

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 ▶ 催化剂对化学反应的影响

【解析】酶的作用与催化剂相同，能降低反应的活化能，增大该反应的活化分子百分数，A 正确； Fe^{3+} 可以作 H_2O_2 分解的催化剂，能加快化学反应速率，B 正确；由题干信息可知，酸性条件下铈电催化还原 CO_2 时，生成 HCOOH 的选择性大于生成 CO ，但选择性和反应速率无直接关系，不能判断 CO 、 HCOOH 的生成速率，C 错误；反应物 N_2 、 H_2 是气体，催化剂铁触媒是固体，则该反应属于非均相催化，D 正确。

关键点

关键点拨 有机反应往往存在副反应，则选择催化剂时，对主产物的选择性高是重要的考虑因素，对主产物的选择性高，不仅能提高产率，还可以减少除杂的能量损耗。

2. D 突破点 ▶ 化学平衡的图像分析

思路分析

反应 $\text{X} \rightleftharpoons 2\text{Z}$ 经历两步：① $\text{X} \longrightarrow \text{Y}$ ；② $\text{Y} \longrightarrow 2\text{Z}$ 。因此，图中起始浓度为 c_0 ，且呈不断减小趋势的曲线 a 表示 $c(\text{X})$ 随时间 t 的变化曲线，呈不断增加趋势的曲线表示 $c(\text{Z})$ 随时间 t 的变化曲线，呈先增加后减小趋势的曲线表示 $c(\text{Y})$ 随时间 t 的变化曲线。

【解析】由分析可知，A 正确；由图可知，分别代表 3 种不同物质的曲线相交于 t_1 时刻，因此， t_1 时 $c(\text{X}) = c(\text{Y}) = c(\text{Z})$ ，B 正确；由图中信息可知， t_2 时刻以后，Y 的浓度仍在不断减小，说明 t_2 时 Y 的消耗速率大于生成速率，C 正确；由图可知， t_3 时，X 完全转化为 Y，若无反应②发生，则 $c(\text{Y}) = c_0$ ，由于反应② $\text{Y} \longrightarrow 2\text{Z}$ 的发生， t_3 后 Y 浓度的变化量为 $c_0 - c(\text{Y})$ ，浓度变化量之比等于化学计量数之比，所以 Z 的浓度的变化量为 $2[c_0 - c(\text{Y})]$ ， t_3 后 $c(\text{Z}) = 2[c_0 - c(\text{Y})]$ ，D 错误。

3. B 考查点 ▶ 化学反应速率的影响因素、催化剂的作用

【解析】合成氨反应中，铁触媒为正催化剂，能降低该反应的活化能，加快反应的速率，A 错误； HCO_3^- 加氢的反应中，铁基氧化物作催化剂，能降低反应活化能，加快化学反应速率，B 正确；其他条件不变，催化剂能加快反应速率，但是不改变反应的限度，不能改变平衡时产物的选择性，C 错误； O_2 与 H_2S 的反应中， Fe_2O_3 为催化剂，可以改变反应速率，但不能减小该反应的焓变，D 错误。

知识归纳 催化剂的“能”与“不能”

- (1) 催化剂能改变：反应的途径（机理）；反应的活化能；化学反应速率。
- (2) 催化剂不能改变：焓变（ ΔH ）；平衡转化率及平衡常数；反应的可能性。

4. C 考查点 ▶ 化学反应速率的计算、催化剂对反应速率的影响、图像分析

【解析】当 $2v_{\text{正}}(\text{X}) = v_{\text{正}}(\text{Y}) = v_{\text{逆}}(\text{Y})$ 时, 正、逆反应速率相等, 则该反应已达到平衡状态, A 正确; 相同条件下使用催化剂 I 反应速率更大, 说明与催化剂 I 相比, 使用催化剂 II 反应活化能更高, B 正确; 使用催化剂 II 时, $0 \sim 2 \text{ min}$ 内, Y 的浓度变化量为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 浓度变化量之比 = 化学计量数之比, 所以 X 的浓度变化量为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $v(\text{X}) = \frac{1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{2 \text{ min}} = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, C 错误; 由图可知, 前 2 min 曲线 a 与催化剂 I 对应曲线的变化浓度之比为 $1:2$, 则曲线 a 代表该反应使用催化剂 I 时 X 的浓度随 t 的变化, D 正确。

5. C 考查点 ▶ 催化剂对化学反应速率的影响

【解析】加入催化剂 Fe_2O_3 , 可产生 $\cdot\text{OH}$, 加快 SO_2 脱除速率, 提高单位时间内 SO_2 的脱除量, 即提高了脱除效率, A 正确; 此反应能自发进行, 则 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$, H_2O_2 脱除 SO_2 反应是气体分子数减小的反应, 即 $\Delta S < 0$, 则其 $\Delta H < 0$, B 正确; 向固定容积的反应体系中充入氦气, 充入不参与反应的气体, 反应物和生成物的浓度不变, 则反应速率不变, C 不正确; 由反应机理中反应 I、II 可知, Fe_3O_4 表面存在 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} , Fe^{2+} 直接通过快反应 II 快速产生 $\cdot\text{OH}$, 而 Fe_2O_3 表面仅存在 Fe^{3+} , 需先通过慢反应 I 产生 Fe^{2+} , 再通过快反应 II 产生 $\cdot\text{OH}$, 则与 Fe_2O_3 相比, 其他条件不变时, 相同时间内 Fe_3O_4 作催化剂时 SO_2 脱除率可能更高, D 正确。

刷 提分

1. D 考查点 ▶ 实验探究外界因素对化学反应速率的影响

【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 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{S} \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$, 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 H^+ 的浓度相同, 即需保证溶液总体积相等, 即 $2+2=1.5+2+a$, 则 $a=0.5$, 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, $0 \sim 2$ 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. B 考查点 ▶ 断键与成键、化学反应速率、焓变等

【解析】根据反应机理图可知,氮气、氢气反应时有非极性键($\text{N}\equiv\text{N}$ 、 $\text{H}-\text{H}$)断裂,但整个反应过程中并没有非极性共价键形成,A 错误; NH_3 会占据催化剂表面活性部分,减少 N_2 在催化剂表面吸附分解的机会,使反应速率降低,故分离出 NH_3 可增大催化剂表面活性部分面积,增加 N_2 在催化剂表面吸附分解的机会,提高合成氨的反应速率,B 正确;催化剂可以加快反应速率,但不能改变反应的焓变,C 错误;根据勒夏特列原理,可知“加压”使反应向压强减小的方向移动,题述反应为气体分子数减少的反应,加压会使平衡正向移动,氨的产率增大,D 错误。

4. B 创新点 ▶ 速率方程与速率常数的应用、线性关系图像分析

【解析】当反应达到平衡状态时, $v_{\text{正}}=v_{\text{逆}}$,即 $k_{\text{正}} \cdot p(\text{N}_2) \cdot$

关键点

$$\left[\frac{p^3(\text{H}_2)}{p^2(\text{NH}_3)} \right]^{0.5} = k_{\text{逆}} \cdot \left[\frac{p^2(\text{NH}_3)}{p^3(\text{H}_2)} \right]^{0.5}, \text{ 整理可得 } \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} =$$

$$\frac{p^2(\text{NH}_3)}{p(\text{N}_2) \cdot p^3(\text{H}_2)} = K_p. \text{ 合成氨反应的 } \Delta H < 0, \text{ 低温时平衡转化率高,但反应速率小,故要提高单位时间内 } \text{NH}_3 \text{ 的产率,可研发在}$$

关键点

低温区的高效催化剂,增大低温条件下反应速率,A 正确; $\frac{1}{T}$ 增

大,则温度降低,正、逆反应速率均减小, $k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$ 均减小, $\lg k_{\text{正}}$ 、 $\lg k_{\text{逆}}$ 也减小,该反应为放热反应,降低温度平衡正向移动,K 增

关键点

大,则 $k_{\text{正}}$ 减小程度小,所以线③代表 $\lg k_{\text{正}}$,线④代表 $\lg k_{\text{逆}}$,B 错误;增大压强,各物质的浓度均增大, $v_{\text{正}}$ 、 $v_{\text{逆}}$ 均增大,C 正确;温度

为 T_0 °C (即横坐标为 $\frac{1}{T_0}$) 条件下, $\lg \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = \lg K_p$, $\lg \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = \lg k_{\text{正}} -$

$\lg k_{\text{逆}} = (a - 0.1) - (a - 1.1) = 1$, 即 $\lg K_p = 1$, 则 $K_p = 10 \text{MPa}^{-2}$, D 正确。

第 2 节 化学平衡及其影响因素

刷基础

1. C 考查点 ▶ 温度、浓度、压强对化学平衡的影响

【解析】根据勒夏特列原理可知,升高温度,化学平衡向着吸热反应方向移动,而 $c(\text{Z})$ 增大,说明平衡正向移动,故 $\Delta H > 0$, A 正确;Z 为气体,加入一定量 Z, Z 的浓度增大,平衡逆向移动,故达到新平衡后 $m(\text{Y})$ 减小,B 正确;加入等物质的量的 Y 和 Z, Z 的浓度增大,平衡逆向移动,由于 X、Y 均为固体,故 $K = c(\text{Z})$, 温度

关键点

不变, K 不变,则达新平衡后 $c(\text{Z})$ 不变,C 错误;加入一定量氩

易错点

气,恒容条件下加入与反应无关的气体, Z 的浓度保持不变, X、Y 为固体,正、逆反应速率不变,故平衡不移动,D 正确。

2. B 考查点 ▶ 化学平衡状态、化学平衡的影响因素

【解析】V 为 23 号元素,基态 V 原子核外电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$, 题给的是价层电子排布, A 错误;反应达到平衡状态时, $v_{\text{逆}}(\text{SO}_3) = v_{\text{正}}(\text{SO}_3) = 2v_{\text{正}}(\text{O}_2)$, B 正确;使用催化

剂可以增大化学反应速率,不能使平衡移动,即不能改变平衡转化率,C 错误;化学平衡常数只受温度的影响,温度不变,平衡常数不变,D 错误。

易错点

3. C 考查点 ▶ 结合图像进行化学平衡状态的判断、平均反应速率和转化率计算

【解析】该反应为可逆反应,2 min 后反应物仍减少,生成物仍增多,反应未达到平衡状态,5 min 时反应达到平衡状态,A 错误;题中未给出氧气的物质的量,无法计算该反应的平衡常数,当 SO_2 、 O_2 和 SO_3 的物质的量浓度之比为 2:1:2 时,反应没有达到化学平衡状态,B 错误;反应开始至 5 min 末, SO_2 的平均反应速率为 $\frac{8 \text{ mol}}{2 \text{ L} \times 5 \text{ min}} = 0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$,C 正确;通过调控反应条件,可以提高该反应进行的程度,如增加 O_2 的量可以使得 SO_2 的平衡转化率高于 80%,D 错误。

4. D 考查点 ▶ 反应速率的计算、勒夏特列原理的应用、转化率的比较、反应进程图像分析

【解析】图甲中,0~10 min 内氮气的物质的量改变量为 0.3 mol,则氢气的物质的量改变量为 0.9 mol,该反应的平均速率 $v(\text{H}_2) = \frac{0.9 \text{ mol}}{1 \text{ L} \times 10 \text{ min}} = 0.09 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$,A 错误;图甲中,11 min 时,其他条件不变,压缩容器容积,压缩瞬间,氮气的物质的量不变,压强增大,平衡正向移动,氮气的物质的量减小,因此 $n(\text{N}_2)$ 的变化曲线为 d,B 错误;图乙中,起始时 H_2 越多,平衡时氮气的转化率越大,因此

易错点

a、b、c 三点所处的平衡状态中, N_2 的转化率最高的是 c 点,C 错误;图乙表示在恒温恒容下,初始投料 0.6 mol N_2 ,当 $\frac{n(\text{N}_2)}{n(\text{H}_2)} = \frac{1}{3}$ 时,平衡时 NH_3 的质量分数最大,则 $n = 1.8$,D 正确。

5. A 考查点 ▶ 化学平衡的影响因素

【解析】 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 是气体分子数减小的反应,即 $\Delta S < 0$,反应能自发进行,则 $\Delta H < 0$,高温下平衡会逆向移动,不利于从

关键点

烟气中分离出 N_2O_4 ,A 错误;多孔材料通过“固定” N_2O_4 促进

关键点

$\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 平衡正向移动,有利于 NO_2 的去除,但并未改变反应物和生成物的能量,所以不能改变 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的焓变,B、C 正确;加入的 H_2O 、 O_2 与 N_2O_4 发生氧化还原反应转化为 HNO_3 ,相当于 N_2O_4 从多孔材料中释放出,实现

关键点

MOFs 再生,D 正确。

刷提分

1. D 考查点 ▶ 熵、反应速率、平衡转化率

【解析】根据反应方程式可知,反应物和生成物都是气体,反应物气体物质的化学计量数之和是 3,生成物气体物质的化学计量数之和是 4,因此该反应是熵增的反应,故该反应的 $\Delta S > 0$,A 错误; $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 是生成物,在该反应达到平衡后,若移除部分 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$,逆反应速率瞬间减小,正反应速率瞬间不变,由于 $v(\text{正}) > v(\text{逆})$,故化学平衡正向移动,平衡移动过程中正反应速率逐渐减小,B 错误;在恒压密闭容器中,一定温度下,增大投料中 $\frac{n(\text{NO}_2)}{n(\text{CH}_4)}$ 的值,可以理解为 $n(\text{CH}_4)$ 不变的情况下增大 $n(\text{NO}_2)$,

化学平衡正向移动, CH_4 的平衡转化率增大, 但 NO_2 的平衡转化率反而会降低, C 错误; 根据反应方程式可知, 每消耗 2 mol NO_2 , 反应过程中会转移 8 mol 电子, 则当消耗 1 mol NO_2 时, 转移电子的物质的量是 4 mol , 则转移的电子数目约为 $4 \times 6.02 \times 10^{23}$, D 正确。

2. B 考点 ▶ 反应吸放热的判断、勒夏特列原理应用、化学平衡常数的应用

【解析】将盛有 NO_2 的密闭容器浸入冷水中, 温度降低, 红棕色变浅, 则 NO_2 的浓度减小, 说明降温平衡正向移动, 该反应的 $\Delta H < 0$, A 错误; 该反应是一个气体分子数减小的反应, 则将反应容器容积压缩为原来的一半, 平衡正向移动, 根据勒夏特列原理可知, 容积减小对 NO_2 浓度的影响大于平衡移动, 则气体颜色比压缩前深, B 正确; 升高温度, 该反应的正、逆反应速率均增大, 但增

易错点

大的程度不一样, 导致平衡移动, C 错误; $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$

的平衡常数 $K = \frac{c^2(\text{NO}_2)}{c(\text{N}_2\text{O}_4)}$, 温度不变, K 不变, 故其他条件不变, 向

平衡后的容器中再加入少量 N_2O_4 , 达到新平衡后 $\frac{c^2(\text{NO}_2)}{c(\text{N}_2\text{O}_4)}$ 的值不变, D 错误。

3. C 突破点 ▶ 竞争反应体系中, 平衡转化率或平衡产率变化的分析

【解析】由图可知, 升高温度, 甲醇的平衡产率下降, 说明升温反应①平衡逆向移动, $\Delta H_1 < 0$, 而 500 K 后升高温度, CO_2 的平衡转化率增大, 说明升高温度, 反应②平衡正向移动, $\Delta H_2 > 0$, A 错误; $350 \sim 600 \text{ K}$ 时, 随着温度的升高, CO_2 的平衡转化率先降低后升高, 两个反应都会生成水, 且存在关系式: $\text{CO}_2 \sim \text{H}_2\text{O}$, 则 H_2O 的

关键点

物质的量随温度升高的变化趋势与 CO_2 的平衡转化率变化趋势一致, 即先降低后升高, B 错误; $350 \sim 400 \text{ K}$ 时, 甲醇的平衡产率和 CO_2 的平衡转化率相同, 则此时只发生反应 1, 反应物的投料比等于反应 1 中的对应化学计量数比, 则 $n(\text{H}_2) : n(\text{CO}_2)$ 一直保持 $3:1$, C 正确; $550 \sim 600 \text{ K}$ 时, 升温 CO_2 的平衡转化率增大, 而甲醇的平衡产率几乎为 0, 则此时主要发生反应 2, 该反应是

关键点

气体分子数不变的反应, 则当容器的容积不变时, 不能说明反应达到平衡, D 错误。

4. D 突破点 ▶ 不同流速状态下的转化率变化分析

【解析】根据题意, 当流速低于 $0.12 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$ 时 HCl 转化率可近似为平衡转化率, 由题图可知当流速为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$ 时, 升高温度, HCl 的平衡转化率降低, 说明化学平衡逆向移动, 故 $\Delta H < 0$, A 错误; 催化剂不影响化学平衡状态, 故选用更高效的催化剂, X 点 HCl 的平衡转化率不变, B 错误; 由题图可知, 当 HCl 流速高于 $0.12 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$ 时, 流速越大, HCl 转化率越低, 即对应的反应速率越小, 原因是反应物分子来不及在催化剂表面发生反应就流出反应管, C 错误; 360°C 时, 当 HCl 流速为 $0.19 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$ 时, HCl 的转化率为 60% , 则 1 小时内, $n(\text{Cl}_2) = \frac{1}{2}n_{\text{转}}(\text{HCl}) = \frac{1}{2} \times$

$0.19 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} \times 1 \text{ h} \times 60\% = 0.057 \text{ mol}$, 质量为 $0.057 \text{ mol} \times 71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 4 \text{ g}$, D 正确。

方法技巧

X 点为平衡点,减小 $\frac{n_{\text{起始}}(\text{HCl})}{n_{\text{起始}}(\text{O}_2)}$ 时,相当于在原投料

的基础上继续通入 O_2 ,则 X 点 HCl 的平衡转化率增大。

5. (1) ① $>$ $<$ ② 反应 I 和反应 III 的 $\Delta H > 0$, 升高温度, 平衡正向移动, H_2 生成的量增多; 反应 II 的 $\Delta H < 0$, 升高温度, 平衡逆向移动, 消耗氢气; 且生成氢气的幅度远超过消耗氢气的幅度

(2) ① $\text{H} > \text{B} > \text{Na}$ ② $\text{BH}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{\text{Co}_2\text{B}, \text{MoO}_3} \text{BO}_2^- + 4\text{H}_2 \uparrow$ 吸附水分子, 并促进水分子电离生成 H^+ ③ NaBH_4 质量分数过低时, 催化剂表面活性位点未被充分利用, 催化剂性能未充分发挥; NaBH_4 质量分数过高时, 水解反应产物 NaBO_2 易吸附于催化剂表面, 从而阻碍 BH_4^- 与催化剂活性位点的接触

突破点 ▶ 离子方程式的书写、吸(放)热反应判断、电负性比较、平衡移动原因分析

【解析】(1) ① $\Delta G = -T\Delta S + \Delta H$, 可根据直线与纵轴的交点判断 ΔH , 反应 I 的 $\Delta H_1 > 0$, 反应 II 的 $\Delta H_2 < 0$ 。② 根据问题①分析, $\Delta H_1 > 0$, $\Delta H_3 > 0$, 升高温度, 反应 I、III 的平衡均正向移动, 生成氢气的量增多, 反应 II 为放热反应, 升高温度, 平衡逆向移动, 消耗氢气, 800°C 下氢气的平衡产率远大于 600°C 下 H_2 的平衡产率, 说明升高温度, 以反应 I、III 为主, H_2 的物质的量增大程度远超过减少程度。

(2) ① 钠元素为金属元素, H、B 为非金属元素, Na 的电负性最小, BH_4^- 中 B 显 +3 价, H 显 -1 价, H 的电负性大于 B, 即电负性:

易错点

$\text{H} > \text{B} > \text{Na}$ 。② NaBH_4 与水反应生成 NaBO_2 和氢气, 发生归中反应, 其离子方程式为 $\text{BH}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{\text{Co}_2\text{B}, \text{MoO}_3} \text{BO}_2^- + 4\text{H}_2 \uparrow$ 。

6. D **创新点** ▶ 不同平衡状态的分析, 平衡转化量的定性判断及定量计算

【解析】反应 I 和 II 两部分温度、体积、压强相同, 平衡时, 两反应混合气体的总的物质的量相同, 反应 I 反应前后气体分子数不变, 平衡后 $n_{\text{总}}(\text{I}) = 4.0 \text{ mol} \times 3 = 12.0 \text{ mol}$, 所以反应 II 平衡时 $n_{\text{总}}(\text{II}) = 12.0 \text{ mol}$, 若反应 II 起始时向正反应方向进行, 设达到平衡时 O_2 的消耗量为 $a \text{ mol}$, 列出三段式:

	$2\text{SO}_2(\text{g})$	+	$\text{O}_2(\text{g})$	$\xrightleftharpoons[\Delta]{\text{催化剂}}$	$2\text{SO}_3(\text{g})$
起始量/mol	x		6.5		2.0
变化量/mol	$2a$		a		$2a$
平衡量/mol	$x-2a$		$6.5-a$		$2.0+2a$

$6.5-a+x-2a+2.0+2a=12.0$, 即 $x=3.5+a$, 且 $x-2a>0$, 解得 $x<7.0$, 因此欲使反应 II 起始时向正反应方向进行, x 的最大取值应小于 7.0, A 正确; 图乙中虚线表示相同条件下 SO_2 的平衡转化率随温度的变化, 温度越高, SO_2 的平衡转化率越低, 说明反应 II 是放热反应, 因此反应 II 正反应的活化能小于逆反应的活化能, B 正确; 保持温度不变, 减小 SO_2 与 O_2 起始物质的量的比值, SO_2 的转化率增大, 可以从 a 点升至 b 点, C 正确; 两种情况下, 反应达到平衡状态时, 反应 II 中物质转化量不同, 则体系温度不同, H_2 的物质的量不同, D 错误。

关键点

第3节 化学平衡常数及转化率的计算

刷基础

1. C 考点 ▶ 化学平衡移动、反应速率、平衡常数等

【解析】题述反应中生成的水为气体，所以平衡常数 $K = \frac{c(\text{CO}_2) \cdot c^2(\text{H}_2\text{O}) \cdot c(\text{N}_2)}{c^2(\text{NO}_2) \cdot c(\text{CH}_4)}$ ，A 错误；该反应是放热反应，升高温度，平衡逆向移动，平衡常数减小，单位时间内 NO_2 的去除率增大是因为升高温度加快了反应速率，B 错误；其他条件不变时，降温该反应平衡正向移动，可提高 CH_4 的平衡转化率，而催化剂可以加快反应速率，使反应更快达到平衡，C 正确；用高分子分离膜及时分离出水蒸气，温度不变，故反应的平衡常数不变，D 错误。

2. C 突破点 ▶ 平衡常数计算、反应热计算、转化率计算

【解析】同一反应同一温度下平衡常数不变， $K_Z = K_{\text{甲}}$ ，列出甲中三段式：

	$\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$			
起始量/mol	1.2	0.6	0	0
转化量/mol	0.4	0.4	0.4	0.4
平衡量/mol	0.8	0.2	0.4	0.4

$$T^\circ\text{C} \text{ 时, 反应的平衡常数 } K_{\text{甲}} = \frac{c(\text{CO}_2) \cdot c(\text{H}_2)}{c(\text{CO}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})} = \frac{\frac{0.4}{2} \times \frac{0.4}{2}}{\frac{0.8}{2} \times \frac{0.2}{2}} = 1,$$

则 $K_Z = 1$ ，A 正确；乙中加入反应物的物质的量是甲中的 2 倍， $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 为反应前后气体总体积不变

关键点

的反应，增大压强不影响化学平衡，则甲、乙达到平衡时 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

的转化率相等， $\frac{0.6 \text{ mol} - 0.2 \text{ mol}}{0.6 \text{ mol}} = \frac{1.2 \text{ mol} - b \text{ mol}}{1.2 \text{ mol}}$ ， $b = 0.4$ ，平衡

时，乙中 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的浓度是甲中的 2 倍，B 正确；甲、乙达到平衡时 CO 的转化率相等，乙容器中，平衡时 CO 的转化率 =

$\frac{1.2 \text{ mol} - 0.8 \text{ mol}}{1.2 \text{ mol}} \times 100\% \approx 33.3\%$ ，C 错误；甲容器中平衡时消耗的

$n(\text{CO}) = (1.2 - 0.8) \text{ mol} = 0.4 \text{ mol}$ ，消耗 1 mol 一氧化碳释放 41 kJ 的热量，则消耗 0.4 mol 一氧化碳释放的热量为 $41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.4 \text{ mol} = 16.4 \text{ kJ}$ ，D 正确。

3. D 考点 ▶ 图像分析、化学平衡常数的有关计算

【解析】由题给信息可知 $n(\text{M}) = 1 \text{ mol}$ ，随着 $\frac{n(\text{N})}{n(\text{M})}$ 的增大，相当

于 M 的量不变，增加 N 投料，促进反应正向进行，使得 M(g) 的平衡转化率逐渐增大，A 正确；e 点低于平衡点，反应正向进行，

则 $v_{\text{正}} > v_{\text{逆}}$ ，B 正确；K 只受温度影响，a 点时 K 值等于 c 点时 K 值，反应为气体分子数不变的反应，由 c 点可知，M、N 的投料量

分别为 1 mol、2 mol，生成 $n(\text{Y}) = 3 \text{ mol} \times 20\% = 0.6 \text{ mol}$ 、 $n(\text{X}) =$

0.6 mol，平衡时 M、N 的物质的量分别为 $1 \text{ mol} - 0.6 \text{ mol} =$

0.4 mol、 $2 \text{ mol} - 0.6 \text{ mol} = 1.4 \text{ mol}$ ，该反应的平衡常数 $K =$

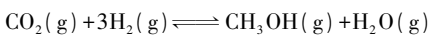
$\frac{0.6 \times 0.6}{0.4 \times 1.4} = \frac{9}{14}$ ，C 正确；该反应为气体分子数不变的反应，a 点平

衡后再投入 1 mol M(g) 和 1 mol N(g)，达到新平衡时与原平衡

为等效平衡, $X(g)$ 的产率不变, D 错误。

4. D 考点 ▶ 平衡图像分析、影响化学平衡移动的因素

【解析】该反应是气体分子数减少的反应, 甲醇在平衡体系中的物质的量分数随压强的增大而增大, 则曲线 I 表示 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 $x(\text{CH}_3\text{OH})$ 随压强的变化, 曲线 II 表示 $5 \times 10^5\text{ Pa}$ 时 $x(\text{CH}_3\text{OH})$ 随温度的变化, 故 A 错误; 曲线 II 表示 $5 \times 10^5\text{ Pa}$ 时 $x(\text{CH}_3\text{OH})$ 随温度的变化, 图像显示温度升高, $x(\text{CH}_3\text{OH})$ 变小, 说明该反应的正反应是放热反应, $\Delta H < 0$, 且该反应是气体分子数减少的反应, $\Delta S < 0$, 根据 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 可知, 该反应在较低的温度下能自发进行, 故 B 错误; 读图可知 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $9 \times 10^5\text{ Pa}$ 达平衡时, $x(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.10$, 则 $p(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.10 \times 9 \times 10^5\text{ Pa} = 9 \times 10^4\text{ Pa}$, 故 C 错误; $x(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.125$ 时, 设起始通入 $a\text{ mol CO}_2$ 和 $3a\text{ mol H}_2$, 平衡时生成 $ax\text{ mol CH}_3\text{OH}$, 列三段式:



起始量/mol	a	$3a$	0	0
转化量/mol	ax	$3ax$	ax	ax
平衡量/mol	$a(1-x)$	$a(3-3x)$	ax	ax

$$n(\text{总}) = [a(1-x) + a(3-3x) + ax + ax]\text{ mol} = (4a - 2ax)\text{ mol}, \text{ 则 } \frac{ax}{4a - 2ax} =$$

$$\frac{x}{4 - 2x} = 0.125, \text{ 解得 } x = 0.4, \text{ H}_2 \text{ 的平衡转化率为 } \frac{3a \times 0.4}{3a} \times 100\% = 40\%,$$

故 D 正确。

刷提分

1. D 突破点 ▶ 转化率比较、平衡常数计算及比较、催化剂对产率的影响

【解析】反应 I 为放热反应, 温度越高, 该反应的产物 CH_3OH 的含量越低, 故曲线 m 代表的是 CH_3OH 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 CO_2 和 H_2 的化学计量数之比为 $1 : 3$, 所以 CO_2 和 H_2 的平衡转化率相同; 只发生反应 II 时, 由于反应 II 中 CO_2 和 H_2 的化学计量数之比为 $1 : 1$, 所以 H_2 的平衡转化率低于 CO_2 的平衡转化率; 则当反应 I、II 都发生时, H_2 的平衡转化率低于 CO_2 , 所以 $200 \sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, H_2 的平衡转化率始终低于 CO_2 , A 正确。 $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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百分数各为 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 CH_3OH 选择性高的催化剂, 可以增大二氧化碳和氢气反应生成甲醇的反应速率, 提高单位时间内 CH_3OH 的产率, C 正确。 $150 \sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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, 反应 I 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, 反应 II 平衡常数增大; 该温度

范围内的二氧化碳的转化率下降,说明 $150 \sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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。

2. C 考查点 ▶ 多反应体系的分析、反应吸放热的判断、选择性的计算、产率变化的原因分析

【解析】反应 I 可自发进行, $\Delta S_1 < 0$, 则 $\Delta H_1 < 0$, 反应 I 为放热反

关键点

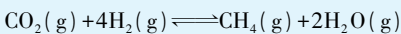
应, 则 CH_4 的平衡产率随温度的升高逐渐减小, 曲线③表示平衡时 CH_4 的产率随温度的变化, 曲线④表示平衡时 CO_2 的转化率随温度的变化, A 错误; 高于 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 升高温度, CO_2 的平衡转化率增大, 甲烷的平衡产率减小, 则反应 II 为吸热反应, $\Delta H_2 > 0$, B 错误; P 点时 $n(\text{H}_2) = n(\text{H}_2\text{O}) = 1.36\text{ mol}$, 结合氢原子守恒可

关键点

知, $n(\text{CH}_4) = \frac{1}{4} \times (4\text{ mol} \times 2 - 1.36\text{ mol} \times 2 \times 2) = 0.64\text{ mol}$, 反应 I 生成的 $n_1(\text{H}_2\text{O}) = 2n(\text{CH}_4) = 1.28\text{ mol}$, 则反应 II 生成的 $n(\text{CO}) = n_2(\text{H}_2\text{O}) = 1.36\text{ mol} - 1.28\text{ mol} = 0.08\text{ mol}$, $n_{\text{反应}}(\text{CO}_2) = n(\text{CH}_4) + n(\text{CO}) = 0.72\text{ mol}$, 平衡时 CO 选择性 = $\frac{n_{\text{生成}}(\text{CO})}{n_{\text{反应}}(\text{CO}_2)} \times 100\% = \frac{0.08}{0.72} \times 100\% \approx 11.1\%$, C 正确; 催化剂的活性降低不会影响平衡时的 CH_4 产率, D 错误。

方法技巧 设图中 P 点对应温度下, 反应 I 消耗 $n(\text{CO}_2)$ 为

$x\text{ mol}$, 反应 II 消耗 $n(\text{CO}_2)$ 为 $y\text{ mol}$, 则



$n_{\text{转}}/\text{mol}$ x $4x$ x $2x$



$n_{\text{转}}/\text{mol}$ y y y y

$n(\text{H}_2\text{O}) = (2x + y)\text{ mol} = 1.36\text{ mol}$, $n(\text{H}_2) = (4 - 4x - y)\text{ mol} = 1.36\text{ mol}$, 联立解得 $x = 0.64$, $y = 0.08$, 平衡时 CO 选择性 =

$$\frac{n_{\text{生成}}(\text{CO})}{n_{\text{反应}}(\text{CO}_2)} \times 100\% = \frac{y}{x+y} \times 100\% = \frac{0.08}{0.64+0.08} \times 100\% \approx 11.1\%。$$

3. D 考查点 ▶ 多反应体系分析、反应吸放热判断、平衡常数的计算

【解析】反应 II 是气体分子数减少的反应, $\Delta S < 0$, 反应 II 快速自

知识点

发进行, $\Delta G = \Delta H_2 - T\Delta S < 0$, 故反应 II 的 $\Delta H_2 < 0$, A 错误; 起始时含氮物质只有 NO, 反应 II 为快反应, 曲线 a 表示的物质快速减少, 故曲线 a 表示 NO 的含氮元素占比, NH_3 快速增加, 故曲线 b 表示 NH_3 的含氮元素占比, 曲线 c 表示 N_2 的含氮元素占比, B 错误; 若选择对反应 II 催化效果更好的催化剂, 反应 II 会更快, NH_3 达到最大量所用时间更短, NH_3 的含氮元素占比更大, 因此 F 点

易错点

可能移向 E 点上方的某个点, C 错误; 起始时, 投料为 2 mol NO 、 6 mol H_2 , 95 min 时 $n(\text{NO}) = 2\text{ mol} \times 6\% = 0.12\text{ mol}$,

$n(\text{N}_2) = \frac{2\text{ mol} \times 86\%}{2} = 0.86\text{ mol}$, NH_3 的含氮元素占比为 $100\% -$

易错点

$6\% - 86\% = 8\%$, $n(\text{NH}_3) = 2\text{ mol} \times 8\% = 0.16\text{ mol}$, 由氧原子守恒得, $n(\text{H}_2\text{O}) = 2\text{ mol} - 0.12\text{ mol} = 1.88\text{ mol}$, 由氢原子守恒得,

$$n(\text{H}_2) = \frac{(6 \times 2 - 3 \times 0.16 - 2 \times 1.88) \text{ mol}}{2} = 3.88 \text{ mol}, \text{ 此时气体总物}$$

质的量为 $(0.12 + 0.86 + 0.16 + 1.88 + 3.88) \text{ mol} = 6.9 \text{ mol}$, N_2 的物

质的量分数为 $\frac{0.86}{6.9}$, H_2 的物质的量分数为 $\frac{3.88}{6.9}$, NH_3 的物质的

量分数为 $\frac{0.16}{6.9}$, 则反应 III 的平衡常数 $K_x = \frac{\left(\frac{0.16}{6.9}\right)^2}{\frac{0.86}{6.9} \times \left(\frac{3.88}{6.9}\right)^3}$, D 正确。

4. (1) BC (2) 50% 8 (3) CO 变化过程中 CO_2 转化率增大, CH_3OH 选择性减小, $210 \sim 250^\circ\text{C}$ 时 CO_2 转化率增大为主因, $250 \sim 290^\circ\text{C}$ 时 CH_3OH 选择性减小为主因

突破点 ▶ 化学平衡的判断、平衡常数的计算

【解析】 (1) 反应 ii 中反应物和产物都是气体, 且反应在恒容密闭容器中进行, 则无论是否达到平衡, 混合气体的密度始终不变, A 错误; 该反应为反应前后气体分子数不变的反应, 但是反应 ii 为吸热反应, 在绝热恒容密闭容器中, 随着反应进行, 容器内温度不断变化, 气体的压强不断变化, 气体压强不变, 说明反应达到平衡状态, B 正确; 浓度商 $Q = \frac{c(\text{CO}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{H}_2) \cdot c(\text{CO}_2)}$, Q 不变, 说明反应达到平衡状态, C 正确; 选项中没有说明是正反应速率还是逆反应速率, 无法判断反应是否达到平衡状态, D 错误。

(2) 设反应 i 消耗氢气 $a \text{ mol}$, 则反应 ii 消耗氢气 $(4-a) \text{ mol}$, 则有

	$\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$			
初始量/mol	3	5	0	0
转化量/mol	$\frac{a}{3}$	a	$\frac{a}{3}$	$\frac{a}{3}$
平衡量/mol	$3 - \frac{a}{3}$	$5 - a$	$\frac{a}{3}$	$\frac{a}{3}$
	$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$			
初始量/mol	$3 - \frac{a}{3}$	$5 - a$	0	$\frac{a}{3}$
转化量/mol	$4 - a$	$4 - a$	$4 - a$	$4 - a$
平衡量/mol	$\frac{2a}{3} - 1$	1	$4 - a$	$4 - \frac{2a}{3}$

平衡时体系压强减小了 25%, 则有 $\left(\frac{2}{3}a - 1\right) + 1 + (4 - a) +$

$\left(4 - \frac{2}{3}a\right) + \frac{1}{3}a = 8 \times 0.75$, 解得 $a = 3$, 生成甲醇 1 mol, 共转化 2 mol

CO_2 , 则 CH_3OH 的选择性为 $\frac{1 \text{ mol}}{2 \text{ mol}} \times 100\% = 50\%$; 平衡时反应 i 中四

种物质的浓度 $c(\text{CO}_2) = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}_2) = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

$c(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $K =$

$$\frac{0.5 \times 1}{0.5 \times 0.5^3} = 8。$$

(3) 温度升高, 反应 i 平衡逆向移动, 反应 ii 平衡正向移动, 导致 CH_3OH 选择性减小, CO 选择性增大, 则曲线 a 表示 CO 的选择性随温度的变化; $210 \sim 290^\circ\text{C}$ 之间, CH_3OH 的收率先增大后减小, 原因为变化过程中 CO_2 转化率增大, CH_3OH 选择性减小, $210 \sim 250^\circ\text{C}$ 时 CO_2 转化率增大为主因, $250 \sim 290^\circ\text{C}$ 时 CH_3OH 选

择性减小为主因。

5. C 创新点 ▶ 多反应体系中转化率与选择性图像分析、平衡常数的计算

【解析】由题干信息可知，产率 = 转化率 × 选择性，随着温度的升高， H_2S 的平衡转化率增大，而 COS 的选择性降低，COS 的产率变化可以根据图中的数据来判断：700 °C 时，COS 的产率 = 20% × 40% = 8%，900 °C 时，COS 的产率 ≈ 45% × 15% = 6.75%，所以 200 ~ 900 °C 时升温 COS 产率不一定增加，A 错误。温度低于 500 °C 时 H_2S 和 CO_2 的平衡转化率基本相同，反应③和反应④都是吸热反应，升高温度化学平衡正向移动，当温度高于 500 °C 时， H_2S 的平衡转化率大于 CO_2 ，故反应③平衡正向移动的幅度大于反应④，B 错误。由反应② = 反应③ + 反应④可知反应②的 $\Delta H_2 > 0$ ，反应②、③均为气体分子数增大的吸热反应，升高温度，平衡正向移动， S_2 的平衡产率提高；恒压下充入氩气，容器容积增大，则

反应体系中的各物质浓度减小，反应②、③平衡正向移动， S_2 的平衡产率提高，C 正确。700 °C 时 H_2S 的平衡转化率为 20%， CO_2 的平衡转化率为 16%，COS 的选择性为 40%， H_2O 的选择性为 88%，假设起始投入的 $n(CO_2) = n(H_2S) = a \text{ mol}$ ，平衡时容器的容积为 $V \text{ L}$ ，则平衡时 $n(CO_2) = a \times (1 - 16\%) \text{ mol} = 0.84a \text{ mol}$ ， $n(H_2S) = a \times (1 - 20\%) \text{ mol} = 0.8a \text{ mol}$ ， $n(COS) = a \times 20\% \times 40\% \text{ mol} = 0.08a \text{ mol}$ ， $n(H_2O) = a \times 20\% \times 88\% \text{ mol} = 0.176a \text{ mol}$ ，反应①的平衡常数 $K = \frac{c(COS) \cdot c(H_2O)}{c(CO_2) \cdot c(H_2S)} = \frac{0.08a \text{ mol}}{VL} \times \frac{0.176a \text{ mol}}{VL} \div \frac{0.84a \text{ mol}}{VL} \times \frac{0.8a \text{ mol}}{VL} \approx 0.02$ ，D 错误。

第 4 节 化学反应的方向与调控

刷基础

1. A 考查点 ▶ 化学反应是否自发的判断依据

【解析】 $\Delta H < 0$ 、 $\Delta S > 0$ 的反应在任何温度下都满足 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ ，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 H_2O 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； $2NO(g) + 2CO(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 2CO_2(g)$ 的 $\Delta S < 0$ ，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。

2. B 考查点 ▶ 熵变的判断、平衡常数表达式、键能与反应热、反应的调控

【解析】该反应反应前后气体分子数减小， $\Delta S < 0$ ，A 错误； H_2O 在该反应中为气态，应列入平衡常数表达式中，B 正确； $\Delta H =$ 反应物总键能 - 生成物总键能，C 错误；催化剂可提高反应速率，但不能提高平衡转化率，D 错误。

3. A 考查点 ▶ 化学平衡移动原理、化学反应方向的判断

【解析】由题给化学方程式可知，反应过程中混合气体的质量一直在改变，容器容积不变，则混合气体密度一直在变，故当混合

气体的密度不再变化时,说明反应达到平衡状态,A 正确;增大 CO 浓度,会增大单位体积内的活化分子数,导致反应速率增大,活化分子百分数没有改变,B 错误;已知该反应是一个放热反应,若 $\Delta S > 0$,则该反应是一个恒自发反应,若 $\Delta S < 0$,则该反应在低温下为自发反应,C 错误; FeO 是固体,平衡时向容器中加入 FeO ,平衡不移动,D 错误。

4. C 考查点 ▶ 化学反应条件的调控、化学反应方向的判断

【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 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ 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 ▶ 盖斯定律、化学反应条件的调控、催化剂对平衡产率的影响

【解析】反应 I 中,生成物气体分子数大于反应物气体分子数,则 $\Delta S > 0$,反应 II 中, $\Delta H > 0$,反应能自发进行,则必然存在 $\Delta S > 0$,A 错误;利用盖斯定律,反应 I $\times 3$ - 反应 II $\times 2$ 得反应 $3\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{CO}(\text{g}) + 8\text{H}_2(\text{g})$ $\Delta H = 3 \times \Delta H_1 - 2 \times \Delta H_2 = +657.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,B 错误;从图中可以看出,500 ~ 800 $^{\circ}\text{C}$, CH_4 的平衡转化率始终大于 CO_2 的平衡转化率,两者按反应 I 中化学计量数之比投料,若仅发生反应 I, CH_4 与 CO_2 平衡转化率相同,反应 III 产生 CO_2 ,反应 II 消耗 CO_2 ,则反应 III 进行的程度始终比反应 II 的大,C 正确;催化剂只改变反应速率,不影响平衡移动,所以不能提高 H_2 的平衡产率,D 错误。

刷提分

1. B 突破点 ▶ 竞争型反应体系的分析

【解析】含碳产物只有 CO 和 CO_2 两种,则二者的选择性之和为 100%,

CO 的选择性升高,则 CO_2 的选择性降低,二者的选择性变化曲线对称,曲线 c 代表 CO_2 的选择性, CH_3OH 参与反应 I 和反应 II

而 H_2O 只参与反应 I,且反应 I 中二者化学计量数之比为 1 : 1,则转化量: $\text{H}_2\text{O} < \text{CH}_3\text{OH}$,初始投料相同,则转化率: $\text{H}_2\text{O} < \text{CH}_3\text{OH}$,曲线 b 代表 H_2O 的转化率,曲线 a 代表 CH_3OH 的转化率,A 错误;温度在 260 $^{\circ}\text{C}$ 时, CH_3OH 和 H_2O 的转化率都相对较高,继续升高温度,转化率提高不明显,结合降低能耗的角度考虑,最佳温度为 260 $^{\circ}\text{C}$,B 正确;根据 H 元素守恒, H_2 的平衡产率

$$= \frac{n(\text{H}_2)}{2n_{\text{始}}(\text{CH}_3\text{OH}) + n_{\text{始}}(\text{H}_2\text{O})} \times 100\%$$
,恒温恒压条件下,增大

$\frac{n(\text{CH}_3\text{OH})}{n(\text{H}_2\text{O})}$,相当于增加 CH_3OH 的投料,最终 H_2 平衡产率不一定提高,C 错误;其他条件不变,在 270 ~ 290 $^{\circ}\text{C}$ 范围内,随着温度升高, CH_3OH 转化率基本不变, CO_2 的选择性减小,出口处 CO_2 的占比不断减小,由于消耗等量的 CH_3OH ,反应 I 能产生更多的 H_2 ,即 H_2 的量会减小,D 错误。

知识归纳 “一定流速”隐含的信息

- (1) 一定流速的情况下, 气体在“反应器”中停留的时间相同, 说明不同温度下的反应时间相同。
- (2) 气体不断流入或流出, 则是一个开放体系, 即是恒压条件。
- (3) 反应是否达到平衡状态不能确定, 需要根据具体的情境进行分析。

2. D 突破点 ▶ 连续型反应体系的分析

【解析】根据已知②可知, 多反应体系中主反应的进行程度一般比副反应要大得多, 说明曲线①、②对应的是 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 的选择性变化, 主反应为气体分子数减小的反应, 副反应是气体分子数不变的反应, 温度一定, 增大压强时, 主反应的平衡正向移动, 则反应中乙醇的选择性增大, $250\text{ }^\circ\text{C}$ 时乙醇选择性随压强变化对应曲线①, 曲线②表示 2 MPa 下平衡时乙醇选择性随温度变化, 由于温度或压强一定时, 乙醇和乙酸乙酯的选择性的变化趋势相反, 则曲线③表示 2 MPa 时乙酸乙酯选择性随温度变化, 曲线④表示 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 时乙酸乙酯选择性随压强变化。主反应是熵减的放热反应, 低温条件下 $\Delta H - T\Delta S < 0$, 反应能自发进行, A 错误; 选择合适的催化剂, 主反应的反应速率加快, 但化学平衡不移动, 主反应的最大限度不变, B 错误; $250\text{ }^\circ\text{C}$ 、 1.5 MPa 时, $S(\text{乙醇}) = 95\%$, 压强不变, 升高温度, $S(\text{乙醇})$ 减小, C 错误; 主反应为气体分子数减小的反应, 副反应是气体分子数不变的反应, 增大压强, 主反应的平衡向正反应方向移动, 乙醇的选择性增大, 所以曲线④代表的乙酸乙酯的选择性会下降, D 正确。

关键点拨 多反应平衡体系中, 一个反应的平衡移动, 会使得另一个反应的平衡也跟着移动, 两个反应同时达到平衡。

3. C 创新点 ▶ 温度对平衡移动的影响

【解析】已知 $T_1 < T_2$, 当五羰基合铁挥发到较高温度的 T_2 区域时, 五羰基合铁分解, 纯铁粉残留在右端, 说明温度升高, 反应 $\text{Fe}(\text{s}) + 5\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CO})_5(\text{g})$ 逆向进行, 则该反应的 $\Delta H < 0$, 为放热反应, 故 A 正确; 配合物 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 中 Fe 提供空轨道, 为中心原子, CO 提供孤电子对, 为配体, 故 B 正确; T_1 区域发生反应 $\text{Fe}(\text{s}) + 5\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CO})_5(\text{g}) \quad K_1$, T_2 区域发生反应 $\text{Fe}(\text{CO})_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s}) + 5\text{CO}(\text{g}) \quad K_2$, 两者温度不同, 则平衡常数不互为倒数关系, 故 C 错误; 该反应的 $\Delta H < 0$ 、 $\Delta S < 0$, 根据 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, 升高温度 $-T\Delta S$ 增大, 即反应的 ΔG 增大, 故 D 正确。

热点 4 化学反应历程分析

刷热点

1. C 创新点 ▶ 催化剂对反应历程的影响

【解析】由题图可知两种催化剂催化的反应历程中均出现四个过渡态, 所以使用催化剂 I 和 II, 反应历程都分 4 步进行, A 错误; 由题图可知该反应是放热反应, 所以达到平衡时, 升高温度平衡逆向移动, P 的浓度减小, B 错误; 由题图可知使用催化剂 I 的最高活化能小于使用催化剂 II 的最高活化能, 所以使用催化剂 I 时反应速率更快, 反应体系更快达到平衡, C 正确; 对比两个反应历程可知, 使用催化剂 I 时生成 M 的过程中最高活化能较小, 而

M 转化成 P 的过程中最高活化能较大,则使用催化剂 I 时生成 M 的过程较快,而 M 转化成 P 的过程较慢,从而使得 M 能达到的最高浓度更大,D 错误。

2. D **考查点** ▶ 焓变的判断、反应过程中化学键的变化、反应机理分析、氧化还原反应的相关计算

【解析】根据反应方程式可知,正反应是气体分子数减小的反应,所以该反应的 $\Delta S < 0$,A 正确;状态①的能量高于状态②,则①→②过程放出能量,并形成了 C—C 键,B 正确; CH_4 中 C 显负价,H 显正价,形成①的过程中, CH_4 中带负电荷的 C 与催化剂 M 之间发生作用,使 C—H 键断裂,C 正确;该反应中 C 元素的化合价由 CO_2 中的 +4 价和 CH_4 中的 -4 价变为 CH_3COOH 中的 0 价,可知反应过程中每消耗 1 mol CO_2 ,转移电子的数目约为 $1 \text{ mol} \times 4 \times 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 4 \times 6.02 \times 10^{23}$,D 错误。

3. B **考查点** ▶ 陌生机理的分析

【解析】由题图可知总反应为 $\text{BH}_3\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{催化剂}} \text{NH}_4^+ + \text{BO}_2^- + 3\text{H}_2 \uparrow$,所以总反应的 $\Delta S > 0$,A 正确;加入的氢氧化钠可与 NH_4^+ 反应,有利于整个反应正向进行,但同时有氨气生成,使制得的氢气中混有氨气,B 错误;由总反应可知,生成 2 g H_2 时,会转移 1 mol 电子,C 正确;根据反应机理图可知,参加反应的两个水分子中只有一个氢原子转移到氨根离子中,其余三个氢原子和 BH_3 中的氢原子结合生成 H_2 ,故若将 H_2O 换成 D_2O ,可释放出 HD,D 正确。

4. C **考查点** ▶ 反应历程分析

【解析】制二甲醚的反应物为 CO_2 和 H_2 ,生成物为 CH_3OCH_3 和 H_2O ,根据原子守恒配平可得总反应为 $2\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$,A 正确;元素非金属性越强,电负性越大,非金属性: $\text{O} > \text{C} > \text{H}$,电负性: $\chi(\text{O}) > \chi(\text{C}) > \chi(\text{H})$,B 正确;活化能越大,反应速率越慢,慢反应决定总反应速率,图示的反应历程中,决速步骤为 $\text{b}_3 \rightarrow \text{b}_4$ (即 $\text{H}^* + \text{CO}_2^* \rightarrow \text{mono-HCOO}^*$),C 错误;催化剂的不同界面上发生的反应不相同,故催化剂的不同界面可以改变反应的路径,D 正确。

5. A **考查点** ▶ 反应历程分析、键能的比较

【解析】 $\Delta H = \text{生成物的总能量} - \text{反应物的总能量} = \text{反应物的总键能} - \text{生成物的总键能}$,由反应历程可知,反应物总能量比生成物总能量高,该反应为放热反应,则 1 mol $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 和 1 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 的键能之和比 1 mol $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 的键能小,A 错误;由反应历程可知, $a = -129.6$,B 正确;过渡态物质相对能量与始态物质相对能量相差越大,活化能越大,反应速率越小,由反应历程可知催化

关键点

乙烯加氢效果较好的催化剂是 AuPF_3^+ ,C 正确;能量越低越稳定,则过渡态物质的稳定性:过渡态 1 < 过渡态 2,D 正确。

考点拓展 (1) 催化剂能降低反应的活化能,但不影响焓变的大小及平衡转化率。

(2) 在无催化剂的情况下,若 E_1 为正反应的活化能, E_2 为逆反应的活化能, $\Delta H = E_1 - E_2$,活化能大小影响反应速率,活化能越大,反应速率越小。

(3) 可用起点、终点物质的能量判断反应的 ΔH ,并且物质的能量越低,物质越稳定。

6. D 考查点 ▶ 反应历程分析、物质稳定性的判断、焓变的计算、决速步

【解析】1-溴-2-丁烯的能量更低,更稳定,A 错误;生成 3-溴-1-丁烯所占的比例为 15%,1-溴-2-丁烯所占的比例为 85%,生成 1-溴-2-丁烯的平均反应速率为 $\frac{0.85a}{t} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$,B 错误;根据图示和盖斯定律可知,生成 3-溴-1-丁烯的焓变为 $\Delta H_1 + \Delta H_2$,生成 1-溴-2-丁烯的焓变为 $\Delta H_1 + \Delta H_3$,C 错误;根据图示可知,第一步反应的活化能大于第二步反应的活化能,故第一步即 H^+ 进攻 1,3-丁二烯形成碳正离子为决速步,D 正确。

7. (1) ①高温有利于 $\text{N} \equiv \text{N}$ 、 $\text{H}-\text{H}$ 断裂,加快反应速率

②反应放热,低温区促进 N 、 H 合成氨,平衡正向移动,提高 NH_3 平衡产率



(2) ① $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ 转化为 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ 的活化能大于 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ 转化为 C_{10}H_8 的活化能,所以 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ 分解速率大于其生成速率 ② 2.028



突破点 ▶ 物质转化历程及能量变化图像分析

【解析】(1) ① $\text{N} \equiv \text{N}$ 、 $\text{H}-\text{H}$ 在 Fe 表面断裂,Fe 的温度高于体系温度,相当于升高温度,提供更多的能量,有利于 $\text{N} \equiv \text{N}$ 、 $\text{H}-\text{H}$ 断裂,加快反应速率;② 氨气在 $\text{TiO}_{2-x}\text{H}_y$ 表面生成, $\text{TiO}_{2-x}\text{H}_y$ 温度低于体系温度,合成氨反应放热,低温区促进 N 、 H 合成氨,平衡正向移动,提高 NH_3 平衡产率;③ 氨燃料电池以 KOH 溶液为电解质溶液,放电时, NH_3 为燃料,在负极失电子,负极的电极反应式为 $2\text{NH}_3 - 6\text{e}^- + 6\text{OH}^- = \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ 。

(2) ① 由图乙可知, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ 转化为 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ 的活化能大于 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ 转化为 C_{10}H_8 的活化能,所以 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ 分解速率大于其生成速率;② $\text{C}_{10}\text{H}_{18}(\text{l}) \longrightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{12}(\text{l}) + 3\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}(\text{l}) \longrightarrow \text{C}_{10}\text{H}_8(\text{l}) + 2\text{H}_2(\text{g})$,7 h 时,反应体系内 H_2 的物质的量为 $0.021 \text{ mol} \times 3 + 0.393 \text{ mol} \times 5 = 2.028 \text{ mol}$ 。

(3) ① 由图丁可知,该过程合成 DMF 的化学方程式为 $\text{H}_2 + \text{CO}_2 + \text{HN}(\text{CH}_3)_2 \xrightarrow{\text{Cu/ZnO}} \text{H}_2\text{O} + \text{OHCN}(\text{CH}_3)_2$;② $[\text{HCOO}]^- [\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]^+$ 产生 DMF 和 H_2O 的过程中也会产生 $[\text{H}]^+ [\text{HCOONH}(\text{CH}_3)_2]^-$,故生成的一种有机副产物为 HCOOH;③ 由图丁可知,生成的水分子中有一个氢来自 H_2 ,故改用 D_2 时,产物水的结构式为 $\text{H}-\text{O}-\text{D}$ 。

突破 5 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、化学平衡移动

【解析】相同条件下, H_2 的投料越大,CO 的平衡转化率越大,曲线 X、Y、Z 分别代表 $n(\text{CO}) : n(\text{H}_2)$ 为 1:3、1:2、1:1 投料,A 正确; m 点起始投料比 $n(\text{CO}) : n(\text{H}_2)$ 为 1:2,恰好是方程式中 CO 和 H_2 的化学计量数之比,则反应过程中转化率: $\alpha(\text{H}_2) =$

$\alpha(\text{CO})$, B 正确;该反应为放热反应,降低温度,平衡正向移动,CO 的平衡转化率增大,对应的曲线上移, C 正确;若其他条件不变,通过压缩反应体系体积增大压强, $c(\text{H}_2)$ 增大,而温度不变平衡常数 $K = \frac{c(\text{CH}_3\text{OH})}{c(\text{CO}) \cdot c^2(\text{H}_2)}$ 是定值,则 $\frac{c(\text{CH}_3\text{OH})}{c(\text{CO}) \cdot c(\text{H}_2)} = K \cdot c(\text{H}_2)$ 的值增大, D 错误。

2. C 考查点 ▶ 影响化学平衡的因素

【解析】由图可知,升高温度, NO 平衡转化率减小,说明升温平衡向逆反应方向移动,该反应是放热反应, $\Delta H < 0$, A 错误;相同温度时,曲线 b 中对应 NO 的转化率大于曲线 a,说明曲线 a 代表无催化剂时 NO 转化率与温度变化的关系,温度升高,反应速率增大,相同时间内的转化率增大, B 错误;曲线 b 中从 M 点到 N 点,反应尚未达到平衡, NO 转化率随温度升高而减小的原因应是温度过高,催化剂失去活性导致反应速率减慢, C 正确;恒压条件下, O_2 浓度增大, NO 的浓度减小,则 NO 的平衡转化率增大, D 错误。

3. B 考查点 ▶ 平衡图像分析、反应速率的计算、平衡移动原理的应用、活化能

思路分析

由图可知 M 的起始浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应①的速率 $v_1 = k_1 c^2(\text{M})$, 反应②的速率 $v_2 = k_2 c^2(\text{M})$, k_1 、 k_2 为速率常数,则同一反应体系中反应①②的速率之比始终不变,所以 Y、Z 的浓度变化之比始终不变;体系中同时发生反应① $\text{M} + \text{N} \rightleftharpoons \text{X} + \text{Y}$ 、② $\text{M} + \text{N} \rightleftharpoons \text{X} + \text{Z}$, 则体系中始终有 $c(\text{Y}) + c(\text{Z}) = \Delta c(\text{M})$, 由图可知 $0 \sim 30 \text{ min}$, $\Delta c(\text{M}) = 0.500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0.300 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Z}) = 0.125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(\text{Y}) = 0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0.125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 即反应开始后,体系中 Y 和 Z 的浓度之比为 $0.075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} : 0.125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 3 : 5$;结合反应的活化能与反应速率关系比较反应①②的活化能大小,根据 $v = \frac{\Delta c}{\Delta t}$ 和转化率公式计算反应速率和转化率。

【解析】由分析可知 30 min 时 $c(\text{Y}) = 0.075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $v(\text{Y}) = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{0.075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{30 \text{ min}} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, A 错误;由分析可知, B 正确;由分析可知体系中 Y 和 Z 的浓度之比为 $3 : 5$, 所以反应能进行到底时,有 $\frac{5}{8}$ 的 M 转化生成 Z, M 转化为 Z 的转化率为 $\frac{5}{8} \times 100\% = 62.5\%$, C 错误; $v(\text{Y}) : v(\text{Z}) = 3 : 5$, 即 $v(\text{Y}) < v(\text{Z})$ 、 $v_1 < v_2$, 反应的活化能越大,反应速率越小,所以反应①的活化能大于反应②的活化能, D 错误。

4. D 突破点 ▶ 复杂反应体系的平衡态分析

【解析】其他条件不变,投料比 $n(\text{CH}_4) : n(\text{CO}_2)$ 为 $1 : 1$ 时, CO_2 既

和甲烷反应,也和 H_2 (反应 I 的生成物) 反应,则 CO_2 平衡转化率一定高于 CH_4 , A 正确;一定条件下使用高效催化剂可以提高反应速率,则单位时间内 H_2 的产量增大, B 正确;由化学方程式可知,反应 I 中生成的 H_2 与 CO 的物质的量比值始终为 1.0,而 H_2 与 CO 的物质的量比值始终低于 1.0,说明发生了反应 II, C 正确;反应 II 消耗 H_2 , 生成 CO , 由图可知, $550 \sim 650\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,

关键点

$\frac{n(H_2)}{n(CO)}$ 不断增大,说明升温不利于反应 II 进行, D 错误。

方法技巧

C 项的设问实际上对 D 项的分析有提示作用, D 项的温度区间中 $\frac{n(H_2)}{n(CO)}$ 变化的特殊性也是一种提示,看 $\frac{n(H_2)}{n(CO)}$ 的变化,再分析反应 I 和反应 II 对二者物质的量的影响。

5. D 考查点 ▶ 连续型反应体系的平衡态分析

【解析】由题图甲可知,温度升高, $\lg K_1$ 减小,即平衡常数 K_1 减小,说明温度升高,反应 I 的平衡逆向移动,则该反应是放热反应,所以 $a < 0$, A 错误;由题图乙可知, X 点乙醇的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,反应正向进行, $v_{\text{正}} > v_{\text{逆}}$, B 错误;由题图甲可知,反应 I、II 均为放热反应,升高温度,化学平衡均逆向移动,由题图乙可知 600 K 后,升高温度乙酸甲酯的物质的量分数降低程度大于甲醇的降低程度,所以 600 K 后升高温度对反应 I 的影响程度大于反应 II, C 错误;随温度升高,曲线 B 对应物质的物质的量分数升高,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 或二甲醚的物质的量分数升高,故曲线 B 表示 CO 或二甲醚的物质的量分数随温度的变化, D 正确。

6. D 突破点 ▶ 复杂反应体系的平衡态分析

【解析】先找 O_2 (只在反应 II 中出现,同侧 $+\frac{1}{3} \times \text{II}$),再用反应 I

关键点

消除反应 II 中的 C_2H_5OH ($-\frac{2}{3} \times \text{I}$),再利用反应 III 消除反应 II

中的 CO_2 ($-\frac{4}{3} \times \text{III}$),则反应 IV = 反应 II $\times \frac{1}{3}$ - 反应 I $\times \frac{2}{3}$ - 反应

III $\times \frac{4}{3}$, $\Delta H_4 = \frac{1}{3} (\Delta H_2 - 2\Delta H_1 - 4\Delta H_3)$, A 正确;由图可知水醇比

为 0 时,膜管长度超过 10 cm 后氢醇比下降,可能是因为发生了反应 IV,即 O_2 将 H_2 氧化,导致 H_2 的量减少, B 正确;由题可知

$n_{\text{投料}}(C_2H_5OH) = 1\text{ mol}$,当水醇比为 1 时, $n_{\text{投料}}(H_2O) = 1\text{ mol}$,当

膜管长度为 2 cm 时,平衡时 $\frac{n_{\text{生成}}(H_2)}{n_{\text{投料}}(C_2H_5OH)} = 3.6$, $n_{\text{生成}}(H_2) =$

3.6 mol,若 C_2H_5OH 、 O_2 转化率为 100%,根据氢原子守恒可知

$n_{\text{平衡}}(H_2O) = \frac{1 \times 6 + 1 \times 2 - 3.6 \times 2}{2}\text{ mol} = 0.4\text{ mol}$,若 $\frac{n_{\text{生成}}(CO)}{n_{\text{生成}}(CO_2)} = 9$,已

知 $n_{\text{投料}}(C_2H_5OH)$ 为 1 mol,根据碳原子守恒, $n_{\text{生成}}(CO) =$

1.8 mol、 $n_{\text{生成}}(CO_2) = 0.2\text{ mol}$,根据氧原子守恒,则管状透氧膜透

过 O_2 的物质的量为 $\frac{0.2 \times 2 + 1.8 + 0.4 - 1 - 1}{2}\text{ mol} = 0.3\text{ mol}$, C 正确;

膜管长度过短,反应物来不及充分反应即从反应器流出, H_2 产率

会降低,D 错误。

突破 6 多重平衡体系分析

刷 难关

1. B 突破点 ▶ 竞争型反应体系的平衡态分析

【解析】 $\Delta H_2 < 0$, 升高温度, 反应②平衡逆向移动, SO_2 、 CO 的浓度增大, 反应物浓度增大, 反应①平衡正向移动, 则不一定存在 $\Delta H_1 > 0$, A 错误; 多因素影响时, 看谁占主导地位, 若 $\Delta H_1 > 0$, 升高

关键点

温度, 反应①平衡正向移动, S_2 平衡产率增大, 若 $\Delta H_1 < 0$, 只要 SO_2 、 CO 浓度增大对反应①的影响大于温度升高对反应①的影响, $\text{S}_2(\text{g})$ 的平衡产率就会增大, B 正确; 900 K, 10 min 时 S_2 的实际产率大于平衡产率, 所以继续反应足够长时间, S_2 实际产率的变化趋势为减小到 900 K 时的平衡产率后保持不变, C 错误; 温度过高, 催化剂可能失活, 影响回收单质硫的效率, 再结合温度过高导致能耗高, 所以不是温度越高越好, D 错误。

知识点

2. D 突破点 ▶ 竞争型反应体系的图像分析

【解析】由图知, 260~280 °C, CH_3OH 选择性的平衡值随温度的升高而降低, 而 CO_2 转化率的平衡值随温度升高略微增大, 则反应 I 随温度升高平衡逆向移动, 反应 II 随温度升高平衡正向移

关键点

动, $\Delta H_1 < 0$, $\Delta H_2 > 0$, A 正确; 反应 I 为气体分子数减小的反应, 压缩容器, 压强增大, 平衡正向移动, H_2O 的浓度的增大程度大于 CO_2 和 H_2 , 反应 II 平衡逆向移动, B 正确; 相同温度下, CH_3OH 选择性的实验值大于平衡值, 说明反应开始时, 相同时间内生成 CH_3OH 的量更多, 反应 I 的速率大于反应 II, C 正确; 220~260 °C, CO_2 转化率的平衡值随温度升高而略微降低, 说明随温度升高反应 I 平衡逆向移动(使 CO_2 转化率降低)的程度大于反应 II 平衡正向移动(使 CO_2 的转化率升高)的程度, D 错误。

易错警示

反应 II 虽然气体分子数不变, 但会受到反应 I 的平衡移动的影响, 在一个反应体系的多个反应, 同静同动。

3. D 突破点 ▶ 竞争型反应体系的非平衡态分析

【解析】根据化学计量数可知, 反应 I 中 C_2H_6 的转化率等于 CO_2 的转化率, 反应 II 中 CO_2 的转化率大于 C_2H_6 , 则整个反应过程中, C_2H_6 的转化率小于 CO_2 的转化率, A 错误; C_2H_4 的选择性下降的原因是随温度升高, 反应 II 的速率增大程度大于反应 I, B 错误; 催化剂不能改变平衡状态, 不能提高反应物的平衡转化率, 则保持其他条件不变, 400 °C 时使用高效催化剂不能使 C_2H_6 的转化率从 a 点的值升高到 b 点的值, C 错误; 升高温度和使用催化剂都可以增大反应速率, 随温度升高, C_2H_6 的转化率接近平衡转化率的主要原因是温度和催化剂共同影响, 加快了反应速率, D 正确。

考点拓展

物质的选择性下降不代表产率下降, 温度升高, 反应物仍在不断消耗(反应正向进行, 且尚未达到平衡, 产率会继续升高), 只是分给多个反应的比例有变化, 则选择性会发生变化; 若所处状态达到平衡时, 继续升高温度, 对于慢反应来说, 可能会逆向进行, 其原因是快反应的正向进行, 导致反应物的浓度变化的影响大于温度变化的影响, 导致慢反应逆向进行。

4. C 突破点 ▶ 复杂反应体系的非平衡态分析

【解析】低于 300 °C 时, S 的选择性接近 100%, 所以反应 I 生成的 H_2S 被反应 II 完全消耗, 而反应 I 的速率大于反应 II 时, 不能实现, A 错误; 低于 350 °C 时, 随着温度的升高, SO_2 的转化率增大, S 的选择性基本不变且接近 100%, S 的产率增大, B 错误; 300 °C 时, 反应 I 生成的 H_2S 被反应 II 完全消耗, 据此写出总反应方程式, 即 $\frac{1}{3} \times (\text{反应 I} \times 2 + \text{反应 II})$, 得反应 $\text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{S}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $n(\text{SO}_2) : n(\text{H}_2) = 1 : 3$, 设 $n(\text{SO}_2) = 1 \text{ mol}$, $n(\text{H}_2) = 3 \text{ mol}$, 300 °C 时, SO_2 的转化率为 60%, 即消耗了 0.6 mol SO_2 , 根据三段式计算:

	$\text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{S}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$			
$n_{\text{始}}/\text{mol}$	1	3	0	0
$n_{\text{转}}/\text{mol}$	0.6	1.2	0.6	1.2
$n_{\text{出}}/\text{mol}$	0.4	1.8	0.6	1.2

H_2O 的体积分数为 $\frac{1.2}{0.4+1.8+0.6+1.2} \times 100\% = 30\%$, C 正确; 反应 I 气体分子数减小, 反应 II 气体分子数增大, 增大压强, 反应 I 平衡正向移动, 反应 II 平衡逆向移动, S 单质的平衡选择性减小, D 错误。

5. A 突破点 ▶ 连续型反应体系的非平衡态分析

思路分析

一定条件下, 化合物 E 和 TFAA 合成 H 的反应路

径中, 共发生三个反应: ① $\text{E} + \text{TFAA} \longrightarrow \text{F}$, 起始时刻, TFAA 的浓

关键点

度迅速降为 0, 该反应快速完成; ② $\text{F} \longrightarrow \text{G}$; ③ $\text{G} \longrightarrow \text{H} + \text{TFAA}$ 。

TFAA 先参与反应, 最后又生成, 可以视为催化剂, 最终 TFAA

关键点

浓度不为 0, 可得反应①中 E 完全反应, t_1 之后的某时刻, 当

H 为 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 TFAA 的浓度仍为 0, 说明反应①进行

得很完全; 在 t_2 时刻, TFAA 的物质的量小于初始时刻,

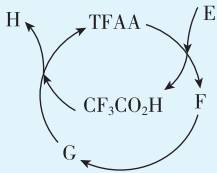
TFAA 在反应路径中有滞留, $c(\text{G}) + c(\text{TFAA}) < 0.08 \text{ mol} \cdot$

关键点

L^{-1} , 说明 F 也有滞留。

【解析】由上述分析可知, 反应③中的 H 与 TFAA 是以物质的量之比为 1:1 生成, t_1 时刻, H 的浓度小于 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则反应③生成 TFAA 的浓度小于 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 因为 t_1 时刻, TFAA 的浓度是 0, 并且开始时, TFAA 的浓度为 $0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 参加反应①的 TFAA 的浓度小于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则参加反应①的 E 的浓度小于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以体系中有 E 存在, A 正确; 由分析可知, t_2 时刻, E 已经反应完全, 而 $c(\text{H}) + c(\text{G}) < 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以体系中有 F 存在, B 错误; 由图可知, 反应刚开始 TFAA 的浓度就迅速减小为 0, 则 E 和 TFAA 生成 F 的反应速率快, 反应的活化能很小, C 错误; 在 t_2 时刻, H 的浓度为 $0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, TFAA 的浓度为 $0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 只有 G 全部转化为 H 和 TFAA 时, TFAA 的浓度才能为 $0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 而 G 生成 H 和 TFAA 的反应为可逆反应, 所以反应达到平衡后, TFAA 的浓度一定小于 $0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, D 错误。

关键点拨 反应路径实际上可以用环式图表示,此时可以看出反应物、最终产物、中间产物及催化剂的关系,更容易理解反应历程。



6. (1) +49.4 (2) ①增加水蒸气的用量,有利于反应Ⅱ正向进行和反应Ⅲ中更多的 CH_3OH 转化为 CO_2 ,都使 CO 选择性下降
②反应Ⅰ的 $\Delta H_1 > 0$,升高温度,平衡正向移动,反应Ⅱ的 $\Delta H_2 < 0$,升高温度,平衡逆向移动,都使 CO 选择性上升;反应Ⅲ的 $\Delta H_3 > 0$,温度升高,平衡正向移动,使更多的甲醇转化为 CO_2 ,使 CO_2 选择性上升,但此影响程度小于前两者使 CO 选择性上升的影响程度

突破点 ▶ 复杂反应体系的平衡态分析

【解析】(1) 反应Ⅲ = 反应Ⅰ + 反应Ⅱ,则根据盖斯定律可知, $\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2 = +90.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + (-41.2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +49.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) ①分析3个反应可知, H_2O 不参与反应Ⅰ,参与反应Ⅱ、Ⅲ, H_2O 的浓度增大,反应Ⅱ、Ⅲ的平衡均会正向移动,使 H_2 的量增

关键点

加,对于反应Ⅰ而言, H_2 的量增加和 CH_3OH 的量减少,都会使反

易错点

应Ⅰ逆向进行,最终都使 CO 选择性下降。

全章真题训练

刷真题

刷本源

1. C 命题点 ▶ 反应热、平衡移动、平衡常数等

【解析】温度不同,平衡常数不相等,A 错误;反应体系为绝热体系,由题图可知, L_1 至 L_7 处气体温度不断升高,说明反应管中的总反应放热,反应①为吸热反应,则反应②为放热反应,即 $\Delta H_2 < 0$,B 错误; L_9 相对 L_5 温度较高,说明反应②进行程度更大,体系中气体的总物质的量减少,且温度升高,促进反应①正向进行, H_2O 的物质的量增大,所以 H_2O 的体积分数增大,C 正确;由题图知, L_1 处 CH_3OH 的体积分数小于 CO 的体积分数,说明混合气从起始到通过 L_1 处,反应②生成 CH_3OH 的速率小于反应①生成 CO 的速率 - 反应②消耗 CO 的速率,故 CH_3OH 的生成速率小于 CO 的生成速率,D 错误。

2. D 命题点 ▶ 盖斯定律、化学平衡

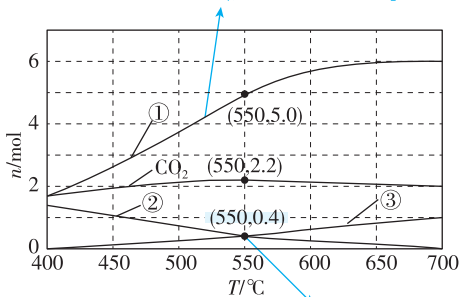
【解析】已知反应① $\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta H_1 = -164.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,反应② $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta H_2 = 41.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,反应① - 2×反应②可得目标反应,由盖斯定律求出目标反应的焓变 $\Delta H = \Delta H_1 - 2\Delta H_2 = -164.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 2 \times 41.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -247.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,A 错误;由于生成 CH_4 的反应是放热反应,所以温度升高抑制反应的进行,即 CH_4 的平衡选择性随着温度的升高而降低,B 错误;由图像可知 CO_2 的平衡转化率随着温度的升高先降低后小幅度地升高,说明 550°C 前以 CO_2 生成甲烷的反应为主, 550°C 后以生成 CO 的反应为主,而 CO_2 的实际转化率先升高后降低,在 $350 \sim 400^\circ\text{C}$ 左

右时最高,所以用该催化剂催化 CO_2 反应的最佳温度在 $350 \sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,C 错误; CO_2 生成 CH_4 的反应是反应后气体分子数减小的反应,所以增大压强可以使反应正向移动,提高 CO_2 的平衡转化率,而提高 $\frac{n_{\text{起始}}(\text{H}_2)}{n_{\text{起始}}(\text{CO}_2)}$ 的值也可以理解为在 $n_{\text{起始}}(\text{CO}_2)$ 不变的情况下增大 $n_{\text{起始}}(\text{H}_2)$,也可以提高 CO_2 的平衡转化率,故两种方法均能使 CO_2 平衡转化率达到 X 点的值,D 正确。

3. A 命题点 ▶ 多平衡体系图像分析、平衡移动、化学平衡计算等

要点图解

i. 根据守恒法判断: $550\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $n(\text{①})=5\text{ mol}$, 初始加入容器的 $n(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)=1\text{ mol}$, 则体系中 $n(\text{C})=3\text{ mol}$, 根据碳原子守恒判断, 曲线①不可能代表 CO 或 CH_4 , 则曲线①代表 H_2



ii. 根据平衡移动分析: 随着温度升高, 曲线②③趋势不同, 温度升高, 反应 I 平衡正向移动, CO 的物质的量增大; 反应 II 平衡逆向移动, CO 的物质的量增大, 则曲线③代表 CO 。温度升高, 反应 III 平衡逆向移动, CH_4 的物质的量减少, 则曲线②代表 CH_4

【解析】 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $n(\text{H}_2) = 5\text{ mol}$, $n(\text{CO}_2) = 2.2\text{ mol}$, $n(\text{CH}_4) = n(\text{CO}) = 0.4\text{ mol}$, 根据 C 原子守恒, 可得 $n(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3) = \frac{n(\text{C}) - n(\text{CO}_2) - n(\text{CO}) - n(\text{CH}_4)}{3} = 0$, 根据 O 原子守恒, 可得

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{O}) - 2n(\text{CO}_2) - n(\text{CO}) - 3n(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)}{1} = 7.2\text{ mol} \text{ (也可}$$

利用 H 原子守恒计算, 结果相同), 则 $\alpha(\text{H}_2\text{O}) = \frac{9\text{ mol} - 7.2\text{ mol}}{9\text{ mol}} \times$

$100\% = 20\%$, A 正确; $550\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $n(\text{CO}_2) = 2.2\text{ mol}$, $n(\text{CO}) = 0.4\text{ mol}$, 则 $n(\text{CO}_2) : n(\text{CO}) = 11 : 2$, B 错误; $400 \sim 550\text{ }^\circ\text{C}$ 范围, 随温度升高, 反应 II、III 平衡均逆向移动, $n(\text{CO}_2)$ 增大, 说明反应 III 逆向移动程度更大, 则 H_2O 的物质的量减小, C 错误; 增大压强, 反应 I 平衡逆向移动, 反应 II 平衡不移动, 反应 III 平衡正向移动, H_2 的物质的量减小, D 错误。

4. (1) < 0

(2) 适当抑制副反应的发生; NH_3 和 CO_2 的投料比值越大、 CO_2 的转化率越高

命题点 ▶ 化学平衡, 吸放热反应的判断

【解析】(1) 由图像可知温度升高, $\lg K$ 减小, 即随着温度的升高、平衡常数逐渐减小, 则该反应正反应是放热反应, 即 $\Delta H < 0$ 。

(2) 已知反应中会发生尿素水解、尿素缩合生成缩二脲、尿素转化为氰酸铵等副反应, 副反应有氨气生成, 实际生产中增加投料比可以适当抑制副反应的发生; 而且 NH_3 和 CO_2 都是反应物, NH_3 和 CO_2 的投料比值越大、 CO_2 的转化率越高。

5. (1) 5

(2) ①该反应为放热反应,在绝热容器中进行, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的比热容较大,则体系温度变化较小,催化剂活性受温度影响, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 过量可有效防止催化剂活性下降 ② KHCO_3 K_2CrO_4 具有强氧化性,能使设备表面形成一层致密的氧化膜

(3) ①当 $x=0$ 时,载氧体为 CeO_2 ,氧化性较强,提供的 O 原子较多,将 CO 氧化为 CO_2 ,使得 CO 的物质的量减小, $\frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{CO})}$ 增大

432 ②C、Fe、FeO ③步骤 I 中 Fe_2O_3 作载氧体供氧,将甲烷转化为 CO 和氢气,避免生成大量 C,造成积炭,导致催化剂失活;采用分步制备,可提高原料利用率,同时步骤 I 需要的温度较高,步骤 II 需要的温度较低,分步制备也可节约能源

命题点 ▶ 化学反应原理综合,涉及化学键、催化剂活性影响因素分析、转化率与选择性相关计算、试剂作用、原理分析等

【解析】(1) 反应的焓变 = 反应物的总键能 - 生成物的总键能,计算该反应的 ΔH 需 $\text{C}\equiv\text{O}$ 、 $\text{H}-\text{H}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{H}$ 、 $\text{O}-\text{H}$,共 5 种化学键的键能数据。

(2) ②脱碳过程中, K_2CO_3 溶液会吸收 CO_2 ,发生反应 $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{KHCO}_3$,当 K_2CO_3 溶液浓度偏高时,会生成较多 KHCO_3 ,而 KHCO_3 溶解度相对较小,容易在溶液中达到饱和后结晶析出,从而堵塞设备。 K_2CrO_4 中的 Cr 元素化合价为 +6,处于最高价态,具有强氧化性,在钢制吸收塔的环境中,它会与铁发生氧化还原反应,使铁表面形成一层由铁的氧化物和铬的氧化物组成的致密氧化膜,这层氧化膜可以将钢铁与腐蚀性介质隔离开,阻止氧气、水和其他腐蚀性物质与钢铁接触,从而减缓腐蚀。

(3) ①由题图乙可知,当 $x=0.5$ 时, CH_4 转化率为 60%,则 $n_{\text{转化}}(\text{CH}_4) = 300 \text{ mL} \times 60\% = 180 \text{ mL}$,已知 CO 的选择性 = $\frac{n_{\text{生成}}(\text{CO})}{n_{\text{转化}}(\text{CH}_4)} \times 100\% = 80\%$,则 $n_{\text{生成}}(\text{CO}) = 180 \text{ mL} \times 80\% = 144 \text{ mL}$,

根据图乙中数据可知,此时产物气中 $\frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{CO})} = 2$,则 $n_{\text{生成}}(\text{H}_2) =$

$144 \text{ mL} \times 2 = 288 \text{ mL}$,故生成标准状况下 CO 和 H_2 的总体积为 432 mL。②新制载氧体与 CH_4 反应后新生成的晶态物质在步骤 II 中与 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 反应,使载氧体恢复原样继续与 CH_4 反应,则在新制载氧体中不存在,在与 CH_4 反应后的载氧体中含有的晶态物质,会在步骤 II 中与 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 反应,对比二者 X 射线衍射谱图可知,C、Fe、FeO 在步骤 II 中均可与 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 反应。

刷借鉴

6. 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。

7. (1) -41.2

(2) bc

(3) 反应①的活化能远低于反应②的活化能,反应①的速率远大于反应②的速率 反应②的活化能大于反应①,温度升高时,活化能大的反应速率增大幅度更大,升高温度,使反应②的选择性升高,反应①的选择性下降(或温度升高导致催化剂对反应①的催化活性降低,选择性下降等合理答案均可)

(4) b

(5) i. 增大 ii. $0.675p^2$

命题点 ▶ 化学反应原理综合,涉及化学反应历程分析、化学平衡移动、转化率与平衡常数的相关计算等

【解析】(1) 根据盖斯定律,反应②-反应①得 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -41.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 反应中涉及的物质均为气体,混合气体的总质量不变,容器容积也不变,则气体密度始终不变,故气体密度不变不能说明反应达到平衡状态,a 错误;由反应①②可知气体总物质的量是变量,已知温度和容器容积不变,根据 $pV = nRT$ 可知气体总压强会随气体总物质的量而改变,因此当气体总压强不变时,气体总物质的量也不变,反应达到平衡状态,b 正确;若 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的浓度不变,则反应①的正、逆反应速率相等,反应①达到平衡,此时 $\text{HCOOH}(\text{g})$ 的浓度也不变,则反应②也达到平衡,c 正确;CO 和 CO_2 的物质的量相等,无法说明正、逆反应速率相等,则无法说明反应达到平衡状态,d 错误。

(3) 观察图甲可知,反应①的活化能远低于反应②的活化能,因此在该条件下反应①的速率远大于反应②的速率,使反应①的选择性接近 100%。

(4) 增加原料中 CH_4 的量, CH_4 的平衡转化率降低,a 错误;增加原料中 CO_2 的量,有利于反应③平衡正移,使 CH_4 的平衡转化率升高,b 正确;在恒温恒容条件下通入 Ar 气,与反应有关的各物

关键点

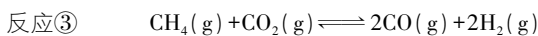
质的浓度不变,平衡不移动, CH_4 的平衡转化率不变,c 错误。

(5) i. 因为反应⑤=反应③-反应④,所以③④⑤三个反应中只

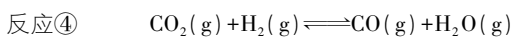
关键点

有两个独立的反应,可只考虑反应③和④。观察图乙,当初始投料中 $n(\text{CH}_4) = n(\text{CO}_2)$ 时,若 $n(\text{Ar})$ 很大,则 CO_2 与 CH_4 的平衡转化率几乎相等,此时可认为只发生反应③,则 $n(\text{CO}) : n(\text{H}_2)$ 的值约为 1;而当投料组成中 Ar 含量下降时, CO_2 的平衡转化率大于 CH_4 的平衡转化率,则除反应③外还发生反应④,反应④消耗 H_2 并生成 CO,使 $n(\text{CO}) : n(\text{H}_2)$ 的值大于 1,因此投料组成中 Ar 含量下降,平衡体系中 $n(\text{CO}) : n(\text{H}_2)$ 的值将增大。ii. a、b 两点初始投料中 $n(\text{CH}_4) : n(\text{CO}_2) : n(\text{Ar}) = 40 : 40 : 20$,设初始投料中 $n(\text{CH}_4) = n(\text{CO}_2) = 40x \text{ mol}$, $n(\text{Ar}) = 20x \text{ mol}$,由第 i 小问分析知,可只考虑发生反应③和④,其中 CH_4 只参与反应

③,其平衡转化率为 20%,即有 $8x \text{ mol CH}_4$ 参与了反应③,根据方程式可知有 $8x \text{ mol CO}_2$ 参与了反应③,而 CO_2 的平衡转化率为 30%,则有 $12x \text{ mol CO}_2$ 参与了反应,即有 $4x \text{ mol CO}_2$ 参与了反应④。据此可列三段式:



$n_{\text{始}}/\text{mol}$	$40x$	$40x$	0	0
$n_{\text{转}}/\text{mol}$	$8x$	$8x$	$16x$	$16x$
$n_{\text{平}}/\text{mol}$	$32x$	$28x$	$20x$	$12x$



$n_{\text{始}}/\text{mol}$	$40x$	0	0	0
$n_{\text{转}}/\text{mol}$	$4x$	$4x$	$4x$	$4x$
$n_{\text{平}}/\text{mol}$	$28x$	$12x$	$20x$	$4x$

由此可知,平衡时 $n(\text{CH}_4) = 32x \text{ mol}$, $n(\text{H}_2\text{O}) = 4x \text{ mol}$, $n(\text{CO}) = 20x \text{ mol}$, $n(\text{H}_2) = 12x \text{ mol}$,因为 Ar 不参与反应,所以平衡时 $n(\text{Ar})$ 仍为 $20x \text{ mol}$ 。体系中各物质的分压之比等于物质的量之

关键点

比, $p(\text{Ar}) = p \text{ kPa}$, 则 $p(\text{CH}_4) = \frac{32}{20}p \text{ kPa} = 1.6p \text{ kPa}$, $p(\text{H}_2\text{O}) =$

$\frac{4}{20}p \text{ kPa} = 0.2p \text{ kPa}$, $p(\text{CO}) = p \text{ kPa}$, $p(\text{H}_2) = \frac{12}{20}p \text{ kPa} = 0.6p \text{ kPa}$, 所以

$$\text{反应⑤的 } K_p = \frac{p(\text{CO}) \cdot p^3(\text{H}_2)}{p(\text{CH}_4) \cdot p(\text{H}_2\text{O})} = \frac{p \text{ kPa} \times (0.6p \text{ kPa})^3}{1.6p \text{ kPa} \times 0.2p \text{ kPa}} = 0.675p^2 (\text{kPa})^2。$$

方法技巧 在第(5)问中,如果不能意识到③④⑤三个反应

之间的关系可能会陷入困境。反应⑤=反应③-反应④,无论反应⑤进行的程度如何,都可以分解为反应③与反应④,据此可认为容器中只发生两个反应,简化分析过程。但要注意,三个反应间存在“运算”关系,不代表平衡时各反应都以 1:1 反应,即不能因为反应④+反应⑤=反应③而认为只发生反应③。