速率方程之$\dfrac{v_{正}}{v_{逆}}$

一、速率方程：在一定温度下，正、逆反应速率与反应物、生成物浓度之间存在着定量关系。

1．各种表达形式：对于化学反应，$aA+bB \rightleftharpoons cC+dD$，注意不同表达式的适用条件。

$$\begin{cases} v_{正}=k_{正}\cdot c^{m}_{(A)}\, c^{n}_{(B)} \xlongequal{基元反应} k_{正}\cdot c^{a}_{(A)}\, c^{b}_{(B)} \\ v_{正}=k_{正}\cdot p^{m}_{(A)}\, p^{n}_{(B)} \xlongequal{基元反应} k_{正}\cdot p^{a}_{(A)}\, p^{b}_{(B)} \\ v_{正}=k_{正}\cdot x^{m}_{(A)}\, x^{n}_{(B)} \xlongequal{基元反应} k_{正}\cdot x^{a}_{(A)}\, x^{b}_{(B)} \quad x为物质的量分数 \end{cases}$$

（1）m、n 分别表示速率方程中 $c_{(A)}$ 和 $c_{(B)}$的指数。$k_{正}$为速率常数，只与温度有关；

（2）对于一些特殊的反应（基元反应），幂指数为反应物的化学计量数；

（3）对应的存在 $v_{逆}$和 $k_{逆}$。

二．求$\dfrac{v_{正}}{v_{逆}}$的基本思路（对于基元反应）

2．基本思路：给出 $v_{正}$和 $v_{逆}$两个速率方程情况下。

（1）核心计算：求化学平衡常数 K←←利用转化率或百分含量等物理量；

（2）重要关系：$\dfrac{k_{正}}{k_{逆}}=K$

①抓住平衡时 $v_{正}=v_{逆}$，利用速率方程推导；

②不是平衡点时，关系也成立（都是常数）。

（3）重要格式：利用三段式（数据完整，格式清晰）。

（4）求解$\dfrac{v_{正}}{v_{逆}}$：$\dfrac{v_{正}}{v_{逆}}=\dfrac{k_{正}\cdot c^{a}_{(A)}\, c^{b}_{(B)}}{k_{逆}\, c^{c}_{(C)}\, c^{d}_{(D)}}=K\times\dfrac{c^{a}_{(A)}\, c^{b}_{(B)}}{\cdot c^{c}_{(C)}\, c^{d}_{(D)}}$（关键求未平衡某点（时）的各浓度）

三．针对练习：请同学们通过下面的习题体会一下。

3．在 T K、1.0×10^{4} kPa 下，等物质的量的 CO 与 CH_4 混合气体发生如下反应：

$$CO(g)+CH_4(g) \rightleftharpoons CH_3CHO(g)$$

反应速率 $v=v_{正}-v_{逆}=k_{正}\,p(CO)\cdot p(CH_4)-k_{逆}\,p(CH_3CHO)$，平衡常数 $K_p=4.5\times10^{-5}\,(kPa)^{-1}$，

则 CO 转化率为 20%时$\dfrac{v_{正}}{v_{逆}}=$________。

【解析】本题是直接给出平衡常数 K_p。

当反应达到平衡时 $v_{正}=v_{逆}$，则$\dfrac{k_{正}}{k_{逆}}=\dfrac{p(CH_3OCH_3)}{p(CH_4)\cdot p(CO)}=K_p=4.5\times10^{-5}(kPa)^{-1}$；

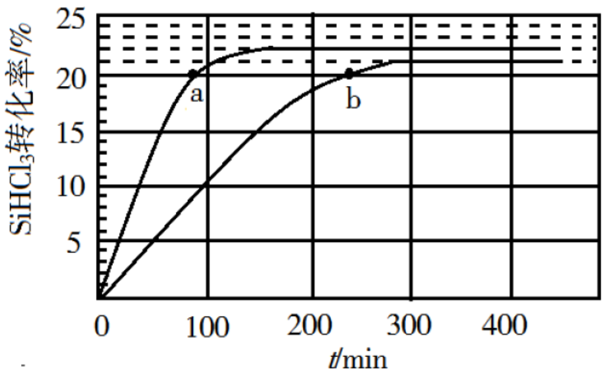
下面求 CO 转化率为 20%时的$\frac{v_正}{v_逆}$：设起始时 $n(CH_4) = n(CO) = 1$ mol，则反应的三段式为：

	$CO(g)$ +	$CH_4(g)$ $\rightleftharpoons$	$CH_3CHO(g)$
开始/mol	1	1	0
转化/mol	0.2	0.2	0.2
最终/mol	0.8	0.8	0.2

所以 $p(CH_4) = p(CO) = \frac{0.8}{1.8}\times1.0\times10^4$ kPa $= \frac{4}{9}\times10^4$ kPa，$p(CH_3CHO) = \frac{0.2}{1.8}\times1.0\times10^4$ kPa $= \frac{1}{9}\times10^4$ kPa，

$$\frac{v_正}{v_逆} = \frac{k_正}{k_逆}\times\frac{p(CH_4)\cdot p(CO)}{p(CH_3OCH_3)} = 4.5\times10^{-5}(kPa)^{-1}\times\frac{\frac{4}{9}\times10^4kpa\times\frac{4}{9}\times10^4kpa}{\frac{1}{9}\times10^4\ kpa} = \frac{4}{5}$$

4．对于反应 $2SiHCl_3(g) \rightleftharpoons SiH_2Cl_2(g)+SiCl_4(g)$，在 323 K 和 343 K 时 $SiHCl_3$ 的转化率随时间变化的结果如图所示。



已知：$v=v_正-v_逆=k_正x^2(SiHCl_3)-k_逆x(SiH_2Cl_2)x(SiCl_4)$，

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

【解析】本题没有直接给出平衡常数，利用平衡点的转化率→K。

第一步：从题图上可知 a 点所在曲线平衡时 $SiHCl_3$ 的转化率为 22%，

设投入 $SiHCl_3$ 1mol，则根据三段式得：

	$2SiHCl_3(g)$ =	$SiH_2Cl_2(g)$ +	$SiCl_4(g)$
开始/mol	1	0	0
转化/mol	0.22	0.11	0.11
平衡/mol	0.78	0.11	0.11

求平衡时物质的量分数平衡常数（K_χ）：$K_\chi=\frac{\chi(SiH_2Cl_2)\cdot\chi(SiCl_4)}{\chi^2(SiHCl_3)}=\frac{0.11^2}{0.78^2}$

第二步：列 a 点处的$\frac{v_正}{v_逆}$表达式。

在 a 处 $SiHCl_3$ 的转化率为 20%，根据三段式得：

$$2SiHCl_3(g) = SiH_2Cl_2(g) + SiCl_4(g)$$

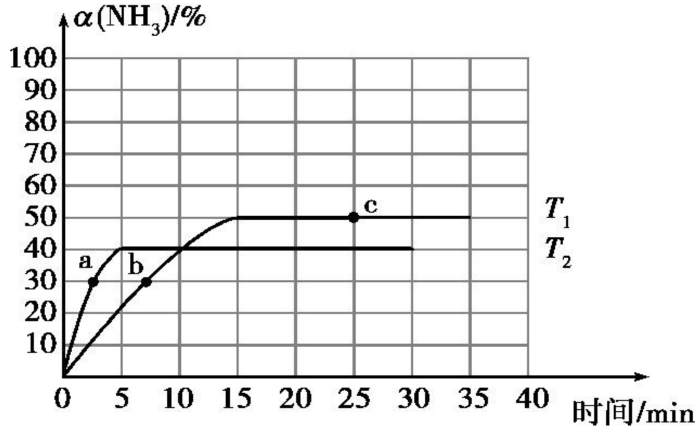
开始/mol	1	0	0
转化/mol	0.2	0.1	0.1
a 处/mol	0.8	0.1	0.1

则$\frac{v_{正}}{v_{逆}} = \frac{k_{正}\chi^2(SiHCl_3)}{k_{逆}\chi(SiH_2Cl_2)\cdot\chi(SiCl_4)} = \frac{k_{正}}{k_{逆}}\times\frac{0.8^2}{0.1^2}$

第三步：$\because \frac{k_{正}}{k_{逆}} = K_{\chi}$

$\therefore \frac{k_{正}}{k_{逆}}\times\frac{0.8^2}{0.1^2} = \mathbf{K}_{\chi}\times\frac{0.8^2}{0.1^2} = \frac{0.11^2}{0.78^2}\times\frac{0.8^2}{0.1^2} = 1.3$

4．在 2 L 密闭容器中通入 3 mol H_2 和 1 mol N_2，不同温度下，NH_3 的产率随时间变化如图所示。



已知:瞬时速率表达式 $v_{正}=k_{正}c^3(H_2)c(N_2)$，$v_{逆}=k_{逆}c^2(NH_3)$， b 处$\frac{v_{正}}{v_{逆}}$=______（保留 1 位小数）

【解析】本题给出的条件是氨气的产率，利用平衡点的产率→平衡常数。

第一步：利用平衡时的氨气的产率求平衡常数。

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

	1	3	2
开始/mol	1	3	0
转化/mol	0.5	1.5	1
最终/mol	0.5	1.5	1

则平衡时 N_2、H_2、NH_3 浓度分别为 0.25 $mol\cdot L^{-1}$、0.75 $mol\cdot L^{-1}$、0.5 $mol\cdot L^{-1}$,

则 $K=\frac{c^2(NH_3)}{c^3(H_2)c(N_2)} = \frac{(0.5\ mol\cdot L^{-1})^2}{(0.75\ mol\cdot L^{-1})^3\times 0.25\ mol\cdot L^{-1}} = \frac{64}{27}$

第二步：……

第三步：……

思考：若纵坐标换成氨气的百分含量，应该如何计算？