

大题专练2 化学反应原理综合

刷题型

刷题型 A

1. (1) $(b-a)$ 1.2×10^{-4} (2) 计算得 $m=2, n=1, m>n$

(3) ①乙 ②0.003 3.3×10^4 变小

考查点 ▶ 盖斯定律的应用、化学反应速率与化学平衡常数相关计算

【解析】(1) 由盖斯定律可知, 反应Ⅲ-反应Ⅱ可得 $2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{I}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq})$ $\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2 = (b-a) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; FeCl_3 和 KI 的初始浓度均为 $0.013 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 90 min 时, 溶液中 $c(\text{I}_3^{-}) = c(\text{I}_2) = 0.0027 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由转移电子数目守恒可知, 消耗的 $c(\text{Fe}^{3+}) = 2 \times 0.0027 \times 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.0108 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 0 ~ 90 min 内, $v(\text{Fe}^{3+}) = \frac{0.0108 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{90 \text{ min}} = 1.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(2) 由已知数据可知, $0.032k_{\text{正}} = k_{\text{正}} \times 0.20^m \times 0.80^n$ 、 $0.144k_{\text{正}} = k_{\text{正}} \times 0.60^m \times 0.40^n$ 、 $0.128k_{\text{正}} = k_{\text{正}} \times 0.80^m \times 0.20^n$, 解得 $m=2, n=1, m>n$, 故 I^{-} 浓度对反应速率的影响大于 Fe^{3+} 浓度对反应速率的影响。

(3) ①投料比 $\frac{c_0(\text{Fe}^{3+})}{c_0(\text{I}^{-})}$ 增大, 相当于减小 $c(\text{I}^{-})$, 反应Ⅰ平衡逆向移动, $c_{\text{平}}(\text{Fe}^{3+})$ 增大, $c_{\text{平}}(\text{I}_2)$ 减小, 反应Ⅱ平衡逆向移动, $c_{\text{平}}(\text{I}_3^{-})$ 减小, $c_{\text{平}}(\text{I}_2)$ 增大, 则表示 $c_{\text{平}}(\text{Fe}^{3+})$ 的曲线是甲, 表示 $c_{\text{平}}(\text{I}_2)$ 的曲线为乙, 表示 $c_{\text{平}}(\text{I}_3^{-})$ 的曲线是丙。

②当 $\frac{c_0(\text{Fe}^{3+})}{c_0(\text{I}^{-})} = 1$ 且反应达到平衡后, 设反应Ⅰ消耗的 $c(\text{I}^{-})$ 为 $2x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应Ⅱ消耗的 $c(\text{I}^{-})$ 为 $y \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据已知条件列出三段式:

	$2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{I}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq})$			
$c_{\text{始}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.013	0.013	0	0
$c_{\text{转}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$2x$	$2x$	$2x$	x
$c_{\text{平}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$0.013-2x$	$0.013-2x$	$2x$	x
	$\text{I}_2(\text{aq}) + \text{I}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{I}_3^{-}(\text{aq})$			
$c_{\text{始}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	x	$0.013-2x$	0	
$c_{\text{转}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	y	y	y	
$c_{\text{平}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$x-y$	$0.013-2x-y$	y	

$c_{\text{平}}(\text{I}_3^{-}) = y \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{平}}(\text{Fe}^{3+}) = (0.013 - 2x) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = c_{\text{平}}(\text{I}_2) = (x-y) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 解得 $x = 0.005$, 溶液中 $c_{\text{平}}(\text{I}_2) = 0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.003 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反

应Ⅰ的平衡常数 $K = \frac{0.003 \times 0.01^2}{(0.013 - 0.01 - 0.002)^2 \times 0.003^2} \approx 3.3 \times 10^4$;

反应达平衡后再加入少量 CCl_4 充分振荡, I_2 进入 CCl_4 中,

$c_{\text{平}}(\text{I}_3^{-})$ 减小, $c_{\text{平}}(\text{I}^{-}) \cdot c_{\text{平}}(\text{I}_2) = \frac{c_{\text{平}}(\text{I}_3^{-})}{K}$, 故重新达平衡后水溶液中 $c_{\text{平}}(\text{I}_2) \cdot c_{\text{平}}(\text{I}^{-})$ 的值变小。

2. (1) 2-甲基-2-丁烯 $-(\Delta E_1 + 2\Delta E_2)$ (2) Ⅱ

(3) n 升高温度, 三个反应的平衡均正向移动, 异戊烷转化率增大, 但正向移动转化为物质 A 和 B 的程度比正向移动转化为物质 C 的程度大 0.102 0.055 08

(4) b

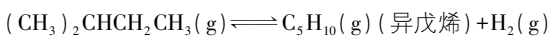
考查点 ▶ 盖斯定律的应用、与转化率变化有关图像的分析、反应历程图像分析

【解析】(1) 单烯烃产物 C 的能量最低, 则 C 相对较稳定, C 的系

统命名是 2-甲基-2-丁烯;由题图甲可得出:① $A(g) \rightleftharpoons B(g)$
 $\Delta H_1 = -\Delta E_1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、② $B(g) \rightleftharpoons C(g)$ $\Delta H_2 = -\Delta E_2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,依据盖斯定律,将①+2×②得: $A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2C(g)$
 $\Delta H = -(\Delta E_1 + 2\Delta E_2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2)由题图甲可知,中间体 2 最终生成物质 B 和 C,结合 B、C 的结构及烷烃催化脱氢机理知,中间体 2 可能是图甲中的 II。

(3)A、B、C 的选择性之和等于 1,从题图甲可以看出,异戊烷催化脱氢生成 A、B、C 的反应都为吸热反应,升高温度,三个反应的平衡均正向移动,异戊烷的平衡转化率增大,所以曲线 n 为异戊烷的转化率曲线;题图乙中,升高温度, $S(A)$ 、 $S(B)$ 都增大,则 $S(C)$ 减小,所以 $S(C)$ 随温度升高而逐渐降低的原因是升高温度,三个反应的平衡均正向移动,异戊烷转化率增大,但正向移动导致其转化为物质 A 和 B 的程度比正向移动转化为物质 C 的程度大;在 560 °C、0.17 MPa 下,按氢气和异戊烷相同初始摩尔分数投料(设二者物质的量都为 1 mol),异戊烷的平衡转化率为 50%,可建立如下三段式:



起始量/mol	1	0	1
变化量/mol	0.5	0.5	0.5
平衡量/mol	0.5	0.5	1.5

反应达到平衡时 H_2 的分压为 $\frac{1.5 \text{ mol}}{0.5 \text{ mol} + 0.5 \text{ mol} + 1.5 \text{ mol}} \times$

0.17 MPa = 0.102 MPa; $S(C) = 54\%$, 反应 $\text{C}_5\text{H}_{12} \text{ (g)} \rightleftharpoons$

$\text{C}_5\text{H}_{10} \text{ (g)} + H_2 \text{ (g)}$ 的平衡常数 $K_p =$

$$\frac{\frac{1.5}{2.5} \times 0.17 \text{ MPa} \times \frac{0.5 \times 54\%}{2.5} \times 0.17 \text{ MPa}}{\frac{0.5}{2.5} \times 0.17 \text{ MPa}} = 0.05508 \text{ MPa}。$$

(4)在 560 °C、0.17 MPa 下,氢烃摩尔比为 2 相当于氢烃摩尔比为 1 时,再增大 H_2 的物质的量,平衡逆向移动,异戊烷的平衡转化率降低,则异戊烷的平衡转化率可能对应图乙中的 b。

3. (1)-164.9 低温

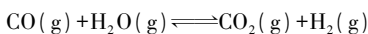
(2)0.5 4.5 (3)A

(4) $CO^* + O^* \rightleftharpoons CO_2^* + ^*$ (5)D

考查点 ▶ 盖斯定律与热化学方程式、催化剂对化学反应速率的影响、化学平衡常数的计算、化学反应自发进行的条件

【解析】(1)反应 II - 反应 I 可得 $4H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + 2H_2O(g)$,由盖斯定律可知 $\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1 = -206.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-41.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -164.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。该反应的 $\Delta S < 0$,当 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ 时,反应可以自发进行,则该反应在低温下更易自发进行。

(2)条件 1 下没有甲烷生成,只发生了水煤气变换反应,该反应是气体分子数不变的反应。设水蒸气和一氧化碳的投料量分别为 12 mol 和 5 mol,参加反应的一氧化碳的物质的量为 x mol,根据已知信息可得三段式:



起始量/mol	5	12	0	0
转化量/mol	x	x	x	x
平衡量/mol	$5-x$	$12-x$	x	x

$p(CO_2) = \frac{x}{5-x+12-x+x+x} \times 3.40 \text{ MPa} = 0.60 \text{ MPa}$,解得 $x = 3$,水煤

气变换反应的压强平衡常数 K_p 为

$$\frac{(\frac{3}{17} \times 3.4 \text{ MPa}) \times (\frac{3}{17} \times 3.4 \text{ MPa})}{(\frac{12-3}{17} \times 3.4 \text{ MPa}) \times (\frac{5-3}{17} \times 3.4 \text{ MPa})} = 0.5$$
; 条件 2 下 $p(CO_2)$:

$p(\text{CH}_4) = 0.84 : 0.04 = 21 : 1$, CO 转化为 CH_4 的选择性为 $\frac{1}{21+1} \times 100\% \approx 4.5\%$ 。

(3) 按原水碳比通入冷的原料气,可以降低温度,导致 CO 的转化率稍减小,与题图中变化相符,A 正确;喷入冷水(蒸气),可以降低温度,同时水蒸气的浓度增大,会导致 CO 的转化率增大,与题图中变化不符,B 错误;换热的过程在催化剂反应层外,催化剂反应层外并不会反应,故只有温度降低,但不会引起转化率变化,C 错误。

(4) 水煤气变换反应为 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$, 可以推知第⑥步基元反应为 $\text{CO}^* + \text{O}^* \rightleftharpoons \text{CO}_2^* + ^*$ 。

(5) 反应速率常数越小,反应越慢,催化剂活性越差,550~600 K 温度范围内,即横坐标大约对应 0.001 6~0.001 8,此时对应的纵坐标 $\ln k$ 的数值中 Pd(111) 的最小,因此 Pd(111) 催化的反应速率常数最小,催化活性最差,故选 D。

刷题型 B

4. (1) - 245.7

(2) C 适当降低温度(或增大 H_2 的压强或及时分离出水,合理即可) $1.25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 3.6

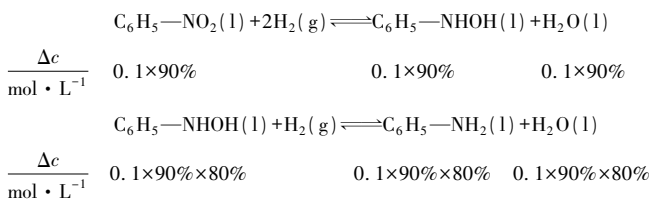
(3) n a 和 b

突破点 ▶ 盖斯定律与热化学方程式、化学平衡常数的计算、化学平衡图像分析

【解析】(1) 反应 I + 反应 II 得到目标反应,根据盖斯定律, $\Delta H = -150.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + (-95.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -245.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 根据两个反应的生成物可知,苯基羟胺($\text{C}_6\text{H}_5\text{—NHOH}$)和苯胺($\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2$)的选择性之和为 1,且两条选择性曲线相交时,二者选择性均为 50%,则曲线 A 代表硝基苯的转化率,由题干信息可知,生成苯基羟胺的反应是快反应,故开始反应时,苯基羟胺的选择性大于苯胺,故曲线 B 表示苯基羟胺的选择性,曲线 C 代表苯胺的选择性;硝基苯制苯胺的反应为气体分子数减小的放热反应,要使平衡正向移动,可以采取的措施是适当降低温度、增大 H_2 的压强、及时分离出水等;0~34 min 内硝基苯转化率为 85%,苯胺的选择性为 50%,则 $v(\text{苯胺}) = \frac{0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 85\% \times 50\%}{34 \text{ min}} = 1.25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$;120 min 时

反应已达到平衡,硝基苯平衡转化率为 90%,苯胺的选择性为 80%,列出各物质的浓度变化量:



则平衡时 $c(\text{C}_6\text{H}_5\text{—NHOH}) = (0.09 - 0.072) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.018 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2) = 0.072 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $p(\text{H}_2) = 0.18 \text{ MPa}$, $c(\text{H}_2\text{O}) = (0.09 + 0.072) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.162 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由于反应是在甲醇溶液中进行的,故水等液体均为溶质,相关数

关键点

据需代入平衡常数表达式进行计算,则 $K = \frac{0.162 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.072 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.18 \text{ MPa} \times 0.018 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 3.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$ 。

(3) 当温度为 298 K 时,增大压强,反应 I 平衡正向移动,硝基苯平衡转化率增大,故曲线 m 表示等温条件下硝基苯平衡转化率随压强的变化曲线,同理当压强保持 0.18 MPa 不变时,升高温度,反应 I 平衡逆向移动,硝基苯平衡转化率减小,故图中对应等压曲线的是 n。处于相同化学平衡状态,说明其温度和压强是

相同的, a 点的条件是 0.18 MPa 、 298 K , d 点的条件是 0.18 MPa 、 320 K , c 点的条件是 0.06 MPa 、 298 K , b 点的条件是 0.18 MPa 、 298 K , 故图中处于相同化学平衡状态的点是 a 和 b 。

5. (1) $2\Delta H_4 - \Delta H_1 - \Delta H_2$ 无法判断

(2) ①随着温度升高, 反应 2 正向进行的程度更大 减少

② $0.2p \quad \frac{4}{225}p^2 \quad \text{AB}$

突破点 ▶ 盖斯定律、化学平衡的有关计算、温度对化学平衡移动的影响

【解析】(1) 碳的摩尔燃烧焓是指一定条件下, 1 mol 碳完全燃烧生成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 时的焓变, 即目标化学方程式为 $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$, 目标热化学方程式 $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$ 可由 $2 \times$ 反应 4 - 反应 1 - 反应 2 得到, 利用盖斯定律, $\Delta H_5 = 2\Delta H_4 - \Delta H_1 -$

ΔH_2 ; 反应 6: $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H_6$, 反应 7:

$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H_7 < 0$, 反应 6 - 反应 7 得:

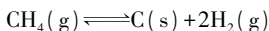
$\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H$, 要比较 $\text{CO}(\text{g})$ 的摩尔燃烧焓与 $\text{H}_2(\text{g})$ 的摩尔燃烧焓的相对大小, 比较 ΔH 与 0 的大小关系即可; 反应 3 - 反应 2 得反应 8: $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) +$

$\text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H_8 = (205.2 - 247.3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -42.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而过程 9: $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_9 > 0$, 反应 8 + 过程 9 得: $\text{CO}(\text{g}) +$

$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = \Delta H_8 + \Delta H_9$, 无法判断 $\Delta H_8 + \Delta H_9$ 大于 0 还是小于 0, 即无法判断 $\text{CO}(\text{g})$ 的摩尔燃烧焓与 $\text{H}_2(\text{g})$ 的摩尔燃烧焓的相对大小。

(2) ①反应 1 和反应 2 均为吸热反应, 升温, 反应正向进行程度增大, 由于反应 2 正向进行的程度更大, 甲烷减少, 导致反应 1 逆向进行, 故温度升高会导致积碳减少或完全消失; 在 a 点向容器中通入一定量 N_2 , 由于容器为恒温恒压容器, 通入 N_2 但总压不变, 各组分分压减小, 即等效减压, 由图示可知, 相同条件下, 压强越小积碳产生量越少, 所以在 a 点向容器中通入一定量 N_2 , 积碳产生量减少; ②在 $T \text{ } ^\circ\text{C}$ 、 $p \text{ kPa}$ 条件下, 充分反应后, 容器容积增加了 25%, 反应 1 的压强平衡常数为 $\frac{2p}{25} \text{ kPa}$ 。设初始时

$n(\text{CH}_4) = n(\text{CO}_2) = 1 \text{ mol}$, 反应后气体总物质的量为 $2 \text{ mol} \times 125\% = 2.5 \text{ mol}$ 。假设反应 1 生成 $x \text{ mol C}(\text{s})$ 和 $2x \text{ mol H}_2(\text{g})$, 反应 2 生成 $2y \text{ mol CO}(\text{g})$ 和 $2y \text{ mol H}_2(\text{g})$, 则平衡时 CH_4 的物质的量为 $(1-x-y) \text{ mol}$, 列式如下:



变化量/mol $\quad \quad \quad x \quad \quad \quad x \quad \quad \quad 2x$



变化量/mol $\quad \quad \quad y \quad \quad \quad y \quad \quad \quad 2y \quad \quad \quad 2y$

平衡时气体的总物质的量为 $(1-x-y+1-y+2x+2y+2y) \text{ mol} =$

$$2.5 \text{ mol (①式)}, \text{反应 1 的 } K_{p1} = \frac{p^2(\text{H}_2)}{p(\text{CH}_4)} = \frac{\left(\frac{2x+2y}{2.5}p\right)^2}{\frac{1-x-y}{2.5}p} \text{ kPa} =$$

$$\frac{2p}{25} \text{ kPa (} 1-x-y \neq 0 \text{ 时, ②式), 联立①②解得: } x = -0.1, y = 0.3 \text{ 或}$$

$x = -1, y = 0.75$, 起始并没有加碳, x 不可能小于 0, 因此该条件下, 反应 1 未进行, 反应后气体物质的量增加 0.5 mol , 则有 $2y = 0.5$, $p(\text{CO}) = \frac{n(\text{CO})}{n_{\text{总}}}p \text{ kPa} = \frac{2y}{2.5}p \text{ kPa} = \frac{0.5}{2.5}p \text{ kPa} = 0.2p \text{ kPa}$, 所以

$$\text{反应 2 的压强平衡常数 } K_{p2} = \frac{p^2(\text{CO})p^2(\text{H}_2)}{p(\text{CH}_4)p(\text{CO}_2)} =$$

$$\frac{(0.2p)^2 \times (0.2p)^2}{\left(\frac{1-0.25}{2.5}p\right) \times \left(\frac{1-0.25}{2.5}p\right)} \text{ kPa}^2 = \frac{4p^2}{225} \text{ kPa}^2; \text{ 最初没有加碳, 此时}$$

$$\text{加碳, 对反应 1, } Q = \frac{p^2(\text{H}_2)}{p(\text{CH}_4)} = \sqrt{K_{p2}} = \sqrt{\frac{4p^2}{225}} \text{ kPa} = \frac{2p}{15} \text{ kPa} >$$

$\frac{2p}{25} \text{ kPa} = K_{p1}$, 反应 1 逆向进行, 甲烷的物质的量增多, 反应 2 平衡正向移动, A 正确, D 错误; 因为反应 2 为吸热反应, 升高温度有利于平衡正向移动, B 正确; 催化剂可以加快反应速率, 但不改变平衡, C 错误。

6. (1) C

(2) ① 280 °C b 反应未达到平衡, CO_2 的转化率逐渐增大, 反应 I 速率的增大程度远大于反应 II, 故甲醇的选择性快速下降

$$\text{② } 22.5\% \quad \frac{4.95 \times 0.5 \times 4}{77.5\% \times 4.5 \times 60} \quad \text{③ } \frac{4}{23}$$

突破点 ▶ 盖斯定律与热化学方程式、转化率的计算、化学平衡的有关计算

【解析】 (1) 反应 III 可以看作是反应 I 和反应 II 的加和, 根据盖斯定律, $\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$, 根据题目描述, $\Delta H_3 < 0$, 即 $\Delta H_1 + \Delta H_2 < 0$, 从图甲中可以看出, 反应 I 的 $\ln K_x$ 随温度升高而增大, 说明 $\Delta H_1 > 0$, 反应 II 的 $\ln K_x$ 随温度升高而减小, 说明 $\Delta H_2 < 0$, 因此 $|\Delta H_3| < |\Delta H_2|$, 所以 $0 < \frac{\Delta H_3}{\Delta H_2} < 1$ 。

(2) ① 根据题干信息, 甲醇的时空收率 Y 与甲醇的产率成正比, 280 °C 时, $Y(\text{CH}_3\text{OH})$ 最大, 即甲醇产率最大, 也就是说 280 °C 是生成 CH_3OH 的最佳温度。根据 (1) 题结论可知, 反应 I 为吸热反应, 反应 II 为放热反应, 升高温度 $\alpha(\text{CO}_2)$ 增大, 则图乙中表示 $\alpha(\text{CO}_2)$ 的曲线为 a, 图乙中代表 $S(\text{CH}_3\text{OH})$ 随温度变化的曲线是 b。280 °C 后, 曲线 b 快速下降的原因可能是反应未达到平衡, 升高温度, CO_2 的转化率逐渐增大, 反应 I 速率的增大程度远大于反应 II, 故甲醇的选择性快速下降。

② 根据图乙可知, 280 °C 时, CH_3OH 的选择性为 77.5%, 根据反应 I 和反应 II 以及元素守恒和选择性的表达式可得,

$$S(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{n(\text{转化为 CH}_3\text{OH 的 CO}_2)}{n(\text{消耗的 CO}_2)} \times 100\%, S(\text{CO}) = \frac{n(\text{转化为 CO 的 CO}_2)}{n(\text{消耗的 CO}_2)} \times 100\%, S(\text{CH}_3\text{OH}) + S(\text{CO}) = 100\%, \text{ 所以}$$

$$S(\text{CO}) = 1 - S(\text{CH}_3\text{OH}) = 100\% - 77.5\% = 22.5\%。Y(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{\text{CH}_3\text{OH 的产率} \times \text{CO}_2 \text{ 的进气流量}}{\text{催化剂的质量}}, \text{ 已知 } Y(\text{CH}_3\text{OH}) =$$

$$4.95 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}, \text{ 进气流量 } 4.5 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}, n(\text{CO}_2) :$$

$$n(\text{H}_2) = 1 : 3, \text{ 所以 } \text{CO}_2 \text{ 的进气流量为 } \frac{4.5}{4} \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}, \text{ 根据单}$$

$$\text{位换算, 1 h 通入 CO}_2 \text{ 的物质的量为 } \frac{4.5 \times 60}{4} \text{ mmol}, \text{ 催化剂的质量}$$

$$\text{为 } 0.5 \text{ g}, \text{ 因此 CH}_3\text{OH 的产率} = \frac{Y(\text{CH}_3\text{OH}) \times \text{催化剂的质量}}{\text{CO}_2 \text{ 的进气流量}} =$$

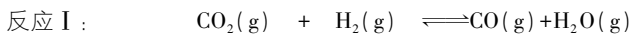
$$\frac{4.95 \times 0.5 \times 4}{4.5 \times 60}, \text{ 甲 醇 的 产 率} = \frac{\text{甲醇的实际产量}}{\text{甲醇的理论产量}} \times 100\% =$$

$$\frac{n(\text{消耗的 CO}_2)}{n(\text{起始 CO}_2)} \times \frac{n(\text{转化为 CH}_3\text{OH 的 CO}_2)}{n(\text{消耗的 CO}_2)} \times 100\% = \text{CO}_2 \text{ 转化率} \times$$

$$\text{CH}_3\text{OH 的选择性, 280 °C 时甲醇的选择性为 77.5\%, \text{ 所以 } \frac{4.95 \times 0.5 \times 4}{4.5 \times 60} = 77.5\% \times \text{CO}_2 \text{ 转化率, 故 CO}_2 \text{ 转化}$$

$$\text{率} = \frac{4.95 \times 0.5 \times 4}{77.5\% \times 4.5 \times 60} \%$$

③根据题意,题述气体流量下的转化率为平衡转化率,假设装置中起始时含有 $0.04x$ mmol 气体,则平衡时含有 $0.038x$ mol 气体,那么起始时 $n(\text{CO}_2) = 0.01x$ mmol、 $n(\text{H}_2) = 0.03x$ mmol,设反应 I 中 $\Delta n(\text{CO}_2)$ 为 a mmol,反应 II 中 $\Delta n(\text{CO}_2)$ 为 b mmol,已知 $n_{\text{总}} = 0.038x$ mmol,则可列式如下:



转化量/mmol $a \quad a \quad a \quad a$



转化量/mmol $b \quad 2b \quad b$

根据平衡时 CO_2 转化率为 50% 可知, $a = 0.005x$, $n_{\text{总}} = 0.01x - a + a - b + 0.03x - a - 2b + a + b = 0.04x - 2b = 0.038x$, 解得 $b = 0.001x$, 则平衡时 $n(\text{CO}_2) = 0.005x$ mmol、 $n(\text{H}_2) = (0.03x - a - 2b)$ mmol = $0.023x$ mmol、 $n(\text{H}_2\text{O}) = 0.005x$ mmol, $n(\text{CO}) = (a - b)$ mmol =

$0.004x$ mmol, 可以得到反应 I 的 $K_p = \frac{p(\text{CO}) \cdot p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{CO}_2) \cdot p(\text{H}_2)} =$

$$\frac{\frac{n(\text{CO})}{n_{\text{总}}} p_{\text{总}} \cdot \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n_{\text{总}}} p_{\text{总}}}{\frac{n(\text{CO}_2)}{n_{\text{总}}} p_{\text{总}} \cdot \frac{n(\text{H}_2)}{n_{\text{总}}} p_{\text{总}}} = \frac{n(\text{CO}) \cdot n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{CO}_2) \cdot n(\text{H}_2)} = \frac{0.004x \times 0.005x}{0.005x \times 0.023x} =$$

$$\frac{4}{23}^{\circ}$$