

化学反应原理综合大题训练(一)

——催化剂、活化能与反应历程

【必备知识】

1、大多数的化学反应不能一步完成，在微观上是分几步完成的，这每一步反应都叫一个基元反应

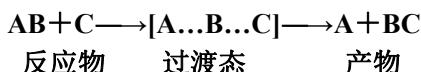
如：反应 $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{Br}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ，通过大量实验提出它们微观过程如下：

- (1) $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{O}_2^+$
- (2) $\text{H}_3\text{O}_2^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HOBr}$
- (3) $\text{HOBr} + \text{H}^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2$

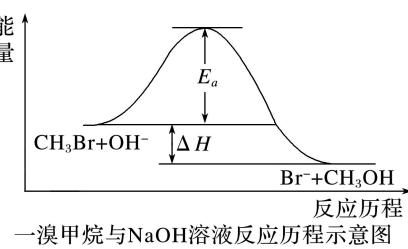
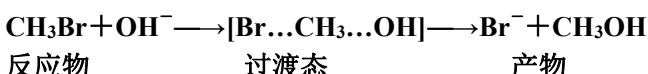


2、基元反应过渡状态理论

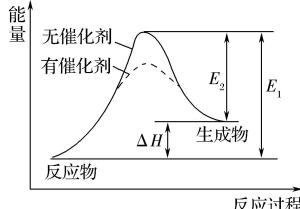
(1) 基元反应过渡状态理论认为，基元反应在从反应物到产物的变化过程中要经历一个中间状态，这个状态称为过渡态



(2) 过渡态是处在反应过程中具有最高能量的一种分子构型，过渡态能量与反应物的平均能量的差值相当于活化能。如：一溴甲烷与 NaOH 溶液反应的历程可以表示为：



3、正确理解活化能与反应热的关系



a、催化剂能降低反应所需活化能，但不影响焓变的大小

b、在无催化剂的情况下， E_1 为正反应的活化能， E_2 为逆反应的活化能，即： $E_1 = E_2 + \Delta H$

4、影响化学反应速率的内因——活化能

(1) 相同条件下，不同化学反应的速率不同，主要是内因——活化能大小不同所致，活化能小的化学反应速率快，活化能大的反应速率慢

(2) 活化能是指为了能发生化学反应，普通分子(具有平均能量的分子)变成活化分子所需要吸收的最小能量，即活化分子比普通分子所多出的那部分能量

(3) 化学反应速率与分子间的有效碰撞频率有关，所有能够改变内能、运动速率，以及碰撞几率的方法，都可以用来改变、控制反应的速率，即：活化分子百分数和单位体积活化分子数增大时，化学反应速率也就增大

外界因素	活化能	分子总数	活化分子总数	活化分子百分数	单位体积活化分子数	有效碰撞次数	反应速率
增大反应物的浓度	不变	增多	增多	不变	增多	增多	加快
增大反应物的压强	不变	不变	不变	不变	增多	增多	加快
升高反应物的温度	不变	不变	增多	增多	增多	增多	加快
使用催化剂	降低	不变	增多	增多	增多	增多	加快

【课后作业】

1、[2019年高考化学全国I卷]水煤气变换 $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} = \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$ 是重要的化工过程，主要用于合成氨、制氢以及合成气加工等工业领域中。回答下列问题：

(1) Shibata曾做过下列实验：

①使纯 H_2 缓慢地通过处于721 ℃下的过量氧化钴 CoO(s) ，氧化钴部分被还原为金属钴(Co)，平衡后气体中 H_2 的物质的量分数为0.0250。

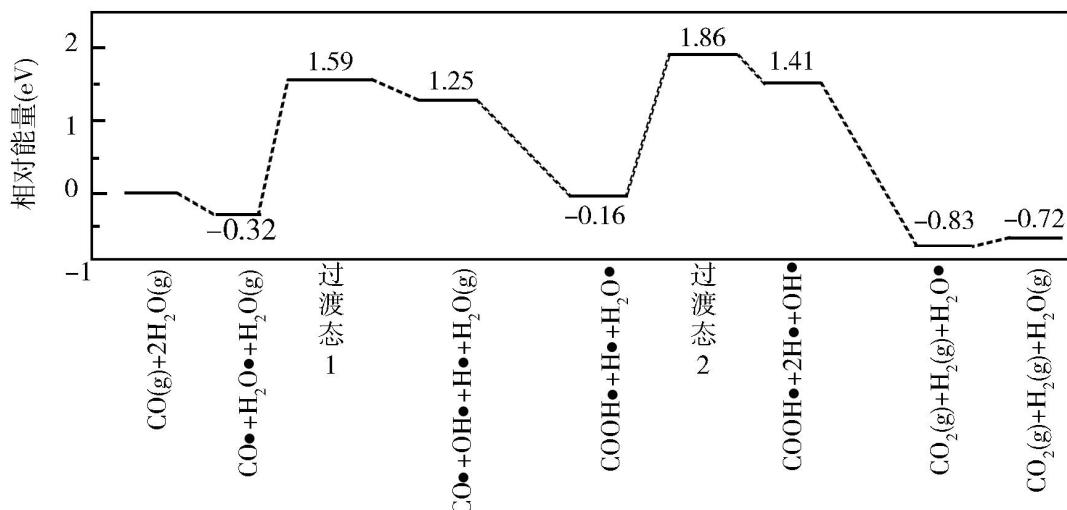
②在同一温度下用 CO 还原 CoO(s) ，平衡后气体中 CO 的物质的量分数为0.0192。

根据上述实验结果判断，还原 CoO(s) 为 Co(s) 的倾向是 $\text{CO} \text{_____} \text{H}_2$ (填“大于”或“小于”)

(2) 721 ℃时，在密闭容器中将等物质的量的 CO(g) 和 $\text{H}_2\text{O(g)}$ 混合，采用适当的催化剂进行反应，则平衡时体系中 H_2 的物质的量分数为_____

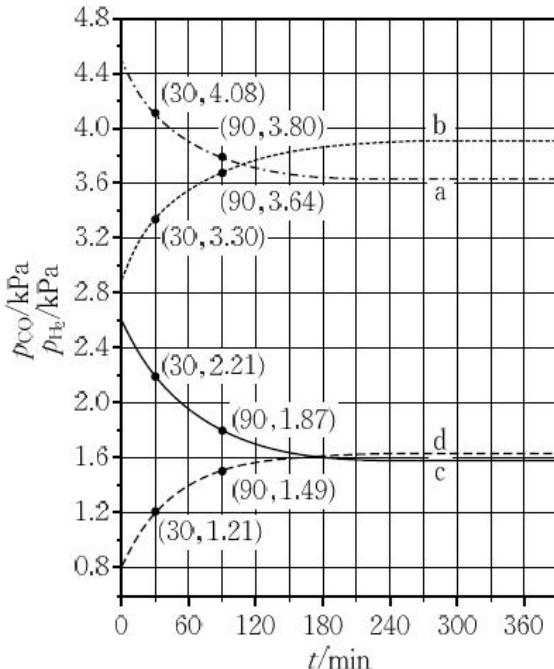
- A. <0.25 B. 0.25 C. 0.25~0.50 D. 0.50 E. >0.50

(3) 我国学者结合实验与计算机模拟结果，研究了在金催化剂表面上水煤气变换的反应历程，如图所示，其中吸附在金催化剂表面上的物种用●标注。



可知水煤气变换的 ΔH _____0 (填“大于”“等于”或“小于”)，该历程中最大能垒(活化能) $E_a =$ _____eV，写出该步骤的化学方程式_____

(4) Shoichi研究了467 ℃、489 ℃时水煤气变换中 CO 和 H_2 分压随时间变化关系 (如下图所示)，催化剂为氧化铁，实验初始时体系中的 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 P_{CO} 相等、 P_{CO_2} 和 P_{H_2} 相等。



计算曲线a的反应在30~90 min内的平均速率 $\bar{v}(a)=$ _____ kPa·min⁻¹。467 °C时 P_{H_2} 和 P_{CO} 随时间变化关系的曲线分别是 _____、_____. 489 °C时 P_{H_2} 和 P_{CO} 随时间变化关系的曲线分别是 _____、_____。

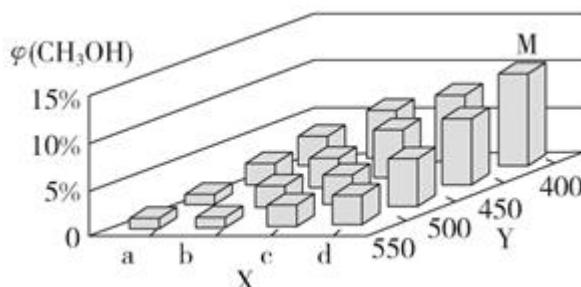
2、随着科技的进步，合理利用资源、保护环境成为当今社会关注的焦点。甲胺铅碘($CH_3NH_3PbI_3$)用作全固态钙钛矿敏化太阳能电池的敏化剂，可由 CH_3NH_2 、 PbI_2 及 HI 为原料合成，回答下列问题：

(1) 制取甲胺的反应为 $CH_3OH(g)+NH_3(g)\rightleftharpoons CH_3NH_2(g)+H_2O(g)$ ΔH 。已知该反应中相关化学键的键能数据如下：

共价键	C—O	H—O	N—H	C—N	C—H
键能/kJ·mol ⁻¹	351	463	393	293	414

则该反应的 $\Delta H=$ _____ kJ·mol⁻¹

(2) 上述反应中所需的甲醇工业上利用水煤气合成，反应为 $CO(g)+2H_2(g)\rightleftharpoons CH_3OH(g)$ $\Delta H < 0$ 。在一定条件下，将 1 mol CO 和 2 mol H₂ 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，CH₃OH 的体积分数 $\varphi(CH_3OH)$ 变化趋势如图所示：



① 平衡时，M 点 CH_3OH 的体积分数为 10%，则 CO 的转化率为_____

② X 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_____

(3) 工业上可采用 $CH_3OH \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} CO+2H_2$ 的方法来制取高纯度的 CO 和 H₂。我国学者采用量子力学方法，通过

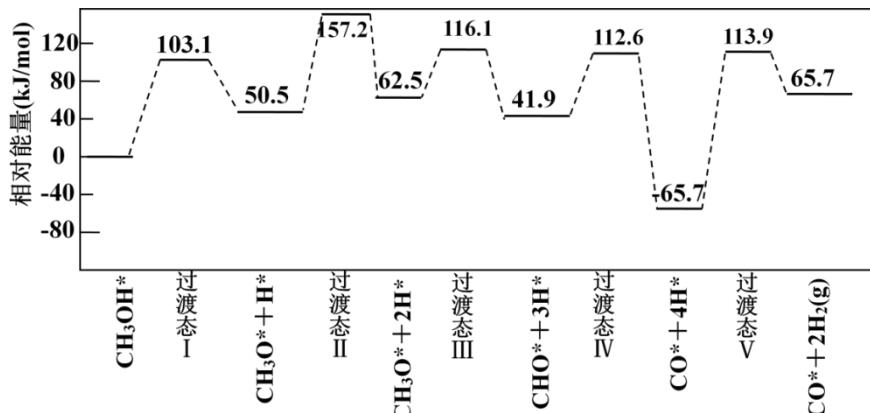
计算机模拟，研究了在钯基催化剂表面上甲醇制氢的反应历程，其中吸附在钯催化剂表面上的物种用*标注甲醇 (CH_3OH) 脱氢反应的第一步历程，有两种可能方式：

方式 A: $CH_3OH^*\rightarrow CH_3O^* + H^*$ $E_a = +103.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

方式 B: $CH_3OH^*\rightarrow CH_3^* + OH^*$ $E_b = +249.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

由活化能 E 值推测，甲醇裂解过程主要历经的方式应为_____ (填 A、B)

下图为计算机模拟的各步反应的能量变化示意图。

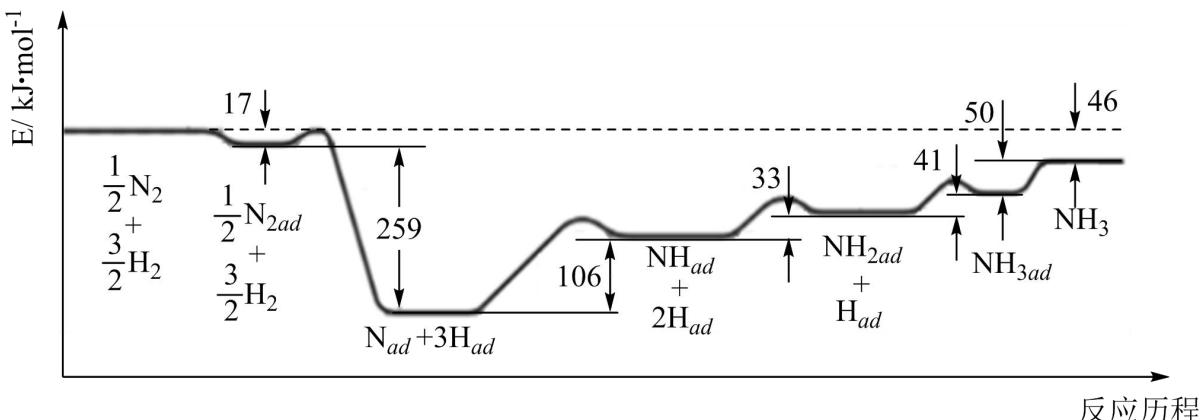


该历程中，放热最多的步骤的化学方程式为_____

(4) 常温下， PbI_2 饱和溶液(呈黄色)中 $c(Pb^{2+})=1.0\times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，则 $K_{sp}(PbI_2)=$ _____。

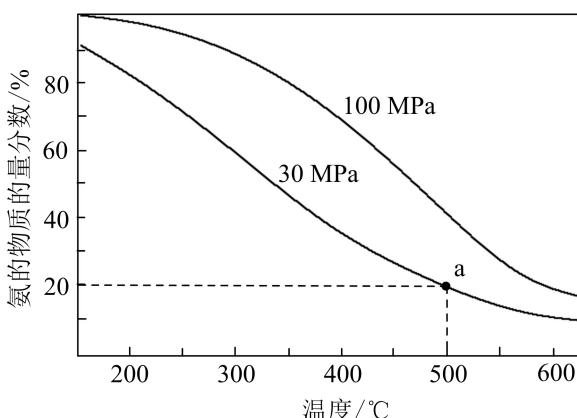
3、合成氨是目前最有效工业固氮的方法，解决数亿人口生存问题。回答下列问题：

(1) 科学家研究利用铁触媒催化合成氨的反应历程如图所示，其中吸附在催化剂表面的物种用“ad”表示。



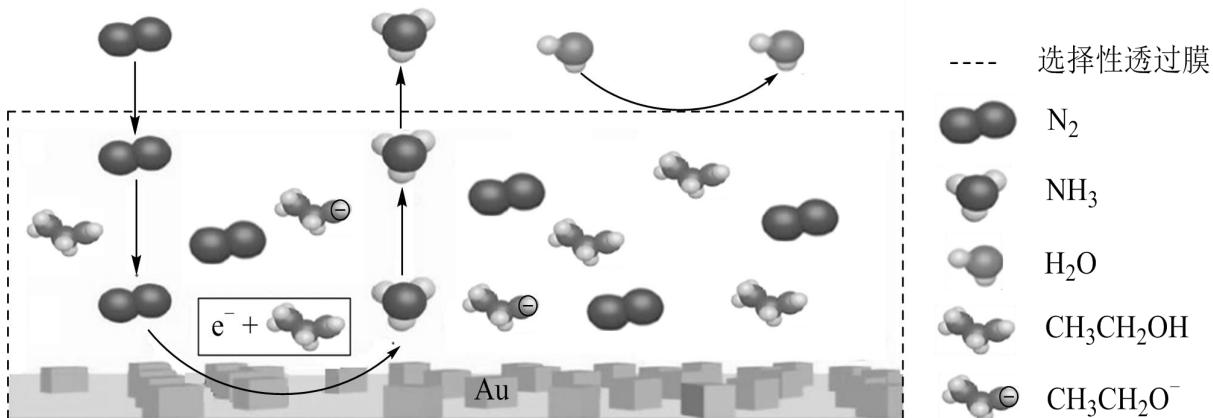
由图可知合成氨反应 $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$ 的 $\Delta H = \text{_____ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。该历程中反应速率最慢的步骤的化学方程式为 _____。

(2) 工业合成氨反应为： $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ ，当进料体积比 $V(\text{N}_2) : V(\text{H}_2) = 1 : 3$ 时平衡气体中 NH_3 的物质的量分数随温度和压强变化的关系如下图所示：



- ① 500°C 时，反应平衡常数 $K_p(30\text{MPa}) \text{_____ } K_p(100\text{MPa})$ 。(填“<”、“=”、“>”)
 ② $500^{\circ}\text{C}、30\text{MPa}$ 时，氢气的平衡转化率为 _____(保留 2 位有效数字)， $K_p = \text{_____} (\text{MPa})^{-2}$ (列出计算式)

(3) 科学家利用电解法在常温常压下实现合成氨，工作时阴极区的微观示意图如下，其中电解液为溶解有三氟甲磺酸锂和乙醇的惰性有机溶剂。

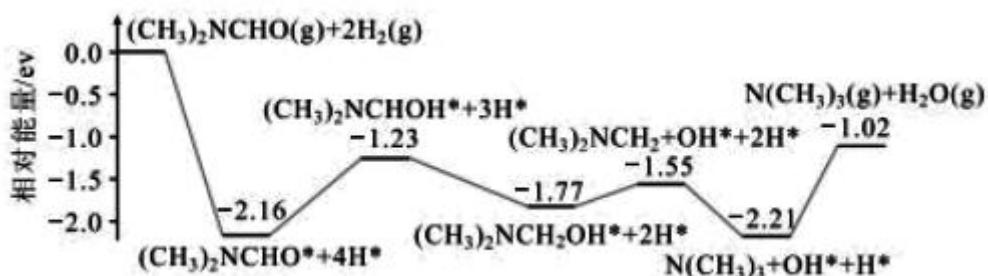


- ① 阴极区生成 NH_3 的电极方程式为 _____
 ② 下列说法正确的是 _____

- A. 三氟甲磺酸锂的作用是增强导电性
- B. 该装置用金(Au)作催化剂目的是降低 N_2 的键能
- C. 选择性透过膜可允许 N_2 和 NH_3 通过，防止 H_2O 进入装置

4、三甲胺 $[N(CH_3)_3]$ 是重要的化工原料。最近我国科学家实现了使用铜催化剂将 N, N—二甲基甲酰胺 $[(CH_3)_2NCHO$, 简称 DMF]转化为三甲胺的合成路线。回答下列问题:

(1)结合实验与计算机模拟结果, 研究单一 DMF 分子在铜催化剂表面的反应历程, 如下图所示:

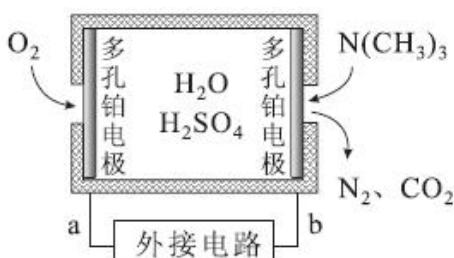


该历程中最大能垒(活化能)=_____eV, 该步骤的化学方程式为_____

(2)该反应变化的 ΔH _____0(填“<”、“>”或“=”), 制备三甲胺的热化学方程式为_____

(3)160℃时, 将 DMF(g)和 H₂(g)以物质的量之比为 1: 2 充入盛有催化剂的刚性容器中, 容器内起始压强为 p₀, 达到平衡时 DMF 的转化率为 25%, 则该反应的平衡常数 K_p=_____(K_p 为以分压表示的平衡常数); 能够增大 DMF 平衡转化率同时加快反应速率的操作是_____

(4)三甲胺是鱼腥臭的主要来源, 是判断海水鱼类鲜度的化学指标之一。通过传感器产生的电流强度可以监测水产品中三甲胺的含量, 一种燃料电池型三甲胺气体传感器的原理如右图所示。外电路的电流方向为_____ (填“a→b”或“b→a”), 负极的电极反应式为_____



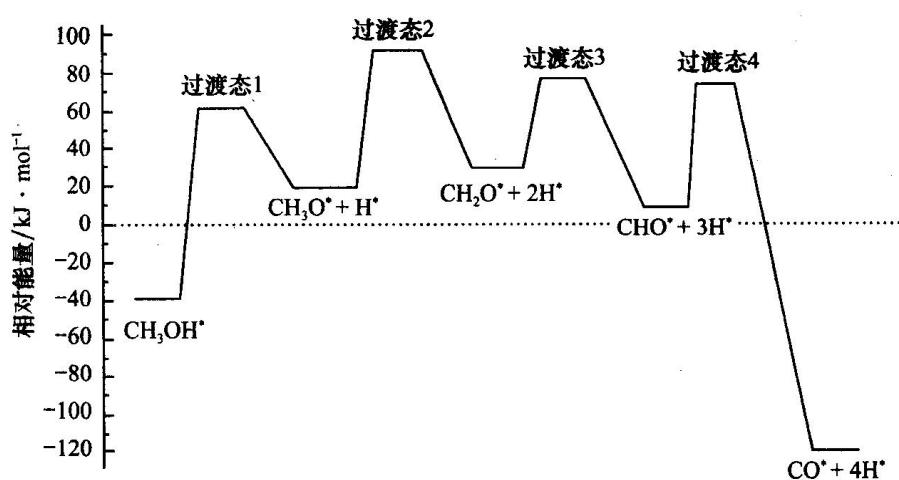
5、甲醇与水蒸气重整制氢可直接用于燃料电池。回答下列问题:

(1)已知: 甲醇分解反应: $CH_3OH(g) \rightleftharpoons CO(g) + 2H_2(g)$ $\Delta H_1 = +90.64\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

水蒸气变换反应: $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$ $\Delta H_2 = -41.20\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

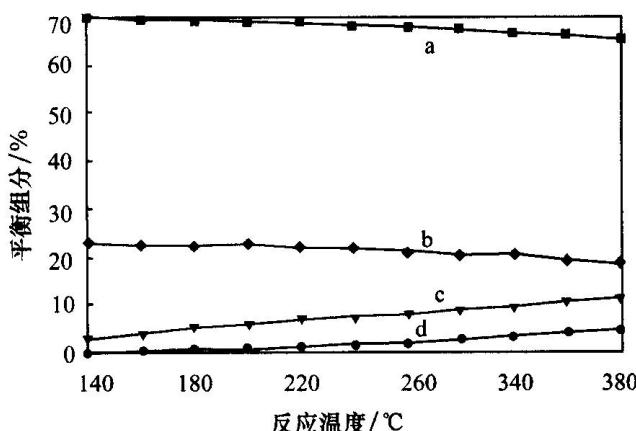
则 $CH_3OH(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + 3H_2(g)$ $\Delta H_3 = \text{_____ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(2)科学家通过密度泛函理论研究甲醇与水蒸气重整制氢反应机理时, 得到甲醇在 Pd(III) 表面发生解离时四个路径与相对能量关系如图所示, 其中附在 Pd(III) 表面上的物种用*标注。此历程中活化能最小的反应方程式为



(3)在 0.1 MPa 下, 将总进料量 1 mol 且 n(CH₃OH): n(H₂O)=1:1.3 的混合气体充入一刚性密闭容器中反应

①实验测得水煤气变换反应的速率随温度的升高明显下降, 原因是_____



②平衡时, 测得 CH_3OH 的含量在给定温度范围内极小, H_2 、 $\text{H}_2\text{O(g)}$ 、 CO 、 CO_2 四种组分含量与反应温度关系如图所示, a、c 曲线对应物质的化学式分别为_____、_____。

(4)573.2K 时, 向一刚性密闭容器中充入 5.00 MPa CH_3OH 使其分解, t h 后达平衡时 H_2 的物质的量分数为 60%, 则 t h 内 $v(\text{CH}_3\text{OH}) = \text{_____ MPa} \cdot \text{h}^{-1}$, 其分压平衡常数 $K_p = \text{_____}$

6、乙炔、乙烯均是重要的化工原料。回答下列问题:

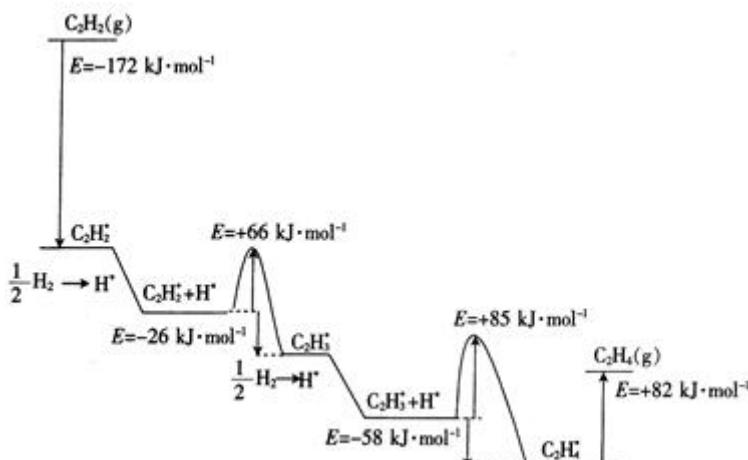
(1)1902 年, Sabatier 首次发现, 常压下过渡金属可以催化含有双键或叁键的气态烃的加氢反应。

①已知: $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) \quad \Delta H_1 = -174.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad K_1(300\text{K}) = 3.37 \times 10^{24}$

$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \quad \Delta H_2 = -311.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad K_2(300\text{K}) = 1.19 \times 10^{42}$

则反应 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 的 $\Delta H = \text{_____ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $K(300\text{K}) = \text{_____}$ (保留三位有效数字)

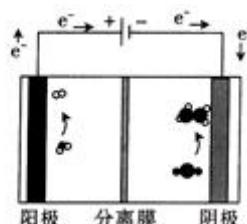
②2010 年 Sheth 等得出乙炔在 Pd 表面上选择加氢的反应机理(如图)。其中吸附在 Pd 表面上的物种用*标注



上述吸附反应为_____ (填“放热”或“吸热”)反应, 该历程中最大能垒(活化能)为_____ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 该步骤的化学方程式为_____。

(2)在恒容密闭容器中充入乙烯, 一定条件下发生反应 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 。乙烯的离解率为 a , 平衡时容器内气体总压强为 $P_{\text{总}}$, 则分压 $p(\text{C}_2\text{H}_4) = \text{_____}$ (用 $p_{\text{总}}$ 和 a 表示)

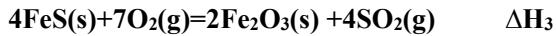
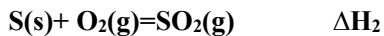
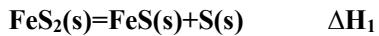
(3)用如图装置电解含 CO_2 的某酸性废水溶液, 阴极产物中含有乙烯



该分离膜为_____(填“阳”或“阴”)离子选择性交换膜; 生成乙烯的电极反应式为_____。

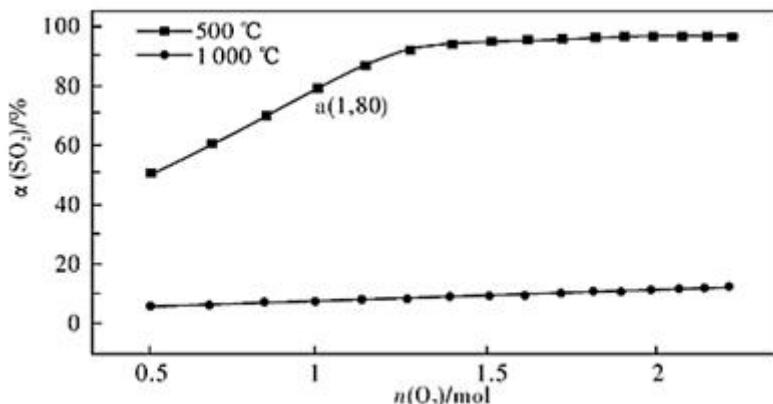
7、硫酸在生活和生产中应用广泛。某工厂以黄铁矿(主要成分为 FeS_2)为原料，采用接触法制备硫酸。

(1)已知在 298 K 和 101 kPa 条件下：



则在该条件下 FeS_2 与 O_2 生成 Fe_2O_3 和 SO_2 的热化学方程式为

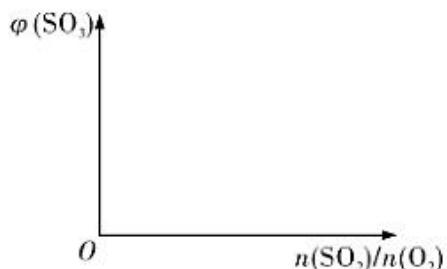
(2)催化氧化反应: $2\text{SO}_2(\text{g})+\text{O}_2(\text{g})=2\text{SO}_3(\text{g}) \quad \Delta H<0$ 。在体积可变的密闭容器中，维持压强为 101 kPa 和初始 $n(\text{SO}_2)=2\text{mol}$ ，充入一定量的 O_2 ， SO_2 的平衡转化率 $\alpha(\text{SO}_2)$ 随 O_2 物质的量 $n(\text{O}_2)$ 的变化关系如图所示：



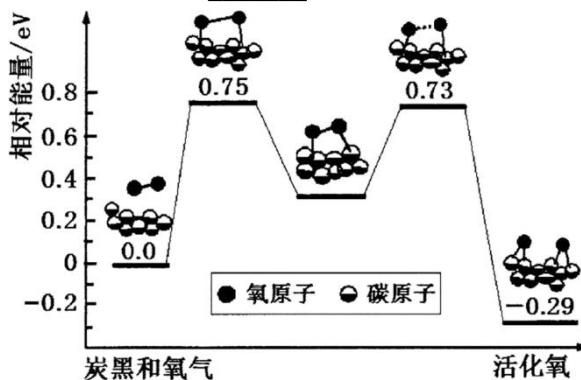
①在 1000°C 时， SO_2 平衡转化率随着 O_2 物质的量的增大缓慢升高，解释其原因

②a 点时 SO_3 的平衡分压 $p(\text{SO}_3)=$ _____ Pa(保留两位有效数字，某组分的平衡分压=总压×某组分的物质的量分数)

(3)保持温度不变，向固定体积的密闭容器中充入一定量的 SO_2 、 O_2 。请画出平衡体系中 SO_3 的体积分数 $\varphi(\text{SO}_3)$ 随初始 SO_2 、 O_2 的物质的量之比 $[n(\text{SO}_2)/n(\text{O}_2)]$ 的变化趋势图_____：



(4)已知活性氧可以把 SO_2 快速氧化为 SO_3 ，根据计算机模拟结果，在炭黑表面上 O_2 转化为活性氧的反应历程与能量变化关系如图所示。下列说法不正确的是_____

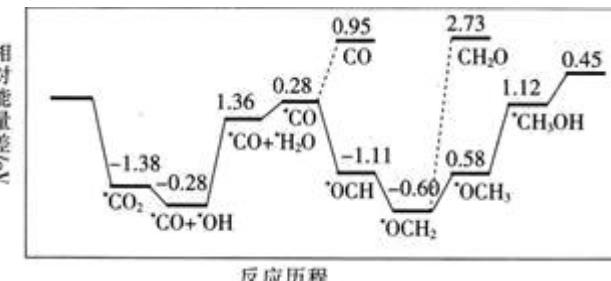


- A. O_2 转化为活性氧是氧氧键的断裂与碳氧键的生成过程
- B. 该过程的最大能垒(活化能) $E_A=0.73 \text{ eV}$
- C. 每活化一个 O_2 分子最终吸收 0.29 eV 能量
- D. 依题炭黑可以作为 SO_2 转化为 SO_3 的催化剂
- E. 其他条件相同时，炭黑颗粒越小，反应速率越快

(5)硫酸工厂尾气中的 SO_2 可被 NaOH 溶液吸收，用惰性电极将所得的 Na_2SO_3 溶液进行电解，可循环再生 NaOH 的同时得到 H_2SO_4 ，写出阳极的电极反应式：_____

8、应对雾霾污染、改善空气质量需要从多方面入手，如开发利用清洁能源。甲醇是一种可再生的清洁能源，具有广阔的开发和应用前景。回答下列问题：

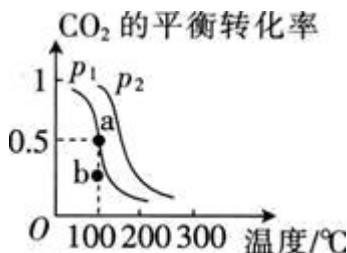
(1)CO₂与H₂合成甲醇: CO₂(g)+3H₂(g)→CH₃OH(g)+H₂O(g)，但是找到合适的催化剂是制约该方法的瓶颈。目前主要使用贵金属催化剂，但是贵金属储量稀少，成本高昂，难以大规模应用，且使用中存在环境污染的风险。最近采用真空封管法制备磷化硼纳米颗粒，在发展非金属催化剂实现CO₂电催化还原制备甲醇方向取得重要进展，该反应历程如图所示。



容易得到的副产物有CO和CH₂O，其中相对较多的副产物为_____；上述合成甲醇的反应速率较慢，要使反应速率加快，主要降低下列变化中_____的能量变化

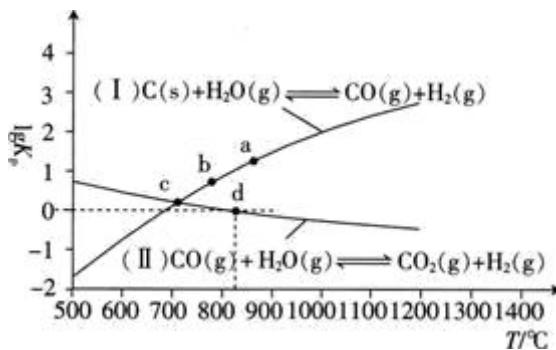
- A. ${}^*\text{CO} + {}^*\text{OH} \rightarrow {}^*\text{CO} + {}^*\text{H}_2\text{O}$ B. ${}^*\text{CO} \rightarrow {}^*\text{OCH}$
 C. ${}^*\text{OCH}_2 \rightarrow {}^*\text{OCH}_3$ D. ${}^*\text{OCH}_3 \rightarrow {}^*\text{CH}_3\text{OH}$

(2)恒压(容器的容积可变)下，0.2molCO₂与0.6molH₂在催化剂作用下发生反



- ①压强 p₁_____p₂ (填“<”或“>”)
 ②在 p₁、100℃条件下，b点时 v(正)_____v(逆) (填“<”或“>”)
 ③已知：反应速率 V = V_正 - V_逆 = k_正x_{CO₂} · x_{H₂}³ - k_逆x_{CH₃OH} · x_{H₂O}，k_正、k_逆分别为正、逆反应速率常数，x 为物质的量分数，若 b 点对应的坐标参数为(100, 0.4)，计算 b 处的 $\frac{V_{\text{正}}}{V_{\text{逆}}} = \text{_____}$ (保留 3 位有效数)

(3)焦炭与水蒸气在恒容密闭容器中反应制合成气的主要反应(I)、(II)的lgK_p(K_p为以分压表示的平衡常数)与T的关系如下图所示



- ①反应(II)的ΔH_____0 (填“<”或“>”)
 ②c点时，反应：C(s)+CO₂(g)→2CO(g)的 K_p = _____
 ③在恒容密闭容器中充入0.5molCO、2molH₂O只发生反应(II)，图中d点处达到平衡时，CO的转化率为_____；达到平衡时，向容器中再充入0.5molCO、2molH₂O，重新达到平衡时，CO的平衡转化率_____ (填“增大”“减小”或“不变”)

【化学反应原理综合大题训练(一)——催化剂、活化能与反应历程】答案



1、(1)大于

(2)C

(3)小于 2.02 $\text{COOH}^* + \text{H}^* + \text{H}_2\text{O}^* = \text{COOH}^* + 2\text{H}^* + \text{OH}^*$ (或 $\text{H}_2\text{O}^* = \text{H}^* + \text{OH}^*$)

(4)0.0047 b c a d

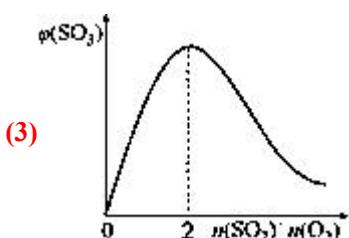
2、(1) -12

(2) 25% 小 随着 Y 值的增大, $\phi(\text{CH}_3\text{OH})$ 减小, 平衡 $\text{CO(g)} + 2\text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH(g)}$ 向逆反应方向进行, 故 Y 为温度(3) A $\text{CHO}^* + 3\text{H}^* = \text{CO}^* + 4\text{H}^*$ (或 $\text{CHO}^* = \text{CO}^* + \text{H}^*$)(4) 4×10^{-9} 3、(1) -46 $\text{Nad} + 3\text{Had} = \text{NHad} + 2\text{Had}$ 或 $\text{Nad} + \text{Had} = \text{NHad}$ (2) ①= ②33% 1.03×10^{-3} (3) ① $\text{N}_2 + 6\text{e}^- \rightarrow 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 2\text{NH}_3 + 6\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ ② AC4、(1) 1.19 $\text{N(CH}_3)_3 + \text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{N(CH}_3)_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O} \uparrow$ (2)< $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO(g)} + 2\text{H}_2\text{(g)} = \text{N(CH}_3)_3\text{(g)} + \text{H}_2\text{O(g)}$ $\Delta H = -1.02\text{N_A ev/mol}$ (3) $\frac{1}{9p_0}$ 增大压强、增大氢气浓度(4)a→b $2\text{N(CH}_3)_3 - 42\text{e}^- + 12\text{H}_2\text{O} = \text{N}_2 \uparrow + 6\text{CO}_2 \uparrow + 42\text{H}^+$

5、(1)+49.44

(2) $\text{CH}_2\text{O}^* + 2\text{H}^* = \text{CHO}^* + 3\text{H}^*$ (或 $\text{CH}_2\text{O}^* = \text{CHO}^* + \text{H}^*$)(3) ①随着温度升高, 催化剂活性降低 ② H_2 H_2O (4) 3.75/t $168.75(\text{MPa})^2$ 6、(1)-136.7 3.53×10^{17} 放热 +85 $\text{C}_2\text{H}_3^* + \text{H}^* \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4^*$ (2) $\frac{1-\alpha}{1+\alpha} p_{\text{总}}$ (3) ④ $2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- = \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ 7、(1) $4\text{FeS}_2\text{(s)} + 11\text{O}_2\text{(g)} = 2\text{Fe}_2\text{O}_3\text{(s)} + 8\text{SO}_2\text{(g)}$ $\Delta H = 2\Delta H_1 + 2\Delta H_2 + \Delta H_3$ (2) ①该反应 $\Delta H < 0$, 1000 °C 时, 该反应的平衡常数很小, 二氧化硫的平衡转化率很小; 1000 °C 时, 恒压条件下,

充入氧气, $c(\text{SO}_2)$ 和 $c(\text{SO}_3)$ 等倍数减, $c(\text{O}_2)$ 增大, $Q_c = \frac{c^2(\text{SO}_3)}{c^2(\text{SO}_2) \cdot c(\text{O}_2)} < K$, 平衡正向移动, 二氧化硫的平衡转化率增大;

② 7.3×10^4 

(4)BC

(5) $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- = \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$

8、(1) CO A

(2)< > 2.85

(3)< 1 80% 不变