



题型专练 反应平衡综合分析题

题组 1

1. (1) -164.9 低温

(2) 0.5 4.5

(3) A

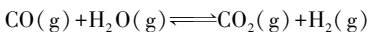
(4) $\text{CO}^* + \text{O}^* \rightleftharpoons \text{CO}_2^* + ^*$

(5) D

必刷知识 ①盖斯定律与热化学方程式、催化剂对化学反应速率的影响、化学平衡常数的计算、化学反应自发条件

【解析】(1)由盖斯定律可知,反应Ⅱ-反应Ⅰ可得 $4\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1 = -206.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 41.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -164.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。该反应的 $\Delta S < 0$,当 $\Delta H - T\Delta S < 0$ 时,反应可以自发进行,则该反应在低温下更易自发进行。

(2)条件1下没有甲烷生成,只发生了水煤气变换反应,该反应是一个反应前后气体分子数不变的反应。设在条件1下水蒸气和一氧化碳的投料分别为 12 mol 和 5 mol,反应达到平衡时参加反应的一氧化碳为 x mol,根据已知信息可得以下三段式:



起始量/mol 5 12 0 0

转化量/mol x x x x

平衡量/mol $5-x$ $12-x$ x x

$$p(\text{CO}_2) = \frac{x}{5-x+12-x+x+x} \times 3.40 \text{ MPa} = 0.60 \text{ MPa}, \text{解得 } x = 3,$$

水煤气变换反应的压强平衡常数 K_p 为

$$\frac{\left(\frac{3}{17} \times 3.40 \text{ MPa}\right)^2}{\left(\frac{12-3}{17} \times 3.40 \text{ MPa}\right) \times \left(\frac{5-3}{17} \times 3.40 \text{ MPa}\right)} = 0.5; \text{条件2下}$$

$p(\text{CO}_2) : p(\text{CH}_4) = 0.84 : 0.04 = 21 : 1$, CO 转化为 CH_4 的

选择性为 $\frac{1}{21+1} \times 100\% \approx 4.5\%$ 。

(3)按原水碳比通入冷的原料气,可以降低温度,反应物浓度增大导致 CO 的转化率稍减小,之后再通过催化剂层后,CO 的转化率又增大且高于原来的,与图中变化相符, **A 正确**; 喷入冷水(蒸气),可以降低温度,同时水蒸气的浓度增大,会导致 CO 的转化率增大,与图中变化不符, **B 错误**; 换热的过程在催化剂层外,并不会影响反应,故只有温度降低而不会引起转化率变化, **C 错误**。

(4)水煤气变换总反应为 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$,可以推知第⑥步基元反应为 CO^* 和 O^* 反应生成 CO_2^* 和 * ,该基元反应为 $\text{CO}^* + \text{O}^* \rightleftharpoons \text{CO}_2^* + ^*$ 。

(5)反应速率常数越小,则反应越慢,说明催化剂活性越差, 550~600 K 温度范围内,即横坐标 0.001 6~0.001 8 对应的



纵坐标 $\ln k$ 的数值中, Pd(111) 的最小, 因此 Pd(111) 催化的反应速率常数最小, 催化活性最差, 故选 D。

2. (1) +247.3

(2) A 该反应是吸热反应, 升高温度, 平衡正向移动, 平衡常数增大, A、B、C 三点中, A 点对应的温度最低

$$(3) (1+\alpha)p \quad \frac{4\alpha^4 p^2}{(1-\alpha)^2} \quad (4) ① = \quad ② <$$

必刷知识 ⊙ 盖斯定律及其有关计算、化学平衡移动、化学平衡常数的有关计算

【解析】 (1) 根据各物质的燃烧热可得 ① $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -890.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ② $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -283.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ③ $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。根据盖斯定律, ① - ② × 2 - 2 × ③ 可得 CH_4 、 CO_2 催化重整反应, 可知 $\Delta H = -890.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 2 \times (-283.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - 2 \times (-285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = +247.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 该反应焓变大于 0, 为吸热反应, 升高温度, 平衡正向移动, 平衡常数增大, 温度越低, 平衡常数越小, 所以 A 点对应的平衡常数最小。

(3) 假设反应开始时 CO_2 和 CH_4 的物质的量都是 1 mol, CO_2 的平衡转化率为 α , 则反应达到平衡时, H_2 、 CO 的物质的量都是 $2\alpha \text{ mol}$, CO_2 和 CH_4 的物质的量都是 $(1-\alpha) \text{ mol}$, 此时容器中气体的总物质的量 $n_{\text{平衡}}(\text{总}) = (1-\alpha) \text{ mol} + (1-\alpha) \text{ mol} + 2\alpha \text{ mol} + 2\alpha \text{ mol} = (2+2\alpha) \text{ mol}$, 在恒温恒容条件下, 气体的物质的量与压强成正比, 则 $\frac{2+2\alpha}{2} = \frac{p(\text{平})}{p}$, 解得 $p(\text{平}) = (1+\alpha)p$, 即平衡时容器内总压强为 $(1+\alpha)p$; 平衡时各种气体的平衡分压: $p(\text{CH}_4) = p(\text{CO}_2) = \frac{1-\alpha}{2+2\alpha} \times (1+\alpha)p = \frac{(1-\alpha)p}{2}$, $p(\text{H}_2) =$

$$p(\text{CO}) = \frac{2\alpha}{2+2\alpha} \times (1+\alpha)p = \alpha p, \text{ 则该反应的平衡常数 } K_p = \frac{p^2(\text{H}_2)p^2(\text{CO})}{p(\text{CH}_4)p(\text{CO}_2)} = \frac{(\alpha p)^2 \times (\alpha p)^2}{\frac{(1-\alpha)p}{2} \times \frac{(1-\alpha)p}{2}} = \frac{4\alpha^4 p^2}{(1-\alpha)^2}。$$

(4) ① 对于同一反应而言, 正、逆反应活化能的差值即为该反应的反应热, 而催化剂只改变反应的活化能, 不能改变反应的反应热, 所以不同催化剂作用下, 正、逆反应活化能的差值相等, 即 $E(\text{甲}) = E(\text{乙})$ 。

② 由图乙可知, z 点的温度高于 y 点, 温度越高, 反应速率越快, 所以 y 点对应的 $v_{\text{逆}} < z$ 点对应的 $v_{\text{正}}$ 。

3. (1) -49.3 (2) C (3) 防止催化剂中毒

$$(4) ① \text{甲} \quad ② \frac{25}{48} \quad (5) ④$$

(6) ① 主、副反应都是吸热反应, 升高温度, 平衡向正反应方向移动 ② 240~250 °C

必刷知识 ⊙ 盖斯定律及其有关计算、化学平衡的移动及其影响因素、化学平衡常数的有关计算、转化率的相关判断



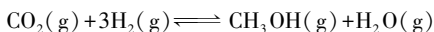
【解析】(1) 根据盖斯定律, 反应①+②可得反应③, 所以 $\Delta H_3 = 41.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + (-90.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -49.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 反应③正向放热, 升高温度, 平衡逆向移动, $\frac{n(\text{CH}_3\text{OH})}{n(\text{CO}_2)}$ 减小, **A 错误**; 充入 $\text{He}(\text{g})$, 使体系压强增大, 反应物和生成物浓度不变, 正、逆反应速率不变, 平衡不移动, $\frac{n(\text{CH}_3\text{OH})}{n(\text{CO}_2)}$ 不变, **B 错误**; 再充入 1 mol H_2 , H_2 浓度增大, 反应速率加快, 平衡正向移动, $\frac{n(\text{CH}_3\text{OH})}{n(\text{CO}_2)}$ 增大, **C 正确**; 将 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 从体系中分离出去, 平衡正向移动, $\frac{n(\text{CH}_3\text{OH})}{n(\text{CO}_2)}$ 增大, 但该瞬间正反应速率不变, 逆反应速率减慢, **D 错误**。

(3) 脱除其中的含硫杂质, 主要是为了防止含硫杂质与催化剂结合使得催化剂中毒。

(4) ①甲、乙两刚性容器中分别充入相同量的 CO_2 和 H_2 , 曲线 B 的初始压强小于曲线 A, 所以曲线 B 代表的是容积较大的甲容器。

②根据图甲中的曲线 A 可知, 反应前容器的总压强为 4 MPa , 达到平衡后总压强为 2.8 MPa , 根据同温同压下气体的分压与物质的量成正比, 设达到平衡时 CO_2 的压强变化量为 $x \text{ MPa}$, 则可列三段式如下:



起始压强/MPa 1 3 0 0

转化压强/MPa x $3x$ x x

平衡压强/MPa $1-x$ $3-3x$ x x

则有 $(1-x) + (3-3x) + x + x = 2.8$, $x = \frac{3}{5}$, 则 $K_p =$

$$\frac{p(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{CO}_2) \cdot p^3(\text{H}_2)} = \frac{\frac{3}{5} \text{ MPa} \times \frac{3}{5} \text{ MPa}}{\frac{2}{5} \text{ MPa} \times \left(\frac{6}{5} \text{ MPa}\right)^3} = \frac{25}{48} \text{ MPa}^{-2}。$$

(5) 决速步具有最高的活化能, 由图乙可知, 决定总反应反应速率快慢的是反应④。

(6) ①由图乙可知, 甲醇水蒸气重整制取 H_2 的反应是吸热反应, 主、副反应都是吸热反应, 升高温度, 平衡向正反应方向移动, 故 CH_3OH 转化率增大。

②由图丙可知, $240 \sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$ 时甲醇的平衡转化率较高, 且此时副反应的选择性较低, 故适宜温度在 $240 \sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

4. (1) ①+49.1 ②路径 II $\text{COHOH}^* + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{COOH}^* + \text{H}^* + 2\text{H}_2(\text{g})$ [或 $\text{COHOH}^* \rightleftharpoons \text{COOH}^* + \text{H}^*$]

(2) ①其他条件相同, 温度升高, 反应速率增大, 相同时间内

甲醇转化率增大 6 ② $\frac{0.275}{t} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 2.57

必刷知识 ①化学反应热的计算、活化能对反应速率的影响、温度对化学反应速率的影响、化学平衡常数

【解析】(1) ①由图甲可知, $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 中反应物的能量低于生成物, 为吸热反应, 反应焓变 $\Delta H_1 = +0.51 \times 1.6 \times 10^{-22} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \approx$



+49.1 kJ · mol⁻¹。

②相同条件下路径Ⅱ的最大活化能更小,更有利于生成氢气;活化能最大的一步是慢反应,是决速步骤,路径Ⅰ的决速步骤反应的化学方程式:COHOH* + 2H₂(g) ⇌ COOH* + H* + 2H₂(g) 或 COHOH* ⇌ COOH* + H*。

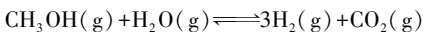
(2)①曲线的变化趋势的原因:其他条件相同,温度升高,反应速率增大,相同时间内甲醇转化率增大;根据图示,最佳催化剂 CuO/CeO₂-X 中的 X 为 6。

②M 点甲醇转化率为 55%,则反应 0.55 mol 甲醇,用 CH₃OH(g)

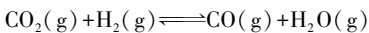
表示的反应 i 在 t min 内的平均速率为 $\frac{0.55 \text{ mol}}{2 \text{ L} \times t \text{ min}} =$

$\frac{0.275}{t} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$;反应达到平衡时,测得反应体系内

n(CO₂) 和 n(CO) 分别为 0.3 mol 和 0.6 mol,则存在:



起始量/mol	1	3	0	0
转化量/mol	0.9	0.9	2.7	0.3+0.6=0.9
平衡量/mol				0.3



起始量/mol

转化量/mol 0.6 0.6 0.6 0.6

平衡量/mol 0.6

则平衡时甲醇、水、氢气、二氧化碳分别为 0.1 mol、2.7 mol、

2.1 mol、0.3 mol,反应 i 的平衡常数 $K = \frac{\frac{0.3}{2} \times (\frac{2.1}{2})^3}{\frac{0.1}{2} \times \frac{2.7}{2}} \approx 2.57$ 。

题组 2

1. (1) (-c+a+b) kJ · mol⁻¹

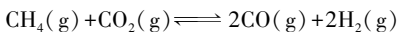
(2) ①0.12 mol · L⁻¹ · min⁻¹ 12.96 < ②< ③p(b)>p(a)

(3) I > 正反应为放热反应,升高温度,平衡逆向移动(或催化剂失活)

必刷知识 盖斯定律及其有关计算、化学反应速率的计算、化学平衡的移动及其影响因素、化学平衡常数的有关计算

【解析】(1)由盖斯定律可知,反应③-①-②可得反应 CH₄(g) + CO₂(g) ⇌ 2CO(g) + 2H₂(g),则 ΔH = (-c+a+b) kJ · mol⁻¹。

(2)①由图甲可知,c 点甲烷转化率为 60%,由题意可建立如下三段式:



起始浓度/(mol · L ⁻¹)	1	1	0	0
转化浓度/(mol · L ⁻¹)	0.6	0.6	1.2	1.2
平衡浓度/(mol · L ⁻¹)	0.4	0.4	1.2	1.2

由三段式数据可知,0 ~ 5 min 内甲烷的反应速率为

$\frac{0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{5 \text{ min}} = 0.12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$,反应的平衡常数 $K_1 =$

$\frac{1.2^2 \times 1.2^2}{0.4 \times 0.4} = 12.96$,若在此温度下向 A 容器的平衡体系中再



充入二氧化碳、甲烷各 0.4 mol ，一氧化碳、氢气各 1.2 mol ，该时刻反应的浓度商 $Q = \frac{2.4^2 \times 2.4^2}{0.8 \times 0.8} = 51.84 > K_1$ ，反应逆向进行，则逆反应速率大于正反应速率。

②由图甲可知，其他条件相同时，升高温度，甲烷的平衡转化率增大，平衡向正反应方向移动，平衡常数增大， a 点温度低于 c 点，则平衡常数 K_2 小于 K_1 。

③由图甲可知，其他条件相同时，升高温度，甲烷的平衡转化率增大， c 点温度高于 b 点，则 c 点甲烷平衡转化率与 b 点相等说明容器 B 中充入二氧化碳的物质的量大于 1 mol ， a 点甲烷的转化率小于 b 点，该反应是气体体积增大的反应，所以 a 点气体物质的量小于 b 点，混合气体压强小于 b 点。

(3) 由图乙可知，相同温度，反应相同时间，反应未达平衡时，催化剂 I 条件下反应③的甲烷转化率最高，则催化效果最佳的是催化剂 I；该反应正向放热，升高温度，甲烷平衡转化率降低， e 点甲烷转化率低于 d 点，则 e 点未达到平衡，正反应速率大于逆反应速率； f 点甲烷的转化率小于 d 点，是因为该反应为放热反应，升高温度，平衡向逆反应方向移动或催化剂失活。

2. (1) - 44

(2) 8.3%

(3) ① $p_3 < p_2 < p_1$ 反应 I 吸热，反应 II 放热，温度从 T_2 之后，

CO_2 转化率主要取决于反应 I ② $0.025 \frac{1}{27p^2} (\text{kPa})^{-2}$

(4) BiIn 合金(催化剂) 相对于 Bi 催化剂，BiIn 合金催化剂对应的活化能更小(能够促进 CO_2 的吸附，增强对 $^*\text{OCHO}$ 中间体的吸附)

必刷知识 ①盖斯定律应用、反应机理分析、平衡图像分析、平衡常数计算

【解析】(1) 设反应分别为① $\text{HCHO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta H_1 = -570.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、② $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta H_2 = -571.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、③ $\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HCHO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta H_3 = +43.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、④ $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ΔH ，根据盖斯定律，④ = ② - ① - ③，则 $\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1 - \Delta H_3 = [-571.6 - (-570.8) - 43.2] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 根据表中数据信息，40 min 时反应已达到平衡状态，设 CO_2 转化了 $a \text{ mol}$ ，列三段式：

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

根据平衡时 $\varphi(\text{CO}_2) = 0.200$ ，即 $\frac{1-a}{1-a+3-a+a} = 0.200$ ，解得 $a =$

0.25 ，达到平衡时 H_2 的转化率为 $\frac{0.25 \text{ mol}}{3 \text{ mol}} \times 100\% \approx 8.3\%$ 。

(3) ①在同一温度下， p_1 、 p_2 、 p_3 对应的 CO_2 平衡转化率逐渐



减小,反应 I 反应前后气体总分子数不变;反应 II 反应后气体总分子数减小,所以增大压强有利于提高 CO_2 平衡转化率,压强 p_1 、 p_2 、 p_3 从小到大的顺序: $p_3 < p_2 < p_1$; p_3 条件下,温度从 T_2 之后, CO_2 转化率变化的主要原因是反应 I 吸热,反应 II 放热,温度从 T_2 之后, CO_2 转化率主要取决于反应 I。

②设反应由起始到达到平衡时二氧化碳转化的物质的量为 x mol,根据信息列三段式:

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

恒温恒容条件下,气体压强与物质的量成正比, $\frac{1+3}{x} = \frac{8p}{p}$,

解得 $x = 0.5$, 则 $0 \sim 10$ min 内, $v(\text{CO}_2) = \frac{0.5 \text{ mol}}{2 \text{ L} \times 10 \text{ min}} =$

$0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; 平衡时 CO_2 、 H_2 、 CH_3OH 、 H_2O 的物质的量分别为 0.5 mol 、 1.5 mol 、 0.5 mol 、 0.5 mol , 根据 CH_3OH 的平衡分压为 $p \text{ kPa}$, 则有 $p(\text{CO}_2) = p(\text{CH}_3\text{OH}) = p(\text{H}_2\text{O}) = p \text{ kPa}$,

$p(\text{H}_2) = 3p \text{ kPa}$, 则平衡常数 $K_p = \frac{p(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{CO}_2) \cdot p^3(\text{H}_2)} = \frac{p \text{ kPa} \times p \text{ kPa}}{p \text{ kPa} \times (3p \text{ kPa})^3} = \frac{1}{27p^2} (\text{kPa})^{-2}$ 。

(4) 根据图乙中催化剂表面还原过程中各物质的相对能量变化,催化效果更好的是 BiIn 合金(催化剂); 相对于 Bi 催化剂, BiIn 合金催化剂对应的活化能更小(能够促进 CO_2 的吸附,增强对 $^* \text{OCHO}$ 中间体的吸附)。

3. (1) $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H = -(3a-2b) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2) 压强太小, 则 θ 小, 催化效果差, 且产率太小; 压强太大, 对设备要求高, 成本高且不安全

(3) ①③④

(4) 颜色变浅

(5) 2

(6) ③

(7) 16

必刷知识 ⑤盖斯定律、化学平衡的有关计算等

【解析】(1) 表示氢气的燃烧热的热化学方程式为 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H_1 = -a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 表示氨气的燃烧

热的热化学方程式为 $\text{NH}_3(\text{g}) + \frac{3}{4}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H_2 = -b \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 根据盖斯定律, 合成氨的热

化学方程式: $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H = 3\Delta H_1 - 2\Delta H_2 = -(3a-2b) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(3) ①在恒容条件下氢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, 故符合题意; ②恒容条件下, 设某时刻 N_2 消耗了 $a \text{ mol}$, 可列三段式:

	$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$		
起始量/mol	0.2	0.05	0.15



变化量/mol	a	$3a$	$2a$
某时刻量/mol	$0.2-a$	$0.05-3a$	$0.15+2a$

则 N_2 的物质的量分数为 $\frac{0.2-a}{0.2-a+0.05-3a+0.15+2a} =$

$\frac{0.2-a}{0.4-2a} = 0.5$, 因此 N_2 的物质的量分数不变不能说明反应已

达到平衡, 故不符合题意; ③该反应反应前后气体分子数改变, 恒温恒容条件下气体总压不变, 该反应一定达到平衡, 故符合题意; ④恒温恒容体系 NH_3 的分压不变说明其浓度不再变化, NH_3 的分压不变能说明反应已达到平衡, 故符合题意; ⑤恒容条件下, 由于该反应中所有物质均为气体, 根据质量守恒定律, 体系质量在反应中不发生变化, 则体系密度在反应中不发生变化, 因此体系密度不变不能作为判断反应达到平衡的标志, 故不符合题意, 答案为①③④。

(4) $2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$ 的 $\Delta S < 0$, 反应能自发进行, 则 $\Delta H < 0$, 为放热反应, 降低温度平衡正向移动, 混合气体颜色变浅。

(5) NO_2 与 N_2O_4 的混合气体总压强为 100 kPa, 密度为同状态下氢气密度的 34.5 倍, 则混合气体的平均摩尔质量为 $34.5 \times 2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 69 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 根据十字交叉法可得:

$$\begin{array}{ccc} NO_2 & 46 & 23 \\ & \diagdown & \diagup \\ & 69 & \\ & \diagup & \diagdown \\ N_2O_4 & 92 & 23 \end{array}$$

可知平衡后两种气体的物质的量之比 $n(NO_2) : n(N_2O_4) = 23 : 23 = 1 : 1$, 平衡时混合气体总压强为 100 kPa, 则

$$p(NO_2) = p(N_2O_4) = 50 \text{ kPa}, \text{ 平衡常数 } K_p^\ominus = \frac{p_{N_2O_4}/p^\ominus}{(p_{NO_2}/p^\ominus)^2} =$$

$$p^\ominus \frac{p_{N_2O_4}}{(p_{NO_2})^2} = 2。$$

(6) 增大压强, 反应①②③的平衡均应正向移动, 由于 $Ag(s)$ 已被消耗完, 则仅考虑反应③, 反应③平衡正向移动使气体总物质的量减小, 即 $n(NO) + n(NO_2) + n(N_2O_4)$ 减小, $n(NO)$ 基本不变, 则 $x(NO)$ 增大, 故变化趋势为③。

(7) 根据已知, N_2O_5 的可逆分解平衡时 $v_{\text{正}}(N_2O_5) =$

$v_{\text{逆}}(N_2O_5)$, 即 $k_{\text{正}} c(N_2O_5) = k_{\text{逆}} c(N_2O_4) \times c^{\frac{1}{2}}(O_2)$, 则平衡常

$$\text{数 } K = \frac{c(N_2O_4) \times c^{\frac{1}{2}}(O_2)}{c(N_2O_5)} = \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = \frac{0.1}{0.025} = 4, \text{ 根据 } pV = nRT \text{ 可得}$$

$$K = \frac{c(N_2O_4) \times c^{\frac{1}{2}}(O_2)}{c(N_2O_5)} = \frac{\left[\frac{1}{RT} p(N_2O_4)\right] \times \left[\frac{1}{RT} p(O_2)\right]^{\frac{1}{2}}}{\frac{1}{RT} p(N_2O_5)} = 4,$$

$$\text{因此 } K_p = \frac{p(N_2O_4) \times p(O_2)^{\frac{1}{2}}}{p(N_2O_5)} = 4 \times (RT)^{\frac{1}{2}} \text{ kPa}^{\frac{1}{2}} = 4 \times \left(\frac{25}{3} \times\right.$$

$$300)^{\frac{1}{2}} \text{ kPa}^{\frac{1}{2}} = 200 \text{ kPa}^{\frac{1}{2}}, \text{ 根据初始条件: } \frac{p_0(N_2O_4) \times p_0^{\frac{1}{2}}(O_2)}{p_0(N_2O_5)} =$$

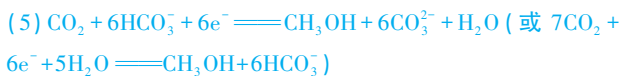
$$\frac{34 \text{ kPa} \times (8 \text{ kPa})^{\frac{1}{2}}}{17 \text{ kPa}} < 200 \text{ kPa}^{\frac{1}{2}}, \text{ 则反应正向进行, 假设达到平}$$



衡时氧气分压增加了 x kPa, 则平衡时 $\frac{p(\text{N}_2\text{O}_4) \times p^{\frac{1}{2}}(\text{O}_2)}{p(\text{N}_2\text{O}_5)} = \frac{(34+2x) \text{ kPa} \times [(8+x) \text{ kPa}]^{\frac{1}{2}}}{(17-2x) \text{ kPa}} = 200 \text{ kPa}^{\frac{1}{2}}$, 解得 $x=8$, 则平衡时 O_2 的压强为 $(8+8) \text{ kPa} = 16 \text{ kPa}$ 。

4. (1) -90.7 低温 (2) 1 1 (3) AC

(4) ①a ②0.009 6 ③温度升高到一定程度时以反应 II 为主, 该反应前后气体总分子数不变, 改变压强对其平衡没有影响



必刷知识 ⊙ 盖斯定律、化学平衡状态的判断方法、压强平衡常数的计算、电极反应式的书写

【解析】(1) 反应 I - 反应 II 可得反应 $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$, 根据盖斯定律可知, $\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 = (-49.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - 41.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -90.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 根据 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, $\Delta G < 0$ 时反应能自发进行, 该反应 $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$, 故低温下能自发进行。

(2) T_1 °C 时, 向恒压密闭容器中充入 1 mol $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 3 mol $\text{H}_2(\text{g})$, 若在该条件下只发生反应 I, 达到平衡时, 放出 20 kJ 能量; 若在相同条件下向相同容器中充入 a mol $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 和 b mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 达到平衡时, 吸收 29.5 kJ 的能量, 说明两条件下达到的平衡为等效平衡, 恒温恒压下相同容器中等效平衡的达到途径为投料量相当, 则 $a=1, b=1$ 。

(3) 两个反应中 CO_2 和 H_2 的化学计量数之比不同, 所以当 $n(\text{CO}_2) : n(\text{H}_2)$ 不变时, 反应达到了平衡状态, **A 符合题意**; 反应容器容积不变, 参与反应的物质均为气体, 总质量不变, 密度为一个定值, 所以密度不变不能说明反应达到平衡状态, **B 不符合题意**; 主反应反应前后气体分子数目改变, 故压强不变可以说明反应达到了平衡状态, **C 符合题意**; 没有考虑甲醇中的氢氧键的变化, 所以不能说明反应达到平衡状态, **D 不符合题意**。

(4) ①反应 I 是气体总分子数减小的反应, 反应 II 是气体总分子数不变的反应, 相同温度下, 增大压强, 反应 I 平衡正向移动, CO_2 的转化率增大, 则压强越大, $\alpha(\text{CO}_2)$ 越大, 即曲线 a 对应 5 MPa。

②设 CO_2 、 H_2 起始物质的量分别为 1 mol、3 mol, 设达到平衡时生成 CH_3OH x mol, 生成 CO y mol, 根据已知条件列出“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	x	$3x$	x	x
平衡量/mol	$1-x-y$	$3-3x-y$	x	$x+y$
	$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$			
起始量/mol	1	3	0	0
转化量/mol	y	y	y	y
平衡量/mol	$1-x-y$	$3-3x-y$	y	$x+y$

P 点时压强为 3 MPa, CO 的选择性为 50%, CO_2 的平衡转化



率为 20%, 则 $\frac{y}{x+y} = 0.5$, $\frac{x+y}{1} = 0.2$, 解得 $x = y = 0.1$, 则平衡时

$n(\text{H}_2\text{O}) = 0.2 \text{ mol}$, $n(\text{H}_2) = 2.6 \text{ mol}$, $n(\text{CO}) = n(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.1 \text{ mol}$, $n(\text{CO}_2) = 0.8 \text{ mol}$, $n_{\text{总}} = 3.8 \text{ mol}$, 反应 II 的压强平衡

$$\text{常数 } K_p = \frac{p(\text{H}_2\text{O}) \cdot p(\text{CO})}{p(\text{H}_2) \cdot p(\text{CO}_2)} = \frac{\left(\frac{0.2}{3.8} \times 3 \text{ MPa}\right) \times \left(\frac{0.1}{3.8} \times 3 \text{ MPa}\right)}{\left(\frac{2.6}{3.8} \times 3 \text{ MPa}\right) \times \left(\frac{0.8}{3.8} \times 3 \text{ MPa}\right)} \approx$$

0.009 6。

③反应 I 是放热反应, 升高温度, 平衡逆向移动, 使 $\alpha(\text{CO}_2)$ 减小, 反应 II 是吸热反应, 升高温度, 平衡正向移动, 使 $\alpha(\text{CO}_2)$ 增大, 随着温度升高, a、b、c 三条曲线接近重合的原因: 温度升高到一定程度时, 以反应 II 为主, 该反应是气体分子数不变的反应, 改变压强对平衡无影响。

(5) 该装置利用电解法将 CO_2 转化为甲醇, 所以电极 b 上的反应为 CO_2 得电子被还原为甲醇, 电解质溶液为 KHCO_3 溶液, 所以电极反应为 $\text{CO}_2 + 6\text{HCO}_3^- + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + 6\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ 或 $7\text{CO}_2 + 6\text{e}^- + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + 6\text{HCO}_3^-$ 。