



## 第3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



#### 基础过关练

#### 1. B 必刷知识 ①浓度变化图像分析、速率计算

【解析】结合反应方程式以及图中物质的浓度变化,浓度减少的为反应物,浓度增加的为生成物,生成物的浓度增加量之比等于化学计量数之比,可知曲线Ⅲ代表反应物Z,曲线Ⅰ代表物质Y,曲线Ⅱ代表物质X, **A 错误**;  $t_1$  时刻反应物的浓度大于  $t_2$  时刻,浓度越大反应速率越快,则  $t_1$  时刻的正反应速率大于  $t_2$  时刻, **B 正确**;升高温度,正反应速率加快,逆反应速率也加快, **C 错误**;  $0 \sim 40$  min,用物质Z表示的平均反应速率

$$v(Z) = \frac{(27-15) \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}}{40 \text{ min}} = 0.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}, \text{ 根据}$$

速率之比等于化学计量数之比可知用Y表示的平均反应速率  $v(Y) = 2v(Z) = 0.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , **D 错误**。

#### 2. D 必刷知识 ②活化能对反应速率的影响、基元反应与反应历程

【解析】过渡态1的能量低于过渡态2,故过渡态1比过渡态2稳定, **A 正确**;HF和BF<sub>3</sub>有可能继续反应生成HBF<sub>4</sub>副产物, **B 正确**;该反应历程分三步进行,第三步的活化能最大,则反应速率最慢,故总反应的决速步是第三步, **C 正确**;升高温度,第一步反应是吸热反应,平衡正向移动,第二步反应是

放热反应,平衡逆向移动,平衡时  $\frac{c(\text{BF}_2\text{OH})}{c[\text{BF}(\text{OH})_2]}$  增大, **D 错误**。

#### 3. A 必刷知识 ③化学反应速率的分析、压强对化学平衡移动的影响、化学平衡常数的计算

【解析】容器容积越小,压强越大,反应速率越快,该反应为气体分子数增大的反应,增大压强,平衡逆向移动,则ac段上反应均达到平衡状态,cd段上反应均未达到平衡状态,此时对d点容器进行加压,反应速率加快,有利于反应正向进行,此时  $v_{\text{正}} > v_{\text{逆}}$ , **A 错误**;速率之比等于化学计量数之比,平衡时,  $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$ , 则  $v_{\text{正}}(\text{NO}_2) = 2v_{\text{逆}}(\text{N}_2)$ , **B 正确**;反应  $\Delta H > 0$ 、 $\Delta S > 0$ , 高温时  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ , 有利于反应自发进行, **C 正确**;b点NO<sub>2</sub>的转化率为50%,已达到平衡状态,  $n(\text{NO}_2) = 1 \text{ mol}$ ,

$$n(\text{N}_2) = 0.5 \text{ mol}, n(\text{CO}_2) = 1 \text{ mol}, c(\text{NO}_2) = \frac{1}{V_2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

$$c(\text{N}_2) = \frac{0.5}{V_2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, c(\text{CO}_2) = \frac{1}{V_2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ 平衡常数 } K =$$

$$\frac{c(\text{N}_2) \cdot c^2(\text{CO}_2)}{c^2(\text{NO}_2)} = \frac{\frac{0.5}{V_2} \times (\frac{1}{V_2})^2}{(\frac{1}{V_2})^2} = \frac{0.5}{V_2} = \frac{1}{2V_2}, \text{ D 正确。}$$

#### 4. A 必刷知识 ④浓度、温度对化学反应速率的影响,化学反应速率的计算



**思路分析** 反应的离子方程式为  $5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 10\text{CO}_2 \uparrow + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$ , 实验 I、II 反应温度相同, 所用酸性  $\text{KMnO}_4$  溶液的浓度、体积相同, 目的是探究  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  浓度对化学反应速率的影响, 因此混合后溶液总体积必须相等才能保证两组实验中酸性  $\text{KMnO}_4$  溶液浓度仍相等, 故  $V_1 = 1$ ; 实验 I、III 反应温度不同, 目的是探究温度对化学反应速率的影响 (**C 正确**), 混合后必须保证反应物浓度相等, 故  $V_2 = 2$ 。

**【解析】**若改用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  酸性  $\text{KMnO}_4$  溶液, 则  $\text{KMnO}_4$  过量, 混合溶液不褪色, 不能达到实验目的, **A 错误**; 由思路分析知  $V_1 = 1$ ,  $V_2 = 2$ , **B 正确**; 溶液褪色表示  $\text{KMnO}_4$  完全反应,

$$v(\text{KMnO}_4) = \frac{0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 2 \times 10^{-3} \text{ L}}{(2+2) \times 10^{-3} \text{ L} \times 0.5 \text{ min}} = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1},$$

**D 正确**。



## 进阶突破练

### 5. A 必刷知识 ① 化学反应平衡分析

**【解析】**由图可知, 有水条件下的最大活化能小于无水条件下的最大活化能, 反应的活化能越小, 反应速率越快, 则在有水条件下, 反应更快达到平衡, **故 A 正确**; 由图可知, 有水和无水时, 都只有 1 种中间产物, 所以反应都是分两步进行, **故 B 错误**; 由图可知, 该反应为反应物总能量高于生成物总能量的放热反应, 升高温度, 平衡向逆反应方向移动, 生成物 P 的浓度减小, **故 C 错误**; 由图可知, 水是反应的催化剂, 催化剂能降低反应活化能、加快反应速率, 但对化学平衡无影响, R 的平衡转化率不变, **故 D 错误**。

### 6. B 必刷知识 ② 活化能、催化剂的作用机理、决速步骤

**【解析】**一般活化能越大, 反应速率越慢, 反应②速率慢, 说明反应②活化能大, 则活化能: 反应② > 反应①, **A 错误**; 化学反应速率主要由反应速率慢的一步反应决定, 则  $\text{O}_3$  分解为  $\text{O}_2$  的速率主要由反应②决定, **B 正确**;  $\text{Cl}\cdot$  能够催化  $\text{O}_3$  分解, 加速臭氧层的破坏, 催化剂可通过降低慢反应的活化能来加快

**关键点**

反应速率, 则  $\text{Cl}\cdot$  主要参与反应②, **C 错误**;  $\text{Cl}\cdot$  是催化剂, 只改变反应历程, 不影响化学平衡, 则  $\text{O}_3$  分解为  $\text{O}_2$  的平衡转化率不变, **D 错误**。

### 7. D 必刷知识 ③ 速率方程计算、活化分子数

**【解析】**由反应速率  $v = kc$  可知瞬时速率与  $c(\text{X})$ 、 $k$  均成正比,  $T_1$ 、150 min 时  $c(\text{X}) = 2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $T_2$ 、50 min 时  $c(\text{X}) = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 又  $v(T_1, 150 \text{ min}) = v(T_2, 50 \text{ min})$ , 则  $k(T_2) = 2k(T_1)$ , 故  $T_1$  应小于  $T_2$ , **A 错误**; 由表可知,  $T_1$  温度下, 150 ~ 250 min 内平均反应速率  $v(\text{X}) = \frac{20 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 10 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{100 \text{ min}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ,

**B 错误**;  $T_1$  温度下 250 min 时与  $T_2$  温度下 50 min 时  $c(\text{X})$  相同, 但温度不同, 故反应物的活化分子数不同, **C 错误**; 结合 A 项分析, 又由表中数据可知  $c(\text{X})_{(T_1, 200 \text{ min})} =$



$3c(X)_{(T_2, 100 \text{ min})}$ , 故  $2v(T_1, 200 \text{ min}) = 3v(T_2, 100 \text{ min})$ , **D** 正确。

**8. D 必刷题型** ①根据  $\ln k \sim \frac{1}{T}$  曲线判断反应速率大小

**思路分析** 由反应①②化学方程式可知, 两个反应中 A 都是反应物、B 都是生成物, 则  $L_2$  代表 A 的物质的量浓度随时间变化的曲线,  $L_1$  代表 B 的物质的量浓度随时间变化的曲线; 由图乙可知, 温度为  $T_2$  时, 速率常数:  $k_1 < k_2$ , 则图甲中曲线  $L_3$  代表 D 的物质的量浓度随时间变化的曲线,  $L_4$  代表 C 的物质的量浓度随时间变化的曲线。

**【解析】**由思路分析可知,  $L_4$  代表 C 的物质的量浓度随时间变化的曲线, **A** 错误; 由分析可知,  $L_1$  代表 B 的物质的量浓度随时间变化的曲线, 若  $t_1 = 2 \text{ s}$ , 由图甲可知, 2 s 时, B 的物质的量浓度为  $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 则 2 s 内, 生成 B 的平均反应速率为  $\frac{4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{2 \text{ s}} = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 随着 A 的物质的量浓度减小, 消耗 A 的速率减小, 生成 B 的速率也减小, 则 2 s 时 B 的反应速率小于  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , **B** 错误; 反应的活化能越大, 反应速率越小, 由图乙可知,  $T_2$  温度时, 反应①的反应速率小于反应②, 则反应①的活化能大于反应②, **C** 错误; 由图乙可知, 温度降低时, 体系中反应①的速率降低幅度大于反应②, 则温度降低时,  $t_0$  时刻体系中  $\frac{c(\text{D})}{c(\text{C})}$  变大, **D** 正确。

**9. B 必刷考点** ①化学平衡图像分析、化学反应速率等

**【解析】**由题给化学方程式可知 100 ~ 300 s 内,  $\Delta c(\text{N}) = \Delta c(\text{M}) = \Delta c(\text{X}) + \Delta c(\text{Y}) = (0.011 - 0.010) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + (0.112 - 0.090) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.023 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 则  $v(\text{N}) = \frac{0.023 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{200 \text{ s}} = 1.15 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , **A** 错误; 已知 300 s 后反应体系达到平衡状态, 可知反应( iii )的平衡常数  $K = \frac{c(\text{Y})}{c(\text{X})} = \frac{0.090}{0.010} = 9$ ,  $t = 100 \text{ s}$  时, 反应( iii )的  $Q = \frac{0.112}{0.011} > K$ , 则反应( iii )逆向进行, 故反应( iii )的逆反应速率大于正反应速率, **B** 正确; 反应( iii )的  $\Delta H = E_a(\text{正}) - E_a(\text{逆}) < 0$ , 则反应( iii )为放热反应, 反应物的总能量大于生成物的总能量, 能量越低越稳定, 则 Y 比 X 更稳定, **C** 错误; 再加入溶剂, 相当于稀释溶液, 反应( i )和反应( ii )的平衡均逆向移动, 则  $n(\text{X})$ 、 $n(\text{Y})$  均增大, **D** 错误。

**10. (1) 0.097 (2) ad**

**必刷知识** ①化学反应速率计算

**【解析】**(1) 由于反应②反应前后气体体积相等, 故压强的变化均由反应①造成, 前 60 min 内压强变化  $\Delta p = 80 \text{ kPa} - 74.2 \text{ kPa} = 5.8 \text{ kPa}$ , 所以  $v(\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_3) = \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{5.8 \text{ kPa}}{60 \text{ min}} \approx 0.097 \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

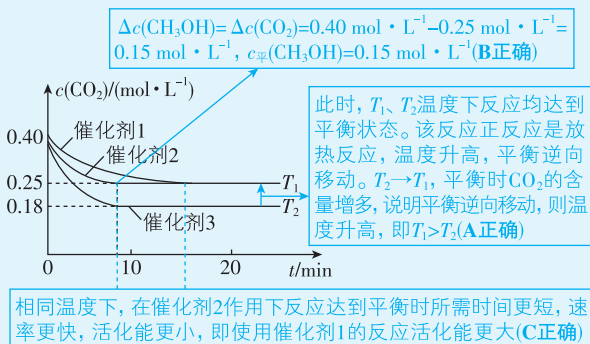
(2) 由  $v = k \cdot c(\text{C}_3\text{H}_8)$  知增加丙烷浓度,  $v$  增大, **a** 正确;  $v$  与

$c(\text{C}_3\text{H}_8)$  有关,初期阶段,反应未达到平衡,增大  $\text{H}_2$  浓度不会使反应逆向进行,即不会影响  $c(\text{C}_3\text{H}_8)$ ,  $v$  与  $c(\text{H}_2)$  无关,故增加  $\text{H}_2$  浓度,  $v$  不变, **b 错误**;随着反应的进行,丙烷浓度逐渐减小,则反应速率逐渐减小,即丙烯的生成速率逐渐减小, **c 错误**;  $k$  为反应速率常数,与温度有关,降低温度,反应速率减小,则  $k$  减小, **d 正确**。

## 真题风向练

### 11. D 必刷知识 ① 活化能、催化剂对化学反应速率的影响、基元反应与反应历程

#### 要点图解



**【解析】** 催化剂 2 和催化剂 3 分别在不同温度下达到平衡所需要的时间接近, 说明二者催化效果不同, 使用催化剂 2 和催化剂 3 的反应历程不相同, **D 错误**。

## 第2节 化学平衡移动及其影响因素



### 基础过关练

#### 1. B 必刷知识 ① 化学平衡状态的判断方法

**【解析】** ① C 的生成速率与 C 的分解速率相等时, 该反应达到平衡状态; ② 无论反应是否达到平衡状态, 单位时间内生成  $a \text{ mol A}$  同时生成  $3a \text{ mol B}$ , 所以不能说明该反应达到平衡状态; ③ A、B、C 的浓度不再变化, 可说明反应达到平衡状态; ④ 由于反应前后气体的体积不等, 恒容容器中, 混合气体的总压强不再变化, 可说明反应达到平衡状态; ⑤ 由于反应前后气体的物质的量不相等, 故混合气体的总物质的量不再变化, 可说明反应达到平衡状态; ⑥ 单位时间内消耗  $a \text{ mol A}$ , 同时生成  $2a \text{ mol C}$ , 均为正反应速率, 不能说明反应达到平衡状态; ⑦ A、B、C 的分子数目之比为 1 : 3 : 2, 可能是反应建立平衡过程中的某个时刻, 不能说明反应达到平衡状态; ⑧ 无论反应平衡与否, A、B、C 的反应速率之比均为 1 : 3 : 2, 不能说明反应达到平衡状态。 **故选 B。**

#### 2. B 必刷知识 ① 影响化学反应速率及化学平衡的因素、化学平衡状态的判断方法

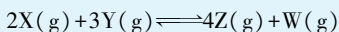
**【解析】** 升高温度, 催化剂 M 的活性可能降低, 反应②的速率有可能变慢, **A 错误**; 反应①是气体体积增大的反应, 反应②是气体体积减小的反应, 随着反应进行, 容器内的压强可能先增大后减小, **B 正确**; 混合气体的密度  $\rho = \frac{m}{V}$ , 容器的容积  $V$



不变,反应①中有固体参与反应, $m$ 为变量, $\rho$ 不再改变时,说明反应①达到平衡,此时CO含量不变,因此反应②也达到平衡,**C 错误**;达到新平衡时,由于反应①平衡常数  $K_{p1} = p^3(\text{CO})$  不变,故CO分压不变,**D 错误**。

### 3. D 必刷知识 ①影响平衡移动条件的判断、平衡浓度计算、平衡转化率计算、速率计算

**思路分析** 在一定温度下,在2 L的密闭容器中加入2 mol X和3 mol Y,发生反应: $2\text{X}(\text{g}) + 3\text{Y}(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{Z}(\text{g}) + \text{W}(\text{g})$ ,反应10 min后达到平衡,此时W的物质的量浓度为  $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,列三段式有:



初始/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	1	1.5	0	0
转化/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.5	0.75	1	0.25
平衡/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.5	0.75	1	0.25

**【解析】**前10 min内,反应的平均速率  $v(\text{Z}) = \frac{1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{10 \text{ min}} =$

$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ,但无法计算前5 min内反应的平均速率  $v(\text{Z})$ ,**A 错误**;其他条件不变时,将反应容器的体积缩小一半,W的浓度瞬间变为  $0.125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,因平衡不移动,则W的平衡浓度仍为  $0.125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,**B 错误**;保持温度不变,由于该反应前后气体物质的量不变,10 min后向容器中再加入1 mol X和1.5 mol Y,与起始时2 mol X和3 mol Y相比,互为等效平衡,则平衡不移动,X的转化率不变,仍为50%,**C 错误**;反应正方向为放热反应,若反应在绝热容器中进行,达到平衡时容器内温度会升高,则平衡会逆向移动,平衡时Y的浓度大于  $0.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,**D 正确**。

### 4. B 必刷知识 ①化学平衡常数的概念及表达式、化学平衡常数的影响因素及应用

**【解析】**温度升高也可以提高化学反应速率,催化剂也可以提高化学反应速率,但催化剂对温度有要求,故选择适合高温条件的催化剂提高化学反应速率,**A 正确**;1 000 °C达平衡

时,  $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$ ,  $\frac{c^2(\text{H}_2)}{c(\text{CH}_4)} = \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = a = K$ ,反应为吸热反应,其他条件

不变,降温再次达到平衡时,K值减小,不存在  $k'_{\text{正}} = 2ak'_{\text{逆}}$ ,**B 错误**;恒温恒压下通入Ar气体,容积增加, $c(\text{H}_2)$ 减小,相当于减压,平衡正向移动,**C 正确**;根据该反应可推测,合成氨工业用熟铁(含碳量低于钢铁)代替钢铁作衬里是避免高压下氢气与碳反应,对反应器造成腐蚀,**D 正确**。

### 5. D 必刷知识 ①化学平衡图像分析、化学平衡状态的判断方法

**【解析】**起始时充入等物质的量的X和Y气体,反应  $\text{X}(\text{g}) + 2\text{Y}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Z}(\text{g})$  中X和Y的化学计量数之比为1:2,  $0 \sim t_1$  时,X、Y都在消耗,且Y消耗的量是X的2倍。设起始X、Y的物质的量均为  $n$ ,反应消耗X的物质的量为  $a$ ,则消耗Y的

物质的量为  $2a$ ,X的物质的量分数  $= \frac{n-a}{n-a+n-2a+a} = \frac{n-a}{2n-2a} =$

$\frac{1}{2}$ , 所以 X 的物质的量分数始终不变, **A 错误**; 根据化学方程式, 消耗 Y 的量是 X 的 2 倍, 起始 X 和 Y 的物质的量相等, 所以  $t_1$  时 X 和 Y 的物质的量浓度之比不为 1 : 2, **B 错误**; 反应速率之比等于化学计量数之比, 达到平衡时, 正、逆反应速率相等, 应该是  $2v_{\text{正}}(\text{X}) = v_{\text{逆}}(\text{Y})$  时, 体系达到平衡状态, **C 错误**; 其他条件不变,  $t_2$  时缩小容器容积, 浓度、压强增大, 平衡正向移动, 根据勒夏特列原理, 平衡移动只能减弱而不能抵消这种改变造成的影响, 所以再次达到平衡后 Y 的物质的量浓度增大, 可能变为  $d$  点, **D 正确**。



## 进阶突破练

### 6. C 必刷知识 ⊙ 平衡状态判断、平衡移动方向

**【解析】** 反应(1)和(2)均有固体参与, 反应过程中混合气体质量发生变化, 因此当气体密度不变时, 反应一定达到平衡状态, **A 正确**; 反应(1)气体均在生成物中, 各气体的物质的量分数不变, 若只发生反应(1),  $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{NH}_3$  三种气体体积分数恒定, **B 正确**; 反应(2)只有一种气体( $\text{NH}_3$ ), 若只发生反应(2), 温度不变, 平衡常数  $K = c^2(\text{NH}_3)$  不变, 无论平衡如何移动, 平衡时  $\text{NH}_3$  的浓度不变, **C 错误**; 改变温度, 平衡常数一定会改变, **D 正确**。

### 7. C 必刷知识 ⊙ 影响平衡移动因素判断、平衡常数判断及其计算

**【解析】** 由图示知, 随着温度的升高,  $\text{CO}_2$  平衡转化率下降, 说明温度升高, 平衡逆向移动, 故逆向为吸热反应, 正向为放热反应, **A 正确**; 升高温度, 平衡逆向移动, 平衡常数  $K$  减小, 故  $K_M > K_N$ , **B 正确**; 温度高于  $250\text{ }^\circ\text{C}$  时, 催化效率下降是因为温度升高使催化剂活性下降, **C 错误**; 由图示知,  $M$  点的  $\text{CO}_2$  平衡转化率为 50%, 设  $\text{H}_2$  起始物质的量为 3 mol,  $\text{CO}_2$  为 1 mol, 列三段式如下:

	$6\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{g}) \xrightleftharpoons{\text{催化剂}} \text{CH}_2 = \text{CH}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$			
起始/mol	3	1	0	0
转化/mol	1.5	0.5	0.25	1
平衡/mol	1.5	0.5	0.25	1

则平衡时乙烯的体积分数为  $\frac{0.25}{1.5+0.5+0.25+1} \times 100\% \approx$

7.7%, **D 正确**。

### 8. B 必刷知识 ⊙ 盖斯定律、平衡移动方向及其判断

**【解析】** 根据盖斯定律,  $\text{①} = \text{②} - \text{③}$ ,  $\Delta H_1 = \Delta H_2 - \Delta H_3 = +247.1\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , **A 正确**; 压强越大,  $Ra$  降低越快, 说明催化剂活性降低越快, 积碳越多, 其主要原因是反应③为气体体积减小的反应, 加压平衡正向移动, 使得积碳增多, **B 错误**;

保持其他条件不变, 适当增大投料  $\frac{n(\text{CO}_2)}{n(\text{CH}_4)}$  时,  $\text{CO}_2$  浓度增大, 使反应③平衡逆向移动, 减少积碳, 可减缓  $Ra$  的衰减, **C 正确**; 根据盖斯定律,  $\text{①} = \text{②} - \text{③}$ ,  $\Delta H_1 = \Delta H_2 - \Delta H_3 = +247.1\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 反应①为吸热反应, 通入适量  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2$  能与





C 反应并放出大量的热,可减少积碳,减缓  $Ra$  的衰减,同时反应放热使得反应①正向进行,有利于重整反应, **D 正确**。

### 9. (1)+41 (2)C

(3)  $p_3 > p_2 > p_1$  反应 i 是放热反应,反应 ii 是吸热反应,温度高于  $570\text{ }^\circ\text{C}$  之后,  $\text{CO}_2$  平衡转化率主要取决于反应 ii

(4) 24 更换了更高效的催化剂

**必刷知识** ⊙ 反应热的计算、化学平衡移动

**【解析】**(1) 由题意可知,反应 ii 的焓变  $\Delta H_2(298\text{ K}) = \text{生成物的标准摩尔生成焓总和} - \text{反应物的标准摩尔生成焓总和} = (-111 - 242 + 394)\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +41\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 增大氢气浓度,反应物浓度增大,平衡向正反应方向移动,二氧化碳的转化率增大, **A 正确**;由质量守恒定律可知,混合气体的质量不变,反应 i 是气体体积减小的反应,反应 ii 是气体体积不变的反应,气体的平均相对分子质量保持不变,说明反应 i 已达到平衡且体系中  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  的浓度均不变,故反应 ii 也达到平衡, **B 正确**;反应 i 是气体体积减小的反应,反应 ii 是气体体积不变的反应,反应 i、ii 都达到平衡后,若压缩气体体积,气体压强增大,反应 i 平衡向正反应方向移动,体系中二氧化碳和氢气浓度减小、水蒸气浓度增大,故反应 ii 的化学平衡向逆反应方向移动, **C 错误**;选用合适的催化剂可以加快反应速率,从而提高甲醇在单位时间内的产量, **D 正确**。

(3) 反应 i 是气体体积减小的放热反应,反应 ii 是气体体积不变的吸热反应,温度较低时,  $\text{CO}_2$  平衡转化率主要取决于反应 i,增大压强,反应 i 平衡向正反应方向移动,二氧化碳的平衡转化率增大,由图甲可知,温度较低时,  $p_1$ 、 $p_2$ 、 $p_3$  条件下二氧化碳的平衡转化率依次增大,则压强由大到小的顺序为  $p_3 > p_2 > p_1$ ;反应 i 是放热反应,反应 ii 是吸热反应,升高温度,反应 i 平衡向逆反应方向移动,反应 ii 平衡向正反应方向移动,压强为  $p_1$  时,温度高于  $570\text{ }^\circ\text{C}$  之后,  $\text{CO}_2$  平衡转化率主要取决于反应 ii,因此平衡转化率随温度升高逐渐增大。

(4) 由直线 a 可得:  $9.2\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -3.2 \times 10^{-3}\text{ K}^{-1} \times E_a + C$ ,  $2.0\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -3.5 \times 10^{-3}\text{ K}^{-1} \times E_a + C$ ,联立方程,解得  $E_a = 24\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;由直线 b 可得:  $9.2\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -3.2 \times 10^{-3}\text{ K}^{-1} \times E_a + C$ ,  $1.0\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -3.7 \times 10^{-3}\text{ K}^{-1} \times E_a + C$ ,联立方程,解得  $E_a = 16.4\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,与直线 a 对应的实验相比,反应的活化能减小,说明改变的外界条件是更换了更高效的催化剂。

## 真题风向练

### 10. B **必刷知识** ⊙ 温度对化学平衡移动的影响、勒夏特列原理的应用

**【解析】**  $\text{MnO}_2$  作催化剂,催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解,使反应速率加快,与平衡移动无关, **A 不符合题意**;存在反应  $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$   $\Delta H < 0$ ,升高温度,平衡逆向移动,  $\text{NO}_2$  的量增多,颜色加深, **B 符合题意**;铁钉放入浓硝酸中,发生钝化,铁钉表面产生了致密的氧化膜,加热时氧化膜被破坏,铁钉继续与浓硝酸反应,产生红棕色气体  $\text{NO}_2$ , **C 不符合题意**;锌片



与稀硫酸反应过程中,加入少量  $\text{CuSO}_4$  固体,发生反应  $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$ ,形成  $\text{Cu-Zn}$  原电池,使反应速率加快,**D** 不符合题意。

### 11. A 必刷知识

⊙ 化学反应速率计算、影响化学平衡的因素、化学平衡状态本质及特征

**【解析】**3 h 时,1,4-失水山梨醇与异山梨醇浓度相等,但随着时间延长,二者浓度均仍在发生变化,则反应②未达到平衡状态,正、逆反应速率不相等,**A 错误**;3 h 时山梨醇几乎全部转化,而 15 h 后 1,4-失水山梨醇浓度不再变化且有剩余,可知反应①为完全反应,反应②为可逆反应,完全反应的平衡常数远大于可逆反应的平衡常数,所以平衡常数:①>②,**B 正确**;3 h 时,异山梨醇的浓度为  $0.042 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,则 0~3 h 平均速率  $v(\text{异山梨醇}) = \frac{0.042 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}}{3 \text{ h}} = 0.014 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ,**C 正确**;加入催化剂影响化学反应速率,不改变平衡转化率,**D 正确**。

## 第 3 节 化学平衡常数及相关计算



### 基础过关练

#### 1. C 必刷知识

⊙ 平衡常数计算、平衡移动方向判断

**【解析】**根据平衡常数表达式可知,  $K = \frac{c(\text{SO}_3) \cdot c(\text{NO})}{c(\text{SO}_2) \cdot c(\text{NO}_2)}$ , 温度不变,平衡常数不变,随着  $\frac{c(\text{NO})}{c(\text{NO}_2)}$  增大,  $\frac{c(\text{SO}_3)}{c(\text{SO}_2)}$  减小,故  $c(\text{SO}_3)$  减小,  $c(\text{SO}_2)$  增大,结合图像可知,  $L_1$ 、 $L_2$  代表  $\text{SO}_2$ ,  $L_3$ 、 $L_4$  代表  $\text{SO}_3$ ,  $L_1$  和  $L_4$  的交点  $a$  点,  $c(\text{SO}_3) = c(\text{SO}_2)$ , 对应的平衡常数为 1,同理  $L_2$  和  $L_3$  的交点  $b$  点,对应的平衡常数为 2.6,该反应为放热反应,降低温度,平衡正向移动,平衡常数增大,故  $T_2 < T_1$ , **A、B 正确**;  $a$  点时,  $c(\text{SO}_2) = c(\text{SO}_3)$ ,  $\frac{c(\text{NO})}{c(\text{NO}_2)} = 1$ , 即  $c(\text{NO}) = c(\text{NO}_2)$ , 故  $\text{NO}$  的体积分数不为 50%,**C 错误**;  $b$  点时,  $\text{SO}_2$  和  $\text{SO}_3$  浓度相等,即  $\text{SO}_2$  的平衡转化率为 50%,**D 正确**。

#### 2. CD 必刷知识

⊙ 压强平衡常数判断与计算、平衡状态的判断

**【解析】**恒温恒压密闭容器中,  $\text{H}_2\text{O}$  的分压是个变量,当变量不变时,反应 I、II 均已达到平衡,**A 正确**;设开始投入的乙醇为 1 mol,一定条件下反应 I、II 的转化率分别为 90% 和 30%,反应 I 生成 0.9 mol  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,反应 II 消耗的  $\text{C}_2\text{H}_4$  为  $0.9 \text{ mol} \times 30\% = 0.27 \text{ mol}$ ,则乙烯的产率为  $\frac{0.9 - 0.27}{1} \times 100\% = 63\%$ ,**B 正确**;反应 II 为放热反应,升高温度,平衡逆向移动,  $K_p$  减小,  $\lg K_p$  减小,则曲线 a 代表反应 II 的压强平衡常数的对数  $\lg K_p$  与温度的关系,  $T^\circ\text{C}$  时,反应 II 的  $K_p = 1$ ,设  $\text{C}_2\text{H}_4$  的分压为  $x$ ,则  $\frac{p}{x^2} = 1$ ,  $x = \sqrt{p}$ ,当  $\text{C}_4\text{H}_8$  的分压为  $p$  时,反应 II 转化的  $\text{C}_2\text{H}_4$  的分压为  $2p$ ,则反应 I 产生的  $\text{C}_2\text{H}_4$  的分压为  $2p + \sqrt{p}$ ,即为  $\text{H}_2\text{O}$  的分压,**C 错误**;在  $T^\circ\text{C}$  恒压平衡体系中充入少量水蒸气,对于反应 I 相当于增大了生成物的浓度,使

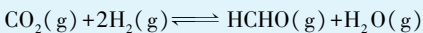




得  $Q_p > K_p$ , 反应 I 的  $Q_p$  最有可能对应图中 M 点, D 错误。

### 3. B 必刷题型 根据化学平衡图像进行相关计算

**思路分析** 设 c 点达到平衡时, 消耗了  $x$  mol 的  $\text{CO}_2$  气体, 列三段式:



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

则平衡时容器内气体的压强  $p(\text{平衡}) = \frac{3-x}{3} \times 1.2p \text{ kPa}$ , 故

有  $p(\text{HCHO}) = \frac{x}{3-x} \times p(\text{平衡}) = \frac{x}{3-x} \times \frac{3-x}{3} \times 1.2p \text{ kPa} = 0.2p \text{ kPa}$ , 解得  $x = 0.5$ , 故  $p(\text{平衡}) = p \text{ kPa}$ , 据此分析解题。

**【解析】** 若 5 min 时反应到达 c 点, 由上述分析可知,

$$v(\text{CO}_2) = \frac{0.5 \text{ mol}}{\frac{2 \text{ L}}{5 \text{ min}}} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}, \text{A 正确};$$

由化学方程式可知, HCHO 与  $\text{H}_2\text{O}$  的分压之比始终为 1:1, 故无法凭此推测反应达到平衡状态, B 错误; 温度不变, 化学平衡常数不变, 故 b 点时反应的化学平衡常数与 c 点对应的平衡常数相等, 由分析可知, c 点平衡下,

$$p(\text{CO}_2) = \frac{0.5}{3-0.5} \times p \text{ kPa} = 0.2p \text{ kPa},$$

$$\text{同理: } p(\text{H}_2) = 0.4p \text{ kPa}, p(\text{HCHO}) = p(\text{H}_2\text{O}) =$$

$$0.2p \text{ kPa}, \text{故 } K_p = \frac{p(\text{HCHO}) \cdot p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{CO}_2) \cdot p^2(\text{H}_2)} = \frac{0.2p \times 0.2p}{0.2p \times (0.4p)^2} \text{ kPa}^{-1} =$$

$$\frac{1.25}{p} \text{ kPa}^{-1}, \text{C 正确};$$

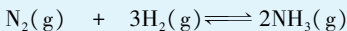
$$\text{c 点时, 再加入 } \text{CO}_2(\text{g}) \text{ 和 } \text{H}_2\text{O}(\text{g}), \text{使二者分压均增大 } 0.2p \text{ kPa}, \text{则此时 } Q_p = \frac{p(\text{HCHO}) \cdot p'(\text{H}_2\text{O})}{p'(\text{CO}_2) \cdot p^2(\text{H}_2)} =$$

$$\frac{0.2p \times 0.4p}{0.4p \times (0.4p)^2} = \frac{1.25}{p} \text{ kPa}^{-1} = K_p, \text{平衡不移动, D 正确}。$$

**归纳总结** 计算  $K_p$  的答题模板

计算  $K_p$  的两套模板[以  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$  为例]

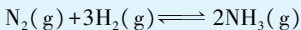
模板 1: 恒温恒容时, 以物质的量分数计算分压, 代入  $K_p$  表达式, 设反应前  $n(\text{N}_2) = a \text{ mol}$ ,  $n(\text{H}_2) = 3a \text{ mol}$ ,  $\Delta n(\text{N}_2) = 0.5a \text{ mol}$ , 平衡时总压为  $p_0$ , 可得:



$n(\text{始})$	$a \text{ mol}$	$3a \text{ mol}$	$0$
$\Delta n$	$0.5a \text{ mol}$	$1.5a \text{ mol}$	$a \text{ mol}$
$n(\text{平})$	$0.5a \text{ mol}$	$1.5a \text{ mol}$	$a \text{ mol}$
$p(\text{X})$	$\frac{0.5}{3}p_0$	$\frac{1.5}{3}p_0$	$\frac{1}{3}p_0$

$$K_p = \frac{\left(\frac{1}{3}p_0\right)^2}{\left(\frac{0.5}{3}p_0\right)\left(\frac{1.5}{3}p_0\right)^3}$$

模板 2: 恒温条件下, 刚性反应器中已知物质的分压变化, 可直接代入  $K_p$  表达式计算, 设反应前起始分压  $p(\text{N}_2) = p_0$ ,  $p(\text{H}_2) = 3p_0$ ,  $\Delta p(\text{N}_2) = p'$ , 可得:



$p(\text{始})$	$p_0$	$3p_0$	$0$
$\Delta p$	$p'$	$3p'$	$2p'$
$p(\text{平})$	$p_0 - p'$	$3p_0 - 3p'$	$2p'$

$$K_p = \frac{(2p')^2}{(p_0 - p')(3p_0 - 3p')^3}$$

**4. D 必刷题型** ⊙ 多重平衡体系的相关化学计算

**思路分析** 平衡时碳氯化反应体系中  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{TiCl}_4$  和  $\text{C}$  的物质的量分数随温度变化如图所示,  $\text{TiCl}_4$  的物质的量分数几乎不变, 则反应①生成  $\text{CO}$  的物质的量几乎不变,  $1000^\circ\text{C}$  时反应①③的平衡常数远大于反应②, 则说明体系中  $\text{CO}$  含量远大于  $\text{CO}_2$ , 故曲线 I 为  $\text{CO}$ ; 反应②生成等量的  $\text{CO}_2$ 、 $\text{C}$ , 由于投料中  $\text{C}$  过量, 则  $\text{C}$  的物质的量分数大于  $\text{CO}_2$ , 故曲线 II、III 分别表示平衡时  $\text{C}$ 、 $\text{CO}_2$  的物质的量分数随温度的变化。

**【解析】**  $1000^\circ\text{C}$  时, 由盖斯定律可知, 反应①-③得反应  $\text{TiO}_2(\text{s}) +$

$2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{TiCl}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ , 则其平衡常数  $K = \frac{K_1}{K_3} =$

$\frac{1.6 \times 10^{14}}{2.5 \times 10^{18}} = 6.4 \times 10^{-5}$ , **A 正确**; 由分析可知, 曲线 III 表示平衡时

$\text{CO}_2$  的物质的量分数随温度的变化, **B 正确**; 温度高于  $800^\circ\text{C}$  时, 升高温度,  $\text{TiCl}_4$  的物质的量分数几乎不变, 而  $\text{CO}$  物质的量分数显著增大, 反应①②③均为放热反应, 升温反应逆向进行, 则说明此时升高温度主要对反应②的平衡产生影响, 导致  $\text{CO}$  物质的量分数显著增大, **C 正确**; 碳氯化反应是放热反应, 温度升高, 平衡逆向移动, 温度过高不利于  $\text{TiCl}_4$  的生成, **D 错误**。

**5. D 必刷知识** ⊙ 温度对化学平衡的影响、化学平衡常数和转化率的相关计算、化学平衡题中基于图表数据的相关分析



【解析】温度越高,反应速率越快,且  $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$ , 由表格数据可知,  $T_1^\circ\text{C}$ 、 $T_2^\circ\text{C}$  15 min 时反应未达到平衡,  $T_3^\circ\text{C}$ 、 $T_4^\circ\text{C}$  15 min 时反应已经达到平衡, 表格数据为平衡转化率, 则升高温度, 平衡向逆反应方向移动, 即该反应为放热反应, **A 错误**;  $T_2^\circ\text{C}$  15 min 时未达到平衡,  $T_3^\circ\text{C}$  15 min 时反应已经达到平衡,  $T_2 < T < T_3$ , 故反应 15 min 后,  $T^\circ\text{C}$  的转化率比  $T_3^\circ\text{C}$  的转化率高, 即  $T^\circ\text{C}$  下, 反应 15 min 后, A 的转化率大于 70%, **B 错误**;  $T_3^\circ\text{C}$  15 min 时反应已经达到平衡, 若反应在 15 min 后继续进行, A 的转化率不变, **C 错误**;  $T_4^\circ\text{C}$  15 min 时已达到平衡, 若  $c(\text{B}) = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 设 A、B 的起始浓度分别为  $2c$ 、 $c$ , A 的变化浓度为  $2c \times 60\% = 1.2c$ , 列三段式:

	$2\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{C}(\text{g})$		
起始浓度	$2c$	$c$	0
变化浓度	$1.2c$	$0.6c$	$1.2c$
平衡浓度	$0.8c$	$0.4c$	$1.2c$

则  $c(\text{B}) = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.4c$ ,  $c = 1.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 平衡时,  $c(\text{A}) = 0.8 \times 1.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{C}) = 1.2 \times 1.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 则  $T_4^\circ\text{C}$  时的平衡常数  $K = \frac{c^2(\text{C})}{c^2(\text{A}) \times c(\text{B})} = \frac{1.5^2}{1^2 \times 0.5} = 4.5$ , **D 正确**。



## 进阶突破练

### 6. B 必刷知识 ①平衡常数及转化率的计算

【解析】恒温恒容条件下, 充入等物质的量的  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$ , 根据化学方程式, A 点所在曲线代表  $\text{CH}_4(\text{g})$  的浓度变化, B 点所在曲线代表  $\text{CO}(\text{g})$  的浓度变化, 根据图像可知, 在 5 min 时  $\text{CH}_4(\text{g})$  的浓度减少  $\frac{1}{4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 则根据化学方程式可知, 反应产生

$\text{CO}$  的浓度为  $\frac{1}{2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 故 B 点的坐标为  $(5, \frac{1}{2})$ , **A 正确**;

反应进行到 5 min 时,  $\text{CH}_4(\text{g})$  的浓度还在减小, 说明反应正向进行,  $v_{\text{正}}(\text{CH}_4) > v_{\text{逆}}(\text{CH}_4)$ , 由于  $v_{\text{逆}}(\text{CO}) = 2v_{\text{逆}}(\text{CH}_4)$ , 所以  $2v_{\text{正}}(\text{CH}_4) > v_{\text{逆}}(\text{CO})$ , **B 错误**; 开始时  $\text{CO}_2(\text{g})$  的浓度为

$1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 平衡时  $\text{CH}_4(\text{g})$  的浓度为  $\frac{2}{3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 故  $\text{CO}_2(\text{g})$

的平衡转化率为  $\frac{1.00 - \frac{2}{3}}{1.00} \times 100\% \approx 33.3\%$ , **C 正确**; 根据图

像可知,  $T^\circ\text{C}$ , 反应达到平衡时,  $c(\text{CH}_4) = c(\text{CO}_2) = c(\text{CO}) =$

$c(\text{H}_2) = \frac{2}{3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 则平衡常数  $K = \frac{\left(\frac{2}{3}\right)^2 \times \left(\frac{2}{3}\right)^2}{\frac{2}{3} \times \frac{2}{3}} = \frac{4}{9}$ , **D 正确**。

### 7. C 必刷知识 ②化学反应速率、化学平衡状态的判断、压强平衡常数

【解析】混合气体的平均摩尔质量始终为  $\frac{17+34}{2} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 25.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 与反应是否达到平衡无关, **A 错误**; 该时间段内体系压强增加了 0.66 kPa, 生成的  $\text{NH}_3$  和  $\text{H}_2\text{S}$  的物质的量



之比为 1:1, 则用  $\text{H}_2\text{S}$  的压强变化表示的平均反应速率为

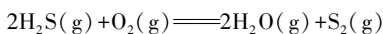
$$\frac{0.66 \text{ kPa} \times \frac{1}{2}}{10 \text{ min}} = 0.033 \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1}, \text{B 错误};$$

由表中数据可得, 反应达到平衡时体系压强为 2.5 kPa, 同时  $\text{NH}_3$  和  $\text{H}_2\text{S}$  的物质的量相等, 则  $K_p = \left(\frac{2.5}{2} \text{ kPa}\right)^2 = \frac{25}{16} (\text{kPa})^2$ , C 正确; 由于体系温度不变,  $K_p$  不变, 则  $K_p = \left(\frac{p_{\text{总}}}{2}\right)^2 = \frac{25}{16} (\text{kPa})^2$ ,  $p_{\text{总}} = 2.5 \text{ kPa}$ , D 错误。

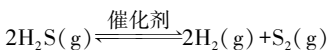
8. (1) ① I ② > 使  $\text{H}_2$  与  $\text{O}_2$  反应生成水, 减小  $\text{H}_2$  的浓度, 使反应 2 平衡正向移动 ③  $2.5 \times 10^{-4}$   $1 \times 10^{-5}$   
(2) BC

**必刷知识** ⊙ 平衡状态判断、温度对平衡移动的影响、平衡状态判断、平衡常数及其计算

**【解析】**(1) ① 催化剂不影响平衡转化率, 只影响速率, 因此平衡转化率是对应温度下的最高转化率, 相同反应时间内有、无催化剂的转化率均不会超过平衡转化率, 故平衡转化率曲线是 I; ② 由图甲可知, 温度升高,  $\text{H}_2\text{S}$  的平衡转化率升高, 反应 1 为放热反应, 温度升高转化率降低, 故反应 2 只能为吸热反应,  $\Delta H_2 > 0$ ; ③ 向 1 L 恒容容器中通入 0.01 mol 混合气体 [ $n(\text{Ar}) : n(\text{H}_2\text{S}) : n(\text{O}_2) = 88 : 10 : 2$ ], 则起始时  $n(\text{H}_2\text{S}) = 1 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ,  $n(\text{O}_2) = 2 \times 10^{-4} \text{ mol}$ , 设生成了  $2x \text{ mol}$   $\text{H}_2\text{O}$  和  $2y \text{ mol}$   $\text{H}_2$ , 则:



转化量/mol       $2x$                    $x$                    $2x$                    $x$



转化量/mol       $2y$                            $2y$                    $y$

P 点  $\text{H}_2\text{S}$  的平衡转化率为 50%, 则有  $1 \times 10^{-3} \times 50\% = 5 \times 10^{-4} = 2x + 2y$ ,  $2y = 1 \times 10^{-4}$ , 解得  $y = 5 \times 10^{-5}$ ,  $x = 2 \times 10^{-4}$ ,

$n(\text{S}_2) = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol}$ , 反应 2 的  $K = \frac{c^2(\text{H}_2) \cdot c(\text{S}_2)}{c^2(\text{H}_2\text{S})} =$

$$\frac{\left(\frac{1 \times 10^{-4} \text{ mol}}{1 \text{ L}}\right)^2 \times \frac{2.5 \times 10^{-4} \text{ mol}}{1 \text{ L}}}{\left(\frac{5 \times 10^{-4} \text{ mol}}{1 \text{ L}}\right)^2} = 1 \times 10^{-5}。$$

(2) 化学平衡状态是指各组分浓度不再变化, 因在 M 点后体积分数依然在改变, 反应 2 在 M 点未达到平衡, A 错误; 恒容容器中, 40 ms 时已达到平衡, 通入 Ar, 不影响平衡移动, 故  $\alpha(\text{H}_2\text{S})$  不变, B 正确; M 点的  $\text{H}_2\text{S}$  的体积分数高于 N 点, 故反应速率:  $v(M) > v(N)$ , C 正确; 50 ms 时反应已达到平衡, 反应 2 为吸热反应, 降低温度平衡向放热反应方向移动, 即逆向移动,  $\text{H}_2$  的产率降低, D 错误。

9. (1)  $+(a+b)$   $K_1 \cdot K_2$

(2) ① II ② 60% ③ 60 kPa 增大 ④ 不变 40 kPa

**必刷知识** ⊙ 盖斯定律、多平衡体系平衡常数的计算

**【解析】**(1) 由题可知反应 iii = 反应 i + 反应 ii, 即  $\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2 = +(a+b) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $K_3 = K_1 \cdot K_2$ 。

(2) ① 三个反应均为吸热反应, 同时还有 CO 与水蒸气生成



二氧化碳和氢气的副反应,温度升高,平衡正向移动,水蒸气的量减少, $\text{CO}$ 和 $\text{H}_2$ 的量均增多,则曲线Ⅲ表示水蒸气,由氢原子守恒,生成氢气的量等于水蒸气消耗的量,结合图中数据可知,曲线Ⅰ表示氢气,曲线Ⅱ表示 $\text{CO}$ 。

② $T_1^\circ\text{C}$ ,达到平衡时水蒸气的物质的量为 $0.4\text{ mol}$ ,转化了 $0.6\text{ mol}$ ,平衡转化率为 $\frac{0.6\text{ mol}}{1\text{ mol}} \times 100\% = 60\%$ 。

③由题图可知, $T_1^\circ\text{C}$ 下平衡时 $n(\text{H}_2) = 0.6\text{ mol}$ , $n(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{CO}) = 0.4\text{ mol}$ ,恒温恒容条件下,压强之比等于气体物质的量之比, $1\text{ mol}$ 水蒸气的压强为 $100\text{ kPa}$ ,则 $p(\text{H}_2) = \frac{0.6}{1} \times$

$100\text{ kPa} = 60\text{ kPa}$ , $p(\text{H}_2\text{O}) = p(\text{CO}) = \frac{0.4}{1} \times 100\text{ kPa} = 40\text{ kPa}$ ,

$K_{p3} = \frac{40 \times 60}{40}\text{ kPa} = 60\text{ kPa}$ ;反应Ⅲ为吸热反应,升高温度,平衡正向移动, $K_{p3}$ 增大。

④温度不变,平衡常数不变,即反应Ⅱ的分压平衡常数 $K_{p2}$ 不变;起始压强为 $100\text{ kPa}$ , $T_1^\circ\text{C}$ 下平衡时,反应Ⅰ的分压平衡常数 $K_{p1} = p(\text{CO}) = 40\text{ kPa}$ ,温度不变,平衡常数不变,则起始压强为 $200\text{ kPa}$ 时,平衡时容器中 $\text{CO}$ 的分压 $p(\text{CO}) = K_{p1} = 40\text{ kPa}$ 。

## 真题风向练

10. D 必刷知识 ①影响化学平衡的因素、化学平衡常数的计算

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

关键点

曲线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 $500\text{ K}$ 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。

## 第4节 化学反应的方向与调控



### 基础过关练

1. C 必刷知识 ①化学平衡移动、化学平衡常数

【解析】该反应的 $\Delta H < 0$ , $\Delta S < 0$ ,根据反应自发进行的判据: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ ,该反应在低温下可自发进行,A错误;根据

反应的化学方程式可知,平衡常数 $K = \frac{c^2(\text{CO}_2) \cdot c(\text{N}_2)}{c^2(\text{CO}) \cdot c^2(\text{NO})}$ ,

B错误;该反应为气体体积减小的反应,增大压强,化学平衡正向移动,可提高 $\text{NO}$ 的平衡转化率,C正确;提高一氧化碳的浓度,随着反应进行,正反应速率先加快后减慢,逆反应速率加快,D错误。

2. C 必刷知识 ①化学平衡移动、活化能

【解析】反应Ⅰ反应前后气体分子数相同,熵变不大,能自发进行主要是焓变驱动,A正确;向反应Ⅰ的平衡体系中加入



炭粉后,  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Cl}_2$  和炭粉能发生反应 II 生成  $\text{TiCl}_4$ , 故可使  $\text{TiCl}_4$  的量增多, **B 正确**; 反应 II 为放热反应, 正反应的活化能比逆反应的活化能小, **C 错误**; 反应 II 是反应后气体体积增大的放热反应, 减小压强和降低温度, 会降低反应 II 的速率, 但可提高  $\text{TiO}_2$  的平衡转化率, **D 正确**。

### 3. B 必刷知识 ⊙ 反应自发进行条件的判断

**【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  $\Delta H - T\Delta S < 0$  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,  $\text{TaI}_4$  平衡转化率越小, 曲线②代表  $\text{TaI}_4$  平衡转化率与投料比的关系, 投料比不变, 降低温度, 平衡右移,  $\text{TaI}_4$  平衡转化率越大, 曲线①代表  $\text{TaI}_4$  平衡转化率与  $\frac{1}{T}$  的关系, **B 错误**; 气体平均摩尔质量  $\bar{M} = \frac{m(\text{气体})}{n(\text{气体})}$ , 根据反应可知, 反应前后气体总物质的量不变, 但反应后有固体存在, 因此气体总质量发生改变, 则气体平均摩尔质量在改变, 因此当气体平均摩尔质量保持不变时, 达到平衡, **C 正确**; 用三段式计算投料比为 2, 平衡转化率为 40% 时的反应, 假设投入 2 mol  $\text{TaI}_4$ 、1 mol  $\text{S}_2$ , 则三段式如下:



起始量/mol	2	1	0
转化量/mol	0.8	0.8	1.6
平衡量/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**。

### 4. BD 必刷知识 ⊙ 反应条件控制、反应自发进行条件的判断、平衡转化率计算

**【解析】**主反应是气体分子数减小的反应, 副反应是气体分子数不变的反应, 同温下增压, 主反应平衡正向移动,  $\text{CH}_3\text{OH}$  的选择性增大,  $\text{CO}_2$  的平衡转化率增大, 得  $p_1 > p_2$ , 同压下降温,  $\text{S}-\text{CH}_3\text{OH}$  减小, 主反应平衡逆向移动,  $\text{X}-\text{CO}_2$  先减小后增大, 副反应平衡正向移动, 得  $\Delta H_1 < 0$ ,  $\Delta H_2 > 0$ , **A 错误**; 由图可知, 温度在  $150 \sim 200^\circ\text{C}$  时,  $\text{X}-\text{CO}_2$  较大,  $\text{CH}_3\text{OH}$  的选择性较高, 有利于  $\text{CH}_3\text{OH}$  的制备, **B 正确**; 由上述分析知  $\Delta H_1 < 0$ ,  $\Delta S_1 < 0$ , 则该反应低温自发, **C 错误**; 当压强为  $p_1$ 、温度为  $200^\circ\text{C}$  达到平衡时, 据图像知  $\text{X}-\text{CO}_2 = 35\%$ ,  $\text{S}-\text{CH}_3\text{OH} = 95\%$ , 参加主反应的  $n_1(\text{CO}_2) = 1 \text{ mol} \times 35\% \times 95\% = 0.3325 \text{ mol}$ , 则参加主反应的  $n_1(\text{H}_2) = 3 \times 0.3325 \text{ mol} = 0.9975 \text{ mol}$ , 参加副反应的  $n_2(\text{CO}_2) = n_2(\text{H}_2) = 1 \text{ mol} \times 35\% \times 5\% = 0.0175 \text{ mol}$ ,  $\text{X}-\text{H}_2 = \frac{0.9975 \text{ mol} + 0.0175 \text{ mol}}{2 \text{ mol}} \times 100\% = 50.75\%$ , **D 正确**。



## 进阶突破练

### 5. D 必刷知识 ⊙ 盖斯定律应用、反应条件选择与控制、平衡计算





**思路分析** 由热化学方程式可知,反应 I 为吸热反应,升高温度平衡正向移动,  $C_2H_4$  物质的量分数增大;反应 II 和反应 III 为放热反应,升高温度,平衡逆向移动,则一直上升的曲线表示  $C_2H_4$  的物质的量分数,则另一条未知曲线表示  $C_3H_6$  的物质的量分数。

**【解析】**根据盖斯定律,  $3 \times \text{反应 III} - 2 \times \text{反应 II}$  得  $4C_3H_6(g) \rightleftharpoons 3C_4H_8(g) \quad \Delta H = -629 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , **A 错误**;催化剂改变反应速率,但是不改变平衡,不能增大平衡时  $C_4H_8$  的物质的量分数, **B 错误**;反应 I 为气体分子数增大的反应,反应 II 和反应 III 为气体分子数减小的反应,800 K 时加压,反应 I 平衡逆向移动、反应 II 和反应 III 平衡正向移动,导致  $C_2H_4$  的选择性降低, **C 错误**;根据图像可知,715 K 平衡时,  $n(C_3H_6) = n(C_4H_8) = 2n(C_2H_4)$ , 设  $n(C_2H_4) = x \text{ mol}$ ,  $n(C_3H_6) = n(C_4H_8) = 2x \text{ mol}$ ,  $n(CH_3I) = y \text{ mol}$ , 则  $n(HI) = (1-y) \text{ mol}$ , 根据 C 原子守恒:  $1 = y + 2x + 6x + 8x$ ,  $C_2H_4$  的物质的量分数为 4%

得  $\frac{x}{y+5x+1-y} \times 100\% = 4\%$ , 联立两式解得  $x = \frac{1}{20}$ ,  $y = \frac{1}{5}$ , 则 HI

的物质的量分数为  $\frac{1 - \frac{1}{5}}{\frac{1}{5} + 5 \times \frac{1}{20} + 1 - \frac{1}{5}} \times 100\% = 64\%$ , **D 正确**。

## 6. AD **必刷知识** ⊙外界条件对化学反应速率的影响解读、物质转化率与选择性图像分析

**【解析】**该反应为熵减反应且为放热反应,根据  $\Delta H - T\Delta S < 0$  反应自发进行可知,该反应在低温条件下有自发进行的倾向, **A 正确**;从  $CH_4$  选择性图像可知,以  $Ni-CeO_2$  为催化剂,在  $260 \sim 320 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,升高温度,  $CH_4$  的选择性没有明显变化, **B 错误**;从图中可知,以  $Ni$  为催化剂,在  $240 \sim 320 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,相同温度下  $CO_2$  的转化率明显低于以  $Ni-CeO_2$  为催化剂的  $CO_2$  的转化率,说明此时  $Ni$  的催化活性较低,反应速率慢,高于  $320 \text{ } ^\circ\text{C}$  后,随着温度升高,  $Ni$  催化剂的催化活性增大,反应速率增大,  $CO_2$  的转化率增大,此时该反应尚未达到平衡, **C 错误**;从图中可知,该反应条件下,使用不同的催化剂,不同的温度下  $CH_4$  的选择性有明显差异,选择合适的催化剂、合适的温度有利于提高  $CH_4$  的选择性, **D 正确**。

## 7. (1) +1 016.0 高温 (2) BCD

(3) ①催化剂失去活性 ②3:1

**必刷题型** ⊙“建模、解模”分析法在化学平衡移动判断中的应用

**【解析】**(1) 由盖斯定律可知,反应  $② \times 3 - ① - ③$  得到反应  $2NH_3(g) + Fe_2O_3(s) \rightleftharpoons N_2(g) + 3H_2O(g) + 2Fe(s)$ , 则  $\Delta H = (-240.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 3 - (-92.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-1\,644.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = +1\,016.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 该反应为熵增的吸热反应,高温条件下  $\Delta H - T\Delta S < 0$ , 反应能自发进行。

(2) 合成氨反应为放热反应,升高温度,平衡向逆反应方向移动,反应物的平衡转化率减小,则控制温度远高于室温,是为



了保证催化剂的活性最大,反应速率较快,**A 错误**;合成氨反应是熵减的放热反应,反应的焓变  $\Delta H$ 、熵变  $\Delta S$  均小于 0,**B 正确**;不断将液氨移去,生成物的浓度减小,平衡向正反应方向移动,氨气的产率增大,**C 正确**;合成氨反应所需原料气中的杂质会使催化剂中毒,易燃易爆的氢气与氧气混合加热可能发生安全事故,所以原料气需要经过净化处理,以防催化剂中毒和安全事故发生,**D 正确**。

(3)①催化剂在一定温度下具有较强的催化活性,当温度较高时,催化剂会失去活性导致反应速率减小,则曲线 a 中,在温度超过 900 °C 时,一氧化氮脱除率骤然下降说明温度过高,催化剂失去活性,导致反应速率减小。

②随着氨气和一氧化氮的物质的量比值的增大,一氧化氮的脱除率增大,则由图可知,曲线 b 对应的  $\text{NH}_3$  和  $\text{NO}$  的物质的量之比是 3 : 1。

### 8. (1)+247.3 高温 (2)d c

(3)0.185 1.9 $p_0$  (4)<

**必刷知识**◎盖斯定律的应用、反应自发条件的判断、速率常数的判断、平衡常数及其计算、平衡移动方向判断

**【解析】**(1)根据  $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$  的燃烧热及盖斯定律可计算  $\Delta H_1 = (-890.3 + 2 \times 285.8 + 2 \times 283) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +247.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;主反应  $\Delta H > 0$ ,且  $\Delta S > 0$ ,根据  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$  时反应自发可知该反应在高温下自发进行。

(2)温度升高, $v_{\text{正}}$  和  $v_{\text{逆}}$  均增大,则  $k_{\text{正}}$  和  $k_{\text{逆}}$  均增大, $\text{pk}_{\text{正}}$  和  $\text{pk}_{\text{逆}}$  均减小;平衡时  $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$ ,则  $\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = \frac{c^2(\text{CO}) \cdot c^2(\text{H}_2)}{c(\text{CH}_4) \cdot c(\text{CO})} = K$ ,因主反应为吸热反应,则温度升高,平衡向正反应方向移动,即  $K$  增大, $k_{\text{正}}$  增大的程度大于  $k_{\text{逆}}$  增大的程度,则  $\text{pk}_{\text{正}}$  减小的程度大于  $\text{pk}_{\text{逆}}$  减小的程度,d 表示  $\text{pk}_{\text{正}}$  随温度变化关系,c 表示  $\text{pk}_{\text{逆}}$  随温度变化关系。

(3)反应器中通入 1 mol  $\text{CH}_4$  和 1 mol  $\text{CO}_2$ ,发生三个反应,达到平衡时  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  的转化率分别为 90% 和 95%,根据 C 原子守恒可知生成 1.85 mol  $\text{CO}$ ,根据 H 原子守恒可知生成  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{H}_2$  共 1.8 mol,剩余 0.1 mol  $\text{CH}_4$  和 0.05 mol  $\text{CO}_2$ 。

则  $v(\text{CO}) = \frac{1.85 \text{ mol}}{2 \text{ L} \times 5 \text{ min}} = 0.185 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ;温度和体积

不变,压强与气体的物质的量成正比,起始通入气体共 2 mol,压强为  $p_0$ ,平衡时混合气体共 3.8 mol,则平衡压强为 1.9  $p_0$ 。

(4)达到平衡时  $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$ ,即  $k_{\text{正}} \cdot c(\text{CO}_2) \cdot c(\text{H}_2) = k_{\text{逆}} \cdot c(\text{HCOOH})$ ,则平衡常数  $K = \frac{c(\text{HCOOH})}{c(\text{CO}_2)c(\text{H}_2)} = \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}}$ ,故 200 °C 时  $K = 2.5$ ,而 300 °C 时  $K = 2.0$ ,说明升温平衡向逆反应方向移动,故  $\Delta H_4 < 0$ 。

## 真题风向练

### 9. (1)C (2)AC

(3)随着投料比  $\frac{n(\text{NaBH}_4)}{n(\text{H}_2\text{O})}$  增大,单位体积内  $\text{NaBH}_4$  接触到



## 的水溶性催化剂减少

**必刷知识** ⊙ 反应自发进行的条件、影响反应速率的因素

**【解析】**(1) 该反应的  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S > 0$ , 所以任意温度下,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  均小于 0, 即任意温度下该反应均能自发进行。

(2) 升高温度, 活化分子数增多, 有效碰撞次数增多, 反应速率加快, **A 正确**; 硼氢化钠水解生氢是  $\text{BH}_4^-$  中的  $\text{H}^-$  结合了水电离出的  $\text{H}^+$ , 异丙胺具有碱性, 会结合水电离出的  $\text{H}^+$ , 而硼酸会结合水电离出的  $\text{OH}^-$ , 因此加入少量异丙胺, 反应速率减慢, 而加入少量固体硼酸, 反应速率加快, **B 错误、C 正确**; 增大体系压强, 忽略体积变化的影响, 则气体浓度不变, 反应速率不变, **D 错误**。

## 专题 4 化学反应速率与化学平衡图像分析



### 进阶突破练

#### 1. D 必刷题型 ⊙ 化学反应速率图像分析

**【解析】**  $\rho = \frac{m}{V}$ , 根据质量守恒定律, 容器内气体质量恒定, 容器容积固定, 即密度为定值, 不随反应的进行发生变化, **A 错误**;  $t_1$  时刻改变条件后,  $v_{\text{逆}} > v_{\text{正}}$ , 即反应逆向进行,  $Q > K$ , **B 错误**;  $t_2$  时刻, 正、逆反应速率增大相同的程度, 平衡不发生移动, 而反应为气体分子数减小的反应, 若增大压强平衡正向移动, 与图不符, 改变的条件应为加入催化剂, **C 错误**;  $t_2 \sim t_3$  正、逆反应速率相同, 反应已达到平衡状态,  $\text{SO}_2$  与  $\text{SO}_3$  的化学计量数之比为 1 : 1, 消耗 1 mol  $\text{SO}_2$ , 同时消耗 1 mol  $\text{SO}_3$ , **D 正确**。

#### 2. BD 必刷题型 ⊙ 根据化学平衡图像进行计算

**【解析】** 该温度下, 增大反应物浓度, 也能缩短反应达到平衡所需的时间, **A 错误**; 由图可知,  $t = 400 \text{ s}$  时,  $p(\text{CH}_3\text{OCH}_3) = 35.0 \text{ kPa}$ , 由恒温恒容密闭容器中某物质的压强之比等于物质的量之比, 且初始容器中  $p(\text{CH}_3\text{OCH}_3) = 41.6 \text{ kPa}$ , 则  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  转化率为  $\frac{41.6 \text{ kPa} - 35.0 \text{ kPa}}{41.6 \text{ kPa}} \times 100\% \approx 16.0\%$ , **B 正确**;  $v(\text{CH}_3\text{OCH}_3) = k \cdot p(\text{CH}_3\text{OCH}_3)$ , 由图可知,  $v(\text{CH}_3\text{OCH}_3) = 4.4 \times 10^{-3} \text{ kPa} \cdot \text{s}^{-1}$  时,  $p(\text{CH}_3\text{OCH}_3) = 10.0 \text{ kPa}$ , 则  $k = \frac{v(\text{CH}_3\text{OCH}_3)}{p(\text{CH}_3\text{OCH}_3)} = 4.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , 而  $t = 400 \text{ s}$ ,  $p(\text{CH}_3\text{OCH}_3) = 35.0 \text{ kPa}$  时,  $v(\text{CH}_3\text{OCH}_3) = k \cdot p(\text{CH}_3\text{OCH}_3) = 4.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \times 35.0 \text{ kPa} = 0.0154 \text{ kPa} \cdot \text{s}^{-1}$ , **C 错误**; 反应达到平衡时, 设  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  的转化压强为  $a \text{ kPa}$ , 列三段式如下:

	$\text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) + \text{CH}_4(\text{g})$			
起始压强/kPa	41.6	0	0	0
转化压强/kPa	$a$	$a$	$a$	$a$
平衡压强/kPa	$41.6 - a$	$a$	$a$	$a$

则  $41.6 + 2a = 121.6$ , 解得  $a = 40$ , 平衡常数  $K_p = \frac{40 \times 40 \times 40}{1.6} \text{ kPa}^2 = 4 \times 10^4 \text{ kPa}^2$ , **D 正确**。

#### 3. D 必刷知识 ⊙ 平衡图像分析、平衡常数与转化率大小判断

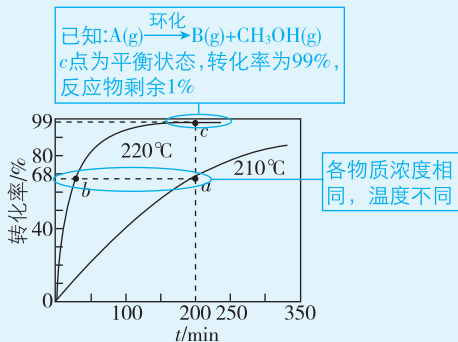


**思路分析** 由图可知,升高温度, $\text{H}_2\text{S}$  的平衡转化率增大,说明反应  $2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{CH}_4(\text{g}) \xrightleftharpoons[\Delta]{\text{催化剂}} \text{CS}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g})$  吸热,总能量:  $E_{\text{生成物}} > E_{\text{反应物}}$ 。

**【解析】** 温度越高,平衡常数越大,温度:  $Z > Y$ , 平衡常数:  $K(Y) < K(Z)$ , **A 正确**; 200 °C 之前温度越高,催化效率越高,反应速率越快,则 Y 点的反应速率大于 X 点的反应速率,达到平衡所需时间可能为  $t(X) > t(Y)$ , **B 正确**; 正反应吸热,总能量:  $E_{\text{生成物}} > E_{\text{反应物}}$ , **C 正确**; Z 点和 Y 点温度差别不大,但 Z 点的催化效率远低于 Y 点,说明 Y 点的反应速率大于 Z 点的反应速率,则单位时间  $\text{H}_2\text{S}$  的转化率:  $\alpha(Z) < \alpha(Y)$ , **D 错误**。

**4. D 必刷知识** ①化学反应速率计算、平衡图像分析、平衡常数计算、平衡移动方向判断

### 题图解读



**【解析】** 根据题图解读, c 点  $c(\text{A}) = 0.01d \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{B}) = c(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.99d \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 故  $K = \frac{c(\text{B})c(\text{CH}_3\text{OH})}{c(\text{A})} = \frac{0.99d \times 0.99d}{0.01d}$ , **A 正确**; 减小生成物浓度, 平衡正向移动, 反应物转化率提高, **B 正确**; 210 °C 时, 0~200 min 内 A 的平均反应速率  $v(\text{A}) = \frac{0.68d}{200} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , **C 正确**; 根据题图解读, 相同条件下, 温度越高, 反应速率越快, b 点比 a 点温度高, 故 b 点反应速率更快, **D 错误**。

**5. D 必刷知识** ①化学平衡图像分析

**【解析】** 反应中不同温度下, 实验值与平衡值不相等, 故体系未达到化学平衡状态, **A 正确**; 反应 I 为反应后气体分子数减小的反应, 反应 II 反应后气体分子数不变, 相同条件下, 压缩容器容积, 压强增大, 反应 I 平衡向右移动, 反应 II 平衡不移动, 能提高  $\text{CO}_2$  转化率的实验值, **B 正确**; 相同温度下,  $\text{CH}_3\text{OH}$  选择性的实验值大于平衡值, 说明相同时间内反应生成的  $\text{CH}_3\text{OH}$  更多, 反应 I 的速率大于反应 II, **C 正确**; 260~280 °C,  $\text{CO}_2$  转化率平衡值随温度升高而增大, 而此时甲醇选择性的平衡值降低, 说明随温度升高反应 I 平衡逆向移动的程度小于反应 II 平衡正向移动的程度, **D 错误**。

**6. (1) 高 低**



$$(3) \textcircled{1} 0.005 \quad \frac{0.1^2}{0.2 \times 0.6^3} \quad \textcircled{2} \text{ad} \quad \textcircled{3} g$$

**必刷知识** ⊙ 平衡移动、平衡图像分析、平衡常数计算

**【解析】**(1) 温度越高, 反应速率越快, 故理论上高温有利于提高反应速率; 该反应  $\Delta H < 0$ , 升高温度平衡逆向移动, 平衡转化率降低, 故低温有利于提高平衡转化率。

(2) ①由图知, 第一步表示化学吸附, 反应方程式为  $\text{N}_2(\text{g}) \xrightleftharpoons{\text{催化剂}} 2\text{N}^* [\text{或 } \text{N}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \xrightleftharpoons{\text{催化剂}} 2\text{N}^* + \text{H}_2(\text{g})]$ ; ②第二步克服的能垒为最大能垒, 最大能垒为  $[0.01 - (-1.46)] \text{ eV} = 1.47 \text{ eV}$ 。

(3) ①反应 20 min 达到平衡时, 氮气、氢气、氨气的分压分别为

$$0.9 \text{ MPa} \times \frac{2}{9} = 0.2 \text{ MPa}, 0.9 \text{ MPa} \times \frac{2}{3} = 0.6 \text{ MPa},$$

$$0.9 \text{ MPa} \times \frac{1}{9} = 0.1 \text{ MPa}, \text{ 则 } 0 \sim 20 \text{ min 内氨气的平均反应速率}$$

$$\text{为 } \frac{0.1 \text{ MPa}}{20 \text{ min}} = 0.005 \text{ MPa} \cdot \text{min}^{-1}; \text{ 反应的平衡常数 } K_p =$$

$$\frac{(0.1 \text{ MPa})^2}{0.2 \text{ MPa} \times (0.6 \text{ MPa})^3} = \frac{0.1^2}{0.2 \times 0.6^3} \text{ MPa}^{-2}。$$

②氨气的体积分数保持不变说明正、逆反应速率相等, 反应已达到平衡, **a 符合题意**;  $\text{N}_2$  与  $\text{H}_2$  的投料比与化学计量数之比一致, 则容器中的氢氮比始终保持不变, 故容器中氢氮比保持不变不能说明正、逆反应速率相等, 无法判断反应是否达到平衡, **b 不符合题意**; 氮气和氨气平均反应速率之比为 1:2 不能说明正、逆反应速率相等, 无法判断反应是否达到平衡, **c 不符合题意**; 由质量守恒定律可知, 反应前后气体的质量相等, 该反应为气体体积减小的反应, 在恒压密闭容器中反应时, 混合气体的密度是变量, 则混合气体的密度保持不变说明正、逆反应速率相等, 反应已达到平衡, **d 符合题意**。

③该反应为气体体积减小的反应, 若起始条件相同, 恒压密闭容器相当于恒容容器增大压强, 反应速率加快, 达到平衡的时间减少, 平衡向正反应方向移动, 氢气的百分含量减小, 则若起始条件相同, 在恒容容器中发生反应, 达到平衡所需时间大于恒压密闭容器, 氢气的百分含量高于恒压密闭容器, 故达到平衡时  $\text{H}_2$  的含量符合图中 g 点。

$$7. (1) -198 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2) > \quad \text{NO}_2 \text{ 含量先增大后减少}$$

$$(3) \textcircled{1} < \quad \frac{k_1 \cdot k_3}{k_2 \cdot k_4} \quad \textcircled{2} 415.7$$

$$(4) \textcircled{1} 0.171 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \quad \textcircled{2} \text{催化剂产生作用需要氧气参加}$$

**必刷知识** ⊙ 盖斯定律、与化学平衡相关的计算等

**【解析】**(1) 根据盖斯定律,  $\frac{1}{2} \times (2 \times \textcircled{2} - 3 \times \textcircled{3} + \textcircled{1})$  得到

$$\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H_4 = \frac{1}{2} \times (2 \times \Delta H_2 - 3 \times \Delta H_3 + \Delta H_1) = -198 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}。$$

(2) 由图甲可知,  $\text{NO}_2$  含量先增大后减少, 说明刚开始时反应

$\text{NO} \xrightarrow[k_{\text{甲}}]{\text{O}_2} \text{NO}_2$  的程度大于反应  $\text{NO}_2 \xrightarrow[k_{\text{乙}}]{\text{O}_2, \text{O}_3} \text{N}_2\text{O}_5$  的程度, 则

速率常数:  $k_{\text{甲}} > k_{\text{乙}}$ 。

(3) ①活化能越小, 反应速率越快, 则反应 I 与反应 II 的活化能:  $E_{\text{a1}} < E_{\text{a2}}$ ; 反应  $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$  的平衡常数

$K_c = \frac{c^2(\text{NO}_2)}{c(\text{O}_2)c^2(\text{NO})} = \frac{c^2(\text{NO}_2)}{c(\text{O}_2)c(\text{N}_2\text{O}_2)} \times \frac{c(\text{N}_2\text{O}_2)}{c^2(\text{NO})}$ , 当反应达到平

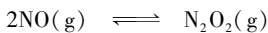
衡时,  $v_{1\text{正}} = k_1 \cdot c^2(\text{NO}) = v_{1\text{逆}} = k_2 \cdot c(\text{N}_2\text{O}_2)$ , 则  $\frac{c(\text{N}_2\text{O}_2)}{c^2(\text{NO})} =$

$\frac{k_1}{k_2}$ ,  $v_{2\text{正}} = k_3 \cdot c(\text{N}_2\text{O}_2) \cdot c(\text{O}_2) = v_{2\text{逆}} = k_4 \cdot c^2(\text{NO}_2)$ , 则

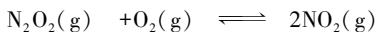
$\frac{c^2(\text{NO}_2)}{c(\text{O}_2)c(\text{N}_2\text{O}_2)} = \frac{k_3}{k_4}$ , 则  $K_c = \frac{c^2(\text{NO}_2)}{c(\text{O}_2)c(\text{N}_2\text{O}_2)} \times \frac{c(\text{N}_2\text{O}_2)}{c^2(\text{NO})} =$

$\frac{k_1 \cdot k_3}{k_2 \cdot k_4}$ 。

②设通入 2 mol NO, 1 mol  $\text{O}_2$ , 设反应 I 生成  $x$  mol  $\text{N}_2\text{O}_2$ , 反应 II 消耗  $y$  mol  $\text{N}_2\text{O}_2$ , 根据已知条件列出“三段式”:



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



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

达到平衡时 NO 转化率为  $\frac{2x}{2} \times 100\% = 90\%$ , 得  $x = 0.9$ ,

$\text{O}_2$  转化率为  $\frac{y}{1} \times 100\% = 40\%$ , 得  $y = 0.4$ , 平衡时气体总

物质的量为 2.1 mol, 则平衡时体系总压强为  $3 \times 10^5 \text{ Pa} \times$

$\frac{2.1}{3} = 2.1 \times 10^5 \text{ Pa}$ , 混合气体的总体积  $V = \frac{nRT}{p} =$

$\frac{2.1 \text{ mol} \times 8314 \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 400 \text{ K}}{2.1 \times 10^5 \text{ Pa}} = 33.256 \text{ L}$ , 则

$2\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2(\text{g})$  的平衡常数  $K_c = \frac{c(\text{N}_2\text{O}_2)}{c^2(\text{NO})} = \frac{\frac{0.9-0.4}{33.256}}{\left(\frac{0.2}{33.256}\right)^2} =$

415.7。

(4) ①有氧条件下, 5 min 内, 温度从 420 K 升高到 580 K, NO 的转化率由 2% 上升到 59%, 此时间段内 NO 的平均反应速

率  $v(\text{NO}) = \frac{3 \text{ mol} \times 59\% - 3 \text{ mol} \times 2\%}{2 \text{ L} \times 5 \text{ min}} = 0.171 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

②无氧条件下, NO 生成  $\text{N}_2$  的转化率较低, 原因可能是催化剂产生作用需要氧气参加。

## 真题风向练

### 8. C 必刷知识 ⑥ 反应热、平衡移动、平衡常数等





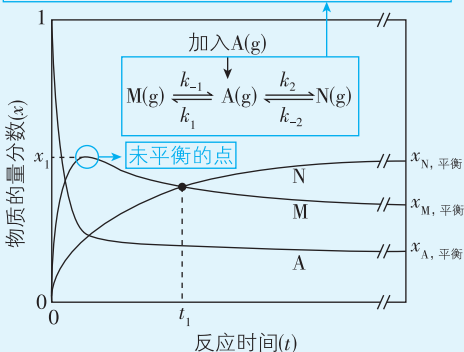
**【解析】**温度不同,平衡常数不相等,**A 错误**;反应体系为绝热体系,由题图可知, $L_1$ 至 $L_7$ 处气体温度不断升高,说明反应管中的总反应放热,反应①为吸热反应,则反应②为放热反应,即 $\Delta H_2 < 0$ ,**B 错误**; $L_9$ 相对 $L_5$ 温度较高,说明反应②进行程度更大,体系中气体的总物质的量减少,且温度升高,促进反应①正向进行, $H_2O$ 的物质的量增大,所以 $H_2O$ 的体积分数增大,**C 正确**;由题图知, $L_1$ 处 $CH_3OH$ 的体积分数小于 $CO$ 的体积分数,说明混合气从起始到通过 $L_1$ 处,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

### 第3章 ▶ 真题综合测试

**1. C 必刷考点** ①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

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



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

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

$\frac{k_2 x_{A,平衡}}{k_{-2}}$ ,推导出 $\frac{x_{N,平衡}}{x_{M,平衡}} = \frac{\frac{k_2 x_{A,平衡}}{k_{-2}}}{\frac{k_1 x_{A,平衡}}{k_{-1}}} = \frac{k_{-1} k_2}{k_{-2} k_1}$ ,**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 $x_{M,平衡}$ 不变,**C 错误**;若 $A(g) \longrightarrow M(g)$ 、 $A(g) \longrightarrow N(g)$ 为放热反应,则升高温度, $A(g) \longrightarrow M(g)$ 和 $A(g) \longrightarrow N(g)$ 的反应限度均减小,平衡时A的物质的量增多,总物质的量不变, $x_{A,平衡}$ 增大,**D 正确**。

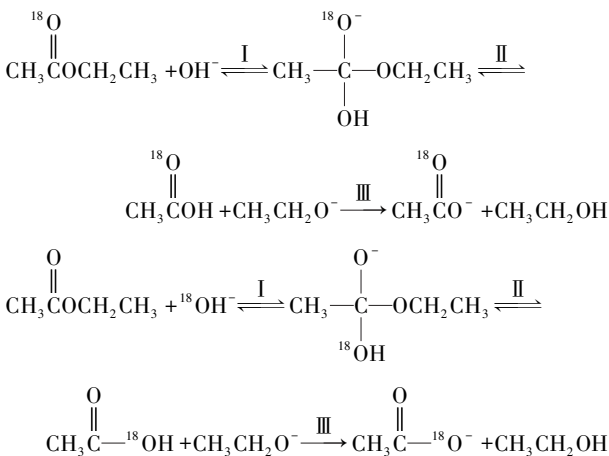
**易错警示** 催化剂能降低反应的活化能、加快反应速率,但不改变焓变和平衡转化率。



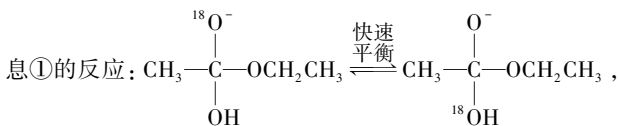
**风向速览** 高考化学中,多平衡体系中的“竞争反应”与“连续反应”是反应原理模块的核心难点,其命题设计紧密围绕学科核心素养(如证据推理与模型认知),突出对逻辑思维和信息整合能力的综合考查。新高考更注重真实情境下的反应情况分析(如碳中和背景下的  $\text{CO}_2$  转化),需综合速率方程、平衡常数及能量变化进行多维度推演。

## 2. D 必刷考点 ① 化学反应历程分析,涉及平衡移动、反应速率等

**【解析】**根据反应历程图可知,步骤 I 是溶液中的  $\text{OH}^-$  与酯中呈正电性的碳原子作用, **A 正确**;步骤 III 正向进行的趋势很大,使步骤 I 和 II 的平衡不断正移,导致酯在碱性条件下发生的水解反应不可逆, **B 正确**;由题表中数据可知,当取代基 R 带有电负性较大的原子时,酯的水解速率增大,因为电负性:  $\text{F} > \text{Cl}$ ,所以  $\text{FCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$  的水解速率比  $\text{ClCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$  的更快, **C 正确**;根据已知信息,两种情况下的反应历程如下:



其中,两种情况在经历步骤 I 后得到的中间体可发生已知信息①的反应:



因此以溶液中的金属阳离子是  $\text{Na}^+$  为例,两种情况下生成的醇均为  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ,羧酸盐均为  $\text{CH}_3\text{C}^{18}\text{OONa}$  与  $\text{CH}_3\text{CO}^{18}\text{ONa}$  的混合物, **D 错误**。

## 3. D 必刷知识 ① 化学反应速率、平衡状态分析等

**【解析】**由表知 0~2 min 内  $\Delta c(\text{W}) = (0.16 - 0.08) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,生成  $\Delta c(\text{X}) = 2\Delta c(\text{W}) = 0.16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,但一部分 X 转化为 Z,造成  $\Delta c(\text{X}) < 0.16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,则  $v(\text{X}) < \frac{0.160 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{2 \text{ min}} = 0.080 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ,故 **A 错误**;过程①

是完全反应,过程②是可逆反应  $4\text{X}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Z}(\text{g})$ ,增大容器容积不影响 Y 的产率,故平衡时 Y 的产率不变,故 **B 错误**;同一反应物质的速率之比等于化学计量数之比,平衡时  $v_{\text{逆}}(\text{X}) = 2v_{\text{正}}(\text{Z})$ ,即  $v_3 = 2v_2$ , $k_3c(\text{Z}) = 2k_2c^2(\text{X})$ ,若  $k_2 = k_3$ ,平衡时  $c(\text{Z}) = 2c^2(\text{X})$ ,故 **C 错误**;反应③的活化能大于反应②,



$\Delta H = \text{正反应活化能} - \text{逆反应活化能} < 0$ , 则  $4X(g) \rightleftharpoons 2Z(g)$

$\Delta H < 0$ , 该反应是放热反应, 升高温度, 平衡逆向移动, 则平衡时  $c(Z)$  减小, 故 **D 正确**。

**4. D 必刷知识** ① 反应活化能比较、反应速率计算、平衡移动等

**【解析】**由题表可知,  $400 \sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  内, 相同温度下, 乙烯选择性更高, 乙烷更易转化为乙烯, 反应 I 更易发生, 则反应活化能:  $I < II$ , **A 正确**;  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $5\text{ min}$  时, 乙烷的转化率为  $9.0\%$ , 可得转化的乙烷的总物质的量为  $2\text{ mol} \times 9.0\% = 0.18\text{ mol}$ , 而此温度下乙烯的选择性为  $80.0\%$ , 即转化为乙烯的乙烷的物质的量为  $0.18\text{ mol} \times 80.0\% = 0.144\text{ mol}$ , 则生成的乙烯的物质的量为  $0.144\text{ mol}$ , 故  $0 \sim 5\text{ min}$  反应 I 的平均速率为

$$v(\text{C}_2\text{H}_4) = \frac{\frac{0.144\text{ mol}}{10\text{ L}}}{5\text{ min}} = 2.88 \times 10^{-3}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}, \text{B 正确};$$

其他条件不变, 平衡后及时移除  $\text{H}_2\text{O}(g)$ , 反应 I 平衡正向移动, 可提高乙烯的产率, **C 正确**; 其他条件不变, 增大投料比  $\frac{n(\text{C}_2\text{H}_6)}{n(\text{CO}_2)}$  投料, 平衡后  $\text{CO}_2$  转化率提高,  $\text{C}_2\text{H}_6$  转化率降低, **D 错误**。

**5. D 必刷知识** ② 图像分析、反应速率、温度对平衡的影响分析等

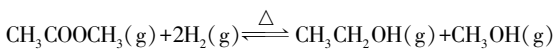
**思路分析** 此题虽仅给出三个不同温度下的数据, 但可自行构建模型, 把三个点用曲线连起来, 得到相同时间内该反应体系中醋酸甲酯的量随温度的变化关系, 而拐点应在  $T_2$  附近(不一定是  $T_2$ )。对于同一反应, 升高温度平衡向吸热反应方向移动, 而改变温度时, 平衡时的转化率应单调性变化, 图中三点连成的曲线出现拐点, 说明经  $t\text{ min}$  容器甲中因为温度低, 反应慢而未达到平衡, 容器丙中已达到平衡, 而因不确定具体拐点在哪里, 不能确定容器乙中是否达到平衡。

**【解析】**由容器乙、丙中  $t\text{ min}$  时醋酸甲酯的量可知, 升温后, 平衡逆向移动, 正反应放热,  $\Delta H < 0$ , **A 错误**;  $v(\text{H}_2) =$

$$2v(\text{CH}_3\text{COOCH}_3) = \frac{2 \times [n_{\text{起始}}(\text{CH}_3\text{COOCH}_3) - n_{t\text{ min}}(\text{CH}_3\text{COOCH}_3)]}{V \cdot t\text{ min}} =$$

$$\frac{2 \times (1\text{ mol} - 0.6\text{ mol})}{10\text{ L} \times t\text{ min}} = \frac{2}{25}t\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}, \text{B 错误};$$

由思路分析可知, 无法确定  $t\text{ min}$  时容器乙中是否达到平衡状态, 则无法比较其  $v(\text{正})$ 、 $v(\text{逆})$ , **C 错误**; 根据题给数据, 列三段式:



$n_{\text{起始}}/\text{mol}$	1	9.8	0	0
$n_{\text{转化}}/\text{mol}$	0.8	1.6	0.8	0.8
$n_{t\text{ min}}/\text{mol}$	0.2	8.2	0.8	0.8

容器丙中,  $n(\text{CH}_3\text{COOCH}_3) = 0.2\text{ mol}$ 、 $n(\text{H}_2) = 8.2\text{ mol}$ 、 $n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 0.8\text{ mol}$ 、 $n(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.8\text{ mol}$ ,  $n_{\text{总}} = 10.0\text{ mol}$ , 气体体积分数等于物质的量分数, 则容器丙中乙醇体积分数为

$$\frac{0.8\text{ mol}}{10.0\text{ mol}} \times 100\% = 8\%, \text{D 正确}。$$



## 6. (1) &lt; (2) - (2a+3b-c)

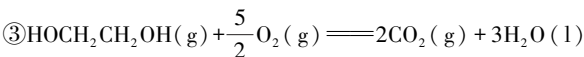
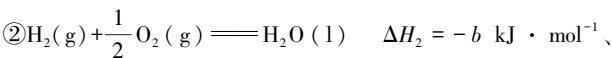
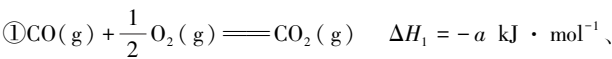
(3) 500 K 时, 反应的平衡常数很小, 反应正向进行程度小 (或 500 K 时催化剂失活等, 合理即可)

(4) ① I IV ② BD ③ 1.98 ④ 0.025

**必刷考点** ① 化学反应原理综合, 涉及反应热的计算、化学平衡移动、速率影响因素、化学平衡常数及相关计算等

**【解析】** (1) 随温度升高, 平衡常数减小, 说明温度升高, 平衡逆向移动, 正反应为放热反应 ( $\Delta H < 0$ )。

(2) 合成反应的热化学方程式为  $2\text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \xrightleftharpoons{\text{催化剂}} \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}(\text{g}) \quad \Delta H$ ; 各物质的燃烧热的热化学方程式为



$\Delta H_3 = -c \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 目标反应 =  $2 \times \text{反应①} + 3 \times \text{反应②} - \text{反应③}$ , 则  $\Delta H = 2\Delta H_1 + 3\Delta H_2 - \Delta H_3 = -(2a+3b-c) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

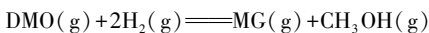
(3) 该反应为放热反应, 温度升高平衡常数减小, 500 K 时平衡常数  $< 1.3 \times 10^{-3}$ , 即反应正向进行的程度很小, 故即使压强很大, 乙二醇产率也很低; 也可能是在高温条件下, 催化剂失去活性。

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

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

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

④ 设初始投料 DMO 为 1 mol,  $\text{H}_2$  为 52.4 mol, 根据题图可知 A 点时 DMO 转化率为 80%, 转化了  $1 \text{ mol} \times 80\% = 0.8 \text{ mol}$ , 乙二醇和 MG 的选择性均为 50%, 即该点  $n(\text{乙二醇}) = n(\text{MG}) = 1 \text{ mol} \times 80\% \times 50\% = 0.4 \text{ mol}$ , 可列出三段式:



$$n_{\text{转}}/\text{mol} \quad 0.8 \quad 1.6 \quad 0.8 \quad 0.8$$



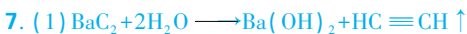
$$n_{\text{转}}/\text{mol} \quad 0.4 \quad 0.8 \quad 0.4 \quad 0.4$$

A 点时  $n(\text{DMO}) = 1 \text{ mol} - 0.8 \text{ mol} = 0.2 \text{ mol}$ ,  $n(\text{H}_2) = 52.4 \text{ mol} - 1.6 \text{ mol} - 0.8 \text{ mol} = 50 \text{ mol}$ ,  $n(\text{MG}) = 0.4 \text{ mol}$ ,  $n(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}) = 0.4 \text{ mol}$ ,  $n(\text{CH}_3\text{OH}) = 1.2 \text{ mol}$ ,  $n_{\text{总}} = (0.2 + 50 + 0.4 + 0.4 + 1.2) \text{ mol} = 52.2 \text{ mol}$ , 则  $\text{MG}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_3\text{OH}$  的物质的量分数分别为  $\frac{0.4}{52.2}$ 、 $\frac{50}{52.2}$ 、 $\frac{0.4}{52.2}$ 、 $\frac{1.2}{52.2}$ , 此时反应  $\text{MG}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}(\text{g}) + \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$  的浓度商  $Q_c =$

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

### 风向速览 反应原理中连续反应与竞争反应的命题特点

该题型主要以某物质的制备反应为情境,考查学生理解反应原理(化学平衡、反应速率、能量变化)、应用化学思想(守恒、极限)和解决陌生复杂问题的能力。聚焦定量分析与计算,包含选择性、转化率、产率、平衡常数等相关分析与计算。过程分析需要清晰地拆解连续反应的过程或辨析竞争反应的优先顺序和程度,当竞争反应或连续反应中的某一步是可逆反应时,需要考虑平衡移动对最终结果的影响。2024 年全国甲卷第 28 题、2024 年湖南卷第 18 题、2024 年江西卷第 16 题,均考查了反应原理中的连续反应或竞争反应。



(2) ①  $10^{16}$  ②  $10^5$   $10^5$

(3) ①  $\text{BaO}$  ② 反应在  $t_1$  到  $t_2$  时间是匀速进行的,在  $t_2$  时刻后速率为 0 固体反应物不影响反应速率,  $t_2$  时刻后反应物消耗完毕

**必刷题型** ④ 化学反应原理综合,涉及化学方程式书写、平衡常数的有关计算、反应速率分析等

**【解析】** (1)  $\text{Ba}$ 、 $\text{Ca}$  元素同主族,所以  $\text{BaC}_2$  与水的反应和  $\text{CaC}_2$  与水的反应相似,其反应的化学方程式为  $\text{BaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{HC} \equiv \text{CH} \uparrow$ 。

(2) ① 反应 I + 反应 II 得  $\text{BaCO}_3(\text{s}) + 4\text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{BaC}_2(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g})$ , 所以其平衡常数  $K = K_{\text{I}} \cdot K_{\text{II}} = \left(\frac{p_{\text{CO}}}{10^5 \text{ Pa}}\right)^3$ , 由图甲

可知, 1 585 K 时  $K_{\text{I}} = 10^{2.5}$ ,  $K_{\text{II}} = 10^{-1.5}$ , 则  $K = \left(\frac{p_{\text{CO}}}{10^5 \text{ Pa}}\right)^3 = 10^{2.5} \times 10^{-1.5} = 10$ , 所以  $p_{\text{CO}}^3 = 10 \times (10^5 \text{ Pa})^3 = 10^{16} \text{ Pa}^3$ , 则  $K_p = p_{\text{CO}}^3 = 10^{16} \text{ Pa}^3$ 。② 由图甲可知, 1 320 K 时反应 I 的  $K_{\text{I}} =$

$10^0 = 1$ , 即  $K_{\text{I}} = \left(\frac{p_{\text{CO}}}{10^5 \text{ Pa}}\right)^2 = 1$ , 所以  $p_{\text{CO}} = 10^5 \text{ Pa}$ ; 若将容器体

积压缩到原来的  $\frac{1}{2}$ , 由于温度不变, 所以反应的平衡常数不变, 重新建立平衡后  $p_{\text{CO}}$  不变, 即  $p_{\text{CO}} = 10^5 \text{ Pa}$ 。



(3) ①由图乙可知, 1 400 K 时, 在  $t_1 \sim t_3$  时间内,  $\text{BaC}_2$  的产率为 0, 而  $\text{BaCO}_3$  在 1 400 K 时已全部消耗, 结合反应 I 知,  $\text{BaCO}_3$  与 C 反应生成了 BaO, 体系中含 Ba 物种为 BaO。

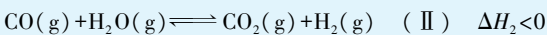
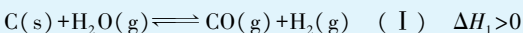
### 8. (1) $\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$

(2)  $\text{H}_2$  c 线代表  $\text{CO}_2$  摩尔分数随温度的变化, 温度高于  $T_1$  时, 平衡体系中只存在反应 II, 温度升高, 反应 II 平衡逆向移动,  $\text{CO}_2$  的物质的量逐渐减小, 摩尔分数逐渐降低

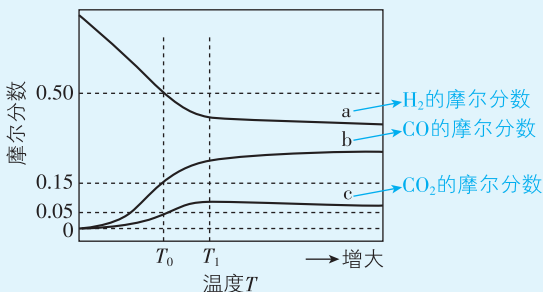
(3)  $\frac{5}{9}$  0.5 不变 不变

**必刷题型** ④ 化学反应原理综合, 涉及反应热计算、图像分析、平衡移动、平衡常数计算等

**要点图解** 反应体系中主要存在如下三个反应:



根据方程式分析可得, 体系中  $\text{H}_2$  的摩尔分数一定大于  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  的体积分数; 图像中所示温度范围内,  $\text{C}(\text{s})$  已经完全反应, 且温度大于  $T_1$  时,  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  完全分解, 即此后只考虑反应 II 对物质的摩尔分数的影响即可: 温度升高, 反应 II 平衡逆向移动, 则  $\text{CO}$  的摩尔分数增大,  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$  的摩尔分数减小。



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

(2) 由要点图解可知, a 线对应物种为  $\text{H}_2$ ; c 线代表  $\text{CO}_2$  摩尔分数随温度的变化, 温度高于  $T_1$  时, 平衡体系中只存在反应 II, 温度升高, 反应 II 平衡逆向移动,  $\text{CO}_2$  的物质的量逐渐减小, 摩尔分数逐渐降低。

(3) 温度为  $T_0$  时, 体系中各物质的摩尔分数如表所示:

物质	CO	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2$	$\text{H}_2\text{O}$
摩尔分数( $x$ )	0.15	0.05	0.5	$1 - 0.15 - 0.05 - 0.5 = 0.3$

反应 II 为反应前后气体总分子数不变的反应, 恒温恒压下, 气体压强之比等于气体物质的量之比, 则  $K_p = K_x =$

$$\frac{x(\text{CO}_2) \cdot x(\text{H}_2)}{x(\text{CO}) \cdot x(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0.05 \times 0.5}{0.15 \times 0.3} = \frac{5}{9}; \text{ 气体总物质的量为}$$

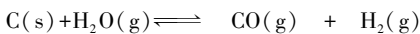
4.0 mol 时, 可根据摩尔分数计算各物质的物质的量, 如表:

物质	CO	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2$	$\text{H}_2\text{O}$
物质的量/mol	0.6	0.2	2	1.2

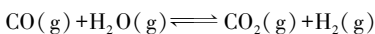




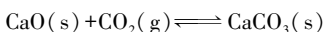
该条件下,部分反应Ⅱ中生成的  $\text{CO}_2$  发生反应Ⅲ转化为  $\text{CaCO}_3$ , 设生成的  $\text{CaCO}_3$  的物质的量为  $x \text{ mol}$ , 可列式:



转化量/mol  $0.6 + 0.2 + x$   $0.6 + 0.2 + x$



转化量/mol  $0.2 + x$   $0.2 + x$   $0.2 + x$



转化量/mol  $x$   $x$

则  $n(\text{H}_2) = (0.6 + 0.2 + x) \text{ mol} + (0.2 + x) \text{ mol} = 2 \text{ mol}$ , 解得  $x = 0.5$ , 即反应过程中生成的  $n(\text{CaCO}_3) = 0.5 \text{ mol}$ ; 该温度下, 反

应Ⅲ的  $K_p = \frac{1}{p(\text{CO}_2)}$ , 温度不变,  $K_p$  保持不变, 则  $p(\text{CO}_2)$  不变; 恒压条件下  $p(\text{CO}_2)$  不变, 即  $\text{CO}_2$  的摩尔分数不变, 温度不变, 反应的  $K_p$  均不变, 说明其他物质的分压也不变, 故  $p(\text{CO})$  不变。

### 9. (1) $\text{H}:\ddot{\text{S}}:\text{H}$ (2) +11

(3) 曲线 M 恒压体系, 有 He 的情况下与反应有关的各气体的分压较小, 则充入 He 相当于减小体系压强, 使三个反应的平衡正移,  $\text{CH}_4$  的平衡转化率更高

(4)  $1.2 \times 10^{-3}$   $\frac{16}{15}p_0$  (5) 0.4

(6)  $\text{H}_2\text{S}$  中的 H 元素能直接转化为  $\text{H}_2$  中的 H 元素, 原子利用率更高

**必刷题型** ② 化学反应原理综合, 涉及电子式、反应热的计算、化学平衡图像分析、反应速率的计算、工艺优点分析等

**【解析】** (1)  $\text{H}_2\text{S}$  分子中, S 原子分别与两个 H 原子形成 1 个共用电子对, 电子式为  $\text{H}:\ddot{\text{S}}:\text{H}$ 。

(2) 反应Ⅳ = 反应Ⅱ + 反应Ⅲ - 反应Ⅰ, 则  $\Delta H_4 = \Delta H_2 + \Delta H_3 - \Delta H_1 = (90 + 181 - 260) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(3) 两种情况下,  $\text{CH}_4$  与  $\text{H}_2\text{S}$  进料的初始分压之比相同, 即两者初始的物质的量之比相同, 恒压情况下, 充入 He 的体系相比于未充入 He 的体系相当于减小了体系的压强, 反应Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ的正反应都是气体总物质的量增大的反应, 因此充入 He 的体系相比于未充入 He 的体系, 三个反应的平衡都正移, 温度相同时反应Ⅰ和Ⅱ的平衡正移使  $\text{CH}_4$  的平衡转化率更高, 因此可知曲线 M 对应的是含有 He 的体系。

(4) 三个反应中, 含有 H 元素的生成物只有  $\text{H}_2$ , 且  $\text{H}_2$  中的 H 元素全部来自  $\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2\text{S}$ , 则可得关系式:  $\text{CH}_4 \sim 2\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S} \sim \text{H}_2$ 。反应到 5 min 时,  $\Delta n(\text{H}_2\text{S}) = 0.15 \text{ mol} \times 20\% = 0.03 \text{ mol}$ ,  $\Delta n(\text{CH}_4) = 0.3 \text{ mol} \times 5\% = 0.015 \text{ mol}$ , 则  $\Delta n(\text{H}_2) = 0.03 \text{ mol} \times 1 + 0.015 \text{ mol} \times 2 = 0.06 \text{ mol}$ ,  $v(\text{H}_2) = \frac{\Delta n(\text{H}_2)}{V \cdot \Delta t} = \frac{0.06 \text{ mol}}{10 \text{ L} \times 5 \text{ min}} =$

$1.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。由反应Ⅱ可知, 每消耗 1 mol  $\text{CH}_4$ , 气体总物质的量增加 1 mol; 由反应Ⅲ可知, 每消耗 2 mol  $\text{H}_2\text{S}$ , 气体总物质的量增加 1 mol; 且反应Ⅰ中每消耗 1 mol  $\text{CH}_4$  和 2 mol  $\text{H}_2\text{S}$ , 气体总物质的量也增加 2 mol, 则可由消耗的  $\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2\text{S}$  的物质的量求出气体增加的物质的量,



5 min 时相比于初始时, 气体总物质的量增加了  $0.015 \text{ mol} \times 1 + 0.03 \text{ mol} \times \frac{1}{2} = 0.03 \text{ mol}$ , 初始时气体总物质的量为  $0.3 \text{ mol} + 0.15 \text{ mol} = 0.45 \text{ mol}$ , 5 min 时气体总物质的量为  $0.45 \text{ mol} + 0.03 \text{ mol} = 0.48 \text{ mol}$ , 恒温恒容条件下, 气体压强之比等于气体物质的量之比, 则 5 min 时容器内总压为  $\frac{0.48 \text{ mol}}{0.45 \text{ mol}} \times p_0 = \frac{16}{15} p_0$ 。

(5) 设下标 1 和 2 分别代表  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{CH}_4$ , 则有  $a_1 = 4a_2$ ,  $\frac{V_1}{V_m} = \frac{4a_2 p_1}{1 + 4a_2 p_1 + a_2 p_2}$ , 把  $p_1 = p_2 = 2 \text{ MPa}$ 、 $V_1 = 0.6 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$  代入得①  $\frac{0.6 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}}{V_m} = \frac{4a_2 \times 2 \text{ MPa}}{1 + 4a_2 \times 2 \text{ MPa} + a_2 \times 2 \text{ MPa}} = \frac{8a_2 \text{ MPa}}{1 + 10a_2 \text{ MPa}}$ , 把  $p_1 = p_2 = 4 \text{ MPa}$ 、 $V_1 = 0.8 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$  代入得②  $\frac{0.8 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}}{V_m} = \frac{4a_2 \times 4 \text{ MPa}}{1 + 4a_2 \times 4 \text{ MPa} + a_2 \times 4 \text{ MPa}} = \frac{16a_2 \text{ MPa}}{1 + 20a_2 \text{ MPa}}$ , ①得  $\frac{0.6 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}}{0.8 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}} = \frac{8a_2 \text{ MPa}}{1 + 10a_2 \text{ MPa}}$ , ②得  $\frac{0.8 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}}{0.8 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}} = \frac{16a_2 \text{ MPa}}{1 + 20a_2 \text{ MPa}}$ , 即  $\frac{1 + 20a_2 \text{ MPa}}{2 + 20a_2 \text{ MPa}} = \frac{3}{4}$ , 解得  $a_2 = 0.1 \text{ MPa}^{-1}$ , 则  $a_1 = 4a_2 = 0.4 \text{ MPa}^{-1}$ 。

## 10. (1) C、H、Fe $\frac{16}{9}$

(2) ①  $\text{CH}_3\text{COO}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2] + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightleftharpoons$

$\text{CH}_3\text{COO}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\text{CO}] + \text{H}_2\text{O}$

②  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量过多会吸附生成的  $\text{NH}_3$ ; 催化剂  $\alpha\text{-Fe}$  的表面积减小, 催化活性降低

(3) ①  $\text{NaHCO}_3$  受热分解 ②  $\text{HCO}_3^-$  与  $-\text{NH}_2$  之间形成分子间氢键  $\text{DCOO}^-$

**必刷题型** ①氧化还原反应相关计算、化学方程式书写、图像分析、催化机理分析等

**【解析】**(1) 反应器 I 中发生反应  $3\text{CO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$  及  $3\text{H}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$ , 所以化合价发生改变的元素有 C、H、Fe 三种; 反应器 I 中 1 mol CO 及 1 mol  $\text{H}_2$  参与反应可生成 Fe 共  $\frac{4}{3} \text{ mol}$ , 反应器 II 中发生反应  $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{H}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\frac{4}{3} \text{ mol}$  Fe 参与反应理论上可获得  $\frac{16}{9} \text{ mol}$   $\text{H}_2$ 。

(2) ①用混合溶液吸收 CO 的反应过程中  $\text{Cu}^+$  的配位数增加, 化学方程式为  $\text{CH}_3\text{COO}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2] + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\text{CO}] + \text{H}_2\text{O}$ ; ②  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量过多会吸附生成的  $\text{NH}_3$ ; 根据图乙可知, 当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量大于 2% 时, 催化剂  $\alpha\text{-Fe}$  的表面积减小, 导致催化剂的活性降低, 所以出口处氨含量下降。

(3) ①温度高于  $70^\circ\text{C}$ ,  $\text{NaHCO}_3$  会受热分解, 导致反应物浓



度降低,进而使  $\text{HCOO}^-$  的产率降低。②由题图丁可知,  $-\text{NH}_2$  可与  $\text{HCO}_3^-$  之间形成分子间氢键  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 、 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ , 因此  $-\text{NH}_2$  可将  $\text{HCO}_3^-$  控制在催化剂表面;根据图丁机理可知,加氢方式判断关键在于步骤Ⅲ中  $\text{HCOO}^-$  中的氢是来自重氢气 ( $\text{D}_2$ ) 还是氨基,所以可以通过检测是否存在  $\text{DCOO}^-$  确认反应过程中的加氢方式。