

大题专练2 化学反应原理综合

刷题型

刷题型 A



(2) BC

(3) ①1:1 ②800℃以后NO脱除率下降的原因可能是温度过高,导致催化剂活性下降;1200℃以后NO的脱除率略有升高可能是高温下NO自身分解程度增加



突破点 ▶ 化学反应原理的综合应用

【解析】(1) 氮气与氧气反应生成NO的方程式为 $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g})$, 分析目标方程式与所给方程式的物质关系

可得, 目标方程式 = $\frac{1}{2}$ (主反应 - 副反应), 根据盖斯定律可得

$$\Delta H = +181.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

(2) 根据表格数据可知, 800~850℃时NO的产率较高, N_2 的产率较低, 则进行氨催化氧化生成NO时, 温度应控制在800~850℃, A正确; 活化能越小反应越快, 活化能越大反应越慢, 根据表格数据可知, 低温时, 副反应的速率大于主反应, 故副反应的活化能较小, B错误; 由于体系中两个反应(均为放热反应, 且气体分子数均增大)同时存在, 改变温度和压强对两个反应的影响方向相同, 有可能对副反应的影响更大, 导致NO的选择性下降, C错误; 合适的催化剂可以提高反应的选择性, D正确。

(3) ①其他条件相同时, 氨气的浓度越大, 反应速率越快, NO的脱除率越高, 曲线c NO的脱除率最低, 因此投料比为1:1。②温度升高, 脱除率下降, 可以从催化剂活性降低角度考虑, 后脱除率升高, 则可能发生副反应。

(4) ①根据铵根离子的水解方程式: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$,

$$\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{c(\text{NH}_4^+)} = \frac{K_w}{K_b} \approx \frac{c^2(\text{H}^+)}{c(\text{NH}_4^+)}, \text{ 可得 } c(\text{H}^+) =$$

$$\left[\frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot K_w}{K_b} \right]^{\frac{1}{2}} \approx \left(\frac{0.02 \times 1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} \right)^{\frac{1}{2}}, c(\text{H}^+) = \frac{1}{3} \times$$

$10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $\text{pH} \approx 5.48$; ②由图乙可知, NO_2 在阴极得电子发生还原反应转变成铵根离子, 根据元素守恒和电荷守恒即可得 $\text{NO}_2 + 7\text{e}^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$ 。



$$\Delta H = -4Q \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 二 2

(3) ①恒压条件下, 增大投料比, 相当于增加反应体系的压强, 平衡向逆反应方向移动 ②20



突破点 ▶ 化学反应原理综合

【解析】(1) 50 g CaCO_3 的物质的量为 $\frac{50 \text{ g}}{100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.5 \text{ mol}$, 由

$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ 可知乙醇完全燃烧生成的 $n(\text{CO}_2) = 0.5 \text{ mol}$, 根据原子守恒, 即0.25 mol乙醇完全燃烧放出的热量为 $Q \text{ kJ}$, 所以1 mol乙醇完全燃烧放出的热量为 $4Q \text{ kJ}$, 则表示乙醇燃烧热的热化学方程式为 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -4Q \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 由速率方程可知, 代入表格任意两组数据, $\frac{v_1}{v_2} = \left(\frac{c_1}{c_2} \right)^n$, 代入

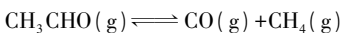
第1、2组数据有 $\frac{0.02}{0.08} = \left(\frac{0.1}{0.2} \right)^n$, $n = 2$, 则总反应为二级反应; 代入

第3组数据计算, $k = \frac{0.18}{0.3^2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(3) ①该反应为气体分子数增大的反应,恒压条件下,增大投料

关键点

比 $\left[\frac{n(\text{CH}_3\text{CHO})}{n(\text{N}_2)} \right]$, 则达到平衡时, 参与反应的各物质分压增大, 相当于增大压强, 平衡向逆反应方向移动, CH_3CHO 的平衡转化率降低。②A 点时 $\frac{n(\text{CH}_3\text{CHO})}{n(\text{N}_2)} = 1$, 平衡时 $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g})$ 的平衡转化率为 50%, 设起始 CH_3CHO 、 N_2 各 1 mol, 列出三段式:



$n_{\text{初始}}/\text{mol}$	1	0	0
$n_{\text{转化}}/\text{mol}$	0.5	0.5	0.5
$n_{\text{平衡}}/\text{mol}$	0.5	0.5	0.5

平衡时各物质分压: $p(\text{CH}_3\text{CHO}) = p(\text{CO}) = p(\text{CH}_4) = 100 \text{ kPa} \times \frac{0.5}{1+0.5+0.5+0.5} = 20 \text{ kPa}$, $K_p = \frac{p(\text{CH}_4) \times p(\text{CO})}{p(\text{CH}_3\text{CHO})} = \frac{20 \text{ kPa} \times 20 \text{ kPa}}{20 \text{ kPa}} = 20 \text{ kPa}$ 。

(4) ①电极 A 上 Mn^{2+} 失去电子发生氧化反应生成 MnO_2 , MnO_2 氧化乙醇为乙醛的同时生成 Mn^{2+} , 总反应为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} - 2\text{e}^- = \text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{H}^+$; 电极 B 上 H^+ 得到电子生成氢气: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$, 电极室 A 中 H^+ 迁移到电极室 B, 因此电极室 A、B 中溶液的 pH 不变。②电极 A 上 Mn^{2+} 失去电子发生氧化反应生成 MnO_2 , 电极反应式为 $\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- = \text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+$ 。③由反应 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} - 2\text{e}^- = \text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{H}^+$ 可知, 当生成 2 mol CH_3CHO 时, 转移 4 mol 电子, 电极室 A 无气体产生, 4 mol H^+ 经质子交换膜迁移至电极室 B, 电极室 B 有 2 mol H_2 逸出, A、B 两室溶液质量变化之和为 4 g。

3. (1) -2 718

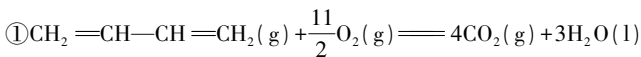
(2) ① $T_1 > T_2 > T_3$ 正反应为吸热反应, 相同条件下, 升高温度, 平衡正向移动, 1-丁烯的平衡转化率升高 ② $\frac{9}{91}$

(3) $< 2\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2 = \text{CHCH} = \text{CH}_2 + 2\text{OH}^-$

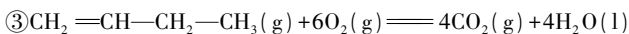
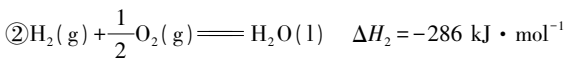
(4) ① $\frac{1.1 \times 10^5}{96\ 500} \times 70\% \times \frac{1}{2}$ ② BD

突破点 ▶ 化学反应原理综合

【解析】(1) 燃烧热是在 101 kPa 时, 1 mol 纯物质完全燃烧生成指定产物时所放出的热量; 由表格数据可写出各物质燃烧热的热化学方程式:



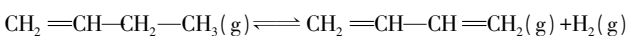
$$\Delta H_1 = -2\ 542 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_3 = a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

分析目标方程式与方程式①②③的关系可得: 目标方程式 = ③ - ① - ②, 由盖斯定律可得 $\Delta H = a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - \Delta H_1 - \Delta H_2 = +110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 $a = -2\ 718$ 。

(2) ①正反应为吸热反应, 相同条件下, 升高温度, 平衡正向移动, 1-丁烯的平衡转化率升高, 则图中温度 T 由高到低的顺序为 $T_1 > T_2 > T_3$ 。②由图甲可知, T_2 温度下, 反应体系压强恒为 0.1 MPa, 1-丁烯的平衡转化率为 30%, 假设 1-丁烯投料为 1 mol, 则



$n_{\text{初始}}/\text{mol}$	1	0	0
$n_{\text{转化}}/\text{mol}$	0.3	0.3	0.3
$n_{\text{平衡}}/\text{mol}$	0.7	0.3	0.3

平衡时总物质的量为 1.3 mol, 则 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 H_2 的平衡分压分别为 $0.1 \text{ MPa} \times \frac{0.7}{1.3}$ 、 $0.1 \text{ MPa} \times \frac{0.3}{1.3}$ 、 $0.1 \text{ MPa} \times \frac{0.3}{1.3}$, 该反应的 $K^\ominus = \frac{\left(\frac{0.1 \text{ MPa} \times \frac{0.3}{1.3}}{0.1 \text{ MPa}}\right) \times \left(\frac{0.1 \text{ MPa} \times \frac{0.3}{1.3}}{0.1 \text{ MPa}}\right)}{\frac{0.1 \text{ MPa} \times \frac{0.7}{1.3}}{0.1 \text{ MPa}}} = \frac{9}{91}$ 。

(3) 溶解在电解液中的 C_2H_2 吸附在催化剂表面, 该吸附过程中 C_2H_2 的有序性增强, 为熵减的过程, 则熵变 $\Delta S < 0$; 以 KOH 溶液为电解液, 电催化还原乙炔制备丁二烯, 则生成丁二烯的电极反应为乙炔在碱性条件下得到电子发生还原反应生成丁二烯, 反应为 $2\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2 + 2\text{OH}^-$ 。

(4) ①当相对电势为 -1.0 V 时, 由图乙可知, 总电量为 $1.1 \times 10^5 \text{ C}$, 则电路中转移电子 $\frac{1.1 \times 10^5}{96500} \text{ mol}$, 丁二烯的选择性为 70%, 结合反应 $2\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2 + 2\text{OH}^-$, 则生成丁二烯的物质的量为 $\frac{1.1 \times 10^5}{96500} \times 70\% \times \frac{1}{2} \text{ mol}$ 。②阴极上, 物质得到电子发生还原反应, 元素化合价降低, 则当丁二烯选择性减小时, 阴极会产生其他还原产物, 所给选项中, B (H_2) 和 D (C_3H_4) 中 H、C 元素的化合价降低, 可能是还原产物, 生成 CO_2 和 O_2 需要发生氧化反应。

刷题型 B

4. (1) +329 高温

(2) 1.0

(3) ①D ②升高

(4) ①温度升高, 开始时反应 a 的反应速率更快; 温度接近 600°C , CH_4 转化率接近 100%, 温度继续升高, 反应 b 继续进行
②B

突破点 ▶ 化学反应原理综合

【解析】(1) 目标反应 = 反应 a + 2 × 反应 b, 由盖斯定律可得 $\Delta H = \Delta H_1 + 2\Delta H_2 = (+247 + 41 \times 2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +329 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 该反应的 $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$, 由 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ 反应可自发进行可知, 该反应在高温条件下 $\Delta G < 0$, 则该反应正向自发的条件为高温。

(2) 在相同温度下, 进料比 $\left[\frac{n(\text{CO}_2)}{n(\text{CH}_4)}\right]$ 越大, 达到平衡时甲烷的

转化率越大, 则甲烷的质量分数越小, 相同温度时, 曲线 x、y、z 对应的甲烷质量分数逐渐减小, 说明 $\frac{n(\text{CO}_2)}{n(\text{CH}_4)}: x < y < z$ 。

(3) ①由图乙过程 ii 可知, CaO 可与 CO_2 反应, CO_2 一部分来自过程 i 剩余的, 另一部分来自 Fe_3O_4 氧化 CO 后的产物, CaO 与 CO_2 反应使 CO_2 浓度减小, 促使 Fe_3O_4 氧化 CO 的平衡右移, A 正确; Fe_3O_4 和 CaO 既作反应 ii 的反应物, 又可以作反应 iii 的生成物, 两者都可以循环使用, B 正确; 由过程 ii 可知, 铁元素化合价降低, 被还原为铁单质, 氢气中氢元素化合价升高, H_2 作还原剂, 将四氧化三铁还原为铁单质, C 正确; 由过程 iii 可知, 反应 ii 中产生的 H_2O 未被吸收, 而是在过程 iii 中排出, D 错误。
②根据转化流程写出总反应方程式: $\text{CH}_4 + 3\text{CO}_2 \rightleftharpoons 4\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$,

关键点 总反应为气体分子数增大的反应, 恒压条件下通入 He, 则反应器的容积增大, 反应向着气体分子数增大的方向进行, 即 CO 的物

质的量升高。

(4) ①结合题图丙、丁可知, 600 °C 以下, 甲烷转化率随温度升高增大程度大于 CO₂, 反应 a 的反应速率更快, 该阶段 R 值减小, 600 °C 以上, 甲烷的转化率接近 100%, CO₂ 转化率随温度升高增大程度大于甲烷, 该阶段 R 值增大。②R 值提高是由于催化剂 X 选择性地提高反应 b 的速率, 使单位时间内反应 b 中 CO₂ 的转化率增大, A 错误; 根据表中数据可知, 温度越低, 甲烷的转化率越低, 而 R 值越大, Δn(CO₂) 增大的倍数比 Δn(CH₄) 大, 含氢产物中 H₂O 占比越高, B 正确; 改变催化剂可以有选择性地提高反应 a 的速率而提高甲烷的转化率, 若 CO₂ 的转化率减小, R 值不一定增大, C 错误。

5. (1) - 101

(2) ①15 300 ②温度低于 300 °C 时, 温度升高, 催化剂活性增大, 反应速率加快, DMA 转化率增大; 温度高于 300 °C 时, 温度升高, 催化剂对主反应的选择性降低, 生成更多的副产物 TMA, 且主反应的下降速率大于副反应的上升速率, 导致 DMA 转化率降

低 ③
$$\frac{\left(\frac{0.15}{2.85} \times P\right)^2}{\left(\frac{0.85}{2.85} \times P\right)^3}$$

(3) ①H⁺ + CO₂^{*} = HCOO^{*} (或 2H⁺ + CO₂^{*} = H⁺ + HCOO^{*})

②过渡态为“TS3”的基元反应能垒较大, 不利于生成 HCHO^{*}

考查点 ▶ 根据键能计算反应热、化学平衡常数的计算

【解析】(1) 设 N—C 键的键能为 E(N—C) kJ · mol⁻¹, N—H 键的键能为 E(N—H) kJ · mol⁻¹, 无机物中 C=O 的键能为 E(C=O) kJ · mol⁻¹, 根据主反应可得 [6 × 413 + E(N—H) + 2E(N—C) + 2E(C=O) + 436 - 3E(N—C) - 6 × 413 - 2 × 464 - 728 - 413] kJ · mol⁻¹ = 53 kJ · mol⁻¹, 解得 [E(N—H) - E(N—C) + 2E(C=O)] kJ · mol⁻¹ = 1 686 kJ · mol⁻¹, 将其代入副反应中, 可得 ΔH₂ = [6 × 413 + E(N—H) + 2E(N—C) + 2E(C=O) + 3 × 436 - 9 × 413 - 3E(N—C) - 4 × 464] kJ · mol⁻¹ = -101 kJ · mol⁻¹。

(2) ①由图甲可知, 当 Zn 的掺杂量为 15% 时, 所得催化剂在 DMA 转化率上表现出最佳性能; 由图乙可知, 当 Zn 的掺杂量为 15%, 温度为 300 °C 时, 催化剂的活性最高。②当温度低于 300 °C 时, 随着温度升高, 催化剂活性增大, 反应速率加快, DMA 转化率增大; 当温度高于 300 °C 时, 温度升高, 催化剂对主反应的选择性降低, 生成更多的副产物 TMA, 且主反应的下降速率大于副反应的上升速率, 导致 DMA 转化率降低, 因此随温度升高, DMA 的转化率先增大后减小。③设起始时, DMA、CO₂ 和 H₂ 的物质的量均为 1 mol, c 点达到平衡时, DMA 的转化率为 15%, 可知 DMA 的转化量为 0.15 mol, 根据三段式:

	$\xrightarrow{\text{ZnO-TiO}_2}$					
	DMA(g)	+	CO ₂ (g)	+	H ₂ (g)	→ DMF(g) + H ₂ O(g)
<i>n</i> _{起始} /mol	1		1		1	0 0
<i>n</i> _{转化} /mol	0.15		0.15		0.15	0.15
<i>n</i> _{平衡} /mol	0.85		0.85		0.85	0.15 0.15

可得 $p(\text{DMA}) = p(\text{CO}_2) = p(\text{H}_2) = \frac{0.85}{2.85} \times P$ MPa, $p(\text{DMF}) =$

$p(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0.15}{2.85} \times P$ MPa, 则 $K_p = \frac{p(\text{DMF}) \cdot p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{DMA}) \cdot p(\text{CO}_2) \cdot p(\text{H}_2)} =$

$$\frac{\left(\frac{0.15}{2.85} \times P\right)^2}{\left(\frac{0.85}{2.85} \times P\right)^3} \text{ MPa}^{-1}。$$

(3) ①由图丁可知过渡态为“TS2”的基元反应中反应物为 2H⁺ 和 CO₂^{*}, 生成物为 H⁺ 和 HCOO^{*}, 因此该基元反应为 2H⁺ + CO₂^{*} = H⁺ + HCOO^{*}, 也可写成 H⁺ + CO₂^{*} = HCOO^{*}。②DMA 反应时, 过渡态为“TS3”的基元反应能垒较大, 不利于生

成 HCHO^* , 导致 TMA 选择性低。

6. (1) $\Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 \quad \frac{K_3 K_4}{K_2}$

(2) b a

(3) bc

(4) 12 $\frac{3}{5P}$

考查点 ▶ 盖斯定律、影响化学平衡的因素及应用、化学平衡常数的计算

【解析】(1) 由盖斯定律可知, 反应①+反应②-反应③=反应④, 则反应④的焓变 $\Delta H_4 = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3$; 同理可得, 反应①=反应③+反应④-反应②, 平衡常数 $K_1 = \frac{K_3 K_4}{K_2}$ 。

(2) 由题意可知, c 和 d 分别表示反应②和③的平衡常数随温度变化的曲线, 升温 K 减小, 反应为放热反应, $\Delta H < 0$, $\ln K = -\frac{\Delta H}{R} \cdot$

$\frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R}$, 曲线 c 比 d 在纵轴上截距更大, 即 $\Delta S_2 > \Delta S_3$, 两条路径的总 ΔS 相等, 即 $\Delta S_1 + \Delta S_2 = \Delta S_3 + \Delta S_4$, 则 ΔS_1 小于 ΔS_4 , 反应①对应的曲线在纵轴上截距小于反应④, 对应题图甲中的 b, 反应④对应题图甲中的 a, 所以表示反应①和④的平衡常数随温度变化的曲线分别为 b、a。

(3) 由图甲可知, 温度升高, 四个反应的平衡常数均减小, 平衡向逆反应方向移动, 则四个反应均为放热反应, a 正确; 已知:

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R}, \Delta H < 0, \Delta H \text{ 越小, 图中直线斜率越大, c 和 b}$$

分别表示反应②和①的平衡常数随温度变化的曲线, c 的斜率更大, 则 $\Delta H_2 < \Delta H_1 < 0$, $\frac{\Delta H_1}{\Delta H_2} < 1$, b 错误; 结合 a 项分析可知, 四个反应均为放热反应, 则温度越高越不利于生成 EA, c 错误; 故选 bc。

(4) 由图乙可知, NS 平衡转化率为 60% 时, ENB 和 EA 的选择性都为 40%, 则平衡时, AS 的产率为 $\frac{1 \text{ mol} \times 60\% \times (1 - 40\% - 40\%)}{1 \text{ mol}} \times$

$100\% = 12\%$, NS 的物质的量为 $1 \text{ mol} - 1 \text{ mol} \times 60\% = 0.4 \text{ mol}$, ENB、EA、AS 的物质的量分别为 $1 \text{ mol} \times 60\% \times 40\% = 0.24 \text{ mol}$ 、 $1 \text{ mol} \times 60\% \times 40\% = 0.24 \text{ mol}$ 、 $1 \text{ mol} \times 60\% \times 20\% = 0.12 \text{ mol}$, 设氢气的物质的量为 $a \text{ mol}$, 则平衡时总物质的量为 $(1.0 + a) \text{ mol}$, 反

应①为 $\text{NS} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{ENB}$, 对应 $K_p = \frac{0.24}{1.0 + a} \times P \text{ MPa} = \left(\frac{0.4}{1.0 + a} \times P \text{ MPa} \right) \times P \text{ MPa}$

$\frac{3}{5P} \text{ MPa}^{-1}$ 。