

# 2021 年最新反应原理大题汇编（解析版）

## 一、考题分析

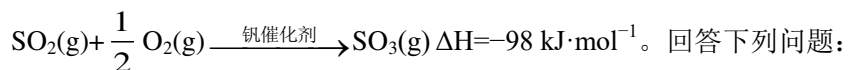
化学反应原理主要考查热化学、电化学、化学反应速率和化学平衡、电解质溶液等主干理论知识，主要命题点有盖斯定律的应用，反应速率和化学平衡的分析，化学平衡常数的表达式书写与计算，反应条件的分析选择、生产生活中的实际应用等，试题常以填空、读图、作图、计算等形式呈现。

## 二、近五年考点分布分析

| 全国卷 | 年份   | 题号 | 试题载体类型 |          | 考点分布 |         |           |       |                 |      |          |
|-----|------|----|--------|----------|------|---------|-----------|-------|-----------------|------|----------|
|     |      |    | 气相反应体系 | 液相（溶液）体系 | 反应热  | 速率因素及计算 | 平衡标志及移动原理 | 转化率计算 | 五大平衡常数的计算       | 图像分析 | 电化学原理及应用 |
| I   | 2020 | 28 | √      |          | √    | √       |           | √     | K <sub>p</sub>  | √    |          |
|     | 2019 | 28 | √      |          | √    | √       |           |       |                 | √    |          |
|     | 2018 | 28 | √      |          | √    | √       |           |       | K <sub>p</sub>  | 表    |          |
|     | 2017 | 28 | √      |          | √    |         |           | √     | K               |      |          |
|     | 2016 | 27 |        | √        |      | √       | √         |       | K <sub>sp</sub> | √    |          |
| II  | 2020 | 28 | √      |          | √    | √       |           | √     | K <sub>p</sub>  |      | √        |
|     | 2019 | 27 | √      |          | √    | √       | √         | √     | K <sub>p</sub>  | √    | √        |
|     | 2018 | 27 | √      |          | √    | √       |           | √     | K               | √    |          |
|     | 2017 | 27 | √      |          | √    |         | √         | √     | K               | √    |          |
|     | 2016 | 27 | √      |          | √    |         | √         |       |                 | √    |          |
| III | 2020 | 28 | √      |          |      | √       | √         |       | K <sub>p</sub>  | √    |          |
|     | 2019 | 28 | √      |          | √    |         | √         |       | K               | √    | √        |
|     | 2018 | 28 | √      |          | √    | √       |           | √     |                 | √    |          |
|     | 2017 | 28 |        | √        | √    | √       | √         |       | K               | √    |          |
|     | 2016 | 27 |        |          | √    | √       |           | √     | 表达式             | √    |          |

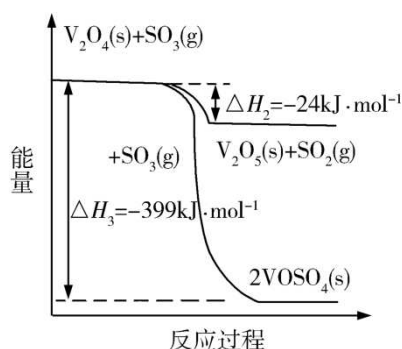
## [高考真题]

1. （2020 年全国 1 卷）硫酸是一种重要的基本化工产品，接触法制硫酸生产中的关键工序是 SO<sub>2</sub> 的催化氧化：

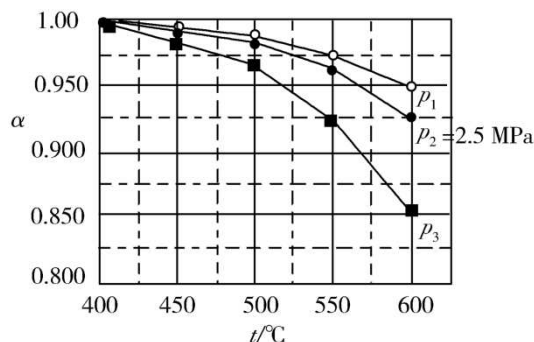


(1) 钒催化剂参与反应的能量变化如图所示，V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(s) 与 SO<sub>2</sub>(g) 反应生成 VOSO<sub>4</sub>(s) 和 V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(s) 的热化学方程式为：

\_\_\_\_\_。

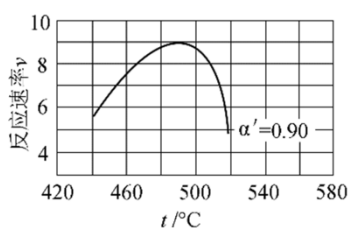


(2)当  $\text{SO}_2(\text{g})$ 、 $\text{O}_2(\text{g})$ 和  $\text{N}_2(\text{g})$ 起始的物质的量分数分别为 7.5%、10.5%和 82%时,在 0.5MPa、2.5MPa 和 5.0MPa 压强下, $\text{SO}_2$ 平衡转化率  $\alpha$  随温度的变化如图所示。反应在 5.0MPa、550℃时的  $\alpha=$ \_\_\_\_\_,判断的依据是\_\_\_\_\_。影响  $\alpha$  的因素有\_\_\_\_\_。



(3)将组成(物质的量分数)为 2m%  $\text{SO}_2(\text{g})$ 、m%  $\text{O}_2(\text{g})$ 和 q%  $\text{N}_2(\text{g})$ 的气体通入反应器,在温度 t、压强 p 条件下进行反应。平衡时,若  $\text{SO}_2$  转化率为  $\alpha$ ,则  $\text{SO}_3$  压强为\_\_\_\_\_,平衡常数  $K_p=$ \_\_\_\_\_(以分压表示,分压=总压 $\times$ 物质的量分数)。

(4)研究表明, $\text{SO}_2$ 催化氧化的反应速率方程为: $v=k\left(\frac{\alpha}{\alpha'}-1\right)^{0.8}(1-n\alpha')$ 。式中:k 为反应速率常数,随温度 t 升高而增大; $\alpha$  为  $\text{SO}_2$  平衡转化率, $\alpha'$ 为某时刻  $\text{SO}_2$  转化率,n 为常数。在  $\alpha'=0.90$  时,将一系列温度下的 k、 $\alpha$  值代入上述速率方程,得到 v~t 曲线,如图所示。



曲线上 v 最大值所对应温度称为该  $\alpha'$  下反应的最适宜温度  $t_m$ 。t< $t_m$  时, v 逐渐提高; t> $t_m$  后, v 逐渐下降。原因是\_\_\_\_\_。

【答案】 $2\text{V}_2\text{O}_5(\text{s})+2\text{SO}_2(\text{g})\rightleftharpoons 2\text{VOSO}_4(\text{s})+\text{V}_2\text{O}_4(\text{s}) \quad \Delta H=-351 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$     0.975    该反应气体分子数减少,增大压强, $\alpha$  提高。所以,该反应在 550℃、压强为 5.0MPa>2.5MPa= $p_2$ 的,所以  $p_1=5.0\text{MPa}$     反应物( $\text{N}_2$ 和  $\text{O}_2$ )的

起始浓度(组成)、温度、压强     $\frac{2m\alpha p}{100-m\alpha} \cdot \frac{\alpha}{(1-\alpha)^{1.5} \cdot \left(\frac{mp}{100-m\alpha}\right)^{0.5}}$     升高温度,k 增大使 v 逐渐提高,

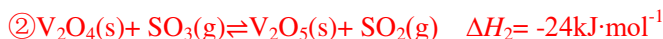
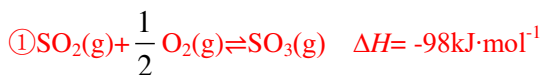
但  $\alpha$  降低使 v 逐渐下降。当  $t<t_m$ , k 增大对 v 的提高大于  $\alpha$  引起的降低; 当  $t>t_m$ , k 增大对 v 的提高小于  $\alpha$  引起的降低

【分析】

根据盖斯定律,用已知的热化学方程式通过一定的数学运算,可以求出目标反应的反应热;根据压强对化学平衡的影响,分析图中数据找到所需要的数据;根据恒压条件下总压不变,求出各组分的分压,进一步可以求出平衡常数;根据题中所给的速率公式,分析温度对速率常数及二氧化硫的转化率的影响,进一步分析对速率的影响。

【详解】

(1)由题中信息可知:



根据盖斯定律可知, ③-②×2 得  $2\text{V}_2\text{O}_5(\text{s}) + 2\text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{VOSO}_4(\text{s}) + \text{V}_2\text{O}_4(\text{s})$ , 则  $\Delta H =$

$\Delta H_1 - 2\Delta H_2 = (-399 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 2 = -351 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 所以该反应的热化学方程式为:  $2\text{V}_2\text{O}_5(\text{s}) + 2\text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{VOSO}_4(\text{s}) + \text{V}_2\text{O}_4(\text{s}) \quad \Delta H = -351 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;

(2)  $\text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g})$ , 该反应是一个气体分子数减少的放热反应, 故增大压强可以使化学平衡向正反应方向移动。因此, 在相同温度下, 压强越大,  $\text{SO}_2$  的平衡转化率越大, 所以, 该反应在  $550^\circ\text{C}$ 、压强为  $5.0 \text{ MPa}$  条件下,  $\text{SO}_2$  的平衡转化率一定高于相同温度下、压强为  $2.5 \text{ MPa}$  的, 因此,  $p_1 = 5.0 \text{ MPa}$ , 由图中数据可知,  $\alpha = 0.975$ 。影响  $\alpha$  的因素就是影响化学平衡移动的因素, 主要有反应物 ( $\text{N}_2$  和  $\text{O}_2$ ) 的浓度、温度、压强等。

(3)假设原气体的物质的量为  $100 \text{ mol}$ , 则  $\text{SO}_2$ 、 $\text{O}_2$  和  $\text{N}_2$  的物质的量分别为  $2m \text{ mol}$ 、 $m \text{ mol}$  和  $q \text{ mol}$ ,

$2m + m + q = 3m + q = 100$ ,  $\text{SO}_2$  的平衡转化率为  $\alpha$ , 则有下列关系:

|          |                |   |                          |                                    |               |
|----------|----------------|---|--------------------------|------------------------------------|---------------|
|          | $\text{SO}_2$  | + | $\frac{1}{2} \text{O}_2$ | $\xrightleftharpoons{\text{矾催化剂}}$ | $\text{SO}_3$ |
| 起始量(mol) | $2m$           |   | $m$                      |                                    | $0$           |
| 变化量(mol) | $2m\alpha$     |   | $m\alpha$                |                                    | $2m\alpha$    |
| 平衡量(mol) | $2m(1-\alpha)$ |   | $m(1-\alpha)$            |                                    | $2m\alpha$    |

平衡时气体的总物质的量为  $n(\text{总}) = 2m(1-\alpha) + m(1-\alpha) + 2m\alpha + q \text{ mol}$ , 则  $\text{SO}_3$  的物质的量分数为

$$\frac{n(\text{SO}_3)}{n(\text{总})} \times 100\% = \frac{2m\alpha \text{ mol}}{2m(1-\alpha) + m(1-\alpha) + 2m\alpha + q \text{ mol}} \times 100\% = \frac{2m\alpha}{100 - m\alpha} \times 100\%。$$

该反应在恒压容器中  
进行, 因此,  $\text{SO}_3$  的分压  $p(\text{SO}_3) = \frac{2m\alpha p}{100 - m\alpha}$ ,  $p(\text{SO}_2) = \frac{2m(1-\alpha)p}{100 - m\alpha}$ ,  $p(\text{O}_2) = \frac{m(1-\alpha)p}{100 - m\alpha}$ , 在该条件下,  $\text{SO}_2(\text{g}) +$

$$\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g}) \text{ 的 } K_p = \frac{p(\text{SO}_3)}{p(\text{SO}_2) \times p^{0.5}(\text{O}_2)} = \frac{\frac{2m\alpha p}{100 - m\alpha}}{\frac{2m(1-\alpha)p}{100 - m\alpha} \times \left( \frac{m(1-\alpha)p}{100 - m\alpha} \right)^{0.5}} = \frac{\alpha}{(1-\alpha)^{1.5} \left( \frac{mp}{100 - m\alpha} \right)^{0.5}}。$$

(4) 由于该反应是放热反应, 温度升高后  $\alpha$  降低。由题中信息可知,  $v = k \left( \frac{\alpha}{\alpha'} - 1 \right)^{0.8} (1 - n\alpha')$ , 升高温度,  $k$  增大使  $v$  逐渐提高, 但  $\alpha$  降低使  $v$  逐渐下降。当  $t < t_m$ ,  $k$  增大对  $v$  的提高大于  $\alpha$  引起的降低; 当  $t > t_m$ ,  $k$  增大对  $v$  的提高小于  $\alpha$  引起的降低。

2. (2020 年全国 2 卷) 天然气的主要成分为  $\text{CH}_4$ , 一般还含有  $\text{C}_2\text{H}_6$  等烃类, 是重要的燃料和化工原料。

(1)乙烷在一定条件可发生如下反应:  $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H$ , 相关物质的燃烧热数据如下表所示:

|  |                                   |                                   |                    |
|--|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------|
| 物质   | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g) | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g) | H <sub>2</sub> (g) |
| 燃烧热 $\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ | -1560                             | -1411                             | -286               |

①  $\Delta H = \underline{\hspace{2cm}} \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

② 提高该反应平衡转化率的方法有           、          。

③ 容器中通入等物质的量的乙烷和氢气，在等压下( $p$ )发生上述反应，乙烷的平衡转化率为  $\alpha$ 。反应的平衡常数  $K_p = \underline{\hspace{2cm}}$  (用平衡分压代替平衡浓度计算，分压=总压 $\times$ 物质的量分数)。

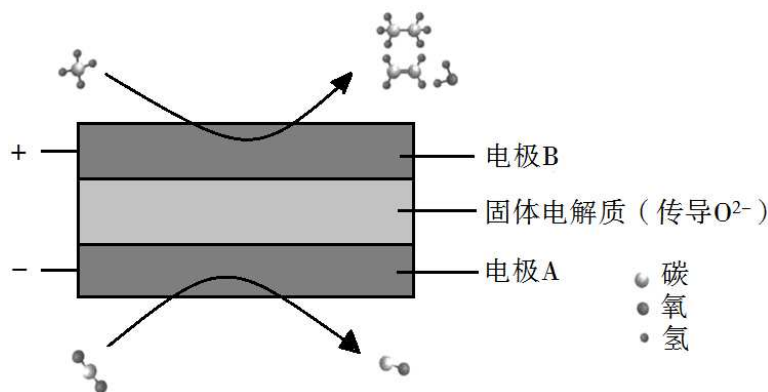
(2) 高温下，甲烷生成乙烷的反应如下： $2\text{CH}_4 \xrightarrow{\text{高温}} \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$ 。反应在初期阶段的速率方程为： $r = k \times c_{\text{CH}_4}$ ，其中  $k$  为反应速率常数。

① 设反应开始时的反应速率为  $r_1$ ，甲烷的转化率为  $\alpha$  时的反应速率为  $r_2$ ，则  $r_2 = \underline{\hspace{1cm}} r_1$ 。

② 对于处于初期阶段的该反应，下列说法正确的是           。

- A. 增加甲烷浓度， $r$  增大      B. 增加  $\text{H}_2$  浓度， $r$  增大  
C. 乙烷的生成速率逐渐增大    D. 降低反应温度， $k$  减小

(3)  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  都是比较稳定的分子，科学家利用电化学装置实现两种分子的耦合转化，其原理如下图所示：



① 阴极上的反应式为           。

② 若生成的乙烯和乙烷的体积比为 2:1，则消耗的  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  体积比为           。

**【答案】** 137    升高温度    减小压强(增大体积)     $\frac{\alpha(1+\alpha)}{(2+\alpha)(1-\alpha)} \times p$      $1-\alpha$     AD     $\text{CO}_2 + 2\text{e}^- = \text{CO} + \text{O}^{2-}$

6:5

**【分析】**

(1) ① 先写出三种气体的燃烧热的热化学方程式，然后根据盖斯定律进行计算，得到目标反应的  $\Delta H$ ；

② 反应  $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$  为气体体积增大的吸热反应，升高温度、减小压强平衡等都向正反应方向移动；

③ 根据已知乙烷的转化率，设起始时加入的乙烷和氢气各为 1mol，列出三段式，求出平衡时各物质的分压，带入平衡常数的计算公式进行计算；

(2) ① 根据  $r = k \times c_{\text{CH}_4}$ ，若  $r_1 = kc$ ，甲烷转化率为  $\alpha$  时，甲烷的浓度为  $c(1-\alpha)$ ，则  $r_2 = kc(1-\alpha)$ ；

②根据反应初期的速率方程为： $r=k \times c_{\text{CH}_4}$ ，其中  $k$  为反应速率常数，据此分析速率变化的影响因素；

(3) ①由图可知， $\text{CO}_2$ 在阴极得电子发生还原反应，电解质传到  $\text{O}^{2-}$ ，据此写出电极反应；

②令生成乙烯和乙烷分别为 2 体积和 1 体积，根据阿伏加德罗定律，同温同压下，气体体积比等于物质的量之比，再根据得失电子守恒，得到发生的总反应，进而计算出为消耗  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  的体积比。

【详解】

(1)①由表中燃烧热数值可知：

① $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + \frac{7}{2}\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Delta H_1 = -1560\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；② $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Delta H_2 = -1411\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；

③ $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Delta H_3 = -286\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；根据盖斯定律可知，①-②-③得  $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ ，则  $\Delta H =$

$\Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_3 = (-1560\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) - (-1411\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) - (-286\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = 137\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，故答案为 137；

②反应  $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$  为气体体积增大的吸热反应，升高温度、减小压强平衡都向正反应方向移动，故提高该反应平衡转化率的方法有升高温度、减小压强（增大体积）；

③设起始时加入的乙烷和氢气各为 1mol，列出三段式，



|          |            |          |            |
|----------|------------|----------|------------|
| 起始 (mol) | 1          | 0        | 1          |
| 转化 (mol) | $\alpha$   | $\alpha$ | $\alpha$   |
| 平衡 (mol) | $1-\alpha$ | $\alpha$ | $1+\alpha$ |

平衡时， $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$  和  $\text{H}_2$  平衡分压分别为  $\frac{1-\alpha}{2+\alpha}p$ 、 $\frac{\alpha}{2+\alpha}p$  和  $\frac{1+\alpha}{2+\alpha}p$ ，则反应的平衡常数为  $K_p = \frac{\alpha(1+\alpha)}{(2+\alpha)(1-\alpha)}$ ；

(2) ①根据  $r=k \times c_{\text{CH}_4}$ ，若  $r_1 = kc$ ，甲烷转化率为  $\alpha$  时，甲烷的浓度为  $c(1-\alpha)$ ，则  $r_2 = kc(1-\alpha)$ ，所以  $r_2 = (1-\alpha)r_1$ ；

②A. 增大反应物浓度反应速率增大，故 A 说法正确；

B. 由速率方程可知，初期阶段的反应速率与氢气浓度无关，故 B 说法错误；

C. 反应物甲烷的浓度逐渐减小，结合速率方程可知，乙烷的生成速率逐渐减小，故 C 说法错误；

D. 化学反应速率与温度有关，温度降低，反应速率常数减小，故 D 正确。

答案选 AD。

(3) ①由图可知， $\text{CO}_2$ 在阴极得电子发生还原反应，电极反应为  $\text{CO}_2 + 2\text{e}^- = \text{CO} + \text{O}^{2-}$ ；

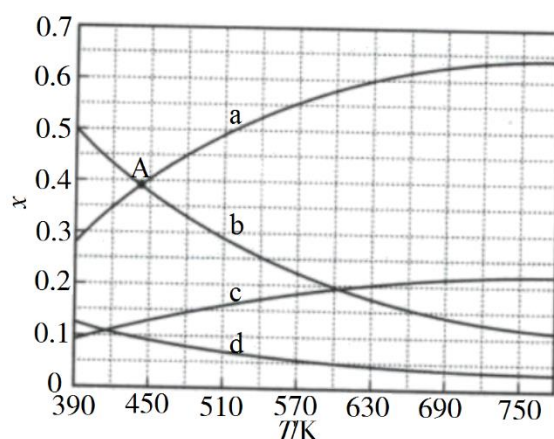
②令生成乙烯和乙烷分别为 2 体积和 1 体积，根据阿伏加德罗定律，同温同压下，气体体积比等于物质的量之比，再根据得失电子守恒，得到发生的总反应为： $6\text{CH}_4 + 5\text{CO}_2 = 2\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + 5\text{H}_2\text{O} + 5\text{CO}$ ，即消耗  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  的体积比为 6:5。故答案为：6:5。

3. (2020 年全国 3 卷) 二氧化碳催化加氢合成乙烯是综合利用  $\text{CO}_2$  的热点研究领域。回答下列问题：

(1)  $\text{CO}_2$  催化加氢生成乙烯和水的反应中，产物的物质的量之比  $n(\text{C}_2\text{H}_4) : n(\text{H}_2\text{O}) =$ \_\_\_\_\_。当反应达到平衡时，若增大压强，则  $n(\text{C}_2\text{H}_4)$ \_\_\_\_\_ (填“变大”“变小”或“不变”)。

(2) 理论计算表明，原料初始组成  $n(\text{CO}_2) : n(\text{H}_2) = 1 : 3$ ，在体系压强为 0.1MPa，反应达到平衡时，四种组分的物质

的量分数  $x$  随温度  $T$  的变化如图所示。



图中，表示  $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{CO}_2$  变化的曲线分别是\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_。 $\text{CO}_2$  催化加氢合成  $\text{C}_2\text{H}_4$  反应的  $\Delta H$ \_\_\_\_\_0(填“大于”或“小于”)。

(3)根据图中点 A(440K, 0.39)，计算该温度时反应的平衡常数  $K_p$ =\_\_\_\_\_  $(\text{MPa})^{-3}$ (列出计算式。以分压表示，分压=总压 $\times$ 物质的量分数)。

(4)二氧化碳催化加氢合成乙烯反应往往伴随副反应，生成  $\text{C}_3\text{H}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$ 、 $\text{C}_4\text{H}_8$  等低碳烃。一定温度和压强条件下，为了提高反应速率和乙烯选择性，应当\_\_\_\_\_。

【答案】1：4 变大 d c 小于  $\frac{9}{4} \times \frac{1}{0.039^3}$  或  $\frac{0.39^4 \times \frac{0.39}{4}}{0.39^6 \times (\frac{0.39}{3})^2} \times \frac{1}{0.1^3}$  等 选择合适催化剂等

### 【分析】

根据质量守恒定律配平化学方程式，可以确定产物的物质的量之比。根据可逆反应的特点分析增大压强对化学平衡的影响。根据物质的量之比等于化学计量数之比，从图中找到关键数据确定代表各组分的曲线，并计算出平衡常数。根据催化剂对化反应速率的影响和对主反应的选择性，工业上通常要选择合适的催化剂以提高化学反应速率、减少副反应的发生。

### 【详解】

(1) $\text{CO}_2$  催化加氢生成乙烯和水，该反应的化学方程式可表示为  $2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2 = \text{CH}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ ，因此，该反应中产物的物质的量之比  $n(\text{C}_2\text{H}_4) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 4$ 。由于该反应是气体分子数减少的反应，当反应达到平衡状态时，若增大压强，则化学平衡向正反应方向移动， $n(\text{C}_2\text{H}_4)$  变大。

(2) 由题中信息可知，两反应物的初始投料之比等于化学计量数之比；由图中曲线的起点坐标可知，c 和 a 所表示的物质的物质的量分数之比为 1:3、d 和 b 表示的物质的物质的量分数之比为 1:4，则结合化学计量数之比可以判断，表示乙烯变化的曲线是 d，表示二氧化碳变化曲线的是 c。由图中曲线的变化趋势可知，升高温度，乙烯的物质的量分数减小，则化学平衡向逆反应方向移动，则该反应为放热反应， $\Delta H$  小于 0。


(3) 原料初始组成  $n(\text{CO}_2) : n(\text{H}_2) = 1 : 3$ ，在体系压强为 0.1MPa 建立平衡。由 A 点坐标可知，该温度下，氢气和水的物质的量分数均为 0.39，则乙烯的物质的量分数为水的四分之一，即  $\frac{0.39}{4}$ ，二氧化碳的物质的量分数为氢气的三

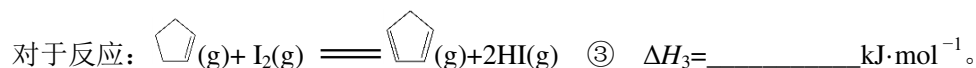
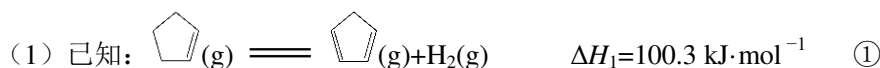
分之一，即  $\frac{0.39}{3}$ ，因此，该温度下反应的平衡常数  $K_p = \frac{0.39^4 \times \frac{0.39}{4}}{0.39^6 \times \left(\frac{0.39}{3}\right)^2} \times \frac{1}{0.1^3} (\text{MPa})^{-3} = \frac{9}{4} \times \frac{1}{0.039^3} (\text{MPa})^{-3}$ 。


(4)工业上通常通过选择合适的催化剂，以加快化学反应速率，同时还可以提高目标产品的选择性，减少副反应的发生。因此，一定温度和压强下，为了提高反应速率和乙烯的选择性，应当选择合适的催化剂。

【点睛】

本题确定图中曲线所代表的化学物质是难点，其关键在于明确物质的量的分数之比等于各组分的物质的量之比，也等于化学计量数之比（在初始投料之比等于化学计量数之比的前提下，否则不成立）。

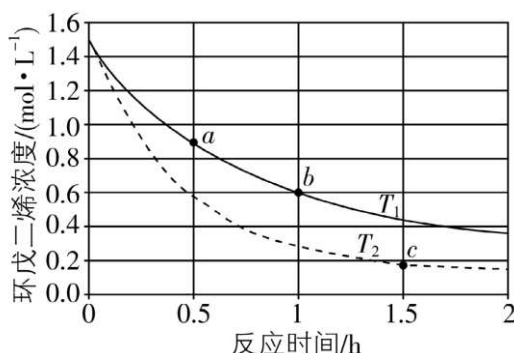
4. 【2019 新课标 II 卷】环戊二烯 () 是重要的有机化工原料，广泛用于农药、橡胶、塑料等生产。回答下列问题：



(2) 某温度下，等物质的量的碘和环戊烯 () 在刚性容器内发生反应③，起始总压为  $10^5 \text{ Pa}$ ，平衡时总压增加了 20%，环戊烯的转化率为  $\underline{\hspace{2cm}}$ ，该反应的平衡常数  $K_p = \underline{\hspace{2cm}} \text{ Pa}$ 。达到平衡后，欲增加环戊烯的平衡转化率，可采取的措施有  $\underline{\hspace{2cm}}$ （填标号）。


- A. 通入惰性气体                      B. 提高温度  
C. 增加环戊烯浓度                  D. 增加碘浓度

(3) 环戊二烯容易发生聚合生成二聚体，该反应为可逆反应。不同温度下，溶液中环戊二烯浓度与反应时间的关系如图所示，下列说法正确的是  $\underline{\hspace{2cm}}$ （填标号）。

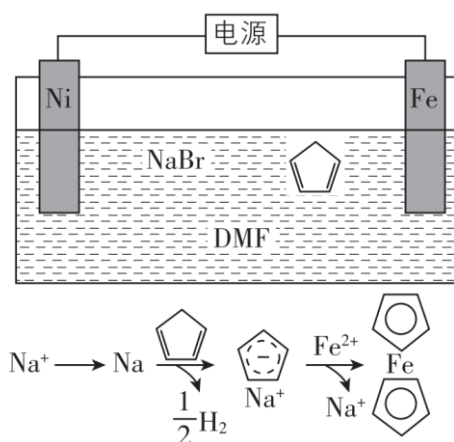


- A.  $T_1 > T_2$   
B. a点的反应速率小于c点的反应速率  
C. a点的正反应速率大于b点的逆反应速率  
D. b点时二聚体的浓度为  $0.45 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



(4) 环戊二烯可用于制备二茂铁 ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ，结构简式为 )，后者广泛应用于航天、化工等领域中。

二茂铁的电化学制备原理如下图所示，其中电解液为溶解有溴化钠(电解质)和环戊二烯的 DMF 溶液(DMF 为惰性有机溶剂)。

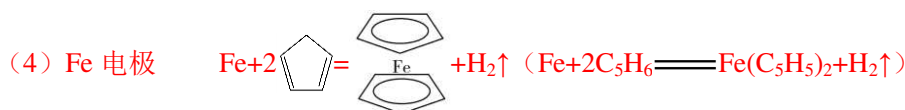


该电解池的阳极为\_\_\_\_\_，总反应为\_\_\_\_\_。电解制备需要在无水条件下进行，原因为\_\_\_\_\_。

【答案】(1) 89.3

(2) 40%  $3.56 \times 10^4$  BD

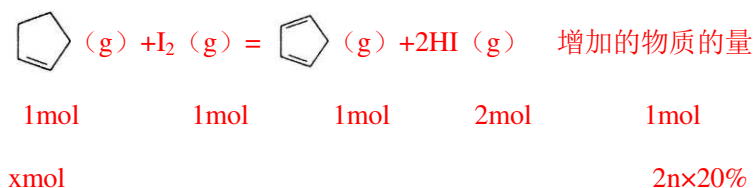
(3) CD



水会阻碍中间物 Na 的生成；水会电解生成  $\text{OH}^-$ ，进一步与  $\text{Fe}^{2+}$  反应生成  $\text{Fe}(\text{OH})_2$

【解析】(1) 根据盖斯定律①-②，可得反应③的  $\Delta H = 89.3 \text{ kJ/mol}$ ；

(2) 假设反应前碘单质与环戊烯均为  $n \text{ mol}$ ，平衡时环戊烯反应了  $x \text{ mol}$ ，根据题意可知：



得  $x = 0.4n \text{ mol}$ ，转化率为  $0.4n/n \times 100\% = 40\%$ ；



|            |                               |                               |                               |                             |
|------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| P (初)      | $0.5 \times 10^5$             | $0.5 \times 10^5$             | 0                             | 0                           |
| $\Delta P$ | $0.5 \times 10^5 \times 40\%$ | $0.5 \times 10^5 \times 40\%$ | $0.5 \times 10^5 \times 40\%$ | $1 \times 10^5 \times 40\%$ |
| P (平)      | $0.3 \times 10^5$             | $0.3 \times 10^5$             | $0.2 \times 10^5$             | $0.4 \times 10^5$           |

$$K_p = \frac{(0.4 \times 10^5)^2 \times 0.2 \times 10^5}{0.3 \times 10^5 \times 0.3 \times 10^5} = 3.56 \times 10^4;$$

A. T、V 一定，通入惰性气体，由于对反应物和生成物浓度无影响，速率不变，平衡不移动，故 A 错误；B. 升高



温度，平衡向吸热方向移动，环戊烯转化率升高，故 B 正确；C. 增加环戊烯的浓度平衡正向移动，但环戊烯转化率降低，故 C 错误；D. 增加  $I_2$  的浓度，平衡正向移动，环戊烯转化率升高，故 D 正确；

(3) A. 温度越高，反应速率越快，其浓度下降的也越快。因此  $T_1 < T_2$ ，故 A 错误；

B. a 点比 b 点温度低，但是浓度大。此选项讨论的是瞬时反应速率，其表现是曲线上某时刻点，对应的曲线切线的斜率大小。从图中的两条切线不难看出，a 处斜率较 c 要更负一些。也就是 a 处的反应速率更大，故 B 错误；

C. a 点、b 点温度相同，反应一直在正向进行，故  $v(\text{正}) > v(\text{逆})$ ，a 点反应物浓度大于 b 点，故 a 点正反应速率大于 b 点，因此  $v(\text{正 a}) > v(\text{逆 b})$ ，故 C 正确；

D. b 点时环戊二烯浓度由  $1.5\text{mol/L}$  减小到  $0.6\text{mol/L}$ ，减少了  $0.9\text{mol/L}$ ，因此生成二聚体  $0.45\text{mol/L}$ ，故 D 正确； 答案：CD

(4) 根据阳极升失氧可知 Fe 为阳极；根据题干信息  $\text{Fe}-2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$ ，电解液中钠离子起到催化剂的作用使得环戊二烯得电子生成氢气，同时与亚铁离子结合生成二茂铁，故电极反应式为  $\text{Fe} + 2 \text{C}_5\text{H}_6 = \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\uparrow$ ；电解必须在无水条件下进行，因为中间产物 Na 会与水反应生成氢氧化钠和氢气，亚铁离子会和氢氧根离子结合生成沉淀。

### [典型例题]

例 1. 据公安部 2019 年 12 月统计，2019 年全国机动车保有量已达 3.5 亿。汽车尾气排放的碳氢化合物、氮氧化物及碳氧化物是许多城市大气污染的主要污染物。

I. 汽油燃油车上安装三元催化转化器，可有效降低汽车尾气污染。

(1) 已知： $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) \Delta H_1 = -393.5\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$2\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g}) \Delta H_2 = -221.0\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{NO}(\text{g}) \Delta H_3 = +180.5\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

CO 和 NO 两种尾气在催化剂作用下生成  $\text{N}_2$  的热化学方式\_\_\_\_\_。

II. 利用  $\text{NH}_3$  的还原性可以消除氮氧化物的污染，其中除去 NO 的主要反应如下：

$4\text{NH}_3(\text{g}) + 6\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons 5\text{N}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Delta H < 0$

(2) 写出一种可以提高 NO 的转化率的方法：\_\_\_\_\_。

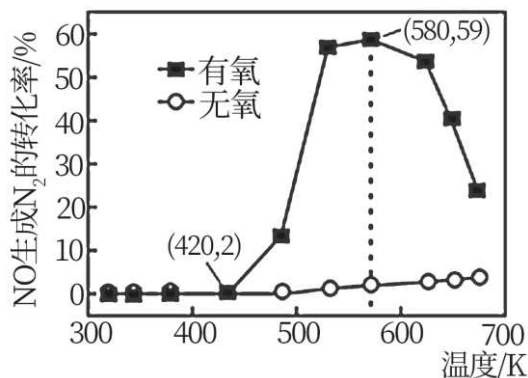
(3) 一定温度下，在恒容密闭容器中按照  $n(\text{NH}_3) : n(\text{NO}) = 2 : 3$  充入反应物，发生上述反应。下列不能判断该反应达到平衡状态的是\_\_\_\_\_。

A.  $c(\text{NH}_3) : c(\text{NO}) = 2 : 3$  B.  $n(\text{NH}_3) : n(\text{N}_2)$  不变

C. 容器内压强不变 D. 容器内混合气体的密度不变

E.  $1\text{mol N-H}$  键断裂的同时，生成  $1\text{mol O-H}$  键

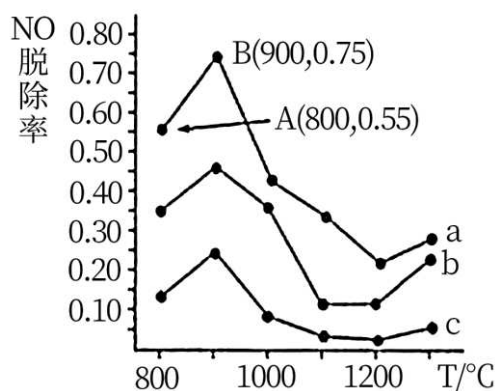
(4) 某研究小组将  $2\text{mol NH}_3$ 、 $3\text{mol NO}$  和一定量的  $\text{O}_2$  充入 2L 密闭容器中，在  $\text{Ag}_2\text{O}$  催化剂表面发生上述反应，NO 的转化率随温度变化的情况如图所示：



①在 5min 内，温度从 420K 升高到 580K，此时段内 NO 的平均反应速率  $v(\text{NO})=$ \_\_\_\_\_；

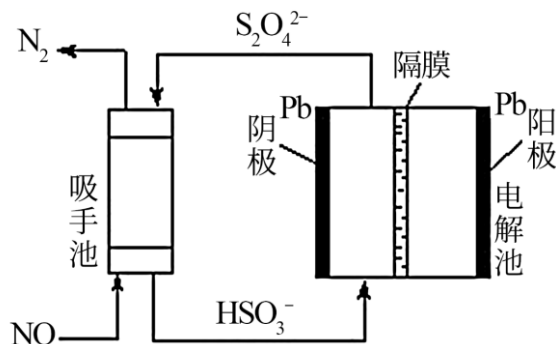
②在有氧条件下，温度 580K 之后 NO 生成  $\text{N}_2$  的转化率降低的原因可能是\_\_\_\_\_。

III. 不同温度条件下， $n(\text{NH}_3) : n(\text{NO})$  的物质的量之比分别为 4 : 1、3 : 1、1 : 3 时，得到 NO 脱除率曲线如图所示：

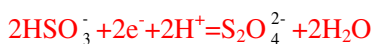


(5)曲线 b 对应  $\text{NH}_3$  与 NO 的物质的量之比是\_\_\_\_\_。

(6)间接电化学法除 NO。其原理如图所示：写出阴极的电极反应式（阴极室溶液呈酸性）\_\_\_\_\_。



【答案】 $2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{CO}(\text{g}) = \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{g}) \Delta H = -746.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  降低温度(或“增大压强”、“分离出氮气”、“增大氨气浓度”等) AE  $0.171 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  平衡逆向移动或者氨气被氧气氧化为 NO 3 : 1



【详解】

(1)CO 和 NO 两种尾气在催化剂作用下生成  $\text{N}_2$  的方程式为： $2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{CO}(\text{g}) = \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$ ；

已知：① $\text{C(s)}+\text{O}_2\text{(g)}=\text{CO}_2\text{(g)}\Delta H_1=-393.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

② $2\text{C(s)}+\text{O}_2\text{(g)}=2\text{CO(g)}\Delta H_2=-221.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

③ $\text{N}_2\text{(g)}+\text{O}_2\text{(g)}=2\text{NO(g)}\Delta H_3=+180.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

① $\times 2$ -②-③可得目标反应方程式，根据盖斯定律可知目标反应方程式

$\Delta H=-393.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\times 2+221.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}-180.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}=-746.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，

所以 CO 和 NO 两种尾气在催化剂作用下生成  $\text{N}_2$  的热化学方程式为：

$2\text{NO(g)}+2\text{CO(g)}=\text{N}_2\text{(g)}+2\text{CO}_2\text{(g)}\Delta H=-746.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；

(2) 该反应焓变小于零，为放热反应，降温可以使平衡右移，增大一氧化氮转化率；该反应为压强减小的反应，故增大压强可使平衡右移；加入氨气或者移走生成物氮气都可以使平衡右移增大一氧化氮转化率；

(3) 根据方程式可知氨气与一氧化氮按 2:3 反应，且按  $n(\text{NH}_3):n(\text{NO})=2:3$  充入反应物，所以，任意时刻都满足  $c(\text{NH}_3):c(\text{NO})=2:3$ ，故 A 错误；反应正向移动时氨气的物质的量减小，氮气的物质的量增多，所以  $n(\text{NH}_3):n(\text{N}_2)$  会变小，当该值不在变化时说明反应达到平衡，故 B 正确；平衡正向移动压强减小，逆向移动压强增大，所以压强不变时反应达到平衡，故 C 正确；生成物中有液态水，所以平衡正向移动时气体的总质量减小，但总体积不变，所以密度会减小，所以当混合气体密度不变时能说明反应平衡，故 D 正确；E.  $1\text{mol N-H}$  键断裂即消耗  $\frac{1}{3}\text{mol}$  氨气，则生成  $\frac{1}{2}\text{mol}$  水，形成  $1\text{mol O-H}$  键，描述的都是正反应速率，故 E 错误；故答案为 AE；

(4) ① 420K 时一氧化氮的转化率为 2%，此时消耗的  $n(\text{NO})=3\text{mol}\times 2\%=0.06\text{mol}$ ，580K 时一氧化氮的转化率为 59%，此时消耗的  $n(\text{NO})=3\text{mol}\times 59\%=1.77\text{mol}$ ，此时段内一氧化氮的变化量为： $1.77\text{mol}-0.06\text{mol}=1.71\text{mol}$ ，容器的体积为

2L，所以反应速率  $v=\frac{\Delta c}{\Delta t}=\frac{\frac{1.71\text{mol}}{2\text{L}}}{5\text{min}}=0.171\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ；

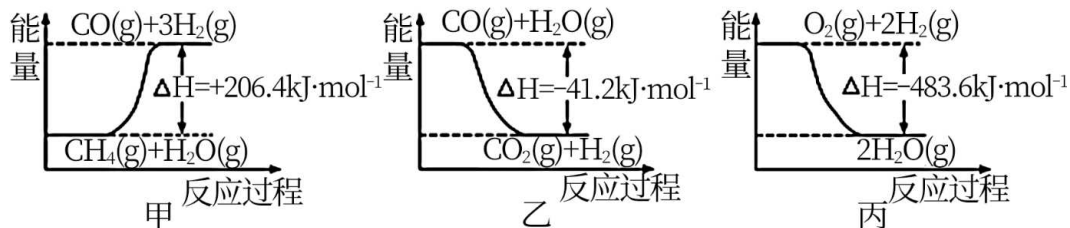
② 该反应为放热反应，温度升高，平衡逆向移动，一氧化氮的转化率降低；或者有其它副反应发生，加热条件下，氨气与氧气反应生成二氧化氮，有氧条件下，一氧化氮与氧气反应生成二氧化氮。

(5)  $\text{NH}_3$  与 NO 的物质的量的比值越大，NO 的脱除率越大，则物质的量之比分别为 4:1，3:1，1:3 时，对应的曲线为 a，b，c，即曲线 b 对应的物质的量之比是 3:1；

(6) 电解池中阴极得电子发生还原反应，根据图 2 所示，进入阴极室的是  $\text{HSO}_3^-$ ，流出阴极室的是  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ ，即  $\text{HSO}_3^-$  得电子生成  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ ，阴极室中溶液的 pH 在 4~7 之间，呈酸性，故电极反应为  $2\text{HSO}_3^-+2\text{e}^-+2\text{H}^+=\text{S}_2\text{O}_4^{2-}+2\text{H}_2\text{O}$

例 2. 含碳物质的价值型转化，有利于“减碳”和可持续发展。结合相关信息，回答：

(1) 科学家用  $\text{ZnO}-\text{Cu}_2\text{O}$  做催化剂，可将  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}_4$  转化为甲烷。已知有关化学反应的能量变化如图所示，则该转化反应的热化学方程式为\_\_\_\_\_。

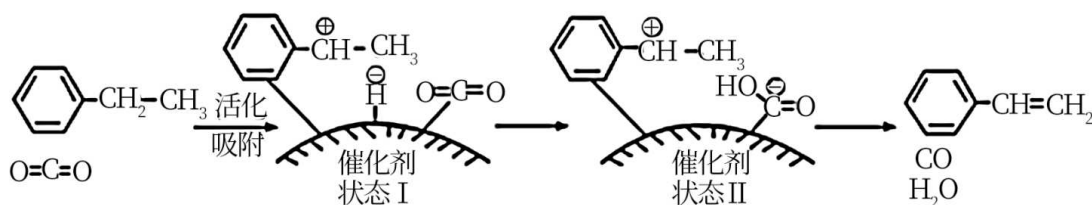


(2)用惰性电极电解  $\text{KHCO}_3$  溶液, 可将空气中的  $\text{CO}_2$  转化为甲酸根 ( $\text{HCOO}^-$ ), 然后进一步可制得化工原料甲酸。

$\text{CO}_2$  发生反应的电极反应式为\_\_\_\_\_, 若电解过程中转移  $1\text{mol}$  电子, 阳极生成气体的体积(标准状况)为\_\_\_\_\_L。

(3)乙苯催化脱氢制取苯乙烯的反应为:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

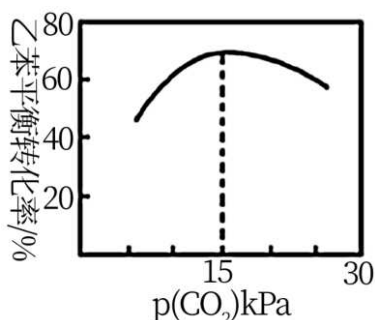
其反应历程如下:



①由原料到状态 I \_\_\_\_\_(填“放出”或“吸收”)能量。

②一定温度下, 向恒容密闭容器中充入  $2\text{mol}$  乙苯和  $2\text{mol CO}_2$ , 起始压强为  $p_0$ , 平衡时容器内气体总物质的量为  $5\text{mol}$ , 乙苯的转化率为\_\_\_\_\_, 用平衡分压代替平衡浓度表示的化学平衡常数  $K_p =$ \_\_\_\_\_。

③乙苯平衡转化率与  $p(\text{CO}_2)$  的关系如下图所示, 解释乙苯平衡转化率随着  $p(\text{CO}_2)$  变化而变化的原因\_\_\_\_\_。



【答案】  $\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +1214.8\text{kJ/mol}$       $2\text{CO}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HCOO}^- + \text{HCOOH}$

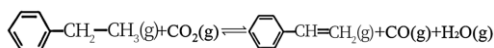
5.6    吸收    50%     $0.25p_0$     随着二氧化碳压强增大, 二氧化碳浓度增大, 乙苯平衡转化率增大; 二氧化碳压强继续增大, 会造成乙苯在催化剂表面的吸附率下降, 使乙苯平衡转化率随着  $p(\text{CO}_2)$  的增大反而减小

【详解】

(1)由甲、乙、丙三图可以分别得一下热化学方程式：① $\text{CO(g)}+3\text{H}_2\text{(g)}=\text{CH}_4\text{(g)}+\text{H}_2\text{O(g)}$   $\Delta H_1=+206.4\text{kJ/mol}$ ，  
② $\text{CO(g)}+\text{H}_2\text{O(g)}=\text{CO}_2\text{(g)}+\text{H}_2\text{(g)}$   $\Delta H_2=-41.2\text{kJ/mol}$ ，③ $\text{O}_2\text{(g)}+2\text{H}_2\text{(g)}=2\text{H}_2\text{O(g)}$   $\Delta H_3=-483.6\text{kJ/mol}$ ，根据  
盖斯定律：①-②-③ $\times 2$ 得 $\text{CO}_2\text{(g)}+2\text{H}_2\text{O(g)}=\text{CH}_4\text{(g)}+2\text{O}_2\text{(g)}$   $\Delta H=+1214.8\text{kJ/mol}$ ；

(2)二氧化碳转化为  $\text{HCOO}^-$  得到 2 个电子，用  $\text{OH}^-$  平衡电荷，电极反应式为  $2\text{CO}_2 + 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HCOO}^- + \text{HCO}_3^-$ ；阳  
极电解生成氧气，电极方程式  $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$  计算，电解过程中转移 1mol 电子，生成氧气的体积(标准状  
况)为  $0.25\text{mol} \times 22.4\text{L/mol} = 5.6\text{L}$ ；

(3)①由原料到状态I发生化学键的断裂，需要吸收能量，原料到状态I吸收能量；



②设乙苯反应了 xmol，列出三段式

|          |     |     |   |   |   |
|----------|-----|-----|---|---|---|
| 起始n(mol) | 2   | 2   | 0 | 0 | 0 |
| 转化n(mol) | x   | x   | x | x | x |
| 平衡n(mol) | 2-x | 2-x | x | x | x |

，平衡时容器内气体总物质的量

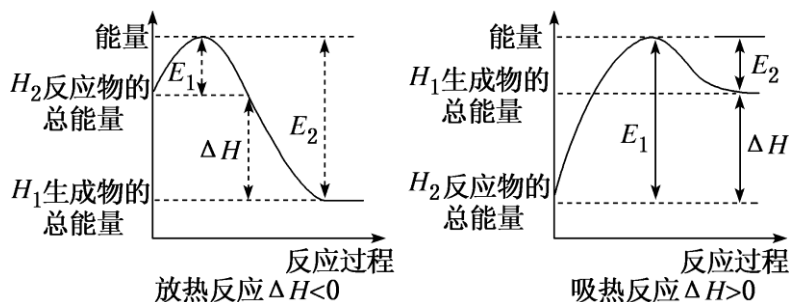
为  $5\text{mol} = 2-x+2-x+3x$ ，解得  $x=1$ ，乙苯的转化率为  $\frac{1\text{mol}}{2\text{mol}} \times 100\% = 50\%$ ，平衡后压强为  $\frac{5}{4} \times p_0 = 1.25p_0$ ，

$$K_p = \frac{\left(\frac{1}{5} \times 1.25p_0\right)^3}{\left(\frac{1}{5} \times 1.25p_0\right)^2} = 0.25p_0；$$

③一定范围内， $p(\text{CO}_2)$  越大，说明在原料中二氧化碳的配比越高，则乙苯平衡转化率越高；二者首先吸附在催化剂  
表面上，当二氧化碳在催化剂表面吸附率过高时，会造成乙苯在催化剂表面的吸附率下降，使乙苯平衡转化率随着  
 $p(\text{CO}_2)$  的增大反而减小。

## [重难点突破]

### 一、求反应热的几种方法



(1)从宏观角度分析

$$\Delta H = H_1(\text{生成物的总能量}) - H_2(\text{反应物的总能量})$$

(2)从微观角度分析

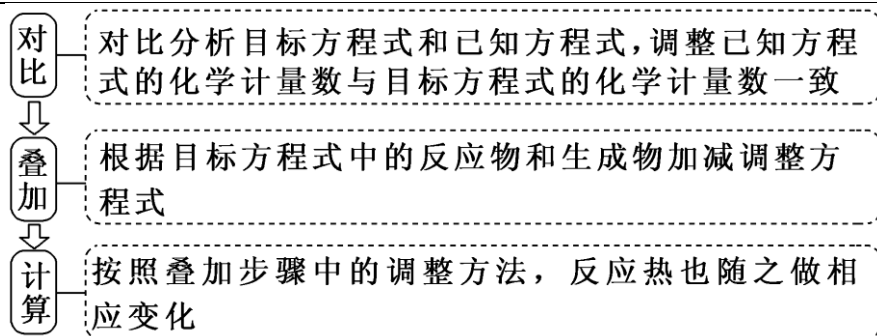
$$\Delta H = E_1(\text{反应物的键能总和}) - E_2(\text{生成物的键能总和})$$

(3)从活化能角度分析

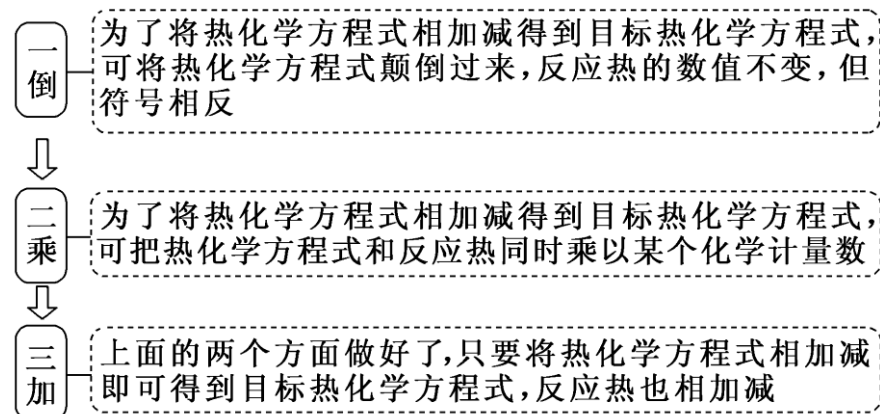
$$\Delta H = E_1(\text{正反应活化能}) - E_2(\text{逆反应活化能})$$

(4)根据盖斯定律计算

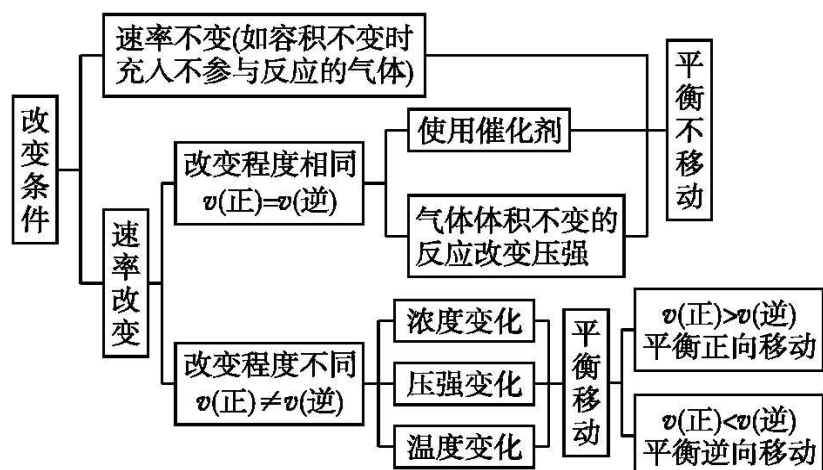
①计算步骤

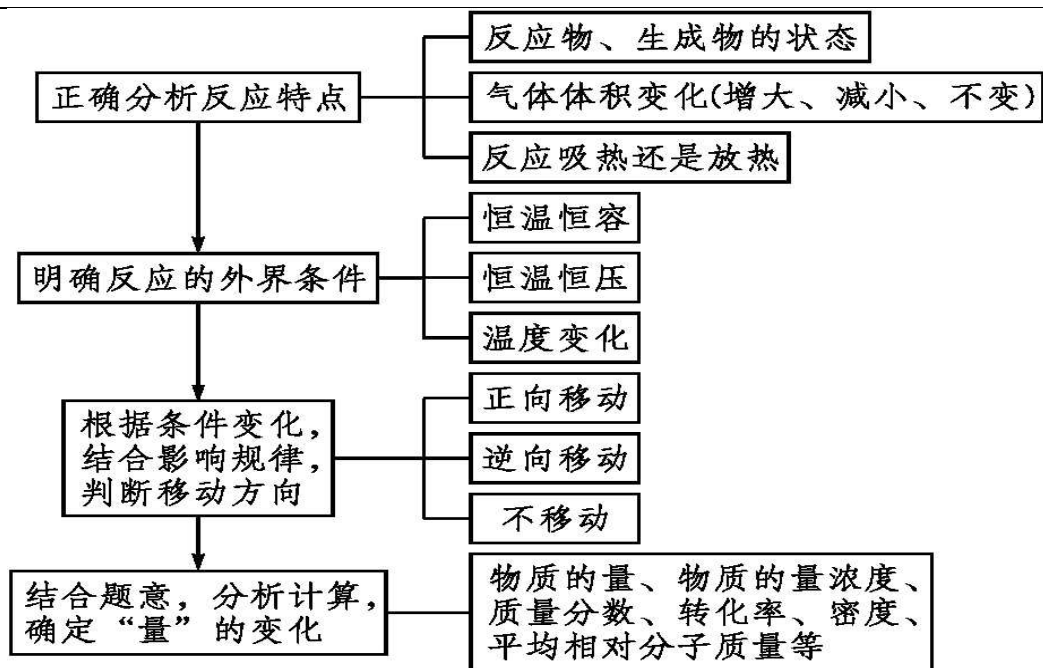


## ②计算方法

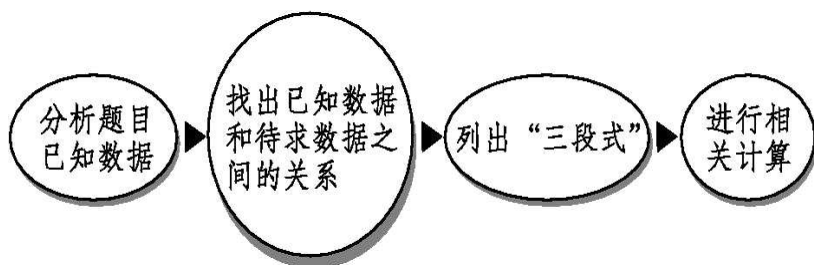


## 二、化学平衡移动思维导图





### 三、 化学平衡的计算解题思维路径



#### 1. 化学平衡常数表达式的书写方法

对反应:  $m\text{A}(\text{g}) + n\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons p\text{C}(\text{g}) + q\text{D}(\text{g})$ ,

$$K = \frac{c^p(\text{C})_{\text{平衡}} \cdot c^q(\text{D})_{\text{平衡}}}{c^m(\text{A})_{\text{平衡}} \cdot c^n(\text{B})_{\text{平衡}}}$$

(1) 由于固体或纯液体的浓度是一常数, 如果反应中有固体或纯液体参加或生成, 则表达式中不能出现固体或纯液体; 稀溶液中进行的反应, 如有水参加反应, 由于水的浓度是常数而不必出现在表达式中; 非水溶液中进行的反应, 若有水参加或生成, 则应出现在表达式中。例如:

$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l}) + \text{HOCH}_2\text{CH}_3(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的平衡常数表达式为

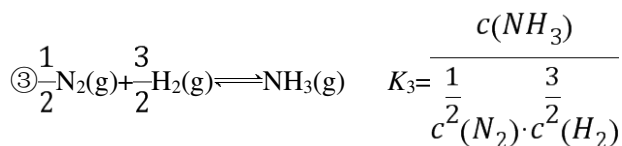
$$K = \frac{c(\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})}$$

(2) 表达式与化学计量数一一对应, 化学方程式中化学计量数不同, 表达式就不同; 可逆反应中, 正反应的表达式与逆反应的表达式互为倒数。例如:

$$\text{① } \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) \quad K_1 = \frac{c^2(\text{NH}_3)}{c(\text{N}_2) \cdot c^3(\text{H}_2)}$$

$$\text{② } 2\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \quad K_2 = \frac{c(\text{N}_2) \cdot c^3(\text{H}_2)}{c^2(\text{NH}_3)}$$





同一温度下,  $K_1$ 、 $K_2$ 、 $K_3$  的数值都固定但相互之间不相等, 显然  $K_1 = \frac{1}{K_2}$ ,  $K_3 = \sqrt{K_1}$ 。

## 2. 转化率计算公式

转化率 =  $\frac{\text{反应物转化的物质的量(或质量、浓度)}}{\text{反应物起始的物质的量(或质量、浓度)}} \times 100\%$ 。

## 3. “三段式”模式进行化学平衡计算

根据反应进行(或平衡移动)的方向, 设某反应物消耗的量, 然后列式求解。

|      |   |   |
|------|---|---|
| 例:   | $m\text{A}(\text{g}) + n\text{B}(\text{g})$ | $p\text{C}(\text{g}) + q\text{D}(\text{g})$ |
| 起始量: | $a$   | $b$ $0$ $0$                                 |
| 变化量: | $mx$  | $nx$ $px$ $qx$                              |
| 平衡量: | $a-mx$                                      | $b-nx$ $px$ $qx$                            |

注意: ①变化量与化学方程式中各物质的化学计量数成比例。

②这里  $a$ 、 $b$  可指: 物质的量、物质的量浓度、气体体积等。

③弄清起始量、平衡量、平衡转化率三者之间的互换关系。

④在利用平衡常数时, 要注意反应物或生成物的状态。

## 知识点 4 化学平衡图像题的解题技巧

1. 紧扣特征。弄清可逆反应的正反应是吸热还是放热, 体积增大、减小还是不变, 有无固体、纯液体物质参与反应等。

2. 先拐先平。在含量(转化率)—时间曲线中, 先出现拐点的则先达到平衡, 说明该曲线反应速率快, 表示温度较高、有催化剂、压强较大等。

3. 定一议二。当图像中有三个量时, 先确定一个量不变, 再讨论另外两个量的关系, 有时还需要作辅助线。

4. 三步分析法。一看反应速率是增大还是减小; 二看  $v(\text{正})$ 、 $v(\text{逆})$  的相对大小; 三看化学平衡移动的方向。

## [模拟汇编]

1. 碳的化合物在工业上应用广泛, 下面对几种碳的化合物的具体应用进行分析

(1) 已知下列热化学方程式:



又已知在相同条件下,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{ClCHClCH}_3(\text{g})$  的正反应的活化能  $E_{\text{a(正)}}$  为

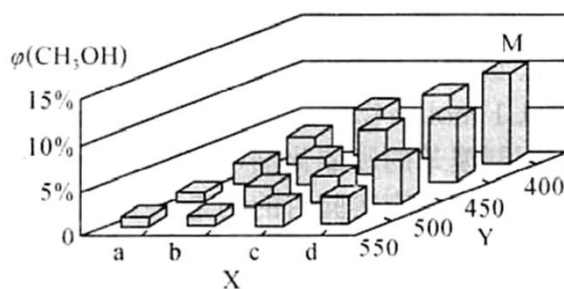
$132 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则逆反应的活化能  $E_{\text{a(逆)}}$  为 \_\_\_\_\_  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2)查阅资料得知, 反应  $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{aq})=\text{CH}_4(\text{g})+\text{CO}(\text{g})$  在含有少量  $\text{I}_2$  的溶液中分两步进行:

第①步反应为  $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{aq})+\text{I}_2(\text{aq})=\text{CH}_3\text{I}(\text{l})+\text{HI}(\text{aq})+\text{CO}(\text{g})$  (慢反应);

第②步为快反应, 增大  $\text{I}_2$  的浓度能明显增大总反应的平均速率。理由为\_\_\_\_\_。

(3)工业上可利用煤的气化产物(水煤气)合成甲醇:  $\text{CO}(\text{g})+2\text{H}_2(\text{g})\rightleftharpoons\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) \quad \Delta H<0$ , 在一定条件下, 将  $1\text{molCO}$  和  $2\text{molH}_2$  通入密闭容器中进行反应, 当改变某一外界条件(温度或压强)时,  $\text{CH}_3\text{OH}$  的体积分数  $\varphi(\text{CH}_3\text{OH})$  变化趋势如图所示:



①下列描述能说明该反应处于化学平衡状态的是\_\_\_\_\_ (填字母)。

- A.  $\text{CO}$  的体积分数保持不变      B. 容器中  $\text{CO}$  的转化率与  $\text{H}_2$  的转化率相等  
C.  $v_{\text{逆}}(\text{CH}_3\text{OH})=2v_{\text{正}}(\text{H}_2)$       D. 容器中混合气体的平均相对分子质量保持不变

②平衡时, M 点  $\text{CH}_3\text{OH}$  的体积分数为 10%, 则  $\text{CO}$  的转化率为\_\_\_\_\_。

③X 轴上 a 点的数值比 b 点\_\_\_\_\_ (填“大”或“小”)。某同学认为上图中 Y 轴表示温度, 你认为他判断的理由是\_\_\_\_\_。

(4)甲醇与  $\text{CO}$  可以生成醋酸, 常温下将  $a\text{mol/L}$  的醋酸与  $b\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Ba}(\text{OH})_2$  溶液以 2:1 体积比混合, 混合溶液中  $2c(\text{Ba}^{2+})=c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ , 则醋酸的电离平衡常数为\_\_\_\_\_ (用含 a 和 b 的代数式表示)。

【答案】165      总反应的平均速率由慢反应决定,  $\text{I}_2$  为慢反应的反应物, 增大  $\text{I}_2$  的浓度, 慢反应的反应速率增大, 则总反应的反应速率增大      AD      25%      小      由图可知, 当 X 一定时, 随着 Y 值的增大,  $\varphi(\text{CH}_3\text{OH})$  减小,

由信息可知, 该反应为放热反应, 升温平衡逆向移动,  $\varphi(\text{CH}_3\text{OH})$  减小, 二者一致, 故 Y 轴表示温度  $\frac{10^{-7}b}{a-b}$

【详解】

(1)根据盖斯定律反应 i-ii 可得  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}(\text{g})+\text{HCl}(\text{g})=\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_3(\text{g})$  的

$\Delta H=\Delta H_1-\Delta H_2=(-133\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})-(-100\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})=-33\text{kJ/mol}$ , 反应的焓变  $\Delta H=E_{\text{a正}}-E_{\text{a逆}}$ , 所以逆反应的活化能  $E_{\text{a逆}}=-33\text{kJ/mol}-132\text{kJ/mol}=165\text{kJ/mol}$ ;

(2)总反应的平均速率由慢反应决定,  $\text{I}_2$  为慢反应的反应物, 增大  $\text{I}_2$  的浓度, 慢反应的反应速率增大, 则总反应的反应速率增大;

(3)①A. CO 的体积分数保持不变说明正逆反应速率相等, 达到平衡, A 符合题意;

B. 初始投料为 1molCO 和 2molH<sub>2</sub>, 二者又按照 1:2 的比例反应, 所以无论是否达到平衡二者的转化率都相等, B 不符合题意;

C.  $v_{\text{逆}}(\text{CH}_3\text{OH})=2v_{\text{正}}(\text{H}_2)$ , 则  $v_{\text{逆}}(\text{CH}_3\text{OH})=4v_{\text{正}}(\text{CH}_3\text{OH})$ , 正逆反应速率不相等, 不能说明反应达到平衡, C 不符合题意;

D. 反应前后气体总质量不变, 但气体的总物质的量会变, 所以平均相对分子质量会变, 当该值不变时说明反应达到平衡, D 符合题意;

综上所述答案为 AD;

②平衡时, M 点 CH<sub>3</sub>OH 的体积分数为 10%, 设转化的 CO 的物质的量为 x mol, 则:

|    |   |      |   |
|----|---|------|---|
|    | $\text{CO(g)} + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH(g)}$ |      |   |
| 起始 | 1   | 2    | 0 |
| 转化 | x   | 2x   | x |
| 平衡 | 1-x   | 2-2x | x |

则  $\frac{x}{1-x+2-2x+x} = 10\%$ , 解得  $x=0.25\text{mol}$ , 所以 CO 的转化率为  $\frac{0.25\text{mol}}{1\text{mol}} \times 100\% = 25\%$ ;

③由图可知, 当 X 一定时, 随着 Y 值的增大,  $\varphi(\text{CH}_3\text{OH})$  减小, 由信息可知, 该反应为放热反应, 升温平衡逆向移动,  $\varphi(\text{CH}_3\text{OH})$  减小, 二者一致, 故 Y 轴表示温度、X 轴表示压强, 该反应为气体系数之和减小的反应, 温度相同时压强越大  $\varphi(\text{CH}_3\text{OH})$  越大, 所以 a 点的数值比 b 点小;

(4)醋酸的电离平衡常数  $K_a = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$ , 溶液中存在电荷守恒  $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + 2c(\text{Ba}^{2+})$ , 物料

守恒  $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{2a}{2+1} \text{ mol/L}$ , 根据题意  $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 2c(\text{Ba}^{2+}) = \frac{b}{2+1} \times 2 \text{ mol/L}$ , 所以

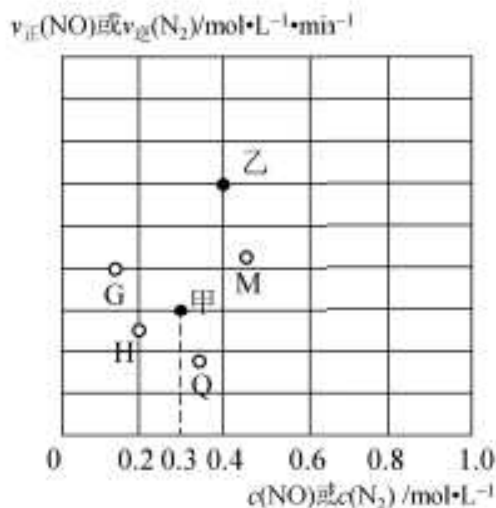
$c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) = 10^{-7} \text{ mol/L}$ ,  $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{2a}{2+1} \text{ mol/L} - \frac{b}{2+1} \times 2 \text{ mol/L} = \frac{2(a-b)}{3} \text{ mol/L}$ , 所以  $K_a = \frac{\frac{2b}{3} \times 10^{-7}}{\frac{2(a-b)}{3}} = \frac{10^{-7}b}{a-b}$ 。

2. 氮氧化物(NO<sub>x</sub>)的排放对环境造成严重污染。回答下列问题:

I.工业上可利用  $\text{C(s)} + 2\text{NO(g)} = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$  反应处理氮氧化物。

(1)已知:  $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{NO(g)} \Delta H_1 = +180.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 碳的燃烧热为  $393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则  $\text{C(s)} + 2\text{NO(g)} = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$   
 $\Delta H_2 = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2)某温度下, 向盛有足量单质 C 的恒容密闭容器通入 NO, 使其初始浓度为  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。根据平衡时以某物质表示的  $v_{\text{正}}$ (或  $v_{\text{逆}}$ )、浓度的数值, 绘制出下图中甲、乙两点。



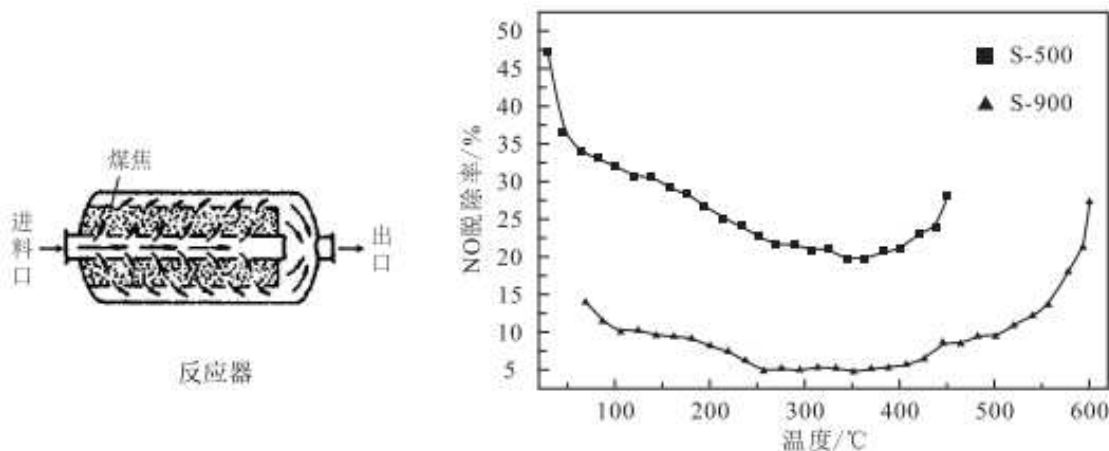
①乙点对应的物质是\_\_\_(填化学式)；该反应的平衡常数为\_\_\_。

②将温度降低至某一温度时，反应重新达到平衡，此时体系的压强为  $p=10^5\text{Pa}$ ，NO 的体积分数为 30%，则  $\text{N}_2$  的分压为  $p(\text{N}_2)=$ \_\_\_Pa(分压=总压 $\times$ 物质的量分数)；则图中甲点可能移动至\_\_\_点位置(填字母标号)。

II.原煤经热解、冷却得到的煤焦可用于 NO 的脱除。热解温度为  $500^\circ\text{C}$ 、 $900^\circ\text{C}$  得到的煤焦分别用 S-500、S-900 表示，相关信息如下表：

| 煤焦    | 元素分析(%) |      | 比表面积( $\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) |
|-------|---------|------|---|
|       | C       | H    |   |
| S-500 | 80.79   | 2.76 | 105.69                                  |
| S-900 | 84.26   | 0.82 | 8.98                                    |

将 NO 浓度恒定的废气以固定流速通过如下反应器。不同温度下，进行多组平行实验，测定相同时间内 NO 的出口浓度，可得 NO 的脱除率与温度的关系如下图所示。[已知：NO 的脱除主要含吸附和化学还原( $\Delta H<0$ )两个过程。]



(3)已知煤焦表面存在的官能团有利于 NO 的吸附，其数量与煤焦中氢碳质量比的值密切相关。由图可知，相同温度下，S-500 对 NO 的脱除率比 S-900 的高，结合表格数据分析其可能原因是\_\_\_、\_\_\_。

(4)350 $^\circ\text{C}$ 后，随着温度升高，NO 的脱除率增大的原因是\_\_\_。

【答案】-574 NO  $\frac{9}{16}$  3.5  $\times 10^4$  Q 热解温度高，煤焦 H/C 比值小，表面官能团减少 S-900 的

比表面积小，吸附能力弱 温度升高，反应速率增大

【详解】

(1)已知：

$\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{NO}(\text{g}) \Delta H_1 = +180.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，碳的燃烧热为  $393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，

$\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) \Delta H = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

将下式-上式可得目标方程式，则  $\Delta H_2 = \Delta H - \Delta H_1$ ，可知  $\Delta H_2 = -574 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。故答案为：-574；

(2)①达到平衡时 NO 表示的正反应速率应为  $\text{N}_2$  表示的逆反应速率的两倍，则乙点对应的物质为 NO；则平衡时

$c(\text{CO}_2) = c(\text{N}_2) = 0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $c(\text{NO}) = 0.4 \text{ mol/L}$ ，该反应的平衡常数  $K = \frac{c(\text{CO}_2)c(\text{N}_2)}{c^2(\text{NO})} = \frac{0.3 \times 0.3}{0.4^2} = \frac{9}{16}$ 。故答

案为：NO， $\frac{9}{16}$ ；

②将温度降低至某一温度时，反应重新达到平衡，NO 的体积分数为 30%，可知  $\text{N}_2$  的体积分数为  $\frac{1-30\%}{2} = 35\%$ ，

则此时  $\text{N}_2$  的分压  $p(\text{N}_2) = 10^5 \text{ Pa} \times 35\% = 3.5 \times 10^4 \text{ Pa}$ 。该反应为放热反应，降低温度平衡会朝着正反应方向移动，

$c(\text{NO})$  减小， $c(\text{N}_2)$  增大，且降温度会使得反应速率减慢，可知图中甲点可能移动至 Q 点位置。故答案为： $3.5 \times 10^4$ ，

Q；

(3)煤焦表面存在的官能团有利于 NO 的吸附，其数量与煤焦中氢碳质量比的值密切相关。由图可知，相同温度下，S-500 对 NO 的脱除率比 S-900 的高，结合表格数据以及图示分析，可能的原因是：热解温度高，煤焦 H/C 比值小，表面官能团减少、S-900 的比表面积小，吸附能力弱。故答案为：热解温度高，煤焦 H/C 比值小，表面官能团减少；S-900 的比表面积小，吸附能力弱

(4) 350℃后，随着温度升高，反应速率增大，NO 的脱除率增大。

故答案为：温度升高，反应速率增大。

3. 处理含硫烟气(主要成分为  $\text{SO}_2$ )备受关注。回答下列问题：

I. 处理含硫烟气有以下两种方法

(1)水煤气还原法

已知：i.  $2\text{CO}(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{S}(\text{l}) + 2\text{CO}_2(\text{g}) \Delta H_1 = -37.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

ii.  $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{S}(\text{l}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \Delta H_2 = +45.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

写出  $\text{CO}(\text{g})$  与  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  反应生成  $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2(\text{g})$  的热化学方程式为\_\_\_\_\_。

(2)碱液吸收法

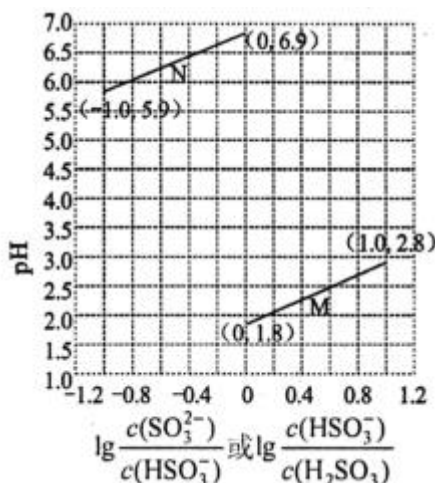
①步骤 1：用足量氨水吸收  $\text{SO}_2$ ，试写出该反应的化学方程式\_\_\_\_\_。

②步骤 2：再加入熟石灰的反应，试写出该反应离子方程式\_\_\_\_\_。

③已知：25℃时， $K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = a$ ； $K_{sp}(\text{CaSO}_3) = b$ 。该温度下，步骤 2 中反应的平衡常数  $K = \underline{\hspace{1cm}}$  (用含 a、b 的代数式

表示)。

II. 常温下将 NaOH 溶液滴加到一定浓度的  $\text{H}_2\text{SO}_3$  溶液中, 混合溶液的 pH 与离子浓度变化的关系如图所示。



(1)  $K_{a1}(\text{H}_2\text{SO}_3) = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

(2) 当滴加 NaOH 溶液使混合溶液呈中性时, 溶液中各离子浓度大小关系为  $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

III. 将组成(物质的量分数)为  $m\%\text{SO}_2(\text{g})$ 、 $2m\%\text{H}_2(\text{g})$  和  $q\%\text{He}(\text{g})$  的气体通入密闭反应器, 使反应:

$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{S}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , 在温度  $t$ 、压强  $P$  条件下进行反应, 平衡时, 若  $\text{H}_2$  转化率为  $\alpha$ , 则平衡常数  $K_p = \underline{\hspace{2cm}}$  (以分压表示, 分压 = 总压  $\times$  物质的量分数)。

【答案】  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -41.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$        $\text{SO}_2 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

$2\text{NH}_4^+ + \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^- + \text{SO}_3^{2-} = \text{CaSO}_3 \downarrow + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$        $\frac{1}{a^2b}$        $1 \times 10^{-1.8}$        $c(\text{Na}^+) > c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{HSO}_3^-) > c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$

$$\frac{\alpha}{(1-\alpha) \times \sqrt{\frac{(m-m\alpha)P}{100}}}$$

【详解】

I. (1) 由盖斯定律可知,  $\frac{i-ii}{2}$  可得  $\text{CO}(\text{g})$  与  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  反应生成  $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2(\text{g})$  的方程式  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ ,

则  $\Delta H = \frac{(-37.0 \text{ kJ/mol}) - (+45.4 \text{ kJ/mol})}{2} = -41.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 反应的热化学方程式为  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$

$\Delta H = -41.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 故答案为:  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -41.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;

(2) ① 用足量氨水吸收二氧化硫的反应为二氧化硫与氨水反应生成亚硫酸铵和水, 反应的化学方程式为

$\text{SO}_2 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , 故答案为:  $\text{SO}_2 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ;

② 用足量氨水吸收二氧化硫的反应后, 再加入熟石灰发生的反应为亚硫酸铵与氢氧化钙反应生成亚硫酸钙沉淀和一水合氨, 反应离子方程式为  $2\text{NH}_4^+ + \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^- + \text{SO}_3^{2-} = \text{CaSO}_3 \downarrow + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 故答案为:

$2\text{NH}_4^+ + \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^- + \text{SO}_3^{2-} = \text{CaSO}_3 \downarrow + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;

③ 由反应的方程式可知, 反应的平衡常数

$$K = \frac{c^2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{c^2(\text{NH}_4^+)c(\text{Ca}^{2+})c^2(\text{OH}^-)c(\text{SO}_3^{2-})} = \frac{1}{K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})K_{sp}(\text{CaSO}_3)} = \frac{1}{a^2b}, \text{ 故答案为: } \frac{1}{a^2b};$$

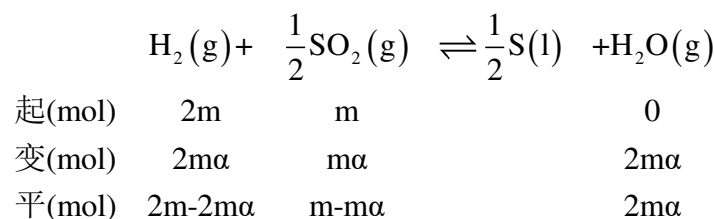
II.(1)亚硫酸为二元弱酸，一级电离常数大于二级电离常数，由图可知，当  $c(\text{H}_2\text{SO}_3)=c(\text{HSO}_3^-)$  时， $\lg \frac{c(\text{HSO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{SO}_3)}=0$ ,

溶液 pH 为 1.8, 当  $c(\text{SO}_3^{2-})=c(\text{HSO}_3^-)$  时， $\lg \frac{c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{HSO}_3^-)}=0$ , 溶液 pH 为 6.9, 则曲线 M 表示溶液的 pH 与  $\lg \frac{c(\text{HSO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{SO}_3)}$

的关系， $K_{a1}(\text{H}_2\text{SO}_3)=\frac{c(\text{HSO}_3^-)c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{SO}_3)}=c(\text{H}^+)=1 \times 10^{-1.8}$ ，故答案为： $1 \times 10^{-1.8}$ ；

(2) 当滴加 NaOH 溶液使混合溶液呈中性时，反应得到亚硫酸钠和亚硫酸氢钠的混合溶液，则溶液中各离子浓度大小关系为  $c(\text{Na}^+)>c(\text{SO}_3^{2-})>c(\text{HSO}_3^-)>c(\text{OH}^-)=c(\text{H}^+)$ ，故答案为： $c(\text{Na}^+)>c(\text{SO}_3^{2-})>c(\text{HSO}_3^-)>c(\text{OH}^-)=c(\text{H}^+)$ ；

III. 设混合气体的物质的量为 100mol, 则混合气体中含有 mmol 二氧化硫、2mmol 氢气和 qmol 氦气，由温度  $t$ 、压强  $P$  条件下进行反应，反应达到平衡时  $\text{H}_2$  转化率为  $\alpha$  可建立如下三段式：



由  $P_1: P_2=n_1: n_2$  可得： $\frac{P}{P_{\text{平}}} = \frac{100}{100-m\alpha}$ ，解得平衡时  $P_{\text{平}} = \frac{(100-m\alpha)P}{100}$ ，则平衡时氢气、二氧化硫和水蒸气的平衡

分压分别为  $\frac{2m-2m\alpha}{100-m\alpha} \times \frac{(100-m\alpha)P}{100} = \frac{(2m-2m\alpha)P}{100}$ 、 $\frac{m-m\alpha}{100-m\alpha} \times \frac{(100-m\alpha)P}{100} = \frac{(m-m\alpha)P}{100}$ 、

$\frac{2m\alpha}{100-m\alpha} \times \frac{(100-m\alpha)P}{100} = \frac{2m\alpha P}{100}$ ，平衡常数  $K_p = \frac{\frac{2m\alpha P}{100}}{\frac{(2m-2m\alpha)P}{100} \times \sqrt{\frac{(m-m\alpha)P}{100}}} = \frac{\alpha}{(1-\alpha) \times \sqrt{\frac{(m-m\alpha)P}{100}}}$ ，故答案为：

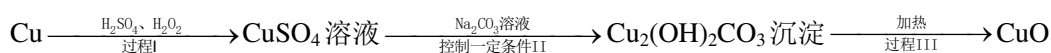
$$\frac{\alpha}{(1-\alpha) \times \sqrt{\frac{(m-m\alpha)P}{100}}}。$$

4. Li-CuO 二次电池的比能量高、工作温度宽，性能优异，广泛应用于军事和空间领域。

(1) Li-CuO 电池中，金属锂做\_\_\_极。

(2) 比能量是指消耗单位质量的电极所释放的电量，用来衡量电池的优劣。比较 Li、Na、Al 分别作为电极时比能量  
的大小：\_\_\_。

(3) 通过如下过程制备 CuO

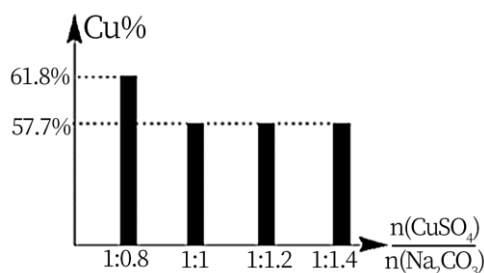




①过程 I,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的作用是\_\_\_\_\_。

②过程 II 产生  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  的离子方程式是\_\_\_\_\_。

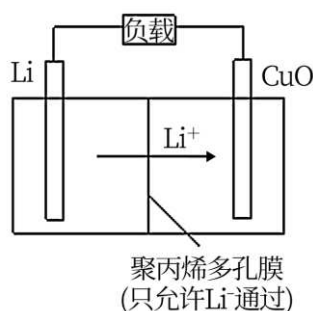
③过程 II, 将  $\text{CuSO}_4$  溶液加到  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中, 研究二者不同物质的量之比与产品纯度的关系(用测定铜元素的百分含量来表征产品的纯度), 结果如下:



已知:  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  中铜元素的百分含量为 57.7%。二者比值为 1: 0.8 时, 产品中可能含有的杂质是\_\_\_\_\_, 产生该杂质的原因是\_\_\_\_\_。

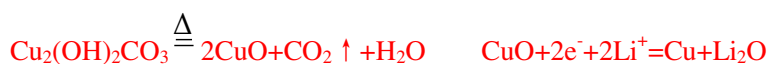
④过程 III 反应的化学方程式是\_\_\_\_\_。

(4) Li-CuO 二次电池以含  $\text{Li}^+$  的有机溶液为电解质溶液, 其工作原理示意如图 2。放电时, 正极的电极反应式是\_\_\_\_\_。



【答案】负     $\text{Li} > \text{Al} > \text{Na}$     作氧化剂     $2\text{Cu}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow$      $\text{Cu}(\text{OH})_2$     当

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  用量减少时,  $c(\text{CO}_3^{2-})$  变小,  $\text{CO}_3^{2-}$  水解程度变大,  $\frac{c(\text{OH}^-)}{c(\text{CO}_3^{2-})}$  增大,  $c(\text{OH}^-)$  对产物的影响增大



【详解】

(1) Li-CuO 电池中, 金属锂失去电子, 做负极。

(2) 7g Li 能失去 1mol 电子, 27g Al 能失去 3mol 电子, 即 9g Al 失去 1mol 电子, 23g Na 失去 1mol 电子, 所以当 Li、Al、Na 质量相等时, 释放的电量是  $\text{Li} > \text{Al} > \text{Na}$ , 所以 Li、Na、Al 分别作为电极时比能的大小为:  $\text{Li} > \text{Al} > \text{Na}$ 。

(3) ①过程 I,  $\text{H}_2\text{O}_2$  将铜氧化为  $\text{CuSO}_4$ , 所以  $\text{H}_2\text{O}_2$  作氧化剂。

②过程 II 是硫酸铜溶液和碳酸钠溶液反应生成  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ , 同时还生成了  $\text{CO}_2$ , 反应的离子方程式是:  $2\text{Cu}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow$ 。

③当硫酸铜和碳酸钠的物质的量之比为 1:1 时, 硫酸铜恰好和碳酸钠反应生成  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  中铜元

素的百分含量为 57.7%。当二者比值为 1:0.8 时，产品中铜的质量分数为 61.8%，大于 57.7%，说明沉淀中含有其他的含铜元素的物质。硫酸铜和碳酸钠的比值为 1:0.8 时， $\text{Na}_2\text{CO}_3$  用量减少， $c(\text{CO}_3^{2-})$  变小， $\text{CO}_3^{2-}$  水解程度变大，

$\frac{c(\text{OH}^-)}{c(\text{CO}_3^{2-})}$  增大， $c(\text{OH}^-)$  对产物的影响增大，导致  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  混在产品中。

④过程 III 是  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  分解为  $\text{CuO}$ ，反应的化学方程式是： $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\Delta} 2\text{CuO} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 。

(4) Li-CuO 二次电池以含  $\text{Li}^+$  的有机溶液为电解质溶液，Li 失去电子生成  $\text{Li}^+$ ，Li 作负极，CuO 得到电子变为 Cu，CuO 作正极，正极的电极反应式是： $\text{CuO} + 2\text{e}^- + 2\text{Li}^+ = \text{Cu} + \text{Li}_2\text{O}$ 。

5. 工业上由  $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$  合成  $\text{NH}_3$ 。制备  $\text{H}_2$  需经多步完成，其中“水煤气( $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ ) 变换”是纯化  $\text{H}_2$  的关键一步。

(1) 水煤气变换： $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ ，平衡常数 K 随温度变化如表：

| 温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 200 | 300 | 400  |
|------------------------|-----|-----|------|
| K                      | 290 | 39  | 11.7 |

①下列分析正确的是\_\_\_\_\_。

- a. 水煤气变换反应的  $\Delta H < 0$
- b. 增大压强，可以提高 CO 的平衡转化率
- c. 增大水蒸气浓度，可以同时增大 CO 的平衡转化率和反应速率

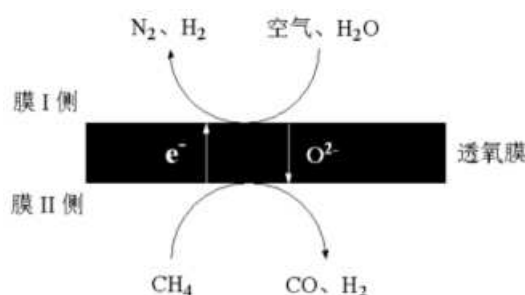
②以氨水为吸收剂脱除  $\text{CO}_2$ 。当其失去吸收能力时，通过加热使吸收剂再生。用化学方程式表示“吸收”、“再生”两个过程：\_\_\_\_\_。

(2)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  是水煤气变换反应的常用催化剂，经  $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$  还原  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  制备。两次实验结果如表：

|      | 实验 I                        | 实验 II   |
|------|-----------------------------|---|
| 通入气体 | $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$  | $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ |
| 固体产物 | $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、Fe | $\text{Fe}_3\text{O}_4$                                     |

结合化学方程式解释  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的作用：\_\_\_\_\_。

(3) 2016 年我国某科研团队利用透氧膜，一步即获得  $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$ ，工作原理如图所示。(空气中  $\text{N}_2$  与  $\text{O}_2$  的物质的量之比按 4: 1 计)



①起还原作用的物质是\_\_\_\_\_。

②膜 I 侧发生的电极反应式是\_\_\_\_\_。

③膜 I 侧所得气体  $\frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{N}_2)}=3$ ,  $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$  反应的化学方程式是\_\_\_\_\_。

【答案】ac  $\text{NH}_3+\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2=\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{HCO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{NH}_3 \uparrow +\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2 \uparrow$

$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})+4\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{Fe}(\text{s})+4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , 加入  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  后抑制  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  被  $\text{H}_2$  进一步还原  $\text{CH}_4$   $\text{H}_2\text{O}+2\text{e}^-=\text{H}_2 \uparrow +\text{O}^{2-}$ 、  
 $\text{O}_2+4\text{e}^-=2\text{O}^{2-}$   $14\text{CH}_4+12\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2=14\text{CO}+40\text{H}_2$

【详解】

(1)①a. 由表格数据可知, 温度越高,  $K$  越小, 则正反应为放热反应, 则  $\Delta H<0$ , 故正确;

b. 该反应为气体体积不变的反应, 增大压强, 平衡不移动, 不能提高转化率, 故错误;

c. 增大水蒸气浓度, 反应速率增大, 促进  $\text{CO}$  的转化, 则可以同时增大  $\text{CO}$  的平衡转化率和反应速率, 故正确;

故答案为: ac;

②以氨水为吸收剂脱除  $\text{CO}_2$ , 当其失去吸收能力时, 通过加热使吸收剂再生, 用化学方程式表示“吸收”、“再生”

两个过程吸收:  $\text{NH}_3+\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2=\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{HCO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{NH}_3 \uparrow +\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2 \uparrow$ ;

(2)发生  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})+4\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{Fe}(\text{s})+4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , 增大生成物浓度, 平衡逆向移动, 则  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的作用为

$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})+4\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{Fe}(\text{s})+4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , 加入  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  后抑制  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  被  $\text{H}_2$  进一步还原;

(3)①C 元素化合价升高, 失去电子, 则起还原作用的物质是  $\text{CH}_4$ ;

②根据示意图可判断膜 I 侧发生得到电子的还原反应, 电极反应式是  $\text{H}_2\text{O}+2\text{e}^-=\text{H}_2 \uparrow +\text{O}^{2-}$ 、 $\text{O}_2+4\text{e}^-=2\text{O}^{2-}$ ;

③空气中  $\text{N}_2$  与  $\text{O}_2$  的物质的量之比为 4: 1, 膜 I 侧所得气体  $\frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{N}_2)}=3$ , 氮气在反应前后不变, 设氮气为 4mol, 则

生成氢气为 12mol, 由膜 I 侧反应可知 12mol  $\text{H}_2\text{O}$  得到电子、1mol  $\text{O}_2$  得到电子, 膜 I 上发生  $12\text{H}_2\text{O}+24\text{e}^-=12\text{H}_2 \uparrow +12\text{O}^{2-}$ 、

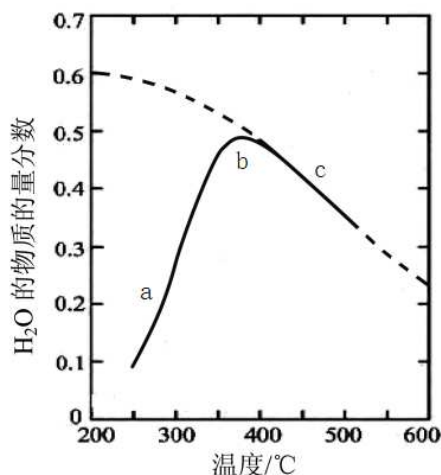
$\text{O}_2+4\text{e}^-=2\text{O}^{2-}$ , 膜 II 上 14mol  $\text{CH}_4$  中 C 失去 84mol 电子、H 得到 56mol 电子时, 总反应遵循电子守恒, 则反应为

$14\text{CH}_4+12\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2=14\text{CO}+40\text{H}_2$ 。

6. 为应对全球气候问题、建设资源节约型、环境友好型社会, 对温室气体二氧化碳的处理是化学工作者实现减排重点研究的课题。

(1)处理方案反应 1:  $\text{CO}_2(\text{g})+4\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g})+2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 。

将原料气按  $n(\text{CO}_2): n(\text{H}_2)=1: 4$  置于恒容密闭容器中发生反应 1, 测得  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的物质的量分数与温度的关系如图所示(虚线表示平衡曲线)。



①请将 a、b、c 三点的逆反应速率  $v_a$ 、 $v_b$ 、 $v_c$  由大到小排序\_\_\_\_\_。

②在反应器中进行反应 1，下列措施能提高  $\text{CO}_2$  平衡转化率的是\_\_\_\_\_ (填标号)。

- A. 适当减压
- B. 增大催化剂的比表面积
- C. 反应器前段加热，后段冷却
- D. 提高原料气中  $\text{CO}_2$  所占比例
- E. 合理控制反应器中气体的流速

(2) 一种新的处理方案是用反应 2:  $\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$   $\Delta H$  代替反应 1。

I. ①已知:  $\text{CO}_2(\text{g})$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的生成焓为:  $-394\text{kJ/mol}$ ,  $-242\text{kJ/mol}$ 。则  $\Delta H = \underline{\hspace{2cm}} \text{kJ/mol}$ 。(生成焓是一定条件下, 由其对应最稳定单质生成  $1\text{mol}$  化合物时的反应热。)

②若要反应 2 自发进行, \_\_\_\_\_ (填“高温”或“低温”)更有利。

③反应 2 必须在高温下才能启动, 原因是\_\_\_\_\_。

II.  $350^\circ\text{C}$  时, 向体积为  $2\text{L}$  的恒容密闭容器中通入  $8\text{mol H}_2$  和  $4\text{mol CO}_2$  发生反应 2。若反应起始和平衡时温度相同(均为  $350^\circ\text{C}$ )，测得反应过程中压强随时间的变化如下表所示：

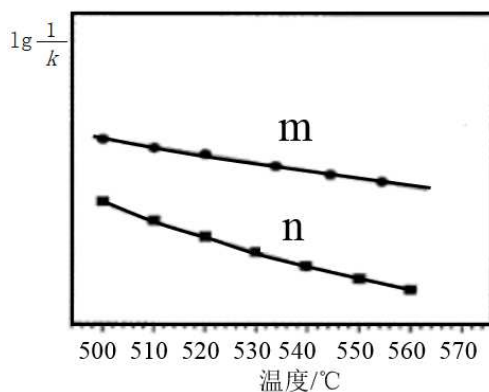
| 时间/min | 0     | 10    | 20    | 30    | 40    | 50    | 60    |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 压强     | 6.00P | 5.60P | 5.30P | 5.15P | 5.06P | 5.00P | 5.00P |

① $350^\circ\text{C}$  时反应 2 的  $K_p = \underline{\hspace{2cm}}$  ( $K_p$  为用气体的分压表示的平衡常数, 分压 = 气体的体积分数  $\times$  体系总压)

②反应 2 的速率方程:  $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot c(\text{CO}_2) \cdot c^2(\text{H}_2)$ ,  $v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} \cdot c^2(\text{H}_2\text{O})$  ( $k$  是速率常数, 只与温度有关)。30min 时,

$\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} \underline{\hspace{1cm}} c^2(\text{H}_2\text{O}) / [c(\text{CO}_2) \cdot c^2(\text{H}_2)]$  (填“>”“<”或“=”)；

③反应 2 的  $\lg \frac{1}{k_{\text{正}}}$ 、 $\lg \frac{1}{k_{\text{逆}}}$  随温度变化的曲线如图所示, 则 \_\_\_\_\_ (填“m”或“n”) 表示  $\lg \frac{1}{k_{\text{正}}}$  随温度变化的曲线。



【答案】  $v_c > v_b > v_a$     CE    -90    低温    反应活化能高     $\frac{1}{p}$     >    m

【详解】

(1) ① a、b 相比，a 的温度低、水蒸气含量低，所以  $v_{a(逆)}$  小于  $v_{b(逆)}$ ，b、c 相比，c 温度高，所以  $v_{b(逆)}$  小于  $v_{c(逆)}$ ，三点的逆反应速率  $v_a$ 、 $v_b$ 、 $v_c$  由大到小排序  $v_c > v_b > v_a$ ；

② A. 减压，平衡逆向移动， $CO_2$  平衡转化率减小，故不选 A；

B. 增大催化剂的比表面积，平衡不移动， $CO_2$  平衡转化率不变，故不选 B；

C. 根据图像，随温度升高，水的物质的量分数降低，说明正反应放热，反应器后段冷却，平衡正向移动， $CO_2$  平衡转化率增大，故选 C；

D. 提高原料气中  $CO_2$  所占比例， $CO_2$  平衡转化率减小，故不选 D；

E. 合理控制反应器中气体的流速，反应正向进行， $CO_2$  平衡转化率增大，故选 E；

选 CE；

(2) I. ①  $CO_2(g)$  和  $H_2O(g)$  的生成焓为：-394kJ/mol，-242kJ/mol；

则  $I \ C(s) + O_2(g) = CO_2(g) \ \Delta H = -394 \text{ kJ/mol}$ 。

II.  $2H_2(g) + O_2(g) = 2H_2O(g) \ \Delta H = -484 \text{ kJ/mol}$ ；

根据盖斯定律 II-I 得  $CO_2(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons C(s) + 2H_2O(g) \ \Delta H = -484 \text{ kJ/mol} + 394 \text{ kJ/mol} = -90 \text{ kJ/mol}$ ；

②  $CO_2(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons C(s) + 2H_2O(g)$ ， $\Delta H < 0$ 、 $\Delta S < 0$ ，反应 2 自发进行，低温更有利。

③ 反应 2 的反应活化能高，所以必须在高温下才能启动；

|       |  |     |      |    |
|-------|--|-----|------|----|
|       | $CO_2(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons C(s) + 2H_2O(g)$ |     |      |    |
| II. ① | 起始(mol)  | 4   | 8    | 0  |
|       | 转化(mol)  | x   | 2x   | 2x |
|       | 平衡(mol)  | 4-x | 8-2x | 2x |

起始压强为 6P，平衡时压强为 5P，则  $\frac{12}{12-x} = \frac{6}{5}$

$x=2$ ，平衡时  $CO_2$  物质的量为 2mol、 $H_2$  物质的量为 4mol、 $H_2O$  物质的量为 4mol，350°C 时反应 2 的

$$K_p = \frac{\left(\frac{4}{10} \times 5p\right)^2}{\left(\frac{4}{10} \times 5p\right)^2 \left(\frac{2}{10} \times 5p\right)} = \frac{1}{P} ;$$

② 反应 2 的速率方程： $v_{正} = k_{正} \cdot c(CO_2) \cdot c^2(H_2)$ ， $v_{逆} = k_{逆} \cdot c^2(H_2O)$ 。达到平衡时 30min 时  $k_{正} \cdot c(CO_2) \cdot c^2(H_2) = k_{逆} \cdot c^2(H_2O)$ ，

$$\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = \frac{c^2(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{CO}_2)c^2(\text{H}_2)} = K, \text{ 30min 时没有达到平衡状态, 平衡正向进行, } Q < K, \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} > \frac{c^2(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{CO}_2)c^2(\text{H}_2)};$$

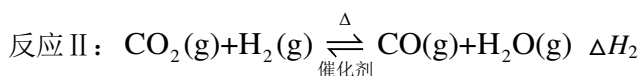
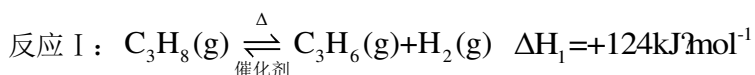
③反应 2 的正反应放热，升高温度平衡逆向移动，说明升高温度对逆反应速率影响大，

所以  $m$  表示  $\lg \frac{1}{k_{\text{正}}}$  随温度变化的曲线。

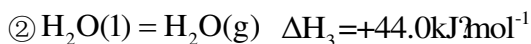
【点睛】

本题考查化学反应速率和化学平衡，明确盖斯定律、平衡常数概念、影响化学平衡移动的因素是解题关键，会利用“三段式”计算平衡常数，培养学生利用知识解决实际问题的能力。

7. 用  $\text{C}_3\text{H}_8$  和  $\text{CO}_2$  脱氢制备丙烯已成为制备丙烯的重要方法之一、相关反应为：

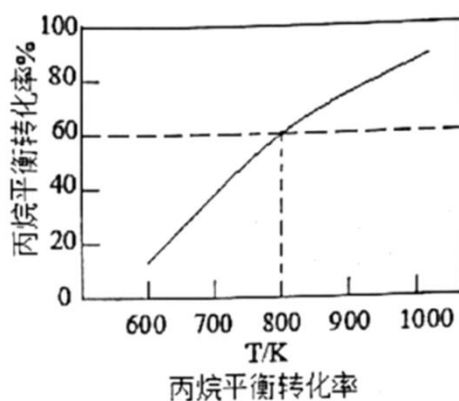


已知：①  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$  的标准燃烧热分别为  $-283.0 \text{ kJ/mol}$  和  $-285.8 \text{ kJ/mol}$ ；



(1) 计算  $\Delta H_2 = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2) 维持体系总压强恒定为  $0.1 \text{ MPa}$ ，加入  $1 \text{ mol C}_3\text{H}_8(\text{g})$  时体积为  $50 \text{ L}$ ，再加入  $8.4 \text{ mol}$  水蒸汽作为稀释剂，测得丙烷平衡转化率与温度关系如图所示。已知：水烃比是指投料中水蒸汽和丙烷的物质的量之比。

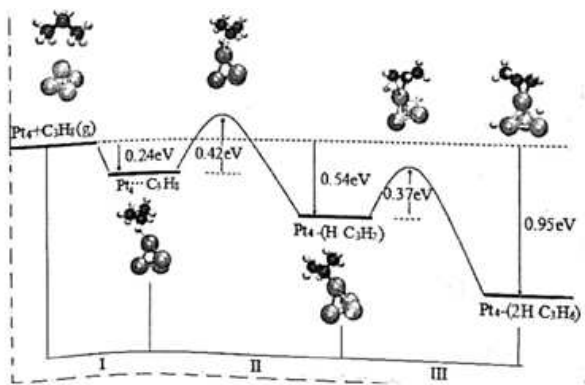


① 计算  $800 \text{ K}$  下反应 I 的平衡常数  $K_p = \underline{\hspace{2cm}} \text{ MPa}$ 。(用气体分压计算平衡常数为  $K_p$ ，气体分压 = 气体总压  $\times$  气体的物质的量分数)。

②  $0.1 \text{ MPa}$  下，在图中画出水烃比为 10 时的曲线\_\_\_\_\_。

③ 若其它条件不变，将  $8.4 \text{ mol}$  的水蒸气改为  $8.4 \text{ mol}$  的  $\text{CO}_2$ ，则丙烷的平衡转化率将大大增加，请解释原因\_\_\_\_\_。

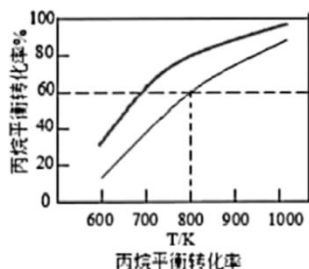
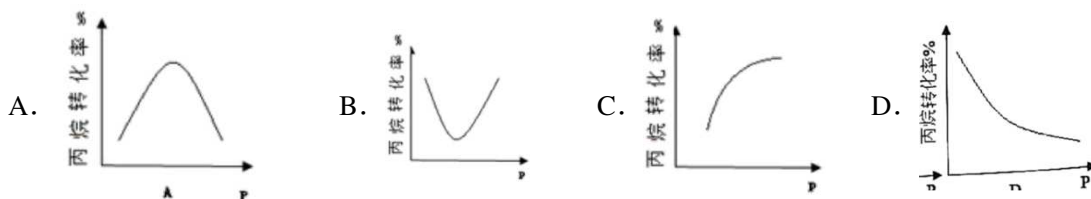
(3) 化学家研究催化剂  $\text{Pt}_4$  催化丙烷脱氢机理如下图所示：下列说法正确的是\_\_\_\_\_。



- A. 由图可知  $\text{Pt}_4$  催化大致经过阶段 I(吸附)、反应 II(断裂第 1 个 C-H 键)、反应 III(断裂第 2 个 C-H 键)
- B. 反应 II 活化能最大, 是  $\text{Pt}_4$  催化丙烷的决速阶段
- C.  $1 \text{ mol C}_3\text{H}_8(\text{g})$  在  $\text{Pt}_4(\text{s})$  催化下反应生成  $1 \text{ mol} [\text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})]$  时, 放出的热量为  $0.95 \text{ eV}$
- D. 若该催化反应在绝热容器中按照先发生 I, 后发生 II, 再发生 III, 则完成反应 II 后, 不需要再加热就能发生反应 III

(4) 恒温、体积可变的密闭容器中投入丙烷只发生反应 I, 某压强下反应一定时间测量丙烷的转化率。然后保持其它初始实验条件不变, 分别在不同压强下, 重复上述实验, 经过相同时间测得丙烷的转化率随压强变化趋势图可能是

\_\_\_\_\_。



【答案】 +41.2      0.009

$\text{CO}_2$  能和生成的  $\text{H}_2$  反应, 使得反应 I 的氢气浓度减小,

平衡向右移动      ABD      ACD

【详解】

(1) 已知  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$  的标准燃烧热分别为  $-283.0 \text{ kJ/mol}$  和  $-285.8 \text{ kJ/mol}$ , 可得热化学方程式: (i)  $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$   $\Delta H = -283.0 \text{ kJ/mol}$ ,

(ii)  $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$   $\Delta H = -285.8 \text{ kJ/mol}$ ,

同时已知 (iii)  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$   $\Delta H_3 = +44.0 \text{ kJ/mol}$

根据盖斯定律, 将 (ii) - (i) + (iii), 整理可得反应 II:  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \xrightleftharpoons[\text{催化剂}]{} \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的反应热  $\Delta H_2 = +41.2 \text{ kJ/mol}$ ;

(2) ① 在恒温恒压下, 气体的体积与物质的量呈正比。加入  $1 \text{ mol C}_3\text{H}_8(\text{g})$  时体积为  $50 \text{ L}$ , 再加入  $8.4 \text{ mol}$  水蒸汽作为稀释剂, 在  $800 \text{ K}$  时反应 I 达到平衡时丙烷转化率是  $60\%$ , 则反应的丙烷与反应产生的丙烯及  $\text{H}_2$  的物质的量都是

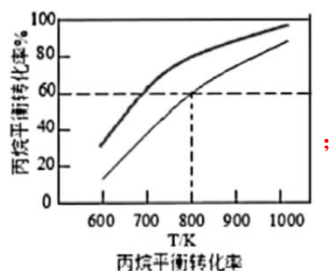


0.6 mol，因此平衡时混合气体总物质的量  $n(\text{总})=(1-0.6) \text{ mol}+0.6 \text{ mol}+0.6 \text{ mol}+8.4 \text{ mol}=10 \text{ mol}$ ，平衡时气体总体积

$$V(\text{总})=\frac{10 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} \times 50 \text{ L}=500 \text{ L}, \text{平衡时}, p(\text{C}_3\text{H}_8)=\frac{0.4 \text{ mol}}{10 \text{ mol}} \times 0.1 \text{ MPa}=0.004 \text{ MPa}, p(\text{C}_3\text{H}_6)=p(\text{H}_2)=\frac{0.6 \text{ mol}}{10 \text{ mol}} \times 0.1 \text{ MPa}=0.006 \text{ MPa}, \text{所以反应 I 的平衡常数 } K_p=\frac{0.006 \text{ MPa} \times 0.006 \text{ MPa}}{0.004 \text{ MPa}}=0.009 \text{ MPa};$$

②根据图象可知：升高温度，丙烷的脱氢率增大，说明该反应的正反应是吸热反应；水烃比减小，则丙烷的物质的

量相对增大，导致丙烷的脱氢率减小，所以其图象可表示为：



③若其它条件不变，将 8.4 mol 的水蒸气改为 8.4 mol 的  $\text{CO}_2$ ，由于  $\text{CO}_2$  能和生成的  $\text{H}_2$  反应，使得反应 I 的生成物  $\text{H}_2$  浓度减小，减小生成物的浓度，化学平衡正向移动，因而使丙烷的平衡转化率大大增加；

(3) A. 由图可知  $\text{Pt}_4$  催化转化为丙烯大致需经过三个阶段，阶段 I 是丙烷吸附，反应 II 是断裂第 1 个 C-H 键，反应 III 是断裂第 2 个 C-H 键，A 正确；

B. 化学反应分多步反应时，总反应的快慢由慢反应决定，根据图象可知反应 II 活化能最大，则该步反应速率最慢，因此反应 II 是  $\text{Pt}_4$  催化丙烷的决速阶段，B 正确；

C. 1eV 是 1 个电子经 1 伏特的电位差加速后获得的动能，由图的是 1 个  $\text{C}_3\text{H}_8$  转化为丙烯时的能量变化是 0.95eV，因此 1 mol  $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$  在  $\text{Pt}_4(\text{s})$  催化下反应生成 1 mol  $[\text{C}_3\text{H}_6(\text{g})+\text{H}_2(\text{g})]$  时，放出的热量为  $0.95N_A \text{ eV}$ ，C 错误；

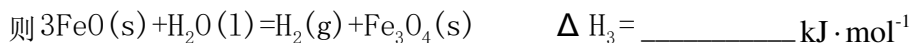
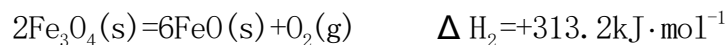
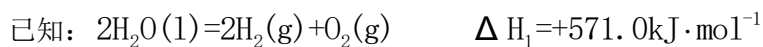
D. 若该催化反应在绝热容器中按照先发生 I，后发生 II，再发生 III，由于反应 I、II 都是放热反应，反应放出的热量时反应体系温度升高，达到了反应 III 所需的活化能，因此这些能量就足以使反应 III 发生，所以完成反应 II 后，不需要再加热就能发生反应 III，D 正确；

故合理选项是 ABD；

(4) 增大压强，反应物的浓度增大，反应速率加快。该反应的正反应是气体体物质的量增大的反应，在没有达到平衡之前，反应正向进行，反应物转化率增大。达到平衡状态后增大压强，化学平衡逆向移动，使丙烷的转化率又降低，所以符合的图形有 ACD。

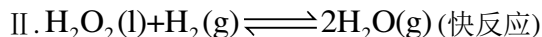
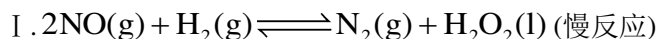
8. 汽车尾气中的 NO 和 CO 会对环境造成很大影响，我国科学家在以  $\text{H}_2$  为还原剂清除 NO、CO 的研究方面取得了显著成果。回答下列问题：

(1) 以太阳能为热源分解  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ，经热化学铁氧化合物循环分解水可以制  $\text{H}_2$ 。



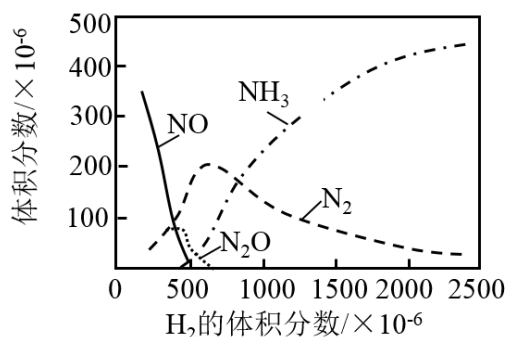
(2)  $\text{H}_2$  还原  $\text{NO}$  的化学方程式为  $2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$   $\Delta H < 0$ 。

①研究表明上述反应历程分两步：



该总反应的速率由反应\_\_\_\_\_ (填 “I” 或 “II”) 决定，反应 I 的活化能比反应 II 的活化能\_\_\_\_\_ (填 “高” 或 “低”)。

②该反应常伴有副产物  $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_3$ 。以  $\text{Pt}$  作催化剂，用  $\text{H}_2$  还原某废气中的  $\text{NO}$  (其他气体不反应)， $270^\circ\text{C}$  时  $\text{H}_2$  的体积分数对  $\text{H}_2 - \text{NO}$  反应的影响如图所示。随着  $\text{H}_2$  体积分数的增大， $\text{N}_2$  的体积分数呈下降趋势，原因是\_\_\_\_\_。

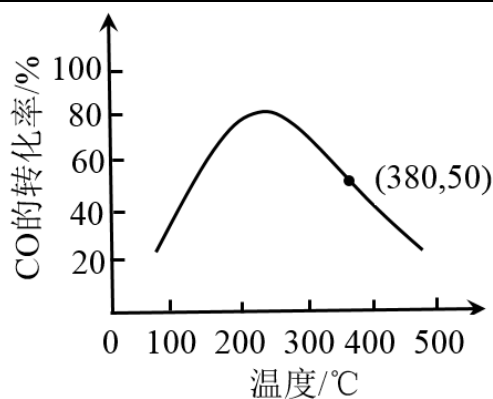


在一定温度下，副产物  $\text{N}_2\text{O}$  分解反应的化学方程式为  $2\text{N}_2\text{O}(\text{g}) = 2\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ ，测得在恒容容器中  $\text{N}_2\text{O}$  分解的部分实验数据如下：

| 反应时间/min   | 0    | 20   | 40   | 60   | 80   | 100  |
|--|------|------|------|------|------|------|
| $c(\text{N}_2\text{O})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ | 0.10 | 0.08 | 0.06 | 0.04 | 0.02 | 0.00 |

0~20min，反应速率  $v(\text{N}_2\text{O})$  为\_\_\_\_\_  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ；若  $\text{N}_2\text{O}$  的起始浓度为  $0.2 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则反应至 40min 时  $\text{N}_2\text{O}$  的转化率  $\alpha =$ \_\_\_\_\_。

(3)  $\text{H}_2$  还原  $\text{CO}$  的化学方程式为  $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$   $\Delta H < 0$ ，在密闭容器中，以浓度之比 1 : 2 通入  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$ ，反应经历相同时间，测得不同温度下  $\text{CO}$  的转化率如图所示，则  $160^\circ\text{C}$  时， $v_{\text{正}}$  \_\_\_\_\_  $v_{\text{逆}}$  (填 “>” 或 “<”)。若起始时  $c(\text{CO}) = a \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则  $380^\circ\text{C}$  时该反应的化学平衡常数  $K =$ \_\_\_\_\_ (用含有 a 的式子表示)。



【答案】+128.9    I    高    随着  $\text{H}_2$  的体积分数的增加，NO 反应完毕，在 Pt 催化下， $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$  反应生成

$\text{NH}_3$ ，所以  $\text{N}_2$  的体积分数呈下降趋势    0.001    20%     $>$      $\frac{1}{a^2}$

【详解】

(1)将已知反应依次编号为①②，由盖斯定律可知， $\frac{\text{①}-\text{②}}{2}$  得反应  $3\text{FeO}(\text{s})+\text{H}_2\text{O}(\text{l})=\text{H}_2(\text{g})+\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$  则

$$\Delta H_3 = \frac{(+571.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})-(+313.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})}{2} = +128.9\text{kJ/mol}, \text{ 故答案为: } +128.9;$$

(2)①化学反应速率取决于反应慢的一步，由题意可知反应I为慢反应，则总反应速率取决于反应I；反应的活化能越大，反应速率越慢，反应I的反应速率比反应II的反应速率慢，则反应I的活化能比反应II的活化能高，故答案为：I；高；

②由图可知，当一氧化氮完全反应前，氮气的体积分数随氢气的体积分数增大而增大，当一氧化氮完全反应后，氮气的体积分数随氢气的体积分数增大而减小，说明在铂催化下，氮气和氢气反应生成氨气，导致氮气的体积分数随氢气的体积分数增大而减小，而氨气的体积分数随氢气的体积分数增大而增大；由题给数据可知，0—20min，反应

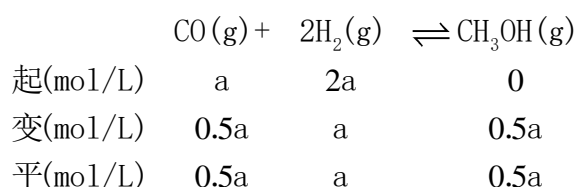
速率  $v(\text{N}_2\text{O})$  为  $\frac{(0.10-0.08)\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}{20\text{min}} = 0.001\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ；由题给数据可知，反应速率  $v(\text{N}_2\text{O})$  与反应物  $\text{N}_2\text{O}$

的浓度无关，反应速率恒定为  $0.001\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ，则反应至 40min 时  $\text{N}_2\text{O}$  的转化率

$$\alpha = \frac{0.001\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}\times 40\text{min}}{0.20\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}} \times 100\% = 20\%, \text{ 故答案为: 随着 } \text{H}_2 \text{ 的体积分数的增加，NO 反应完毕，在 Pt 催}$$

化下， $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$  反应生成  $\text{NH}_3$ ，所以  $\text{N}_2$  的体积分数呈下降趋势；0.001；20%；

(3) 由图可知，160°C时，一氧化碳的转化率未达到最大，说明反应没有达到平衡，是平衡的形成过程，则正反应速率大于逆反应速率；380°C时，一氧化碳的转化率为 50%，由题意可建立如下三段式：



由三段式数据可知，反应的化学平衡常数  $K = \frac{0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^2} = \frac{1}{a^2}$ ，故答案为： $>$ ； $\frac{1}{a^2}$ 。

9. 科学家们致力于消除氮氧化物对大气的污染。回答下列问题：

(1)  $\text{NO}$  在空气中存在如下反应： $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g}) \quad \Delta H$ ，该反应共有两步第一步反应为  $2\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H_1 < 0$ ；请写出第二步反应的热化学方程式( $\Delta H_2$ 用含  $\Delta H$ 、 $\Delta H_1$  的式子来表示)：\_\_\_\_\_。

(2) 温度为  $T_1$  时，在两个容积均为 1 L 的恒容密闭容器中仅发生反应： $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ ，容器 I 中 5min 达到平衡。相关数据如表所示：

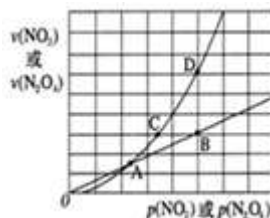
| 容器编号 | 物质的起始浓度(mol/L)   |                |                 | 物质的平衡浓度(mol/L)  |
|------|------------------|----------------|-----------------|-----------------|
|      | $c(\text{NO}_2)$ | $c(\text{NO})$ | $c(\text{O}_2)$ | $c(\text{O}_2)$ |
| I    | 0.6              | 0              | 0               | 0.2             |
| II   | 0.3              | 0.5            | 0.2             |                 |

① 容器 II 在反应的起始阶段向\_\_\_\_\_ (“正反应”、“逆反应”、“达平衡”) 方向进行。

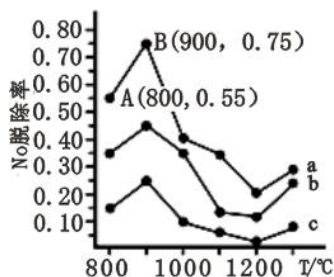
② 达到平衡时，容器 I 与容器 II 中的总压强之比为\_\_\_\_\_

A.  $>1$       B.  $=1$       C.  $<1$

(3)  $\text{NO}_2$  存在如下平衡： $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \quad \Delta H < 0$ ，在一定条件下  $\text{NO}_2$  与  $\text{N}_2\text{O}_4$  的消耗速率与各自的分压(分压=总压 $\times$ 物质的量分数)有如下关系： $v(\text{NO}_2) = k_1 \cdot P^2(\text{NO}_2)$ ， $v(\text{N}_2\text{O}_4) = k_2 \cdot P(\text{N}_2\text{O}_4)$ ，相应的速率与其分压关系如图所示。一定温度下， $k_1$ 、 $k_2$  与平衡常数  $k_p$ (压力平衡常数，用平衡分压代替平衡浓度计算) 间的关系是  $k_1 =$ \_\_\_\_\_。



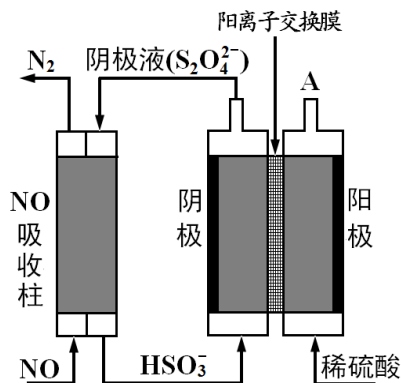
(4) 可用  $\text{NH}_3$  去除  $\text{NO}$ ，其反应原理  $4\text{NH}_3 + 6\text{NO} = 5\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ 。不同温度条件下， $n(\text{NH}_3) : n(\text{NO})$  的物质的量之比分别为 4 : 1、3 : 1、1 : 3 时，得到  $\text{NO}$  脱除率曲线如图所示：



① 曲线 a 中， $\text{NO}$  的起始浓度为  $6 \times 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，从 A 点到 B 点经过 0.8 s，该时间段内  $\text{NO}$  的脱除速率为 \_\_\_\_\_  $\text{mg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ 。

② 曲线 b 对应  $\text{NH}_3$  与  $\text{NO}$  的物质的量之比是\_\_\_\_\_。

(5) 还可用间接电解法除  $\text{NO}$ 。其原理如图所示：



- ①从 A 口中出来的物质的是\_\_\_\_\_。
- ②写出电解池阴极的电极反应式\_\_\_\_\_。
- ③用离子方程式表示吸收池中除去 NO 的原理\_\_\_\_\_。

【答案】 $\text{N}_2\text{O}_2(\text{g}) + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$   $\Delta H_2 = \Delta H - \Delta H_1$  正反应 C  $2k_2 \cdot K_p$   $1.5 \times 10^{-4}$  3 : 1  $\text{O}_2$  和较浓的硫酸  
 $2\text{HSO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$   $2\text{NO} + \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{N}_2 + 4\text{HSO}_3^-$

### 【分析】

根据盖斯定律，总反应-第一步反应即可得第二步反应；根据  $Q_c$  与  $K$  的关系判断平衡移动， $Q_c > K$ ，平衡逆移， $Q_c < K$ ，平衡正移， $Q_c = K$ ，平衡不移动，结合同温同体积条件下，气体的压强与物质的量成正比分析解答；平衡时，正逆反应速率与计量系数成正比，即  $v(\text{NO}_2) = 2v(\text{N}_2\text{O}_4)$ ，据此分析解答；阳极发生氧化反应，是  $\text{H}_2\text{O}$  放电生成  $\text{O}_2$  与  $\text{H}^+$ ，阴极发生还原反应，是  $\text{HSO}_3^-$  在酸性条件下生成  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ ，据此分析解答。

### 【详解】

(1)结合盖斯定律，总反应-第一步反应即可得第二步反应： $\text{N}_2\text{O}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$   $\Delta H_2 = \Delta H - \Delta H_1$ ，故答案为：

$\text{N}_2\text{O}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$   $\Delta H_2 = \Delta H - \Delta H_1$ ；

(2)①平衡时，容器 I 中： $c(\text{O}_2) = 0.2 \text{ mol/L}$ ，根据  $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ ， $c(\text{NO}_2) = 0.6 \text{ mol/L} - 0.4 \text{ mol/L} = 0.2 \text{ mol/L}$ ， $c(\text{NO}) = 0.4 \text{ mol/L}$ ，平衡常数  $K = \frac{c^2(\text{NO})c(\text{O}_2)}{c^2(\text{NO}_2)} = \frac{0.4^2 \times 0.2}{0.2^2} = 0.8$ ，容器 II 起始时  $Q_c = \frac{0.5^2 \times 0.2}{0.3^2} = 0.56 < K = 0.8$ ，平衡向正反应方向进行，故答案为：正反应；

②同温同体积条件下，气体的压强与物质的量成正比，容器 I 的气体总物质的量为  $(0.6 + 0.2) \text{ mol} = 0.8 \text{ mol}$ ，容器 II 平衡正移，则气体总物质的量大于  $(0.3 + 0.5 + 0.2) \text{ mol} = 1.0 \text{ mol}$ ，则  $P_{\text{II}} > P_{\text{I}}$ ，容器 I 与容器 II 中的总压强之比  $< 1$ ，故答案为：C；

(3)平衡时，正逆反应速率与计量系数成正比，则  $v(\text{NO}_2) = 2v(\text{N}_2\text{O}_4)$ ，即  $k_1 \cdot P^2(\text{NO}_2) = 2 \cdot k_2 \cdot P(\text{N}_2\text{O}_4)$ ，整理得

$K_p = \frac{P(\text{N}_2\text{O}_4)}{P^2(\text{NO}_2)} = \frac{k_1}{2k_2}$ ，则  $k_1 = 2k_2 \cdot K_p$ ，故答案为： $2k_2 \cdot K_p$ ；

(4)①曲线 a 中，NO 的起始浓度为  $6 \times 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，A 点的脱除率为 55%，B 点的脱除率为 75%，从 A 点到 B 点经过 0.8s，该时间段内 NO 的脱除速率为  $\frac{6 \times 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3} \times (0.75 - 0.55)}{0.8 \text{ s}} = 1.5 \times 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ，故答案为： $1.5 \times 10^{-4}$ ；

② $\text{NH}_3$  与 NO 的物质的量的比值越大，NO 的脱除率越大，则物质的量之比分别为 4 : 1、3 : 1、1 : 3 时，对应的曲线为 a、b、c，即曲线 b 对应的物质的量之比是 3 : 1，故答案为：3 : 1；

(5)①阳极上  $\text{H}_2\text{O}$  放电生成  $\text{O}_2$  与  $\text{H}^+$ ，从 A 口中出来的物质的是  $\text{O}_2$  和较浓的硫酸，故答案为： $\text{O}_2$  和较浓的硫酸；

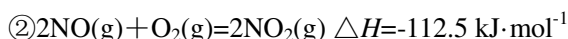
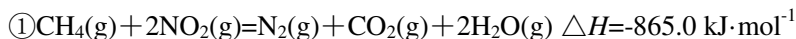
②阴极得到电子发生还原反应，根据图可知，阴极上  $\text{HSO}_3^-$  在酸性条件下发生还原反应，生成  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ ，其电极反应式为  $2\text{HSO}_3^- + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ = \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ ；故答案为： $2\text{HSO}_3^- + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ = \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ ；

③根据图示，吸收池中  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  和  $\text{NO}$  是反应物， $\text{N}_2$  和  $\text{HSO}_3^-$  是生成物，则吸收池中除去  $\text{NO}$  的原理是

$2\text{NO} + 2\text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{N}_2 + 4\text{HSO}_3^-$ ，故答案为： $2\text{NO} + 2\text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{N}_2 + 4\text{HSO}_3^-$ 。

10. 氮及其化合物的研究对于生态环境保护和工农业生产发展非常重要。请回答下列问题：

(1)煤燃烧产生的烟气中含有氮的氧化物  $\text{NO}_x$ ，用  $\text{CH}_4$  催化还原  $\text{NO}_x$  可消除氮氧化物的污染。已知：

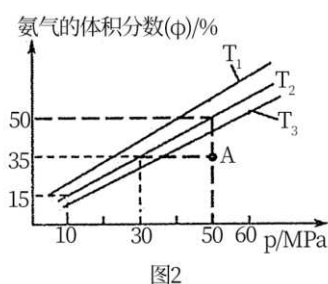
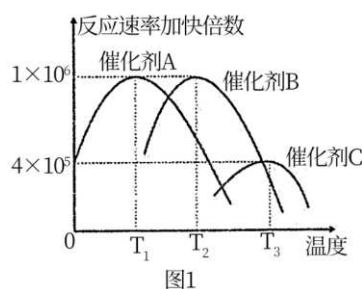


③适量的  $\text{N}_2$  和  $\text{O}_2$  完全反应，每生成 2.24 L(标准状况下)  $\text{NO}$  时，吸收 8.9 kJ 的热量。

则  $\text{CH}_4(\text{g}) + 4\text{NO}(\text{g}) = 2\text{N}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2)已知合成氨反应  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H = -92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

①合成氨需要选择合适的催化剂，分别选用 A、B、C 三种催化剂进行实验，所得结果如图 1 所示(其他条件相同)，则实际生产中适宜选择的催化剂是(填“A”、“B”或“C”)，理由是\_\_\_\_\_。



②科研小组模拟不同条件下的合成氨反应，向刚性容器中充入 10.0 mol  $\text{N}_2$  和 20.0 mol  $\text{H}_2$ ，不同温度下平衡混合物中氨气的体积分数与总压强(p)的关系如图 2， $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$  由小到大的排序为\_\_\_\_\_；在  $T_2$ 、50MPa 条件下，

A 点  $v_{\text{正}}$  \_\_\_\_\_  $v_{\text{逆}}$  (填“>”、“<”或“=”)；在温度  $T_2$  压强 50 MPa 时，平衡常数  $K_p = \underline{\hspace{2cm}} \text{ MPa}^{-2}$  (列出表达式，分压=总压×物质的量分数)。

③合成氨反应在催化剂作用下的反应历程为(\*表示吸附态)：

第一步  $\text{N}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{N}^*$ ； $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}^*$  (慢反应)

第二步  $\text{N}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{NH}^*$ ； $\text{NH}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{NH}_2^*$ ； $\text{NH}_2^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{NH}_3^*$ ；(快反应)

第三步  $\text{NH}_3^* \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$  (快反应)

i. 第一步反应的活化能  $E_1$  与第二步反应的活化能  $E_2$  相比： $E_1 > E_2$ ，请写出判断理由\_\_\_\_\_。

ii. 关于合成氨工艺的下列理解，正确的有\_\_\_\_\_ (填写字母编号)。

A. 控制温度远高于室温，是为了保证尽可能高的平衡转化率和加快的反应速率

B. 合成氨反应在不同温度下的  $\Delta H$  和  $\Delta S$  都小于零

C.  $\text{NH}_3$  易液化，不断将液氨移去，利于反应正向进行

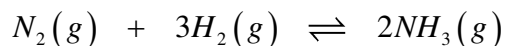
D. 原料气中  $N_2$  由分离空气得到,  $H_2$  由天然气与水蒸气反应生成, 原料气需要经过净化处理, 以防催化剂中毒和  
安全事故发生

【答案】-1155.5 A, 催化剂 A 在较低温度下具有较高的活性, 节约能源; 且反应放热, 低温有利于氨的合成  $T_1$

$$<T_2 < T_3 > \frac{(0.5 \times 50)^2}{(0.25 \times 50)^4} \quad \text{活化能越大, 反应速率越慢} \quad \text{BCD}$$

【分析】

先求出根据  $N_2(g) + O_2(g) = 2NO(g) \Delta H$ , 根据盖斯定律: ①+②-③, 得  $CH_4(g) + 4NO(g) = 2N_2(g) + CO_2(g) + 2H_2O(g) \Delta H$ :



在温度  $T_2$  压强 50 MPa 时, 列出反应的三段式, 开始量 / mol      10              20                              , 由  
变化量 / mol              x              3x                      2x  
平衡量 / mol          10-x              20-3x                      2x

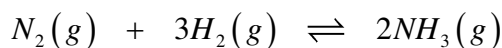
$$\frac{2x}{10-x+20-3x+2x} = 0.5 \text{ , 解出 } x, \text{ 再求出各物质的物质的量分数, 求出分压, 求出 } K_p;$$

【详解】

(1)①  $CH_4(g) + 2NO_2(g) = N_2(g) + CO_2(g) + 2H_2O(g) \Delta H = -865.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , ②  $2NO(g) + O_2(g) = 2NO_2(g) \Delta H = -112.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , ③ 适量的  $N_2$  和  $O_2$  完全反应, 每生成 2.24 L (标准状况下)  $NO$  时, 即生成 0.1 mol  $NO$ , 吸收 8.9 kJ 的热量, 则生成 1 mol  $NO$ , 吸收 89 kJ 的热量。可得  $N_2(g) + O_2(g) = 2NO(g) \Delta H = 178 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 根据盖斯定律: ①+②-③, 则  $CH_4(g) + 4NO(g) = 2N_2(g) + CO_2(g) + 2H_2O(g) \Delta H = -865.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 112.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 178 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -1155.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。故答案为: -1155.5;

(2)①合成氨需要选择合适的催化剂, 实际生产中适宜选择的催化剂是 A, 理由是催化剂 A 在较低温度下具有较高的活性, 节约能源; 且反应放热, 低温有利于氨的合成。故答案为: A; 催化剂 A 在较低温度下具有较高的活性, 节约能源; 且反应放热, 低温有利于氨的合成;

②如图 2, 合成氨是放热反应, 当压强相同时, 升高温度, 平衡逆向移动, 氨的体积分数越低,  $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$  由小到大的排序为  $T_1 < T_2 < T_3$ ; 在  $T_2$ 、50 MPa 条件下, A 点属于非平衡状态, 反应向正向进行,  $v_{\text{正}} > v_{\text{逆}}$  (填“>”、“<”或“=”);



在温度  $T_2$  压强 50 MPa 时, 开始量 / mol      10              20  
变化量 / mol              x              3x                      2x  
平衡量 / mol          10-x              20-3x                      2x

$$\frac{2x}{10-x+20-3x+2x} = 0.5 \text{ , } x=5 \text{ mol, 各物质的物质的量分数: } N_2 \text{ 为 } \frac{10-5}{20} = 0.25 \text{ , } H_2 \text{ 为 } \frac{20-5 \times 3}{20} = 0.25 \text{ , } NH_3$$

$$\text{为 } 0.5, p(N_2)=50 \times 25\% \text{ MPa, } p(H_2)=50 \times 25\% \text{ MPa, } p(NH_3)=50 \times 50\% \text{ MPa, 平衡常数 } K_p = \frac{(0.5 \times 50)^2}{(0.25 \times 50)(0.25 \times 50)^3} =$$

$$\frac{(0.5 \times 50)^2}{(0.25 \times 50)^4} \text{ MPa}^{-2} \text{ (列出表达式, 分压=总压} \times \text{物质的量分数)。故答案为: } T_1 < T_2 < T_3; >; \frac{(0.5 \times 50)^2}{(0.25 \times 50)^4};$$



③i. 第一步反应的活化能  $E_1$  与第二步反应的活化能  $E_2$  相比:  $E_1 > E_2$ , 判断理由活化能越大, 反应速率越慢。故答案为: 活化能越大, 反应速率越慢;

ii. A. 控制温度远高于室温, 是为了保证催化剂的活性最大, 故 A 错误;

B. 合成氨正反应形成生成物的化学键放出的热量大于拆开反应物的化学键吸收的热量, 是放热反应, 在不同温度下的  $\Delta H$  都小于零, 合成氨反应是气体体积减少的反应, 在不同温度下的  $\Delta S$  都小于零, 故 B 正确;

C.  $\text{NH}_3$  易液化, 不断将液氨移去, 减少生成物浓度, 利于反应正向进行, 故 C 正确;

D. 原料气中  $\text{N}_2$  由分离空气得到,  $\text{H}_2$  由天然气与水蒸气反应生成, 原料气需要经过净化处理, 以防催化剂中毒和事故发生, 故 D 正确;

故答案为: BCD。

11. 硫酸是一种重要的化工原料。工业上生产硫酸的步骤之一是  $\text{SO}_2$  与  $\text{O}_2$  反应生成  $\text{SO}_3$ 。

(1)已知一定条件下该反应消耗 3.2g 氧气时, 放出的热量为 19.8kJ, 则该反应的热化学方程式为\_\_\_\_\_。727℃

时, 该反应的平衡常数  $K_p = 3.45 \times 10^{-5} \text{Pa}^{-1}$  ( $K_p = \frac{p_{\text{SO}_3}^2}{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}}$ , 式中  $p$  为反应达平衡时各气体的分压), 恒温恒容体系中,

$\text{SO}_2$ 、 $\text{O}_2$  和  $\text{SO}_3$  的分压分别为  $2.02 \times 10^4 \text{Pa}$ 、 $1.01 \times 10^4 \text{Pa}$  和  $1.01 \times 10^5$

$\text{Pa}$  时, 反应\_\_\_\_\_向进行(填“正”或“逆”); 若开始时体系中只有  $\text{SO}_2$  和  $\text{O}_2$ , 两种气体的分压分别为  $2.02 \times 10^4 \text{Pa}$  和  $1.01 \times 10^4 \text{Pa}$ , 达平衡时,  $\text{SO}_2$  的分压为  $a \text{Pa}$ , 则  $K_p = \frac{2(2.02 \times 10^4 - a)^2}{a^3} \text{Pa}^{-1}$  (列表达式)。

(2)铅酸蓄电池已有 160 多年历史, 至今仍在多领域发挥着重要作用。在铅酸蓄电池生产过程中, 一般是先将铅粉(主要成分为铅和氧化铅)与硫酸溶液混合, 调制成铅膏后均匀地涂敷在铅板栅上, 经干燥得到生极板。生极板化成(通入直流电使铅酸蓄电池的两极发生电化学反应的过程)、封装后, 即可得到市售铅酸蓄电池。

①化成时, 作为铅酸蓄电池负极的生极板应连接外电源的\_\_\_\_\_极。

②过充电时, 铅酸蓄电池正极对应的电极反应式为\_\_\_\_\_。长时间使用后, 电池内硫酸的浓度将\_\_\_\_\_ (填“变大”、“变小”或“不变”)。

③单位质量的电池理论上输出的能量称为理论质量比能量。已知, 铅酸蓄电池的电压为 2V, 产生 1Ah 的电量消耗 3.86g 铅。铅酸蓄电池的理论质量比能量为\_\_\_\_\_  $\text{W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$  (填标号)。

A. 518    B. 449    C. 197    D. 167

【答案】  $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$      $\Delta H = -198 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$     逆     $\frac{2(2.02 \times 10^4 - a)^2}{a^3}$     负

$2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$     变大    A

【详解】

(1)消耗 3.2g 氧气时, 放出的热量为 19.8kJ, 则消耗 1mol 氧气放出  $19.8 \text{ kJ} \times 10 = 198 \text{ kJ}$  热量, 该反应的热化学方程式为  $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$      $\Delta H = -198 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 727℃时,  $\text{SO}_2$ 、 $\text{O}_2$  和  $\text{SO}_3$  的分压分别为  $2.02 \times 10^4 \text{Pa}$ 、 $1.01 \times 10^4 \text{Pa}$

和  $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$  时,  $Q_p = \frac{p_{\text{SO}_3}^2}{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}} = \frac{(1.01 \times 10^5 \text{Pa})^2}{(2.02 \times 10^4 \text{Pa})^2 \times 1.01 \times 10^4 \text{Pa}} = 2.5 \times 10^{-3} \text{Pa}^{-1} > 3.45 \times 10^{-5} \text{Pa}^{-1} = K_p$ , 因此反应逆向进行;

若开始时体系中只有  $\text{SO}_2$  和  $\text{O}_2$ , 两种气体的分压分别为  $2.02 \times 10^4 \text{Pa}$  和  $1.01 \times 10^4 \text{Pa}$ , 达平衡时,  $\text{SO}_2$  的分压为  $a \text{Pa}$ ,

则平衡时  $\text{SO}_2$  分压减少  $(2.02 \times 10^4 - a) \text{Pa}$ ,  $\text{O}_2$  平衡分压为  $(1.01 \times 10^4 - \frac{(2.02 \times 10^4 - a)}{2}) \text{Pa} = 0.5a \text{Pa}$ ,  $\text{SO}_3$  平衡分压

$= (2.02 \times 10^4 - a) \text{Pa}$ , 则  $K_p = \frac{(2.02 \times 10^4 - a)^2}{a^2 \times 0.5a} = \frac{2(2.02 \times 10^4 - a)^2}{a^3}$ ;

(2)①由题意可知, 化成过程即铅蓄电池充电过程, 作铅酸蓄电池负极的生极板应连接外电源的负极;

②充电时, 铅蓄电池正极与电源正极相连, 为电解池的阳极, 过充电时, 阳极材料已全部转化为  $\text{PbO}_2$ , 此时水电离的氢氧根在该极失电子转化为氧气, 电极反应式为  $2\text{H}_2\text{O} - 4e^- = \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$ ; 过充电时, 氢离子在阴极得电子转化为氢气, 整个过程实际电解水, 水被消耗, 硫酸的浓度将变大;

③铅酸蓄电池的理论质量比能量为  $\frac{2V \times 1\text{Ah}}{0.00386\text{kg}} \approx 518 \text{W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 故选 A。

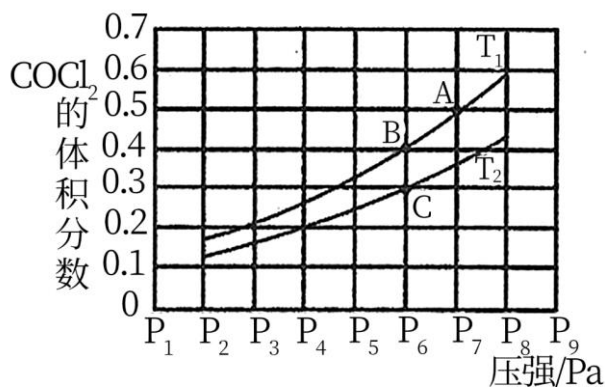
12. 光气( $\text{COCl}_2$ )在工业上具有重要的用途。

(1)相关的化学键键能数据如下

| 化学键                                   | Cl-Cl | C-Cl | $\text{C} \equiv \text{O}$ | C=O |
|---------------------------------------|-------|------|----------------------------|-----|
| $E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | 243   | 330  | 1076                       | 765 |

写出工业上采用高温活性炭催化  $\text{CO}$  与  $\text{Cl}_2$  合成  $\text{COCl}_2(\text{g})$  的热化学反应方程式\_\_\_\_\_。

(2)在密闭体系中, 充入体积比 1: 1 的  $\text{CO}$  和  $\text{Cl}_2$  和适量的活性炭, 发生反应, 实验测得反应平衡体系中  $\text{COCl}_2$  的体积分数与压强  $P$  和温度  $T$  的关系曲线如图 所示:



①有利于提高光气( $\text{COCl}_2$ )平衡产率的反应条件是\_\_\_\_\_。

②图中 A 点和 C 点化学平衡常数的大小关系:  $K_A$  \_\_\_\_\_  $K_C$  (填“大于”, “小于”或“等于”)理由是\_\_\_\_\_。

若用压强平衡常数  $K_p$  表示, 计算 B 点对应的  $K_p$  = \_\_\_\_\_ (用含  $p_6$  的式子表示) ( $K_p$  为压强平衡常数, 用平衡分

压代替平衡浓度计算, 气体平衡分压=总压  $\times$  气体体积分数)

(3)已知可以从实验中获得反应速率方程, 用来推测反应机理决速步中的活化络合物。其方法为: 活化络合物分子中含有的原子种类与数目等于反应速率方程的表达式中分子项的原子数目减去分母项的原子数目。例如: 以  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$  的历程为例, 其反应速率方程为:

$v = k(\text{Cl}_2)c(\text{H}_2)$ , 可推测反应决速步中活化络合物的可能存在形式为  $\text{ClH}_2$  或  $\text{H}_2\text{Cl}$  或者  $\text{H}_2 + \text{Cl}$ 。

$\text{Cl}_2 = 2\text{Cl}$  反应 I

$\text{Cl} + \text{CO} = \text{COCl}$  反应 II

$\text{COCl} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2 + \text{Cl}$  反应 III

①该反应的活化络合物应为\_\_\_\_\_。

②CO 与  $\text{Cl}_2$  合成  $\text{COCl}_2$  的决速步为\_\_\_\_\_ (“反应 I”, “反应 II”或“反应 III”)

【答案】 $\text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \xrightleftharpoons[\text{活性炭}]{\text{高温}} \text{COCl}_2(\text{g}) \Delta H = -106\text{kJ/mol}$  增大压强, 降低温度, 增大反应物浓度 大于 该反

应为放热反应, 其他条件一定时, 温度升高, 平衡逆向移动, 此时  $\text{COCl}_2$  体积分数减小而 K 值减小  $\frac{0.4P_6}{(0.3P_6)^2}$

$\text{Cl}_3\text{CO}$ 、 $\text{COCl}_3$ 、 $\text{COCl} + \text{Cl}_2$  III

【详解】

(1) 工业上采用高温活性炭催化 CO 与  $\text{Cl}_2$  合成  $\text{COCl}_2(\text{g})$  的热化学反应方程式:  $\text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \xrightleftharpoons[\text{高温}]{\text{活性炭}} \text{COCl}_2(\text{g}) \Delta H = \text{反}$   
应物键能-生成物键能  $= (243 + 1076) - (2 \times 330 + 765) = -106\text{kJ/mol}$ ;

(2) ①有利于提高光气( $\text{COCl}_2$ )平衡产率的反应条件是: 增大压强, 因为反应物总系数大于生成物的系数; 降低温度,

因为此反应为放热反应; 增大反应物浓度; 设 B 点光气转化 x,  $\begin{array}{ccc} \text{CO}(\text{g}) & + & \text{Cl}_2(\text{g}) \\ \begin{array}{ccc} 1 & & 1 \\ x & & x \\ 1-x & & 1-x \end{array} & \xrightleftharpoons[\text{活性炭}]{\text{高温}} & \text{COCl}_2(\text{g}) \\ & & \begin{array}{ccc} 0 & & \\ & & x \\ & & x \end{array} \end{array}$ , B 点

$\text{COCl}_2$  体积分数为 0.4, 解得  $x = \frac{4}{7}$ , CO 的体积分数为 0.3,  $\text{Cl}_2$  的体积分数为 0.3, B 点对应的

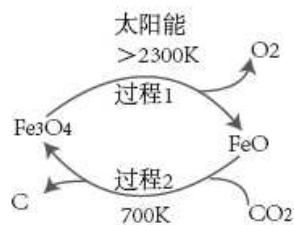
$$Kp = \frac{p(\text{COCl}_2)}{p(\text{Cl}_2) \cdot p(\text{CO})} = \frac{0.4P_6}{(0.3P_6)^2};$$

(3) ①其反应速率方程为:  $v = kc(\text{Cl}_2)c(\text{CO})$ , 结合例证可知该反应的活化络合物应为:  $\text{Cl}_3\text{CO}$ 、 $\text{COCl}_3$ 、 $\text{COCl} + \text{Cl}_2$ ;

②根据①中活化络合物的可能存在形式, 推测 CO 与  $\text{Cl}_2$  合成  $\text{COCl}_2$  的决速步为 III。

13. 甲烷和  $\text{CO}_2$  是主要的温室气体, 高效利用甲烷和  $\text{CO}_2$  对缓解大气变暖有重要意义。

(1)图是利用太阳能将  $\text{CO}_2$  分解制取炭黑的示意图:



已知①  $2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) = 6\text{FeO}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H = a\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

②  $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H = b\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

则过程 2 的热化学方程式为\_\_\_\_\_。

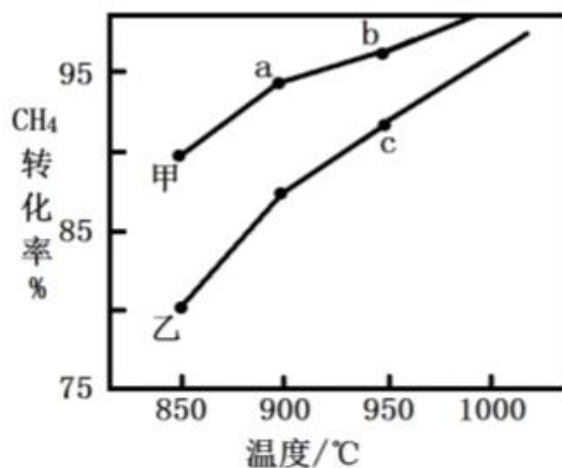
(2)在两个体积均为 2L 的恒容密闭容器中，按表中相应的量加入物质，在相同温度下进行反应

$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$  的平衡转化率如表所示：

| 容器 | 起始物质的量 (n)/mol |               |             |              | $\text{CO}_2$ 的平衡转化率 |
|----|----------------|---------------|-------------|--------------|----------------------|
|    | $\text{CH}_4$  | $\text{CO}_2$ | $\text{CO}$ | $\text{H}_2$ |                      |
| I  | 0.2            | 0.2           | 0           | 0            | 50%                  |
| II | 0.2            | 0.1           | 0.2         | 0.3          | /                    |

容器I在 10min 时反应达到平衡，该段时间内  $\text{CH}_4$  的平均反应速率为\_\_\_\_\_  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ；容器II起始时反应向\_\_\_\_\_ (填“正反应方向”、“逆反应方向”或“不移动”)进行。

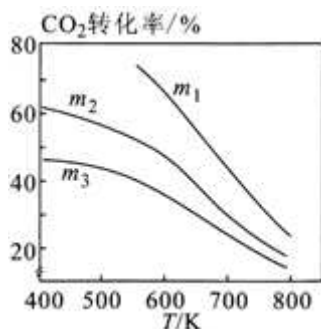
(3)将一定量的甲烷和氧气混合发生反应  $2\text{CH}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g})$ ，其他条件相同，在甲、乙两种不同催化剂作用下，相同时间内测得  $\text{CH}_4$  转化率与温度变化关系如图所示。某同学判断 c 点一定没有达到平衡状态，他的理由是\_\_\_\_\_。



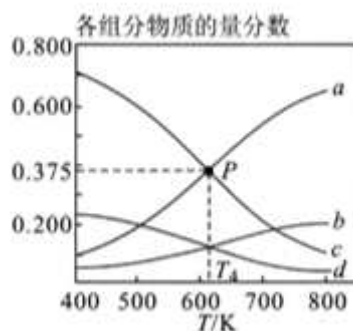
(4) $\text{CO}_2$ 通过催化加氢可以合成乙醇，其反应原理为： $2\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H < 0$ 。

$m = \frac{n_{\text{起始}}(\text{H}_2)}{n_{\text{起始}}(\text{CO}_2)}$ ，通过实验得到如图图像：

①图 1 中  $m_1$ 、 $m_2$ 、 $m_3$  最高的是\_\_\_\_\_。



②图 2 表示在总压为  $P$  的恒压条件下，且  $m=3$  时，平衡状态时各物质的物质的量分数与温度的关系。 $T_4$  温度时，列式表示该反应的压强平衡常数  $K_p$  \_\_\_\_\_(用平衡分压代替平衡浓度计算，分压=总压 $\times$ 物质的量分数)。



【答案】 $6\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) \quad \Delta H = -(a+b)\text{kJ/mol}$       0.005      逆反应方向      催化剂不会影响平衡转化率，在其他条件相同情况下，乙催化剂对应 c 点的转化率没有甲催化剂对应 b 点的转化率高，所以 c 点

一定未平衡       $m_1 \quad \frac{0.125P \times (0.375P)^3}{(0.125P)^2 \times (0.375P)^6}$

【详解】

(1)已知①  $2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) = 6\text{FeO}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H = a\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

②  $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H = b\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

根据盖斯定律，由-①-②得反应  $6\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{C}(\text{s})$ ，则过程 2 的热化学方程式为

$6\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) \quad \Delta H = -(a+b)\text{kJ/mol}$ ；

(2)容器 I 在 10min 时反应达到平衡，该段时间内  $\text{CO}_2$  的平衡转化率为 50%，则  $\text{CH}_4$  的平衡转化率也为 50%，反应消

耗  $\text{CH}_4 \quad 0.2\text{mol} \times 50\% = 0.1\text{mol}$ ，平均反应速率为  $\frac{0.1\text{mol}}{\frac{2\text{L}}{10\text{min}}} = 0.005 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ；

容器 I 平衡时  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$  各物质的量浓度分别为 0.05mol、0.05mol、0.1mol、0.1mol；平衡常数为

$$K = \frac{0.1^2 \times 0.1^2}{0.05 \times 0.05} = \frac{1}{25}; \text{ 温度不变平衡常数不变, 容器II起始时 } Q_c = \frac{0.1^2 \times 0.15^2}{0.1 \times 0.05} = 0.045 < \frac{1}{25} = K, \text{ 反应向逆反应方向}$$

进行;

(3)同温度下甲催化剂对应的转化率高于乙催化剂对应的转化率,即同温度下  $\text{CH}_4$  的转化率不相同,则在催化剂乙作用下,图中 c 点处  $\text{CH}_4$  的转化率一定不是该温度下的平衡转化率,即 c 点一定未达到平衡状态;故答案为:催化剂不会影响平衡转化率,在其他条件相同情况下,乙催化剂对应 c 点的转化率没有甲催化剂对应 b 点的转化率高,所以 c 点一定未平衡;

(4) ①增大  $n(\text{H}_2)$ , 平衡正向移动,二氧化碳的平衡转化率越大,所以  $m_1 > m_2 > m_3$ ;  $m_1$  最大;

②升高温度,平衡逆向移动,二氧化碳和氢气的含量增大,乙醇、水减少,乙醇的含量是水的 3 倍,所以曲线 d 代表的物质为乙醇,曲线 a 代表水,曲线 c 代表  $\text{H}_2$ , 曲线 b 代表  $\text{CO}_2$ ,  $m=3$ , 设起始时  $\text{H}_2$  为 9mol, 则  $\text{CO}_2$  为 3mol;

|          |   |      |   |
|----------|---|------|---|
|          | $2\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ |      |   |
| 起始量(mol) | 3   | 9    | 0 |
| 变化量(mol) | 2x  | 6x   | x |
| 平衡量(mol) | 3-2x  | 9-6x | x |

$$9-6x=3x, \text{ 解得 } x=1\text{mol}, \text{ 平衡常数 } K_p = \frac{p(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \times p^3(\text{H}_2\text{O})}{c^2(\text{CO}_2) \times c^6(\text{H}_2)}, p(\text{CO}_2) = \frac{1}{8} \times 5\text{Mpa}, p(\text{H}_2) = \frac{3}{8} \times 5\text{Mpa},$$

$$p(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{1}{8} \times 5\text{Mpa}, p(\text{H}_2\text{O}) = \frac{3}{8} \times 5\text{Mpa}, K_p = \frac{0.125P \times (0.375P)^3}{(0.125P)^2 \times (0.375P)^6}.$$

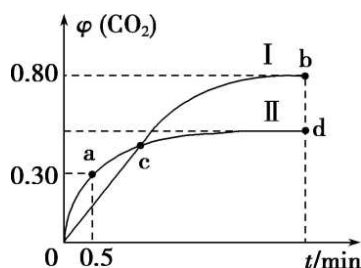
14. 在化学工业上,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (连二亚硫酸钠)是一种重要的还原剂,  $\text{I}_2\text{O}_5$  是一种重要的氧化剂。

(1)已知:  $2\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{aq}) = 2\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \Delta H = m\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{aq}) \Delta H = n\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液与  $\text{O}_2(\text{g})$  反应的热化学方程式为\_\_\_\_\_;

(2) $\text{Na}_2\text{SO}_3$  的氧化分富氧区和贫氧区两个阶段, 贫氧区的速率方程式为  $v = k \cdot c^a(\text{SO}_3^{2-}) \cdot c^b(\text{O}_2)$ ,  $k$  为常数。当溶解氧浓度为 4.0mg/L(此时  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  的氧化位于贫氧区)时,  $c(\text{SO}_3^{2-})$  与速率数值关系如表所示, 则  $a = \underline{\hspace{2cm}}$ ;

|                                     |      |      |      |       |
|-------------------------------------|------|------|------|-------|
| $c(\text{SO}_3^{2-})/(\times 10^3)$ | 3.65 | 5.65 | 7.65 | 11.65 |
| $v/(\times 10^6)$                   | 10.2 | 24.4 | 44.7 | 103.6 |

(3)利用  $\text{I}_2\text{O}_5$  可消除 CO 污染, 其反应为  $\text{I}_2\text{O}_5(\text{s}) + 5\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons 5\text{CO}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{s})$ , 不同温度下, 向装有足量  $\text{I}_2\text{O}_5$  固体的 2L 恒容密闭容器中通入 2mol CO, 测得  $\text{CO}_2$  气体的体积分数  $\varphi(\text{CO}_2)$  随时间  $t$  的变化曲线如图所示。



①从反应开始至 a 点时的平均反应速率  $v(\text{CO})=$ \_\_\_\_\_。

②b 点时, CO 的转化率为\_\_\_\_\_。

③b 点和 d 点的化学平衡常数:  $K_b$ \_\_\_\_\_ (填“>”“<”或“=”)  $K_d$ , 判断的理由是\_\_\_\_\_。

**【答案】**  $2\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{aq})+\text{O}_2(\text{g})=2\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \Delta H=(m+n) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$       2       $0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$       80%      >      其他条件相同时, 曲线II先达到平衡, 则温度高于曲线I, 说明温度升高,  $\text{CO}_2$  的产率降低, 平衡向逆反应方向移动, 平衡常数减小

**【详解】**

(1)将已知反应依次编号为①②, 由盖斯定律可知, 反应①+②可得  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液与  $\text{O}_2(\text{g})$  的反应为  $2\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{aq})+\text{O}_2(\text{g})=2\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ , 则  $\Delta H=\Delta H_1+\Delta H_2=(m+n) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 则反应的热化学方程式为  $2\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{aq})+\text{O}_2(\text{g})=2\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \Delta H=(m+n) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 故答案为:  $2\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{aq})+\text{O}_2(\text{g})=2\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \Delta H=(m+n) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;

(2)当溶解氧浓度为  $4.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 由贫氧区的速率方程式可得  $v_1: v_2=c_1^a(\text{SO}_3^{2-}): c_2^a(\text{SO}_3^{2-})$ , 则  $24.4:10.2=5.65^a: 3.65^a$ , 解得  $a=2$ , 故答案为: 2;

(3)①该反应是气体体积不变的反应, 反应过程气体的总物质的量不变, 始终为  $2 \text{ mol}$ , 由图可知, a 点时  $\text{CO}_2$  的体积分数为 0.30, 则反应生成二氧化碳的物质的量为  $2 \text{ mol}\times 0.30=0.60 \text{ mol}$ , 反应速率为  $\frac{0.6 \text{ mol}}{\frac{2 \text{ L}}{0.5 \text{ min}}} = 0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ , 由

化学反应速率之比等于化学计量数之比可知, 一氧化碳的反应速率为  $0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ , 故答案为:  $0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ;

②该反应是气体体积不变的反应, 反应过程气体的总物质的量不变, 始终为  $2 \text{ mol}$ , 由图可知, b 点时  $\text{CO}_2$  的体积分数为 0.80, 则反应生成二氧化碳的物质的量为  $2 \text{ mol}\times 0.80=1.60 \text{ mol}$ , 由方程式可知, 反应消耗一氧化碳的物质的量为  $1.60 \text{ mol}$ , 则一氧化碳转化率为  $\frac{1.60 \text{ mol}}{2.0 \text{ mol}} \times 100\%=80\%$ , 故答案为: 80%;

③由图可知, 其他条件相同时, 曲线II先达到平衡, 则反应温度高于曲线I, 由二氧化碳的体积分数曲线I高于曲线II可知, 升高温度, 平衡向逆反应方向移动, 化学平衡常数减小, 则化学平衡常数:  $K_b > K_d$ , 故答案为: >。

15. 有效地消除“含氮化合物”的污染是目前科学家们研究的热点。

(1) 用甲烷能消除氮氧化物的污染, 生成无污染的  $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。已知:

①  $\text{CH}_4(\text{g})+4\text{NO}(\text{g})=2\text{N}_2(\text{g})+\text{CO}_2(\text{g})+2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H=-977.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;

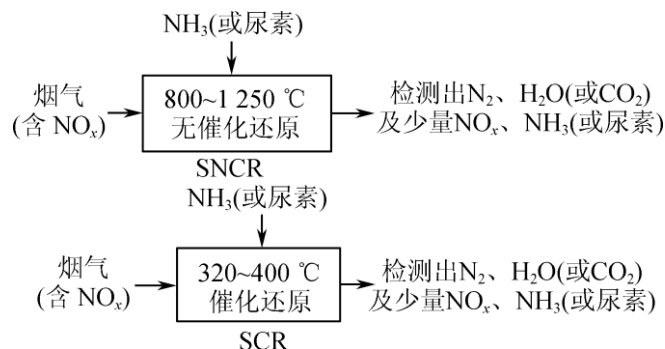
②  $\text{N}_2(\text{g})+2\text{O}_2(\text{g})=2\text{NO}_2(\text{g}) \quad \Delta H=+67.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;

③  $\text{N}_2(\text{g})+\text{O}_2(\text{g})=2\text{NO}(\text{g}) \quad \Delta H=+89.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

则  $\text{CH}_4(\text{g})+2\text{NO}_2(\text{g})=\text{N}_2(\text{g})+\text{CO}_2(\text{g})+2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H=$ \_\_\_\_\_  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

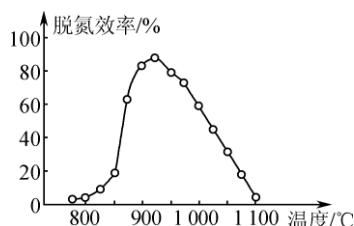
(2) 用氨气或尿素  $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$  作还原剂能处理烟气中氮氧化物(反应放热), 在两种不同条件下的测试结果如下图所示:





① 在 SCR 技术下用尿素作还原剂还原  $\text{NO}_2$  的化学方程式为\_\_\_\_\_。

② 在 SNCR 技术下的脱氮效率与体系温度关系如下图所示：

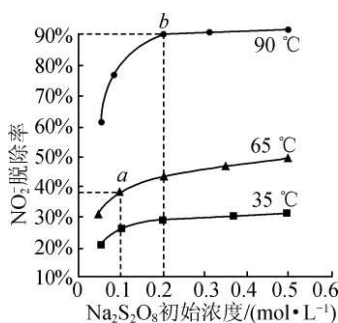


则 SNCR 技术的脱氮效率在 925 °C 左右最高，其可能的原因有\_\_\_\_\_。

(3) 用强氧化剂过硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )能脱除水体中的主要污染物  $\text{NO}_2^-$ 。

① 在过硫酸钠足量的条件下，测得反应液中  $\text{NO}_2^-$  的脱除率低于 100%，同时有两种最高价含氧酸盐生成，写出该反应的离子方程式为\_\_\_\_\_。

② 在不同温度下，过硫酸钠初始浓度与  $\text{NO}_2^-$  的平衡脱除率的关系如下图所示。



过硫酸钠与  $\text{NO}_2^-$  反应属于\_\_\_\_\_ (填“放热”或“吸热”)过程；为提高  $\text{NO}_2^-$  的脱除率，可以采取的措施有\_\_\_\_\_。

【答案】 -867.0      $4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 6\text{NO}_2 \xrightarrow[320 \sim 400^\circ\text{C}]{\text{催化剂}} 4\text{CO}_2 + 7\text{N}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$      低于 925 °C 反应速率较慢，高于 925 °C

不利于脱硝反应向正向进行      $2\text{OH}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{NO}_2^- \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$      吸热     增加  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  的初始浓度或适当升高温度等

【详解】

(1) 根据题意，将“①+③×2-②”得所求热化学方程式，再根据盖斯定律得所求热化学方程式的反应热  $\Delta H = [(-977.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (+89.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 2 - (+67.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})] = -867.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；

(2) ① 根据信息“在 SCR 技术下(320~400 °C、催化剂)用尿素[ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ]作还原剂还原  $\text{NO}_2$ ”，再结合图示说明反应



生成了  $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ，还有少量反应物(说明该反应为可逆反应)，另外，根据反应物尿素  $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$  分子中氮为 -3 价，碳为 +4 价，氧为 -2 价，氢为 +1 价， $\text{NO}_2$  分子中 N 为 +4 价，生成物  $\text{N}_2$  分子中氮为 0 价， $\text{CO}_2$  分子中碳为 +4 价，说明该反应属于归中反应(只有氮元素的化合价发生了变化)，然后根据氧化剂( $\text{NO}_2$ )与还原剂  $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$  的化合价升降相等，将其配平并补上反应条件，得  $4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 6\text{NO}_2 \xrightleftharpoons[\text{催化剂}]{320 \sim 400\text{ }^\circ\text{C}} 4\text{CO}_2 + 7\text{N}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ ；

② 由于该反应为可逆反应，根据“在 SNCR 技术下的脱氮效率与体系温度关系图”可知，当温度低于  $925\text{ }^\circ\text{C}$  时，反应速率较慢导致脱氮效率低；由于该反应为放热反应，当温度高于  $925\text{ }^\circ\text{C}$  时，该可逆反应逆向进行，导致脱氮效率反而降低；

(3) ① 根据信息“在过硫酸钠足量的条件下测得反应液中  $\text{NO}$  的脱除率低于 100%，同时有两种最高价含氧酸盐生成”可知，该反应为可逆反应，生成的两种最高价含氧酸盐分别为  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaNO}_3$ ，根据得失电子守恒有  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{NO}_2^- \longrightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ ，再根据电荷守恒有  $2\text{OH}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{NO}_2^- \longrightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$  (根据  $\text{NO}_2^-$  水解显碱性，说明水体为碱性溶液)，最后根据原子守恒得  $2\text{OH}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{NO}_2^- \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ ；

② 根据“在不同温度下，过硫酸钠初始浓度与  $\text{NO}_2^-$  的平衡脱除率的关系图”可知，在过硫酸钠初始浓度相同条件下，温度高时， $\text{NO}_2^-$  的平衡脱除率高，说明过硫酸钠与  $\text{NO}_2^-$  反应属于吸热反应；另外，在相同温度下，过硫酸钠初始浓度越高， $\text{NO}_2^-$  的平衡脱除率越高，结合以上结论，通过增加  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  的初始浓度或适当升高温度等措施能提高  $\text{NO}_2^-$  的脱除率。

16. 化石燃料燃烧时会产生  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  等进入大气形成酸雨等，有效去除燃煤烟气中的  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}$  是环境保护的重要课题。

(1) 碱液吸收法。

碱性  $\text{NaClO}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  混合液能吸收燃煤烟气中的  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$ ，将其转化为无污染的物质。

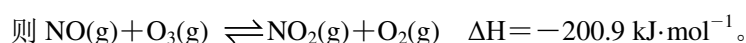
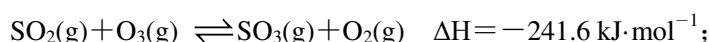
① 碱性  $\text{NaClO}$  废液能吸收燃煤烟气中的  $\text{SO}_2$ ，但  $\text{SO}_2$  不能被完全吸收，则该反应的离子方程式为\_\_\_\_\_，若采用  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  吸收  $\text{SO}_2$ ，其效果比  $\text{NaClO}$  更好，理由是\_\_\_\_\_。

②  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液能吸收燃煤烟气中的  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$ ，发生的化学反应可能有： $\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{CO}_2$ ， $\text{NO}_2 + \text{NO} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{NaNO}_2 + \text{CO}_2$ ，另外， $\text{NO}_2$  能直接与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  反应有两种盐生成，写出该反应的化学方程式：\_\_\_\_\_；在吸收过程中可适当通入空气，其目的是\_\_\_\_\_。

(2) 臭氧氧化法。

温度在  $80\text{ }^\circ\text{C}$  以上臭氧会发生分解反应： $2\text{O}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -144.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

涉及的反应原理及反应热如下：



② 在 1 L 某密闭容器中充入含 1.0 mol NO、1.0 mol SO<sub>2</sub> 的模拟烟气和 2.0 mol O<sub>3</sub>，在不同温度下(其他条件不变)，相同反应时间后测得反应体系中 NO 和 SO<sub>2</sub> 的转化率如图 2 所示：

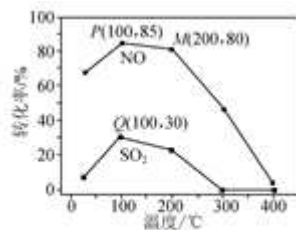


图 2

当温度高于 100 °C，NO 和 SO<sub>2</sub> 的转化率随温度升高而下降的可能原因是\_\_\_\_\_。

【答案】 $\text{ClO}^- + \text{SO}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$   $\text{Ca}^{2+}$  与反应生成的  $\text{SO}_4^{2-}$  结合生成微溶的  $\text{CaSO}_4$ ，更有利于反应的进行  $2\text{NO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{NaNO}_3 + \text{NaNO}_2 + \text{CO}_2$  确保氮的氧化物能被完全吸收 反应达到平衡以后，升高温度，平衡逆向移动或臭氧分解

【详解】

① 结合信息“碱性 NaClO 溶液能吸收燃煤烟气中的 SO<sub>2</sub> 将其转化为无污染的物质”，根据 SO<sub>2</sub> 具有还原性，NaClO 具有氧化性，二者会发生氧化还原反应生成无污染的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 NaCl，根据得失电子守恒有  $\text{ClO}^- + \text{SO}_2 \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$ ，再根据电荷守恒有  $\text{ClO}^- + \text{SO}_2 + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$ ，最后根据原子守恒得  $\text{ClO}^- + \text{SO}_2 + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ ，又根据“SO<sub>2</sub> 不能被完全吸收”，说明该反应为可逆反应： $\text{ClO}^- + \text{SO}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ ；Ca(ClO)<sub>2</sub> 与 SO<sub>2</sub> 也能发生类似的离子反应，不同的是 Ca<sup>2+</sup> 与反应生成的  $\text{SO}_4^{2-}$  结合生成微溶的 CaSO<sub>4</sub>，更有利于反应的进行；

② 根据“NO<sub>2</sub> 能直接与 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 反应有两种盐生成”，Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 中碳元素的化合价为 +4 价，处于最高价态，而 NO<sub>2</sub> 中氮元素的化合价为 +4 价，处于中间价态，故能发生歧化反应，生成 NaNO<sub>3</sub> 和 NaNO<sub>2</sub> 两种盐，同时有 CO<sub>2</sub> 逸出(根据已知反应“ $\text{NO}_2 + \text{NO} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{NaNO}_2 + \text{CO}_2$ ”模仿、迁移得出)，然后根据氧化还原反应的化合价升降法将其配平得： $2\text{NO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{NaNO}_3 + \text{NaNO}_2 + \text{CO}_2$ ；通过观察两个化学反应方程式“ $\text{NO}_2 + \text{NO} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{NaNO}_2 + \text{CO}_2$ ”、“ $2\text{NO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{NaNO}_3 + \text{NaNO}_2 + \text{CO}_2$ ”得出，只有当“ $n(\text{NO}_2) \geq n(\text{NO})$ ”时，NO<sub>x</sub> 才能完成被吸收，在吸收过程中可适当通入空气，使部分 NO 转化为 NO<sub>2</sub>： $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ ，满足“ $n(\text{NO}_2) \geq n(\text{NO})$ ”，确保 NO<sub>x</sub> 被 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液完全吸收；

(2) 根据信息“通过电解能将燃煤烟气中的 NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub> 分别转化为 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>”，“SO<sub>2</sub> → SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>”属于被氧化的过程，该过程在电解池的阳极上进行，根据得失电子守恒有  $\text{SO}_2 - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{SO}_4^{2-}$ ，再根据电荷守恒有  $\text{SO}_2 - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$ (由于向电解液中通入 NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub>，会导致溶液呈酸性，另外电解质溶液中的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 发生水解反应也会使溶液显酸性)，最后根据原子守恒得  $\text{SO}_2 - 2\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$ ；同理，“NO<sub>x</sub> → NH<sub>4</sub><sup>+</sup>”属于被还原的过程，该过程在电解池的阴极上进行，该电极与电源的负极相接，故 b 电极接电源的负极；

(3) 根据 NO、SO<sub>2</sub> 分别与 O<sub>3</sub> 反应时均为放热反应，结合反应的条件“均充入含 1.0 mol NO、1.0 mol SO<sub>2</sub> 的模拟烟气

---

和  $2.0 \text{ mol O}_3$ ，在不同温度下(其他条件不变)，相同反应时间后测得反应体系中  $\text{NO}$  和  $\text{SO}_2$  的转化率”，当温度低于  $100^\circ\text{C}$  时，由于反应温度较低，反应速率相应较慢，在相同时间内反应并没有达到平衡状态，反应仍在正向移动，此阶段  $\text{NO}$  和  $\text{SO}_2$  的转化率随温度升高而升高；当温度为  $100^\circ\text{C}$  时， $\text{NO}$  和  $\text{SO}_2$  的转化率最高，说明在该温度下，反应在相同时间内刚好达到了平衡状态；当温度高于  $100^\circ\text{C}$  时，由于  $\text{NO}$ 、 $\text{SO}_2$  分别与  $\text{O}_3$  反应时均为放热反应，根据平衡移动原理知，升高温度，会使平衡逆向移动，导致  $\text{NO}$  和  $\text{SO}_2$  的转化率随温度升高而下降；另外，再结合信息“温度在  $80^\circ\text{C}$  以上臭氧会发生分解反应”，也会导致  $\text{NO}$  和  $\text{SO}_2$  的转化率随温度升高而下降。