图 b 所示。图 a 表示恒温条件下 $c(\text{NO}_2)$ 的变化情况；图 b 表示恒压条件下，平衡体系中 N_2O_4 的质量分数随温度的变化情况(实线上的任意一点为对应温度下的平衡状态)。



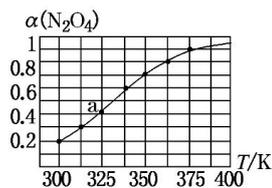
①其他条件不变时，向平衡体系中充入 N_2O_4 ，平衡常数_____ (填“增大”“不变”或“减小”)。

②图 a 中， $A_1 \rightarrow A_2$ 变化的原因可能是_____ (一条即可)。

③图 b 中，E 点对应状态中， $v_{\text{正}}$ _____ $v_{\text{逆}}$ (填“>”“<”或“=”)。

④图 b 中，维持 t_1 不变， $E \rightarrow A$ 所需时间为 x ，维持 t_2 不变， $D \rightarrow C$ 所需时间为 y ，则 x _____ y (填“>”“<”或“=”)。

(2) N_2O_4 与 NO_2 之间存在反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 。将一定量的 N_2O_4 放入恒容密闭容器中，测得其平衡转化率 $[\alpha(\text{N}_2\text{O}_4)]$ 随温度的变化如图所示。



①图中 a 点对应温度下，已知 N_2O_4 的起始压强 p_0 为 108 kPa，列式计算该温度下反应的平衡常数 $K_p =$ _____ (用平衡分压代替平衡浓度计算，分压 = 总压 \times 物质的量分数)。

②在一定条件下，该反应 N_2O_4 、 NO_2 的消耗速率与自身压强间存在关系： $v(\text{N}_2\text{O}_4) = k_1 p(\text{N}_2\text{O}_4)$ ， $v(\text{NO}_2) = k_2 p^2(\text{NO}_2)$ ，其中 k_1 、 k_2 是与反应温度有关的常数。则一定温度下， k_1 、 k_2 与平衡常数 K_p 的关系是 $k_1 =$ _____。

解析：(1)①平衡常数只随温度变化，不随物质浓度变化，加入 N_2O_4 是增大生成物浓度，平衡逆向进行， K 值不变；②分析图像和化学方程式可知，反应前后是气体体积减小的反应， NO_2 浓度急剧增大后减小，说明是缩小容器体积，增大压强平衡正向进行，即由 $A_1 \rightarrow A_2$ ， $c(\text{NO}_2)$ 变化的原因是容器体积减小，浓度增大；③A、B、C 三点都在平衡线上，所以此三点的正、逆反应速率相等，E 点要达平衡，必须提高 N_2O_4 的百分含量，也就是正向建立平衡，从而得出 $v_{\text{正}} > v_{\text{逆}}$ ；④温度越高反应速率越大，反应达到平衡时间越短，因为 $t_1 < t_2$ ，所以 $x > y$ 。

(2)①根据图像信息，利用三段式法计算，设 N_2O_4 起始物质的量为 1 mol。



起始(mol)	1	0
转化(mol)	0.4	0.8
平衡(mol)	0.6	0.8

$$\text{所以 } p(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{0.6}{1.4} \times 1.4p_0, \quad p(\text{NO}_2) = \frac{0.8}{1.4} \times 1.4p_0,$$

$$K_p = \frac{p^2(\text{NO}_2)}{p(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{\left(\frac{0.8}{1.4} \times 1.4p_0\right)^2}{\frac{0.6}{1.4} \times 1.4p_0} \approx 115.2 \text{ kPa}.$$

②据题意: $v(\text{N}_2\text{O}_4) = k_1 p(\text{N}_2\text{O}_4)$, $v(\text{NO}_2) = k_2 p^2(\text{NO}_2)$, $K_p = \frac{p^2(\text{NO}_2)}{p(\text{N}_2\text{O}_4)}$, 故 $\frac{v(\text{NO}_2)}{v(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{k_2 p^2(\text{NO}_2)}{k_1 p(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{K_p k_2}{k_1}$, 因 $\frac{v(\text{NO}_2)}{v(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{2}{1}$, 即 $\frac{K_p k_2}{k_1} = \frac{2}{1}$, 解得 $k_1 = \frac{1}{2} k_2 K_p$ 。

答案: (1)①不变 ②加入 NO_2 、增大压强、缩小体积均可 ③> ④> (2)①115.2 kPa ② $\frac{1}{2}k_2K_p$

4. 已知将 KI、盐酸、试剂 X 和淀粉四种溶液混合, 无反应发生。若再加入双氧水, 将发生反应 $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$, 且生成 I_2 立即与试剂 X 反应而被消耗。一段时间后, 试剂 X 将被反应生成的 I_2 完全消耗。由于溶液中 I^- 继续被 H_2O_2 氧化, 生成 I_2 与淀粉作用, 溶液立即变蓝。因此, 根据试剂 X 的量、滴入双氧水至溶液变蓝所需时间, 即可推算反应 $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$ 的反应速率。下表为某同学依据上述原理设计的实验及实验记录(各实验均在室温条件下进行):

编号	往烧杯中加入的试剂及其用量(mL)					催化剂	溶液开始变蓝时间(min)
	$0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KI}$ 溶液	H_2O	$0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{X}$ 溶液	$0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 双氧水	$0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 稀盐酸		
1	20.0	10.0	10.0	20.0	20.0	无	1.4
2	20.0	m	10.0	10.0	n	无	2.8
3	10.0	20.0	10.0	20.0	20.0	无	2.8
4	20.0	0	10.0	10.0	40.0	无	t
5	20.0	10.0	10.0	20.0	20.0	5滴 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	0.6

回答下列问题:

(1)已知: 实验 1、2 的目的是探究 H_2O_2 浓度对 $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$ 反应速率的影响。实验 2 中 $m = \underline{\hspace{2cm}}$, $n = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

(2)一定温度下, $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$, 反应速率可以表示为 $v = k \cdot c^a(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot c^b(\text{I}^-) \cdot c(\text{H}^+)$ (k 为反应速率常数), 则:

①实验 4 时, 烧杯中溶液开始变蓝的时间 $t = \underline{\hspace{2cm}}$ min。

②根据上表数据可知, a 、 b 的值依次为 $\underline{\hspace{2cm}}$ 和 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

(3)若要探究温度对 $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$ 反应速率影响, 在实验中温度不宜过高且采用水浴加热, 其原因是_____。

解析: (1)已知: 实验 1、2 的目的是探究 H_2O_2 浓度对 $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$ 反应速率的影响。根据控制变量法, 实验中盐酸的浓度应该相同, 实验 2 中 $n=20.0, m=20.0$ 。(2)根据公式 $v=k \cdot c^a(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot c^b(\text{I}^-) \cdot c(\text{H}^+)$, 实验 2 与实验 4 的速率比为 $\frac{k \cdot c_2^a(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot c_2^b(\text{I}^-) \cdot c_2(\text{H}^+)}{k \cdot c_4^a(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot c_4^b(\text{I}^-) \cdot c_4(\text{H}^+)} = \frac{t}{2.8}$, 实验 2 与实验 4 的 H_2O_2 、KI 的浓度都相同, $\frac{c_2(\text{H}^+)}{c_4(\text{H}^+)} = \frac{t}{2.8}, \frac{1}{2} = \frac{t}{2.8}, t=1.4 \text{ min}$ 。由实验 1 与实验 2 知, $a=1$, 由实验 1 与实验 3 知, $b=1$ 。(3) H_2O_2 易分解, 温度不宜过高且采用水浴加热, 便于控制反应温度, 防止 H_2O_2 分解。

答案: (1)20.0 20.0 (2)①1.4 ②1 1

(3)便于控制反应温度, 防止 H_2O_2 分解

5. 研究氮氧化物的反应机理, 对于消除环境污染有重要意义。升高温度绝大多数的化学反应速率增大, 但是 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 的速率却随温度的升高而减小。某化学小组为研究特殊现象的实质原因, 查阅资料知:

$2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 的反应历程分两步:

① $2\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2(\text{g})$ (快)

$$v_{1\text{正}} = k_{1\text{正}} c^2(\text{NO}) \quad v_{1\text{逆}} = k_{1\text{逆}} c(\text{N}_2\text{O}_2) \quad \Delta H_1 < 0$$

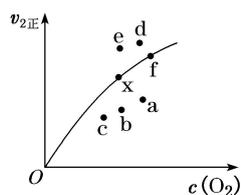
② $\text{N}_2\text{O}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ (慢)

$$v_{2\text{正}} = k_{2\text{正}} c(\text{N}_2\text{O}_2) c(\text{O}_2) \quad v_{2\text{逆}} = k_{2\text{逆}} c^2(\text{NO}_2) \quad \Delta H_2 < 0$$

请回答下列问题:

(1)一定温度下, 反应 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 达到平衡状态, 请写出用 $k_{1\text{正}}、k_{1\text{逆}}、k_{2\text{正}}、k_{2\text{逆}}$ 表示的平衡常数表达式 $K = \underline{\hspace{2cm}}$, 根据速率方程分析, 升高温度该反应速率减小的原因是_____ (填字母)。

- a. $k_{2\text{正}}$ 增大, $c(\text{N}_2\text{O}_2)$ 增大
- b. $k_{2\text{正}}$ 减小, $c(\text{N}_2\text{O}_2)$ 减小
- c. $k_{2\text{正}}$ 增大, $c(\text{N}_2\text{O}_2)$ 减小
- d. $k_{2\text{正}}$ 减小, $c(\text{N}_2\text{O}_2)$ 增大



(2)由实验数据得到 $v_{2\text{正}} \sim c(\text{O}_2)$ 的关系可用如图表示。当 x 点升高到某一温度时, 反应重新达到平衡, 则变为相应的点为_____ (填字母)。

解析: (1)由反应达到平衡状态可知, $v_{1\text{正}} = v_{1\text{逆}}、v_{2\text{正}} = v_{2\text{逆}}$, 所以 $v_{1\text{正}} \times v_{2\text{正}} = v_{1\text{逆}} \times v_{2\text{逆}}$, 即 $k_{1\text{正}} c^2(\text{NO}) \times k_{2\text{正}} c(\text{N}_2\text{O}_2) c(\text{O}_2) = k_{1\text{逆}} c(\text{N}_2\text{O}_2) \times k_{2\text{逆}} c^2(\text{NO}_2)$, 则 $K = \frac{c^2(\text{NO}_2)}{c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)} = \frac{k_{1\text{正}} \cdot k_{2\text{正}}}{k_{1\text{逆}} \cdot k_{2\text{逆}}}$ 。

(2)因为决定 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 速率的是反应②, 升高温度, $v_{2\text{正}}$ 减小, 平衡向逆反应方向移动, $c(\text{O}_2)$ 增大, 因此当 x 点升高到某一温度时, $c(\text{O}_2)$ 增大, $v_{2\text{正}}$ 减小, 符合条件的点为 a。

答案: (1) $\frac{k_{1\text{正}} \cdot k_{2\text{正}}}{k_{1\text{逆}} \cdot k_{2\text{逆}}}$ c (2)a

【高考·拓展】

例 1、(2015 年高考全国卷 1 第 28 题节选)

(4) Bodensteins 研究了下列反应： $2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$

上述反应中，正反应速率为 $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} x^2(\text{HI})$ ，逆反应速率为 $v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} x(\text{H}_2)x(\text{I}_2)$ ，其中 $k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$ 为速率常数，则 $k_{\text{逆}}$ 为 _____ (以 K 和 $k_{\text{正}}$ 表示)。

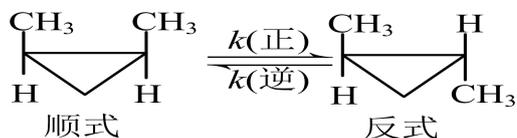
解析：平衡状态下， $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$ ，故有： $k_{\text{正}} \cdot x^2(\text{HI}) = k_{\text{逆}} \cdot x(\text{H}_2) \cdot x(\text{I}_2)$

变形： $k_{\text{正}} / k_{\text{逆}} = \{ x(\text{H}_2) \cdot x(\text{I}_2) \} / x^2(\text{HI}) = K$

故有： $k_{\text{逆}} = k_{\text{正}} / K$

例 2、(2016 年高考海南卷第 28 题节选)

顺-1, 2-二甲基环丙烷和反-1, 2-二甲基环丙烷可发生如下转化：



该反应的速率方程可表示为： $v(\text{正}) = k(\text{正}) \cdot c(\text{顺})$ 和 $v(\text{逆}) = k(\text{逆}) \cdot c(\text{反})$ ， $k(\text{正})$ 和 $k(\text{逆})$ 在一定温度时为常数，分别称作正、逆反应速率常数。回答下列问题：

(1) 已知： t_1 温度下， $k(\text{正}) = 0.006 \text{ s}^{-1}$ ， $k(\text{逆}) = 0.002 \text{ s}^{-1}$ ，

该温度下反应的平衡常数 $K_1 =$ _____；

解析：根据 $v(\text{正}) = k(\text{正}) \cdot c(\text{顺})$ ，

$k(\text{正}) = 0.006 \text{ s}^{-1}$ ，则 $v(\text{正}) = 0.006c(\text{顺})$ ，

$v(\text{逆}) = k(\text{逆}) \cdot c(\text{反})$ ， $k(\text{逆}) = 0.002 \text{ s}^{-1}$ ，

则 $v(\text{逆}) = 0.002c(\text{反})$ ，

化学平衡状态时正逆反应速率相等，则 $0.006c(\text{顺}) = 0.002c(\text{反})$ ，该温度下反应的平衡常数

$$K_1 = \frac{c(\text{反})}{c(\text{顺})} = \frac{0.006}{0.002} = 3。$$

例 3、(2018 年高考全国卷 3 第 28 题节选) 三氯氢硅(SiHCl_3) 是制备硅烷、多晶硅的重要原料。反应 $2\text{SiHCl}_3(\text{g})$

$\rightleftharpoons \text{SiH}_2\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{SiCl}_4(\text{g})$ ，反应速率

$v = v_{\text{正}} - v_{\text{逆}} = k_{\text{正}} x^2(\text{SiHCl}_3) - k_{\text{逆}} x(\text{SiH}_2\text{Cl}_2) x(\text{SiCl}_4)$ ，

$k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$ 分别为正、逆向反应速率常数， x 为物质的量分数，

计算 a 处 $\frac{v_{\text{正}}}{v_{\text{逆}}} =$ _____ (保留 1 位小数)。

解析：

$v_{\text{正}} = k_{\text{正}} x^2(\text{SiHCl}_3)$ ， $v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} x(\text{SiH}_2\text{Cl}_2) x(\text{SiCl}_4)$ ，

当反应达平衡时 $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$ ， $k_{\text{正}} x^2(\text{SiHCl}_3) = k_{\text{逆}} x(\text{SiH}_2\text{Cl}_2) x(\text{SiCl}_4)$ ，

所以 $k_{\text{正}}/k_{\text{逆}} = x(\text{SiH}_2\text{Cl}_2) x(\text{SiCl}_4) / x^2(\text{SiHCl}_3) = K$ ，实际就是平衡常数 K 值，

所以 $k_{\text{正}}/k_{\text{逆}} = K = 0.02$ 。

a 点时，转化率为 20%，



起始： 1 0 0

转化： 0.2 0.1 0.1

（转化率为 20%）

平衡： 0.8 0.1 0.1

所以 $x(\text{SiHCl}_3) = 0.8$ ； $x(\text{SiH}_2\text{Cl}_2) = x(\text{SiCl}_4) = 0.1$ ；

所以 $v_{\text{正}}/v_{\text{逆}} = k_{\text{正}} x^2(\text{SiHCl}_3) / k_{\text{逆}} x(\text{SiH}_2\text{Cl}_2) x(\text{SiCl}_4) = 0.02 \times 0.8^2 / 0.1^2 = 1.3$

如何介绍速率方程：

老师在复习时要稍微介绍一下如何从速率常数推导平衡常数，提高学生在考试时现场学习能力。但同时要指出，这个推导是有局限的。

关于平衡常数的概念，可从三个角度来引入的。

第一种方法，是从正逆反应速率相等的角度，来引入化学平衡的。可以将这个推导平衡常数的方法，简称为“速率方程法”。

第二种方法，是从实验数据导入的。

第三种方法，就是从一个严格的物理化学公式来导出平衡常数。

随着研究的深入，已经尽可能地“回避”上述第一个的“速率方程法”了。因为，这个方法与化学动力学理论中的“基元反应”概念是直接相抵触的。

到上世纪中叶，人们才弄清楚了，原来反应 $\text{I}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ ，并不是一个简单反应（基元反应）。是不能从化学方程式直接写出其反应速度方程的。

反应速度方程中速率常数（ k ）与平衡常数 K 间能有简单关系的，只是个案。

大多数的可逆反应，其正逆反应的速率常数与平衡常数间是没有这样、或者是类似关系的。

反应达平衡时正逆反应的速度虽然要相等，但是 $k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$ 与 K 的关系也是复杂的。

按试题要求，学生得出的哪个简单的所谓“关系式”，并没有什么普遍意义。

总之，教师在给学生讲这个题时，一定要强调出，这个常数间关系的局限性。