

## 速率方程

## 一、反应速率方程

我们知道，在一定温度下，增大反应物的浓度能够增加反应速率。那么反应速率与反应物浓度之间存在着何种定量关系呢？对于反应： $aA+bB \rightleftharpoons cC+dD$ ，存在  $v_{\text{正}} = k \cdot c_{(A)}^m \cdot c_{(B)}^n$ ，称为该反应的速率方程。

## 1、各符号含义：

- (1)  $c_{(A)}$ 、 $c_{(B)}$ ：反应物 A、B 的浓度；
- (2) a、b：A、B 在反应方程式中的计量数；
- (3) m、n 分别表示速率方程中  $c_{(A)}$  和  $c_{(B)}$  的幂指数。
- (4) k：速率常数，其意义是当各反应物浓度为  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时的反应速率，与温度有关。

## 2、对于速率常数 k，应注意以下几点：

- (1) 速率常数 k 取决反应的本性。当其他条件相同时快反应通常有较大的速率常数，k 小的反应在相同的条件下反应速率较慢。
- (2) 速率常数 k 与浓度无关。
- (3) k 随温度而变化，温度升高，k 值通常增大。

## 二、理解速率方程

1. 已知反应  $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$  的分解速率表达式为  $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot c^m(\text{N}_2\text{O}_5)$ ，340 K 时实验测得的有关数据如下：

| t/min                                                                 | 1      | 2     | 3     | 4     |
|-----------------------------------------------------------------------|--------|-------|-------|-------|
| $c(\text{N}_2\text{O}_5)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$            | 0.133  | 0.080 | 0.057 | 0.040 |
| $v_{\text{正}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ | 0.0466 | 0.028 | 0.020 | 0.014 |

- (1) 则 340 K 时，速率表达式中  $m = \underline{\quad 1 \quad}$ ；
- (2) 若  $c(\text{N}_2\text{O}_5) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则  $v_{\text{正}} = \underline{\quad 0.035 \quad} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

2. 反应  $2\text{I}^- + 2\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$  的  $v_{\text{正}}$  和  $\text{I}^-$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  的浓度关系为： $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} c^m(\text{I}^-) \cdot c^n(\text{Fe}^{3+})$ 。

|     | $C(\text{I}^-)/\text{mol/L}$ | $C(\text{Fe}^{3+})/\text{mol/L}$ | $V(\text{mol/L} \cdot \text{s})$ |
|-----|------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| (1) | 0.20                         | 0.80                             | 0.032K                           |
| (2) | 0.60                         | 0.40                             | 0.144K                           |
| (3) | 0.80                         | 0.20                             | 0.128K                           |

- (1) 通过数据计算得知：在  $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} c^m(\text{I}^-) \cdot c^n(\text{Fe}^{3+})$  中 m 和 n 的值为  $m=2, n=1$ 。
- (2)  $\text{I}^-$  浓度对反应速率的影响 大于  $\text{Fe}^{3+}$  浓度对反应速率的影响。(填：大于、小于、等于)

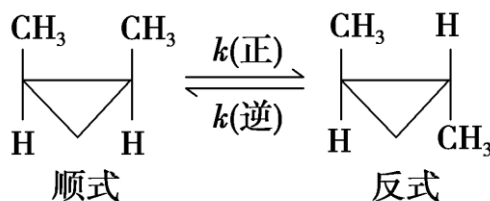
3. 对反应  $2\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{NO}(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{N}_2(\text{g})$  进行反应速率测定，测定结果见表。反应的起始速率和起始浓度的实验数据[800°C]，则  $v_{\text{正}}$  表达式为  $v_{\text{正}} = 0.089 \cdot c^2(\text{NO})c(\text{H}_2)$ 。

| 实验编号 | 起始浓度 ( $10^{-3} \text{ mol/L}$ ) |                 | 生成 $\text{N}_2$ 的起始反应速率 ( $10^{-3} \text{ mol/L} \cdot \text{s}$ ) |
|------|----------------------------------|-----------------|--------------------------------------------------------------------|
|      | $c(\text{NO})$                   | $c(\text{H}_2)$ |                                                                    |
| ①    | 6.00                             | 1.00            | 3.19                                                               |
| ②    | 6.00                             | 2.00            | 6.36                                                               |
| ③    | 1.00                             | 6.00            | 0.53                                                               |
| ④    | 2.00                             | 6.00            | 2.12                                                               |

分析：幂指数 m、n 不一定是反应物的化学计量数，m、n 需要实验确定。

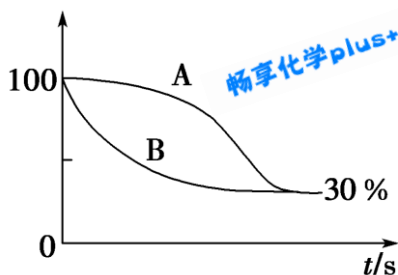
## 三、速率方程的表达形式

4. 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 $v(\text{逆}) = k(\text{逆}) \cdot c(\text{反})$ ，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  $K_1 = \underline{\hspace{2cm}}$ ；该反应的活化能  $E_{a(\text{正})}$  小于  $E_{a(\text{逆})}$ ，则  $\Delta H$  小于 0 (填“小于”“等于”或“大于”)。
- (2)  $t_2$  温度下，3 (填曲线编号)，平衡常数值  $K_2 = \underline{\hspace{2cm}}$ ；温度  $t_1$  小于  $t_2$  (填“小于”“等于”或“大于”)，判断理由是放热反应升高温度时平衡向逆反应方向移动。



答案：(1) 3 小于

(2) B  $\frac{7}{3}$  小于 放热反应升高温度时平衡向逆反应方向移动

5. 已知  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$   $\Delta H = +24.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，上述反应中正反应速率  $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot p(\text{N}_2\text{O}_4)$ ，逆反应速率  $v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} \cdot p^2(\text{NO}_2)$ ，其中  $k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$  为速率常数，则  $K_p$  为  $\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}}$  (以  $k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$  表示)。若将一定量  $\text{N}_2\text{O}_4$  投入真空中容器中恒温恒压分解 (温度 298 K、压强 100 kPa)，已知条件下  $k_{\text{正}} = 4.8 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ ，当  $\text{N}_2\text{O}_4$  分解 10% 时， $v_{\text{正}} = \underline{3.9 \times 10^6} \text{ kPa} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

解析：上述反应中，正反应速率  $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot p(\text{N}_2\text{O}_4)$ ，逆反应速率  $v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} \cdot p^2(\text{NO}_2)$ ，其中  $k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$  为速率常数，

平衡时， $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$ ， $k_{\text{正}} \cdot p(\text{N}_2\text{O}_4) = k_{\text{逆}} \cdot p^2(\text{NO}_2)$ ， $K_p$  为  $\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}}$ 。若将一定量  $\text{N}_2\text{O}_4$  投入真空中容器中恒温恒压分

解 (温度 298 K、压强 100 kPa)，已知该条件下  $k_{\text{正}} = 4.8 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ ，当  $\text{N}_2\text{O}_4$  分解 10% 时， $v_{\text{正}} = 4.8 \times 10^4 \text{ s}^{-1} \times 100 \text{ kPa} \times \frac{0.9}{1.1} = 3.9 \times 10^6 \text{ kPa} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

答案： $\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}}$   $3.9 \times 10^6$

6. Bodensteins 研究了下列反应： $2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$   $\Delta H > 0$ ，在 716 K 时，气体混合物中碘化氢的物质的量分数  $x(\text{HI})$  与反应时间  $t$  的关系如下表：

| t/min | 0 | 20   | 40   | 60    | 80    | 120   |
|-------|---|------|------|-------|-------|-------|
| X(HI) | 1 | 0.91 | 0.85 | 0.815 | 0.795 | 0.784 |
| X(HI) | 0 | 0.60 | 0.73 | 0.773 | 0.780 | 0.784 |

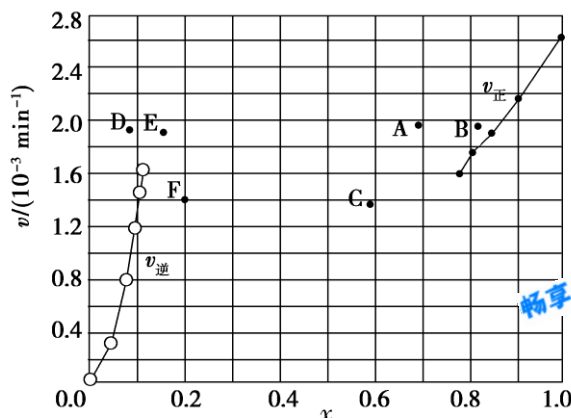
① 根据上述实验结果，该反应的平衡常数  $K$  的计算式为： $K = \frac{x(\text{H}_2) \cdot x(\text{I}_2)}{x^2(\text{HI})}$ 。

② 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)。若  $k_{\text{正}}=0.0027\text{min}^{-1}$ , 在  $t=40\text{min}$  时,  $v_{\text{正}}=$  \_\_\_\_\_  $\text{min}^{-1}$

③由上述实验数据计算得到  $v_{\text{正}} \sim x(\text{HI})$  和  $v_{\text{逆}} \sim x(\text{H}_2)$  的关系可用下图表示。当升高到某一温度时, 反应重新达到平衡, 相应的点分别为 \_\_\_\_\_ (填字母)



答案: (1)  $K=0.108^2/0.784^2$ ; (2)  $\frac{k_{\text{正}}}{K}$ ;  $1.95 \times 10^{-3}$  (3) A 点、E 点

【归纳整理】速率方程各种表达形式: 对于化学反应,  $aA+bB \rightleftharpoons cC+dD$ 。

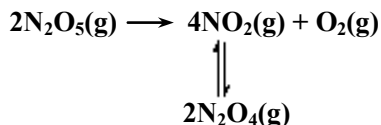
(1) 浓度:  $v = k \cdot c_{\text{(A)}}^m \cdot c_{\text{(B)}}^n$

(2) 分压:  $v = k \cdot p_{\text{(A)}}^m \cdot p_{\text{(B)}}^n$

(3) 物质的量分数:  $v = k \cdot x_{\text{(A)}}^m \cdot x_{\text{(B)}}^n$

#### 四、突破提升

7.  $25^\circ\text{C}$  时  $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$  分解反应如下图所示, 其中  $\text{NO}_2$  二聚生成  $\text{N}_2\text{O}_4$  反应可以迅速达到平衡, 体系的总  $p \sim t$  的变化如表所示 ( $t=\infty$  时,  $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$  完全分解):



| $t/\text{min}$ | 0    | 40   | 80   | 160  | 260  | 1300 | 1700 | $\infty$ |
|----------------|------|------|------|------|------|------|------|----------|
| $p/\text{kPa}$ | 35.8 | 40.3 | 42.5 | 45.9 | 49.2 | 61.2 | 62.3 | 63.1     |

$\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$  分解的反应速率  $v=2 \times 10^{-3} \times p_{\text{N}_2\text{O}_5} (\text{kPa} \cdot \text{min}^{-1})$ ,  $t=62 \text{ min}$  时, 测得体系中  $p_{\text{O}_2}=2.9 \text{ kPa}$ ,

(1) 则此时的  $p_{\text{N}_2\text{O}_5}=$  30.0  $\text{kPa}$ ,  $v=$   $6.0 \times 10^{-2}$   $\text{kPa} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(2)  $25^\circ\text{C}$  时  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$  反应的平衡常数  $K_p=$  13.4  $\text{kPa}$ 。

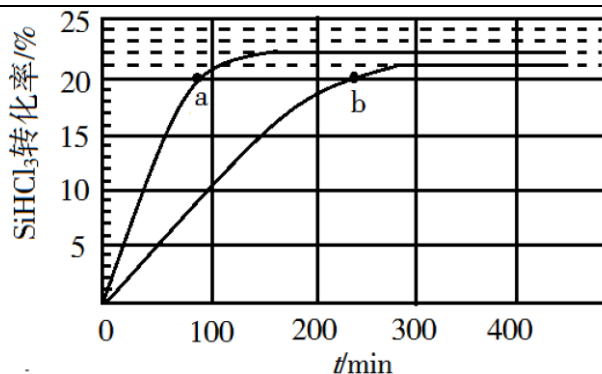
8. 在  $T \text{ K}$ 、 $1.0 \times 10^4 \text{ kPa}$  下, 等物质的量的  $\text{CO}$  与  $\text{CH}_4$  混合气体发生如下反应:



反应速率  $v = v_{\text{正}} - v_{\text{逆}} = k_{\text{正}} p(\text{CO}) \cdot p(\text{CH}_4) - k_{\text{逆}} p(\text{CH}_3\text{CHO})$ , 用气体分压表示的平衡常数  $K_p = 4.5 \times 10^{-5} (\text{kPa})^{-1}$ , 则

$\text{CO}$  转化率为 20% 时  $\frac{v_{\text{正}}}{v_{\text{逆}}} =$  4:5。

9. 对于反应  $2\text{SiHCl}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SiH}_2\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{SiCl}_4(\text{g})$   $\Delta H > 0$ , 在  $323 \text{ K}$  和  $343 \text{ K}$  时  $\text{SiHCl}_3$  的转化率随时间变化的结果如图所示。



(1) 343 K 时: 反应的平衡转化率  $\alpha = \underline{\hspace{1cm}}$  %; 平衡常数  $K_{343\text{ K}} = \underline{\hspace{1cm}}$  (保留 2 位小数)。

(2) 比较 a、b 处反应速率大小:  $v_a \underline{\hspace{1cm}} v_b$  (填“大于”“小于”或“等于”)。

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 处的  $\frac{v_{\text{正}}}{v_{\text{逆}}} = \underline{\hspace{1cm}}$  (保留一位小数)。

解析: (1) 温度越高, 反应越先达到平衡, 根据图示, 左侧曲线对应的温度为 343 K, 343 K 时反应的平衡转化率为 22%。设开始时加入  $\text{SiHCl}_3$  的浓度为  $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  根据化学方程式和  $\text{SiHCl}_3$  的平衡转化率知, 达平衡时,  $\text{SiHCl}_3$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{SiCl}_4$  的浓度分别为  $0.78a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.11a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.11a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 化学平衡常数  $K = \frac{0.11a \times 0.11a}{(0.78a)^2} = 0.02$ 。(2) 温度越高, 反应速率越大, a 点所在曲线对应的温度高于 b 点所在曲线对应的温度, 所以 a 点反应速率大于 b 点反应速率。a 点所在曲线达到平衡时,  $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$ , 即  $k_{\text{正}} x^2 \text{SiHCl}_3 = k_{\text{逆}} x \text{SiH}_2\text{Cl}_2 x \text{SiCl}_4$ , 从题图上可知 a 点所在曲线平衡时  $\text{SiHCl}_3$  的转化率为 22%, 设投入  $\text{SiHCl}_3$  1 mol, 则根据三段式得:

|        |                                                                                                            |      |      |
|--------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|
|        | $2\text{SiHCl}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SiH}_2\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{SiCl}_4(\text{g})$ |      |      |
| 开始/mol | 1                                                                                                          | 0    | 0    |
| 转化/mol | 0.22                                                                                                       | 0.11 | 0.11 |
| 平衡/mol | 0.78                                                                                                       | 0.11 | 0.11 |

$$\text{代入 } k_{\text{正}} x^2 \text{SiHCl}_3 = k_{\text{逆}} x \text{SiH}_2\text{Cl}_2 x \text{SiCl}_4 \text{ 得, } k_{\text{正}} 0.78^2 = k_{\text{逆}} 0.11^2, \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = \frac{0.11^2}{0.78^2} \quad \text{①}$$

在 a 处  $\text{SiHCl}_3$  的转化率为 20%, 根据三段式得:

|         |                                                                                                            |     |     |
|---------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|
|         | $2\text{SiHCl}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SiH}_2\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{SiCl}_4(\text{g})$ |     |     |
| 开始/mol  | 1                                                                                                          | 0   | 0   |
| 转化/mol  | 0.2                                                                                                        | 0.1 | 0.1 |
| a 处/mol | 0.8                                                                                                        | 0.1 | 0.1 |

$$\text{则 } \frac{v_{\text{正}}}{v_{\text{逆}}} = \frac{k_{\text{正}} x^2 \text{SiHCl}_3}{k_{\text{逆}} x \text{SiH}_2\text{Cl}_2 x \text{SiCl}_4} = \frac{k_{\text{正}} \times 0.8^2}{k_{\text{逆}} \times 0.1^2}, \text{ 将①代入计算得出 } \frac{v_{\text{正}}}{v_{\text{逆}}} = 1.3。$$

答案: (1) 22      0.02      (2) 大于      1.3

