

## 第七章 化学反应速率与化学平衡

### 第1节 化学反应速率、平衡及影响因素

#### 刷基础

**1. B 考查点** ▶ 化学反应速率计算、影响化学平衡的因素、化学平衡常数的影响因素及应用

【解析】0~2 min 氯气的浓度增大  $1.8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 4~6 min 氯气的浓度增大  $1.7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 0~2 min 的反应速率大于 4~6 min 的反应速率, A 错误; 正反应气体分子数减小, 其他条件不变, 增大压强平衡正向移动, 可以提高 HCl 转化率, B 正确; 2~6 min 用  $\text{Cl}_2$  表示的反应速率为  $\frac{(5.4-1.8) \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{4 \text{ min}} = 9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , C 错误; 正反应放热, 升高温度平衡逆向移动, 平衡常数减小, 平衡常数  $K(200^\circ\text{C}) > K(400^\circ\text{C})$ , D 错误。

#### 关键点

**2. B 考查点** ▶ 化学反应速率计算、化学平衡建立的过程、反应物转化率的计算

#### 题图解读

在容积为 0.5 L 的密闭容器中, 充入物质的量均为  $a \text{ mol}$  的  $\text{A}(\text{g})$  和  $\text{B}(\text{g})$ , 在一定条件下发生反应:  $\text{A}(\text{g}) + 3\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{g}) + \text{D}(\text{g})$ , 曲线 III 代表  $\text{C}(\text{g})$  的浓度随时间的变化曲线, 反应物浓度的变化量与化学计量数成正比, 因此曲线 I、II 分别表示  $\text{A}(\text{g})$ 、 $\text{B}(\text{g})$  的浓度随时间的变化曲线。

【解析】由题图可知, 0~4 min 内, 用 D 表示的化学反应速率:

$$v(\text{D}) = v(\text{C}) = \frac{1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{4 \text{ min}} = 0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}, \text{A 错误; 曲线 I、II、III 分别表示 } \text{A}(\text{g})、\text{B}(\text{g})、\text{C}(\text{g}) \text{ 的浓度随时间的变化曲线, B 正确; A、B 的起始浓度均为 } 4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{容器的容积为}$$

#### 易错点

0.5 L, 因此  $a = 2.0$ , C 错误; A 和 B 的初始浓度相等, 浓度变化量之比为 1:3, 平衡转化率不相等, D 错误。

**3. D 命题点** ▶ 催化剂、化学反应速率及浓度-时间图像分析

【解析】分析题中图像可知, 三条呈上升趋势的曲线分别表示不同催化剂和无催化剂作用下 Y 的浓度随反应时间  $t$  的变化关系, a 曲线表示某种催化剂作用下 X 的浓度随反应时间  $t$  的变化关系。由题图可知, 无催化剂时, 仍然有 Y 生成, A 错误; 由题中图像可知, 相同时间内, 在催化剂 I 的作用下, Y 的浓度升高更快, 则催化剂 I 的催化效果强于催化剂 II, 催化剂 I 使反应活化能更低, B 错误; 由题图中 a 曲线可知, 0~2 min 内  $\Delta c(\text{X}) = 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 则由反应中 X、Y 两物质化学计量数之比可知,  $\Delta c(\text{Y}) = 4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 据图可知 a 曲线表示使用催化剂 I 时 X 的浓度随  $t$  的变化关系, C 错误; 使用催化剂 I 时, 0~2 min 内,  $v(\text{X}) = \frac{4.0 - 2.0}{2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , D 正确。

**4. A 考查点** ▶ 平均反应速率的计算、反应速率的影响因素、瞬时速率和平均速率大小比较、平衡常数计算

【解析】由题图可知, 60 s 时 M 的浓度为  $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 由化学方程式可知, Q 的反应速率为  $\frac{0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 2}{60 \text{ s}} = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , A 错误; Q 为反应物, 初始时浓度最大, 消耗速率最大, 生成速率最小, 随着反应的进行, Q 的浓度逐渐减小, 消耗速率逐渐减小, 生成速率逐渐增大, 则 a、b 两时刻生成 Q 的速率:  $v(a) < v(b)$ , B

#### 关键点

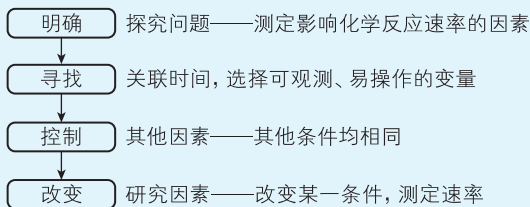
正确;由题图可知, $b$ 点时反应达到平衡,此过程中, $Q$ 的浓度减小,反应速率减小,用 $Q$ 表示的 $ab$ 、 $bc$ 两个时段内的反应速率: $v(ab) > v(bc)$ , $C$ 正确;平衡常数只受温度影响,温度不变,平衡常数不变,由题图可知,平衡时 $M$ 的浓度为 $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,平衡常数 $K = \frac{0.6}{(1.6-0.6 \times 2)^2} = 3.75$ ,其他条件相同,起始时容器中加入 $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} M$ ,反应达到平衡时,若 $M$ 的浓度为 $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , $Q = \frac{0.6}{[(0.8-0.6) \times 2]^2} = 3.75 = K$ , $D$ 正确。

#### 5.D 考点 ▶ 外界因素对化学反应速率的影响实验探究

【解析】酸性条件下,硫代硫酸根离子发生歧化反应,生成硫、二氧化硫和水,离子方程式为 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{S} \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ , $A$ 正确;实验1和2控制的变量是反应温度,可探究温度对化学反应速率的影响, $B$ 正确;在实验1和2中,其他条件相同时,实验1的反应温度高于实验2的,因此实验1的反应速率大于实验2的,在实验2和3中,其他条件相同时,实验2的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的浓度大于实验3的,因此实验2的反应速率大于实验3的,即在实验1、2、3中反应速率最小的是实验3, $C$ 正确;实验1和4是探究 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液浓度对化学反应速率的影响,需要保证 $\text{H}^+$ 的浓度相同,即保证溶液总体积相等,即 $2+2=1.5+2+a$ ,则 $a=0.5$ , $D$ 错误。

#### 刷有所得

#### 变量控制法探究化学反应速率影响因素的思路



【注意】反应速率的测定项目及测定方法

(1) 测定项目——选择可观测、易操作的变量

气体	离子浓度
气体的体积 体系的压强 颜色的深浅	导电能力 浑浊度 酸碱度

(2) 测定方法:量气法、比色法、电导法、激光技术法等。

#### 刷提分

#### 1.D 考点 ▶ 化学平衡的影响因素、盖斯定律

【解析】设 $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{C}(\text{g})$ 为反应1, $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{D}(\text{g})$ 为反应2,若通过充入惰性气体的方式增大压强,平衡不移动, $C$ 的浓度不变,若通过缩小容器容积的方式增大压强,则反应2的平衡正移,因此 $A$ 和 $B$ 的浓度改变,从而导致 $C$ 的浓度发生变化, $A$ 错误;根据题中反应历程图可知,反应2为放热反应,反应1为吸热反应,升高温度会使反应2逆向进行,反应1正向进行,最终会导致 $D$ 的浓度减小, $B$ 错误;根据盖斯定律,反应2-反应1可得 $2\text{C}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{D}(\text{g}) \quad \Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1$ , $C$ 错误;催化剂Ⅱ能够使反应2的最大活化能比反应1的最大活化能低,故更有利于 $D$ 的生成, $D$ 正确。

#### 2.C 考点 ▶ 与转化率有关的图像分析

【解析】相同条件下,使用甲催化剂 $\text{NO}$ 的转化率更高,故催化效果:甲 $>$ 乙, $A$ 错误; $700^\circ\text{C}$ 、甲催化条件下, $5 \text{ min}$ 内 $\text{NO}$ 转化率为 $80\%$ ,则转化了 $1.6 \text{ mol NO}$ , $v(\text{CO}) = v(\text{NO}) = \frac{1.6 \text{ mol}}{2 \text{ L} \times 5 \text{ min}} =$

$0.16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , B 错误; 反应  $5 \text{ min}$  时, 乙催化剂作用下的

**关键点**

NO 的转化率比同温度时甲低, 说明未达到平衡, 其他条件不变时, 压缩容器容积, 化学反应速率增大, 同一时间内 NO 转化率增大, 乙曲线可能整体向上移动, C 正确;  $300^\circ\text{C}$  前, 乙催化剂作用下的反应没有达到平衡, 降低温度, 反应速率变慢, 会降低  $\text{CO}_2$  的产率, D 错误。

**3. C 考点** ▶ 化学平衡状态判断、化学平衡的移动、化学平衡常数比较

**【解析】**该反应是反应前后气体体积不变的反应, 增大压强平衡

**关键点**

不移动, 在  $T_1$  时达到平衡, 再向体系中充入 NO, 达到新平衡时, NO 体积分数不变, A 错误;  $T_2$  时由  $D \rightarrow B$  点需降低 NO 的浓度, 即反应正向进行, 所以 D 点对应体系中  $v(\text{正}) > v(\text{逆})$ , B 错误; 由于反应物 C 为固体, 故容积不变时, 反应后气体质量增大, 混合气体的密度增大, 当密度不再变化时, 可以判断反应达到平衡状态, C 正确; 由题中图像可知,  $T_1 < T_2$ , 升高温度  $c_{\text{平}}(\text{NO})$  增大, 平衡左移 (吸热方向), 所以  $\Delta H < 0$ ,  $K_1 > K_2$ , D 错误。

**4. C 命题点** ▶ 实验探究、化学反应速率的影响因素

**【解析】**由题图可知, 实验①中,  $0 \sim 2$  小时内  $\text{SeO}_4^{2-}$  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  $\text{H}^+$ , 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  $\text{SeO}_4^{2-}$  的去除效果, D 错误。

**5. B 突破点** ▶ 活化能对反应速率的影响、催化剂对化学反应速率的影响

**思路分析**

使用 Na 作助剂二氧化碳转化率最高, 但乙烯含量最低, 使用 Cu 作助剂乙烯含量最高, 但二氧化碳转化率最低, 使用 K 作助剂二氧化碳转化率高且乙烯含量也高, 单位时间内产出乙烯最多; 加入助剂改变乙烯选择性的原因是助剂降低了生成乙烯反应所需的活化能, 相同条件下更容易生成乙烯。

**【解析】**活化能越大, 反应速率越慢, 由于第 i 步反应慢, 所以第 i 步反应的活化能高于第 ii 步, A 错误; 根据题意分析,  $\text{CO}_2$  加氢

合成低碳烯烃的化学方程式为  $n\text{CO}_2 + 3n\text{H}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} \text{C}_n\text{H}_{2n} + 2n\text{H}_2\text{O}$ , 有水生成, B 正确; 从表中数据分析, 比较乙烯产量时, 要

**关键点**

将  $\text{CO}_2$  的转化率  $\times$  乙烯的物质的量分数, 故 Na 作助剂时:  $42.5\% \times 35.9\% \approx 0.1526$ , K 作助剂时:  $27.2\% \times 75.6\% \approx 0.2056$ , Cu 作助剂时:  $9.8\% \times 80.7\% \approx 0.079$ , 所以用铜作助剂, 单位时间内乙烯的产量最低, C 错误; 使用催化剂可以加快反应

**易错点**

速率, 降低反应的活化能, 但不改变  $\Delta H$ , D 错误。

**6. (1) -89.5 (2) BC**

(3) ①生成甲醇的反应均为放热反应, 升高温度平衡逆向移动, 甲醇选择性降低, 反应 II 是吸热反应, 升高温度平衡正向移动, 且反应 II 占主导,  $\text{CO}_2$  的转化率升高 ②0.18 50

(4) ①5 ② $\text{CH}_3\text{O}^* + \text{OH}^* + 2\text{H}^* = \text{CH}_3\text{OH}^* + \text{H}_2\text{O}^*$

**突破点** ▶ 盖斯定律与热化学方程式、活化能对化学反应速率的影响

响、影响化学平衡的因素、转化率的计算

**【解析】**(1) 根据盖斯定律: 反应Ⅳ = 反应Ⅰ - 反应Ⅱ, 即  $\Delta H_4 = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -48.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (+41.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -89.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 反应Ⅱ是气体体积不变的反应, 压强改变不影响平衡移动,

**关键点**

反应Ⅳ是气体体积减小的反应, 增大压强时反应Ⅳ的平衡正向移动, CO 的物质的量分数减小, A 错误; 反应达到平衡时, 各物质的浓度、含量均不变, 则甲醇的浓度不变时, 证明体系达到平衡状态, B 正确; 在恒容密闭容器中充入 Ar, 反应物和生成物的

**关键点**

浓度均不变, 不影响平衡的移动, 则反应Ⅲ速率不变, C 正确; 反应Ⅱ是吸热反应, 升高温度时平衡向正反应方向移动, 即升温时反应Ⅱ的正反应速率加快的程度大于逆反应速率, D 错误。

(3) ①随着温度升高, 甲醇选择性降低而  $\text{CO}_2$  的转化率却升高的原因主要是生成甲醇的反应Ⅰ、Ⅳ均为放热反应, 升高温度平衡逆向移动, 甲醇选择性降低; 反应Ⅱ是吸热反应, 升高温度平衡正向移动, 且升温对反应Ⅱ的影响程度较大, 反应Ⅱ占主导,  $\text{CO}_2$

**关键点**

的转化率升高。

②在  $T^\circ\text{C}$  温度下, 起始时  $n(\text{CO}_2) = 1 \text{ mol}$ 、 $n(\text{H}_2) = 3 \text{ mol}$ , 由题图甲可知,  $T^\circ\text{C}$  平衡时  $\text{CO}_2$  的转化率为 60%, 反应的  $n(\text{CO}_2) = 0.6 \text{ mol}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  的选择性为 60%,  $\text{CH}_4$  的选择性为 10%, 则 CO 的选择性为  $1 - 60\% - 10\% = 30\%$ , 则平衡体系中各物质的物质的量分别为  $n(\text{CO}_2) = 0.4 \text{ mol}$ ,  $n(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.6 \text{ mol} \times 60\% = 0.36 \text{ mol}$ ,  $n(\text{CH}_4) = 0.6 \text{ mol} \times 10\% = 0.06 \text{ mol}$ ,  $n(\text{CO}) = 0.6 \text{ mol} \times 30\% = 0.18 \text{ mol}$ , 根据 H、O 原子守恒可得:

$$\begin{cases} n(\text{H}_2)_{\text{余}} \times 2 + n(\text{H}_2\text{O}) \times 2 + 0.36 \text{ mol} \times 4 + 0.06 \text{ mol} \times 4 = 3 \text{ mol} \times 2 \\ n(\text{H}_2\text{O}) + 0.4 \text{ mol} \times 2 + 0.36 \text{ mol} + 0.18 \text{ mol} = 1 \text{ mol} \times 2 \end{cases}, \text{解}$$

得  $n(\text{H}_2)_{\text{余}} = 1.5 \text{ mol}$ ,  $\text{H}_2$  的转化率为  $\frac{1.5 \text{ mol}}{3 \text{ mol}} \times 100\% = 50\%$ 。

(4) ①根据题图乙可知, 该化学反应的反应历程经历了  $E_1 \rightarrow E_5$  共 5 步。②反应的活化能越高, 反应速率越慢, 根据图乙可知,

**关键点**

第 5 步的活化能最高, 该步反应的反应速率决定了整个反应的反应速率, 是决速步, 对总反应速率影响最大, 其基元反应方程式为  $\text{CH}_3\text{O}^* + \text{OH}^* + 2\text{H}^* = \text{CH}_3\text{OH}^* + \text{H}_2\text{O}^*$ 。

**7. C 创新点** 通过体系旋光度变化来衡量反应进程, 为研究反应进程提供了新视角

**【解析】**蔗糖及其水解产物(果糖、葡萄糖)旋光能力不同, 当各物质浓度不再变化时, 体系旋光度不再变化, 因此可用体系旋光度的变化来衡量反应进程, A 正确; 由题图可知, 蔗糖水解速率与催化剂的酸性有关, 酸性越强, 解离出的氢离子越多, 催化能

**关键点**

力也越强, 与  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$  相比, 同浓度的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  会使反应活化能更低, B 正确; 浓硫酸具有脱水性和强氧化性, 会使蔗糖脱水成炭, 所以硫酸浓度并不是越大越好, C 错误; 平衡后加水稀释, 水解反

应正向进行, 果糖浓度增大, 蔗糖浓度减小,  $\frac{c(\text{果糖})}{c(\text{蔗糖})}$  增大, D 正确。

## 第 2 节 化学平衡常数及转化率的计算

### 刷基础

**1. B 考查点** 转化率的计算、化学反应速率与化学计量数之间的关系、化学平衡常数的计算

**【解析】**在 10 min 时, A 的转化量为  $2.0 \text{ mol} - 1.6 \text{ mol} = 0.4 \text{ mol}$ , 由化学方程式  $\text{A}(\text{g}) + 2\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{C}(\text{g})$  可知 B 的转化量为

0.8 mol, 10 min 时,  $n(\text{B}) = 2.4 \text{ mol} - 0.8 \text{ mol} = 1.6 \text{ mol}$ , 15 min 时,  $n(\text{B})$  仍为 1.6 mol, 故 10 min 时已达平衡, 可能是 5~10 min 内的某一时间达到平衡状态, A 错误; 10 min 时已达平衡, A 物质转化了 0.4 mol, 由化学方程式  $\text{A}(\text{g}) + 2\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{C}(\text{g})$  可知生成 C 物质 1.2 mol, 容器容积为 2 L, 则  $c(\text{C}) = \frac{1.2 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,

**易错点**

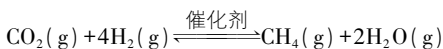
B 正确; 10 min 时已达平衡, A 物质转化了 0.4 mol, 由化学方程式  $\text{A}(\text{g}) + 2\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{C}(\text{g})$  可知 B 的转化量为 0.8 mol, 则 B 的平衡转化率为  $\frac{0.8 \text{ mol}}{2.4 \text{ mol}} \times 100\% \approx 33.3\%$ , C 错误; 10 min 时已达平衡, 结合上述分析, 平衡时  $n(\text{C}) = 1.2 \text{ mol}$ 、 $n(\text{B}) = 1.6 \text{ mol}$ 、

$n(\text{A}) = 1.6 \text{ mol}$ , 该温度下的平衡常数  $K = \frac{(\frac{1.2}{2})^3}{\frac{1.6}{2} \times (\frac{1.6}{2})^2} = \frac{27}{64}$ , D

错误。

## 2. A **考查点** ▶ 化学平衡状态的判断、影响化学平衡的因素、化学平衡常数的计算

**【解析】**该反应为气体物质的量减小的反应, 反应前后气体总质量不变, 则混合气体的平均摩尔质量逐渐增大, 当其不再变化时, 说明反应达到平衡状态, A 正确; 结合已知信息列三段式:



起始浓度/(mol · L <sup>-1</sup> )	1	4	0	0
转化浓度/(mol · L <sup>-1</sup> )	1×50%	2	0.5	1
平衡浓度/(mol · L <sup>-1</sup> )	0.5	2	0.5	1

则平衡常数  $K = \frac{0.5 \times 1^2}{0.5 \times 2^4} = \frac{1}{16}$ , B 错误; 平衡常数只受温度影响, 温

度不变, K 不变, C 错误; 催化剂可降低反应的活化能, 从而加快反应速率, 但对平衡无影响, 不能提高平衡转化率, D 错误。

## 3. C **考查点** ▶ 吸(放)热反应判断、平衡常数计算及比较、转化率计算

**【解析】**根据题中表格数据可知, 升高温度, 平衡时丙烯的浓度增大, 说明升高温度平衡向正反应方向移动, 即正反应是吸热反应,  $\Delta H > 0$ , A 错误; 正反应为吸热反应, 升高温度, 平衡正向移动, 平衡常数增大, B 错误;  $T_1 \text{ K}$  时, 平衡体系中丙烯浓度为  $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 起始时丙烷的浓度为  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 丙烷平衡转化率为  $\frac{0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \times 100\% = 50\%$ , C 正确;  $T_2 \text{ K}$  时, 通过题中表格数据可以列出三段式:



起始浓度/(mol · L <sup>-1</sup> )	1	0	0
转化浓度/(mol · L <sup>-1</sup> )	0.8	0.8	0.8
平衡浓度/(mol · L <sup>-1</sup> )	0.2	0.8	0.8

$K = \frac{c(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2) \cdot c(\text{H}_2)}{c(\text{C}_3\text{H}_8)} = \frac{0.8 \times 0.8}{0.2} = 3.2$ , D 错误。

## 4. B **考查点** ▶ 化学平衡图像分析

**【解析】**在绝热恒容条件下, 随着放热反应的进行, 温度逐渐升高, 反应起始阶段压强增大, 反应一段时间后, 气体分子减少使压强减小, 则甲为绝热恒容条件下发生的反应, 该反应为气体总分子数减少的反应, 恒温恒容条件下, 随着反应的进行, 压强不断减小直至达到平衡, 则乙为恒温恒容条件下发生的反应, A 正确; 假设甲容器反应前后温度不变, 设反应平衡时生成氮气的物

质的量为  $a \text{ mol}$ , 由热化学方程式可知, 平衡时, 混合气体的总物质的量为  $(4-a) \text{ mol}$ , 由气体的压强之比等于物质的量之比可得

$$\frac{4}{4-a} = \frac{3p}{2.8p}, \text{解得 } a = \frac{4}{15}, \text{则一氧化氮的转化率为 } \frac{\frac{4}{15} \text{ mol} \times 2}{2 \text{ mol}} = \frac{4}{15},$$

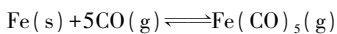
该反应为放热反应, 绝热恒容条件下, 温度升高, 实际上甲容器中平衡时  $n_{\text{总}} < (4-a) \text{ mol}$ , 反应正向进行程度更大, 则甲容器中一

氧化氮的平衡转化率大于  $\frac{4}{15}$ , B 错误; 该反应为放热反应, 升高

温度, 平衡向逆反应方向移动, 平衡常数减小, 绝热恒容条件下, 体系温度升高, 则 M 点温度高于 N 点, 平衡常数小于 N 点, C 正确; 绝热恒容条件下, 反应放热使温度升高, 容器中气体压强增大, D 正确。

#### 5. C 考查点 ▶ 影响化学平衡的因素、化学平衡常数的计算、转化率的计算

【解析】由题图可知,  $T_1$  时, 反应先达到平衡, 则  $T_1 > T_2$ , A 正确; 根据  $T_1$  下平衡时  $c(\text{CO})$  更大, 说明温度升高, 平衡逆向移动, 该反应的  $\Delta H < 0$ , B 正确;  $T_2$  时, CO 的平衡转化率 =  $\frac{(0.24-0.04) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.24 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \times 100\% \approx 83.3\%$ , C 错误;  $T_2$  下平衡时, 列三段式:



起始浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.24	0
转化浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.2	0.04
平衡浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.04	0.04

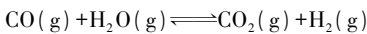
$$p[\text{Fe(CO)}_5] = p(\text{CO}) = \frac{1}{2}p, K_p = \frac{p[\text{Fe(CO)}_5]}{p^5(\text{CO})} = \frac{\frac{1}{2}p}{(\frac{1}{2}p)^5} = \frac{16}{p^4}, \text{D}$$

正确。

#### 刷 提分

#### 1. C 考查点 ▶ 化学平衡的有关计算、化学平衡常数的计算

【解析】化学反应的平衡常数表达式  $K = \frac{c(\text{CO}_2) \times c(\text{H}_2)}{c(\text{CO}) \times c(\text{H}_2\text{O})}$ , 平衡常数是生成物浓度的化学计量数次幂的乘积与反应物浓度的化学计量数次幂的乘积的比值, 故反应物是一氧化碳和水, 生成物是二氧化碳和氢气, 反应的化学方程式为  $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ , A 正确; 由表中数据可知, 温度越高, 平衡常数越小, 说明升高温度, 平衡向逆反应方向移动, 所以该反应的正反应是放热反应, B 正确; 列三段式:



起始量/mol	0	0	1	1
变化量/mol	0.4	0.4	0.4	0.4
平衡量/mol	0.4	0.4	0.6	0.6

反应前后气体的体积不变, 可以用物质的量代替浓度计算, 故

#### 关键点

$Q = \frac{0.6 \text{ mol} \times 0.6 \text{ mol}}{0.4 \text{ mol} \times 0.4 \text{ mol}} = 2.25 > 1.00$ ,  $830^\circ\text{C}$  时  $Q$  不等于  $K$ , 说明反应未达到平衡, C 错误; 某温度下, 如果平衡浓度符合关系式  $\frac{c(\text{CO}_2)}{3c(\text{CO})} = \frac{c(\text{H}_2\text{O})}{5c(\text{H}_2)}$ , 则  $K = \frac{c(\text{CO}_2) \times c(\text{H}_2)}{c(\text{CO}) \times c(\text{H}_2\text{O})} = 0.60$ , 对照表格可知此时温度是  $1000^\circ\text{C}$ , D 正确。

#### 2. D 考查点 ▶ 反应速率比较、平衡常数计算及比较、催化剂

【解析】A 点容器容积小, 压强大, 反应速率大, A 错误; 由题图可

知,  $C$  点容器容积大于  $B$  点, 但  $C$  点  $N_2O$  转化率小于  $B$  点, 故  $C$  点未达到平衡状态, 使用催化剂可增大反应速率, 提高  $N_2O$  的转化率,  $B$  错误; 若  $B$  点为平衡点,  $B$  点对应的容器容积为  $b\text{ L}$ ,  $N_2O$  的平衡转化率为  $80\%$ , 可列三段式:

$$2N_2O(g) \rightleftharpoons 2N_2(g) + O_2(g)$$

起始量/mol	1	0	0
转化量/mol	0.8	0.8	0.4
平衡量/mol	0.2	0.8	0.4

因此平衡常数  $K = \frac{\left(\frac{0.8}{b}\right)^2 \times \frac{0.4}{b}}{\left(\frac{0.2}{b}\right)^2} = \frac{6.4}{b}$ ,  $C$  错误; 在恒温、恒容下,

向  $A$  点平衡体系中再充入一定量的  $N_2O$ , 等效于加压, 平衡逆向移动,  $N_2O$  的平衡转化率减小,  $D$  正确。

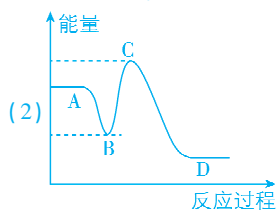
### 3. D 突破点 ▶ 影响化学平衡的因素、化学平衡图像分析

【解析】由题图可知,  $210\text{ }^\circ\text{C}$  时  $CH_3OCH_3$  选择性较高, 此时以反应 I 为主;  $300\text{ }^\circ\text{C}$  时  $CH_3OCH_3$  选择性较低, 此时以反应 II 为主,  $A$  错误。随温度升高,  $CH_3OCH_3$  选择性降低,  $CO_2$  平衡转化率降低, 可知反应 I 是放热反应 ( $\Delta H_1 < 0$ ), 所以反应物键能之和小于生成物键能之和,  $B$  错误。反应状态达  $A$  点时,  $CO_2$  的平衡转化率为  $25\%$ , 充入  $1\text{ mol } CO_2$ , 反应的  $CO_2$  为  $0.25\text{ mol}$ ,  $CH_3OCH_3$  的选择性为  $25\%$ , 根据  $CH_3OCH_3$  的选择性公式,  $n(CH_3OCH_3) = \frac{1}{2} \times 0.25\text{ mol} \times 25\% = \frac{1}{32}\text{ mol} \neq \frac{1}{16}\text{ mol}$ ,  $C$  错误。反应 I 是气体分子数减小的反应, 增大反应体系压强, 促进反应正向进行,  $CH_3OCH_3$  选择性提高; 在一定反应时间内, 体系未达到平衡时, 使用对反应 I 催化活性更高的催化剂, 可加快反应 I 的速率, 使反应 I 在竞争中更占优势, 从而提高  $CH_3OCH_3$  选择性,  $D$  正确。

### 4. B 突破点 ▶ 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  $1\text{ mol X}$  和  $1\text{ mol Y}$ , 实验②中充入  $1\text{ mol Z}$ , 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 I、II 平衡时体系压强相同, 根据起点可知曲线 I 对应实验①, 曲线 II 对应实验②, 则曲线 III 对应实验③, 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, 故正反应为吸热反应,  $t_1 \sim t_2$  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  $1\text{ mol X}$  和  $1\text{ mol Y}$ , 实验②中充入  $1\text{ mol Z}$ , 二者为等效平衡, 根据  $K = 0.5$ , 利用三段式可得平衡时  $\alpha_1 = \alpha_2$ , 绝热、恒容条件不利于热量的交换, 相同条件下, 相对于恒温、恒容条件平衡逆向移动, 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。

5. (1)  $2\Delta H_1 - \Delta H_3$  (或  $2\Delta H_2 + 2\Delta H_4 - \Delta H_3$  或  $\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_4 - \Delta H_3$ )





(3) ①  $2 \quad 2 \quad 2p_0$

②恒压条件下,除去  $\text{CO}_2$  相当于增加其他气体的分压,平衡向分压减小的方向移动,反应①②③的平衡均逆向移动

(4) <

(5) 该反应是放热反应,升高温度,平衡逆向移动,所以 NO 的转化率在 cd 段下降(或升高温度,催化剂的活性降低,反应速率减慢,转化率下降)

**考查点** ▶ 盖斯定律、化学反应中能量变化分析、平衡常数的计算、平衡移动的判断、反应热的判断

**【解析】**(1) 根据盖斯定律,① $\times 2$ -③,或者② $\times 2+2\times$ ④-③,或者①+②+④-③可得反应  $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g})$ , 则  $\Delta H = 2\Delta H_1 - \Delta H_3$  或者  $\Delta H = 2\Delta H_2 + 2\Delta H_4 - \Delta H_3$  或者  $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_4 - \Delta H_3$ 。

(2) A $\rightarrow$ B 过程中 NO 在固体催化剂表面吸附,能量降低,B $\rightarrow$ C 过程 NO 分子中化学键断裂,是吸热过程,C $\rightarrow$ D 过程  $\text{N}\equiv\text{N}$  键、 $\text{O}=\text{O}$  键形成,释放能量。

(3) ①由 N、O 元素守恒得  $x+y=4$ ,  $x+2y=6$ , 解得  $x=2$ ,  $y=2$ , 因此最终得到的 NO 是 2 mol,  $\text{NO}_2$  是 2 mol, 平衡时气体总的物质的量为  $(50+1+20+25+2+2) \text{ mol} = 100 \text{ mol}$ , 反应②中  $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2$ 、NO

的物质的量分数分别为  $\frac{1}{100}$ 、 $\frac{1}{2}$ 、 $\frac{1}{50}$ , 由此求出各气体的分压

$p(\text{N}_2\text{O}) = \frac{1}{100} p_0 \text{ kPa}$ 、 $p(\text{N}_2) = \frac{1}{2} p_0 \text{ kPa}$ 、 $p(\text{NO}) = \frac{1}{50} p_0 \text{ kPa}$ , 则反

应②的压强平衡常数  $K_p = \frac{\frac{1}{2} p_0 \cdot \left(\frac{1}{50} p_0\right)^2}{\left(\frac{1}{100} p_0\right)^2} \text{ kPa} = 2 p_0 \text{ kPa}$ ; ②恒压

条件下,除去  $\text{CO}_2$  相当于增加其他气体的分压,平衡向分压减小的方向移动,反应①②③的平衡逆向移动,所以  $\text{N}_2\text{O}$  的平衡转化率明显降低。

(4) 由图乙可知,随着  $\frac{1}{T}$  增大,  $\lg k_{\text{正}}$  和  $\lg k_{\text{逆}}$  均减小,即随着  $T$  的减小,  $k_{\text{正}}$  和  $k_{\text{逆}}$  都减小,且  $k_{\text{正}}$  的减小幅度小于  $k_{\text{逆}}$  减小幅度,说明降低温度,平衡正向移动,则该反应是放热反应。

(5) 该反应是放热反应,升高温度,平衡逆向移动,所以 NO 的转化率在 cd 段下降;升高温度,催化剂的活性可能降低,反应速率减慢,相同时间内,NO 的转化率下降。

**6. C 创新点** ▶ 结合  $\ln K_p^r$  与  $\frac{1}{T}$  的关系曲线来解决化学反应的热效应及平衡常数问题

**【解析】**根据曲线 b, 温度升高  $K_p^r$  减小, 平衡逆向移动, 即正反应

是放热反应,  $\Delta H < 0$ , A 不正确; Z 是固体, 所以  $K_p^r = \frac{\left[\frac{p(\text{Y})}{100}\right]^2}{\frac{p(\text{X})}{100}}$

$\frac{p^2(\text{Y})}{p(\text{X}) \cdot 100}$ , B 不正确; 根据题意, M 点对应温度下  $K_p^r = 1$ , 开始时

$p(\text{X}) = 50 \text{ kPa}$ , 1 mol 气体对应的分压相当于 50 kPa, 设 X 转化了  $x \text{ mol}$ , 根据三段式可求得平衡时 X 有  $(1-x) \text{ mol}$ , Y 有  $2x \text{ mol}$ ,

$K_p^r = \frac{\left(\frac{2x \times 50}{100}\right)^2}{\frac{(1-x) \times 50}{100}} = \frac{2x^2}{1-x} = 1$ , 解得  $x = 0.5$ , 所以平衡时容器甲内有

0.5 mol X、1 mol Y、1 mol Ar, 即分压  $p(\text{X}) = 25 \text{ kPa}$ , C 正确; 由 C



选项可知平衡时 Y 的体积分数为  $\frac{1 \text{ mol}}{(0.5+1+1) \text{ mol}} \times 100\% = 40\%$ ,

D 不正确。

### 第3节 化学反应的方向与调控

#### 刷基础

#### 1. C 考查点 ▶ 焓变、熵变的判断

【解析】由题图可知,反应物总能量高于生成物总能量,正反应为放热反应;正反应为气体物质的量减小的反应,则为熵减的反应,即  $\Delta H < 0, \Delta S < 0$ ,故选 C。

#### 2. A 考查点 ▶ 化学反应能否自发进行的判断依据

【解析】 $\Delta H < 0, \Delta S > 0$  的反应在任何温度下都满足  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ ,

**关键点**

即任何温度下该反应均能自发进行,A 错误;吸热反应的  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$  的反应可自发进行,则该反应是熵增反应,B 正确;Na 与  $\text{H}_2\text{O}$  的反应是熵增的放热反应,则  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ ,反应可自发进行,C 正确; $2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$  中  $\Delta S < 0$ ,常温下能自发进行,即  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ ,则该反应的  $\Delta H < 0$ ,D 正确。

#### 3. B 考查点 ▶ 复合判据、勒夏特列原理的应用、影响化学平衡的因素

【解析】该反应为气体分子数增多的反应,因此  $\Delta S > 0$ ,根据题目信息可知该反应为放热反应,根据  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  可知,该反应在任何温度下均存在  $\Delta G < 0$ ,即在任何温度下均可自发进行,A 正确;该反应为气体分子数增多的反应,增大压强,平衡向气体分子数减少的方向移动,即平衡逆向移动,会导致二氧化氮的去除率减小,B 错误;该反应是放热反应,降低温度,平衡正向移动,二氧化氮去除率增大,符合勒夏特列原理,C 正确;采用高分子分离膜及时分离出水蒸气,反应体系中水蒸气浓度减小,平衡正向移动,  $\text{NO}_2$  去除率增大,D 正确。

#### 4. C 考查点 ▶ 化学反应能否自发进行的判断依据、化学键

【解析】反应 I 常温下自发进行,说明常温下反应 I 的  $\Delta G < 0$ ,但不能判断反应速率的大小,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

**关键点**

反应的自发性,C 错误;反应 II 中有 N—H 断裂及 O—H 形成,故反应 II 中有极性键的断裂与形成,D 正确。

#### 5. C 考查点 ▶ 复合判据、温度对化学平衡移动的影响、化学反应条件控制的相关实验

【解析】由题图甲可知,随温度升高,  $\text{SiHCl}_3$  的产率下降,  $\Delta H_1 < 0$ ,由图乙可知,随温度升高,  $\text{SiHCl}_3$  的平衡转化率增大,  $\Delta H_2 > 0$ ,因此  $\Delta H_2 > 0 > \Delta H_1$ ,A 错误;由题图甲可知,对于反应①,增加 HCl 浓度,反应速率加快,  $\text{SiHCl}_3$  产率减小,B 错误;反应①  $\text{Si}(\text{s}) + 3\text{HCl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SiHCl}_3(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ ,  $\Delta H_1 < 0, \Delta S_1 < 0$ ,根据  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ ,反应①更适合在较低温度下进行,C 正确;由题图乙可知,  $1\,300\text{ }^\circ\text{C}$  与  $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$  曲线很接近,工业上选择反应温度还要考

**关键点**

虑效能与成本的关系,故选择  $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$  更合适,D 错误。

#### 刷提分

#### 1. B 考查点 ▶ 化学反应速率计算、温度对化学平衡移动的影响、复合判据

【解析】由表格的数据可知,  $T_1\text{ }^\circ\text{C}$ , 5 min 时,  $n(\text{C}_2\text{H}_4) = 2 \text{ mol} \times 2\% \times 93\% = 0.037\,2 \text{ mol}$ ,A 错误;由题表可知,  $T_2\text{ }^\circ\text{C}$  时,乙烷的转化

率为 9%, 可得转化的乙烷的总物质的量为  $2 \text{ mol} \times 9\% = 0.18 \text{ mol}$ , 此温度下乙烯的选择性为 80%, 则转化为乙烯的乙烷的物质的量为  $0.18 \text{ mol} \times 80\% = 0.144 \text{ mol}$ , 根据化学方程式中化学计量数关系可知生成的乙烯的物质的量也为  $0.144 \text{ mol}$ , 则 0~5 min 内的平均反应速率  $v(\text{C}_2\text{H}_4) = \frac{0.144 \text{ mol}}{5 \text{ min} \times 2 \text{ L}} = 0.0144 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , B 正确; 该反应为吸热反应, 仅升高温度, 平衡向正反应方向移动, C 错误; 该反应  $\Delta H > 0, \Delta S > 0, \Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$  时能自发进行, 则需要高温条件下能正向自发进行, D 错误。

## 2. (1) ab (2) < (3) B

**考查点** ▶ 自发反应的判断、化学平衡的移动及其影响因素

**【解析】** (1) 反应能否自发进行, 根据  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  判断, 不能单

**关键点**

独根据焓变或熵变判断, a、b 符合题意; 增大  $\text{N}_2$  浓度, 反应正向进行, 可以提高  $\text{H}_2$  的转化率, c 不符合题意; 使用催化剂, 加快反应速率, 可提高生产效率, d 不符合题意。

(2) 由题图可知, 当氢气充入量一定时,  $T_2$  温度下平衡时氨气的质量分数比  $T_1$  温度下的大, 由于反应放热, 降温反应正向进行, 氨气的质量分数增大, 故  $T_2 < T_1$ 。

(3) 催化剂只能影响反应速率, 不能使平衡发生移动, 所以不能提高转化率, 工业生产中常采用催化剂, 是为了加快反应速率以提高 M 的日产量, A 错误; 加入过量的 B, 促进反应正向进行, A 的转化率增大, 若物质 B 廉价易得, 工业上一般采用加入过量的 B 以提高 A 的转化率, B 正确; 正反应为放热反应, 升高温度, 平衡逆向移动, 反应物的转化率减小, C 错误; 若常压下转化率较大, 则无需采用高压, 且考虑对设备的承压要求, 不一定采用高压, D 错误。

## 3. D **创新点** ▶ 特殊的考查形式: 复杂情境下化学反应条件的控制

**【解析】** 根据盖斯定律,  $\text{II} \times \frac{1}{3} - \text{I} \times \frac{2}{3} - \text{III} \times \frac{4}{3}$  得到 IV, 故  $\Delta H_4 =$

$\frac{1}{3}(\Delta H_2 - 2\Delta H_1 - 4\Delta H_3)$ , A 正确。从题图可知水醇比为 0 时, 只

发生反应 II、IV, 膜管长度超过 10 cm 后氢醇比下降, 可能是因为

$\text{O}_2$  氧化了  $\text{H}_2$ , 导致氢气的量减少, 从而使  $\frac{n_{\text{生成}}(\text{H}_2)}{n_{\text{投料}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}$  减小, B

正确。由题可知  $n_{\text{投料}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1 \text{ mol}$ , 当水醇比为 1 时,

$n_{\text{投料}}(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ mol}$ ; 当膜管长度为 2 cm, 平衡时  $\frac{n_{\text{生成}}(\text{H}_2)}{n_{\text{投料}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} =$

3.6,  $n_{\text{生成}}(\text{H}_2) = 3.6 \text{ mol}$ , 根据氢原子守恒可知,  $n_{\text{平衡}}(\text{H}_2\text{O}) =$

$\frac{1 \times 6 + 1 \times 2 - 3.6 \times 2}{2} \text{ mol} = 0.4 \text{ mol}$ ; 若  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 $\text{O}_2$  转化率为 100%

且  $\frac{n_{\text{生成}}(\text{CO})}{n_{\text{生成}}(\text{CO}_2)} = 9$ , 已知  $n_{\text{投料}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1 \text{ mol}$ , 根据碳原子守恒,

$n_{\text{生成}}(\text{CO}) = 1.8 \text{ mol}$ 、 $n_{\text{生成}}(\text{CO}_2) = 0.2 \text{ mol}$ ; 根据氧原子守恒, 管状

透氧膜透过氧气为  $\frac{0.2 \times 2 + 1.8 + 0.4 - 1 - 1}{2} \text{ mol} = 0.3 \text{ mol}$ , C 正确。

实际生产中, 水醇比越大, 氢气产率越高; 水醇比为 1 或 5 时, 膜管长度越短, 氢气产率越高; 水醇比为 0 时, 膜管长度为 10 cm 左右时氢气产率最高, D 错误。

## 热点 5 化学反应历程和能量关系

### 刷 热点

#### 1. A **考查点** ▶ 催化剂对化学平衡的影响、化学平衡的移动

**【解析】** 由题图可知, 有水条件下反应的最大活化能小于无水条件下反应的最大活化能, 反应的活化能越小, 反应速率越快, 则

在有水条件下,反应更快达到平衡,A 正确;由题图可知,有水和无水条件下,中间产物都只有 1 种,所以反应都是分 2 步进行的,B 错误;由题图可知,该反应为反应物总能量高于生成物总能量的放热反应,升高温度,平衡向逆反应方向移动,生成物 P 的浓度减小,C 错误;由题图可知,水是反应的催化剂,催化剂能降低反应活化能,加快反应速率,但化学平衡不移动,则 R 的平衡转化率不变,D 错误。

## 2. C 考点▶吸热反应和放热反应、催化剂对化学反应速率的影响

【解析】由题图中信息可知,反应物 S 转化为产物 P 是放热反应,升高温度,平衡逆向移动,P 的浓度减小,A 正确;进程Ⅲ中  $S \cdot Y$  转化为  $P \cdot Y$  的活化能高于进程Ⅱ中  $S \cdot X$  转化为  $P \cdot X$  的活化能,由于这两步反应分别是两个进程的决速步骤,因此生成产物的速率:Ⅱ>Ⅲ,B 正确;根据题中图像可知,进程Ⅰ和进程Ⅳ的

**关键点**

起点相同,但是终态时,进程Ⅳ生成的  $P \cdot Z$  能量更低,则二者的  $\Delta H$  不相同,C 错误;由题图中信息可知,进程Ⅳ中 S 吸附到 Z 表面生成  $S \cdot Z$ ,然后由  $S \cdot Z$  转化为产物  $P \cdot Z$ ,由于  $P \cdot Z$  没有转化为  $P+Z$ ,因此 Z 没有表现出催化作用,D 正确。

## 3. C 考点▶物质能量与稳定性之间的关系、浓度对化学平衡移动的影响、温度对化学平衡移动的影响

【解析】由题图可知,使用催化剂后反应分 3 步进行,A 错误;相同条件下,物质 M 的能量高于 N,物质 N 比 M 稳定,B 错误;反应  $M(g) \rightleftharpoons P(g)$  是吸热反应,反应  $M(g) \rightleftharpoons N(g)$  是放热反应,

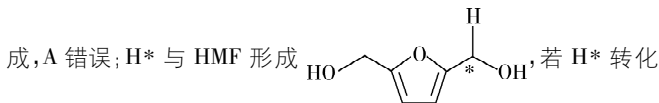
升高温度, $\frac{c_{\text{平}}(M)}{c_{\text{平}}(P)}$  减小, $\frac{c_{\text{平}}(M)}{c_{\text{平}}(N)}$  增大,C 正确;反应为气体分子数不变的反应,其他条件不变,提高物质 M 的浓度,N 的平衡产率不变,D 错误。

## 4. C 考点▶温度对化学平衡移动的影响、催化剂对化学反应速率的影响、活化能对反应速率的影响

【解析】由题图可知,使用催化剂Ⅱ时反应所需的活化能更低,反应速率更快,则使用催化剂Ⅱ更有利于捕获  $CO_2$ ,A 正确;在催化剂Ⅰ和Ⅱ的作用下,除吸附与脱附外,两种反应历程均分 2 步进行,B 正确;催化剂不改变反应的焓变,则使用催化剂Ⅰ和使用催化剂Ⅱ放出的热量相等,C 错误;该反应中反应物总能量高于生成物总能量,为放热反应,反应达平衡后,升高温度,平衡逆向移动,有利于  $CO_2$  的释放,D 正确。

## 5. A 突破点▶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  $H-H$  非极性键的形成,A 错误; $H^*$  与 HMF 形成



为  $H_2$  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. (1) $-105 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

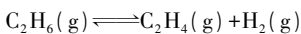
(2)  $\frac{\alpha^2 p}{1-\alpha^2} \text{ Pa}$  AD

(3)  $C_2H_5^+ + H^+ \rightleftharpoons C_2H_4 + 2H^+$  45.61

**突破点**▶盖斯定律与热化学方程式、影响化学平衡的因素

【解析】(1) 根据盖斯定律, 将①+②+③得  $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$   $\Delta H_4 = (+136.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (-285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (+44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -105 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 设起始充入  $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$  的物质的量为  $a \text{ mol}$ , 列三段式:



起始/mol	$a$	0	0
转化/mol	$a\alpha$	$a\alpha$	$a\alpha$
平衡/mol	$a(1-\alpha)$	$a\alpha$	$a\alpha$

平衡时总物质的量为  $a(1+\alpha) \text{ mol}$ , 平衡时  $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{H}_2$  的分

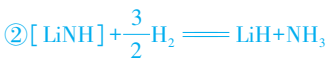
压依次为  $\frac{1-\alpha}{1+\alpha} p$ 、 $\frac{\alpha}{1+\alpha} p$ 、 $\frac{\alpha}{1+\alpha} p$ , 该反应的平衡常数  $K_p =$

$$\frac{\frac{\alpha}{1+\alpha} p \times \frac{\alpha}{1+\alpha} p}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha} p} \text{ Pa} = \frac{\alpha^2 p}{1-\alpha^2} \text{ Pa}。 \text{ 升高温度能增大反应速率, A 选; 通}$$

入惰性气体, 由于容器容积不变, 各气体浓度不变, 反应速率不变, B 不选; 减小压强, 反应速率减小, C 不选; 加入催化剂能增大反应速率, D 选。

(3) 活化能最大的步骤反应速率最慢, 为决速步骤, 由乙烷在催化剂表面脱氢制乙烯反应的历程图可知,  $\text{C}_2\text{H}_5^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}^*$  的活化能最大, 为  $33.59 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} - (-12.02 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) = 45.61 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

7. (1) ①  $-92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   $\text{N}_{\text{ad}} + \text{H}_{\text{ad}} \rightleftharpoons \text{NH}_{\text{ad}}$



(2) ① II ②合成氨反应是一个气体分子数减小的放热反应, 减小压强或升高温度, 平衡逆向移动,  $\varphi(\text{NH}_3)$  减小, 与  $a$  点相比,  $c$  点的温度高、压强大, 温度对  $\varphi(\text{NH}_3)$  的影响起主导作用

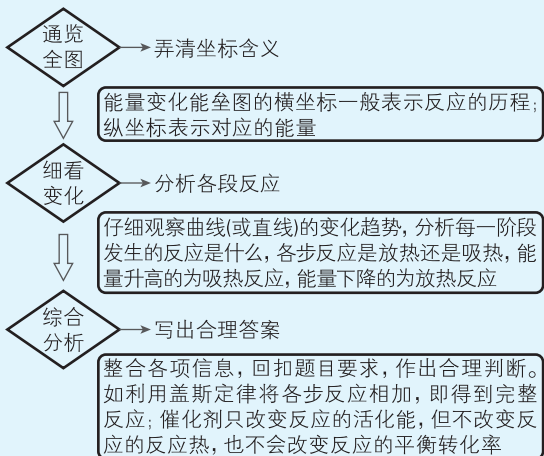
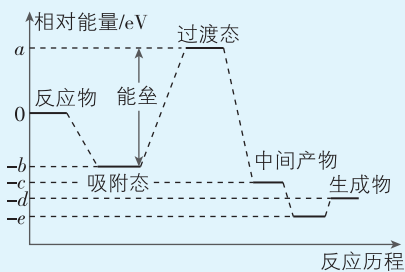
**突破点** ▶ 与物质百分含量变化有关图像的分析、盖斯定律的应用

【解析】(1) ①从题图甲中可以看出,  $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$  的  $\Delta H = -46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 据此计算反应  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$  的  $\Delta H = -46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2 = -92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。该历程中, 最大活化能为  $106 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则该决速步的反应方程式为  $\text{N}_{\text{ad}} + \text{H}_{\text{ad}} \rightleftharpoons \text{NH}_{\text{ad}}$ 。②用  $\text{LiH}$  作催化剂合成氨时, i.  $\text{N}_2 + 2* \rightleftharpoons 2\text{N}*;$  ii.  $\text{N}* + \text{LiH} \rightleftharpoons * + [\text{LiNH}]$ , 则第 iii 步反应生成  $\text{NH}_3$ , 同时生成催化剂  $\text{LiH}$ , 且反应物为  $\text{H}_2$ , 依据质量守恒, 可得出第 iii 步反应为  $[\text{LiNH}] + \frac{3}{2}\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{LiH} + \text{NH}_3$ 。

(2) 对于反应  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ , 增大压强, 平衡正向移动, 氨的体积分数增大, 相同压强时, 减小  $\text{H}_2$  的投入量, 即  $n(\text{N}_2) : n(\text{H}_2) = 1 : 2$  相当于  $n(\text{N}_2) : n(\text{H}_2) = 1 : 3$  时减小  $\text{H}_2$  的投入量, 平衡逆向移动, 氨的体积分数减小, 则  $b$  点所在曲线对应实验条件为 I、 $d$  点所在曲线对应实验条件为 II、 $a$  点所在曲线对应实验条件为 III。①由分析可知,  $d$  点所在曲线对应的实验条件为 II。② $a$  点对应的  $\varphi(\text{NH}_3)$  大于  $c$  点对应的  $\varphi(\text{NH}_3)$ , 则表明温度对平衡的影响占主导地位。

刷有所得

三步突破能量变化能垒图



突破 4 化学反应速率与化学平衡图像分析

刷 难关

1. D **突破点** ▶ 转化率与温度之间的关系、焓变的判断、反应速率计算

【解析】根据图像可知, 虚线表示平衡转化率, 随温度升高, X 的平衡转化率增大, 根据勒夏特列原理, 可知正反应为吸热反应, 即  $\Delta H > 0$ , A 错误; 焓变只与反应体系的始、终态有关, 催化剂可以改变活化能, 不能改变焓变和平衡转化率, B 错误; 该反应为气体物质的量增大的反应, 增大起始压强, 相当于在等效平衡的基础上发生平衡逆向移动, X 的平衡转化率减小, C 错误; 该时间段内, 用 X 表示变化的压强为  $0.4p$  kPa, 则 Y 变化的压强为  $0.4p$  kPa, 根据化学反应速率的定义,  $v(Y) = \frac{0.4p \text{ kPa}}{t \text{ s}} = \frac{0.4p}{t} \text{ kPa} \cdot \text{s}^{-1}$ , D 正确。

2. C **突破点** ▶ 影响化学反应速率的因素、催化剂对化学反应速率的影响、温度对化学平衡移动的影响、化学平衡常数的计算

【解析】图甲中 A 点未达到该温度下的 CO 的平衡转化率, 则反应正向进行, 因此 A 点正反应速率大于逆反应速率, 又因 A 点温度低于 B 点, 则 A 点正反应速率小于 B 点正反应速率, 故 A 点逆反应速率小于 B 点正反应速率, A 正确。在反应开始时将  $4 \text{ mol NO(g)}$  和  $4 \text{ mol CO(g)}$  充入一个  $2 \text{ L}$  恒容密闭容器中, 则  $c(\text{NO}) = c(\text{CO}) = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 由于  $200^\circ\text{C}$  时 CO 的平衡转化率是 50%, 则根据物质反应转化关系可知平衡时  $c(\text{NO}) = c(\text{CO}) = c(\text{CO}_2) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{N}_2) = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 该反应的平衡常数  $K = \frac{c^2(\text{CO}_2) \cdot c(\text{N}_2)}{c^2(\text{NO}) \cdot c^2(\text{CO})} = \frac{1^2 \times 0.5}{1^2 \times 1^2} = 0.5$ , B 正确。已知反应速率  $v = v_{\text{正}} - v_{\text{逆}} = k_{\text{正}} \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c^2(\text{CO}) - k_{\text{逆}} \cdot c^2(\text{CO}_2) \cdot c(\text{N}_2)$ , 在  $200^\circ\text{C}$  时  $K = 0.5$ , 当反应达到平衡时正、逆反应速率相等,  $v_{\text{正}} =$

关键点

$$v_{\text{逆}}, k_{\text{正}} \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c^2(\text{CO}) = k_{\text{逆}} \cdot c^2(\text{CO}_2) \cdot c(\text{N}_2), \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} =$$

$$\frac{c^2(\text{CO}_2) \cdot c(\text{N}_2)}{c^2(\text{NO}) \cdot c^2(\text{CO})} = K = 0.5, \text{在反应开始时将 } 4 \text{ mol NO(g) 和}$$

4 mol CO(g) 充入一个 2 L 恒容密闭容器中,  $c(\text{NO}) = c(\text{CO}) = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 当 CO 的转化率为 40% 时,  $c(\text{NO}) = c(\text{CO}) = 1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{CO}_2) = 0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{N}_2) = 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,

$$v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c^2(\text{CO}), v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} \cdot c^2(\text{CO}_2) \cdot c(\text{N}_2), \frac{v_{\text{正}}}{v_{\text{逆}}} =$$

$$\frac{k_{\text{正}} \cdot c^2(\text{CO}) \cdot c^2(\text{NO})}{k_{\text{逆}} \cdot c(\text{N}_2) \cdot c^2(\text{CO}_2)} = 0.5 \times \frac{1.2^2 \times 1.2^2}{0.4 \times 0.8^2} = \frac{81}{20}, \text{C 错误。若图乙中}$$

反应达到平衡状态, 该反应的正反应是放热反应, 升高温度, 化学平衡逆向移动, 导致 CO 的平衡转化率降低; 若图乙中反应未达到平衡状态, 催化剂只有在一定温度下才能达到其最佳催化活性, 升高温度, 催化剂催化活性降低, 反应速率减慢, 导致参与反应的反应物减少, 因而 CO 的转化率降低, D 正确。

### 刷有所得

#### 解答速率图像题的方法思路

- (1) 看面: 弄清横、纵坐标代表的意义, 并与有关的原理相联系。
- (2) 看线: 弄清线的走向、变化趋势。
- (3) 看点: 弄清曲线上点的含义, 尤其是一些特殊点, 如起点、终点、交点、拐点、最高点、最低点等。如在浓度-时间图像中, 一定要看清终点时反应物的减少量、生成物的增加量, 并结合有关原理进行推理判断。
- (4) 看变化趋势: 在速率-时间图像上, 要看清曲线是连续的还是跳跃的, 分清渐变和突变、大变和小变。如可逆反应中, 增大反应物浓度,  $v(\text{正})$  突变,  $v(\text{逆})$  渐变。

### 3. D 突破点 ▶ 转化率的比较、平衡常数的计算及比较、催化剂对平衡移动的影响

**【解析】**反应 I 为放热反应, 温度越高, 该反应的产物  $\text{CH}_3\text{OH}$  的含量越低, 故曲线 m 代表的是  $\text{CH}_3\text{OH}$  在含碳产物中物质的量分数, 曲线 n 代表的是 CO 在含碳产物中物质的量分数。起始按  $n(\text{CO}_2) : n(\text{H}_2) = 1 : 3$  投料, 只发生反应 I 时, 由于反应 I 中  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  的化学计量数之比为 1 : 3, 所以  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  的转化率相同; 只发生反应 II 时, 由于反应 II 中  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  的化学计量数之比为 1 : 1, 所以  $\text{H}_2$  的平衡转化率低于  $\text{CO}_2$  的平衡转化率, 则当反应 I、II 都发生时,  $\text{H}_2$  的平衡转化率低于  $\text{CO}_2$ , 所以 200~400 °C 时  $\text{H}_2$  的平衡转化率始终低于  $\text{CO}_2$ , A 正确。270 °C 时, 二氧化碳的转化率为 24%, 且甲醇和一氧化碳在含碳产物中物质的量分数各为 50%, 设初始投料  $n(\text{CO}_2) = 1 \text{ mol}$ ,  $n(\text{H}_2) = 3 \text{ mol}$ , 容器容积为 1 L, 则达到平衡时,  $c(\text{CH}_3\text{OH}) = c(\text{CO}) = (1 \times 24\% \times 50\%) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{CO}_2) = 1 \times (1 - 24\%) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.76 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{H}_2) = (3 - 0.12 \times 3 - 0.12) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2.52 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{H}_2\text{O}) = (0.12 + 0.12) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.24 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 则反应 II 的  $K = \frac{c(\text{CO}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{CO}_2) \cdot c(\text{H}_2)} \approx 0.015$ , B 正确。若加入对  $\text{CH}_3\text{OH}$  选择性高

的催化剂, 可以增大二氧化碳和氢气生成甲醇的反应速率, 提高单位时间内  $\text{CH}_3\text{OH}$  的产率, C 正确。150~250 °C 范围内, 温度升高, 反应 I 是放热反应, 平衡逆向移动, 造成二氧化碳转化率减小, 平衡常数减小; 反应 II 是吸热反应, 平衡正向移动, 造成二氧化碳转化率增大, 平衡常数增大; 该温度范围的二氧化碳的转化率下降, 说明 150~250 °C 范围内反应 II 平衡常数增大的幅度小于反应 I 平衡常数减小的幅度, D 错误。

#### 4. D 突破点 ▶ 温度对化学平衡移动的影响、压强对化学平衡移动的影响、转化率的计算、化学平衡图像分析

【解析】因为压强不变,该反应是气体分子数减小的反应,则反应后混合气体的体积减小,由质量守恒知,混合气体的质量不变,所以混合气体的密度是变量,当密度保持不变时反应达到平衡状态,A 错误;该反应是放热反应,升高温度,平衡逆向移动,NO 的平衡转化率减小,所以曲线 I 表示  $\frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{NO})} = 1$  时 NO 的平衡转化率随温度  $T$  的变化关系,曲线 II 表示  $T_3 \text{ K}$  下 NO 的平衡转化率随投料比  $\frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{NO})}$  的变化关系,B 错误;反应达到平衡状态后,保持总压为  $p_0 \text{ kPa}$ ,向体系中充入 He,容器容积增大,相当于减小压强,平衡逆向移动,C 错误;b 点  $\frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{NO})} = 4$ ,NO 的平衡转化率是 80%,设开始投入氢气 4 mol,则投入 NO 为 1 mol,NO 转化了 0.8 mol,列三段式:

	$2\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$			
起始量/mol	4	1	0	0
转化量/mol	0.8	0.8	0.4	0.8
平衡量/mol	3.2	0.2	0.4	0.8

$\text{H}_2$  的平衡转化率为  $\frac{0.8 \text{ mol}}{4 \text{ mol}} \times 100\% = 20\%$ ,D 正确。

#### 5. (1) - 746

(2) ① Cat-1 ② 温度超过  $450^\circ\text{C}$ ,催化剂活性降低,反应速率减慢,相同时间内脱氮率下降

(3) AB

(4) ① 温度过低,反应速率较慢;温度过高,平衡转化率过低

$$\text{②} < \text{③} \frac{8m_2+7}{4(4m_2-1)^2 p_1} \left[ \text{或} \frac{0.125(m_2+0.875)}{(m_2-0.25)^2 p_1} \right]$$

考查点 ▶ 盖斯定律、平衡图像分析、平衡状态的判断、平衡常数的计算

【解析】(1) 根据盖斯定律及标准摩尔生成焓的定义,  $298.15 \text{ K}$ 、 $100 \text{ kPa}$  条件下的  $\Delta H_1 = \text{生成物的标准摩尔生成焓之和} - \text{反应物的标准摩尔生成焓之和} = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2 - 90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2 - (-110.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 2 = -746 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(3) 该反应是气体分子数减少的反应,反应开始至达到平衡状态过程中,体系压强不断减小,则当体系压强保持不变时,说明反应达到平衡状态,A 符合题意;将  $\text{NO}_2$  与  $\text{SO}_2$  按物质的量之比 1:1 置于恒温恒容密闭容器中反应,反应开始至达到平衡状态过程中, $\text{NO}_2$  与  $\text{SO}_2$  的物质的量之比一直在变化,则当  $\text{NO}_2$  与  $\text{SO}_2$  的物质的量之比不变时,说明反应达到平衡状态,B 符合题意; $v_{\text{消耗}}(\text{SO}_2) = v_{\text{生成}}(\text{SO}_3)$ ,仅体现正反应速率,未体现逆反应速率,则不能说明反应达到平衡状态,C 不符合题意;反应开始至达到平衡状态的过程中, $c(\text{SO}_3) : c(\text{N}_2) = 4 : 1$  且保持不变,则当  $c(\text{SO}_3) : c(\text{N}_2) = 4 : 1$  时,不能说明反应达到平衡状态,D 不符合题意。

(4) ① 该反应的  $\Delta H_2 < 0$ ,温度升高,平衡逆向移动,温度过低,反应速率较慢,温度过高,平衡转化率过低,均不利于该反应的进行。② 该反应是气体分子数减少的反应,温度、氮硫比  $m$  相同时,增大压强,平衡正向移动, $\text{SO}_2$  平衡转化率增大,则  $p_1 < p_2$ ;温度、压强相同时,增大氮硫比  $m$ ,相当于增大  $\text{NO}_2$  的浓度,平衡正向移动, $\text{SO}_2$  平衡转化率增大,则  $m_1 < m_2$ 。③ 由图丙可知,温度为  $T_0 \text{ K}$ ,压强恒定为  $p_1$ ,氮硫比为  $m_2$  时, $\text{SO}_2$  平衡转化率为 50%,设



开始时投入  $n(\text{SO}_2) = 1 \text{ mol}$ , 则投入  $n(\text{NO}_2) = m_2 \text{ mol}$ , 据此列出三段式:

	$4\text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{SO}_3(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$			
起始量/mol	1	$m_2$	0	0
转化量/mol	0.5	0.25	0.5	0.125
平衡量/mol	0.5	$m_2 - 0.25$	0.5	0.125

$$\text{则压强平衡常数 } K_p = \frac{\left(\frac{0.5}{m_2 + 0.875} \times p_1\right)^4 \times \frac{0.125}{m_2 + 0.875} \times p_1}{\left(\frac{0.5}{m_2 + 0.875} \times p_1\right)^4 \times \left(\frac{m_2 - 0.25}{m_2 + 0.875} \times p_1\right)^2} = \frac{8m_2 + 7}{4(4m_2 - 1)^2 p_1} \text{ 或 } \frac{0.125(m_2 + 0.875)}{(m_2 - 0.25)^2 p_1}.$$

## 全章真题训练

### 刷真题

#### 刷小题

#### 1. C 命题点 ▶ 化学平衡及相关图像分析

【解析】由图像可知, 随温度升高, 平衡时  $\text{H}_2$  的物质的量减小, 说明温度升高, 平衡正向移动, 即反应正向吸热,  $\Delta H > 0$ , A 错误;  $200^\circ\text{C}$  时,  $\text{H}_2$  起始物质的量为  $4 \text{ mol}$ , 达到平衡时  $\text{H}_2$  的物质的量小于  $1 \text{ mol}$ ,  $\Delta n(\text{H}_2) > 3 \text{ mol}$ , 根据化学方程式的化学计量数可知,

#### 关键点

平衡时  $\text{H}_2\text{O}$  的物质的量大于  $3 \text{ mol}$ , 即最上方曲线表示  $n(\text{H}_2\text{O})$  随温度的变化曲线, B 错误; 恒容密闭容器中充入惰性气体, 参与反应的气体的浓度不发生变化,  $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$ , 平衡不移动, C 正确;  $\text{BaSO}_4$  为固体, 加入固体物质不影响平衡移动,  $\text{H}_2$  的平衡转化率不变, D 错误。

#### 2. A 命题点 ▶ 反应历程分析、平衡移动、活化能等

【解析】 $\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{T}(\text{g})$  涉及的基元反应如下: ①  $\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{I}(\text{g})$   $\Delta H_1$ , ②  $\text{I}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{T}(\text{g})$   $\Delta H_2$ , 题给四个图像中, 反应①的活化能最大, 均为决速步骤, 加入催化剂, 反应达到平衡所需时间大幅缩短, 所以该催化剂能降低反应①活化能, B、D 错误; 升高温度时,  $\frac{c_{\text{平}}(\text{S})}{c_{\text{平}}(\text{I})}$  减小, 故反应①平衡正向移动,  $\Delta H_1 > 0$ ,  $\frac{c_{\text{平}}(\text{S})}{c_{\text{平}}(\text{T})}$  增大, 说明总反应平衡逆向移动, 总反应  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$ , 则  $\Delta H_2 < 0$ , A 正确、C 错误。

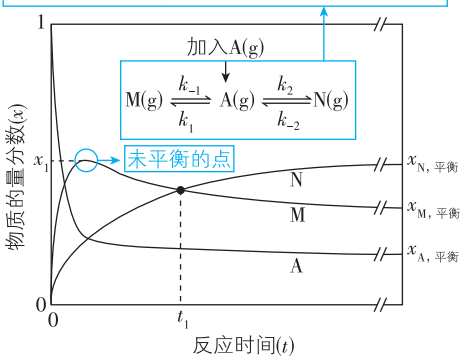
#### 3. C 命题点 ▶ 反应历程中能量变化图像分析

【解析】由图可知, 使用催化剂 I 和 II, 反应历程中均产生 4 个过渡态, 即反应历程均分 4 步进行, A 正确; 由图可知,  $\text{R}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{P}(\text{g})$  的正反应为放热反应, 反应达到平衡时, 升高温度, 平衡逆向移动, R 的浓度增大, B 正确; 由题图可知, 使用催化剂 II 时反应的最高活化能大于使用催化剂 I 时反应的最高活化能, 则使用催化剂 I 反应速率更快, 说明使用 I 时反应体系能更快达到平衡, C 错误; 使用催化剂 I 时, 生成 M 的活化能较小, 而 M 转化成 P 的活化能较大, 则生成 M 的反应速率较快而 M 转化成 P 的反应速率较慢, 从而使得 M 能达到的最高浓度更大, D 正确。

#### 4. 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

### 题图解读

$A \longrightarrow M$  和  $A \longrightarrow N$  的  $\Delta n$  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,  $v_1=k_1x_A$ ,  $v_{-1}=k_{-1}x_M$ ,  $v_2=k_2x_A$ ,  $v_{-2}=k_{-2}x_N$ 。反应达平衡时,  $v_1=v_{-1}$ ,  $v_2=v_{-2}$ , 即  $k_1x_{A,平衡}=k_{-1}x_{M,平衡}$ ,

$k_2x_{A,平衡}=k_{-2}x_{N,平衡}$ , 则  $x_{M,平衡}=\frac{k_1x_{A,平衡}}{k_{-1}}$ ,  $x_{N,平衡}=\frac{k_2x_{A,平衡}}{k_{-2}}$ , 推导得

$$\frac{x_{N,平衡}}{x_{M,平衡}} = \frac{\frac{k_2x_{A,平衡}}{k_{-2}}}{\frac{k_1x_{A,平衡}}{k_{-1}}} = \frac{k_{-1}k_2}{k_{-2}k_1}, \text{A 正确; } t_1 \text{ 时刻 N 和 M 的物质的量相等, 依}$$

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  $x_{M,平衡}$  不变, C 错误; 若  $A(g)\longrightarrow M(g)$ 、 $A(g)\longrightarrow N(g)$  为放热反应, 则升高温度,  $A(g)\longrightarrow M(g)$  和  $A(g)\longrightarrow N(g)$  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,  $x_{A,平衡}$  增大, D 正确。

#### 5. 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  $Ga_2O_3(s)+NH_3(g)$  的相对能量为 0, 经 TS1、TS2、TS3 完成反应, 生成  $Ga_2O_2NH(s)$  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  $H_2O(g)$  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  $Ga_2ON_2H_2(s)$  生成  $2GaN(s)+H_2O(g)$  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。

#### 6. A 命题点 ▶ 振荡图像的反应机理分析

##### 题图解读

分析题表中的方程式可知, 该反应器中实际发生了两个氧化还原反应, 投入的原料中,  $BrO_3^-$  具有氧化性, 将

##### 关键点

$SO_3^{2-}$ 、 $[Fe(CN)_6]^{4-}$  分别氧化为  $SO_4^{2-}$ 、 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ , 自身被还原为  $Br^-$ 。AB 段发生反应①~④, 即  $BrO_3^-$  氧化  $SO_3^{2-}$ , 此过程中慢反应③④生成  $H^+$ , 反应体系 pH 降低; BC 段发生反应⑤, 即  $BrO_3^-$  氧化  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ , 此过程中消耗  $H^+$ , 反应体系 pH 升高。振幅大小代表溶液中  $c(H^+)$  的变化程度大小, 周期长短反映  $c(H^+)$  的变化快慢。

**【解析】**AB 段发生反应①~④,若原料中  $c(\text{H}^+)$  减小,快反应①②生成的  $\text{HSO}_3^-$  和  $\text{H}_2\text{SO}_3$  也会减少,导致慢反应③④的速率变小,反应③④生成的  $c(\text{H}^+)$  作为反应⑤的反应物,反应⑤的速率也变小,最终导致周期变长,A 错误;类比反应③,可知反应④为  $3\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{BrO}_3^- \rightleftharpoons 3\text{SO}_4^{2-} + \text{Br}^- + 6\text{H}^+$ ,B 正确; $\text{H}^+$  参与反应①②,在反应③④中又重新生成,反应①~④的总反应可表示为  $3\text{SO}_3^{2-} + \text{BrO}_3^- \xrightarrow{\text{H}^+} 3\text{SO}_4^{2-} + \text{Br}^-$ , $\text{H}^+$  起催化作用,C 正确;该反应过程中 pH 变化较为明显,利用 pH 响应变色材料,可将 pH 的变化转化为颜色的变化,使 pH 振荡可视化,D 正确。

### 刷有所得

快反应与慢反应是化学动力学中的重要概念。本题中提到反应①②为快反应,即可以认为反应①②在瞬间完成,原料中的  $\text{H}^+$  瞬间被消耗尽,之后在一个周期内  $\text{H}^+$  先在反应③④中生成,再在反应⑤中被消耗,据此可分析原料中  $c(\text{H}^+)$  变化对反应的影响。

### 刷大题

7. (1) I IV (2) BD (3) 1.98 (4) 0.025

**命题点** ▶ 化学反应原理综合,涉及转化率影响因素、浓度商的计算等

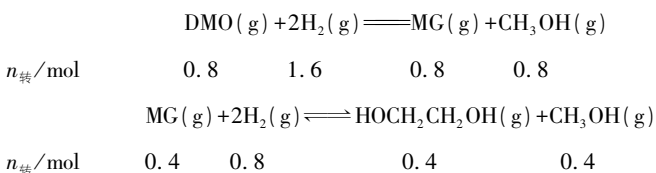
**【解析】**(1) 连续反应方程式为 i  $\text{DMO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{MG}(\text{g}) + \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 、ii  $\text{MG}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}(\text{g}) + \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 、iii  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ,根据反应中各物质的化学计量数可知 MG、乙二醇、乙醇的选择性之和为 1,已知曲线 II 表示乙二醇的选择性,所以其他物质的选择性为曲线 III、IV,则曲线 I 表示 DMO 的转化率;该反应在固定流速下发生 3 个放热的连续反应,在低温时,反应速率较慢,随温度升高,由乙二醇的选择性曲线可知,乙二醇选择性升高,则其反应物 MG 的选择性降低,当乙二醇选择性降低时曲线 III 升高,此时开始生成乙醇,则曲线 III 表示乙醇的选择性,曲线 IV 表示 MG 的选择性。

(2) 根据题图可知,升高温度可提高 A 点 DMO 的转化率,A 错误;463 K 之前 DMO 的实际转化率仍随着温度升高而增大,故 450 K 时反应未平衡,增大压强,可加快反应速率,提高 DMO 的转化率,B 正确;减小初始氢酯比,相当于减小反应物浓度,反应速率减慢,会降低 DMO 的转化率,C 错误;反应未达到平衡时,延长原料与催化剂的接触时间,可使反应更充分,增大反应物转化的量,提高 DMO 的转化率,D 正确。

(3) 设初始投料 DMO 为 1 mol,根据题图可知 483 K 时,DMO 的转化率为 99%,同时乙醇选择性为 2%,则出口处  $n(\text{乙醇}) = 1 \text{ mol} \times 99\% \times 2\% = 0.0198 \text{ mol}$ , $n(\text{DMO}) = 1 \text{ mol} \times (1 - 99\%) = 0.01 \text{ mol}$ ,则  $\frac{n(\text{乙醇})}{n(\text{DMO})} = \frac{0.0198}{0.01} = 1.98$ 。

(4) 设初始投料 DMO 为 1 mol, $\text{H}_2$  为 52.4 mol,根据题图可知 A 点时 DMO 转化率为 80%,转化了  $1 \text{ mol} \times 80\% = 0.8 \text{ mol}$ ,乙二醇

和 MG 的选择性均为 50%, 即该点  $n(\text{乙二醇}) = n(\text{MG}) = 1 \text{ mol} \times 80\% \times 50\% = 0.4 \text{ mol}$ , 可列出三段式:



A 点时  $n(\text{DMO}) = 1 \text{ mol} - 0.8 \text{ mol} = 0.2 \text{ mol}$ ,  $n(\text{H}_2) = 52.4 \text{ mol} - 1.6 \text{ mol} - 0.8 \text{ mol} = 50 \text{ mol}$ ,  $n(\text{MG}) = 0.4 \text{ mol}$ ,  $n(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}) = 0.4 \text{ mol}$ ,  $n(\text{CH}_3\text{OH}) = 1.2 \text{ mol}$ ,  $n_{\text{总}} = (0.2 + 50 + 0.4 + 0.4 + 1.2) \text{ mol} = 52.2 \text{ mol}$ , 则 MG、 $\text{H}_2$ 、 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_3\text{OH}$  的物质的

量分数分别为  $\frac{0.4}{52.2}$ 、 $\frac{50}{52.2}$ 、 $\frac{0.4}{52.2}$ 、 $\frac{1.2}{52.2}$ , 此时反应  $\text{MG}(\text{g}) +$

$2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}(\text{g}) + \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$  的浓度商  $Q_x =$

$$\frac{\frac{0.4}{52.2} \times \frac{1.2}{52.2}}{\frac{0.4}{52.2} \times \left(\frac{50}{52.2}\right)^2} \approx 0.025。$$

## 8. (1) BD (2) AcOH KI

**命题点** ▶ 化学反应原理综合, 涉及图像分析、化学反应机理

**【解析】**(1) 催化剂能改变反应速率, 不能改变反应的焓变, A 错误; 硫酸、磷酸、乙酸的酸性依次减弱, 当它们的物质的量相等时, 相同时间内反应体系升高的温度依次减小, 即反应速率依次减小, 可说明催化剂酸性增强有利于提高反应速率, B 正确; 催化剂分子中含 H 原子个数与其能电离出的  $\text{H}^+$  的能力强弱无关, 则分子中含 H 原子个数不能决定催化效率, 且由题图甲可知, 在相同时间内磷酸催化下体系升高温度小于硫酸催化下体系升高温度, C 错误; 题图甲中曲线的斜率并没有随时间的推移一直减小, 说明反应速率并不始终随着反应物浓度下降而减小, 还与体系的温度等其他因素有关, D 正确。

(2) 观察题图乙, 可知环氧丙烷为反应物之一, 在反应中 AcOH 先与环氧丙烷反应, 最后又重新生成, 则 AcOH 是催化剂; 在循环中加入了 KI 作为其中一步的反应物, 同一循环内又重新生成 KI 脱离反应体系, 则 KI 也是催化剂。