

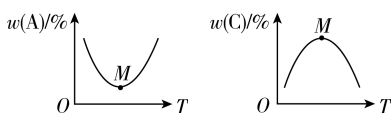
## 专题 6 化学反应速率与化学平衡

### 考点 19 化学反应速率

- 1. B** 【解析】图甲中开始时反应放热, 化学反应速率加快, 但随着盐酸浓度减小, 化学反应速率减小,  $t_1$  s 时化学反应速率最大, 但温度不是最高, A 错误; 图乙中  $M$  点是平衡点, 达到平衡后, 升高温度, A 的百分含量增大, 平衡逆向移动, 逆反应吸热, 则正反应为放热反应, B 正确; 图丙中曲线上的点为不同压强下的平衡点,  $E$  点、 $F$  点都不是平衡点,  $E$  点 A 的百分含量高于平衡时 A 的百分含量, 则  $E$  点:  $v_{\text{正}} > v_{\text{逆}}$ , C 错误; 由反应  $A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2C(g)$  可知, 该反应前后气体体积不变, 加入 B, 可提高 A 的转化率, 但压强对该反应的平衡无影响, 所以压强与 A 的转化率的关系与图像不符, D 错误。

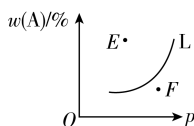
#### 刷有所得

(1) 对于化学反应  $mA(g) + nB(g) \rightleftharpoons pC(g) + qD(g)$ ,  $M$  点前,  $v_{\text{正}} > v_{\text{逆}}$ ;  $M$  点为刚达到平衡的点(如图);  $M$  点后为平衡受温度的影响情况, 即升温, A 的百分含量增加或 C 的百分含量减少, 平衡逆移, 故  $\Delta H < 0$ 。



(2) 对于化学反应  $mA(g) + nB(g) \rightleftharpoons pC(g) + qD(g)$ , L 线上所有的点都是平衡点(如图)。L 线的上方(如  $E$  点), A 的百分含量大于此压强时平衡体系中的 A 的百分含量, 所以,  $E$  点:

$v_{\text{正}} > v_{\text{逆}}$ ; L 线的下方(如  $F$  点):  $v_{\text{正}} < v_{\text{逆}}$ 。



- 2. B** 【解析】由表格中数据可知, 0~3 min 内, M 的物质的量变化量为 0.60 mol、P 的物质的量变化量为 0.15 mol, 则反应生成的 Q 的物质的量为 0.60 mol - 0.15 mol = 0.45 mol, Q 的平均反应速率为  $\frac{0.45 \text{ mol}}{10 \text{ L} \times 3 \text{ min}} = 0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , A 错误; 由化学反应速率的表达式可知, 反应①和反应②的反应速率之比  $v_1 : v_2 = k_1 c(M) : k_2 c(M) = k_1 : k_2$ ,  $k_1$ 、 $k_2$  为定值, 所以体系中 P 和 Q 的生成速率之比为定值, 浓度之比保持不变, B 正确; 由表格中数据可知, 反应达到平衡时, M 的物质的量变化量为 0.64 mol、P 的物质的量变化量为 0.16 mol, 则反应生成的 Q 的物质的量为

$0.64 \text{ mol} - 0.16 \text{ mol} = 0.48 \text{ mol}$ , M 生成 Q 的转化率为  $\frac{0.48 \text{ mol}}{1.00 \text{ mol}} \times$

$100\% = 48\%$ , C 错误; 4 min 时反应已达到平衡状态, 反应生成的 P 的物质的量为 0.16 mol, Q 的物质的量为 0.48 mol, 则反应①的化学反应速率小于反应②, 活化能越小, 化学反应速率越大, 则反应①的活化能比反应②的活化能高, D 错误。

**3. C** 【解析】由题图可知, a 点 X 的转化率为 30%, 故 a 点 X 的反

应速率  $v(\text{X}) = \frac{1 \text{ mol} \times 30\%}{1 \text{ L} \times 10 \text{ min}} = 0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , 反应速率之

比等于化学计量数之比, 故 a 点的反应速率  $v(\text{Z}) = 2v(\text{X}) = 2 \times 0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} = 0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , A 错误; 温度越

高, 正、逆反应速率越快, 故 a、b、c 点对应的  $v_{\text{逆}}(\text{Y})$  大小关系为  $c > b > a$ , B 错误; 由题图可知, c 点时反应达到平衡, 故每消耗 3 mol

Y 的同时消耗 2 mol Z, 即正、逆反应速率相等, C 正确;  $\text{X}(\text{g}) +$

$3\text{Y}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Z}(\text{g})$  是正反应气体体积减小的反应, 若将容器容积扩大为原来的 2 倍, 即减小反应体系压强, 平衡逆向移动, 则 c 点对应温度下的  $\alpha(\text{X})$  减小, D 错误。

**4. D** 【解析】根据题中图示可知, 过程 I 的活化能大于过程 II 的

活化能, 所以过程 I 的化学反应速率小于过程 II 的化学反应速率, A 错误; 由题图可知, 原料用乙炔时, 生成的有机物为

$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ , 若原料用丙炔 ( $\text{HC}\equiv\text{CCH}_3$ ), 则会有

$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、

$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  共 3 种分子式为  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  的有机

物生成, B 错误; 增大 Cu 的表面积, 可加快反应速率, 但催化剂不能使平衡发生移动, 不能提高  $\text{C}_2\text{H}_2$  的平衡转化率, C 错

误; 根据题中图示,  $\text{C}_2\text{H}_3^*$  转化成  $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2^*(\text{g})$  的过程中, 碳碳双键中有 1 条键断裂, 后又有碳碳双键和碳碳单键的形成, 所以有非极性键的断裂和形成, D 正确。

**5. D** 【解析】由题图可知, 最后一步的活化能最高, 其能垒为

$-1.02 + 2.21 \text{ eV} = 1.19 \text{ eV}$ , 即  $\text{N}(\text{CH}_3)_3 + \text{OH}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{g}) +$

$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  是决定反应速率的步骤, A 错误, B 错误; 升高温度可以

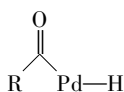
加快反应速率, 由题图可知, 反应物总能量大于生成物总能量, 则正反应为放热反应, 升高温度, 平衡逆向移动, DMF 的平衡转

化率降低, C 错误; 由反应物和生成物的相对能量可知, 若 1 mol DMF 完全转化为三甲胺, 则会释放出  $1.02 \text{ eV} \cdot N_A$  的能量, D 正确。

**6. A** 【解析】Pd 为催化剂, 可降低反应的活化能, 提高活化分子百分数, 加快化学反应速率, A 正确; 催化剂不能使化学平衡发生

移动, 不能提高平衡转化率, B 错误;

$$\text{R} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Pd}-\text{SEt} \end{array} + \text{Et}_3\text{Si}-\text{H} \longrightarrow$$



+Et<sub>3</sub>Si—SEt 的步骤中 Pd 元素的化合价没有发生

变化, C 错误; 该反应机理中涉及极性共价键的断裂与形成, 没有涉及非极性共价键的断裂与形成, D 错误。

### 关键点拨

在机理图中, 各种物质的找法: 反应物(通过一个箭头进入整个历程的物质), 与之发生反应的就是催化剂, 并且经过一个完整循环之后催化剂又会重新生成; 产物一般多是通过一个箭头最终脱离这个历程的物质; 中间产物则是这个循环中的任何一个环节产生又消耗的物质。

**7. AC** 【解析】该反应历程中包含 3 个过渡态, 即有 3 个基元反应, A 错误; 反应前后碳元素、氮元素化合价不变, 碳元素一直是 +4 价, 氮元素一直是 -3 价, B 正确; 由题图可知, CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 和 3H<sub>2</sub>O 的总能量无法确定, 无法计算该反应的焓变, C 错误; 决速步反应是活化能最大的反应, 即基元反应 2, 化学方程式为 H<sub>2</sub>NCOOH = HCNO + H<sub>2</sub>O, D 正确。

**8. C** 【解析】根据题图中信息, Z 的能量比 Y 的能量低, 能量越低越稳定, 则 Z 比 Y 稳定, A 正确; 反应①的活化能小于反应②的活化能, 反应①速率快, 则  $k_1$  大于  $k_2$ , B 正确; 达到平衡后, 延长反应时间, 生成 Z 的量不会改变, 不会提高产物 Z 的选择性, C 错误; 适当升高温度, 分子吸收热量, 活化分子数增多, 活化分子百分数增多, 则 Z 的生成量会增大, 可以使  $\frac{n(Z)}{n(Y)}$  增大, D 正确。

### 关键点拨

速率常数( $k$ )是指在给定温度下, 反应物浓度皆为 1 mol · L<sup>-1</sup> 时的反应速率, 不同反应有不同的速率常数, 与浓度无关, 受温度、催化剂、固体表面性质等因素的影响。

**9. D** 【解析】对于给定的反应, 平衡常数是温度的函数, 温度不变, 平衡常数不变, 实验 I 和 II 的温度相同, 则平衡常数相等, 故 A 错误; 由实验 I 和 II 可得:  $\left(\frac{6.00 \times 10^{-3}}{1.20 \times 10^{-2}}\right)^a = \frac{2.16 \times 10^{-3}}{8.64 \times 10^{-3}}$ , 由实验 I 和 III 可得:  $\left(\frac{2.00 \times 10^{-3}}{4.00 \times 10^{-3}}\right)^b = \frac{2.16 \times 10^{-3}}{4.32 \times 10^{-3}}$ , 解得  $a = 2, b = 1$ , 故 B 错误; 升高温度, 化学反应速率加快, 速率常数  $k$  的值增大, 故 C 错误; 由 B 项分析可知,  $a > b$ , 则由速率方程可知, 增大一氧化氮浓度比增大氢气浓度对正反应速率影响程度大, 故 D 正确。

**10. D** 【解析】由题给反应可知, M 的浓度变化量等于 Y 和 Z 的浓度变化量之和, 0 ~ 10 s 内, M 的平均反应速率  $v(M) =$

$$\frac{\Delta c(Y) + \Delta c(Z)}{\Delta t} = \frac{2+5}{10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 0.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}, \text{A 正}$$

$$\text{确}; \frac{v(Y)}{v(Z)} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{k_1 c(M)}{k_2 c(M)} = \frac{k_1}{k_2}, \text{温度不变时}, \frac{k_1}{k_2} \text{不变, 则} \frac{v(Y)}{v(Z)} \text{不}$$

变, B 正确; 由题图可知, 相同条件下, Z 的生成速率大于 Y, 因此反应②的速率大于反应①, 反应活化能越大反应速率越小, 可知反应①的活化能比反应②的活化能大, C 正确; 反应①、②的吸、放热情况不确定, 温度升高平衡的移动方向不确定, 因此体系中  $\frac{c(Y)}{c(Z)}$  的变化情况无法确定, D 错误。

**11. D 【解析】** 由题图可知, 直线的斜率为  $-\frac{E_a}{2.303R} =$

$$\frac{-0.78}{0.28 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}}, \text{故 } E_a = \frac{2.303 \times 8.31 \times 10^{-3} \times 0.78}{0.28 \times 10^{-3}} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \approx$$

53.3 kJ · mol<sup>-1</sup>, A 正确; 当使用催化剂时, 同温下反应的活化能  $E_a$  减小, 则  $\lg k$  增大, 故  $a$  点上移, B 正确; 由总反应结合反应步骤①、③可知, 步骤②为  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{I}^- \longrightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$ , C 正确; 由题干可知, 步骤①为慢反应, 而②、③均为快反应, 故①为决速步, 但  $k$  与物质浓度无关, 增大  $c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ ,  $k$  不变,  $v$  加快, D 错误。

## 考点 20 化学平衡状态与化学平衡常数

**1. D 【解析】** 若要用  $\text{CH}_4$  与  $\text{NH}_3$  的反应速率表示反应达到平衡, 应该是  $4v_{\text{正}}(\text{CH}_4) = 3v_{\text{逆}}(\text{NH}_3)$ , A 错误; 由于  $A$  点到  $C$  点是加压,  $\text{NO}_2$  与  $\text{N}_2\text{O}_4$  的浓度均变大, 平衡右移, 达到新平衡时  $\text{NO}_2$  的浓度大于原平衡时浓度, 因此颜色深度:  $C$  点  $>$   $A$  点,  $A$  点到  $B$  点体系温度降低, 平衡右移,  $\text{NO}_2$  浓度下降, 颜色深度:  $A$  点  $>$   $B$  点, B 错误; 因为反应条件为恒压, 假设总压为  $p_{\text{总}}$ , 由于温度不变,  $K_p$

$$\text{不变, 原本的 } K_p = \frac{p^2(\text{NH}_3)}{p(\text{N}_2) \cdot p^3(\text{H}_2)}, \text{由题给信息可知, 平衡时, 各}$$

$$\text{物质的物质的量均为 } 1 \text{ mol, 则有 } p(\text{NH}_3) = p(\text{N}_2) = p(\text{H}_2) =$$

$$\frac{1}{3}p_{\text{总}}, \text{则 } K_p = \frac{9}{p_{\text{总}}^2}, \text{充入 } 3 \text{ mol } \text{N}_2 \text{ 后, 此时的 } Q =$$

$$\frac{p'^2(\text{NH}_3)}{p'(\text{N}_2) \cdot p'^3(\text{H}_2)}, p'(\text{NH}_3) = \frac{1}{6}p_{\text{总}} = p'(\text{H}_2), p'(\text{N}_2) = \frac{4}{6}p_{\text{总}} =$$

$$\frac{2}{3}p_{\text{总}}, \text{代入可得 } Q = \frac{9}{p_{\text{总}}^2}, Q = K_p, \text{平衡不移动, C 错误; 由于温度不}$$

$$\text{变, 压强平衡常数 } K_p \text{ 不变, 而 } K_p = \frac{1}{p(\text{CO}_2)}, \text{因此平衡时 } \text{CO}_2 \text{ 的}$$

压强不变, D 正确。

**2. B 【解析】** 对于给定的反应, 温度不变, 平衡常数不变, A 错误; 达到平衡时正、逆反应速率相等, 则根据化学方程式可判断单位时间内消耗  $n \text{ mol } \text{S}_2\text{Cl}_2$  的同时也生成  $n \text{ mol } \text{Cl}_2$ , B 正确; 该反应的正反应是放热反应, 升高温度平衡向逆反应方向移动, 氯

气的浓度增大, C 错误; 温度不变, 平衡常数不变, 由于  $K = \frac{1}{c(\text{Cl}_2)}$ , 故加入  $\text{Cl}_2$  重新达到平衡后,  $c(\text{Cl}_2)$  不变, D 错误。

**3. C** 【解析】由题图可知, 升高温度, 混合气体的平均相对分子质量减小, 即升高温度平衡逆向移动, 则正反应为放热反应, 即正反应的活化能小于逆反应的活化能, A 错误; 化学平衡常数是温度的函数, 故增大压强平衡常数不变, B 错误;  $a$  点对应的平均相对分子质量为 20.0, 设起始时充入  $\text{NO}$  和  $\text{H}_2$  的物质的量为  $a \text{ mol}$ , 转化的  $\text{H}_2$  的物质的量为  $2x \text{ mol}$ , 根据题意列三段式分析可知:

	$2\text{H}_2(\text{g})$	$+ 2\text{NO}(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{N}_2(\text{g})$	$+ 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
起始量/mol	$a$	$a$		0	0
转化量/mol	$2x$	$2x$		$x$	$2x$
平衡量/mol	$a-2x$	$a-2x$		$x$	$2x$

则  $\frac{2(a-2x) + 30(a-2x) + 28x + 36x}{2a-x} = 20.0$ , 解得  $x = 0.4a$ , 则  $a$  点平

衡体系中氮气的体积分数为  $\frac{x}{2a-x} \times 100\% = \frac{0.4a}{2a-0.4a} \times 100\% = 25\%$ , C 正确; 温度越高反应速率越快,  $b$  点温度低于  $c$  点温度, 故逆反应速率:  $b < c$ , D 错误。

#### 4. C

##### 思路分析

图甲中  $a$ 、 $b$  曲线的反应速率不同,  $a$  的速率较快, 但平衡状态相同, 即改变条件, 速率改变, 但平衡不移动。图乙表示该反应为放热反应。

【解析】加入催化剂, 降低反应的活化能, 则  $E_1$ 、 $E_2$  均减小, 化学反应速率增大,  $a$  错误; 反应为放热反应, 升高温度, 平衡逆向移动, 平衡常数减小,  $b$  错误; 恒温条件下, 缩小反应容器容积, 反应物浓度增大, 反应速率加快, 达到平衡的时间缩短, 反应的过程可以按图甲中  $a$  曲线进行,  $c$  正确; 化学反应速率之比等于化学计量数之比,  $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $D$  的化学计量数相同, 反应过程中始终保持化学反应速率相等,  $d$  错误。

#### 5. D

##### 思路分析

根据盖斯定律, 反应 I + 反应 II = 反应 III, 则  $K_3 = K_1 \times K_2$ , 代入数据解得  $a = 1.47 \times 1.62 \approx 2.38$ ,  $b = 1.68 \div 2.15 \approx 0.78$ 。

【解析】由分析可知,  $a \approx 2.38$ ,  $b \approx 0.78$ ,  $a > b$ , A 正确; 反应 II:  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$  是反应前后气体体积不变的反应, 增大压强, 平衡不移动, B 正确; 结合分析可知, 反应 III 的平衡常数随温度升高而减小, 则升高温度, 平衡逆向移动, C 正确; 反应 II、III 的平衡常数均随温度升高而减小, 说明两个反

应均为放热反应, D 错误。

### 关键点拨 平衡常数与方程式的关系

①正、逆反应的化学平衡常数互为倒数。②若化学方程式中各物质的化学计量数都变成原来的  $n$  倍或  $\frac{1}{n}$ , 则化学平衡常数变为原来的  $n$  次幂或  $\frac{1}{n}$  次幂。③两化学方程式相加得到新的化学方程式, 其化学平衡常数是两反应平衡常数的乘积。

**6. C** 【解析】根据表中数据可知, 随着温度的升高, 平衡常数  $K$  增大, 说明题述反应为吸热反应, A 错误; 根据平衡常数的含义和表达式可知, 题述反应为  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , B 错误; 温度不变, 化学反应平衡常数不变, 所以  $800^\circ\text{C}$  时向容器中充入  $1\text{ mol CO}$  和  $1\text{ mol H}_2\text{O}$ , 保持温度不变, 达到平衡后其  $K$  值与表格中数据一致, 为  $0.9$ , C 正确;  $1200^\circ\text{C}$  时,  $K = 2.6$ , 当  $4c(\text{CO}_2) \cdot c(\text{H}_2) = c(\text{CO}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})$  时, 即  $Q = 4 > K$ , 反应向逆反应方向进行, D 错误。

**7. B** 【解析】升高温度, 化学反应速率会增大, 反应先达到平衡, 故  $T_1 > T_2$ , A 正确; 维持温度不变, 向平衡后的甲容器中充入一定量的 M, M 浓度增大, 平衡正向移动, 但该反应的气体体积不变的反应, 再次平衡后, M 的转化率不变, B 错误; 从题图中信息可以看出,  $T_2^\circ\text{C}$  时达到平衡状态, M 的转化率为  $20\%$ , 可列三段式:

	$2\text{M}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}(\text{g}) + \text{R}(\text{g})$		
起始浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	10	0	0
转化浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	2	1	1
平衡浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	8	1	1

则平衡常数  $K = \frac{1 \times 1}{8^2} = \frac{1}{64}$ , C 正确;  $T_2^\circ\text{C}$  时, 向平衡后的乙容器再充

入  $16\text{ mol M}$  和  $2\text{ mol N}$ ,  $Q = \frac{2 \times 1}{16^2} = \frac{1}{128} < K$ , 反应正向进行, D 正确。

**8.**  $\frac{b^2}{27a^2(1-b)^4}$

【解析】 $a\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CO}_2$  和  $3a\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2$  恰好完全反应生成  $a\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ , 反应达到平衡时,  $\text{CH}_3\text{OH}$  的产率为  $b$ , 则反应的  $\text{CH}_3\text{OH}$  的浓度为  $ab\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 列三段式:

	$\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$			
起始浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$a$	$3a$	0	0
变化浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$ab$	$3ab$	$ab$	$ab$
平衡浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$a(1-b)$	$3a(1-b)$	$ab$	$ab$

该温度下反应的平衡常数  $K = \frac{c(\text{CH}_3\text{OH}) \times c(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{CO}_2) \times c^3(\text{H}_2)} =$

$$\frac{ab \times ab}{a(1-b) \times [3a(1-b)]^3} = \frac{b^2}{27a^2(1-b)^4}^\circ$$

【解析】同温同压下，气体体积之比等于物质的量之比，因此  $\frac{n_1}{n_2} =$

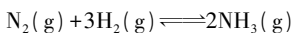
$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{10 \text{ L}}{8 \text{ L}} = \frac{5}{4}, \text{ 故平衡后混合气体的总的物质的量为 } (6 \text{ mol} +$$

$$14 \text{ mol}) \times \frac{4}{5} = 16 \text{ mol}, \text{ 混合气体的物质的量减少量 } \Delta n = (6 \text{ mol} +$$

$$14 \text{ mol}) - 16 \text{ mol} = 4 \text{ mol}, \text{ 根据: } \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}), \text{ 则}$$

$$\Delta n(\text{N}_2) = \frac{1}{2} \Delta n = \frac{1}{2} \times 4 \text{ mol} = 2 \text{ mol}, \text{ 所以氮气的转化率为 } \frac{2 \text{ mol}}{6 \text{ mol}} \times$$

100%  $\approx 33.3\%$ 。列三段式：



起始量/mol	6	14	0
---------	---	----	---

变化量/mol	2	6	4
---------	---	---	---

平衡量/mol	4	8	4
---------	---	---	---

达到平衡时,  $c(\text{N}_2) = \frac{4 \text{ mol}}{8 \text{ L}} = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $c(\text{H}_2) = \frac{8 \text{ mol}}{8 \text{ L}} =$

$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $c(\text{NH}_3) = \frac{4 \text{ mol}}{8 \text{ L}} = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 故平衡常数  $K =$

$$\frac{c^2(\text{NH}_3)}{c^3(\text{H}_2) \times c(\text{N}_2)} = \frac{0.5^2}{1^3 \times 0.5} = 0.5。$$

10. (1)  $K = \frac{1}{c(\text{CO}_2)}$

(2) = 平衡常数  $K = \frac{1}{c(\text{CO}_2)}$ , 只与温度有关, 温度不变,  $K$  值不

变, 则  $c(\text{CO}_2)$  不变

【解析】(1) 由反应方程式  $6\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) +$

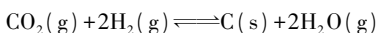
$\text{C}(\text{s})$  得, 该反应的化学平衡常数表达式为  $K = \frac{1}{c(\text{CO}_2)}$ 。

(2) 平衡常数  $K = \frac{1}{c(\text{CO}_2)}$ , 只与温度有关, 温度不变,  $K$  值不变,

则  $c(\text{CO}_2)$  不变, 故  $a = b$ 。

11.  $\frac{1}{p}$

【解析】设参加反应的  $\text{CO}_2$  的物质的量为  $x \text{ mol}$ , 利用已知数据可列三段式：



起始量/mol	4	8	0
---------	---	---	---

变化量/mol	$x$	$2x$	$2x$
---------	-----	------	------

平衡量/mol	$4-x$	$8-2x$	$2x$
---------	-------	--------	------

在恒温恒容条件下, 反应前后物质的量之比等于压强之比, 则

$$\frac{4 \text{ mol} + 8 \text{ mol}}{(4-x) \text{ mol} + (8-2x) \text{ mol} + 2x \text{ mol}} = \frac{6.00p}{5.00p}, x = 2, \text{ 所以平衡时}$$

$$n(\text{CO}_2) = 4 \text{ mol} - x \text{ mol} = 2 \text{ mol}, n(\text{H}_2) = 8 \text{ mol} - 2x \text{ mol} = 4 \text{ mol},$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 2x \text{ mol} = 4 \text{ mol}, \text{ 混合气体的总物质的量为 } n(\text{总}) =$$

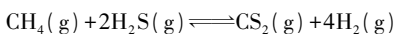
$$2 \text{ mol} + 4 \text{ mol} + 4 \text{ mol} = 10 \text{ mol}, p(\text{CO}_2) = \frac{2 \text{ mol}}{10 \text{ mol}} \times 5.00p = p,$$

$$p(\text{H}_2) = \frac{4 \text{ mol}}{10 \text{ mol}} \times 5.00p = 2p, p(\text{H}_2\text{O}) = \frac{4 \text{ mol}}{10 \text{ mol}} \times 5.00p = 2p,$$

$$350^\circ\text{C} \text{ 时该反应的 } K_p = \frac{p^2(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{CO}_2) \times p^2(\text{H}_2)} = \frac{(2p)^2}{p \times (2p)^2} = \frac{1}{p}.$$

12.  $8 \times 10^{-4}$

【解析】设起始加入甲烷的物质的量为 3 mol, 甲烷转化的物质的量为  $x$  mol, 列“三段式”:



起始量/mol	3	6	0	0
---------	---	---	---	---

变化量/mol	$x$	$2x$	$x$	$4x$
---------	-----	------	-----	------

平衡量/mol	$3-x$	$6-2x$	$x$	$4x$
---------	-------	--------	-----	------

$N$  点时,  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{H}_2$  的物质的量分数相等, 则  $(6-2x) \text{ mol} = 4x \text{ mol}$ , 解出  $x = 1$ , 平衡时体系的总物质的量为  $n_{\text{平}} = (3-x) \text{ mol} + (6-2x) \text{ mol} + x \text{ mol} + 4x \text{ mol} = (9+2x) \text{ mol} = (9+2 \times 1) \text{ mol} = 11 \text{ mol}$ ,  $n(\text{CH}_4) = (3-x) \text{ mol} = 2 \text{ mol}$ ,  $n(\text{H}_2\text{S}) = (6-2x) \text{ mol} = 4 \text{ mol}$ ,  $n(\text{CS}_2) = x \text{ mol} = 1 \text{ mol}$ ,  $n(\text{H}_2) = 4x \text{ mol} = 4 \text{ mol}$ ,

$$p(\text{CH}_4) = 0.11 \text{ MPa} \times \frac{2 \text{ mol}}{11 \text{ mol}} = 0.02 \text{ MPa}, p(\text{H}_2\text{S}) = 0.11 \text{ MPa} \times$$

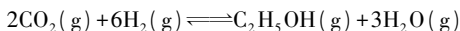
$$\frac{4 \text{ mol}}{11 \text{ mol}} = 0.04 \text{ MPa}, p(\text{CS}_2) = 0.11 \text{ MPa} \times \frac{1 \text{ mol}}{11 \text{ mol}} = 0.01 \text{ MPa},$$

$$p(\text{H}_2) = 0.11 \text{ MPa} \times \frac{4 \text{ mol}}{11 \text{ mol}} = 0.04 \text{ MPa}, \text{平衡常数 } K_p =$$

$$\frac{p(\text{CS}_2) \times p^4(\text{H}_2)}{p(\text{CH}_4) \times p^2(\text{H}_2\text{S})} = \frac{0.01 \text{ MPa} \times (0.04 \text{ MPa})^4}{0.02 \text{ MPa} \times (0.04 \text{ MPa})^2} = 8 \times 10^{-4} \text{ MPa}^2.$$

13. 2.5a MPa

【解析】温度升高, 反应逆向进行, 所以产物的物质的量是逐渐减少的, 反应物的物质的量逐渐增大, 由题图可知, 曲线 a 代表的物质为  $\text{H}_2$ , b 代表  $\text{CO}_2$ , c 代表  $\text{H}_2\text{O}$ , d 代表  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 。  $m = 3$  时, 设  $n(\text{CO}_2) = 3 \text{ mol}$ ,  $n(\text{H}_2) = 9 \text{ mol}$ , 生成的  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  的物质的量为  $x \text{ mol}$ , 列三段式如下:



起始量/mol	3	9	0	0
---------	---	---	---	---

变化量/mol	$2x$	$6x$	$x$	$3x$
---------	------	------	-----	------

平衡量/mol	$3-2x$	$9-6x$	$x$	$3x$
---------	--------	--------	-----	------

$T_4 \text{ K}$  时,  $n(\text{CO}_2) = n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ , 即  $(3-2x) \text{ mol} = x \text{ mol}$ , 解得  $x = 1$ , 则混合气体的总物质的量为  $n(\text{总}) = (3-2x) \text{ mol} + (9-6x) \text{ mol} + x \text{ mol} + 3x \text{ mol} = (12-4x) \text{ mol} = 12-4 \times 1 = 8 \text{ mol}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

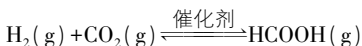
$$\text{的体积分数 } \varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{1 \text{ mol}}{8 \text{ mol}} \times 100\% = 12.5\%, p(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) =$$

$$20a \text{ MPa} \times 12.5\% = 2.5a \text{ MPa}.$$

14.  $\frac{2w}{(1-w)^2}$



【解析】向题述容器充入等物质的量的  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}_2$  进行反应, 起始压强为  $p^\ominus$ , 设充入  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}_2$  的物质的量为  $1 \text{ mol}$ , 则:



起始量/mol	1	1	0
变化量/mol	$w$	$w$	$w$
平衡量/mol	$1-w$	$1-w$	$w$

在相同温度和体积下, 气体的压强比等于物质的量之比, 则

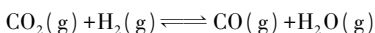
$$\begin{aligned} \frac{p}{p^\ominus} &= \frac{(1-w+1-w+w) \text{ mol}}{2 \text{ mol}} = \frac{2-w}{2}, \text{ 所以 } p = \frac{(2-w)p^\ominus}{2}, x(\text{H}_2) = \\ x(\text{CO}_2) &= \frac{(1-w) \text{ mol}}{(2-w) \text{ mol}} = \frac{1-w}{2-w}, x(\text{HCOOH}) = \frac{w \text{ mol}}{(2-w) \text{ mol}} = \frac{w}{2-w}, \\ p(\text{H}_2) &= p(\text{CO}_2) = p \times \frac{1-w}{2-w} = \frac{(2-w)p^\ominus}{2} \times \frac{1-w}{2-w} = \frac{(1-w)p^\ominus}{2}, \\ p(\text{HCOOH}) &= p \times \frac{w}{2-w} = \frac{(2-w)p^\ominus}{2} \times \frac{w}{2-w} = \frac{wp^\ominus}{2}, \text{ 所以 } K^\ominus = \\ \frac{\frac{p(\text{HCOOH})}{p^\ominus}}{\frac{p(\text{H}_2)}{p^\ominus} \times \frac{p(\text{CO}_2)}{p^\ominus}} &= \frac{\frac{p^\ominus \times p(\text{HCOOH})}{p(\text{H}_2) \times p(\text{CO}_2)}}{\frac{p^\ominus \times \frac{wp^\ominus}{2}}{\frac{(1-w)p^\ominus}{2} \times \frac{(1-w)p^\ominus}{2}}} = \\ \frac{2w}{(1-w)^2} &^\ominus \end{aligned}$$

15. (1) B (2) ① F 16 ② 乙 <

(3) ① II ②  $\text{CO}_2$  作为稀释气降低 EB 分压并消耗氢气, 促进 EB 脱氢反应平衡正向移动, 进而提高 EB 平衡转化率 ③ 0.04

【解析】(1) 由盖斯定律可计算出  $\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2 = +117.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 反应 I 和反应 III 的正反应均为气体总体积增大的吸热反应, 要提高 EB 的平衡转化率, 使平衡正向移动, 应减小压强、升高温度, 则应选择的条件为高温、低压。

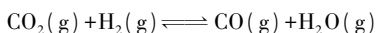
(2) ① 对于可逆反应  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , 正反应为吸热反应, B 点  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  的初始投料比为 0.5,  $\text{CO}_2$  的平衡转化率为 50%, E 点  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  的初始投料比为 1,  $\text{CO}_2$  的平衡转化率为 50%, F 点  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  的初始投料比为 1.5,  $\text{CO}_2$  的平衡转化率为 50%, 投料比越大, 相同条件下,  $\text{CO}_2$  的平衡转化率越小, 温度升高, 平衡正向移动,  $\text{CO}_2$  的平衡转化率会增大, 此时三点  $\text{CO}_2$  的平衡转化率均为 50%, 可知投料比越大的点对应的反应温度越高, B、E、F 三点反应温度最高的是 F 点; E 点所示的投料比为 1,  $\text{CO}_2$  的平衡转化率为 50%, 设起始投料  $n(\text{CO}_2) = n(\text{H}_2) = 1 \text{ mol}$ , 反应达到平衡时列出三段式为



起始量/mol	1	1	0	0
转化量/mol	0.5	0.5	0.5	0.5
平衡量/mol	0.5	0.5	0.5	0.5

此时  $\frac{v_{\text{正}}}{v_{\text{逆}}} = \frac{k_{\text{正}} \cdot x(\text{CO}_2) \cdot x(\text{H}_2)}{k_{\text{逆}} \cdot x(\text{CO}) \cdot x(\text{H}_2\text{O})} = 1$ , 则  $\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = 1$ , 当  $\text{CO}_2$  的平衡转

化率为 20% 时, 列出三段式为



起始量/mol	1	1	0	0
---------	---	---	---	---

转化量/mol	0.2	0.2	0.2	0.2
---------	-----	-----	-----	-----

剩余量/mol	0.8	0.8	0.2	0.2
---------	-----	-----	-----	-----

$$x(\text{CO}_2) = \frac{0.8 \text{ mol}}{2 \text{ mol}} = 0.4, x(\text{H}_2) = \frac{0.8 \text{ mol}}{2 \text{ mol}} = 0.4, x(\text{CO}) =$$

$$\frac{0.2 \text{ mol}}{2 \text{ mol}} = 0.1, x(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0.2 \text{ mol}}{2 \text{ mol}} = 0.1, \text{此时 } \frac{v_{\text{正}}}{v_{\text{逆}}} =$$

$$\frac{k_{\text{正}} \cdot x(\text{CO}_2) \cdot x(\text{H}_2)}{k_{\text{逆}} \cdot x(\text{CO}) \cdot x(\text{H}_2\text{O})} = \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} \times \frac{0.4 \times 0.4}{0.1 \times 0.1} = 16. \text{ ②已知 } T_2 > T_1 > E \text{ 点}$$

温度, 反应 b 的正反应为吸热反应, 升高温度, 平衡正向移动, 所以平衡时  $T_1$ 、 $T_2$  下 CO 的含量应该大于 E 点时 CO 的含量。

由题意可知, E 点时, 二氧化碳的平衡转化率为 50%, 根据①中三段式可得 E 点平衡时 CO 的体积分数为 25%, 则  $T_1$ 、 $T_2$  时,

CO 的体积分数大于 25%, 且  $T_2$  时  $w[\text{CO}(\text{g})]$  更大, 则表示  $T_1$

时  $w[\text{CO}(\text{g})]$  的曲线为乙, 表示  $T_2$  时  $w[\text{CO}(\text{g})]$  的曲线为甲,

在温度  $T_2$ , 反应时间 20 min 时, CO 的体积分数在减小, 反应逆向进行, 则反应速率:  $v_{\text{正}} < v_{\text{逆}}$ 。

(3) ①恒压条件下, 原料气为  $n(\text{EB}) : n(\text{N}_2) = 1 : 10$  与仅充入 EB 相比相当于减压, 反应 a 的平衡正向移动, EB 的平衡转化率

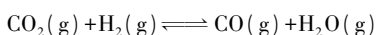
提高, 故曲线 II 是表示原料气配比  $n(\text{EB}) : n(\text{N}_2) = 1 : 10$  的曲线。

③设 EB 起始量为 1 mol,  $\text{CO}_2$  起始量为 10 mol, 平衡时反应 b 中  $\text{CO}_2$  转化量为  $y$  mol, 列出反应 a、b 的三段式为



起始量/mol	1	0	0
---------	---	---	---

转化量/mol	0.8	0.8	0.8
---------	-----	-----	-----



起始量/mol	10	0.8	0	0
---------	----	-----	---	---

转化量/mol	$y$	$y$	$y$	$y$
---------	-----	-----	-----	-----

平衡量/mol	$10-y$	$0.8-y$	$y$	$y$
---------	--------	---------	-----	-----

平衡时气体总的物质的量为  $(0.2+0.8+0.8-y+10-y+y+y) \text{ mol} =$

$11.8 \text{ mol}$ ,  $\text{H}_2$  的物质的量分数为 0.01, 则平衡时 EB、ST、 $\text{H}_2$  的物

质的量分别为 0.2 mol、0.8 mol、0.118 mol, 反应 a 的相对压力平

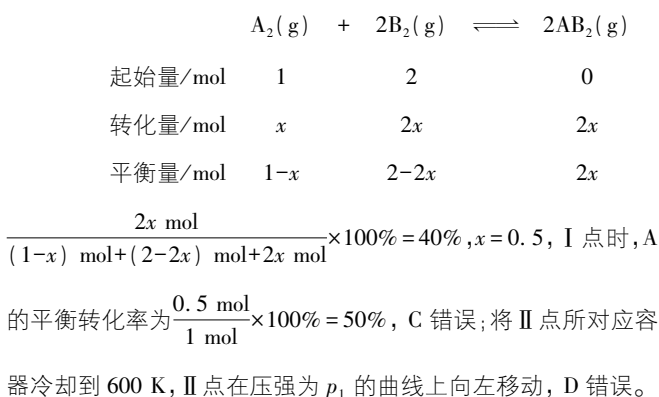
$$\text{平衡常数 } K_p = \frac{\frac{p(\text{ST})}{p_0} \times \frac{p(\text{H}_2)}{p_0}}{\frac{p(\text{EB})}{p_0}} = \frac{\frac{0.8}{11.8} p_0 \times \frac{0.01 p_0}{p_0}}{\frac{0.2}{11.8} p_0} = 0.04。$$

## 考点 21 化学平衡图像的分析

1. C 【解析】平衡体系的总质量  $m(\text{总})$  与总物质的量  $n(\text{总})$  之比

为混合气体的平均摩尔质量,压强一定时,升高温度,  $(\text{HF})_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HF}(\text{g})$  正向移动,  $n(\text{总})$  增大, 由于  $m(\text{总})$  不变, 则  $\frac{m(\text{总})}{n(\text{总})}$  减小, 由题图可知, 温度:  $T_1 > T_2$ , A 错误; 平衡常数  $K$  随温度变化而发生变化, 与压强大小无关, 升高温度, 平衡正向移动, 平衡常数  $K$  增大, 故平衡常数关系为  $K(a) = K(c) < K(b)$ , B 错误;  $T_1 > T_2$ , 温度升高, 反应速率加快, 故反应速率:  $v(b) > v(a)$ , C 正确;  $n(\text{HF}) : n[(\text{HF})_2] = 2 : 1$  时, 混合气体中  $\frac{m(\text{总})}{n(\text{总})} = \frac{20 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2 \text{ mol} + 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1 \text{ mol}}{3 \text{ mol}} \approx 26.7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , D 错误。

**2. B 【解析】**  $\text{A}_2(\text{g}) + 2\text{B}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{AB}_2(\text{g})$  的正反应反应前后气体的物质的量减小, 根据题中图示, 相同温度下, 压强为  $p_1$  时, 达到平衡时  $\text{AB}_2$  的体积分数大于压强为  $p_2$  时的体积分数, 所以  $p_1 > p_2$ , II 点比 I 点温度高、压强大, 所以反应速率 II 点大于 I 点, A 错误; IV 点对应的温度下,  $\text{AB}_2$  的体积分数大于此温度下平衡时  $\text{AB}_2$  的体积分数, 反应逆向进行, 所以 IV 点时反应未达到平衡,  $v(\text{正}) < v(\text{逆})$ , B 正确; 设 I 点平衡时  $\text{A}_2$  转化了  $x \text{ mol}$ , 列三段式:



**3. C 【解析】** 分析可知, 曲线 I 表示 X 的平衡转化率, 升高温度, X 的平衡转化率增大, 平衡正向移动, 正反应是吸热反应, 即该反应  $\Delta H > 0$ , A 正确; 200 °C 时, 前 10 min 的平均反应速率  $v(\text{X}) = \frac{1 \text{ mol} \times 20\%}{1 \text{ L} \times 10 \text{ min}} = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , B 正确; 400 °C 时, X 的平衡转化率为 60%, 平衡时  $c(\text{X}) = 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , Y、Z 为固体, 不计入平衡常数表达式中, 反应的平衡常数  $K = \frac{1}{0.4} = 2.5$ , C 错误; ab 段随着温度升高, 反应 10 min 时 X 的转化率增大, bc 段随着温度升高, 反应 10 min 时 X 的转化率减小, 该变化可能是催化剂在温度高于 400 °C 时活性降低导致, D 正确。

**4. D 【解析】** 从题中图像分析, 随着温度升高  $\text{CH}_4$  的转化率增大, 平衡正向移动, 正反应吸热,  $\Delta H > 0$ , A 正确; 根据题给反应的化学方程式, 压强增大, 平衡向逆反应方向移动, 甲烷的平衡转化率变小, 故  $p_4 > p_3 > p_2 > p_1$ , B 正确;

根据图中  $x$  点时  $\text{CH}_4$  的平衡转化率为 80.00%, 列三段式:



起始/(mol · L <sup>-1</sup> )	0.1	0.1	0	0
变化/(mol · L <sup>-1</sup> )	0.08	0.08	0.16	0.16
平衡/(mol · L <sup>-1</sup> )	0.02	0.02	0.16	0.16

$$\text{平衡常数 } K = \frac{c^2(\text{CO}) \times c^2(\text{H}_2)}{c(\text{CH}_4) \times c(\text{CO}_2)} = \frac{0.16^2 \times 0.16^2}{0.02 \times 0.02} = 1.64, \text{ C 正确; 在}$$

$y$  点, 甲烷的转化率小于平衡时的转化率, 反应正向进行,  $v(\text{正}) > v(\text{逆})$ , D 错误。

**5. D 【解析】** 依据盖斯定律, 按“反应 I - 反应 II  $\times 2$ ”, 可得所求反应, 则该反应的  $\Delta H = -122.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 41.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2 = -204.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , A 正确; 210 °C 时,  $\text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{g})$  的选择性较大, 同时  $\text{CO}_2$  的平衡转化率也较大, 以反应 I 为主, 300 °C 时,  $\text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{g})$  的选择性小, 同时  $\text{CO}_2$  的平衡转化率也小, 以反应 II 为主, B 正确; 增大压强, 反应 I 正向移动, 生成更多的  $\text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{g})$ , 同时反应 II 的平衡不移动, 即  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  的选择性增大, C 正确; 依据  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  的选择性公式:  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  的选择性 =  $\frac{2n(\text{CH}_3\text{OCH}_3)}{n(\text{反应的 CO}_2)} \times 100\%$ , A 点处,  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  的选择性和  $\text{CO}_2$

$$\text{的平衡转化率均为 } 25\%, \text{ 即 } 25\% = \frac{2n(\text{CH}_3\text{OCH}_3)}{1 \text{ mol} \times 25\%} \times 100\%, \text{ 则}$$

$$n(\text{CH}_3\text{OCH}_3) = 0.25 \times 0.25 \text{ mol} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{32} \text{ mol}, \text{ D 错误。}$$

**6. D 【解析】** 反应 I 中  $\text{H}_2\text{O}$  呈气态, 平衡常数表达式  $K = \frac{c(\text{CH}_3\text{OH}) \times c(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{CO}_2) \times c^3(\text{H}_2)}$ , A 错误; 只有反应 III 涉及  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ , 反应 III

的焓变小于 0, 升高温度平衡逆向移动, 所以  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  的体积分数会随温度升高而降低, 则曲线 b 代表的应该是  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ , 曲线 a 代表  $\text{CO}_2$ , B 错误; 曲线 b 代表  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ , X 点位于曲线 b 下方, 所以延长反应时间可以提高  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  的体积分数, C 错误; 反应 I 为反应前后气体体积减小的反应, 反应 II、III 均为反应前后气体体积不变的反应, 增大压强, 反应 I 的平衡正向移动,  $\text{CH}_3\text{OH}$  的浓度增大, 虽然  $\text{H}_2\text{O}$  的浓度也增大, 但  $\text{CH}_3\text{OH}$  的化学计量数为 2, 所以反应 III 的平衡正向移动,  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  的选择性增大, D 正确。

**7. C 【解析】** 由题图可知, 在 400 °C 以后, BaS 的含量基本不变, 并非温度越高 BaS 产量越高, A 错误; 根据盖斯定律,  $(\text{ii} - \text{iii}) \times \frac{1}{4}$

$$\text{可得 } \text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g}), \Delta H = (\Delta H_2 - \Delta H_3) \times \frac{1}{4} =$$

$+172.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$ , 温度升高, 平衡正向移动, CO 的物质的量分数增大, B 错误; 400 °C 后, BaS 的物质的量分数变化不大, 碳热还原  $\text{BaSO}_4$  的过程基本反应完全, 但 C、 $\text{CO}_2$  的量减少, CO 的量

增加,故 400 ℃ 后组分的变化是由  $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$  导致的,C 正确;由题图可知,一段时间内,体系中同时存在 C、CO 和  $\text{CO}_2$ ,故反应过程中生成的  $\text{CO}_2$  和 CO 的物质的量之和可能小于投入 C 的物质的量,D 错误。

8. D 【解析】由方程式可知,  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  的选择性 =  $\frac{2 \times n_{\text{生成}}(\text{CH}_3\text{OCH}_3)}{n_{\text{反应}}(\text{CO}_2)} \times 100\%$ , A 错误;由题图可知,升高温度,CO 的选择性一直升高,则反应 I 正向移动,该反应为吸热反应,  $\Delta H_1 > 0$ , B 错误;温度高于 300 ℃ 时,CO 的选择性更大,  $\text{CO}_2$  的平衡转化率基本不变,故主要发生反应 I, C 错误;A 点没有达到 CO 的平衡选择性,故其他条件不变,图中 A 点选择合适催化剂能促进 CO 的生成,提高 CO 的选择性,D 正确。

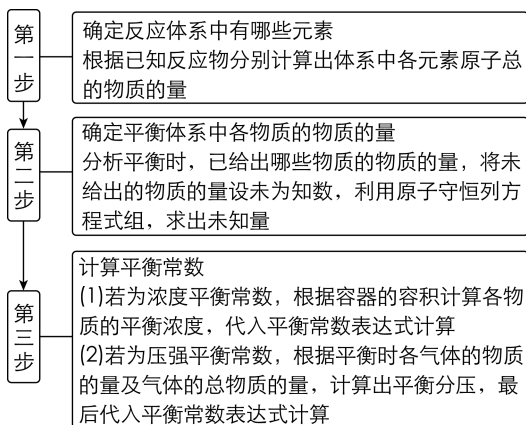
9. (1)  $-255.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   $K_2^2 \cdot K_3$  低温易自发

(2) 450 K、3 MPa 该反应正向反应前后气体体积减小,增大压强有利于平衡正向移动

$$(3) L_1 \quad L_4 < 66.7\% \quad \frac{0.125p \times (0.375p)^3}{(0.125p)^2 \times (0.375p)^6}$$



#### 思路分析



【解析】(1) 由盖斯定律可知,反应③ = 反应① - 2×反应②,则  $\Delta H_3 = \Delta H_1 - 2\Delta H_2 = -173.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 2 \times (+41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) =$

$$-255.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; K_3 = \frac{K_1}{K_2^2}, K_1 = K_2^2 \cdot K_3; \text{二氧化碳加氢制取乙醇}$$

的反应  $\Delta S < 0, \Delta H < 0$ ,反应在低温条件下可自发进行。

(2) 由题图可知,压强一定时,温度越低二氧化碳的平衡转化率越大,则温度选取 450 K,在温度一定时,压强越大,二氧化碳的平衡转化率越高,则理论上应采用高压,但由题图可知,压强为 3 MPa 时二氧化碳的转化率已经较大,再增大压强对转化率的提高不大,反而增加对设备的要求,因此选 3 MPa 即可,故合适的温度和压强为 450 K、3 MPa;该反应正向反应前后气体体积减小,增大压强平衡正向移动,从而使二氧化碳的平衡转化率增大。

(3) 反应①为放热反应, 温度升高平衡逆向移动, 则物质的量分数减小的为  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{g})$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , 增加的为  $\text{H}_2(\text{g})$  和  $\text{CO}_2(\text{g})$ , 结合图像及化学计量数可知  $L_3$  代表  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ,  $L_4$  代表  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{g})$ ,  $L_1$  代表  $\text{H}_2(\text{g})$ ,  $L_2$  代表  $\text{CO}_2(\text{g})$ ;  $B$  点温度高于  $A$  点, 温度越高反应速率越快, 则  $v_{\text{正}}(A) < v_{\text{正}}(B)$ 。由图像交点  $A$  可知, 平衡时, 氢气和水的平衡分压均为  $0.375p$  MPa, 水的起始量为 0, 水的变化量为  $0.375p$  MPa, 则  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{g})$  和  $\text{CO}_2(\text{g})$  的平衡分压均为  $0.125p$  MPa, 分析可知,  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  的起始投料比为 1 : 3, 则设  $\text{CO}_2$  的起始投料量为 3 mol,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  的转化量为  $x$  mol, 可得三段式:



起始量/mol	3	9	0	0
变化量/mol	$2x$	$6x$	$x$	$3x$
平衡量/mol	$3-2x$	$9-6x$	$x$	$3x$

则有  $\frac{3x}{12-4x} = \frac{3}{8}$ 。则  $x=1$ ,  $\text{CO}_2(\text{g})$  的转化率为  $\frac{2 \times 1}{3} \times 100\% \approx 66.7\%$ ;

$$K_p = \frac{0.125p \times (0.375p)^3}{(0.125p)^2 \times (0.375p)^6}$$

(4) 在酸性溶液中, 通过电解  $\text{CO}_2$  制备  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  的阴极的电极反应式为  $2\text{CO}_2 + 12\text{e}^- + 12\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$ 。

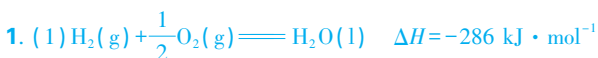
### 关键点拨 压强平衡常数

含义	在化学平衡体系中, 用各气体物质的分压替代浓度计算得到的平衡常数
表达式	如 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ $K_p = \frac{p^2(\text{NH}_3)}{p(\text{N}_2) \cdot p^3(\text{H}_2)}$
分压计算	某气体的分压 = 气体总压强 × 该气体的体积分数(或物质的量分数)

混合气体的总压等于相同温度下各组分气体的分压之和。

(易错点)

## 考点 22 化学反应原理综合



(2) ①吸收二氧化碳有利于两反应平衡正向移动, 从而提高甲烷的转化率 ②CD ③7

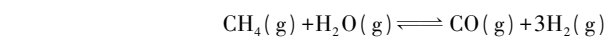
(3) <  $P$  点有分子筛膜, 分离出水有利于平衡正向移动, 从而提高甲醇的产率

【解析】(1) 298 K、101 kPa 时, 1 g (即 0.5 mol)  $\text{H}_2$  燃烧生成  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  放热 121 kJ, 可得热化学方程式:  $\text{I} \cdot \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_1 = -242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 1 mol  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  蒸发吸热 44 kJ, 可得  $\text{II} \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_2 = +44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{H}_2$  燃烧热

的热化学方程式为  $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H$ , 该反应

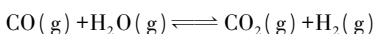
可由 I - II 得到, 由盖斯定律可知  $\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) ①加入多孔 CaO, 可以吸收反应 II 生成的二氧化碳, 从而降低 CO 的浓度, 有利于反应 I 的平衡正向移动, 从而提高甲烷的转化率。②加催化剂只能影响反应速率, 对平衡无影响, 不能提高甲烷的平衡转化率, A 错误; 增加  $\text{CH}_4(\text{g})$  用量, 甲烷的平衡转化率降低, B 错误; 移除  $\text{H}_2(\text{g})$ , 可使平衡正向移动, 从而提高甲烷的平衡转化率, C 正确; 恒温恒压, 通入惰性气体, 容器容积增大, 相当于减小体系压强, 平衡向气体分子数增大的方向移动, 有利于反应 I 正向进行, 从而提高甲烷的平衡转化率, D 正确。③500 °C、恒压( $p_0$ )条件下, 1 mol  $\text{CH}_4(\text{g})$  和 1 mol  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  反应达到平衡时,  $\text{CH}_4(\text{g})$  的转化率为 0.5,  $\text{CO}_2(\text{g})$  的物质的量为 0.25 mol, 结合反应列三段式:



起始量/mol	1	1	0	0
---------	---	---	---	---

转化量/mol	0.5	0.5	0.5	1.5
---------	-----	-----	-----	-----



起始量/mol	0.5	0.5	0	1.5
---------	-----	-----	---	-----

转化量/mol	0.25	0.25	0.25	0.25
---------	------	------	------	------

平衡量/mol	0.25	0.25	0.25	1.75
---------	------	------	------	------

平衡时体系中含有 0.5 mol  $\text{CH}_4$ 、0.25 mol  $\text{H}_2\text{O}$ 、0.25 mol  $\text{CO}$ 、0.25 mol  $\text{CO}_2$ 、1.75 mol  $\text{H}_2$ , 气体总物质的量为 3 mol, 则反应 II

$$\text{的平衡常数 } K_p = \frac{\frac{1.75}{3}p_0 \times \frac{0.25}{3}p_0}{\frac{0.25}{3}p_0 \times \frac{0.25}{3}p_0} = 7。$$

(3) 由图可知当温度高于 210 °C 后, 随温度升高, 甲醇的平衡产率降低, 说明升高温度平衡逆向移动, 则逆反应为吸热反应, 该反应为放热反应,  $\Delta H$  小于 0, P 点有分子筛膜, 能将水分离, 水为生成物, 分离出水有利于平衡正向移动, 从而提高甲醇的产率。

## 2. (1) -173.9 低温

(2) ①BC ②升高温度 0.18

(3) ①该反应是放热反应, 随着温度的升高, 平衡逆向移动,  $\text{CO}_2$  的转化率降低, 不同投料比时  $\text{CO}_2$  的平衡转化率趋于相近 ②  $\frac{3}{p^4}$



【解析】(1) 根据盖斯定律可知,  $\text{I} = 2 \times \text{II} + \text{III}$ ,  $\Delta H_1 = 2\Delta H_2 + \Delta H_3 = 2 \times 41.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 255.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -173.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 该反应  $\Delta S < 0$ ,  $\Delta H < 0$ , 故在低温时自发进行。

(2) ①  $\rho = \frac{m_{\text{气}}}{V}$ , 容器容积不变, 混合气体的总质量不变, 混合气体

的密度始终保持不变, 故密度不变不能判断反应达到平衡, A 错误; 反应是反应前后气体分子数变化的反应, 容器内的压强始终在变化, 当容器内压强保持不变时反应达到平衡, B 正确;  $\bar{M} =$

$\frac{m_{\text{气}}}{n_{\text{气}}}$ , 混合气体的质量不变, 混合气体的总物质的量在变化, 则混

合气体的平均摩尔质量在变化, 当容器内混合气体的平均摩尔质量不再改变时反应达到平衡, C 正确;  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的

物质的量之比始终与化学计量数之比相等, 故  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的物质的量之比保持不变, 不能判断反应是否达到平衡, D

错误; 分析可知,  $3v_{\text{正}}(\text{CO}_2) = 2v_{\text{逆}}(\text{H}_2\text{O})$  时反应达到平衡, E 错误。②由图甲可知, 曲线 b 速率快, 产生的乙醇量少, 该反应是

放热反应, 由曲线 a 变为曲线 b 改变的条件是升高温度; 0 ~ 10 min 内生成 0.6 mol 乙醇, 消耗 3.6 mol 氢气, 用氢气表示的平

均反应速率  $v(\text{H}_2) = \frac{3.6 \text{ mol}}{2 \text{ L} \times 10 \text{ min}} = 0.18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(3) ①该反应是放热反应, 随着温度的升高, 平衡逆向移动,  $\text{CO}_2$  的转化率降低, 不同投料比时  $\text{CO}_2$  的平衡转化率趋于相近。

②同一温度下氢气投料比越大,  $\text{CO}_2$  的转化率越高, A 点时投料

比  $\frac{n(\text{CO}_2)}{n(\text{H}_2)} = \frac{1}{3}$ , 设起始时投入  $\text{CO}_2$  的物质的量为 1 mol,  $\text{H}_2$  的物

质的量为 3 mol, 列三段式:

	$2\text{CO}_2(\text{g})$	$+ 6\text{H}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{g})$	$+ 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
起始量/mol	1	3		0	0
转化量/mol	0.5	1.5		0.25	0.75
平衡量/mol	0.5	1.5		0.25	0.75

平衡时气体的总物质的量为  $(0.5 + 1.5 + 0.25 + 0.75) \text{ mol} = 3 \text{ mol}$ ,

$$K_p = \frac{p(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) \cdot p^3(\text{H}_2\text{O})}{p^2(\text{CO}_2) \cdot p^6(\text{H}_2)} = \frac{\frac{0.25}{3} p \times (\frac{0.75}{3} p)^3}{(\frac{0.5}{3} p)^2 \times (\frac{1.5}{3} p)^6} = \frac{3}{p^4}。$$

(4) 利用电解的方法, 也可以实现  $\text{CO}_2$  到乙醇的转变, 则碱性电解质溶液中,  $\text{CO}_2$  在阴极上得电子生成乙醇, 阴极反应式为

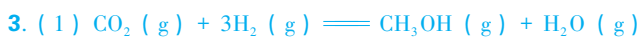
$2\text{CO}_2 + 12\text{e}^- + 9\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 12\text{OH}^-$ ; 标准状况下,

2.24 L  $\text{CO}_2$  (即 0.1 mol) 参与反应时, 转移的电子数为  $0.6N_A$ 。

#### 易错警示

反应体系中某物质的物质的量分数不变时, 反应不一定达到平衡, 要结合具体反应判断。如  $T_1^\circ\text{C}$  下, 向某恒容密闭容器中充入 2 mol  $\text{CO}_2$  和 2 mol  $\text{H}_2$ , 发生反应:  $\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , 当  $\text{CO}_2$  的物质的量分数保持不变时, 无法判断反应是否达到平衡, 因为  $\text{CO}_2$  的物质的量分数始终为  $\frac{1}{2}$ , 为定值。





$$\Delta H = \frac{\Delta H_1 + 2\Delta H_2 + \Delta H_3}{2}$$

(2) Fe 的还原性小于 Zn 而大于 Cu, Cu(II) 吸附后被 Fe 还原为 Cu 而除去; Zn(II) 吸附后水解生成 Zn(OH)<sub>2</sub> 而沉降  $c(\text{H}^+)$  增大, 抑制 Zn<sup>2+</sup> 水解, Zn(OH)<sub>2</sub> 生成量减小, 去除率降低; H<sup>+</sup> 在纳米级铁粉表面得电子增多, 被还原的 Cu<sup>2+</sup> 减少, Cu<sup>2+</sup> 去除率降低

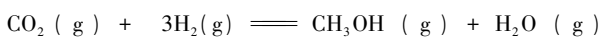
(3) ① Fe<sup>3+</sup> 或 FeCl<sub>3</sub> ②  $2\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  ③ 与 HCl 溶液反应产生 Fe<sup>2+</sup> ④ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的分解速率随温度升高而加快, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度减小, NO 脱除率降低

【解析】(1) 根据平衡常数表达式  $K = \frac{c(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{CO}_2) \cdot c^3(\text{H}_2)}$ , 可知

该反应的热化学方程式为  $\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H$ , 根据盖斯定律, 该反应 =  $\frac{1}{2} \times (\text{反应 I} + 2 \times \text{反应 II} +$

反应 III),  $\Delta H = \frac{\Delta H_1 + 2\Delta H_2 + \Delta H_3}{2}$ , 则该反应的热化学方程式为

$\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$



$$\Delta H = \frac{\Delta H_1 + 2\Delta H_2 + \Delta H_3}{2}。$$

(2) 根据图甲可知, 由于 Fe 的还原性小于 Zn 而大于 Cu, 因此 Cu(II) 吸附后被 Fe 还原为 Cu 而除去, 而 Zn(II) 吸附后水解生成 Zn(OH)<sub>2</sub> 而沉降; 当 pH < 3 时, 随着 pH 减小, 氢离子浓度增大, 抑制 Zn<sup>2+</sup> 水解, 则 Zn(OH)<sub>2</sub> 生成量减小, 去除率降低; 而且随着氢离子浓度增大, H<sup>+</sup> 在纳米级铁粉表面得电子增多, 被还原的 Cu<sup>2+</sup> 减少, 因此 Cu<sup>2+</sup> 去除率降低。

(3) ① 由题图可知,  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Y} \longrightarrow \text{HO}_2 \cdot + \text{X} + \text{H}^+$ , 反应过程中 O 元素的化合价从 -1 升高到  $-\frac{1}{2}$ , 则 Y 中铁元素化合价降低, Y 的化学式为 FeCl<sub>3</sub> 或 Fe<sup>3+</sup>。② NO 被 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化为 HNO<sub>3</sub>, 根据得失电子守恒, 反应的化学方程式为  $2\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。③ 纳米零价铁的作用为与 HCl 溶液反应产生 Fe<sup>2+</sup>。④ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的分解速率随温度升高而加快, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度减小, 所以温度高于 120 °C 时, NO 脱除率随温度升高呈现下降趋势。

### 考点 23 反应进行的方向与调控

1. C 【解析】温度越低, 反应速率越慢, 催化剂的活性也与温度有关, 所以反应的温度并不是越低越好, A 错误; 在恒温恒容条件下, 发生反应  $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ , 当反应达到平衡后, 若再充入少量 O<sub>2</sub>, 平衡正向移动, SO<sub>3</sub> 的物质的量增大, 容器容积不变, 故再次达到平衡后, SO<sub>3</sub> 的浓度增大, B 错误; 在恒温恒压条件下, 发生反应  $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ , 当反应达到平衡后,

若再充入少量  $\text{N}_2\text{O}_4$ , 再次达到的平衡和原平衡为等效平衡, 故再次达到平衡后, 体系颜色不变, C 正确;  $\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2\text{NH}_4^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = +68.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $\Delta S = +37.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 该反应在沸水中进行的自由能  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = +68.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 373.15 \text{ K} \times 37.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{J}^{-1} = 54.98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$ , 故不能自发进行, D 错误。

- 2. D 【解析】**根据反应  $\text{MoS}_2(\text{s}) + 4\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mo}(\text{s}) + 2\text{CO}(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2\text{Na}_2\text{S}(\text{s})$  可知, 曲线②和③为产物, 根据反应式中的化学计量数可知, 图中曲线②表示  $\text{CO}$ , 曲线③表示  $\text{H}_2\text{O}$ , A 正确; 由曲线②和③可知, 温度升高, 反应正向移动, 所以温度升高  $K$  增大, 曲线④表示正反应的平衡常数, B 正确; 由曲线②和③可知, 温度升高, 反应正向移动, 该反应是吸热反应, 根据方程式可知, 该反应是熵增反应, 则高温下可以自发进行, C 正确;  $T_1^\circ\text{C}$  时正反应平衡常数和逆反应平衡常数相等, 则二者均为 1, 根据平衡常数的定义, 可以计算 A 点的平衡常数  $K = \frac{2^4 \times 1^2}{2^4} = 1$ , 则  $T_1^\circ\text{C}$  应等于  $1300^\circ\text{C}$ , D 错误。

- 3. D 【解析】**反应 I 是吸热反应, 升高温度, 平衡正向移动,  $\text{CO}$  体积分数减小, 由题图可知, 温度低于  $570^\circ\text{C}$  时, 平衡体系中  $\text{CO}$  的体积分数随温度升高而增大, 说明升高温度反应 II 的平衡逆向移动, 则反应 II 为放热反应, 即  $\Delta H_2 < 0$ , A 错误; 温度高于  $570^\circ\text{C}$  时,  $\text{CO}$  的体积分数随温度升高不断减小, 说明以反应 I 为主, 反应温度越高,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  主要还原产物中铁元素的价态越高, B 错误; 反应 I、II 都是反应前后气体体积不变的反应, 因此在恒温、恒容条件下, 当压强保持不变时, 不能说明反应 I、II 达到平衡状态, C 错误; 在  $1040^\circ\text{C}$  时, 一氧化碳的体积分数为 20%, 则对于反应 I, 其平衡常数  $K = \frac{1-20\%}{20\%} = 4$ , 反应 I 是吸热反应, 升高温度, 平衡正向移动, 平衡常数增大, 所以当温度高于  $1040^\circ\text{C}$  时, 反应 I 的化学平衡常数  $K > 4$ , D 正确。

- 4. C 【解析】** $400^\circ\text{C}$  时, 氮气的物质的量更大, 再结合关系式:  $4\text{NH}_3 \sim 4\text{NO}$ ,  $4\text{NH}_3 \sim 2\text{N}_2$ , 说明主要发生反应 II, A 正确;  $840^\circ\text{C}$  时一氧化氮的产率最高, 副产物氮气产率最低, 故工业上用氨催化氧化制备  $\text{HNO}_3$ , 选择的最佳温度是  $840^\circ\text{C}$ , B 正确; 由题图可知  $520^\circ\text{C}$  时, 生成氮气和一氧化氮的物质的量均为  $0.2 \text{ mol}$ , 则反应 II 消耗的氨气的物质的量为  $0.4 \text{ mol}$ , 反应 I 消耗的氨气的物质的量为  $0.2 \text{ mol}$ ,  $\text{NH}_3$  的有效转化率为  $\frac{0.2 \text{ mol}}{0.2 \text{ mol} + 0.4 \text{ mol}} \times 100\% \approx 33.3\%$ , C 错误;  $840^\circ\text{C}$  后,  $\text{NO}$  的物质的量下降, 可能是反应 I 为

放热反应,升温使反应 I 平衡逆向移动所致,D 正确。

5. (1)-43.9

(2)①c 300 °C 后,以反应 II 为主,温度升高,反应 II 消耗的  $\text{H}_2$  多于反应 I 生成的  $\text{H}_2$  ②96% 0.225 ③ $\text{C}+\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{\text{高温}}\text{CO}+\text{H}_2$   
(或  $\text{C}+2\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{\text{高温}}\text{CO}_2+2\text{H}_2$ )

(3)CaO 与  $\text{CO}_2$  反应放出大量热,一定范围内升高温度有利于提高  $\text{H}_2$  产率

【解析】(1)表示一氧化碳的燃烧热的热化学方程式 III 为



燃烧热的热化学方程式 IV 为  $\text{H}_2(\text{g})+\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})\rightleftharpoons\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$\Delta H_4=-285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,题目已知热化学反应方程式 II :  $\text{CO}_2(\text{g})+$

$\text{H}_2(\text{g})\rightleftharpoons\text{CO}(\text{g})+\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_2=+41.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,根据盖斯

定律可知,目标反应  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})\rightleftharpoons\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  可由反应 IV-(反应 II +

反应 III) 得到,所以其反应热  $\Delta H=\Delta H_4-(\Delta H_2+\Delta H_3)=$

$-285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}-(-283 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}+41.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})=$

$-43.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2)①由选择性的定义可知,CO 的选择性+ $\text{CO}_2$  的选择性=1,由

题图可知,曲线 a 和曲线 c 在相同温度下的数值加和始终为 1,

所以曲线 a 和曲线 c 为两种气体的选择性曲线,曲线 b 为  $\text{H}_2$  的

产率曲线,又由于  $\text{H}_2$  的产率随温度升高先增大后减小,则可推

断出表示平衡时 CO 选择性的曲线是 c。由上述分析可知,曲线

b 为氢气的产率曲线,CO 的选择性随温度的升高而升高, $\text{CO}_2$  的

选择性随温度的升高而降低,300 °C 后,以反应 II 为主,温度升

高,反应 II 消耗的  $\text{H}_2$  多于反应 I 生成的  $\text{H}_2$ 。

②500 °C 时,设  $n_{\text{起始}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=a \text{ mol}$ , $n_{\text{起始}}(\text{H}_2\text{O})=3a \text{ mol}$ ,乙醇

的转化率为  $x$ ,则反应 I 产生二氧化碳的物质的量为  $2ax \text{ mol}$ ,产

生氢气的物质的量为  $6ax \text{ mol}$ ,由于氢气的产率为 80%,则平衡时

氢气剩余  $6a \text{ mol} \times 80\% = 4.8a \text{ mol}$ ,反应 II 消耗氢气的物质的量

为  $(6x-4.8)a \text{ mol}$ ,反应 II 消耗二氧化碳的物质的量为

$(6x-4.8)a \text{ mol}$ ,反应 II 生成的一氧化碳的物质的量为

$(6x-4.8)a \text{ mol}$ ,则平衡时二氧化碳的物质的量为  $2ax \text{ mol}-(6x-$

$4.8)a \text{ mol}=(4.8-4x)a \text{ mol}$ ,由于一氧化碳的选择性和二氧化碳

的选择性均为 50%,所以  $(4.8-4x)a \text{ mol}=(6x-4.8)a \text{ mol}$ ,解得

$x=0.96$ ,即 500 °C 时,乙醇的平衡转化率为 96%。将  $x=0.96$  代入

以上各式,可得平衡时氢气的物质的量为  $4.8a \text{ mol}$ ,平衡时二氧化

碳的物质的量和一氧化碳的物质的量均为  $0.96a \text{ mol}$ ,反应 I 剩余

的水的物质的量为  $0.12a \text{ mol}$ ,反应 II 生成的水的物质的量为

$0.96a \text{ mol}$ ,则平衡时水的物质的量为  $1.08a \text{ mol}$ ,四种物质的分压

比等于物质的量之比,即  $p(\text{CO}_2):p(\text{H}_2):p(\text{CO}):p(\text{H}_2\text{O})=0.96:$

$4.8:0.96:1.08$ ,所以反应Ⅱ的  $K_p=\frac{1.08\times 0.96}{4.8\times 0.96}=0.225$ 。③增大水

醇比,积碳和水蒸气在高温下会发生反应,可有效减少积碳,发生

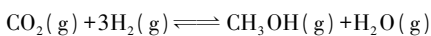
的反应为  $\text{C}+\text{H}_2\text{O}\xrightarrow{\text{高温}}\text{CO}+\text{H}_2$  或  $\text{C}+2\text{H}_2\text{O}\xrightarrow{\text{高温}}\text{CO}_2+2\text{H}_2$ 。

(3)  $\text{CaO}$  与  $\text{CO}_2$  反应放出大量热,可以为反应提供热量,一定范围内升高温度有利于提高  $\text{H}_2$  产率。

## 6. (1) > (2) 0.56 mol 24.9 (过程见解析) (3) B

【解析】(1) 随着温度的升高,  $\text{CO}$  的选择性不断增大,说明反应Ⅲ的平衡正向移动,则反应Ⅲ是吸热反应,  $\Delta H_3 > 0$ 。

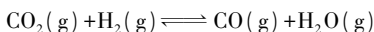
(2) 在  $220\text{ }^\circ\text{C}$  时,平衡时  $\text{CO}_2$  的转化率为  $40\%$ ,  $\text{CO}$  的选择性为  $5\%$ ,  $\text{DME}$  的选择性为  $80\%$ ,设反应Ⅰ转化的  $n(\text{CO}_2)=x\text{ mol}$ ,反应Ⅱ生成  $n(\text{DME})=y\text{ mol}$ ,反应Ⅲ生成  $n(\text{CO})=z\text{ mol}$ ,则列式:



转化量/mol  $x$   $3x$   $x$   $x$



转化量/mol  $2y$   $y$   $y$



转化量/mol  $z$   $z$   $z$   $z$

则  $(x+z)\text{ mol}=1\text{ mol}\times 40\%$ ,  $\text{CO}$  的选择性为  $\frac{z\text{ mol}}{(x+z)\text{ mol}}\times 100\%=$

$5\%$ ,  $\text{DME}$  的选择性为  $\frac{2y\text{ mol}}{(x+z)\text{ mol}}\times 100\%=80\%$ ,解得  $x=0.38$ ,  $y=$

$0.16$ ,  $z=0.02$ ,平衡时  $n(\text{H}_2\text{O})=(x+y+z)\text{ mol}=0.56\text{ mol}$ ,设容器容积为  $V\text{ L}$ ,则反应  $2\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})\rightleftharpoons\text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{g})+\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  在

$220\text{ }^\circ\text{C}$  下的平衡常数  $K=\frac{c(\text{H}_2\text{O})\cdot c(\text{CH}_3\text{OCH}_3)}{c^2(\text{CH}_3\text{OH})}=$

$$\frac{\frac{0.56}{V}\times\frac{0.16}{V}}{\left(\frac{0.38-2\times 0.16}{V}\right)^2}\approx 24.9。$$

(3) 点  $C$  表示  $3.0\text{ MPa}$ 、 $260\text{ }^\circ\text{C}$  时  $\text{DME}$  的选择性,反应Ⅰ是气体体积减小的反应,反应Ⅱ和反应Ⅲ都是气体体积不变的反应,增大压强,反应Ⅰ平衡正向移动,  $\text{CO}_2$  的平衡转化率增大,  $\text{CH}_3\text{OH}$  的浓度增大,反应Ⅱ平衡正向移动,反应Ⅲ平衡逆向移动,  $\text{CO}$  的选择性降低,  $\text{DME}$  的选择性提高,则图中点  $B$  可表示  $4.0\text{ MPa}$ 、 $260\text{ }^\circ\text{C}$  时二甲醚的选择性。

## 7. (1) 267.3 氧化脱氢反应的 $\Delta H_2 < 0$ 且 $\Delta S > 0$ ,故不需要太高温

度就可以自发进行,不易导致有机物碳化或者催化剂失活

(2) 0.8 生成的氢气与氧气反应生成了水蒸气

(3) n

(4) 开始阶段未达到平衡,所以温度越高化学反应速率越快,两

种气体的转化率都增大,但是随着温度升高,反应达到了平衡,温度升高平衡逆向移动,故转化率下降

(5)0.2

【解析】(1)  $\Delta H_1 = 2E(\text{C—H}) - E(\text{C—C}, \pi) - E(\text{H—H}) = +123.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 解得  $E(\text{C—C}, \pi) = 267.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 氧化脱氢反应的  $\Delta H_2 < 0$  且  $\Delta S > 0$ , 故不需要太高温度的就可以自发进行, 不易导致有机物碳化或者催化剂失活。

(2) 一定温度下, 恒容密闭容器中,  $p$  与  $n$  成正比, 根据反应数据可得消耗了  $1 \text{ kPa O}_2$ , 需要消耗  $2 \text{ kPa C}_2\text{H}_6$ , 而一共消耗了  $4 \text{ kPa C}_2\text{H}_6$ , 所以直接脱氢反应消耗了  $2 \text{ kPa C}_2\text{H}_6$ , 则生成的  $\text{H}_2$  分压为  $2 \text{ kPa}$ , 用  $\text{H}_2$  的分压变化表示直接脱氢反应的平均速率为  $\frac{2 \text{ kPa}}{2.5 \text{ min}} = 0.8 \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1}$ 。直接脱氢反应生成的氢气与氧气反应生成了水蒸气, 使得反应一段时间后消耗的  $\text{O}_2$  变多, 所以反应一段时间后,  $\text{C}_2\text{H}_6$  和  $\text{O}_2$  的消耗速率比小于  $2:1$ 。

(3) 因为起始投料比为  $n(\text{C}_2\text{H}_2):n(\text{H}_2) = 1:2$ , 若只发生反应①,  $\text{H}_2$  与  $\text{C}_2\text{H}_2$  的消耗量相同, 则  $\text{C}_2\text{H}_2$  的转化率大于  $\text{H}_2$  的转化率; 若只发生反应②,  $\text{H}_2$  与  $\text{C}_2\text{H}_2$  的消耗量之比为  $2:1$ , 则  $\text{C}_2\text{H}_2$  的转化率等于  $\text{H}_2$  的转化率, 所以当两个反应同时发生时,  $\text{C}_2\text{H}_2$  的转化率大于  $\text{H}_2$  的转化率, 故表示  $\text{H}_2$  转化率的曲线是  $n$ 。

(4) 开始阶段未达到平衡, 所以温度越高化学反应速率越快, 两种气体的转化率都增大, 但是随着温度升高, 反应达到了平衡, 温度升高平衡逆向移动, 故两种气体的转化率都下降。

(5) 设起始时通入  $\text{C}_2\text{H}_2$  的物质的量为  $1 \text{ mol}$ ,  $\text{H}_2$  的物质的量为  $2 \text{ mol}$ , 反应①中生成  $\text{C}_2\text{H}_4$  的物质的量为  $b \text{ mol}$ , 反应②中生成  $\text{C}_2\text{H}_6$  的物质的量为  $a \text{ mol}$ , 根据转化率可列方程组

$$\begin{cases} a+b=0.75, \\ \frac{2a+b}{2}=0.5, \end{cases} \quad \text{解得 } a=0.25, b=0.5, \quad \text{则平衡时 } n(\text{C}_2\text{H}_2) =$$

$1 \text{ mol} - 0.5 \text{ mol} - 0.25 \text{ mol} = 0.25 \text{ mol}$ ,  $n(\text{H}_2) = 2 \text{ mol} - 0.5 \text{ mol} - 0.25 \text{ mol} \times 2 = 1 \text{ mol}$ ,  $n(\text{C}_2\text{H}_4) = 0.5 \text{ mol}$ ,  $n(\text{C}_2\text{H}_6) = 0.25 \text{ mol}$ , 气体总物质的量为  $0.25 \text{ mol} + 1 \text{ mol} + 0.5 \text{ mol} + 0.25 \text{ mol} = 2 \text{ mol}$ ,

$$p(\text{C}_2\text{H}_2) = \frac{0.25 \text{ mol}}{2 \text{ mol}} \times 20 \text{ kPa} = 2.5 \text{ kPa}, \text{ 同理可得 } p(\text{H}_2) =$$

$$10 \text{ kPa}, p(\text{C}_2\text{H}_4) = 5 \text{ kPa}, \text{ 则 } K_p = \frac{5 \text{ kPa}}{2.5 \text{ kPa} \times 10 \text{ kPa}} = 0.2 \text{ kPa}^{-1}。$$