

## 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 ▶ 化学反应速率与化学计量数之间的关系、化学反应速率计算、化学反应速率的表示方法、化学反应速率的定义

【解析】用不同物质浓度变化表示的化学反应速率之比等于对应物质的化学计量数之比，A 正确。根据化学方程式  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \xrightleftharpoons[\text{催化剂}]{\text{高温、高压}} 2\text{NH}_3$ ，转化为同一物质、同一单位表示的化学反应速率

为①  $v(\text{N}_2) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ；

②  $v(\text{N}_2) = \frac{1}{3}v(\text{H}_2) = 0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ；③  $v(\text{N}_2) = \frac{1}{2}v(\text{NH}_3) =$

$0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ，故反应速率由大到小的顺序是①>③>②，

B 正确。不能用固体和纯液体物质的浓度变化表示化学反应速率，但是可以用单位时间内物质的量等的变化表示反应速率，C 错误。根据化学反应速率之比等于对应物质的化学计量数之比可得  $v(\text{SO}_3) = 2v(\text{O}_2)$ ，即

$\frac{1}{2} \times \frac{0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{a \text{ min}} =$

$0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ，解得  $a = 5$ ，D 正确。

## 方法技巧 化学反应速率大小的比较方法

①归一法：将同一反应中的不同物质的反应速率转化成同一单位、同一种物质的反应速率，再进行速率大小的比较；

②比值法：将各物质表示的反应速率转化成同一单位后，再除以对应物质的化学计量数，然后对求出的数值进行大小排序，数值大的反应速率快。如反应  $m\text{A}(\text{g}) + n\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons p\text{C}(\text{g}) + q\text{D}(\text{g})$ ，若不同条件下， $\frac{v(\text{A})}{m} > \frac{v(\text{B})}{n}$ ，则前一个条件下的反应速率大于后一个条件下的反应速率。

2. C 考查点 ▶ 化学反应速率与化学计量数之间的关系、转化率的计算、化学反应速率计算

## 思路分析

由图可知，随着反应的进行，X、Y 的物质的量减少，Z 的物质的量增加，则 X、Y 为反应物，Z 为生成物。从反应开始到 10 s 时，X、Y、Z 物质的量的变化量分别为 0.79 mol、0.79 mol 和 1.58 mol，则 X、Y、Z 三者化学计量数之比等于其物质的量的变化量之比，为 0.79 mol : 0.79 mol : 1.58 mol = 1 : 1 : 2。由于最终 X、Y 的物质的量未减少到 0，说明反应不彻底，该反应为可逆反应，化学方程式为  $\text{X}(\text{g}) + \text{Y}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Z}(\text{g})$ 。

【解析】由图可知，从反应开始到 10 s 时，Z 的物质的量变化量为

1.58 mol，用 Z 表示的反应速率为  $v(\text{Z}) = \frac{1.58 \text{ mol}}{2 \text{ L} \times 10 \text{ s}} = 0.079 \text{ mol} \cdot$

$\text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，A 错误；由题图可知，从反应开始到 10 s 时，X 的物质的

量变化量为 0.79 mol，则其物质的量浓度减少了  $\frac{0.79 \text{ mol}}{2 \text{ L}} =$

$0.395 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，B 错误；由题图可知，从反应开始到 10 s 时，Y

的物质的量变化量为 0.79 mol，则 Y 的转化率为  $\frac{0.79 \text{ mol}}{1.00 \text{ mol}} \times$

$100\% = 79.0\%$ ，C 正确；根据分析，该反应为可逆反应，化学方程式为  $\text{X}(\text{g}) + \text{Y}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Z}(\text{g})$ ，D 错误。

3. A 考查点 ▶ 化学反应速率计算、影响化学反应速率的因素、图像分析

【解析】初始时，充入一定量的 T(g)，随着反应进行，T 逐渐减少，W 增多，随后 W 又转化为 P，则曲线 I 代表 P，曲线 II 代表 W，曲线 III 代表 T。反应②达到 M 点时，W 浓度减小，P 浓度增

大,则反应②正向进行,正反应速率大于逆反应速率,A 正确;由分析可知,曲线Ⅱ代表 W 的浓度与时间的变化关系,B 错误;反应①加入催化剂不改变 T 的平衡转化率,但是会加快反应速率,提高单位时间内 T 的转化率,C 错误; $0\sim 6\text{ min}$  内 W 的平均化学反应速率  $v(\text{W}) = \frac{0.425\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{6\text{ min}} \approx 0.071\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , $6\text{ min}$  时, $c(\text{P}) < 0.425\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,故  $v(\text{P}) < v(\text{W}) \approx 0.071\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ,D 错误。

#### 4. D 考点 ▶ 影响化学反应速率的因素、化学实验方案评价

**【解析】**探究浓度对化学反应速率的影响时,应该加入等体积、不同浓度的盐酸,此处方案设计错误,且题述现象与结论相悖,A 错误;硫代硫酸根离子在酸性条件下发生歧化反应生成硫单质、二氧化硫和水,应先将盛有相同浓度、体积硫代硫酸钠溶液的试管分别置于冷水和热水中,再滴加同浓度、同体积的稀硫酸并振荡,通过观察产生浑浊的速率,探究温度对化学反应速率的影响,B 错误;容器内发生反应  $2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ ,恒容刚性密闭容器中多充入的 Ar 不参与反应,反应的分压并未改变,所以气体颜色变化速率相同,该实验不能体现压强对反应速率的影响,C 错误;向两支相同的试管中分别加入  $2\text{ mL } 10\%$  的  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液,再向其中一支试管中滴入  $2\text{ 滴 } 1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ FeCl}_3$  溶液,观察到加入氯化铁溶液的试管中产生气泡的速率更快,说明使用合适的催化剂可使化学反应速率加快,D 正确。

#### 易错警示

本题 A 项,控制变量法探究反应物浓度对化学反应速率的影响时,应该控制除了盐酸浓度之外的其他所有因素都相同,此处除了浓度不同,溶液体积也不同。

#### 刷提分

#### 1. D 考点 ▶ 催化剂、浓度对化学反应速率的影响、化学反应速率计算、化学平衡建立的过程

**【解析】**实验①中, $0\sim 20\text{ min}$ ,C 的浓度变化量为  $2.40 \times 10^{-3}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 2.00 \times 10^{-3}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 4.00 \times 10^{-4}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , $v(\text{C}) = \frac{4.00 \times 10^{-4}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{20\text{ min}} = 2.00 \times 10^{-5}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ,反应速率之比

等于其化学计量数之比,则  $v(\text{A}) = \frac{1}{2}v(\text{C}) = 1.00 \times 10^{-5}\text{ mol} \cdot$

$\text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ,A 正确;催化剂表面积大小只影响反应速率,不影响平衡,实验③中 C 的初始浓度与实验①中一样,实验③达到平衡时 C 浓度为  $4.00 \times 10^{-4}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,则实验①达到平衡时 C 的浓度也为  $4.00 \times 10^{-4}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,而恒温、恒容条件下,实验②对于实验①相当于减小压强,平衡正向移动,因此实验② $60\text{ min}$  时处于平衡状态,则有  $x < 0.40$ ,B 正确;对比实验①和实验③,C 的起始浓度相同,实验③中催化剂表面积是实验①中催化剂表面积的 2 倍,实验③先达到平衡状态,实验③的反应速率较大,说明相同条件下,增加催化剂的表面积,反应速率增大,C 正确;实验①、②中  $0\sim 20\text{ min}$ 、 $20\sim 40\text{ min}$  内 C 的浓度变化量都是  $4.00 \times 10^{-4}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,此时两者反应速率相同,且实验①、②催化剂表面积相同,实验①中 C 初始浓度是实验②中 C 初始浓度的 2 倍,则相同条件下,增加 C 浓度,反应速率并没有增大,D 错误。

#### 2. D 考点 ▶ 影响化学反应速率的因素、化学反应速率计算

**【解析】**实验①和②只有  $c(\text{丙酮})$  不同,其他条件相同,可以探究丙酮浓度对反应速率的影响,A 错误;溶液的颜色是由  $c(\text{I}_2)$  决定的,实验①中  $c(\text{I}_2)$  是实验③中的 2 倍,即便  $t_1$  大于  $t_3$ ,也不能说明  $\text{I}_2$  浓度越大,反应速率越慢,B 错误;实验③中,丙酮过量,应使用  $\text{I}_2$  浓度的变化量、 $t_3$  来计算丙酮的反应速率,为  $\frac{0.0025}{6t_3}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,C 错误;混合溶液的总容积都为  $6\text{ mL}$ ,则实验④中, $a = 6 - 5 = 1$ ,实验①和④中丙酮和  $\text{I}_2$  的浓度都相

同,只有  $c(\text{H}^+)$  不同,则可探究  $\text{H}^+$  浓度对反应速率的影响,D 正确。

### 3. C 考查点 ▶ 催化剂对化学反应速率的影响、基元反应与反应历程

【解析】由反应历程可知,有 3 个过渡态,即有 3 个基元反应,反应物吸附在催化剂表面及产物从催化剂表面脱附都不属于基元反应,A 错误;由图知  $\text{CH}_3\text{COOH}^*$  的能量比  $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{g})$  的低,B 错误;基元反应的活化能越大,反应就越不容易发生,反应速率就越慢,慢反应的化学反应速率决定总反应的化学反应速率,即活化能最大的基元反应的化学反应速率决定总反应的化学反应速率,根据图示可知,催化剂 2 条件下决定该过程总反应速率的基元反应为  $\text{CH}_3^* + \text{CO}_2^* \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^*$ ,C 正确;催化剂的催化效果越好,则反应的活化能就越小,反应越快,根据图示可知,催化效果更好的是催化剂 2,D 错误。

### 4. B 创新点 ▶ 情境创新:自由基作催化剂改变反应历程为情境考查反应历程和反应速率的影响因素

#### 思路分析

根据能量变化图可知, $E_a$  对应曲线的反应没有使用催化剂, $E_{a1}$ 、 $E_{a2}$  对应曲线的反应使用了催化剂。催化剂可改变反应的历程,降低反应的活化能,加快反应速率,但不改变反应热。

【解析】根据题给基元反应的方程式可知, $\text{Cl} \cdot$  先在反应  $\text{O}_3 + \text{Cl} \cdot \longrightarrow \text{O}_2 + \text{ClO} \cdot$  中消耗,后在反应  $\text{ClO} \cdot + \text{O} \cdot \longrightarrow \text{Cl} \cdot + \text{O}_2$  中生成,即在反应中作催化剂,可加快臭氧分解反应速率,但不改变该反应的反应热,A 错误;能量变化图中,曲线的起止状态的物质分别对应反应物和生成物,故题图所呈现的总反应为  $\text{O}_3 + \text{O} \cdot \longrightarrow 2\text{O}_2$ ,B 正确;催化剂可降低反应的活化能, $E_a > E_{a1}$ 、 $E_a > E_{a2}$ ,但  $E_a$  与  $E_{a1} + E_{a2}$  不一定相等,C 错误;活化能越大,反应速率越慢,反应历程中,活化能最大的基元反应速率最慢,为总反应的决速步骤, $\text{Cl} \cdot$  催化臭氧分解的反应中, $E_{a1} > E_{a2}$ ,故反应速率由第一步反应决定,D 错误。

## 第 2 节 化学平衡及其影响因素

### 刷

#### 基础

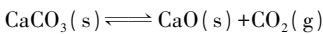
### 1. C 考查点 ▶ 勒夏特列原理的应用

【解析】啤酒中  $\text{CO}_2$  溶于水是气体分子数减小的过程,打开瓶盖,减小压强,平衡向生成  $\text{CO}_2$  的方向移动,产生气泡,能用勒夏特列原理解释,A 不符合题意;氨水中存在平衡:  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ ,加入氢氧化钠固体,氢氧化钠固体溶解放出大量的热,并使溶液中氢氧根离子浓度增大,上述平衡逆向移动,溶解放出的热量有利于氨气逸出,从而达到快速制氨气的目的,用浓氨水和氢氧化钠固体快速制氨气可用勒夏特列原理解释,B 不符合题意;合成氨时,原料气中的杂质会使催化剂中毒,因此原料气必须经过净化,而催化剂不影响平衡移动,不能用勒夏特列原理解释,C 符合题意;压缩装有  $\text{NO}_2$  的注射器, $\text{NO}_2$  浓度先变大,平衡再向生成  $\text{N}_2\text{O}_4$  的方向移动,气体颜色先变深后变浅,能用勒夏特列原理解释,D 不符合题意。

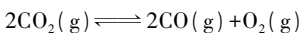
### 2. D 考查点 ▶ 化学平衡的有关计算、化学平衡常数的影响因素及应用、化学平衡状态的判断方法

### 思路分析

根据题意,设反应①生成  $\text{CO}_2$  的物质的量为  $a \text{ mol}$ ,反应②消耗  $\text{CO}_2$  的物质的量为  $2b \text{ mol}$ ,则:



转化量/mol  $a$   $a$   $a$



转化量/mol  $2b$   $2b$   $b$

$$K_1 = c(\text{CO}_2) = \frac{(a-2b)}{1} = 0.52, \text{故 } a-2b = 0.52, \frac{b}{a-2b+2b+b} = 0.16, \text{解得 } b = 0.16, a = 0.84, \text{容器容积为 } 1 \text{ L, 故平衡时,}$$

$$c(\text{CO}_2) = 0.52 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, c(\text{CO}) = 0.32 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, c(\text{O}_2) = 0.16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, K_2 = \frac{0.16 \times 0.32^2}{0.52^2} \approx 0.061。$$

**【解析】**气体中  $\frac{n(\text{C})}{n(\text{O})} = \frac{1}{2}$ , 故  $\frac{m(\text{C})}{m(\text{O})}$  始终恒定, 不能作为平衡状态的判断依据, A 错误; 根据分析, 平衡时容器中  $\text{CaO}$  的物质的量为  $0.84 \text{ mol}$ , B 错误; 根据分析, 该温度下化学反应的平衡常数:  $K_2 < K_1$ , C 错误;  $K_1 = c(\text{CO}_2)$ , 平衡常数只受温度影响, 温度不变,  $K$  不变, 若仅改变容器容积为  $0.5 \text{ L}$ ,  $K_1$  不变, 故平衡后  $c(\text{CO}_2)$  不变, D 正确。

### 3. C 考查点 ▶ 化学平衡状态的判断方法、化学平衡的移动、化学反应速率与化学计量数之间的关系

**【解析】** $t_1$  时刻, 甲中  $Q = \frac{c^2(\text{Y})}{c(\text{X})} = \frac{1.5^2}{0.75} = 3 < 4$ , 反应正向进行,  $v_{\text{正}} >$

$v_{\text{逆}}$ , A 正确;  $t_1$  时刻, 丙中  $Q = \frac{4^2}{4} = 4 = K$ , 则反应达到平衡状态,

$\frac{v_{\text{正}}(\text{X})}{v_{\text{逆}}(\text{Y})} = \frac{1}{2}$ , 所以  $2v_{\text{正}}(\text{X}) = v_{\text{逆}}(\text{Y})$ , B 正确;  $t_1$  时刻, 在乙中,  $Q =$

$\frac{2^2}{1} = 4 = K$ , 达到平衡, X 的体积百分含量  $= \frac{1}{1+2} = \frac{1}{3}$ , 甲中反应正

向进行, 平衡时 X 的体积百分含量  $< \frac{0.75}{1.5+0.75} = \frac{1}{3}$ , 则 X 的体

积百分含量: 乙  $>$  甲, C 错误;  $t_1$  时刻, 连通乙和丙, 此时  $c(\text{X}) =$

$2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{Y}) = 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $Q = \frac{3^2}{2.5} = 3.6 < 4$ , 反应正向进

行,  $c(\text{X})$  减小, 则达到平衡后,  $c(\text{X}) < 2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , D 正确。

### 4. D 考查点 ▶ 等效平衡理论的综合应用

**【解析】**甲与丙为等效平衡, 平衡时对应各组分的物质的量相等, 故压强  $p_{\text{甲}} = p_{\text{丙}}$ , 甲等效为在乙的基础上增大 1 倍压强, 平衡向正反应方向移动, 故  $p_{\text{乙}} < p_{\text{甲}} < 2p_{\text{乙}}$ , 即  $p_{\text{甲}} = p_{\text{丙}} < 2p_{\text{乙}}$ , A 错误; 甲、丙容器中的反应方向不同, 最终各物质浓度对应相同, 反应放出或吸收的热量不一定影响, B 错误; 甲与丙为等效平衡,  $\alpha_{\text{甲}} + \alpha_{\text{丙}} = 1$ , 甲等效为在乙达到平衡的基础上, 再加入  $1 \text{ mol SO}_2$  和  $0.5 \text{ mol O}_2$ , 平衡向正反应方向移动, 反应物转化率增大,  $\alpha_{\text{乙}} < \alpha_{\text{甲}}$ , 则  $\alpha_{\text{乙}} + \alpha_{\text{丙}} < 1$ , C 错误; 甲与丙为等效平衡, 平衡时对应各组分的物质的量相等, 故  $\text{SO}_3$  的质量:  $m_{\text{甲}} = m_{\text{丙}}$ , 甲等效为在乙达到平衡的基础上, 再加入  $1 \text{ mol SO}_2$  和  $0.5 \text{ mol O}_2$ , 平衡向正反应方向移动,  $\text{SO}_2$  转化率增大,  $\text{SO}_3$  质量:  $m_{\text{甲}} > 2m_{\text{乙}}$ , 故  $m_{\text{甲}} = m_{\text{丙}} > 2m_{\text{乙}}$ , D 正确。

### 知识归纳

#### 等效平衡的类型和特征

(1) 恒温、恒容 ( $T, V$  一定) 条件下,  $\Delta n \neq 0$  ( $\Delta n$  表示反应物与生成物各自化学计量数和的差, 下同) 的反应的等效平衡——等量等效;

(2) 恒温、恒容 ( $T, V$  一定) 条件下,  $\Delta n = 0$  的反应的等效平衡——等比等效;

(3) 恒温、恒压 ( $T, p$  一定) 条件下的等效平衡——等比等效。

## 5. C 考查点 ▶ 温度对化学平衡移动的影响、 $K_p$ 的计算、化学平衡图像分析

**【解析】**根据盖斯定律, 反应Ⅱ=反应Ⅰ-反应Ⅲ, 所以  $\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3 = -49.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-90.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = +41.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , A 错误。根据  $\Delta H$  的正负, 温度升高, 反应Ⅰ、Ⅲ的平衡逆向移动, 反应Ⅱ平衡正向移动, 导致平衡时  $\text{CH}_3\text{OH}$  减小,  $\text{CO}$  增大, a、c 曲线表示不同压强下  $\text{CH}_3\text{OH}$  的物质的量分数; 当温度相同时, 10 MPa 相对于 1 MPa 为增大压强, 增大压强, 反应Ⅰ、Ⅲ平衡正向移动,  $\text{CH}_3\text{OH}$  的物质的量分数增大, 因此表示 10 MPa 时  $\text{CH}_3\text{OH}$  的物质的量分数随温度变化关系的曲线是 a, B 错误。根据 B 项分析, 曲线 c、b 分别表示 1 MPa 时甲醇、一氧化碳的物质的量分数, 在  $590^\circ\text{C}$  时二者均是 30%, 则此时二氧化碳的物质的量分数为 40%, 由于起始时有  $2 \text{ mol CO}_2(\text{g})$ , 故平衡时  $\text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  的物质的量分别是  $0.6 \text{ mol}$ 、 $0.6 \text{ mol}$ 、 $0.8 \text{ mol}$ , 根据反应Ⅰ和反应Ⅱ的方程式可得平衡时  $\text{H}_2$  的物质的量  $= 6 \text{ mol} - 3 \times 0.6 \text{ mol} - 0.6 \text{ mol} = 3.6 \text{ mol}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  的物质的量  $= 0.6 \text{ mol} + 0.6 \text{ mol} = 1.2 \text{ mol}$ , 平衡时体系中气体总物质的量为  $6.8 \text{ mol}$ , 反应Ⅱ的  $K_p =$

$$\frac{p(\text{CO}) \cdot p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{CO}_2) \cdot p(\text{H}_2)} = \frac{\left(\frac{0.6}{6.8} \times 1\right) \times \left(\frac{1.2}{6.8} \times 1\right)}{\left(\frac{0.8}{6.8} \times 1\right) \times \left(\frac{3.6}{6.8} \times 1\right)} = \frac{1}{4} = 0.25, \text{C 正确。}$$

$200 \sim 400^\circ\text{C}$ , a、c 曲线无重合, 说明 b、d 曲线基本重合的原因是  $200 \sim 400^\circ\text{C}$  以反应Ⅰ为主, 加压使反应Ⅰ正向移动, c( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) 增大, 而  $\text{CO}$  物质的量分数几乎不变, D 错误。

### 刷提分

## 1. A 考查点 ▶ 氧化性强弱的比较、离子共存、盐溶液中离子浓度变化

**【解析】**在同一个氧化还原反应中, 氧化剂的氧化性强于氧化产物的氧化性,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  是氧化剂,  $\text{Fe}^{3+}$  是氧化产物, 所以氧化性:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} > \text{Fe}^{3+}$ , A 正确; 实验②发生的反应属于氧化还原反应, 不属于平衡移动, B 错误; 因为重铬酸钾溶液中存在平衡:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (橙色)  $+ \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{CrO}_4^{2-}$  (黄色), 所以  $\text{CrO}_4^{2-}$  在酸性溶液中会转化为  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  在酸性条件下会发生反应生成  $\text{Cr}^{3+}$  (绿色)、 $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  在酸性溶液中不能大量共存, C 错误;  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液存在着题干中所给化学平衡, 稀释该溶液, 酸性减弱, c( $\text{OH}^-$ ) 增大, D 错误。

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

**【解析】**实验①中充入  $1 \text{ mol X}$  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  $\text{X}$  的浓度始终大于实验②中  $\text{X}$  的浓度, 平衡时,  $\text{X}$  的浓度相等, A 正确; 由图可知, 曲线Ⅲ达到平衡所需的时间长, 反应速率慢, 说明由于绝热, 体系温度降低, 故该正反应为吸热反应, 曲线Ⅲ对应实验③, 根据起点相同可以判断曲线Ⅱ对应实验②,  $t_1 \sim t_2$  时间内, 实验②中反应从即将达到平衡到达到化学平衡状态, 压强的变化量较小, 说明  $\text{Z}$  的变化量较小,  $\text{Z}$  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  $\text{Z}$  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反应物转化率  $\alpha_1 = \alpha_2$ , 绝热、恒容条件下实验③中反应吸热导致温度降低, 相同条件下, 相对于恒温、恒容条件反应逆向移动, 故恒温、恒容条件下转化率大于绝热、恒容条件下

转化率,所以  $\alpha_1 = \alpha_2 > \alpha_3$ , D 正确。

**3. C 考查点** 影响化学平衡的因素、温度对化学平衡移动的影响、化学平衡图像分析

**【解析】**反应 I 是气体分子数增大的吸热反应,反应 II 是气体分子数不变的吸热反应,升高温度均有利于反应 I、II 的平衡正向移动,提高  $\text{CO}_2$  的平衡转化率,且降低压强有利于反应 I 的平衡正向移动,  $c(\text{H}_2)$  增大可促进反应 II 的平衡正向移动,也可提高  $\text{CO}_2$  的平衡转化率,所以低压、高温有利于提高  $\text{CO}_2$  的平衡转化率, A 正确;由图可知,  $500^\circ\text{C}$  时  $\text{CO}_2$  的转化率为 20%,  $\text{CH}_4$  的转化率为 40%,  $\text{CO}_2$  的转化效率为  $\frac{3 \times 20\%}{1 \times 40\%} = 1.5$ , B 正确;由图可知,温度由  $400^\circ\text{C}$  升高到  $600^\circ\text{C}$  时,  $\text{CH}_4$  转化率的增大幅度远大于  $\text{CO}_2$  的增大幅度,则反应 I 所占比例逐渐升高,且只有反应 II 生成水,所以含氢产物中水的占比减小, C 错误;由图可知,由  $700^\circ\text{C}$  升高到  $1000^\circ\text{C}$ ,  $\Delta n(\text{CO}_2)$  逐渐增大,  $\Delta n(\text{CH}_4)$  基本不变,则  $\text{CO}_2$  的转化效率逐渐增大, D 正确。

**4. C 考查点** 氯气与水的反应、影响化学平衡的因素、次氯酸及其性质

**【解析】**由图甲可知,温度升高,在一定浓度的盐酸中  $\text{Cl}_2$  溶解度减小, A 错误;氯气和水生成盐酸和次氯酸,由图乙可知,随盐酸浓度增大,次氯酸浓度减小,则与水反应的  $\text{Cl}_2$  逐渐减少, B 错误;盐酸浓度小于  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,溶液中除氢离子、氯离子外,主要存在次氯酸分子,故主要发生的反应为  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HClO}$ , C 正确;盐酸浓度大于  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,随盐酸浓度增大  $\text{HClO}$  浓度减小的主要原因是  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HClO}$  平衡逆向移动, D 错误。

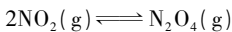
**5. D 突破点** 化学平衡状态的判断方法、化学平衡常数的计算、转化率的计算、化学平衡图像分析

**思路分析**

该反应的正、逆反应速率与  $\text{NO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}_4$  的分压

关系为  $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot p^2(\text{NO}_2)$ 、 $v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} \cdot p(\text{N}_2\text{O}_4)$ , 即  $\lg v_{\text{正}} = \lg k_{\text{正}} + 2\lg p(\text{NO}_2)$ 、 $\lg v_{\text{逆}} = \lg k_{\text{逆}} + \lg p(\text{N}_2\text{O}_4)$ , 则  $\lg v_{\text{正}} \sim \lg p(\text{NO}_2)$  直线的斜率较大,由图可知,直线 m 的斜率较大,所以直线 m 表示  $\lg v_{\text{正}} \sim \lg p(\text{NO}_2)$ , 直线 n 表示  $\lg v_{\text{逆}} \sim \lg p(\text{N}_2\text{O}_4)$ 。

**【解析】**直线 m 表示  $\lg v_{\text{正}} \sim \lg p(\text{NO}_2)$  的关系, A 错误;当  $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$  时,说明反应达到平衡状态, B 错误;当  $\lg p(\text{NO}_2) = 0$  时,  $\lg v_{\text{正}} = \lg k_{\text{正}} = a$ , 即  $k_{\text{正}} = 10^a$ , 同理可得  $k_{\text{逆}} = 10^{a+2}$ , 达到化学平衡时,  $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$ , 即  $k_{\text{正}} \cdot p^2(\text{NO}_2) = k_{\text{逆}} \cdot p(\text{N}_2\text{O}_4)$ , 则  $T^\circ\text{C}$  时,该反应的压强平衡常数  $K_p = \frac{p(\text{N}_2\text{O}_4)}{p^2(\text{NO}_2)} = \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = \frac{10^a}{10^{a+2}} \text{ kPa}^{-1} = \frac{1}{100} \text{ kPa}^{-1}$ , C 错误;在保持  $T^\circ\text{C}$ 、600 kPa 条件下,向密闭容器中充入 1 mol  $\text{NO}_2$  气体,设  $\text{NO}_2$  的平衡转化率为  $x$ ,列出三段式:



起始/mol	1	0
变化/mol	$x$	$0.5x$
平衡/mol	$1-x$	$0.5x$

$$\text{则有 } K_p = \frac{p(\text{N}_2\text{O}_4)}{p^2(\text{NO}_2)} = \frac{\frac{0.5x}{1-0.5x} \times 600}{\left(\frac{1-x}{1-0.5x} \times 600\right)^2} \text{ kPa}^{-1} = \frac{1}{100} \text{ kPa}^{-1}, \text{ 可得 } x =$$

0.8, 即  $\text{NO}_2$  的平衡转化率为 80%, D 正确。

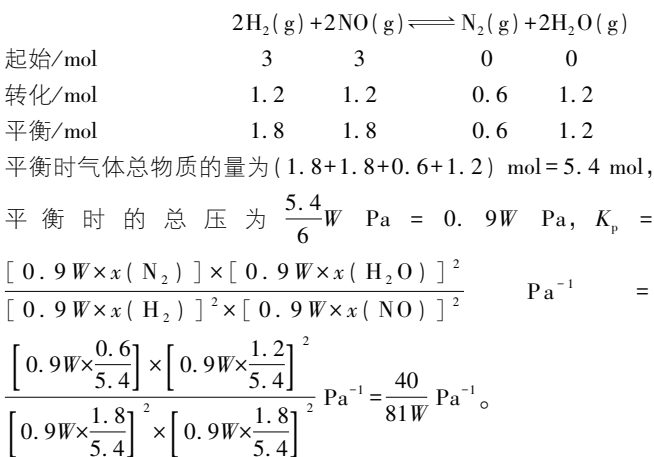
**6. (1) ①  $T_3 > T_2 > T_1$  ②  $\frac{40}{81W}$**

**(2) ① 酸化的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  ② 反应未达到平衡状态, 温度越高, 反应速率越大,  $\text{NO}$  转化率越高**



### 考查点 ▶ 影响化学平衡的因素、平衡常数相关计算

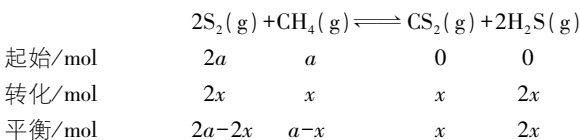
**【解析】**(1) ①  $\text{H}_2$  还原  $\text{NO}$  的反应为  $2\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$   $\Delta H = -752 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 该反应是放热反应, 随着温度升高, 平衡逆向移动,  $\text{NO}$  的转化率降低, 由题图甲可知, 在同样的投料比下,  $T_1$  曲线的转化率最高、 $T_2$  次之、 $T_3$  最低, 故温度由高到低的顺序为  $T_3 > T_2 > T_1$ 。② 在  $T_1$  温度下投料  $3 \text{ mol H}_2$  和  $3 \text{ mol NO}$  时,  $n(\text{H}_2) : n(\text{NO}) = 1 : 1$ , 由图可知  $\text{NO}$  的平衡转化率为  $40\%$ , 列三段式:



(2) ① 由图乙、图丙可知, 酸化的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  在较宽温区内既能使  $\text{NO}$  维持高转化率, 又主要生成  $\text{N}_2$  (选择性高), 故该催化剂的活性和选择性更高。

### 7. B 创新点 ▶ 特殊的考查形式: 双纵坐标轴在化学平衡图像题的应用

**【解析】**由图像可知, 随温度升高, 甲烷的平衡转化率降低, 故反应 II 的正反应为放热反应, A 正确; 在密闭容器中,  $n(\text{S}_2) : n(\text{CH}_4) = 2 : 1$  开始反应, 设甲烷的起始物质的量为  $a \text{ mol}$ , 转化的物质的量为  $x \text{ mol}$ , 列三段式:



$\text{CS}_2$  体积分数为  $10\%$  时,  $\frac{x}{2a - 2x + a - x + x + 2x} \times 100\% = 10\%$ , 解得  $x = 0.3a$ , 则  $\text{CH}_4$  转化率为  $30\%$ , B 错误; 由反应 I:  $\text{S}_8(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{S}_2(\text{g})$  可知, 增大  $\text{S}_8(\text{g})$  的浓度即可增大  $\text{S}_2(\text{g})$  的浓度, 增大  $\text{S}_2(\text{g})$  的浓度, 反应 II:  $2\text{S}_2(\text{g}) + \text{CH}_4(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CS}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  平衡正向移动, 甲烷的平衡转化率增大, C 正确; 反应 II:  $2\text{S}_2(\text{g}) + \text{CH}_4(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CS}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  在温度高于  $600^\circ\text{C}$  时甲烷的转化率较高, 低于  $600^\circ\text{C}$  时,  $\text{S}_2(\text{g})$  浓度低, 反应 II 的化学反应速率慢, D 正确。

## 第3节 化学平衡常数及转化率的计算

### 刷基础

#### 1. C 考查点 ▶ 化学平衡题中基于表格数据的相关计算、化学平衡常数的影响因素及应用、化学平衡状态的判断

##### 思路分析

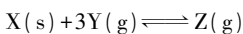
根据反应方程式和容器 I 中  $\text{O}_2$  的平衡浓度可知, 容器 I 中达到平衡时,  $c(\text{NO}) = 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{NO}_2) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 则该温度下, 该反应的平衡常数  $K = \frac{c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)}{c^2(\text{NO}_2)} = \frac{0.4^2 \times 0.2}{0.2^2} = 0.8。$

**【解析】**平衡时, 正、逆反应速率相等, 则有  $v_{\text{消耗}}(\text{NO}_2) = k_{\text{正}} \cdot c^2(\text{NO}_2) = v_{\text{消耗}}(\text{NO}) = k_{\text{逆}} \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)$ , 所以  $K =$

$\frac{c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)}{c^2(\text{NO}_2)} = \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}}$ , A 正确; 结合思路分析可知,  $K=0.8$ , 反应为吸热反应, 升温平衡正向移动,  $K$  增大, 则  $a$  将大于  $0.8$ , B 正确; 容器 II 中起始状态的浓度商  $Q = \frac{0.5^2 \times 0.2}{0.3^2} \approx 0.56 < 0.8$ , 所以起始时化学反应正向进行, 正反应为气体分子数增大的反应, 正向进行, 气体物质的量增加, 容器 II 内压强增大, 而容器 III 中反应逆向进行, 气体物质的量减小, 压强减小, 所以达到平衡时, 压强之比大于  $1.0 : 0.85 = 20 : 17$ , C 错误; 在容器 III 中, 当  $v_{\text{消耗}}(\text{NO}_2)$  等于  $2v_{\text{消耗}}(\text{O}_2)$  时, 正、逆反应速率相等, 则反应必定达到化学平衡状态, D 正确。

## 2. C 考点 ▶ 化学平衡常数的相关计算、温度对化学反应速率的影响

**【解析】**该反应的正反应为一个气体物质的量减小的反应, 则恒温容器内压强从反应开始就减小, 但甲容器中反应开始时压强升高, 只能是温度升高引起的, 说明正反应为放热反应 ( $\Delta H < 0$ ), 甲容器为绝热容器, 而乙容器为恒温容器, A 错误; 设 1 min 时的 X 的变化量为  $x$  mol, 根据题中信息列三段式:



起始量/mol	1	3	0
变化量/mol	$x$	$3x$	$x$
1 min 时的量/mol	$1-x$	$3-3x$	$x$

$c$  点压强为起始时的  $\frac{1}{2}$ , 根据恒温、恒容时, 气体的物质的量之比

等于其压强之比可知,  $\frac{n_{\text{开始}}}{n_{c\text{点}}} = \frac{p_{\text{开始}}}{p_{c\text{点}}}$ , 即  $\frac{3}{3-2x} = \frac{2p}{p}$ , 解得  $x = 0.75$ , 计算

出  $c$  点时  $c(\text{Z}) = 0.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{Y}) = 0.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c$  点时

$Q = \frac{0.75}{0.75^3} = \frac{16}{9}$ ,  $c$  点到  $b$  点为化学反应正方向进行直至达到平衡

状态的过程, 则  $b$  点的平衡常数  $K_b > \frac{16}{9}$ , B 错误;  $a$  点和  $b$  点都处于

化学平衡状态,  $b$  点是在较低的温度下达到平衡, 而  $a$  点是在较高的温度下达到平衡, 由  $b$  点转化为  $a$  点, 升高温度, 正、逆反应速率均加快, 则  $a$  点的正反应速率大于  $b$  点的逆反应速率, C 正确; 因 X 为固体, 不能用其单位时间内物质的量浓度的变化量表示反应速率, D 错误。

### 易错警示

绝热容器就是不与外界发生热交换的容器, 在反应过程中, 容器内的温度会因化学反应的  $\Delta H$  不同而发生不一样的变化, 在解题中容易与恒温容器混淆。

## 3. D 考点 ▶ 化学平衡常数的表达式、可逆反应及反应限度、化学平衡图像分析、影响化学平衡的因素

### 思路分析

反应 I 为放热反应, 温度升高, 平衡逆向移动,  $\text{CO}_2$  的平衡转化率减小, 甲醇的平衡产率下降; 反应 II 为吸热反应, 温度升高, 平衡正向移动,  $\text{CO}_2$  的平衡转化率增大。甲醇的平衡产率只与反应 I 相关, 因此升高温度, 甲醇的平衡产率一直在下降, 即曲线 b 代表的是  $\text{CH}_3\text{OH}$  的平衡产率, 曲线 a 代表的是  $\text{CO}_2$  的平衡转化率。

**【解析】**平衡常数  $K$  定义为生成物浓度的幂之积与反应物浓度的幂之积的比值, 固体或液体纯物质通常不列入平衡常数, 由反应

方程式可知, 反应 I 的平衡常数  $K = \frac{c(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{CO}_2) \cdot c^3(\text{H}_2)}$ , A 错误; 该反应为可逆反应, 反应不能完全进行, 因此 1 mol  $\text{CO}_2(\text{g})$  和

1 mol  $\text{H}_2(\text{g})$  充分反应吸收的热量小于 40.9 kJ, B 错误; 假设反应 I 完全进行且不发生反应 II, 此时甲醇的体积分数最大, 为 0.5, 因此平衡时  $\text{CH}_3\text{OH}$  的体积分数不可能大于 0.5, C 错误; 由思路



分析可知,D 正确。

**4. C 考点** 影响化学平衡的因素、化学平衡的有关计算、化学平衡常数的影响因素及应用、与物质百分含量变化有关的图像分析

**思路分析**

该反应正反应是气体体积减小的反应,增大压强,平衡正向移动,甲醇的物质的量分数增大,则曲线 a 表示  $T=250\text{ }^{\circ}\text{C}$  时  $x(\text{CH}_3\text{OH})$  随压强的变化,曲线 b 表示  $p=5\times 10^5\text{ Pa}$  时  $x(\text{CH}_3\text{OH})$  随温度的变化,由图可知,升高温度,  $x(\text{CH}_3\text{OH})$  减小,说明平衡逆向移动,该反应  $\Delta H<0$ 。

**【解析】**由思路分析可知,该反应  $\Delta H<0$ ,A 错误;化学平衡常数只与温度有关,温度不变,平衡常数不变,由图可知,曲线 a、b 交点处,曲线 b 对应的温度小于  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,则曲线 a、b 交点处化学平衡常数不相同,B 错误;设起始二氧化碳和氢气的物质的量分别为  $1\text{ mol}$  和  $3\text{ mol}$ ,平衡时生成甲醇为  $a\text{ mol}$ ,由题意可建立如下三段式:

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

当  $x(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.10$  时,  $\frac{a}{4-2a} = 0.1$ ,解得  $a = \frac{1}{3}$ ,则氢气的转化率为  $\frac{\frac{1}{3}\text{ mol} \times 3}{3\text{ mol}} \times 100\% \approx 33\%$ ,C 正确;由图可知,  $p=5\times 10^5\text{ Pa}$ 、 $T=250\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,  $x(\text{CH}_3\text{OH}) > 0.05$ ,D 错误。

**刷提分**

**1. C 考点** 压强平衡常数的计算、化学平衡状态的判断、化学平衡的有关计算、化学反应热的相关计算

**思路分析**

设反应达到平衡时,反应 I 中消耗  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的物质的量为  $a\text{ mol}$ ,反应 II 中消耗  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的物质的量为  $b\text{ mol}$ ,由题意列式:

	$\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$		
变化量/mol	$a$	$a$	$a$
	$\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$		
变化/mol	$b$	$b$	$b$

由平衡时一氧化碳的物质的量可得①  $a-b=0.1$ ,由水蒸气的转化率为  $50\%$  可得:②  $\frac{a+b}{1} \times 100\% = 50\%$ ,联立方程,解得  $a=0.3$ 、 $b=0.2$ 。

**【解析】**由质量守恒定律可知,反应物中有固体,生成物全是气体,未平衡时气体质量增大,容积固定的密闭容器中混合气体的密度增大,则混合气体的密度保持不变时说明正、逆反应速率相等,反应已达到平衡,A 正确;由热化学方程式和思路分析可知,反应 I 吸收的热量为  $131.4\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.3\text{ mol} = 39.42\text{ kJ}$ ,反应 II 放出的热量为  $41.1\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.2\text{ mol} = 8.22\text{ kJ}$ ,则平衡时整个体系吸收的热量为  $39.42\text{ kJ} - 8.22\text{ kJ} = 31.2\text{ kJ}$ ,B 正确;由思路分析可知,平衡时,  $n(\text{H}_2\text{O}) = 0.5\text{ mol}$ ,  $n(\text{CO}) = (0.3-0.2)\text{ mol} = 0.1\text{ mol}$ ,  $n(\text{H}_2) = 0.5\text{ mol}$ ,  $n(\text{CO}_2) = 0.2\text{ mol}$ ,气体总物质的量为  $1.3\text{ mol}$ ,氢气的物质的量为  $0.5\text{ mol}$ ,则氢气的体积分数为  $\frac{0.5}{1.3} \times 100\% \approx 38.5\% < 50\%$ ,C 错误;恒温、恒容下,气体的压强与物质的量成正比,平衡时的压强为  $\frac{0.2\text{ MPa} \times 1.3\text{ mol}}{1\text{ mol}} = 0.26\text{ MPa}$ ,则反应 I 的平衡常数  $K_p = \frac{p(\text{CO}) \cdot p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})} =$

$$\frac{\left(\frac{0.1 \text{ mol}}{1.3 \text{ mol}} \times 0.26 \text{ MPa}\right) \times \left(\frac{0.5 \text{ mol}}{1.3 \text{ mol}} \times 0.26 \text{ MPa}\right)}{\frac{0.5 \text{ mol}}{1.3 \text{ mol}} \times 0.26 \text{ MPa}} = 0.02 \text{ MPa},$$

D 正确。

**2. D 考查点** 温度对化学平衡移动的影响、吸热反应和放热反应、化学平衡的相关计算

**【解析】**随着温度的升高,甲烷平衡体积分数减小、一氧化碳平衡体积分数增大,说明随着温度升高,平衡 II 逆向移动、平衡 I 正向移动,则反应 II 为放热反应,  $\Delta H_2 < 0$ , 反应 I 为吸热反应,  $\Delta H_1 > 0$ , A 正确; 反应 II - 反应 I 可得  $\text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , 则  $K = \frac{K_{\text{II}}}{K_{\text{I}}}$ , B 正确; M 点没有甲烷产物,说明此条件下不发生反应 II 且二氧化碳、一氧化碳的体积分数相等,投料比

$\frac{n(\text{CO}_2)}{n(\text{H}_2)} = 1$ , 则 M 点二氧化碳、氢气、一氧化碳、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的物质的量相等,反应 I 的平衡常数  $K_1 = \frac{c(\text{H}_2\text{O}) \cdot c(\text{CO})}{c(\text{CO}_2) \cdot c(\text{H}_2)} = 1$ , C 正确;

N 点一氧化碳、甲烷的物质的量相等(体积分数相等),结合反应方程式的化学计量数可知,生成  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的总的物质的量为  $\text{CH}_4(\text{g})$  的 3 倍,  $\text{H}_2\text{O}$  的压强是  $\text{CH}_4$  的 3 倍, D 错误。

**3. D 考查点** 化学平衡常数的概念及表达方式、化学平衡常数的计算

**思路分析**

由题干信息可知,当  $\frac{n(\text{F}_2)}{n(\text{Xe})} > 2.5$  时,认为 Xe

完全反应,即反应①已经进行完全,随着  $\frac{n(\text{F}_2)}{n(\text{Xe})}$  的增大,平衡②、③均正向移动,则  $n(\text{XeF}_2)$  逐渐减小,  $n(\text{XeF}_4)$  先增大后减小,  $n(\text{XeF}_6)$  逐渐增大,即曲线 x 代表  $n(\text{XeF}_6)$ 、曲线 y 代表  $n(\text{XeF}_4)$ 、曲线 z 代表  $n(\text{XeF}_2)$ 。

**【解析】**由思路分析可知,曲线 y 代表产物  $\text{XeF}_4$  的物质的量, A 错误;由题干图示信息结合分析可知, a 点  $n(\text{XeF}_4) = n(\text{XeF}_2)$ ,

即  $p(\text{XeF}_4) = p(\text{XeF}_2)$ ,  $K_{p2} = \frac{p(\text{XeF}_4)}{p(\text{XeF}_2) \cdot p(\text{F}_2)} = \frac{1}{p(\text{F}_2)} = \frac{1}{16} \text{ kPa}^{-1}$ , 同理 c 点  $n(\text{XeF}_4) = n(\text{XeF}_6)$ , 即  $p(\text{XeF}_4) = p(\text{XeF}_6)$ ,

$K_{p3} = \frac{p(\text{XeF}_6)}{p(\text{XeF}_4) \cdot p(\text{F}_2)} = \frac{1}{p(\text{F}_2)} = \frac{1}{225} \text{ kPa}^{-1}$ , 故  $K_{p2} > K_{p3}$ , B 错误;由

题干反应②  $\text{XeF}_2(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{XeF}_4(\text{g})$   $K_{p2}$ , 反应③  $\text{XeF}_4(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{XeF}_6(\text{g})$   $K_{p3}$ , 可知反应②+③得到反应  $\text{XeF}_2(\text{g}) +$

$2\text{F}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{XeF}_6(\text{g})$ ,  $K_p = K_{p2} \times K_{p3} = \frac{1}{16} \times \frac{1}{225} \text{ kPa}^{-2} = \frac{1}{3600} \text{ kPa}^{-2}$ ,

C 错误;由题干信息可知,当  $n(\text{XeF}_4)$  最大时,  $n(\text{XeF}_2) = n(\text{XeF}_6)$ , 由 C 项分析可知,  $\text{XeF}_2(\text{g}) + 2\text{F}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{XeF}_6(\text{g})$  的

$K_p = \frac{1}{3600} \text{ kPa}^{-2}$ , 即  $K_p = \frac{p(\text{XeF}_6)}{p(\text{XeF}_2) \cdot p^2(\text{F}_2)} = \frac{1}{p^2(\text{F}_2)} = \frac{1}{3600} \text{ kPa}^{-2}$ ,

故  $p(\text{F}_2) = 60 \text{ kPa}$ , D 正确。

**4. D 突破点** 化学平衡图像分析、化学平衡常数的计算

**【解析】**曲线 b 对应初始状态为 (573 K, 300 kPa), (553 K, 150 kPa) 和 (573 K, 150 kPa) 相比, (573 K, 150 kPa) 温度更高, (573 K, 150 kPa) 时先达到平衡,图像显示,曲线 a 先平衡,则曲线 c 对应初始状态为 (553 K, 150 kPa), A 错误。设起始时

$n(\text{M}) = 2 \text{ mol}$ ,  $n(\text{N}) = 1 \text{ mol}$ , 曲线 a 的 M 平衡转化率  $\alpha_{\text{平}}(\text{M}) = 25\%$ , 则平衡时  $n(\text{M}) = 2 \text{ mol} \times (1 - 25\%) = 1.5 \text{ mol}$ ,  $n(\text{N}) =$

$1 \text{ mol} - 2 \text{ mol} \times 25\% \times \frac{1}{2} = 0.75 \text{ mol}$ ,  $n(\text{P}) = n(\text{Q}) = 2 \text{ mol} \times 25\% =$

0.5 mol, 气体总物质的量  $n_{\text{总}} = 1.5 \text{ mol} + 0.75 \text{ mol} + 0.5 \text{ mol} + 0.5 \text{ mol} = 3.25 \text{ mol}$ , 该反应在恒温、恒容密闭容器中进行, 根据  $pV = nRT$  ( $R$ 、 $T$ 、 $V$  不变), 反应后  $p_{\text{总}} = \frac{150 \text{ kPa}}{3 \text{ mol}} \times 3.25 \text{ mol} = 162.5 \text{ kPa}$ , 气体分压之比等于其物质的量之比,  $p(\text{M}) = \frac{1.5 \text{ mol}}{3.25 \text{ mol}} \times 162.5 \text{ kPa}$ ,  $p(\text{N}) = \frac{0.75 \text{ mol}}{3.25 \text{ mol}} \times 162.5 \text{ kPa}$ ,  $p(\text{P}) = p(\text{Q}) = \frac{0.5 \text{ mol}}{3.25 \text{ mol}} \times 162.5 \text{ kPa}$ ; 平衡常数  $K_p = \frac{p^2(\text{P}) \times p^2(\text{Q})}{p^2(\text{M}) \times p(\text{N})} = \frac{\left(\frac{0.5 \text{ mol}}{3.25 \text{ mol}} \times 162.5 \text{ kPa}\right)^2 \times \left(\frac{0.5 \text{ mol}}{3.25 \text{ mol}} \times 162.5 \text{ kPa}\right)^2}{\left(\frac{1.5 \text{ mol}}{3.25 \text{ mol}} \times 162.5 \text{ kPa}\right)^2 \times \frac{0.75 \text{ mol}}{3.25 \text{ mol}} \times 162.5 \text{ kPa}} \approx 1.85 \text{ kPa}$ ,

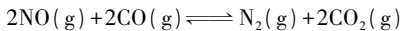
B 错误。由反应特点可知, 温度不变时, 压强越小, 反应正向进行程度越大, 压强相同时、温度越低, 反应正向进行程度越大, 即温度越低、压强越小,  $[n(\text{P})/n(\text{M})]_{\text{max}}$  越大, 曲线 c 对应初始状态为 (553 K, 150 kPa), 所以  $[n(\text{P})/n(\text{M})]_{\text{max}}$  最大的是曲线 c, C 错误。由 A 项分析可知, 曲线 a 对应初始状态为 (573 K, 150 kPa), 该反应正方向气体物质的量增大, 恒温恒压下, 相当于在原平衡基础上减压, 减压平衡正向移动,  $\alpha_{\text{平}}(\text{M}) > 25\%$ , D 正确。

#### 5. (1) 等压 正反应为放热反应, 温度越高, 平衡时 $x(\text{N}_2)$ 越小 (2) 0.6 1

**考查点** ▶ 化学平衡常数的计算、化学平衡图像分析

**【解析】**(1) 正反应放热, 升高温度平衡逆向移动,  $\text{N}_2$  的物质的量分数减小; 正反应为气体体积减小的反应, 增大压强平衡正向移动,  $\text{N}_2$  的物质的量分数增大, 故图中曲线 II 表示等压过程。

(2) 若 a 点对应的压强恒为 20 MPa, 设平衡时生成了  $x \text{ mol N}_2$ , 列三段式:



初始量/mol	6	6	0	0
转化量/mol	$2x$	$2x$	$x$	$2x$
平衡量/mol	$6-2x$	$6-2x$	$x$	$2x$

平衡时,  $\frac{x}{12-x} = 0.2, x = 2, n(\text{NO}) = n(\text{CO}) = 2 \text{ mol}, n(\text{N}_2) = 2 \text{ mol},$

$n(\text{CO}_2) = 4 \text{ mol}, n_{\text{总}} = 10 \text{ mol}$ , CO 的平衡压强为  $20 \text{ MPa} \times \frac{2}{10} =$

4 MPa, CO 的初始压强为 10 MPa, 反应开始到达到平衡所用时间

为 10 min, 则此时间段内  $v(\text{CO}) = \frac{(10-4) \text{ MPa}}{10 \text{ min}} = 0.6 \text{ MPa} \cdot$

$\text{min}^{-1}$ ; NO 的平衡压强为  $20 \text{ MPa} \times \frac{2}{10} = 4 \text{ MPa}$ ,  $\text{N}_2$  的平衡压强为

$20 \text{ MPa} \times \frac{2}{10} = 4 \text{ MPa}$ ,  $\text{CO}_2$  的平衡压强为  $20 \text{ MPa} \times \frac{4}{10} = 8 \text{ MPa}$ , 平

衡常数  $K_p = \frac{(8 \text{ MPa})^2 \times 4 \text{ MPa}}{(4 \text{ MPa})^2 \times (4 \text{ MPa})^2} = 1 \text{ MPa}^{-1}$ 。

#### 6. (1) e

(2) 反应 I 是放热反应, 反应 II 是吸热反应, 当温度升高, 平衡 I 逆向移动, 平衡 II 正向移动, 平衡 II 比平衡 I 移动程度更大

(3)  $\frac{0.1 \times 0.014}{0.9 \times 2.728}$

**考查点** ▶ 化学平衡常数的计算

**思路分析**

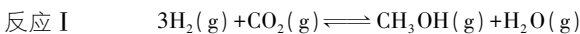
反应 I = 反应 II + 反应 III, 根据盖斯定律,

$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = (+41.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (-90.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -48.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

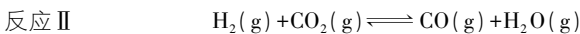
**【解析】**(1) 相同条件下, 投料比为 4:1 与投料比为 3:1 相比较, 相当于增大了氢气的量, 平衡正向移动,  $\text{CO}_2$  的平衡转化率增加,

则投料比为 4:1 时,  $\text{CO}_2$  的平衡转化率曲线为 e。

(3) 投料比为 3:1、温度为 320 °C 时, 设投料  $n(\text{H}_2) = 3 \text{ mol}$ ,  $n(\text{CO}_2) = 1 \text{ mol}$ , 根据题图可知转化的  $n(\text{CO}_2) = 1 \text{ mol} \times 10\% = 0.1 \text{ mol}$ , 由  $S(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{n(\text{生成 CH}_3\text{OH 所用 CO}_2)}{n(\text{转化的 CO}_2)} \times 100\% = 86\%$  可知  $n(\text{生成 CH}_3\text{OH 所用 CO}_2) = 0.1 \text{ mol} \times 86\% = 0.086 \text{ mol}$ , 则反应 II 消耗的  $n(\text{CO}_2) = 0.1 \text{ mol} - 0.086 \text{ mol} = 0.014 \text{ mol}$ , 列式计算:



转化量/mol 0.258 0.086 0.086 0.086



转化量/mol 0.014 0.014 0.014 0.014

反应最终达到平衡时, 平衡体系中各物质的物质的量分别为  $n(\text{H}_2) = 3 \text{ mol} - 0.258 \text{ mol} - 0.014 \text{ mol} = 2.728 \text{ mol}$ ,  $n(\text{CO}_2) = 1 \text{ mol} - 0.086 \text{ mol} - 0.014 \text{ mol} = 0.9 \text{ mol}$ ,  $n(\text{CO}) = 0.014 \text{ mol}$ ,  $n(\text{H}_2\text{O}) = 0.086 \text{ mol} + 0.014 \text{ mol} = 0.1 \text{ mol}$ ,  $n(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.086 \text{ mol}$ ,  $n(\text{总}) = 2.728 \text{ mol} + 0.9 \text{ mol} + 0.014 \text{ mol} + 0.1 \text{ mol} + 0.086 \text{ mol} = 3.828 \text{ mol}$ ,

$$\text{则反应 II 的 } K_x = \frac{\frac{n(\text{CO})}{n(\text{总})} \cdot \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{总})}}{\frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{总})} \cdot \frac{n(\text{CO}_2)}{n(\text{总})}} = \frac{\frac{0.014}{3.828} \times \frac{0.1}{3.828}}{\frac{2.728}{3.828} \times \frac{0.9}{3.828}} = \frac{0.014 \times 0.1}{2.728 \times 0.9}$$

## 7.A 创新点 ▶ 特殊的考查形式: 配合物的 $K_{\text{稳}}$

### 思路分析

由题给信息可知, 九水硝酸铁晶体溶于水得到黄色的硝酸铁溶液, 向溶液中加入硫氰化钾, 溶液中铁离子与硫氰酸根离子反应生成红色的  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ , 再向溶液中加入氟化钠, 溶液中  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$  转化为无色的  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 。

**【解析】**由题给信息可知, 向硝酸铁溶液中加入稀盐酸, 溶液中铁离子会与氯离子反应生成黄色的  $[\text{FeCl}_4]^-$ , 会干扰对  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  的颜色的观察, A 错误; 溶液 III 中存在平衡:  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-} + 6\text{F}^- \rightleftharpoons [\text{FeF}_6]^{3-} + 6\text{SCN}^-$ , 加入足量的硫氰化钾固体, 溶液中硫氰酸根离子浓度增大, 平衡向逆反应方向移动,  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$  浓度增大, 溶液可能会再次变为红色, B 正确; 由题给信息可知, 检验氯化铁溶液中是否存在  $\text{Co}^{2+}$  的操作为向氯化铁溶液中加入足量氟化钠溶液, 将溶液中的铁元素转化为无色的  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ , 再向溶液中加入硫氰化钾溶液, 若溶液变为蓝色, 说明溶液中含有  $\text{Co}^{2+}$ , C 正确; 由题给信息可知,  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  和  $[\text{FeCl}_4]^-$  的  $K_{\text{稳}}$  分别为  $\frac{c\{[\text{FeF}_6]^{3-}\}}{c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c^6(\text{F}^-)}$ 、 $\frac{c\{[\text{FeCl}_4]^{-}\}}{c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c^4(\text{Cl}^-)}$ , 由反应的离子方程式可知, 反应的平衡常数  $K = \frac{c\{[\text{FeF}_6]^{3-}\} \cdot c^4(\text{Cl}^-)}{c\{[\text{FeCl}_4]^{-}\} \cdot c^6(\text{F}^-)} = \frac{c\{[\text{FeF}_6]^{3-}\} \cdot c^4(\text{Cl}^-) \cdot c(\text{Fe}^{3+})}{c\{[\text{FeCl}_4]^{-}\} \cdot c^6(\text{F}^-) \cdot c(\text{Fe}^{3+})} = \frac{K_{\text{稳}}\{[\text{FeF}_6]^{3-}\}}{K_{\text{稳}}\{[\text{FeCl}_4]^{-}\}}$ , D 正确。

## 第 4 节 化学反应的方向与调控

### 刷基础

#### 1.D 考查点 ▶ 化学反应条件的控制

**【解析】**温度太低不利于催化剂活性的提高, 反应速率慢, 不利于提高产率, A 错误; 选择合适的催化剂可以降低反应活化能, 但不能改变平衡状态, 不能提高  $\text{SO}_2$  平衡转化率, B 错误; 工业生产中, 在常压条件下  $\text{SO}_2$  转化率已相当高, 不必加压, C 错误; 接触室中物料通过热交换器加热, 使原料气温度升高, 加快反应速率, 同时使反应后的气体降温, 促使平衡正向移动, 以提高  $\text{SO}_2$

转化率,D 正确。

## 2. C 考查点 ▶ 化学反应条件的优化、焓值的判断

### 思路分析

由图可知,“热 Fe”上的变化为  $\frac{1}{2}\text{N}_2 \xrightarrow{547\text{ }^\circ\text{C}} \text{N}$ , “冷 Ti”上发生的变化为  $\frac{3}{2}\text{H}_2 \xrightarrow{415\text{ }^\circ\text{C}} 3\text{H}$ , 氮原子和氢原子在“冷 Ti”上生成氨气,合成氨反应为放热反应,“热 Fe”高于体系温度,有利于氮氮共价键的断裂,加快反应速率,“冷 Ti”低于体系温度,有利于合成氨的反应平衡向正反应方向移动,提高氨气的平衡产率。

【解析】由思路分析可知,“热 Fe”上的变化为  $\frac{1}{2}\text{N}_2 \xrightarrow{547\text{ }^\circ\text{C}} \text{N}$ , 氮分子发生共价键断裂的变化为焓增、熵增的变化,A 正确;由思路分析可知,B 正确;由思路分析可知,“冷 Ti”低于体系温度,有利于合成氨的反应平衡向正反应方向移动,提高氨气的平衡产率,但降低温度不利于提高合成氨反应速率,C 错误;由思路分析可知,该催化剂能较好地解决传统合成氨工艺中存在的反应速率和平衡产率的矛盾,D 正确。

## 3. D 考查点 ▶ 平衡移动原理及相关计算、反应熵变判断

【解析】题述反应为正反应气体分子数增大的反应。从状态Ⅱ到状态Ⅲ为温度不变、体积增大,平衡正向移动的过程,导致固体质量减小,已知状态Ⅰ和Ⅲ的固体质量相等,则从状态Ⅰ到Ⅱ的过程为固体质量增大的过程,化学反应逆向进行,逆反应为熵减过程,故从状态Ⅰ到Ⅱ的过程:  $\Delta S < 0$ , A 错误;题述反应的平衡常数  $K_p = \sqrt{p(\text{O}_2)}$ , 平衡常数只受温度的影响,温度不变,平衡常数不变,则  $p(\text{Ⅱ}) = p(\text{Ⅲ})$ , B 错误;该反应的正反应为吸热反应,降低温度,平衡常数减小,故平衡常数:  $K(\text{Ⅱ}) > K(\text{Ⅳ})$ , C 错误;已知状态Ⅰ和Ⅲ的固体质量相等,则氧气的物质的量相等,若体积  $V(\text{Ⅲ}) = 2V(\text{Ⅰ})$ , 根据阿伏加德罗定律可知,  $p(\text{O}_2, \text{Ⅰ}) = 2p(\text{O}_2, \text{Ⅲ})$ ,  $Q_p(\text{Ⅰ}) = p^{\frac{1}{2}}(\text{O}_2, \text{Ⅰ})$ ,  $K_p(\text{Ⅲ}) = p^{\frac{1}{2}}(\text{O}_2, \text{Ⅲ})$ , 则  $Q_p(\text{Ⅰ}) = \sqrt{2}K_p(\text{Ⅲ})$ , D 正确。

## 4. A 考查点 ▶ 图像分析

【解析】800 °C 时,  $\text{H}_2$  选择性和 CO 选择性均接近 0.95, 则副反应Ⅱ  $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  进行程度很小, A 正确;在 700 °C 时, 甲烷的转化率为 0.8, 即  $\frac{n(\text{CO}) + n(\text{CO}_2)}{2\text{ mol}} = 0.8$ , CO 选择性为 0.9, 即  $\frac{n(\text{CO})}{n(\text{CO}) + n(\text{CO}_2)} = 0.9$ , 则解得  $n(\text{CO}) = 1.44\text{ mol}$ ,  $n(\text{CO}_2) = 0.16\text{ mol}$ , B 错误;不管反应Ⅰ是吸热还是放热,未达到平衡前,升高温度,反应速率都增大,  $\text{H}_2$ 、CO 的选择性、  $\text{CH}_4$  的转化率都增大,故不能判断反应Ⅰ是吸热反应还是放热反应,则无法判断反应Ⅰ在高温还是低温下自发, C 错误;800 °C 时  $\text{H}_2$  和 CO 的选择性接近 0.95 说明高温有利于合成气的生成, D 错误。

## 5. B 考查点 ▶ 反应自发条件的判断、平衡图像分析及计算

【解析】该反应是气体分子数不变的反应,反应前后熵的变化不大,反应放热,根据  $\Delta H - T\Delta S < 0$  时,反应即可自发,可知正反应在较低温度下能自发进行, A 正确;温度不变,投料比越大,  $\text{TaI}_4(\text{g})$  平衡转化率越小,曲线②代表  $\text{TaI}_4(\text{g})$  平衡转化率与投料比关系,投料比不变,降低温度,平衡右移,  $\text{TaI}_4(\text{g})$  平衡转化率越大,曲线①代表  $\text{TaI}_4(\text{g})$  平衡转化率与  $\frac{1}{T}$  的关系, B 错误;气体平均摩尔质量  $\bar{M} = \frac{m}{n}$ , 根据反应可知,气体总物质的量不变,反应后有固体存在,因此未平衡时气体总质量发生改变,则气体平均摩

尔质量改变,因此当气体平均摩尔质量保持不变时,反应达到平衡,C 正确;若投料比为 2,设起始投  $2 \text{ mol TaI}_4(\text{g})$ 、 $1 \text{ mol S}_2(\text{g})$ ,  $\text{TaI}_4(\text{g})$  平衡转化率为 40%,列三段式计算:

	$\text{TaI}_4(\text{g}) + \text{S}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{TaS}_2(\text{s}) + 2\text{I}_2(\text{g})$		
起始/mol	2	1	0
转化/mol	0.8	0.8	1.6
平衡/mol	1.2	0.2	1.6

平衡时  $\text{I}_2$  的体积分数为  $\frac{1.6 \text{ mol}}{3 \text{ mol}} \times 100\% \approx 53\%$ , D 正确。

## 刷提分

1. C **考点** ▶ 反应进行方向判据的应用、活化能对反应速率的影响

【解析】 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$  时反应自发进行,  $\Delta G$  与  $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $T$  有关,与压强无关, A 错误;基元反应 II 的  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$  反应自发进行,由题意可知,反应 II 在任何条件下均可自发进行,所以基元反应 II 反应过程中反应体系的熵呈增大趋势, B 错误;活化能越大,反应速率越慢,慢反应决定总反应速率,从题图来看,决定该过程反应快慢的是基元反应 I, C 正确;温度降低,反应速率减慢,在工业生产中要兼顾速率与平衡产率,不是反应温度越低越好, D 错误。

## 知识归纳 化学反应方向

(1) 自由能变化与焓变、熵变的关系:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ,  $\Delta G$  不仅与焓变、熵变有关,还与温度有关。

(2) 反应方向与自由能的关系: 化学反应总是向着自由能减小的方向进行,直到体系达到平衡。

①当  $\Delta G < 0$  时,反应能自发进行;

②当  $\Delta G = 0$  时,反应处于平衡状态;

③当  $\Delta G > 0$  时,反应不能自发进行。

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

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

**考查点** ▶ 氧化还原反应方程式的书写与配平、化学反应条件的分析

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

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

$\frac{1}{3}(\Delta H_2 - 2\Delta H_1 - 4\Delta H_3)$ , A 正确。从图可知水醇比为 0 时,只发生反应 II、IV,膜管长度超过 10 cm 后氢醇比下降,原因可能为

$\text{O}_2$  氧化  $\text{H}_2$ , 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。由题意可知  $n_{\text{投料}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1 \text{ mol}$ , 当水醇比为 1,

$n_{\text{投料}}(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ mol}$ , 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,



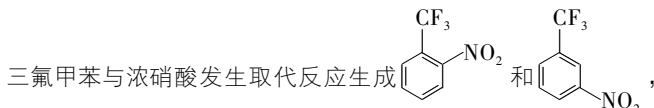
$n_{\text{生成}}(\text{CO}) = 1.8 \text{ mol}$ 、 $n_{\text{生成}}(\text{CO}_2) = 0.2 \text{ mol}$ , 根据氧原子守恒, 则管状透氧膜透过氧气的物质的量为  $\frac{0.2 \times 2 + 1.8 + 0.4 - 1 - 1}{2} \text{ mol} = 0.3 \text{ mol}$ , C 正确。实际生产中, 水醇比越大, 氢气产率越高; 水醇比为 1 或 5 时, 膜管长度越短, 氢气产率越高, 水醇比为 0 时, 膜管长度为 10 cm 左右时氢气产率最高, D 错误。

## 热点 5 化学反应历程分析

### 刷热点

#### 1. B 考查点 ▶ 取代反应、活化能对反应速率的影响

【解析】由题图可知, 中间体 2 的能量低于中间体 1, 能量越低越稳定, 则中间体 2 比中间体 1 更稳定, A 正确; 由质量守恒可知,



#### 2. C 考查点 ▶ 基元反应与反应历程、吸热反应和放热反应、活化能对反应速率的影响、催化剂对化学反应速率的影响

【解析】在反应历程中, 有 5 个过程生成了新的粒子, 总反应中有

##### 关键点

5 个基元反应, A 正确; 过渡态与活化能关系如下:

过渡态	TS1	TS2	TS3	TS4
能垒/( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	153.37	255	112.98	129.99

所以反应历程中, 最大能垒为  $255 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 即过渡态 TS2 的能垒最大, B 正确; 活化能越大, 反应速率越慢, 慢反应决定总反应速率, 加入催化剂降低 TS2 的能垒, 提高总反应速率, C 错误; 从总反应历程看, 反应物总能量高于生成物总能量, 所以总反应放热,  $\Delta H < 0$ , D 正确。

##### 快解

在确定最大能垒或反应决速步时, 如果高度相差较大, 可以目测比较能垒的高度大小即可得出正确的结论; 当高度相差不多时, 再计算数值进行比较。

#### 3. A 考查点 ▶ 反应历程、氧化还原反应有关计算

【解析】反应过程中有  $\text{O}_2$  参与反应, 则所给总反应方程式错误, A

##### 关键点

错误; 反应③是  $\text{NH}_3^+$  与  $\text{NO}$  反应生成  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3^+$  中 N 为 -2 价, 氧化产物与还原产物的物质的量之比为 1:1, B 正确; 反应②中  $\text{NH}_4^+$  中 N 为 -3 价,  $\text{NH}_3^+$  中 N 为 -2 价,  $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3^+$  的过程中, N 元素的化合价升高, 被氧化, C 正确; 反应②、④中, 有  $\text{V}=\text{O}$

##### 关键点

键的断裂与形成, 钒元素的成键数目发生了变化, D 正确。

#### 4. B 考查点 ▶ 反应历程的分析、活化能对反应速率的影响

##### 思路分析

分析题图中反应历程, 首先找出反应物(箭头只进不出的物质)有  $\text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$ , 生成物(箭头只出不进的物质)有  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ , 再确定催化剂(先消耗, 又生成的物质)为  $\text{LiI}$ 、 $\text{Rh}$ , 流程中先生成再消耗的物质为中间产物, 有  $\text{LiOH}$ 、 $\text{CH}_3\text{I}$ 、 $\text{CH}_3\text{RhI}$ 、 $\text{CH}_3\text{COORhI}$ 、 $\text{HI}$  共 5 种。

【解析】第 4 步反应中有非极性键( $\text{H}-\text{H}$ )的断裂和极性键(如  $\text{H}-\text{I}$ )的生成, A 正确; 由思路分析可知,  $\text{LiOH}$ 、 $\text{CH}_3\text{I}$ 、 $\text{CH}_3\text{RhI}$ 、 $\text{CH}_3\text{COORhI}$ 、 $\text{HI}$  为中间产物, 共 5 种, B 错误; 总反应中有水生成, 原子利用率不到 100%, C 正确; 反应过程中  $\text{LiI}$  和  $\text{Rh}$  作催化剂, 均可降低反应的活化能, D 正确。

## 5. B 考点 ▶ 反应历程分析、影响化学平衡的因素

【解析】步骤①氢分子断裂 H—H 键形成氢原子, DMF 分子和 H

**易错点**

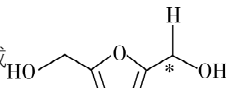
原子吸附在铜催化剂表面, 步骤③形成了 C—H 键, A 错误; 该历程中的最大能垒为  $[-1.02 - (-2.21)] \text{ eV} = 1.19 \text{ eV}$ , B 正确; 升高温度可以加快反应速率, 根据历程图可知, 该反应为放热反应, 升高温度, 平衡逆向移动, DMF 的平衡转化率降低, C 错误; 图中表示该反应中单个 DMF 分子转化时释放的能量为  $0 \text{ eV} -$

**关键点**

$(-1.02 \text{ eV}) = 1.02 \text{ eV}$ , 所以 1 mol DMF 完全转化为三甲胺, 释放出的能量为  $1.02 N_A \text{ eV}$  ( $N_A$  为阿伏加德罗常数的值), 即  $\Delta H = -1.02 N_A \text{ eV} \cdot \text{mol}^{-1}$ , D 错误。

## 6. 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;  $\text{H}^*$  与 HMF 形成 , 若  $\text{H}^*$  转化为

$\text{H}_2$  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  $\text{OH}^-$  和  $\text{H}^*$ ,  $\text{H}^*$  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  $\text{H}^*$  (Pb) 和 HMF (PbO), D 正确。

## 7. (1) acd

(2) 碳酸氢根离子与铁反应生成的碳酸铁转化为  $\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}$  作为反应的催化剂, 催化剂的量增多,  $\text{H}_2$  的量增大

**突破点** ▶ 催化反应机理分析

【解析】(1)  $\text{H}_2\text{O}$  中 H 显正价, 电负性:  $\text{O} > \text{H}$ , 一般非金属元素的电负性大于金属元素, 故电负性大小:  $\text{O} > \text{H} > \text{Fe}$ , 根据反应机理图, 氢气化学键断裂, 一个氢原子吸附在  $\text{O}^{2-}$  上, 根据异性相吸可

**关键点**

知, H 略带正电, a 正确; 升高温度反应速率增大, 但可能导致催化剂失活, 使反应速率降低, 且温度过高对氢气的吸附也会产生影响, b 错误; 氢分子中化学键断裂形成两个氢原子, 一个吸附在  $\text{O}^{2-}$  上, 一个吸附在  $\text{Fe}^{2+}$  上, 经过步骤 I, 吸附在  $\text{Fe}^{2+}$  上的 H 形成了水分子, c 正确; 该技术原理中, Fe 可以循环利用, 是绿色环保的原因之一, d 正确。

(2) 铁先与碳酸氢根离子反应生成氢气和碳酸铁, 随着反应的进行, 碳酸铁迅速转化为活性  $\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}$  作为生产  $\text{HCOO}^-$  的催化剂, 故碳酸氢根离子的浓度增大, 催化剂的量增多,  $\text{H}_2$  的量增大, 导致  $\text{HCOO}^-$  的产率增大。

## 突破 4 化学反应速率与平衡图像分析

### 刷 难关

## 1. B 考点 ▶ 化学反应速率与化学平衡的综合应用、外界条件对化学平衡的影响

【解析】温度  $T$  下、0~40 s 内氮气的浓度从  $c_0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  减少到

$c_1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 故  $v(\text{N}_2) = \frac{c_0 - c_1}{40} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , A 正确; N 点时反应

**关键点**

仍在正向进行, 故 N 点时  $v_{\text{正}}(\text{N}_2) > v_{\text{逆}}(\text{N}_2)$ , 而 M 点  $v_{\text{正}}(\text{N}_2) > N$  点的  $v_{\text{正}}(\text{N}_2)$ , 则 M 点  $v_{\text{正}}(\text{N}_2)$  大于 N 点  $v_{\text{逆}}(\text{N}_2)$ , B 错误; 充入氧气, 反应速率加快, 更快达到平衡, 且平衡时氮气的浓度比曲线 a 中浓度小, C 正确; 若曲线 b 改变的条件为升温, 平衡时  $\text{N}_2$  浓度较曲线 a 减小, 说明升温平衡正向移动, 则正反应吸热, D 正确。

## 2. D 考点 ▶ 浓度和温度对化学平衡移动的影响、转化率-温度图像的分析

### 思路分析

由图可知,投料比  $x$  一定时,随温度升高,  $\text{CH}_4$  的平衡转化率增大,说明该反应正向为吸热反应;  $n(\text{H}_2\text{O})$  越大,投料比  $x$  越小,温度相同时,  $\text{CH}_4$  的平衡转化率越大,则  $x_1 < x_2$ , 以此解答。

**【解析】**由思路分析可知,A、B 错误; $a$ 、 $c$  两点的温度不同,且  $c$  点温度高,该反应为吸热反应,故平衡常数:  $K_a < K_c$ , C 错误; $b$  点和  $c$  点温度相同,  $\text{CH}_4$  的起始物质的量都为  $1 \text{ mol}$ ,  $x_1 < x_2$ , 则  $b$  点加入水蒸气多,反应物浓度大,则开始时正反应速率:  $v_b > v_c$ ,

**关键点**

D 正确。

### 3. C 考查点 ▶ 影响化学反应速率的因素、影响化学平衡的因素、熵判据

**【解析】**反应前后的气体分子数减小,所以该反应  $\Delta S < 0$ , A 正确;该反应正反应为放热反应,由于在流速较低时的转化率视为平

**关键点**

衡转化率,所以在流速低的时候,温度越高,  $\text{HCl}$  的转化率越小,故  $T_1 = 440^\circ\text{C}$ ,  $T_3 = 360^\circ\text{C}$ , B 正确;  $P$  点、 $M$  点对应的温度均为  $360^\circ\text{C}$ ,由  $\text{HCl}$  流速和  $\text{HCl}$  的转化率共同计算,可知单位时间内  $P$  点转化的  $\text{HCl}$  的量多, C 错误;  $P$  点未达到平衡状态,使用高效催化剂,可以增大该温度下的反应速率,使单位时间内  $\text{HCl}$  的转化率增加, D 正确。

**易错警示**

题图中,流速从左向右减小,在做题时容易误认为流速从左向右增大,从而导致判断错误。

### 4. B 考查点 ▶ 影响化学平衡的因素、化学平衡图像分析

**【解析】**  $\text{I} + 2 \times \text{II}$  可得  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g})$ , 根据盖斯定律可得,  $\Delta H = (174 + 2 \times 41) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +256 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , A 正确;  $706^\circ\text{C}$  时,反应 II 的平衡常数为 1, 则  $K = \frac{c(\text{CO}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{CO}_2) \cdot c(\text{H}_2)}$

**关键点**

$= 1$ , 此时  $\text{CO}$  的选择性大于  $\text{CO}_2$  的选择性,  $\text{CO}$  的物质的量大于  $\text{CO}_2$ , 则物质的量:  $n(\text{H}_2) > n(\text{H}_2\text{O})$ , B 错误;  $500^\circ\text{C}$  时,  $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$  的选择性相等,说明生成的  $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$  的物质的量相等,则体系中总反应为  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{CO}_2 + 5\text{H}_2$ , C 正确;恒温、恒压条件下,向体系中充入氩气,反应体系的

**关键点**

体积增大,各气体的分压减小,则反应 I 平衡正移,可以提高  $\text{H}_2$  的平衡产率, D 正确。

**关键点拨**

竞争型反应体系中,一个反应平衡发生移动,则另一反应平衡也会移动。本题中,体系体积增大,反应 I 平衡正移,  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  的量增大,会导致反应 II 的平衡也会正向移动,但再次达到平衡时,反应 I 生成的  $\text{H}_2$  量大于反应 II 消耗的  $\text{H}_2$  量。

### 5. B 突破点 ▶ 化学平衡常数的计算、化学平衡图像分析

**【解析】**题图甲为平衡时气体浓度与温度的关系,则 A 点为平衡点,平衡时,  $v_{\text{正}}(\text{CO}) = v_{\text{逆}}(\text{CO})$ , 且恒有  $2v_{\text{逆}}(\text{CO}) = v_{\text{逆}}(\text{H}_2\text{O})$ , 则

**关键点**

$2v_{\text{正}}(\text{CO}) = v_{\text{逆}}(\text{H}_2\text{O})$ , A 正确;由题图甲知,升温氢气的平衡浓度减小,说明升温平衡正向移动,有利于氢气的转化,正反应为气体分子数增大的反应,加压平衡逆向移动,对氢气的转化不利, B 错误;  $1300^\circ\text{C}$  时,  $c(\text{H}_2) = c(\text{H}_2\text{O}) = 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{CO}) =$

$1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $K_{\text{正}} = \frac{c^2(\text{CO}) \cdot c^4(\text{H}_2\text{O})}{c^4(\text{H}_2)} = \frac{1^2 \times 2^4}{2^4} = 1$ ,  $K_{\text{逆}} = 1 = K_{\text{正}}$ , 题

图乙中  $T_1$  为  $1300^\circ\text{C}$ , C 正确;  $\text{S}^{2-}$  和  $\text{Ag}^+$  之间化学键的共价成分较大,在水溶液中不易断裂,降低了  $\text{Ag}_2\text{S}$  的溶解度, D 正确。

### 6. D 突破点 ▶ 外界条件对化学平衡的影响

### 思路分析

正反应是气体分子数减小的放热反应,透光率先是突然减小,说明  $\text{NO}_2$  浓度突然增大,则进行的操

#### 关键点

作是压缩注射器,压强增大,导致平衡正向移动,则透光率又缓慢增大;后透光率突然增大,说明此时是拉伸注射器,导致  $\text{NO}_2$  浓度突然减小,压强减小,平衡逆向移动。

**【解析】** $d$  点时,  $c(\text{NO}_2)$  增大,平衡逆向移动,  $v_{\text{正}} < v_{\text{逆}}$ , A 正确;结合分析,注射器先压缩,后拉伸,移动轨迹是  $N \rightarrow M \rightarrow P$ , B 正确;  $b$  点时操作是压缩注射器,增大压强,平衡正向移动,放出更多热量,导致温度升高,对于放热反应来说,温度越高,  $K$  越小,则  $K_b >$

#### 关键点

$K_c$ , C 正确;平衡时维持体积不变,充入  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,相当于是增大压强,平衡正向移动,  $\text{NO}_2$  平衡转化率增大,达到新的平衡时  $\text{NO}_2$  物质的量分数要比原来更小, D 错误。

### 7. (1) - 47.2

(2) ①  $0 \quad 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  ② 增大 ③ 成正比例

(3) ①  $>$  其他条件相同时,反应物浓度:  $A > C$ , 反应物浓度越大,反应速率越大 ② 4.32

**突破点** ▶ 反应速率与平衡图像分析

**【解析】**(1) 由反应 ① + ② + ③ 可得反应  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ , 得  $-92.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +32.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + (-78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + \Delta H_3$ , 解得  $\Delta H_3 = -47.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) ① 由题图可知,  $0 \sim 20 \text{ min}$  内实验 I、III 平均反应速率分别为  $\frac{(2.4-2.0) \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{20 \text{ min}} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 、

$\frac{(1.2-0.8) \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{20 \text{ min}} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , 结合速

率方程可知  $\frac{2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}}{2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}} = \frac{(2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^n}{(0.8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^n} =$

$1, n=0$  (或由反应速率与浓度无关可得出  $n=0$ ), 则  $v=k$ , 将 I 条件下的反应速率代入,  $v=k=2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。② 实验

I 和实验 II 的变量为催化剂面积,  $20 \text{ min}$  时, 氨气浓度分别为  $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 说明其他条件相同, 增大接触面积, 氨分解反应速率增大。③ 利用控制变量思想确定半衰期与起始  $\text{NH}_3$  浓度的关系, 则需要控制催化剂的面积相同, 则选取实验 I、III 的数据进行分析, 实验 I 中氨气的起始浓度是实验 III 的 2 倍, 实验 I、III 的氨气消耗一半所用的时间分别为  $60 \text{ min}$ 、 $30 \text{ min}$ , 说明在一定条件下,  $\text{NH}_3$  分解反应的半衰期与起始  $\text{NH}_3$  浓度的关系成正比例。

(3) ① 由题图乙可知, A 容器和 C 容器起始氨气的物质的量相同、氨气的转化率相等, A 容器的容积小于 C 容器, 则反应物浓度:  $A > C$ , 其他条件相同时, 反应物浓度越大, 反应速率越大。

② 若 B 容器达到平衡状态, B 容器容积为  $2.0 \text{ L}$ , 氨气的平衡转化率为  $80\%$ , 由反应  $2\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$  可知, 平衡时

氨气、氮气、氢气的浓度分别为  $\frac{1 \text{ mol} - 1 \text{ mol} \times 80\%}{2.0 \text{ L}} = 0.1 \text{ mol} \cdot$

$\text{L}^{-1}$ 、 $\frac{1 \text{ mol} \times 80\% \times \frac{1}{2}}{2.0 \text{ L}} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\frac{1 \text{ mol} \times 80\% \times \frac{3}{2}}{2.0 \text{ L}} = 0.6 \text{ mol} \cdot$

$\text{L}^{-1}$ , 则反应的平衡常数  $K = \frac{0.2 \times 0.6^3}{0.1^2} = 4.32$ 。

### 易错警示

比较 A、C 容器的速率大小时, 容易产生疑问: 相同时间内,  $\text{NH}_3$  的投料、反应时间、转化率相同, 为什么速率不一样? 这里要注意, 两容器容积并不相同。

## 突破5 多重平衡体系分析

### 刷难关

**1.D 考查点** 盖斯定律、化学平衡常数的影响因素及应用、化学平衡图像分析

**【解析】**反应Ⅰ为吸热反应,温度升高,平衡正向移动,平衡常数  $K$  增大,A 错误;反应Ⅱ-反应Ⅰ得  $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{S}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CS}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$   $\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1 = (+234 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (+170 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = +64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,B 错误; $n(\text{H}_2\text{S}) : n(\text{N}_2) = 4 : 46$  的混合气甲, $n(\text{CH}_4) : n(\text{H}_2\text{S}) : n(\text{N}_2) = 1 : 4 : 45$  的混合气乙,甲、乙中硫化氢的体积分数相同,均为  $\frac{2}{25}$ ,由图可知,温度低于  $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$  时,不改变硫化氢的体积分数,加甲烷后,硫化氢的转化率不变,即  $900\text{ }^\circ\text{C}$  时,增大  $\frac{n(\text{CH}_4)}{n(\text{H}_2\text{S})}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  的转化率不变,C 错误;温度高于  $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$  时,随着温度升高,乙中硫化氢转化率增大较甲中更快,乙中加了甲烷,说明升温对反应Ⅱ影响较大,即在温度  $1\,000 \sim 1\,300\text{ }^\circ\text{C}$  范围内,随着温度的升高,混合气乙的体系中  $\text{CS}_2$  的选择性增大,D 正确。

**2.C 突破点** 复杂的连续型反应体系的平衡图像分析

#### 思路分析

$200 \sim 400\text{ }^\circ\text{C}$  时,CO 几乎没有,可认为发生反应  $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,随温度升高,甲烷的物质的量分数逐渐减少,可知升温平衡逆向移动,则该过程中水的物质的量分数减小,则曲线 a 代表水,曲线 b 代表氢气。

**【解析】**升高温度,反应速率均加快,A 错误;由题图可知, $600 \sim 800\text{ }^\circ\text{C}$  范围内,CO 的物质的量分数增大、 $\text{CO}_2$  与  $\text{CH}_4$  的物质的量分数减小,说明在该温度范围内反应 i 占主导地位,B 错误;由于 M 点对应的温度下,CO 浓度近似为 0,总反应可认为是

#### 关键点

$\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ,设起始时  $n(\text{H}_2) = 4 \text{ mol}$ , $n(\text{CO}_2) = 1 \text{ mol}$ ,达到平衡时,消耗  $x \text{ mol CO}_2$ ,列出反应的三段式:

	$\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$			
起始量/mol	1	4	0	0
转化量/mol	$x$	$4x$	$x$	$2x$
平衡量/mol	$1-x$	$4-4x$	$x$	$2x$

M 点时  $\text{CH}_4$  与  $\text{H}_2$  的物质的量分数相等,则  $(4-4x) \text{ mol} = x \text{ mol}$ , $x = 0.8$ ,此时气体总物质的量为  $5 \text{ mol} - 2 \times 0.8 \text{ mol} = 3.4 \text{ mol}$ ,由气

体分压定律可得, $\frac{p_{\text{M}}}{p_{\text{起始}}} = \frac{3.4 \text{ mol}}{5 \text{ mol}} = \frac{p_{\text{M}}}{100 \text{ kPa}}$ ,解  $p_{\text{M}} = 68 \text{ kPa}$ ,C 正

确; $200\text{ }^\circ\text{C}$  时,按起始  $\frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{CO}_2)} = 5$  投料,与起始  $\frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{CO}_2)} = 4$  投料相比平衡正向移动, $\text{CH}_4$  的物质的量增加,但体系中气体总物质的量增加幅度大于  $\text{CH}_4$  的物质的量增加幅度,故  $\text{CH}_4$  的物质的量分数将减小,曲线 b 下移,D 错误。

**3.D 突破点** 物质百分含量变化图像的分析

**【解析】**反应Ⅱ为快反应,曲线 a 对应物质的含氮元素占比快速减少,故该物质为 NO, $\text{NH}_3$  快速增加,故曲线 b 表示氮气的含氮元素占比,曲线 c 表示氮气的含氮元素占比,A 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,生成  $\text{NH}_3$  达到最大量所用时间短, $\text{NH}_3$  的占比更大,因此 F 点可能移向 E 点上方的某个点,B 错误;起始时,压强为  $100 \text{ kPa}$ ,投入  $2 \text{ mol NO}$ 、 $6 \text{ mol}$

$H_2$ , 由图可知,  $I$  点时  $NO$  的含氮元素占比为  $6\%$ ,  $n(NO) = 2 \text{ mol} \times 6\% = 0.12 \text{ mol}$ ,  $NH_3$  的含氮元素占比为  $47\%$ ,  $n(NH_3) = 2 \text{ mol} \times 47\% = 0.94 \text{ mol}$ ,  $N_2$  的含氮元素占比为  $47\%$ ,  $n(N_2) = \frac{2 \text{ mol} \times 47\%}{2} = 0.47 \text{ mol}$ , 由氧原子守恒得,  $n(H_2O) = 2 \text{ mol} - 0.12 \text{ mol} = 1.88 \text{ mol}$ , 由氢原子守恒得,  $n(H_2) = \frac{(12 - 3 \times 0.94 - 2 \times 1.88) \text{ mol}}{2} = 2.71 \text{ mol}$ , 氨气的分压  $p(NH_3) = \frac{0.94}{0.12 + 0.94 + 1.88 + 0.47 + 2.71} \times 100 \text{ kPa} \approx 15.36 \text{ kPa}$ , 则  $0 \sim 45 \text{ min}$  内用氨气表示的平均反应速率为  $\frac{15.36 \text{ kPa}}{45 \text{ min}} \approx 0.34 \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1}$ , C 错误;  $95 \text{ min}$  时达到平衡时由  $H$  点可知  $NO$  的含氮元素占比为  $6\%$ ,  $n(NO) = 2 \text{ mol} \times 6\% = 0.12 \text{ mol}$ ,  $N_2$  的含氮元素占比为  $86\%$ ,  $n(N_2) = \frac{2 \text{ mol} \times 86\%}{2} = 0.86 \text{ mol}$ ,  $NH_3$  的含氮元素占比为  $8\%$ ,  $n(NH_3) = 2 \text{ mol} \times 8\% = 0.16 \text{ mol}$ , 由氧原子守恒得,  $n(H_2O) = 2 \text{ mol} - 0.12 \text{ mol} = 1.88 \text{ mol}$ , 由氢原子守恒得,  $n(H_2) = \frac{(12 - 3 \times 0.16 - 2 \times 1.88) \text{ mol}}{2} = 3.88 \text{ mol}$ , 此时的总物质的量  $n_{\text{总}} = (0.12 + 0.86 + 0.16 + 1.88 + 3.88) \text{ mol} = 6.9 \text{ mol}$ ,  $NH_3$  物质的量分数为  $\frac{0.16}{6.9}$ ,  $N_2$  物质的量分数为  $\frac{0.86}{6.9}$ ,  $H_2$  物质的量分数为  $\frac{3.88}{6.9}$ , 故反应 III 的平衡常数  $K_c$  的

计算式为  $\frac{\left(\frac{0.16}{6.9}\right)^2}{\frac{0.86}{6.9} \times \left(\frac{3.88}{6.9}\right)^3}$ , D 正确。

#### 4. D 考查点 ▶ 图像分析、化学反应自发进行的条件

【解析】该装置为绝热装置, 由图像可知,  $L_1 \sim L_9$  温度在升高, 而反应①为吸热反应, 所以反应②为放热反应,  $\Delta H_2 < 0$ 。因为  $\Delta H_2 < 0, \Delta S < 0$ , 根据  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ , 低温有利于反应②自发进行, A 正确; 由题图可知,  $225 \sim 245^\circ\text{C}$   $CO$  的体积分数保持增大趋势, 说明反应①生成的  $CO$  的量  $>$  反应②消耗的  $CO$  的量, B 正确;  $L_1 \sim L_8$  处  $CH_3OH$  的体积分数仍在增加, 说明反应尚未达到平衡, 选择催化活性更好的催化剂可以提高  $L_7$  处  $CH_3OH$  的产量, C 正确;  $L_6$  到  $L_8$  处,  $CH_3OH$  的体积分数逐渐增加,  $CO$  的体积分数变化不大, 说明反应①和②均正向进行, 反应②为气体分子数

**关键点**

减小的反应, 体系中气体的总物质的量在减小且  $n(H_2O)$  增加, 因此  $H_2O$  的体积分数会增大, D 错误。

**关键点**

#### 5. D 突破点 ▶ 化学平衡的相关计算、影响化学平衡的因素

**思路分析**

$C(s)$  已完全反应, 则反应 I 已经进行完全, 反应 II 和 III 均为放热反应, 随着温度不断升高, 反应 II 和 III

**关键点**

平衡逆向移动, 则  $H_2$  量减小, 物质的量分数减小,  $CO$  量升高, 物质的量分数增大, 且二者的变化量相同, 所以 a 曲线代表  $H_2$  的物质的量分数随温度的变化, b 曲线代表  $CO$  的物质的量分数随温度的变化, c 曲线代表  $CO_2$  的物质的量分数随温度的变化。开始到  $T_1$ ,  $CO_2$  的物质的量分数升高, 说明在这段温度范围内, 反应 III 占主导, 当温度高于  $T_1$  时,  $CaCO_3(s)$  已完全分解, 只发生反应 II,  $CO_2$  物质的量分数减小。



【解析】b 曲线对应的物质为  $\text{CO}$ , A 错误; 温度高于  $T_1$  时,  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  已完全分解,  $\text{CO}_2$  的物质的量分数逐渐减小, B 错误; 反应Ⅲ的  $K=c(\text{CO}_2)$ , 温度不变,  $K$  不变, 故温度为  $T_0$  时, 向平衡

**关键点**

体系中通入少量  $\text{CO}_2$ , 重新达平衡后  $c(\text{CO}_2)$  将不变, C 错误;  $T_0$  时,  $\text{CO}_2$  的物质的量分数为 0.05,  $\text{CO}$  的物质的量分数为 0.15,  $\text{H}_2$  的物质的量分数为 0.50, 不考虑反应Ⅲ的发生, 则  $n(\text{H}_2) =$

**关键点**

$n(\text{CO}) + 2n(\text{CO}_2)$ , 可得  $n(\text{CO}_2) = 0.7 \text{ mol}$ , 反应Ⅲ消耗  $0.7 \text{ mol} - 4 \text{ mol} \times 0.05 = 0.5 \text{ mol CO}_2$ , 生成  $n(\text{CaCO}_3) = 0.5 \text{ mol}$ , D 正确。

6. (1) 温度低于  $500^\circ\text{C}$  时, 温度变化对反应②影响更大, 所以  $n(\text{CO}_2)$  随温度升高而增大, 温度高于  $500^\circ\text{C}$  时, 温度变化对反应①影响更大, 所以  $n(\text{CO}_2)$  随温度升高而减小

(2)  $0.5 \quad 0.39 =$

**突破点** ▶ 竞争型反应体系的平衡图像综合分析

【解析】(1) 由盖斯定律得反应① = ② + ③ - 2×④, 则  $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 - 2\Delta H_4 = +247.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 升温反应②平衡左移, 使  $n(\text{CO}_2)$  有增大的趋势, 反应①平衡右移, 使  $n(\text{CO}_2)$  有减小的趋势, 温度低于  $500^\circ\text{C}$  时, 温度升高对反应②影响更大, 所以  $n(\text{CO}_2)$  增大, 温度高于  $500^\circ\text{C}$  时, 温度升高对反应①影响更大, 所以  $n(\text{CO}_2)$  减小。

(2) 平衡体系中,  $n(\text{CH}_4) = 0.2 \text{ mol}$ ,  $n(\text{CO}_2) = 0.5 \text{ mol}$ ,  $n(\text{C}) = 0.8 \text{ mol}$ , 根据碳元素守恒可得  $n(\text{CO}) = (2 - 0.2 - 0.5 - 0.8) \text{ mol} = 0.5 \text{ mol}$ ; 由氧原子守恒得  $n(\text{H}_2\text{O}) = 1 \times 2 \text{ mol} - 0.5 \times 2 \text{ mol} - 0.5 \times$

$1 \text{ mol} = 0.5 \text{ mol}$ , 由氢原子守恒得  $n(\text{H}_2) = \frac{1}{2} \times (4 \text{ mol} - 0.2 \times$

$4 \text{ mol} - 2 \times 0.5 \text{ mol}) = 1.1 \text{ mol}$ , 气体总物质的量 =  $0.2 \text{ mol} + 0.5 \text{ mol} +$

$0.5 \text{ mol} + 0.5 \text{ mol} + 1.1 \text{ mol} = 2.8 \text{ mol}$ ,  $K_x = \frac{x^2(\text{H}_2) \cdot x^2(\text{CO})}{x(\text{CH}_4) \cdot x(\text{CO}_2)} =$

$\frac{\left(\frac{1.1}{2.8}\right)^2 \times \left(\frac{0.5}{2.8}\right)^2}{\frac{0.2}{2.8} \times \frac{0.5}{2.8}} \approx 0.39$ ; 反应③的平衡常数  $K = \frac{c^2(\text{H}_2)}{c(\text{CH}_4)}$ , 恒温

条件下向体系通入氦气, 平衡常数不变, 所以  $b = a$ 。

## 全章真题训练

### 刷真题

#### 刷小题

#### 1. A 命题点 ▶ 振荡图像的反应机理分析

##### 要点图解

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,  $\text{BrO}_3^-$  具有氧化性, 将

**关键点**

$\text{SO}_3^{2-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  分别氧化为  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , 自身被还原为  $\text{Br}^-$ 。AB 段发生反应①~④, 即  $\text{BrO}_3^-$  氧化  $\text{SO}_3^{2-}$ , 此过程中慢反应③④生成  $\text{H}^+$ , 反应体系 pH 降低; BC 段发生反应⑤, 即  $\text{BrO}_3^-$  氧化  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , 此过程中消耗  $\text{H}^+$ , 反应体系 pH 升高。振幅大小代表溶液中  $c(\text{H}^+)$  的变化程度大小, 周期长短反映  $c(\text{H}^+)$  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。

### 关键点拨

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。

### 2. D 命题点 反应历程中的能量变化

**【解析】**观察历程图,反应 i 的反应物  $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{NH}_3(\text{g})$  的相对能量为 0,经 TS1、TS2、TS3 完成反应,生成  $\text{Ga}_2\text{O}_2\text{NH}(\text{s})$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ,此时的相对能量为 0.05 eV,因此体系能量在反应中增加,则该反应为吸热过程,A 正确;反应 ii 中  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  脱去步骤需要经过 TS5,则活化能为 0.70 eV 与 TS5 的相对能量差,即  $3.39 \text{ eV} - 0.70 \text{ eV} = 2.69 \text{ eV}$ ,B 正确;反应 iii 从  $\text{Ga}_2\text{ON}_2\text{H}_2(\text{s})$  生成  $2\text{GaN}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  经历过渡态 TS6、TS7,说明该反应分两步进行,包含 2 个基元反应,C 正确;整个反应历程中,活化能最高的步骤是反应 iii 中的 TS7 对应的步骤(活化能为 3.07 eV),所以总反应的速控步包含在反应 iii 中,D 错误。

### 3. A 命题点 化学反应机理分析,涉及化学键的断裂与形成、反应方程式的判断等

**【解析】**过程 II 为  $\text{CO}_2$  和  $\text{NO}_3^-$  在酸性条件下被还原为  $\text{CO}$  和  $\text{NH}_2$  的反应,生成了  $\text{N}-\text{H}$  等极性共价键;过程 III 为  $\text{CO}$  与  $\text{NH}_2$  生成  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  的反应,生成了  $\text{C}-\text{N}$  极性共价键,A 正确。过程 II 是得电子的还原反应,N 元素的化合价由 +5 降为 -2,C 元素的化合价由 +4 降为 +2,B 错误。所给离子方程式

**关键点**

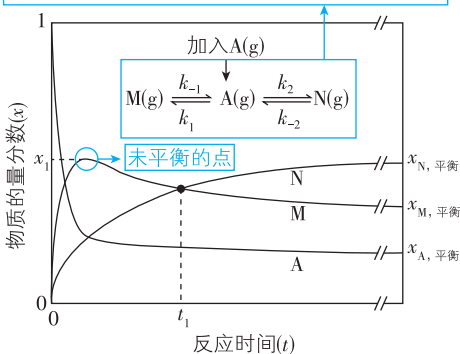
电荷不守恒,根据反应机理图可知,过程 II 需要外界提供电子,则

正确的反应方程式为  $\text{CO}_2 + 2\text{NO}_3^- + 18\text{H}^+ + 16\text{e}^- \xrightarrow[\text{催化剂}]{\text{通电}} \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ ,C 错误。常温常压、无催化剂条件下, $\text{CO}_2$  与  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  反应生成  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  或  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ,D 错误。

### 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

#### 要点图解

$\text{A} \longrightarrow \text{M}$  和  $\text{A} \longrightarrow \text{N}$  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  $\frac{x_{N,平衡}}{x_{M,平衡}}=\frac{k_2x_{A,平衡}}{k_{-1}x_{A,平衡}}=\frac{k_2}{k_{-1}}$ , A 正确;  $t_1$  时刻 N 和 M 的物质的量相等, 依据  $v=\frac{\Delta n}{V\Delta t}$  可知,  $0 \sim t_1$  时间段内, 生成 N 和 M 的平均反应速率相等, B 正确;

$x_1$  对应的点未平衡, 加入催化剂可加快反应速率, 使 M 的生成量增

多,  $x_1$  增大, 但催化剂不能使平衡发生移动, 故  $x_{M, \text{平衡}}$  不变, C 错误; 若  $A(g) \longrightarrow M(g)$ 、 $A(g) \longrightarrow N(g)$  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,  $x_{A, \text{平衡}}$  增大, D 正确。

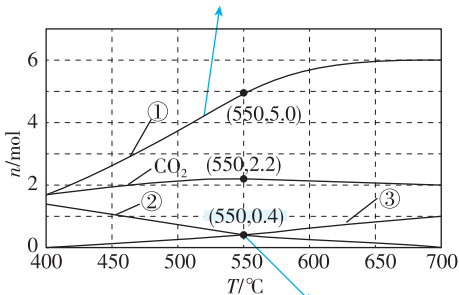
### 易错警示

催化剂能降低反应的活化能、加快反应速率, 但不改变焓变和平衡转化率。

## 5. 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 °C 时,  $n(①)=5 \text{ mol}$ , 初始加入容器的  $n(C_3H_8O_3)=1 \text{ mol}$ , 则体系中  $n(C)=3 \text{ mol}$ , 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 的物质的量减小, 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 °C 时,  $n(H_2) = 5 \text{ mol}$ ,  $n(CO_2) = 2.2 \text{ mol}$ ,  $n(CH_4) = n(CO) = 0.4 \text{ mol}$ , 根据 C 原子守恒, 可得  $n(C_3H_8O_3) = \frac{n(C) - n(CO_2) - n(CO) - n(CH_4)}{3} = 0$ , 根据 O 原子守恒, 可得

$$n(H_2O) = \frac{n(O) - 2n(CO_2) - n(CO) - 3n(C_3H_8O_3)}{1} = 7.2 \text{ mol (也可$$

利用 H 原子守恒计算, 结果相同), 则  $\alpha(H_2O) = \frac{9 \text{ mol} - 7.2 \text{ mol}}{9 \text{ mol}} \times$

$100\% = 20\%$ , A 正确; 550 °C 时,  $n(CO_2) = 2.2 \text{ mol}$ ,  $n(CO) = 0.4 \text{ mol}$ , 则  $n(CO_2) : n(CO) = 11 : 2$ , B 错误; 400~550 °C 范围, 随温度升高, 反应 II、III 平衡均逆向移动,  $n(CO_2)$  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。

## 6. C 命题点 ▶ 实验探究、化学反应速率

【解析】由题图可知, 实验①中, 0~2 小时内  $SeO_4^{2-}$  的浓度由  $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  减小到  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ , 所以平均反应速率

$$v(SeO_4^{2-}) = \frac{5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1} - 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}}{2 \text{ h}} = 2.0 \times$$

$10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ , 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。

## 7. D 命题点 ▶ 多重化学平衡的建立、平衡常数等

【解析】主反应的产物较多, 则曲线 a、b 代表  $\delta(CH_3COOH)$ , 曲线

### 关键点

c、d 代表  $\delta(CH_3COOCH_3)$ , B 错误; 若  $x = \frac{n(CH_3OH)}{n(CO)}$ , 随着

$n(CH_3OH)$  增加,  $\delta(CH_3COOCH_3)$  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,  $\delta(CH_3COOCH_3)$  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。

## 刷大题

### 8. (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;  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  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  $\text{CH}_4$  的量,  $\text{CH}_4$  的平衡转化率降低, a 错误; 增加原料中  $\text{CO}_2$  的量, 有利于反应③平衡正移, 使  $\text{CH}_4$  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,  $\text{CH}_4$  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  $\text{CO}_2$  与  $\text{CH}_4$  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,  $\text{CO}_2$  的平衡转化率大于  $\text{CH}_4$  的平衡转化率, 则除反应③外还发生反应④, 反应④消耗  $\text{H}_2$  并生成  $\text{CO}$ , 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  $\text{CH}_4$  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  $\text{CO}_2$  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:

反应③  $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$

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

反应④  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

$n_{\text{始}}/\text{mol}$	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比

**关键点**

,  $p(\text{Ar}) = p \text{ kPa}$ , 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

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

**关键点拨**

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。

## 9. (1) ①0.05 ②cd

(2) ① $L_1$  该反应为气体体积减小的反应,温度相同时,增大压强,平衡正向移动,平衡转化率增大 ②< ③= 12

$$\text{④} \frac{1}{\left(\frac{m-1.5}{m}p_0\right)^2 \times \left(\frac{0.75}{m}p_0\right)^2}$$

**命题点** ▶ 化学反应原理综合,涉及化学反应速率、催化剂对产率的影响、平衡图像分析、平衡常数的计算等

**【解析】**(1) ①反应 30 min, 环氧乙烷完全转化, 则 0~30 min 内

$$v_{\text{总}}(\text{EO}) = \frac{\Delta c_{\text{总}}(\text{EO})}{\Delta t} = \frac{1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{30 \text{ min}} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}。$$

② $\Delta H$ =生成物总能量-反应物总能量,主反应  $\Delta H < 0$ , 则生成物总能量低于反应物总能量, a 错误; 由题给信息可知, 主反应伴随

**关键点**

副反应发生, EG 作为主反应的生成物, 同时也是副反应的反应

物, 即 EG 的浓度变化量小于 EO 的浓度变化量,  $v_{\text{总}}(\text{EO}) >$

$v_{\text{总}}(\text{EG})$ , b 错误; 主反应中  $v_{\text{主}}(\text{EG}) = v_{\text{主}}(\text{EO})$ , 副反应中

$v_{\text{副}}(\text{EG}) = v_{\text{副}}(\text{DEG})$ , 同一反应体系中物质的量变化量之比等于

浓度变化量之比, 产物中  $n(\text{EG}) : n(\text{DEG}) = 10 : 1$ , 即  $\Delta n(\text{EG}) :$

$\Delta n(\text{DEG}) = 10 : 1$ ,  $v_{\text{总}}(\text{EG}) = v_{\text{主}}(\text{EG}) - v_{\text{副}}(\text{EG})$ , 反应时间相同,

$$\text{则 } v_{\text{总}}(\text{EG}) : v_{\text{副}}(\text{DEG}) = 10 : 1, \frac{v_{\text{主}}(\text{EG}) - v_{\text{副}}(\text{EG})}{v_{\text{副}}(\text{DEG})} = \frac{10}{1}, \text{ 则 } v_{\text{主}}(\text{EG}) :$$

$v_{\text{副}}(\text{DEG}) = 11 : 1$ , c 正确; 选择适当催化剂以提高主反应的选择性可提高乙二醇的最终产率, d 正确。

(2) ①该反应为气体体积减小的反应, 温度相同时, 增大压强, 平衡正向移动, 平衡转化率增大,  $p(L_1) > p(L_2) > p(L_3)$ ,  $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$

对应的  $\alpha$  依次为 0.6、0.5、0.4。②由图可知, 压强相同时, 温度

越高平衡转化率越小, 说明升高温度平衡逆向移动, 则正反应为

放热反应,  $\Delta H < 0$ 。③M、N 的进料相同, 平衡转化率相等, 平衡时

各组分物质的量分数分别相等, 则  $K_x(M) = K_x(N)$ ; D 点对应的平

衡转化率为 0.5, 根据题给信息, 该反应按化学计量比进料, 设起

始加入 2 mol CO、3 mol  $\text{H}_2$ , 列三段式:

	$2\text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}(\text{g})$		
$n_{\text{始}}/\text{mol}$	2	3	0
$n_{\text{转}}/\text{mol}$	1	1.5	0.5
$n_{\text{平}}/\text{mol}$	1	1.5	0.5

平衡时 CO、 $\text{H}_2$ 、 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  的物质的量分数分别为  $\frac{1}{3}$ 、 $\frac{1}{2}$ 、

$$\frac{1}{6}, K_x = \frac{\frac{1}{6}}{\left(\frac{1}{3}\right)^2 \times \left(\frac{1}{2}\right)^3} = 12。④ 设起始加入  $m$  mol  $\text{CO}$ 、 $3$  mol$$

$\text{H}_2$ , 此时  $\alpha(\text{H}_2) = 0.75$ , 列三段式:

	$2\text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}(\text{g})$		
$n_{\text{始}}/\text{mol}$	$m$	$3$	$0$
$n_{\text{转}}/\text{mol}$	$1.5$	$2.25$	$0.75$
$n_{\text{平}}/\text{mol}$	$m-1.5$	$0.75$	$0.75$

平衡时气体总物质的量为  $m$  mol,  $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  的

平衡分压分别为  $\frac{m-1.5}{m}p_0$  MPa、 $\frac{0.75}{m}p_0$  MPa、 $\frac{0.75}{m}p_0$  MPa,

$$\text{此 时 } K_p = \frac{\frac{0.75}{m}p_0}{\left(\frac{m-1.5}{m}p_0\right)^2 \times \left(\frac{0.75}{m}p_0\right)^3} \text{ MPa}^{-4} = \frac{1}{\left(\frac{m-1.5}{m}p_0\right)^2 \times \left(\frac{0.75}{m}p_0\right)^2} \text{ MPa}^{-4}。$$

#### 方法技巧

对于处于同一反应体系的气体, 根据理想气体状态方程  $pV=nRT$  可得, 某气体组分分压=该气体组分物质的量分数×总压。