

第七章 化学反应速率与化学平衡

第1节 化学反应速率及其影响因素

刷基础

1. C 考查点 物质的量变化量与化学计量数之间的关系、转化率的计算、化学反应速率计算

思路分析

由题图可知,随着反应的进行,X、Y 的物质的量减少,Z 的物质的量增加,则 X、Y 为反应物,Z 为生成物。从反应开始到 10 s 时,X、Y、Z 物质的量的变化量分别为 0.79 mol、0.79 mol 和 1.58 mol,X、Y、Z 三者化学计量数之比等于其物质的量的变化量之比,为 0.79 mol : 0.79 mol : 1.58 mol = 1 : 1 : 2,10 s 后 X、Y、Z 的物质的量不变,说明反应不彻底,该反应为可逆反应,化学方程式为 $X(g) + Y(g) \rightleftharpoons 2Z(g)$ 。

【解析】由题图可知,从反应开始到 10 s 时,Z 的物质的量变化量为 1.58 mol,用 Z 表示的平均反应速率 $v(Z) = \frac{1.58 \text{ mol}}{2 \text{ L} \times 10 \text{ s}} = 0.079 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,A 错误;由图可知,从反应开始到 10 s 时,X 的物质的量变化量为 0.79 mol,则其物质的量浓度减少了 $\frac{0.79 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0.395 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,B 错误;由图可知,从反应开始到 10 s 时,Y 的物质的量变化量为 0.79 mol,则 Y 的转化率为 $\frac{0.79 \text{ mol}}{1.00 \text{ mol}} \times 100\% = 79.0\%$,C 正确;根据分析,该反应为可逆反应,化学方程式为 $X(g) + Y(g) \rightleftharpoons 2Z(g)$,D 错误。

2. B 考查点 反应历程与能量变化图像分析、温度对反应速率的影响、稳定性及作用力比较

【解析】由题图可知,反应物→I 的活化能大于反应物→II 的活化能,升高温度,对活化能大的反应速率影响更大,故升高温度,生成 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ 的反应速率增加更多,A 正确;物质具有能量越

关键点

高,其稳定性越弱的特点,由题图可知, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NC}$ 具有的能量比 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ 具有的能量高,故 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ 更稳定,B 错误;与 Br 原子相连的 C 原子为 $\alpha\text{-C}$,由反应历程与能量变化图可知,过渡态 TS1 是由 CN^- 的 C 原子进攻 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ 的 $\alpha\text{-C}$ 而形成的,C 正确;由反应历程与能量变化图可知,由 I 生成腈和 AgBr 的过程所需要吸收的能量比由 II 生成异腈和 AgBr 的过程少,说明 I 中“N--Ag”之间的作用力比 II 中“C--Ag”之间的作用力弱,D 正确。

3. C 考查点 有效碰撞、化学反应速率与活化能的关系

【解析】发生有效碰撞的分子一方面要具有活化分子所具有的最低能量,另一方面发生碰撞需具有一定的方向,因此第一步活化配合物之间的碰撞不一定是有效碰撞,A 错误;活化配合物的能量越高,第一步的反应速率越慢,B 错误;活化配合物具有高能量,第一步反应为慢反应,故需要吸收能量,C 正确;一个化学反

知识点

应分多步完成时,该反应的反应速率主要取决于慢反应,即由第一步反应决定,D 错误。

考点拓展

(1)一般情况,活化能越大,反应速率越慢,有效碰撞概率越小;(2)一个总反应若分几步完成,则慢反应决定总反应的速率。

4. BD 考查点 反应速率图像及分析

思路分析

由题给信息可知, 反应 $M(g) + N(g) \rightleftharpoons X(g) + Q(g)$ 分两步完成: ① $M(g) + N(g) \rightleftharpoons Y(g) + Q(g)$, ② $Y(g) \rightleftharpoons X(g)$, 两步反应是连续反应, Y 可看作中间产物, 图中呈现先增大后减小趋势的曲线 II 为 $c(Y)$ 随时间 t 的变化曲线, 呈不断增大趋势的曲线 I 为 $c(X)$ 随时间 t 的变化曲线。

【解析】由分析可知, 曲线 I 代表 $c(X)$ 随时间(t) 的变化, A 正确; 30 s 时, $c(X) = c(Y) = 1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应②消耗 $c(Y) = 1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则反应①共生成 Y $3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故 0~30 s 平均反应速率 $v(M) = \frac{3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{30 \text{ s}} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, B 错误; 由图可知, 初始生成 Y 的速率大于 X , 则反应①的活化能小于反应②, 反应②为慢反应, 总反应的反应速率由反应②决定, C 正确; Y 浓度达到最大时, Y 的生成速率等于消耗速率, 且消耗速率大于 0, 则反应①未达到平衡状态且反应正向进行, 则此时 $v_{\text{正}} > v_{\text{逆}}$, D 错误。

易错警示

在 $c-t$ 图像中, 曲线的斜率解读: 反应开始阶段, 曲线 II 的斜率大于 0, 说明反应生成 Y 的速率大于消耗 Y 的速率, 最高点时生成与消耗 Y 的速率相等。

刷提分

1. D 考查点 ▶ 平均降解速率的相关计算、图像分析

【解析】 H_2O_2 具有氧化性, 能够将有机物 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ 氧化为参与大气循环的无机物 CO_2 和 H_2O , 题给的化学方程式符合反应事实, A 正确; H_2O_2 氧化有机物时, 有机物中碳元素转化为 CO_2 , 60 min 时, TOC 去除率接近 100%, 溶液中 CO_2 达到饱和, 因而溶液的 pH 降低至约 5.6, B 正确; 20 min 时, RhB 残留浓度已接近 0, 根据速率公式有 $v = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{50 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{20 \text{ min}} = 2.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, C 正确; H_2O_2 不稳定, 高温更易分解, 导致 H_2O_2 氧化含有机物 RhB 的废水的反应物浓度减少, 使降解效果更差, 故不能采用高温条件来加快反应速率, D 错误。

2. C 命题点 ▶ 实验探究、化学反应速率

【解析】由题图可知, 实验①中, 0~2 小时内 SeO_4^{2-} 的浓度由 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 减小到 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以平均反应速率 $v(\text{SeO}_4^{2-}) = \frac{5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{2 \text{ h}} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, A 错误; 实验③水样初始 pH 为 8, 呈碱性, 反应的离子方程式中, 反应物不应有 H^+ , B 错误; 对比实验①和实验②可知, 当其他条件相同时, 适当增加纳米铁质量可加快反应速率, C 正确; pH 过低、酸性太强会消耗纳米铁, 从而减弱 SeO_4^{2-} 的去除效果, D 错误。

3. AD 考查点 ▶ 速率方程和速率常数、催化剂与反应速率

思路分析

(1) 根据初始阶段曲线斜率比较反应温度: 曲线斜率越大, 反应速率越快, 反应温度越高, 故反应温度为 ①>②>③;
(2) 根据温度、催化剂对 $k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$ 的影响, 判断 $k_{\text{正}}-k_{\text{逆}}$ 大小;
(3) 根据 $v_{\text{正}}$ 、 $v_{\text{逆}}$ 的速率方程判断 $v_{\text{正}}$ 、 $v_{\text{逆}}$ 最大的点。

【解析】曲线斜率越大, 反应速率越快, 反应温度越高, 故反应温度: ①>②>③, 而温度越高, 乙酸甲酯平衡转化率越大, 说明正反应吸热, 则该反应的 $\Delta H > 0$, A 错误。 $k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$ 是温度的函数, 升高温度, 平衡向正反应方向移动, $k_{\text{正}}$ 受温度的影响较大, 因此升高温度, $k_{\text{正}}$ 增大的程度大于 $k_{\text{逆}}$, 即 $k_{\text{正}}-k_{\text{逆}}$ 最大的是曲线①, B 正确。使用催化剂, 正、逆反应速率同等程度地增大, 平衡不发生移动, 平

衡时各物质的浓度不变,结合速率方程可知, $k_{\text{正}}$ 和 $k_{\text{逆}}$ 增大相同倍数,C 正确。 $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot x(\text{CH}_3\text{COOCH}_3) \cdot x(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH})$, $v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} \cdot x(\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_{13}) \cdot x(\text{CH}_3\text{OH})$, P 点 $x(\text{CH}_3\text{COOCH}_3) \cdot x(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH})$ 大,温度高,因此 P 点 $v_{\text{正}}$ 最大; M 点反应物转化率最大,生成物含量最大,则 M 点的 $x(\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_{13}) \cdot x(\text{CH}_3\text{OH})$ 大且温度高, $v_{\text{逆}}$ 最大的是 M 点,D 错误。

4. CD 考查点 ▶ 反应自发条件、溶度积常数

【解析】反应①②均无旧化学键断裂,只有新化学键生成,为放热过程,故 $\Delta H < 0$,二者均为离子转变为沉淀的反应,故 $\Delta S < 0$,当 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ 时反应能自发进行,所以反应①②低温下均可自发进行,A 错误;实验 1 中产生黑色沉淀后剩余溶液中含有 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CuSO_4 , CuS 电离可忽略,不会出现蓝色沉淀,B 错误;实验 1 现象:立刻产生黑色沉淀,黑色沉淀为 CuS ,可知稀溶液中反应①的速率大于反应②的速率,C 正确;由实验 2 可知,增大 Cu^{2+} 和 S^{2-} 的浓度可使反应②发生,反应②体现 Cu^{2+} 的氧化性和 S^{2-} 的还原性,结合反应 1,说明 Cu^{2+} 的氧化性和 S^{2-} 的还原性与浓度有关,D 正确。

5. D 考查点 ▶ 活化能、反应速率、图像分析

思路分析

(1) 反应① $\text{M} \rightleftharpoons \text{N}$, ② $\text{N} \rightleftharpoons \text{Q}$ 是连续反应,随着反应的进行, M 的浓度不断减小, N 的浓度先增大后减小, Q 的浓度不断增大,则图甲中曲线 a、b、c 分别代表 M 、 Q 、 N 的浓度随时间的变化。

【解析】由分析可知,图甲中曲线 c 代表 N 的浓度变化,A 正确;由图乙可知,升温, k_1 变化较大,由于升高温度,活化能大的反应速率增大程度大,即速率常数增大程度大,则反应①的活化能更大,B 正确;反应初始阶段,反应①、②同时发生,由化学方程式可知,单位时间内 M 的减少量等于 N 和 Q 的增加量,则反应速率的关系为 $v(\text{M}) = v(\text{N}) + v(\text{Q})$,C 正确;由图甲可知,反应过程中随 $c(\text{M})$ 的减小, N 的浓度先增大后减小,则反应过程中,随 M 的浓度减小,反应①的速率减小,而反应②的速率先增大后减小,D 错误。

6. AC 突破点 ▶ 反应速率常数、活化分子百分数、转化率的计算

【解析】结合图中 x 、 y 点 $c(\text{C}_3\text{H}_8)$ 数据可得: $v(x) = 0.55k_1$, $v(y) = 0.65k_2$,由于 $v(x) = v(y)$,则有 $0.55k_1 = 0.65k_2$,可得 $k_1 : k_2 = 13 : 11$,A 错误;由 A 项分析可知, $k_1 > k_2$, x 、 z 两点 $c(\text{C}_3\text{H}_8)$ 相等时, $v(x) > v(z)$,故温度: $T_1 > T_2$, x 点的活化分子百分数大于 z 点,B 正确;容器 I、II 均充入 $1 \text{ mol C}_3\text{H}_8(\text{g})$,I 中 $c(\text{C}_3\text{H}_8)$ 小于 II,说明容器 I 的容积大于 II,故压强: $p_1 < p_2$,容器 II 的容积小、温度低,再减小容器 I 的压强,平衡正向移动,不可能与容器 II 达到等效的平衡,故平衡时各组分的物质的量分数不可能与容器 II 中的相同,C 错误;容器 II 起始 $c(\text{C}_3\text{H}_8) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,说明容器 II 的起始容积为 1 L ,设 $t_1 \text{ min}$ 时容器容积为 $V \text{ L}$,转化了 $x \text{ mol C}_3\text{H}_8$,列出“三段式”如下:

	$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$		
起始量/mol	1	0	0
转化量/mol	x	x	x
$t_1 \text{ min}$ 时量/mol	$1-x$	x	x

根据恒温恒压(T_2 、 p_2)时,容积与其物质的量成正比,则有

$$\frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = \frac{(1+x) \text{ mol}}{V \text{ L}}, V \text{ L} = (1+x) \text{ L}, \text{又知平衡时 } c(\text{C}_3\text{H}_8) =$$

$$0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{则有 } c(\text{C}_3\text{H}_8) = \frac{(1-x) \text{ mol}}{(1+x) \text{ L}} = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{解得}$$

$$x = \frac{1}{3}, \text{故 } t_1 \text{ min 时, } \text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) \text{ 的转化率为 } \frac{\frac{1}{3} \text{ mol}}{1 \text{ mol}} \times 100\% \approx 33\%, \text{D 正确。}$$

7. C 创新点 ▶ 焓变与催化剂的关系、速率常数、活化能

【解析】加催化剂能减小反应活化能，增大反应速率，但是不改变焓变，A 正确；根据公式可知，速率常数 k 只与 E_a 和 T 有关，则升温能改变该反应的速率常数 k ，B 正确；燃烧热定义中的水为液

易错点

态，而该热化学方程式中水为气态，不能用 CH_3OH 、 C_3H_6 燃烧热的数据计算该反应的 ΔH ，C 错误；由图结合题意可知，曲线的斜

率 $-\frac{E_a}{2.303} = \frac{-(110-30)}{10^{-3}} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则 $E_a = [(110-30) \times 2.303 \times 10^3 \times 10^{-3}] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 184.24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，D 正确。

8. BD 创新点 ▶ 速率常数及电离常数的计算公式

思路分析

由基元反应的速率与反应物浓度幂之积成正比，总反应速率为决速反应的速率之和可得 $k c(\text{M}) \cdot c(\text{D}) =$

$k_1 c(\text{D}) \cdot c(\text{HM}^+) + k_2 c(\text{M}) \cdot c(\text{D})$ ，则 $k = k_1 \times \frac{c(\text{HM}^+)}{c(\text{M})} + k_2$ ；由

电离常数 $K_a = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{M})}{c(\text{HM}^+)}$ ，可得 $\frac{c(\text{HM}^+)}{c(\text{M})} = \frac{c(\text{H}^+)}{K_a}$ ，故 $k =$

$\frac{k_1}{K_a} c(\text{H}^+) + k_2$ 。

【解析】由基元反应的速率与反应物浓度幂之积成正比可知，生成 MD^* 的速率为 $k_2 c(\text{M}) \cdot c(\text{D})$ ，A 正确；由思路分析可得总反

应的速率常数 $k = \frac{k_1}{K_a} c(\text{H}^+) + k_2$ ，C 正确；酸性增大，溶液中 $c(\text{H}^+)$

增大，总反应的速率常数 $k = \frac{k_1}{K_a} c(\text{H}^+) + k_2$ ，则 k 增大，总反应速率

增大，B 错误；总反应的速率常数 $k = \frac{k_1}{K_a} c(\text{H}^+) + k_2$ ，代入数据

得 $k = \frac{10^7}{10^{-5}} c(\text{H}^+) + 10^2$ ，当 $\text{pH} = 9$ 和 $\text{pH} = 10$ 时， k 分别为 $10^3 + 10^2$

和 $10^2 + 10^2$ ， H^+ 的浓度对速率常数的影响在 $\text{pH} > 8$ 的一定范围内仍较大，D 错误。

第2节 化学平衡及其影响因素

刷基础

1. C 考点 ▶ 化学平衡状态的判断

【解析】该反应的 $\Delta H < 0$ ，绝热恒容下反应放出热量，体系的温度升高，若体系温度保持不变，则说明反应达到平衡状态，A 正确；体系只有 NO_2 是红棕色气体，若混合气体的颜色保持不变，则 $c(\text{NO}_2)$ 不变，说明反应达到平衡状态，B 正确； SO_3 和 NO 都是生成物，二者的体积比始终为 1:1，故 SO_3 和 NO 的体积比不变不能判断反应是否达到平衡状态，C 错误；生成 NO_2 的速率代表逆反应速率，生成 NO 的速率代表正反应速率，当生成 NO_2 和生成 NO 的速率相等时，该反应达到平衡状态，D 正确。

考点拓展 判断化学平衡状态的两个标志

(1) 动态标志： $v(\text{正}) = v(\text{逆}) \neq 0$ ，其含义为同一物质的生成速率等于其消耗速率；不同物质必须标明是“异向”的反应速率关系，且速率之比等于其化学计量数之比。

(2) 静态标志：各物质的各种“物理量”不变，如质量、物质的量（或浓度）、百分含量（或物质的量分数、质量分数）等。

2. C 考点 ▶ 外界条件对化学平衡的影响

【解析】反应达到平衡后加水稀释，溶液颜色变浅，是因为 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 浓度减小，不能说明是反应物浓度变化影响平衡移动，A 错误；恒温恒容条件下反应达到平衡后充入 Ar ， Ar 不参与

易错点

反应，参与反应的各气体浓度不变，平衡不发生移动，无法探究压强对平衡移动的影响，B 错误；反应 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 为

放热反应,升高温度,气体颜色变深,说明平衡逆向移动,即向吸热反应方向移动,C 正确;向 Zn 和稀硫酸正在反应的体系中滴加少量 CuSO_4 溶液,Zn 和 CuSO_4 溶液反应置换出 Cu,形成 Zn-Cu 原电池,加快反应速率,不是催化剂的作用,且加入催化剂不能使平衡发生移动,D 错误。

3. B 考查点 ▶ 影响化学平衡的因素、浓度对化学平衡移动的影响

【解析】反应速率常数 k 与温度、催化剂等有关,而浓度影响反应速率,不影响反应速率常数,A 正确;1 000 °C 达平衡时, $v_{\text{正}} =$

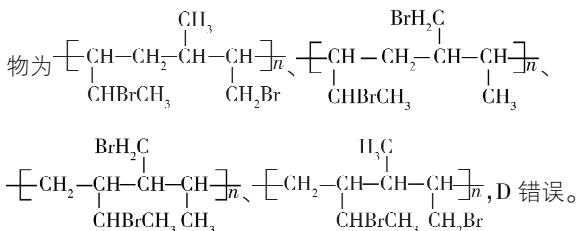
$$v_{\text{逆}}, k_{\text{正}} = \frac{c^2(\text{H}_2)}{c(\text{CH}_4)} k_{\text{逆}} = a k_{\text{逆}}, \text{其他条件不变,降温再次达到平衡时,}$$

平衡逆向移动, $c(\text{H}_2)$ 减小, $c(\text{CH}_4)$ 增大, $\frac{c^2(\text{H}_2)}{c(\text{CH}_4)} < a$,不可能存在

$k'_{\text{正}} = 2ak'_{\text{逆}}$, B 错误;恒温恒压下通入 Ar,容积增加,相当于减压,平衡正向移动,根据勒夏特列原理可知,平衡移动只能减弱条件改变的影响, $c(\text{H}_2)$ 减小,C 正确;钢中含有碳,在合成氨工业中,氢气在高压下会与钢铁中的碳反应,而熟铁中含碳量很低,用熟铁代替钢作衬里可以避免高压下氢气与碳反应, D 正确。

4. AB 考查点 ▶ 平衡常数与产率的影响因素

【解析】两反应 $\Delta S < 0$,由于反应可以自发进行,则二者的 ΔH 均小于 0,两个反应都是放热反应,升高温度平衡逆向移动,则两个反应的平衡常数均减小,A 正确;随着 x 长度的增加,D 在产物中的占比逐渐增大并超过 C,则 x 长度较短时 C 在产物中占比较大,因此生成 C 较容易,反应 1 的活化能小于反应 2 的活化能,B 正确;随着 x 长度的增加,A、B 的转化率提高,反之 x 长度越小转化率越低,则 x 长度越小,C 的产率不一定越高,C 错误;物质 C 和 D 等比加聚时,C 和 D 中两个碳碳双键打开发生加聚反应,产



5. B 考查点 ▶ 化学平衡移动、平衡常数的比较

思路分析

由题图可知,投料比不变时,随温度的升高, CH_4 的平衡转化率增大,所以该反应为吸热反应;在相同的温度下,投料比 $x = \frac{n(\text{CH}_4)}{n(\text{H}_2\text{O})}$ 减小,由于 CH_4 的投料量不变,则 H_2O 的投料量增大,当反应物不止一种时,其他条件不变,增大其中一种气态反应物的投料量会增大其他反应物的平衡转化率,同时降低自身平衡转化率,故投料比 x 越小, CH_4 的平衡转化率越大。

【解析】由题图可知, b 点对应的 CH_4 平衡转化率大于 c 点,结合分析可知, b 点对应投料比小于 c 点,故 $x_1 < x_2$, A 错误;升高温度, CH_4 的平衡转化率增大,平衡正向移动, H_2 平衡产率增大,则 a 点 H_2 平衡产率小于 b 点, B 正确;该反应为吸热反应,升高温度,平衡正向移动,平衡常数增大,则 a 、 b 、 c 对应的平衡常数: $K_a < K_b = K_c$, C 错误;该反应是气体体积增大的反应,反应温度为 $T_1 \text{ K}$ 时,增大压强,平衡逆向移动, CH_4 平衡转化率减小, D 错误。

刷提分

1. B 考查点 ▶ 化学平衡的移动、化学平衡建立的过程、等效平衡理论的综合应用

【解析】实验①中充入 1 mol X 和 1 mol Y,实验②中充入 1 mol Z,二者为等效平衡,二者达到平衡前,实验①中 X 的浓度始终大于实验②中 X 的浓度,平衡时,X 的浓度相等, A 正确;由图可知,

曲线Ⅲ达到平衡所需的时间长,反应速率慢,说明由于绝热,体系温度降低,故该正反应为吸热反应,曲线Ⅲ对应实验③,根据起点相同可以判断曲线Ⅱ对应实验②, $t_1 \sim t_2$ 时间内,实验②中反应从即将达到平衡到达到化学平衡状态,压强的变化量较小,说明Z的变化量较小,Z的平均反应速率较小,实验③在 $t_1 \sim t_2$ 时间内,容器中压强增大的程度较大,且温度降低,说明Z的变化量较大,所以前者<后者,B错误;c、d两点的压强相同,体积相同,

反应吸热,c点温度低,根据 $pV=nRT$ 可知, $n(c) = \frac{p_c V}{RT_c}$,

$n(d) = \frac{p_d V}{RT_d}$, $T_c < T_d$, 故 $n_c > n_d$, C 正确;实验①中充入 1 mol X 和

1 mol Y,实验②中充入 1 mol Z,二者为等效平衡,根据 $K=0.5$,利用三段式可得平衡时反应物转化率 $\alpha_1 = \alpha_2$,绝热、恒容条件下实验③中反应吸热导致温度降低,相同条件下,相对于恒温、恒容条件反应逆向移动,故恒温、恒容条件下转化率大于绝热、恒容条件下转化率,所以 $\alpha_1 = \alpha_2 > \alpha_3$, D 正确。

2. B 考查点 ▶ 化学反应速率、化学平衡

思路分析

从 $\ln k$ 与 $\frac{1}{T}$ 关系图可知,随着温度升高,

$\ln k_1$ 、 $\ln k_{-1}$ 都逐渐增大,且 $\ln k_{-1}$ 增大的程度大,说明升高温度,逆反应速率增加程度大,即升高温度平衡逆向移动,则该反应的正反应为放热反应。

【解析】该反应为放热反应,则正反应的活化能更小,即 $E_1 < E_{-1}$, A 错误;该反应的正反应为放热反应,升高温度,平衡逆向移动,

B 正确;达到平衡时正、逆反应速率相等,则有 $v_1 = v_{-1}$, 故 $\frac{k_1}{k_{-1}} =$

$\frac{c(Q)}{c(N) \cdot c(P)}$, C 错误;加入催化剂可加快反应速率,但不影响平衡移动,故加入催化剂不会提高 N 的平衡转化率, D 错误。

3. BC 考查点 ▶ 温度对平衡的影响、转化率图像分析

【解析】该反应的正反应是放热反应,根据化学方程式可知,该反应的 $\Delta S < 0$, 根据 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, $\Delta G < 0$ 时反应能自发进行,则该反应在低温下正向自发进行, A 错误; M 点 HCl 的转化率为 80%, 通入的是物质的量之比为 1:2 的 O_2 和 HCl, 假设氧气为 1 mol, 则 HCl 为 2 mol, 可列出“三段式”:

	$4HCl(g)$	$+ O_2(g)$	\rightleftharpoons	$2Cl_2(g)$	$+ 2H_2O(g)$
起始量/mol	2	1		0	0
变化量/mol	1.6	0.4		0.8	0.8
平衡量/mol	0.4	0.6		0.8	0.8

该点对应流出气中 Cl_2 的物质的量分数为 $\frac{0.8}{0.4+0.6+0.8+0.8} \times$

$100\% \approx 30.8\%$, B 正确; M 点可视为平衡状态,保持 HCl 的物质

关键点

的量不变,增大氧气的浓度,平衡正向移动,可以增大 HCl 的平衡转化率, C 正确;较低流速下转化率可近似为平衡转化率,由题图可知,流速较低时(横坐标左侧), T_3 温度下 HCl 的转化率最高,该反应的正反应是放热反应,温度升高,平衡逆向移动, HCl 的转化率降低,则温度: $T_1 > T_2 > T_3$, D 错误。

4. AD 考查点 ▶ CH_4/CO_2 催化重整反应与积碳反应的综合分析

【解析】向反应器中通入适量水蒸气,高温下可以与 C 反应生成 CO 和 H_2 , 减少积碳,可减缓 Ra 的衰减, A 正确;压强越大, Ra 降低越快,催化剂活性降低越快,积碳越多,其主要原因是反应③为气体体积减小的反应,加压反应③正向进行,使得积碳增多, B

错误;保持其他条件不变,适当减小投料比 $\frac{n(CO_2)}{n(CH_4)}$ 会降低 CH_4

转化率, C 错误; ① = ② - ③, 根据盖斯定律, $\Delta H_1 = \Delta H_2 - \Delta H_3 =$

$+247.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应①为吸热反应, 通入适量 O_2 , O_2 能与 C 反应放出大量的热, 并减少积碳、减缓 Ra 的衰减, 使得反应①正向进行程度增大, 有利于重整反应, D 正确。

5. A 突破点 ▶ 平衡常数表达式、不同物质反应速率的关系

【解析】 T_0 时, $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的平衡常数 $K=1$, 则有 $c^2(\text{NO}_2)=c(\text{N}_2\text{O}_4)$, 平衡时 $v_{\text{正}}(\text{NO}_2)=2v_{\text{逆}}(\text{N}_2\text{O}_4)$, 则有 $k_1 \cdot c^2(\text{NO}_2)=2k_2 \cdot c(\text{N}_2\text{O}_4)$, 从而可得 $k_1=2k_2$, A 错误; 若 T_1 时, $k_2=0.6k_1$, 即 $k_1=\frac{5}{3}k_2$, 此时 $K'=\frac{c(\text{N}_2\text{O}_4)}{c^2(\text{NO}_2)}=\frac{k_1}{2k_2}=\frac{5}{6}<1=K$, 该反应 $\Delta H<0$, 则 $T_1>T_0$, B 正确; 由图可知, d 点后透光率逐渐减小, 说明 d 点后 $c(\text{NO}_2)$ 逐渐增大, 平衡逆向移动, 则 d 点 $v_{\text{正}}(\text{NO}_2)<v_{\text{逆}}(\text{NO}_2)$, C 正确; 保持容积不变, 再充入一定量 NO_2 气体, 相当于保持 $n(\text{NO}_2)$ 不变、缩小容器的容积, 而缩小容积, 压强增大, 平衡正向移动, NO_2 的平衡转化率变大, D 正确。

考点拓展

(1) 同一反应中, 不同物质反应速率之比等于其化学计量数之比, 则达到平衡时, $v_{\text{正}}(\text{NO}_2)=2v_{\text{正}}(\text{N}_2\text{O}_4)=2v_{\text{逆}}(\text{N}_2\text{O}_4)$, 并非二者相等。

(2) “气体颜色越深, 透光率越低”, 说明透光率越低, $c(\text{NO}_2)$ 越大, 故图中透光率变化反映 $c(\text{NO}_2)$ 的变化。

6. AB 突破点 ▶ 化学平衡状态的判断、化学反应速率和 K_p 的计算

【解析】该反应是反应前后气体体积增加的反应, 容器容积未变, 则 $t_1 \sim t_2 \text{ min}$ 间, 混合气体压强不变, 说明反应已达到平衡状态, A 正确; $0 \sim t_1 \text{ min}$ 内, $\Delta p(\text{CO}_2)=100 \text{ kPa}$, 则平均反应速率为 $\frac{100}{t_1} \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1}$, B 正确; $0 \sim t_2 \text{ min}$, 容器内压强由 200 kPa 增大到 300 kPa , 根据 $pV=nRT$, $t_2 \text{ min}$ 时, 气体总物质的量为 15 mol , 若 $t_2 \text{ min}$ 时, 向容器中瞬间通入 10 mol CO , 气体总物质的量瞬间变为 25 mol , 压强要小于 600 kPa , 故不能呈现曲线 II 的变化, C 错误, 由 C 项分析可推知, $0 \sim t_2 \text{ min}$, CO 消耗了 5 mol , 生成 CO_2 、 SO_2 各 5 mol , 则 $t_2 \text{ min}$ 时各气体的分压为 $p(\text{CO})=p(\text{CO}_2)=p(\text{SO}_2)=100 \text{ kPa}$, 该反应的 $K_p=\frac{100 \text{ kPa} \times 100 \text{ kPa}}{100 \text{ kPa}}=100 \text{ kPa}$, D 错误。

7. D 创新点 ▶ 平衡常数的对数与温度的关系

【解析】由图甲可知, 温度升高, $\lg K_1$ 减小, 即平衡常数 K_1 减小,

关键点

说明温度升高, 反应 I 平衡逆向移动, 则该反应的正反应是放热反应, $a<0$, A 错误; X 点对应反应温度为 400 K , 由图乙可知: X 点乙醇物质的量分数小于平衡时乙醇的物质的量分数, 说明此时反应 II 未达到平衡状态, 反应 II 正向进行, 则有 $v_{\text{正}}>v_{\text{逆}}$, B 错误; 由图甲可知, 反应 I、II 均为放热反应, 升高温度, 化学平衡均逆向移动, 由图乙可知, 600 K 后乙酸甲酯的物质的量分数降低速率大于甲醇物质的量分数的降低速率, 则 600 K 后升高温度对反应 I 的影响程度大于对反应 II 的影响程度, C 错误; 曲线 B 代表的物质随温度升高, 物质的量分数升高, 当温度高于 600 K 时, 乙醇或甲醇的物质的量分数很小, 以反应 I 为主, 温度升高, 反应 I 平衡逆向移动, CO 或甲醚物质的量分数升高, 故曲线 B 表示一氧化碳或甲醚的物质的量分数随温度的变化, D 正确。

第3节 化学平衡常数及转化率的计算

刷基础

1. BD 考查点 ▶ 化学反应速率、平衡常数的计算

【解析】根据表中数据, 反应在 $t_1 \text{ min}$ 内的平均速率 $v(\text{CO})=\frac{(1.20-0.80) \text{ mol}}{2 \text{ L} \times t_1 \text{ min}}=\frac{0.20}{t_1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, 根据化学方程式知, $v(\text{H}_2)=v(\text{CO})=\frac{0.20}{t_1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, A 错误; 由反应物的化学

计量数关系可知, t_1 min 时 $n(\text{H}_2\text{O})$ 为 0.20 mol , 则在 700°C 下, t_1 min 时反应已经达到平衡状态, 此时 $c(\text{CO}) = \frac{0.80 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0.20 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{CO}_2) = c(\text{H}_2) = \frac{0.40 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $K = \frac{0.2 \times 0.2}{0.4 \times 0.1} = 1$, 温度升高至 800°C , 反应平衡常数为 0.64 , 说明温度升高, 平衡常数减小, 那么正反应为放热反应, 逆反应为吸热反应, B 正确; 保持其他条件不变, 向平衡体系中再通入 $0.20 \text{ mol H}_2\text{O}$ 、 0.40 mol H_2 , $c(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0.40 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}_2) = \frac{0.80 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $Q = \frac{0.2 \times 0.4}{0.4 \times 0.2} = 1 = K$, 平衡不移动, 则 $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$, C 错误; CO 与 H_2O 按物质的量之比为 $1:1$ 反应, 充入 0.60 mol CO 和 $1.20 \text{ mol H}_2\text{O}$ 与充入 1.20 mol CO 和 $0.60 \text{ mol H}_2\text{O}$ 在平衡时的生成物的浓度对应相同, 则生成的 $n(\text{CO}_2) = 0.4 \text{ mol}$, D 正确。

2. BC 考查点 ▶ 反应热、压强平衡常数、平衡分压

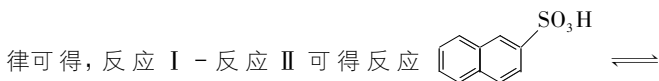
【解析】由图可知, 升高温度, 反应 I 的 $\lg K$ 逐渐增大, 说明升高温度, 平衡正向移动, 则反应 I 的 $\Delta H > 0$, A 错误; 由于 $K_p = p^n(\text{CO})$ 、 $K = \left[\frac{p(\text{CO})}{10^5 \text{ Pa}} \right]^n$, 结合图中数据可知, 1556 K 时, 反应 I 的平衡常数 $K_I = \left[\frac{p(\text{CO})}{10^5 \text{ Pa}} \right]^2 = 10^{3.8}$, 则 $p(\text{CO}) = 10^{6.9} \text{ Pa}$, $K_{pI} = 10^{13.8} \text{ Pa}^2$, 反应 II 的平衡常数 $K_{II} = \frac{p(\text{CO})}{10^5 \text{ Pa}} = 10^{-0.4}$, $K_{pII} = 10^{4.6} \text{ Pa}$, 1556 K 时, 反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) + 4\text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaC}_2(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g})$ 的 $K_p = K_{pI} \cdot K_{pII} = 10^{13.8} \times 10^{4.6} \text{ Pa}^3 = 10^{18.4} \text{ Pa}^3$, B 正确; 保持 1050 K 不变, 假定只发生反应 I, 此时 $\lg K = 0$, 即 $K = \left[\frac{p(\text{CO})}{10^5 \text{ Pa}} \right]^2 = 1$, 则达到平衡时, $p(\text{CO})$ 为 10^5 Pa , C 正确; 保持温度不变, 若将容器容积压缩到原来的一半, 重新建立平衡, 由于温度不变, 平衡常数不变, 反应 I、II 的 $\lg K$ 均不变, D 错误。

知识归纳 化学平衡常数的意义及影响因素

- (1) K 越大, 反应物的转化率越大, 正反应进行的程度越大。
- (2) K 只受温度影响, 与反应物或生成物的浓度无关。
- (3) 化学平衡常数是指某一具体反应的平衡常数。

3. AC 考查点 ▶ 反应速率、热稳定性、平衡常数

【解析】由题图乙可知, 起始阶段反应 I 的速率大于反应 II, 反应速率越快, 反应的活化能越小, 则反应 I 的活化能小于反应 II, 升高温度, 活化能大的反应速率增大的程度大, 则反应 I 的速率增大程度小于反应 II, A 正确; 由图甲可知, 产物 I 转化为产物 II 的反应为反应物总能量大于生成物总能量的放热反应, 物质的能量越高越不稳定, 则产物 I 的热稳定性比产物 II 弱, B 错误; 加入只催化反应 I 的催化剂, 反应 I 的速率增大, 产物 I 的最大占比增大, 则图乙中极值点 e 点可能变为 a 点, C 正确; 由盖斯定律可得, 反应 I - 反应 II 可得反应



, 由图乙知, 平衡时产物 II 的占比为 72% , 产物 I 的占比为 12% , 设平衡时产物 I 浓度为 c , 则产物 II 的浓度为 $6c$, 该反应的平衡常数为 $\frac{K_1}{K_2} = \frac{c(\text{产物 I})}{c(\text{产物 II})} = \frac{1}{6}$, D 错误。

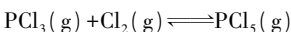
刷提分

1. CD 考查点 ▶ 图像分析、分压平衡常数的计算

【解析】正反应的 $\Delta S < 0$, 且在低温下能自发进行, 结合 $\Delta H - T\Delta S < 0$, 反应能自发进行推测, 该反应的 $\Delta H < 0$ 。从题图中可知, 投料比相同的情况下, T_1 温度下 Δp 最大, T_3 温度下 Δp 最小, 则 T_1 温度下反应正向进行程度最小 (温度越高, 放热反应正向进行的程度越小, Δp 越大), 则温度: $T_1 > T_2 > T_3$, A 错误; 增大投料比, 相当于增大 PCl_3 的投料, Z 点投料比大于 Y 点, Z 点温度低于 Y 点, 而增大 PCl_3 投料、降低温度, 均有利于提高 Cl_2 的平衡转化率, 故

关键点

Cl_2 的平衡转化率: $Z > Y$, B 错误; 由题图 Z 点知, T_3 温度下, $\frac{n(\text{PCl}_3)}{n(\text{Cl}_2)} = 2$ 时, $\Delta p = -60 \text{ kPa}$, $p = 180 \text{ kPa}$, 即起始压强 $p_0 = 180 \text{ kPa} + 60 \text{ kPa} = 240 \text{ kPa}$, 设初始投料 $n(\text{PCl}_3) = 2 \text{ mol}$, $n(\text{Cl}_2) = 1 \text{ mol}$, 转化过程中消耗 $x \text{ mol PCl}_3$, 列出“三段式”:



起始量/mol	2	1	0
转化量/mol	x	x	x
平衡量/mol	$2-x$	$1-x$	x

根据恒温恒容条件下, 气体的压强之比等于其物质的量之比可得:

$$\frac{3 \text{ mol}}{(3-x) \text{ mol}} = \frac{240 \text{ kPa}}{180 \text{ kPa}}, \text{ 解得 } x = \frac{3}{4}, \text{ 则 } \text{PCl}_3(\text{g})、\text{Cl}_2(\text{g})、$$

$$\text{PCl}_5(\text{g}) \text{ 的平衡分压分别为 } \frac{5}{9} \times 180 \text{ kPa}、\frac{1}{9} \times 180 \text{ kPa}、\frac{3}{9} \times$$

$$180 \text{ kPa}, \text{ 故分压平衡常数 } K_p = \frac{\frac{3}{9} \times 180 \text{ kPa}}{\frac{5}{9} \times 180 \text{ kPa} \times \frac{1}{9} \times 180 \text{ kPa}} =$$

$$0.03 \text{ kPa}^{-1}, \text{ C 正确; } T_1 \text{ 温度下, 图中 X 点 } \frac{n(\text{PCl}_3)}{n(\text{Cl}_2)} = 2.5 = \frac{5}{2}, \text{ 当}$$

$$\text{投料比 } \frac{n(\text{PCl}_3)}{n(\text{Cl}_2)} = 0.4 = \frac{2}{5} \text{ 时, 达到平衡时, } \text{PCl}_3 \text{ 的平衡转化率与}$$

关键点

X 点 Cl_2 的平衡转化率相同, 则体系的平衡压强相等, 由于起始压强 $p_0 = 240 \text{ kPa}$, 故平衡压强为 $240 \text{ kPa} - 25 \text{ kPa} = 215 \text{ kPa}$, D 正确。

2. BD 考查点 图像分析及转化率、速率和平衡常数的计算

【解析】该温度下, 增大反应物浓度, 也能加快反应速率, 缩短达到平衡所需的时间, A 错误; $t = 400 \text{ s}$ 时 $p(\text{CH}_3\text{OCH}_3) = 35.0 \text{ kPa}$, 初始容器中 $p(\text{CH}_3\text{OCH}_3) = 41.6 \text{ kPa}$, 则 CH_3OCH_3 的转化率约为

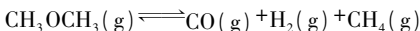
$$\frac{41.6 \text{ kPa} - 35.0 \text{ kPa}}{41.6 \text{ kPa}} \times 100\% \approx 16.0\%, \text{ B 正确; } v(\text{CH}_3\text{OCH}_3) = k \cdot$$

$$p(\text{CH}_3\text{OCH}_3), \text{ 由题图可知, } v(\text{CH}_3\text{OCH}_3) = 4.4 \times 10^{-3} \text{ kPa} \cdot \text{s}^{-1} \text{ 时,}$$

$$p(\text{CH}_3\text{OCH}_3) = 10.0 \text{ kPa}, \text{ 则 } k = \frac{v(\text{CH}_3\text{OCH}_3)}{p(\text{CH}_3\text{OCH}_3)} = 4.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}, \text{ 而 } t =$$

$$400 \text{ s}, p(\text{CH}_3\text{OCH}_3) = 35.0 \text{ kPa}, \text{ 则有 } v(\text{CH}_3\text{OCH}_3) = k \cdot p(\text{CH}_3\text{OCH}_3) = 4.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \times 35.0 \text{ kPa} = 0.0154 \text{ kPa} \cdot \text{s}^{-1}, \text{ C}$$

错误; 设加入 CH_3OCH_3 的物质的量为 1 mol , 反应达到平衡时, CH_3OCH_3 转化的物质的量为 $a \text{ mol}$, 列三段式如下:



起始量/mol	1	0	0	0
转化量/mol	a	a	a	a
平衡量/mol	$1-a$	a	a	a

根据恒温恒容时, 气体的压强之比等于其物质的量之比, 则有

关键点

$$\frac{1 \text{ mol}}{(1+2a) \text{ mol}} = \frac{41.6 \text{ kPa}}{121.6 \text{ kPa}}, \text{ 解得 } a = \frac{25}{26}, \text{ 平衡时气体的总物质的量为}$$

$$\frac{38}{13} \text{ mol}, \text{ 故该反应的平衡常数 } K_p = \frac{121.6 \text{ kPa} \times \frac{25}{\frac{26}{\frac{38}{13}}} \times 121.6 \text{ kPa} \times \frac{25}{\frac{26}{\frac{38}{13}}} \times 121.6 \text{ kPa} \times \frac{25}{\frac{26}{\frac{38}{13}}}}{121.6 \text{ kPa} \times \frac{25}{\frac{26}{\frac{38}{13}}}} = 4.0 \times 10^4 (\text{kPa})^2, \text{D}$$

正确。

考点拓展

(1) 反应条件是恒温恒容时, 根据阿伏加德罗定律及推论, 此条件下气体的压强之比等于其物质的量之比, 将气体的分压与其物质的量相对应, 并进行计算; (2) 速率方程 $v(\text{CH}_3\text{OCH}_3) = k \cdot p(\text{CH}_3\text{OCH}_3)$, k 为反应速率常数, 只与温度有关。

3. D 考查点 ▶ 平衡转化率、压强平衡常数、平衡移动

思路分析

在 400 kPa, 铜基催化剂存在下, 密闭容器中发生反应 I 和反应 II, 550 K 时, CH_3OH 的物质的量分数等于 H_2 的物质的量分数等于 0.4, CO 的物质的量分数为 0.04, 则 HCOOCH_3 的物质的量分数等于 $1 - 0.4 - 0.4 - 0.04 = 0.16$ 。

【解析】温度较低时, CH_3OH 的转化率也低, 故反应的最适温度低于 400 K 不合理, A 错误; 其他条件不变, 压缩容器容积, HCOOCH_3 浓度增大, 平衡移动只能减弱这种变化不能“抵消”, 故达到新的平衡时 HCOOCH_3 的浓度增大, B 错误; 550 K 时, $p(\text{HCOOCH}_3) = 4p(\text{CO})$, 则平衡体系中 $n(\text{HCOOCH}_3) = 4n(\text{CO})$, 又因 $\varphi(\text{CH}_3\text{OH}) = \varphi(\text{H}_2) = 0.4$, 则 $n(\text{CH}_3\text{OH}) = n(\text{H}_2) = 2[n(\text{HCOOCH}_3) + n(\text{CO})]$, 设体系中 $n(\text{CO}) = x \text{ mol}$, 投入 $n(\text{CH}_3\text{OH}) = a \text{ mol}$, 则 $a - 8x - x = 10x$, CH_3OH 的平衡转化率为 $\frac{8x+x}{a} \times 100\% \approx 47.4\%$, C 错误; $p(\text{CH}_3\text{OH}) = p(\text{H}_2) = 0.4 \times 400 \text{ kPa} = 160 \text{ kPa}$, $p(\text{CO}) = 0.04 \times 400 \text{ kPa} = 16 \text{ kPa}$, $p(\text{HCOOCH}_3) = 0.16 \times 400 \text{ kPa} = 64 \text{ kPa}$, $K_p = \frac{p^2(\text{H}_2) \times p(\text{HCOOCH}_3)}{p^2(\text{CH}_3\text{OH})} = \frac{160^2 \times 64}{160^2} \text{ kPa} = 64 \text{ kPa}$, D 正确。

4. A 考查点 ▶ 压强平衡常数、平衡转化率、平衡移动

【解析】由反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的平衡常数 $K_p = p_0 \text{ kPa}$ 可知, t_2 时向容器中充入一定量 CO_2 气体, 则 CO_2 的分压瞬时增大, 但达到平衡时应与 t_2 时刻相同, 故曲线①不为 CO_2 的物质分压变化, A 错误; 由反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的压强平衡常数 $K_p = p_0 \text{ kPa}$ 可知, a 点二氧化碳的分压为 $p_0 \text{ kPa}$, 则 a 点的坐标为 (t_1, p_0) , B 正确; 由图可知, 平衡时氢气的转化率为 $\frac{20p_0 - 10p_0}{20p_0} \times 100\% = 50\%$, C 正确; 平衡时二氧化碳、氢气、一氧化碳、水蒸气的平衡分压分别为 $p_0 \text{ kPa}$ 、 $10p_0 \text{ kPa}$ 、 $10p_0 \text{ kPa}$ 、 $10p_0 \text{ kPa}$, 则压强平衡常数 $K_p = \frac{p(\text{CO}) \cdot p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{CO}_2) \cdot p(\text{H}_2)} = \frac{10p_0 \text{ kPa} \times 10p_0 \text{ kPa}}{p_0 \text{ kPa} \times 10p_0 \text{ kPa}} = 10$, D 正确。

5. BD 突破点 ▶ 速率常数、活化能比较、平衡转化率计算

【解析】由图可知, 起始 $x(\text{NO})$ 相同, 温度为 T_1 时先达到平衡状态, 根据“先拐先平、速率快、条件高”规律, T_1 条件下反应速率

关键点

快, 则温度: $T_1 > T_2$, 由平衡后曲线上下关系可知, T_1 时 $x(\text{NO})$ 大, 说明温度越高, 反应正向进行程度越小, 则该反应的 $\Delta H < 0$, 结合

“ $\Delta H = E_a(\text{正}) - E_a(\text{逆})$ ”推知, $E_a(\text{正}) < E_a(\text{逆})$, A 正确; 图中 a 点反应正向进行, 则浓度商 $Q < \text{平衡常数 } K$, 而 $Q = \frac{c(\text{NO}_2) \cdot c(\text{O}_2)}{c(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_3)}$, $K = \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}}$, 从而可得 $\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} > \frac{c(\text{NO}_2) \cdot c(\text{O}_2)}{c(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_3)}$, B 错误; T_2 温度下, 达到平衡时 $x(\text{NO}) = 0.1$, 设 NO 转化量为 $a \text{ mol}$, 可列出“三段式”如下:

	$\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$			
起始量/mol	0.4	0.6	0	0
转化量/mol	a	a	a	a
平衡量/mol	$0.4-a$	$0.6-a$	a	a

则有 $x(\text{NO}) = \frac{0.4-a}{0.4-a+0.6-a+a} = 0.1$, 解得 $a = 0.3$, 故 T_2 温度

下, O_3 的平衡转化率为 $\frac{0.3 \text{ mol}}{0.6 \text{ mol}} \times 100\% = 50\%$, C 正确; 温度不变,

仅改变初始容器容积, 平衡不移动, 但由于反应物浓度改变, 反应速率改变, 达到平衡的时间改变, 故 $x(\text{NO})$ 随时间的变化曲线发生变化, D 错误。

6. (1) ①1 ②> (2) 0.04 MPa⁻² (3) ① I ②< ③18.2%

考查点 ▶ 化学反应原理的综合应用, 涉及化学平衡常数的计算、反应方向的判断等

【解析】(1) ①由题意可知, 反应③=反应②-反应①, 则平衡常数

的关系为 $K_{x3} = \frac{K_{x2}}{K_{x1}}$; 根据图像可知, $T_1^\circ\text{C}$ 时 $\lg K_{p1} = \lg K_{p2}$, 则有

$K_{p1} = K_{p2}$, 从而推知 $K_{x1} = K_{x2}$, 故有 $K_{x3} = \frac{K_{x2}}{K_{x1}} = 1$ 。

②A、B 两点都是平衡点, 温度越高, 反应速率越大, A 点温度高于

关键点

B 点, 故速率: $v_{\text{逆}}(A) > v_{\text{正}}(B)$ 。

(2) 根据题中数据, 列出三段式:

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

根据恒温恒容条件下气体的物质的量之比等于其压强之比, 则平衡

关键点

分压 $p(\text{H}_2) = 5 \text{ MPa}$ 时, $p(\text{CO}) = p(\text{CH}_3\text{OH}) = 2.5 \text{ MPa}$, 故平衡常

数 $K_{p2} = \frac{2.5 \text{ MPa}}{2.5 \text{ MPa} \times (5 \text{ MPa})^2} = 0.04 \text{ MPa}^{-2}$ 。

(3) ①未达平衡时, 相同温度下, 相同时间内 CO_2 转化率最高的是反应 I, 因此反应 I 反应速率最快, 活化能最小。②在 $T_3 \text{ K}$ 温

度下, b 点 CO_2 的转化率低于反应 I 中 CO_2 的平衡转化率, 此时 b 点反应仍正向进行, 则有 $Q < K$ 。③ c 点 CO_2 转化率为 66.67%

(约为 $\frac{2}{3}$), 利用三段式分析:

	$\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$			
起始量/mol	1	4	0	0
转化量/mol	$\frac{2}{3}$	2	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$
平衡量/mol	$\frac{1}{3}$	2	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$

则 c 点时 CH_3OH 的物质的量分数为 $\frac{\frac{2}{3}}{\frac{1}{3} + 2 + \frac{2}{3} + \frac{2}{3}} \times 100\% \approx$

18.2%。

7. D 创新点 ▶ 自发反应的条件判断、平衡常数 K_p 、曲线分析

【解析】题中可逆反应的正反应方向为气体分子数减小的反应, 增大压强, 平衡正向移动, $x(\text{CH}_3\text{OH})$ 增大, 曲线 M 代表等温过

程 $[x(\text{CH}_3\text{OH})-p]$ 的变化关系,A 错误;曲线 N 代表等压过程 $[x(\text{CH}_3\text{OH})-T]$ 的变化关系,温度升高, $x(\text{CH}_3\text{OH})$ 减小,该反应为放热反应, $\Delta H < 0$,又因 $\Delta S < 0$,则反应在低温条件下自发进行,B 错误; $x(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.04$,反应条件可能为 $4 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 250°C (等温曲线)或 $5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 265°C 左右(等压曲线),C 错误; 210°C 、 $5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 平衡时, $x(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.10$,已知 CO_2 和 H_2 的投料比满足化学计量数之比,则平衡时, $x(\text{CH}_3\text{OH}) = x(\text{H}_2\text{O}) = 0.10$, $3x(\text{CO}_2) = x(\text{H}_2)$,即 $x(\text{CO}_2) = 0.20$, $x(\text{H}_2) = 0.60$, $K_p = \frac{0.10 \times 0.10}{0.20 \times 0.60^3} \times (5 \times 10^5 \text{ Pa})^{-2} \approx 9.3 \times 10^{-13} \text{ Pa}^{-2}$,D 正确。

第4节 化学反应的方向与调控

刷基础

1. B 考查点 ▶ 反应自发的判断、反应速率、平衡移动

【解析】该反应的正反应是气体总分子数减小的反应,则有 $\Delta S < 0$,A 错误;该反应的 $\Delta H < 0$,则有 $\Delta H = \text{反应物的总键能} - \text{生成物的总键能} < 0$,故反应物的总键能小于生成物的总键能,B 正确;催化剂改变活化能,从而改变反应速率,但不能改变反应限度,

易错点

故不能提高二氧化氮的平衡产率,C 错误;升高温度,活化分子百分数增大,则正、逆反应速率都增大,D 错误。

2. C 考查点 ▶ 自发反应

【解析】常温下反应 I 可以自发进行,说明反应 I 的 $\Delta G < 0$,A 正确;反应 I 是气体分子数减小的反应,故 $\Delta S < 0$,常温下可以自发进行,根据 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 可知, $\Delta H < 0$,B 正确;反应 II 在常温下不能自发进行,催化剂不能改变反应的自发性,C 错误;反应 II 中

关键点

有 N—H 键断裂及 O—H 键形成,故反应 II 中有极性键的断裂与形成,D 正确。

3. A 考查点 ▶ 自发反应、活化能、稳定性等

【解析】根据图示可知,该反应为放热反应, $\Delta H < 0$,气体分子数减小, $\Delta S < 0$,由 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ 可知,在低温下较易自发进行,A 正确。根据图示可知,反应历程中最大能垒(活化能)为 $3.66 \text{ eV} - (-2.96 \text{ eV}) = 6.62 \text{ eV}$,B 错误。物质含有的能量越低,物质的稳定性就越强,根据图示可知,水合 CH_3OH 分子的能量比水合 SO_3 分子高,因此水合 SO_3 分子比水合 CH_3OH 分子更稳定,C 错误。根据图示可知,在反应过程中,水参加反应,但最后又生成了水,因此水是该反应的催化剂,起催化作用,能够降低反应的活化能,但不改变反应的焓变,D 错误。

4. C 考查点 ▶ 自发反应的判断、平衡常数、反应热的计算

思路分析

根据图中信息结合原子守恒可知:

反应①为 $\text{CuCl}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CuCl}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) \quad \Delta H_1 = +83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,X 为 Cl_2 ;

反应②为 $\text{CuCl}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CuO}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) \quad \Delta H_2 = -20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,Y 为 O_2 ;

反应③为 $\text{CuO}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CuCl}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_3$ 。

【解析】反应①为 $\text{CuCl}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CuCl}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) \quad \Delta H > 0, \Delta S > 0$,若自发进行要满足 $\Delta H - T\Delta S < 0$,则在高温下可自发进行,A 错误;反应②为 $\text{CuCl}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CuO}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g})$,则平衡常数 $K = \frac{c^{\frac{1}{2}}(\text{Cl}_2)}{c^{\frac{1}{2}}(\text{O}_2)}$,B 错误;将反应 $4\text{HCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = -116 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 编号为④,则 $\frac{1}{2} \times \text{④} - \text{①} - \text{②}$ 可得

反应③,根据盖斯定律,反应③的反应热 $\Delta H_3 = \frac{1}{2} \times \Delta H - \Delta H_1 - \Delta H_2 = \frac{1}{2} \times (-116 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (+83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -121 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, C 正确;将反应①+②可知,制得 1 mol Cl_2 ,需要投入 1 mol CuCl_2 , D 错误。

5. BC 考查点 ▶ 化学反应的热量变化、平衡移动、平衡常数、化学反应速率

【解析】从 $\text{C}(\text{s}) + 2\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -34.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 可知,每生成 44 g CO_2 放出的热量为 34.0 kJ,则产生 22 g CO_2 ,放出的热量为 17.0 kJ, A 正确;改变固体物质的用量不影响平衡,故达到平衡后增大活性炭的用量,平衡不移动, B 错误;在 950~1 000 K 之间,化学反应还没有达到平衡状态,反应仍正向进行,故速率: $v_{\text{正}} > v_{\text{逆}}$, C 错误;1 050 K 时,设 NO 的起始量为 2 mol,转化率为 80%,则转化 1.6 mol NO,容器内压强为 p_0 ,列三段式:

	$\text{C}(\text{s}) + 2\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$		
$n_{\text{始}}/\text{mol}$	2	0	0
$n_{\text{转}}/\text{mol}$	1.6	0.8	0.8
$n_{\text{平}}/\text{mol}$	0.4	0.8	0.8

反应为气体分子数不变的反应,可用物质的量代替气体分压,则

易错点

1 050 K 时反应的化学平衡常数 $K_p = \frac{0.8 \times 0.8}{0.4^2} = 4$, D 正确。

刷 提分

1. D 考查点 ▶ 自发反应、焓变

【解析】由图可知,该反应的 $\Delta H < 0$,由热化学方程式中的各物质的化学计量数可知,该反应的 $\Delta S < 0$,在低温时,该反应的 $\Delta H - T\Delta S < 0$,故该反应低温条件下能自发进行, A 错误;由反应历程图可知该历程中最小能垒(活化能)步骤的反应方程式为 $\text{CH}_2\text{O}^* + \text{OH}^* + 3\text{H}^* \longrightarrow \text{CH}_3\text{O}^* + \text{OH}^* + 2\text{H}^*$, B 错误;催化剂不能改变反应的 ΔH , C 错误;最后一步是生成的 CH_3OH 、 H_2O 从催化剂表面解吸成为气体的过程,所以该过程的 $\Delta S > 0$, D 正确。

2. (1) pH 升高,氢氧根离子浓度增大,部分 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 直接生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$

(2) ① $3\text{ClO}^- + 2\text{NH}_4^+ \longrightarrow \text{N}_2 \uparrow + 3\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$ ②氧化剂次氯酸钠不稳定,温度升高受热分解 ③次氯酸钠加入量过大,导致污水中部分氨氮被氧化为其他价态的物质例如硝酸根离子,则总氮去除率下降

考查点 ▶ 氧化还原反应方程式的书写与配平、化学反应条件的分析

【解析】(2) ① NaClO 具有氧化性,废水中的氮呈 -3 价,被氧化为 N_2 ,还原产物为氯化钠,则该反应的离子方程式为 $3\text{ClO}^- + 2\text{NH}_4^+ \longrightarrow \text{N}_2 \uparrow + 3\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$ 。

3. C 创新点 ▶ 自发反应、焓变、生产条件的选择

【解析】由 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 可知, ΔG 与压强无关, A 错误;基元反应 II 在任何条件下均可自发进行,基元反应 II 的 $\Delta H < 0$,故基元反应 II 中反应体系的熵呈增大趋势, B 错误;活化能越大,反应速率越慢,慢反应决定总反应速率,从总反应来看,决定该过程反应快慢的是基元反应 I, C 正确;温度降低反应速率减慢,在工业生产中,不是反应温度越低越好, D 错误。

热点 5 化学反应历程分析

刷 热点

1. B 考查点 ▶ 热化学方程式书写及正误判断、影响化学平衡的因素、基元反应与反应历程

【解析】步骤①中氢分子断裂氢氢键形成氢原子, DMF 分子和 H

原子吸附在铜催化剂表面,而步骤③则表明形成了 C—H 键,A 错误;该历程中的最大能垒(活化能)为 $2.21 \text{ eV} - 1.02 \text{ eV} = 1.19 \text{ eV}$,B 正确;升高温度可以加快反应速率,根据历程图可知,该反应为放热反应,依据勒夏特列原理,升高温度,该反应平衡逆向移动,DMF 的平衡转化率降低,C 错误;图中表示该反应中单个 DMF 分子转化时释放的能量为 $0 \text{ eV} - (-1.02 \text{ eV}) = 1.02 \text{ eV}$,所以 1 mol DMF 完全转化为三甲胺,释放出的能量为 $1.02 N_A \text{ eV}$ (N_A 为阿伏加德罗常数的值),该条件下,DMF 完全转化为三甲胺的热化学方程式为 $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = -1.02 N_A \text{ eV} \cdot \text{mol}^{-1}$,D 错误。

2. C 考查点 ▶ 影响化学平衡的因素

【解析】活化能越小,反应越快,活化能: $\text{OA} \rightarrow \text{GX} < \text{GX} \rightarrow \text{GC}$,A 错误;以 CO_2 和 N_2 为原料合成 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ 的过程中,C、N 的化合价都降低,发生了还原反应,故甘氨酸在阴极区生成,B 错误; $\text{GX} \rightarrow \text{GC}$ 发生了还原反应,反应式为 $\text{HOOCCHO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HOOCCH}_2\text{OH}$,C 正确;催化剂只能加快反应速率,不能使平衡移动,平衡转化率不变,D 错误。

3. B 考查点 ▶ 反应机理的分析

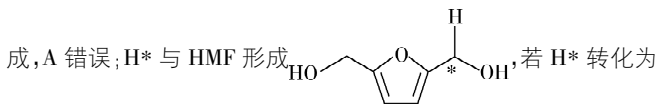
【解析】第①步为 H_2SO_3 的电离,第②③步为过氧化物中间体产生的过程,A 正确;根据④→⑤的过程可知,水中氧原子来自 HSO_3^- ,若用 $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$ 代替 H_2O_2 ,则反应过程中无 H_2^{18}O 生成,B 错误;③→④的过程中硫氧双键变为硫氧单键,S 的杂化方式发生改变,C 正确; H_2SO_4 的酸性强于 H_2SO_3 ,前者的非羟基氧原子多于后者,故非羟基氧原子的吸电子效应导致羟基极性增强,D 正确。

4. B 考查点 ▶ 基元反应与反应机理、乙烯的加成反应

【解析】从反应机理可知,第一步 Br_2 在环境诱导下键的极性增强,若体系中有 NaCl , Cl^- 有可能参与后续反应,与溴鎓离子结合,从而生成 $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$,A 正确。溴水中存在水,水是极性分子,会对 Br_2 分子产生诱导作用,增强 $\text{Br}-\text{Br}$ 键的极性,更有利于反应进行;而 CCl_4 为非极性溶剂,对 Br_2 分子的诱导作用较弱,所以相同条件下,乙烯与溴水反应比与溴的 CCl_4 溶液反应更容易,B 错误。玻璃容器表面的 $\text{Si}-\text{O}$ 键具有一定极性,能对 Br_2 分子产生环境诱导,增强 $\text{Br}-\text{Br}$ 键的极性,对反应进行有一定的促进作用,C 正确。乙烯与溴的 CCl_4 溶液反应,体系中只有乙烯、溴和 CCl_4 , CCl_4 不参与反应,能减少其他副反应的发生,从而可得到更纯净的 1,2-二溴乙烷,D 正确。

5. A 考查点 ▶ 基元反应与反应历程、电极反应式的书写、共价键的形成及主要类型

【解析】反应过程中无非极性键的断裂,有 $\text{H}-\text{H}$ 非极性键的形成,A 错误; H^* 与 HMF 形成



H_2 会降低 BHMF 的产率(副反应生成副产物,降低主产物的产率),B 正确;水得电子生成 OH^- 和 H^* , H^* 与 HMF 反应生成 BHMF,C 正确; Pb/PbO 复合催化剂能提供双中心活性位点吸附 H^* (Pb) 和 HMF (PbO),D 正确。

6. AC 考查点 ▶ 基元反应与反应历程

【解析】反应历程中有 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{O}=\text{O}$ 的断裂和 $\text{C}-\text{C}$ ($\text{C}=\text{C}$ 中 π 键)、 $\text{C}-\text{O}$ 的形成,有极性键和非极性键的断裂和形成,A 错误;由基元反应可知,过渡态Ⅳ的物质中含有过氧键,其氧化性强于过渡态Ⅱ,B 正确;由反应历程可知,基元反应②的能垒最大,反应速率最慢,基元反应②为决速步骤,C 错误;由反应历程可知,乙苯氧化脱氢反应为
获得苯乙烯和一种绿色消毒剂 H_2O_2 ,D 正确。

7. CD 考查点 ▶ 基元反应与反应历程

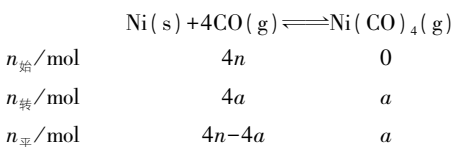
【解析】由图甲可知,物质 1、2、3、4 中铁元素均为+2 价,所以反应过程中铁元素的化合价没有发生变化,A 错误;由图乙可知,物质 2 和水生成物质 3 与甲酸根离子的反应是放热反应,反应物的总能量大于生成物的总能量,但不能判断物质 2 和物质 3 的能量的大小关系,所以不能比较二者稳定性,B 错误;由图甲可知,M 为氢氧根离子,物质 3 转化为物质 4 的反应为物质 3 与氢氧根离子反应生成物质 4 和水,说明碱性环境有利于二氧化碳氢化反应的发生,C 正确;由图甲可知,二氧化碳氢化反应的反应物为二氧化碳、氢气和氢氧根离子,生成物为甲酸根离子和水,总反应的方程式为 $\text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{OH}^- \xrightarrow{\text{催化剂}} \text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$,D 正确。

突破 5 化学反应速率与化学平衡图像分析

刷 难关

1. B 考查点 与物质摩尔分数变化有关图像的分析、化学平衡常数的计算、转化率的计算

【解析】反应焓变等于正反应活化能减去逆反应活化能,在同一压强下,温度升高,平衡时 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的摩尔分数减小,平衡逆向移动,反应为放热反应, $\Delta H < 0$, 则活化能: $E_a(\text{正}) < E_a(\text{逆})$, A 正确;正向反应是气体体积减小的反应,相同条件下,增大压强,平衡正向移动,平衡时 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的摩尔分数增大,故 $p_1 < p_2 < p_3 < p_4$, B 错误;M 点, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的摩尔分数为 50%, 则 CO 的摩尔分数也为 50%, 设 CO 初始投料为 $4n \text{ mol}$, 平衡时生成 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 为 $a \text{ mol}$, 列三段式:



$$4n-4a=a, a=\frac{4}{5}n, \text{则 CO 平衡转化率 } \alpha=\frac{\frac{4}{5}n \times 4}{4n} \times 100\% = 80\%,$$

C 正确;N 点, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的摩尔分数为 80%, 则 CO 的摩尔分数为 20%, 则 N 点对应温度下的压强平衡常数 $K_p = \frac{0.8p_2}{(0.2p_2)^4} = \frac{500}{p_2^3}$, D 正确。

2. A 考查点 与转化率变化有关图像的分析、化学平衡常数的影响因素及应用

【解析】 $T_5 \text{ K}$ 时, NO_2 的生成速率(C 点)是 N_2 的生成速率(D 点)的 2 倍, 正、逆反应速率相等, 此时反应达到平衡状态, 因此 $v_{\text{正}}=v_{\text{逆}}$ 的有 C、D 点, A 错误;该反应是气体体积增大的反应, 增大压强, 平衡逆向移动, NO_2 的转化率减小, 故图乙中 E 到 F 段曲线还未达到平衡状态, $v_{\text{逆}}$ 逐渐增大, F 点恰好达到平衡状态, $v_{\text{正}}=v_{\text{逆}}$, 因此图乙中 E 点的 $v_{\text{逆}}$ 小于 F 点的 $v_{\text{正}}$, B 正确;平衡常数 K 只与温度有关, 温度不变化学平衡常数 K 不变, E 点和 G 点温度相同, 故 $K(E)=K(G)$, 但 E 点和 G 点压强不同, 气体浓度与压强有关, 压强越大, 容器容积越小, 浓度越大, 即 $c(E) < c(G)$, C 正确;在恒温恒容下, 向图乙中 G 点平衡体系中充入一定量的 NO_2 , 反应物浓度增大, 化学平衡正向移动, 但 NO_2 的平衡转化率减小, D 正确。

3. AC 考查点 化学平衡图像分析

思路分析

(1) 图甲中反应 I、II 的 $\ln K_x$ 随 $\frac{1}{T}$ 增大而减小, 即随温度升高, $\ln K_x$ 增大, 则有 $\Delta H_1 > 0$ 、 $\Delta H_2 > 0$ 。(2) 反应 I、II 都是吸热反应, 随温度升高, $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 的转化率逐渐增大, 故曲线 L_2 表示 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 的转化率的变化情况, 曲线 L_1 表示 HCOOCH_3 选择性的变化情况。

【解析】反应 I、II 的 $\Delta H_1 > 0$ 、 $\Delta H_2 > 0$ ，且反应 I 对应曲线斜率的

关键点

绝对值大，说明反应 I 的平衡常数受温度影响更大，则有 $\Delta H_1 >$

$\Delta H_2 > 0$ ，故有 $\frac{\Delta H_1}{\Delta H_2} > 1$ ，A 错误；曲线 L_1 表示 HCOOCH_3 选择性的变化

情况，B 正确； T_1 时， $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 的转化率为 20.0%， HCOOCH_3 选择性为 40.0%，则有 $n(\text{HCOOCH}_3) = 5 \text{ mol} \times 20.0\% \times 40.0\% \times \frac{1}{2} = 0.2 \text{ mol}$ ，C 错误；由图乙可知，高于 T_1 时， HCOOCH_3 选择性降低，说明温度对反应 II 的速率的影响大于反应 I，则

$\frac{n(\text{CO})}{n(\text{HCOOCH}_3)}$ 和 $\frac{m(\text{CO})}{m(\text{HCOOCH}_3)}$ 随着温度升高而增大，D 正确。

4. BC **突破点** ▶ 化学平衡的有关计算、外界条件对化学平衡影响的图像

【解析】 $p(\text{NH}_3)$ 表示 NH_3 的分压， $\lg p(\text{NH}_3)$ 越大，说明分压越大，说明其体积分数或物质的量分数越大；初始投入等物质的量的 HNC O 和 NH_3 ，由化学方程式知，平衡时 HNC O 和 NH_3 的物质的量相等。平衡时，相同的 $\lg p(\text{NH}_3)$ 时， $T_2^\circ\text{C}$ 时的 $\lg p[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ 小于 $T_1^\circ\text{C}$ 时的 $\lg p[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ ，说明 $T_1^\circ\text{C} \rightarrow T_2^\circ\text{C}$ ，平衡逆向移动，该反应是放热反应，则 $T_1 < T_2$ ，A 错误； $K^\ominus =$

$$\frac{\left[\frac{p(\text{G})}{p^\ominus}\right]^g}{\left[\frac{p(\text{D})}{p^\ominus}\right]^d \left[\frac{p(\text{E})}{p^\ominus}\right]^e} = \frac{p(\text{G})^g}{p(\text{D})^d p(\text{E})^e} \times (p^\ominus)^{d+e-g} = K_p (p^\ominus)^{d+e-g}, \text{ 则}$$

$K^\ominus(T_1) = K_p(T_1) (p^\ominus)^{d+e-g}$ ， $K^\ominus(T_2) = K_p(T_2) (p^\ominus)^{d+e-g}$ ，故

$\frac{K_p(T_1)}{K_p(T_2)} = \frac{K^\ominus(T_1)}{K^\ominus(T_2)}$ ，B 正确； $T_2^\circ\text{C}$ 下平衡时， $\lg p(\text{NH}_3) = 1$ 时，

$\lg p[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] = 3$ ，则 $p(\text{NH}_3) = 10 \text{ kPa}$ ， $p(\text{HNC O}) = 10 \text{ kPa}$ ，

$p[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] = 1\,000 \text{ kPa}$ ，则 $K_p(T_2) = \frac{p[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]}{p(\text{NH}_3)p(\text{HNC O})} =$

$\frac{1\,000}{100} \text{ kPa}^{-1} = 10 \text{ kPa}^{-1}$ ，若平衡时， $p(\text{NH}_3) \approx 4.9 \text{ kPa}$ ，则 $K_p(T_2) =$

$\frac{p[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]}{p(\text{NH}_3)p(\text{HNC O})} = \frac{p[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]}{4.9 \times 4.9 \text{ kPa}^2} = 10 \text{ kPa}^{-1}$ ，则 $p[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] =$

240.1 kPa ， $p_{\text{总}} = p[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] + p(\text{NH}_3) + p(\text{HNC O}) = 240.1 \text{ kPa} + 4.9 \text{ kPa} + 4.9 \text{ kPa} = 249.9 \text{ kPa} \approx 250 \text{ kPa}$ ，则平衡时体系的总压强

为 250 kPa，C 正确；此反应 $\text{HNC O}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{g})$ 是总物质的量减小的反应，若改为恒压密闭容器，相对于恒容密闭容器来说，相当于增大压强，平衡正向移动，平衡时 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 的体积分数增大，D 错误。

5. (1)+41

(2) 温度升高对反应 III 的促进程度比对反应 IV 的促进程度大

(3) c

(4) CO 17.9

(5) BD

(6) 图甲中曲线 c 在 1 273 K 时积碳量几乎为零，则主要发生反应 I，温度升高反应 I 平衡向正反应方向移动，产物 H_2 、CO 增多

突破点 ▶ 焓变的计算、平衡图像分析、化学平衡常数的计算、影响化学平衡的因素

【解析】(1) $\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{CO}(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓 ($\Delta_f H_m^\ominus$) 分别为 $0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-393 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ $\Delta H_2 = (-110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (-242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-393 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = +41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 反应 III: $\text{CH}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s})$ $\Delta H_3 = +75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、反应 IV: $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$ $\Delta H_4 = +173 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 均为吸热反应，升高温度平衡均正向移动，在 573 ~ 853 K、 $n(\text{CO}_2)$ ：

$n(\text{CH}_4) = 0.5$ 时, 积碳量随着温度的升高而增大的原因是温度升高对反应Ⅲ的促进程度比对反应Ⅳ的促进程度大。

(3) 结合图像中 $n(\text{CO}_2) : n(\text{CH}_4) = 0.5$ 时积碳量最高, 其 $n(\text{CO}_2) : n(\text{CH}_4)$ 分别为 1.0、2.0 和 3.0 时降低, 说明随着 CO_2 的量增多, 积碳量减少, 故 $n(\text{CO}_2) : n(\text{CH}_4) = 1.0$ 的曲线是 c。

(4) 随着温度的升高, $n_{\text{平}}(\text{CO}_2) > n_{\text{平}}(\text{CH}_4)$, 说明反应Ⅲ消耗的 CH_4 量大于反应Ⅳ消耗的 CO_2 量, 则反应Ⅲ生成的 H_2 量(对应曲线 d) 大于反应Ⅳ生成的 CO 量(对应曲线 e)。初始投料 $n(\text{CO}_2) = n(\text{CH}_4) = 1 \text{ kmol}$, 由题图乙知, 625°C 时, $n(\text{CO}_2) = n(\text{H}_2\text{O}) = 0.5 \text{ kmol}$, $n(\text{CH}_4) = 0.2 \text{ kmol}$, 由 H 元素守恒可知

$$n(\text{H}_2) = \frac{1}{2}(1 \times 4 - 0.2 \times 4 - 0.5 \times 2) \text{ kmol} = 1.1 \text{ kmol}, \text{ 由题图乙知,}$$

$$n(\text{CO}) = 0.5 \text{ kmol}, n_{\text{总}} = 2.8 \text{ kmol}, \text{ 反应Ⅳ的 } K_p =$$

$$\frac{\left(\frac{0.5}{2.8} \times 100 \text{ kPa}\right)^2}{\frac{0.5}{2.8} \times 100 \text{ kPa}} \approx 17.9 \text{ kPa}。$$

(5) 积碳为固体, 平衡后, 移除部分积碳, 反应Ⅲ平衡不移动, A 错误; 根据图像随着 CO_2 的量增多, 积碳量减少, 故温度一定时, 增大投料比 $n(\text{CO}_2) : n(\text{CH}_4)$, 有利于减少积碳, B 正确; 催化剂只改变反应速率, 不能改变积碳量, 即使催化剂 M 优于催化剂 N, 使用催化剂 N 时积碳量也不会减少, C 错误; 反应Ⅲ: $\text{CH}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \quad \Delta H_3 = +75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则甲烷的标准摩尔生成焓为 $\Delta H_5 = -75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应热 $\Delta H = \text{生成物标准摩尔生成焓之和} - \text{反应物标准摩尔生成焓之和}$, 则反应 $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g})$ 的焓变 $\Delta H = [-393 + 0 - (-75) - 2 \times (-242)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +166 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 即该反应为吸热反应, 随温度升高, 平衡正向移动, 平衡常数 K 逐渐增大, D 正确。

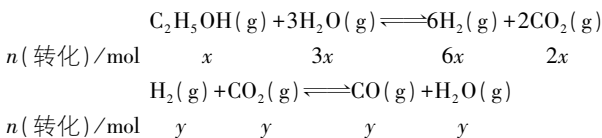
(6) 结合图甲、乙, 在 1273 K 时按 $n(\text{CO}_2) = n(\text{CH}_4)$ 投料时, d、e 曲线几乎达到最大值的原因是图甲中曲线 c 在 1273 K 时积碳量几乎为零, 则主要发生反应Ⅰ, 温度升高反应Ⅰ平衡向正反应方向移动, 产物 H_2 、 CO 增多。

突破 6 多重平衡体系分析

刷 难关

1. CD 考查点 温度对化学平衡移动的影响、化学平衡常数的计算、转化率的相关分析

【解析】反应Ⅰ、Ⅱ均为吸热反应, 随着温度升高, 反应Ⅰ平衡正向移动, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的平衡转化率始终增大; 随着温度升高, 反应Ⅱ平衡也正向移动, 不断生成水, 使水的平衡转化率降低, 故 L_1 代表 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的平衡转化率, L_2 代表 H_2O 的平衡转化率, A 错误。对于吸热反应来说, 温度越高, 平衡常数越大, 故 a、b 点对应反应Ⅰ的平衡常数: $K(a) < K(b)$, B 错误。由图可知, 200°C 时, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 与水的平衡转化率都为 80%, 则只发生反应Ⅰ, 因此 $n(\text{H}_2) : n(\text{CO}_2) = 3 : 1$, C 正确。由图可知, 500°C 时, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的平衡转化率为 95%, 水的平衡转化率为 70%, 设反应Ⅰ中转化的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的物质的量为 $x \text{ mol}$, 反应Ⅱ中生成的 H_2O 的物质的量为 $y \text{ mol}$, 列出转化关系式:



$x = 2 \times 95\% = 1.9$, $3x - y = 6 \times 70\% = 4.2$, 解得 $y = 1.5$, 平衡时, H_2 、 CO_2 、 CO 、 H_2O 的物质的量分别为 9.9 mol 、 2.3 mol 、 1.5 mol 、 1.8 mol , 500°C 时, 对于反应前后气体分子数不变的反应Ⅱ来

说, 平衡常数 $K_x = K_c = \frac{\frac{1.5}{2} \times \frac{1.8}{2}}{\frac{9.9}{2} \times \frac{2.3}{2}} = \frac{30}{253}$, D 正确。

2. AC 考查点 ▶ 平衡图像分析、转化率、速率和平衡状态

【解析】由题图甲可知，反应至 7 h 时， $n(\text{C}_{10}\text{H}_{12}) = 0.020 \text{ mol}$ 、 $n(\text{C}_{10}\text{H}_8) = 0.395 \text{ mol}$ ，根据碳元素守恒可知，反应消耗的 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ 的物质的量为 $0.020 \text{ mol} + 0.395 \text{ mol} = 0.415 \text{ mol}$ ，故 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ 的转化率为 $\frac{0.415 \text{ mol}}{1.000 \text{ mol}} \times 100\% = 41.5\%$ ，A 正确；结合反应①②可知，在

7 h 时，反应体系中氢气的物质的量为 $0.395 \text{ mol} \times 2 + (0.020 \text{ mol} + 0.395 \text{ mol}) \times 3 = 2.035 \text{ mol}$ ，B 错误；由题图乙可知，反应①②都是吸热反应，且有 $\Delta H_1 > \Delta H_2$ ，升高温度，对反应热绝

关键点

对值大的反应影响更大，故升高温度，反应①的速率增加更大，C 正确；7 h 后， $n(\text{C}_{10}\text{H}_8)$ 仍不断增大，说明反应②正向进行，反应②消耗 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ ，会使反应①平衡正向移动，故 7 h 后反应①未达到平衡状态，D 错误。

考点拓展 分析多重平衡体系问题时，要搞清的两个反应的关系

(1) 并列反应，两个反应的反应物相同，存在竞争关系，常借助元素守恒进行计算；(2) 连续反应，第一个反应的产物是第二个反应的反应物，可按先进行第一个反应再进行第二个反应的方式进行计算。

3. B 考查点 ▶ 平衡图像分析、平衡常数的计算、反应条件的控制

思路分析

两反应均为放热反应，升高温度，两反应平衡均向逆反应方向移动，CO 的物质的量增大，故曲线 M 表示 CO 的物质的量随温度的变化，反应 I 平衡向逆反应方向移动， C_2H_4 的物质的量减小，故曲线 Q 表示 C_2H_4 的物质的量随温度的变化，则曲线 P 表示 H_2 的物质的量随温度的变化。

【解析】曲线 P 表示 H_2 的物质的量随温度的变化，A 错误；由图像知，温度为 $T_1^\circ\text{C}$ 时， $n_{\text{平衡}}(\text{CO}) = 3.5 \text{ mol}$ ， $n_{\text{平衡}}(\text{C}_2\text{H}_4) = 1 \text{ mol}$ ， $n_{\text{平衡}}(\text{H}_2) = 2.5 \text{ mol}$ ，反应 I 消耗的 CO 的物质的量为 2 mol，生成的 H_2O 的物质的量为 2 mol，则反应 II 消耗的 CO 的物质的量为 0.5 mol，消耗的水的物质的量为 0.5 mol，则 $n_{\text{平衡}}(\text{CO}_2) = 0.5 \text{ mol}$ ， $n_{\text{平衡}}(\text{H}_2\text{O}) = 1.5 \text{ mol}$ ，可得反应 II 的平衡常数为 $\frac{2.5}{3.5} \times \frac{0.5}{1.5} = \frac{5}{21}$ ，B 正确；由图像可知， H_2 的物质的量先增大后减

小，由方程式知，升高温度，两反应平衡均向逆反应方向移动，反应 I 平衡逆向移动使 H_2 的物质的量增大，反应 II 平衡逆向移动使 H_2 的物质的量减小， H_2 的物质的量先增大，说明温度小于 $T_2^\circ\text{C}$ 时以反应 I 为主，故为提高乙烯的选择性，温度应控制在 $T_2^\circ\text{C}$ 以下，C 错误；恒温恒压条件下，若同等程度提高 H_2 和 CO 的物质的量，容器的容积也相应扩大，不一定有利于提高乙烯的产量，D 错误。

4. C 突破点 ▶ 浓度对化学平衡移动的影响、化学平衡常数的计算、化学平衡图像分析

思路分析


由题干信息可知，当 $\frac{n(\text{F}_2)}{n(\text{Xe})} > 2.5$ 时，认为 Xe 完全反应，即反应①已经完全进行，Xe(g) 完全反应，随着 $\frac{n(\text{F}_2)}{n(\text{Xe})}$ 的增大，即 F_2 的用量增多，反应②③的平衡均正向移动，则 $n(\text{XeF}_2)$ 逐渐减小， $n(\text{XeF}_4)$ 先增大后减小， $n(\text{XeF}_6)$ 逐渐增大，即曲线 x 代表 $n(\text{XeF}_6)$ 、曲线 y 代表 $n(\text{XeF}_4)$ 、曲线 z 代表 $n(\text{XeF}_2)$ 。

【解析】曲线 y 代表产物 XeF_4 的物质的量，A 错误；由题干图示

信息结合思路分析可知, a 点 $n(\text{XeF}_4) = n(\text{XeF}_2)$, 即 $p(\text{XeF}_4) = p(\text{XeF}_2)$, 则 $K_{p2} = \frac{p(\text{XeF}_4)}{p(\text{XeF}_2) \cdot p(\text{F}_2)} = \frac{1}{p(\text{F}_2)} = \frac{1}{16} \text{ kPa}^{-1}$, 同理 c 点 $n(\text{XeF}_4) = n(\text{XeF}_6)$, 即 $p(\text{XeF}_4) = p(\text{XeF}_6)$, 则 $K_{p3} = \frac{p(\text{XeF}_6)}{p(\text{XeF}_4) \cdot p(\text{F}_2)} = \frac{1}{p(\text{F}_2)} = \frac{1}{225} \text{ kPa}^{-1}$, 故 $K_{p2} > K_{p3}$, B 错误; 由题干信息可知, 当 $n(\text{XeF}_4)$ 最大时即题图中 b 点, 此时 $n(\text{XeF}_2) = n(\text{XeF}_6)$, 结合 B 项解析可知, 反应 $\text{XeF}_2(\text{g}) + 2\text{F}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{XeF}_6(\text{g})$ 的 $K_p = K_{p2} \cdot K_{p3} = \frac{1}{3600} \text{ kPa}^{-2}$, 即 $K_p = \frac{p(\text{XeF}_6)}{p(\text{XeF}_2) \cdot p^2(\text{F}_2)} = \frac{1}{p^2(\text{F}_2)} = \frac{1}{3600} \text{ kPa}^{-2}$, 故 $p(\text{F}_2) = 60 \text{ kPa}$, C 正确; 结合 C 项解析, $n(\text{XeF}_4)$ 达到最大值时 F_2 的分压 $p(\text{F}_2) = 60 \text{ kPa}$, 若此时体系总压为 100 kPa , 则 XeF_2 、 XeF_4 和 XeF_6 的总压为 40 kPa , 此时 XeF_2 和 XeF_6 的物质的量之比是 $1:1$, 则二者的平均化学式为 XeF_4 , 可以看作只含 XeF_4 , 则此时可看作 $n(\text{F}_2):n(\text{XeF}_4) = 6:4$, 依据元素守恒, 起始投料比 $n(\text{F}_2):n(\text{Xe}) = (6+8):4 = 7:2$, D 错误。


5. AC 突破点 ▶ 化学反应速率计算、温度对化学平衡移动的影响、转化率的计算

【解析】I 中, 相同条件下, 若增大 $\frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{C}_5\text{H}_6)}$, 氢气的量增大, 反应

①平衡正向移动,  选择性提高, A 正确; 根据 $\frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{C}_5\text{H}_6)} = 1$ 以

及题图甲, 设加入的环戊二烯物质的量为 $a \text{ mol}$, 50°C 时环戊烯的物质的量为 $x \text{ mol}$, 则加入的 H_2 物质的量为 $a \text{ mol}$, 环戊二烯的转

化率为 72% , 环戊烯的选择性为 74% , 则 $\frac{x}{0.72a} = 0.74$, $x =$

$0.5328a$, 根据  $(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{cyclopentadiene structure}(\text{g})$, 则 H_2 消耗

$0.5328a \text{ mol}$, H_2 转化率为 $\frac{0.5328a}{a} \times 100\% = 53.28\%$, B 错误; 根

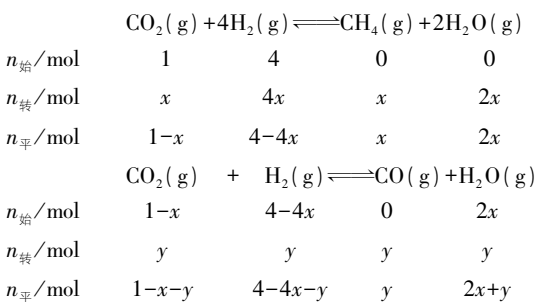
据题图乙可知, 相同时间段内, 环戊二烯表示的反应速率大于双环戊二烯表示的反应速率, 因此 $T_1 > T_2$, 温度越高, 反应速率越快, 达到平衡时所用的时间越短, 即 $m < 4$, 在 T_2 温度下, 达到平衡时, 消耗双环戊二烯的物质的量为 $(6 - 1.2) \text{ mol} = 4.8 \text{ mol}$, 此时生成环戊二烯的物质的量为 $4.8 \times 2 \text{ mol} = 9.6 \text{ mol}$, 因为 $T_1 > T_2$, 由双环戊二烯生成环戊二烯的反应为吸热反应, 升高温度, 平衡向正反应方向移动, 则 $n > 9.6$, 假设双环戊二烯全部反应, 则生成环戊二烯的物质的量为 12 mol , 但该反应为可逆反应, 不能进行到底, 因此 $n < 12$, 综上所述, 得出 n 的范围为 $9.6 < n < 12$, C 正确; II 中, T_2 温度下, 双环戊二烯在 $0 \sim 2 \text{ h}$ 时反应了 $(6 - 2.4) \text{ mol} = 3.6 \text{ mol}$, 平均反应速率为 $1.8 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$, 随着反应进行, 反应速率逐渐减小, 故 2 h 时瞬时反应速率小于 $1.8 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$, D 错误。

6. C 突破点 ▶ 选择性的计算、化学平衡图像分析、影响化学平衡的因素

思路分析

结合已知信息和图像可知,450℃以前 CO_2 的平衡转化率等于 CH_4 的平衡产率,此阶段只发生反应 I,随着温度的升高,二氧化碳的平衡转化率和甲烷的平衡产率均减小,则反应 I 为放热反应,450℃以后, CO_2 的平衡转化率与 CH_4 的平衡产率不再相等,由于反应 II 的存在,同一温度下 CH_4 的平衡产率小于 CO_2 的平衡转化率,故曲线③代表的是平衡时 CH_4 的产率随温度的变化情况,曲线④代表的是平衡时 CO_2 的转化率随温度的变化情况,由题图可知,600℃以后,随着温度升高, CO_2 的平衡转化率增大,而 CH_4 的平衡产率减小,则升高温度时反应 II 平衡正向移动,即反应 II 为吸热反应;450℃以前,只发生反应 I,因反应 I 为放热反应,故升高温度时反应 I 平衡逆向移动,平衡时 CH_4 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的物质的量减小, CO_2 、 H_2 的物质的量增大,故曲线①代表 H_2 物质的量随温度的变化情况,曲线②代表 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 物质的量随温度的变化情况。

【解析】题图中曲线①、曲线③分别表示平衡时 H_2 物质的量、 CH_4 的产率随温度的变化情况,A 错误;反应 I 的 $\Delta H_1 < 0$ 、反应 II 的 $\Delta H_2 > 0$,B 错误;设题图中 P 点对应温度下,反应 I 消耗的 $n(\text{CO}_2)$ 为 $x \text{ mol}$,反应 II 消耗的 $n(\text{CO}_2)$ 为 $y \text{ mol}$,列三段式如下:



结合 P 点数据可以得到 $\begin{cases} 2x+y=1.36 \\ 4-4x-y=1.36 \end{cases}$,解得 $\begin{cases} x=0.64 \\ y=0.08 \end{cases}$,平衡时

$$\text{CO 选择性} = \frac{n_{\text{生成}}(\text{CO})}{n_{\text{反应}}(\text{CO}_2)} \times 100\% = \frac{y}{x+y} \times 100\% = \frac{0.08}{0.64+0.08} \times$$

$100\% \approx 11.1\%$,C 正确;450℃以后,温度升高时甲烷平衡产率减小的原因是升高温度,反应 I 平衡逆向移动,D 错误。

全章真题训练

刷真题

刷本源

1. CD 命题点 ▶ 化学平衡图像分析

【解析】在投料比一定的情况下,温度越高,反应速率越快,则反应达到平衡所需要的时间越短,由题给图像可知 T_1 温度下反应达到平衡所需要的时间比 T_2 温度下的短,因此 $T_1 > T_2$,反应速率常数随温度的升高而增大,则有 $k_1 > k_2$,A 正确。根据速率方程

$$\text{可得 } \frac{v(T_1)}{v(T_2)} = \frac{k_1 c_1^{0.5}(\text{H}_2) \cdot c_1(\text{CO}_2)}{k_2 c_2^{0.5}(\text{H}_2) \cdot c_2(\text{CO}_2)}, \text{ 该反应的正反应是吸热反应,}$$

升高温度平衡正移,则平衡时有 $c_1(\text{H}_2) < c_2(\text{H}_2)$, $c_1(\text{CO}_2) <$

$$c_2(\text{CO}_2), \text{ 因此 } \frac{c_1^{0.5}(\text{H}_2) \cdot c_1(\text{CO}_2)}{c_2^{0.5}(\text{H}_2) \cdot c_2(\text{CO}_2)} < 1, \text{ 所以 } \frac{v(T_1)}{v(T_2)} < \frac{k_1}{k_2}, \text{ B 正确。}$$

对于题给反应体系,在温度不变时,通过改变反应容器容积、反应物投料量来改变体系初始压力时,反应物浓度均会改变,则反应速率会改变,因此达到平衡所需要的时间也会改变,反应物摩尔分数随时间的变化曲线会改变;若温度、容器容积不变,利用充入惰性气体来改变压力,平衡状态不发生改变,但平衡时反应物的摩尔分数同样发生改变,曲线也会发生变化,C 错误。 T_1 温度下,投料比 $n(\text{CO}_2) : n(\text{H}_2) = 1 : 1$,符合化学方程式

中的计量数之比,因此达到平衡时 CO_2 与 H_2 的摩尔分数相等, T_2 温度下,若改变初始投料比例,则达到平衡时 CO_2 和 H_2 的摩尔分数不相等,不能使平衡时各组分摩尔分数与 T_1 温度时相同,D 错误。

2. AC 命题点 ▶ 反应路径分析

思路分析

在反应过程中,由 N 原子守恒和总体积不变可得关系式: $c(\text{E}) + c(\text{F}) + c(\text{G}) + c(\text{H}) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。初始时刻,TFAA 浓度由 $0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 瞬间降为 0,表明 $\text{E} + \text{TFAA} \longrightarrow \text{F} + \text{CF}_3\text{COOH}$ 的反应几乎瞬间完成,根据化学计量数的关系可知初始时刻 $c(\text{E})$ 由 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 瞬间降为 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。反应开始阶段, $c(\text{G})$ 与 $c(\text{H})$ 均增加,而 $c(\text{TFAA})$ 在反应一段时间后才开始增加,这是因为反应 $\text{G} + \text{CF}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H} + \text{TFAA}$ 生成了 TFAA,而反应初期体系中仍有 E 剩余,则这一时期内生成的 TFAA 会迅速与 E 反应,直到反应初期浓度为 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 E 被消耗完全后, $c(\text{TFAA})$ 才会从 0 开始增加。

【解析】 t_1 时刻, $c(\text{H})$ 在增大,但 $c(\text{TFAA})$ 为 0,说明此时体系中有 E 剩余,这部分 E 会立刻将反应生成的 TFAA 消耗掉,A 正确;当 $c(\text{TFAA})$ 不为 0 时,体系中无 E 存在,此时有 $c(\text{F}) + c(\text{G}) + c(\text{H}) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,因为 t_2 时刻 $c(\text{H}) = 0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{G}) < 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,所以此时 $c(\text{F}) > 0$,体系中有 F 存在,B 错误;由思路分析可知 E 与 TFAA 的反应几乎瞬间完成,说明该反应的活化能很小,C 正确;在全部反应过程中,只有 $\text{G} + \text{CF}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H} + \text{TFAA}$ 为可逆反应,因此达到平衡时体系中无 E、F,反应初始时 $c(\text{TFAA}) = 0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,而根据反应历程和 F 元素守恒可知,平衡时 G 中也含有 F 元素,且平衡时 $c(\text{G}) > 0$,则 $c(\text{TFAA}) < 0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,D 错误。

3. (1) $\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$

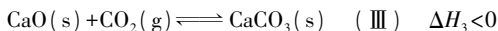
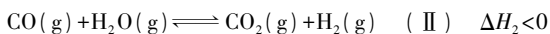
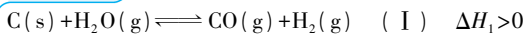
(2) H_2 反应 II 为放热反应,升温时平衡逆向移动, CO_2 摩尔分数减小

(3) $\frac{5}{9}$ 0.5 不变 不变

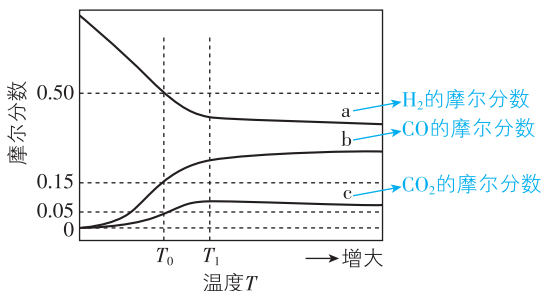
命题点 ▶ 化学反应原理综合,涉及反应热计算、图像分析、平衡移动、平衡常数计算等

要点图解

反应体系中主要存在如下三个反应:



根据方程式分析可得,体系中 H_2 的摩尔分数一定大于 CO 、 CO_2 的体积分数;图像中所示温度范围内, $\text{C}(\text{s})$ 已经完全反应,且温度大于 T_1 时, $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 完全分解,即此后只考虑反应 II 对物质的摩尔分数的影响即可:温度升高,反应 II 平衡逆向移动,则 CO 的摩尔分数增大, CO_2 、 H_2 的摩尔分数减小。



【解析】 (1) 根据盖斯定律可知,目标反应 = I + II + III,则该反应的焓变 $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$ 。

(2) 由要点图解可知, a 线对应物种为 H_2 ; c 线代表 CO_2 摩尔分数随温度的变化, 温度高于 T_1 时, 平衡体系中只存在反应 II, 温度升高, 反应 II 平衡逆向移动, CO_2 的物质的量逐渐减小, 摩尔分数逐渐降低。

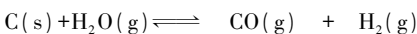
(3) 温度为 T_0 时, 体系中各物质的摩尔分数如表所示:

物质	CO	CO_2	H_2	H_2O
摩尔分数(x)	0.15	0.05	0.5	$1-0.15-0.05-0.5=0.3$

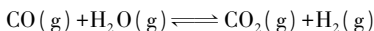
反应 II 为反应前后气体总分子数不变的反应, 恒温恒压下, 气体压强之比等于气体物质的量之比, 则 $K_p = K_x = \frac{x(CO_2) \cdot x(H_2)}{x(CO) \cdot x(H_2O)} = \frac{0.05 \times 0.5}{0.15 \times 0.3} = \frac{5}{9}$; 气体总物质的量为 4.0 mol 时, 可根据摩尔分数计算各物质的物质的量, 如表:

物质	CO	CO_2	H_2	H_2O
物质的量/mol	0.6	0.2	2	1.2

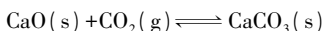
该条件下, 部分反应 II 中生成的 CO_2 发生反应 III 转化为 $CaCO_3$, 设生成的 $CaCO_3$ 的物质的量为 x mol, 可列式:



转化量/mol $0.6+0.2+x$ $0.6+0.2+x$



转化量/mol $0.2+x$ $0.2+x$ $0.2+x$



转化量/mol x x

则 $n(H_2) = (0.6+0.2+x) \text{ mol} + (0.2+x) \text{ mol} = 2 \text{ mol}$, 解得 $x = 0.5$, 即反应过程中生成的 $n(CaCO_3) = 0.5 \text{ mol}$; 该温度下, 反应 III 的

$K_p = \frac{1}{p(CO_2)}$, 温度不变, K_p 保持不变, 则 $p(CO_2)$ 不变; 恒压条件下 $p(CO_2)$ 不变, 即 CO_2 的摩尔分数不变, 温度不变, 反应的 K_p 均不变, 说明其他物质的分压也不变, 故 $p(CO)$ 不变。

4. (1) a 或 c 8.3×10^{-8} 0.08 39%

(2) c c 与 b 温度一致, 但 c 氢气压强更大, BL 平衡转化率较大, 需时更长

命题点 ▶ 化学反应原理, 涉及平衡常数 K_p 的计算、产率的计算、化学平衡图像及分析等

【解析】 (1) 实验测得 $X < Y$, 则两种情况下, 达到平衡时 BD 转化

关键点

量大于 BL 转化量, 平衡状态 BD 物质的量较小, 根据图示可知, 表示 x_{BL} 变化的曲线是 a 或 c; 该平衡状态下 BL 的压强是 $0.48 \times 3.0 \times 10^3 \text{ kPa}$, BD 的压强是 $0.36 \times 3.0 \times 10^3 \text{ kPa}$, H_2 的压强近似等于总压, 故反应 I 平衡常数 $K_p = \frac{p(BD)}{p(BL) \cdot p^2(H_2)} \approx$

$\frac{0.36 \times 3.0 \times 10^3}{0.48 \times 3.0 \times 10^3 \times (3.0 \times 10^3)^2} \text{ kPa}^{-2} \approx 8.3 \times 10^{-8} \text{ kPa}^{-2}$; 以 BL 为原料

时, 根据题给反应 I、II、III 可知, 体系总物质的量的增加量正好是 BD 参与反应 II、III 的物质的量, 也正好是 $H_2O(g)$ 的物质的量, 设 t_1 时 BL 转化了 $a \text{ mol}$, BD 转化了 $b \text{ mol}$, 则体系总物质的量为 $(5.0 \times 10^{-3} + b) \text{ mol}$, 可得

$\frac{5.0 \times 10^{-3} - a}{5.0 \times 10^{-3} + b} = 0.48$, $\frac{a - b}{5.0 \times 10^{-3} + b} = 0.36$, 联立解

得 $a = \frac{55}{23} \times 10^{-3}$, $b = \frac{1}{2.3} \times 10^{-3}$, 则 t_1 时刻 $x_{H_2O} = \frac{b}{5 \times 10^{-3} + b} = 0.08$, 此

时 BD 的产率为 $\frac{a - b}{5.0 \times 10^{-3}} \times 100\% \approx 39\%$ 。

(2) 反应 I 正反应放热, 以 BL 为初始原料, 温度升高则平衡逆向移动, 温度越高, 反应速率越快, 达到平衡时的时间越短,

$(x_{BD}/x_{BL})_{\max}$ 越小, 曲线 a 表示 $(513\text{ K}, 2.5 \times 10^3\text{ kPa})$ 条件下的变化关系; 相同温度时, 压强增大, 反应 I 平衡正向移动, 反应 II、III 平衡逆向移动, x_{BD} 增大, $(x_{BD}/x_{BL})_{\max}$ 增大。由于曲线 b 和 c 代表的温度相同, 而压强对反应速率的影响可忽略, 压强增大, 反应 II、III 平衡均逆向移动, $(x_{BD}/x_{BL})_{\max}$ 增大, $\frac{x_{BD}/x_{BL}}{(x_{BD}/x_{BL})_{\max}} = 1.0$ 所需时间更长, 故曲线 c 中 $(x_{BD}/x_{BL})_{\max}$ 最大。

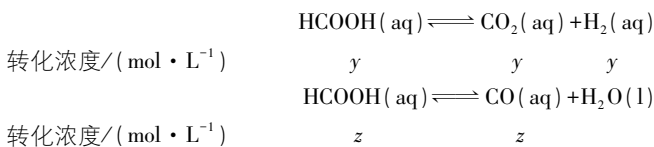
5. (1) $\sqrt{xK_a}$ $k\sqrt{x^3K_a}$ (2) $\frac{5-5y}{6y}$ $\frac{6y^2}{1-y}$ a 减小 不变

命题点 ▶ 化学反应原理综合, 涉及速率计算、图像分析、化学平衡移动

【解析】 (1) HCOOH 的电离平衡常数表达式为 $K_a = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HCOO}^-)}{c(\text{HCOOH})}$, 忽略水的电离, 则 $c(\text{HCOO}^-) = c(\text{H}^+)$, $c^2(\text{H}^+) = c(\text{HCOOH}) \cdot K_a$, 平衡时, $c(\text{HCOOH}) = x\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}^+) = \sqrt{xK_a}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。根据速率方程可得 $v = kc(\text{H}^+) \cdot c(\text{HCOOH}) = k\sqrt{x^3K_a}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$;

(2) t_1 时刻 CO 的浓度达到峰值, 说明 t_1 时刻反应 I 已达到平衡 (t_1 时刻后, 反应 II 继续向右进行, 导致 CO 的浓度降低), 此时反应 I、II 消耗的 HCOOH 浓度分别为 $0.70\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.16\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则此时 $c(\text{HCOOH}) = 0.14\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 因为水的浓度视为常数, 所以反应 I 的平衡常数 $K_1 = \frac{c(\text{CO})}{c(\text{HCOOH})} = \frac{0.70\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.14\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 5$ 。

由题给信息知, 可近似认为反应 I 建立平衡后始终处于平衡状态, 则 t_1 时刻后始终有 $\frac{c(\text{CO})}{c(\text{HCOOH})} = 5$ 。设体系达到平衡后 $c(\text{CO}) = z\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 列出两个反应的转化浓度如下:



则平衡时 $c(\text{HCOOH}) = (1.0 - y - z)\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由 $\frac{c(\text{CO})}{c(\text{HCOOH})} = \frac{z}{1.0 - y - z} = 5$, 整理得 $z = \frac{5-5y}{6}$, 则体系达到平衡时 $\frac{c(\text{CO})}{c(\text{CO}_2)} = \frac{5-5y}{6y}$ 。

反应 II 的平衡常数 $K_2 = \frac{c(\text{CO}_2) \cdot c(\text{H}_2)}{c(\text{HCOOH})} = \frac{y^2}{1-y-\frac{5-5y}{6}} = \frac{6y^2}{1-y}$ 。若起始

时溶液中含有盐酸, 由题给信息知, H^+ 只对反应 I 有催化加速作用, 所以 $c(\text{CO})$ 的峰值在 t_1 时刻前到来, 而反应 II 的速率则不受影响, 当 $c(\text{CO})$ 达到峰值时, 反应 II 进行的程度小于未加盐酸的情况, 即 $c(\text{CO})$ 达峰值时, 反应 II 消耗的 $c(\text{HCOOH})$ 小于未加盐酸的情况, 即溶液中剩余的 $c(\text{HCOOH})$ 增大。温度不变平衡常数不变, 加入盐酸后, 反应 I 达到平衡时仍存在 $\frac{c(\text{CO})}{c(\text{HCOOH})} = 5$, 所以此情况下对应的 $c(\text{CO})$ 峰值应大于原峰值, 即峰值点应为 a。

快解 本题属于多反应(竞争反应)体系中物质的量转化关系的推算, 其中利用碳元素守恒可以得出 $c(\text{HCOOH}) + c(\text{CO}_2) + c(\text{CO}) = 1.0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 再结合 t_1 时刻得出的 $K_1 = \frac{c(\text{CO})}{c(\text{HCOOH})} = 5$, 即可快速分析计算出三种含碳物质的浓度。

刷借鉴

6. D **命题点** ▶ 反应历程中的能量变化

【解析】 观察历程图, 反应 i 的反应物 $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{NH}_3(\text{g})$ 的相对

能量为 0, 经 TS1、TS2、TS3 完成反应, 生成 $\text{Ga}_2\text{O}_2\text{NH}(\text{s})$ 和 H_2O , 此时的相对能量为 0.05 eV, 因此体系能量在反应中增加, 则该反应为吸热过程, A 正确; 反应 ii 中 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 脱去步骤需要经过 TS5, 则活化能为 0.70 eV 与 TS5 的相对能量差, 即 $3.39 \text{ eV} - 0.70 \text{ eV} = 2.69 \text{ eV}$, B 正确; 反应 iii 从 $\text{Ga}_2\text{ON}_2\text{H}_2(\text{s})$ 生成 $2\text{GaN}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 经历过渡态 TS6、TS7, 说明该反应分两步进行, 包含 2 个基元反应, C 正确; 整个反应历程中, 活化能最高的步骤是反应 iii 中的 TS7 对应的步骤(活化能为 3.07 eV), 所以总反应的速控步包含在反应 iii 中, D 错误。

7. D 命题点 多重化学平衡的建立、平衡常数等

【解析】主反应的产物较多, 则曲线 a、b 代表 $\delta(\text{CH}_3\text{COOH})$, 曲

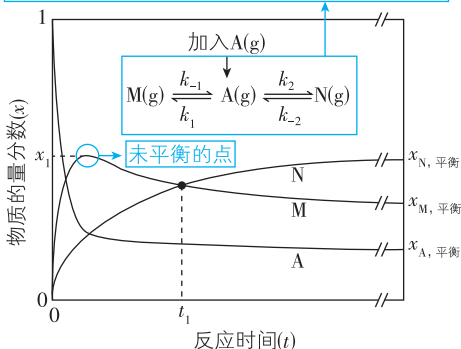
关键点

线 c、d 代表 $\delta(\text{CH}_3\text{COOCH}_3)$, B 错误; 若 $x = \frac{n(\text{CH}_3\text{OH})}{n(\text{CO})}$, 随着 $n(\text{CH}_3\text{OH})$ 增加, $\delta(\text{CH}_3\text{COOCH}_3)$ 会增大, 与图像不符, A 错误; 主反应的 $\Delta S < 0$ 且能在 500 K 以上发生反应, 则 $\Delta H_1 < 0$ 时才可自发进行, 由题图可知, 温度升高, $\delta(\text{CH}_3\text{COOCH}_3)$ 减小, 即温度升高副反应也逆向进行, $\Delta H_2 < 0$, C 错误; 温度升高, 副反应平衡逆向移动, K 减小, 则平衡常数: $K(L) = K(M) > K(N)$, D 正确。

8. C 命题点 化学反应速率与平衡, 涉及速率常数、平均反应速率、化学平衡状态的影响因素等

要点图解

$\text{A} \longrightarrow \text{M}$ 和 $\text{A} \longrightarrow \text{N}$ 的 Δn 均为 0, 即反应过程中气体总物质的量不变。依据 $pV = nRT$ 可知, 在恒温、恒压条件下, 容器的容积也恒定不变



【解析】根据 $v = kx$ 可得, $v_1 = k_1 x_A$, $v_{-1} = k_{-1} x_M$, $v_2 = k_2 x_A$, $v_{-2} = k_{-2} x_N$ 。反应达平衡时, $v_1 = v_{-1}$, $v_2 = v_{-2}$, 即 $k_1 x_{A, \text{平衡}} = k_{-1} x_{M, \text{平衡}}$,

$k_2 x_{A, \text{平衡}} = k_{-2} x_{N, \text{平衡}}$, 则 $x_{M, \text{平衡}} = \frac{k_1 x_{A, \text{平衡}}}{k_{-1}}$, $x_{N, \text{平衡}} = \frac{k_2 x_{A, \text{平衡}}}{k_{-2}}$, 推导得

$$\frac{x_{N, \text{平衡}}}{x_{M, \text{平衡}}} = \frac{\frac{k_2 x_{A, \text{平衡}}}{k_{-2}}}{\frac{k_1 x_{A, \text{平衡}}}{k_{-1}}} = \frac{k_{-1} k_2}{k_{-2} k_1}, \text{A 正确; } t_1 \text{ 时刻 N 和 M 的物质的量相等, 依}$$

据 $v = \frac{\Delta n}{V \Delta t}$ 可知, $0 \sim t_1$ 时间段内, 生成 N 和 M 的平均反应速率相等, B

正确; x_1 对应的点未平衡, 加入催化剂可加快反应速率, 使 M 的生成量增多, x_1 增大, 但催化剂不能使平衡发生移动, 故 $x_{M, \text{平衡}}$ 不变, C 错误; 若 $\text{A}(\text{g}) \longrightarrow \text{M}(\text{g})$ 、 $\text{A}(\text{g}) \longrightarrow \text{N}(\text{g})$ 为放热反应, 则升高温度, $\text{A}(\text{g}) \longrightarrow \text{M}(\text{g})$ 和 $\text{A}(\text{g}) \longrightarrow \text{N}(\text{g})$ 的反应限度均减小, 平衡时 A 的物质的量增多, 总物质的量不变, $x_{A, \text{平衡}}$ 增大, D 正确。

易错警示

催化剂能降低反应的活化能、加快反应速率, 但不改变焓变和平衡转化率。