

化学反应原理综合大题训练(二)

——速率常数、快慢反应

1、石嘴山市打造“山水园林城市”，因此研究 NO_x 、 SO_2 等大气污染物的妥善处理具有重要意义。

(1) SO_2 的排放主要来自于煤的燃烧，工业上常用氨水吸收法处理尾气中的 SO_2

已知吸收过程中相关反应的热化学方程式如下：



则反应 $2\text{SO}_2(\text{g}) + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 $\Delta H =$ _____ kJ/mol

(2) 燃煤发电厂常利用反应 $2\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CaSO}_4(\text{s}) + 2\text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -681.8 \text{ kJ/mol}$ 对煤进行脱硫处理来减少 SO_2 的排放。对于该反应，在温度为 TK 时，借助传感器测得反应在不同时间点上各物质的浓度如下：

时间/min	0	10	20	30	40	50
浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$						
O_2	1.00	0.79	0.60	0.60	0.64	0.64
CO_2	0	0.42	0.80	0.80	0.88	0.88

①0~10 min 内，平均反应速率 $v(\text{SO}_2) =$ _____ $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$

②30min 后，只改变某一条件，反应重新达到平衡。根据上表中的数据判断，改变的条件可能是_____

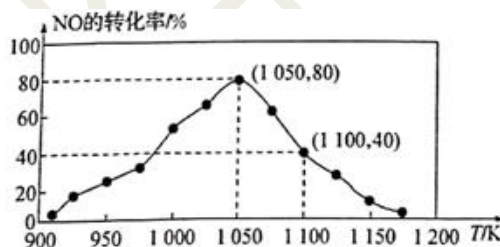
A. 通入一定量的 O_2

B. 加入一定量的粉状碳酸钙

C. 适当缩小容器的体积

D. 加入合适的催化剂

(3) NO_x 的排放主要来自于汽车尾气，有人利用反应 $\text{C}(\text{s}) + 2\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -34.0 \text{ kJ/mol}$ ，用活性炭对 NO 进行吸附。已知在密闭容器中加入足量的 C 和一定量的 NO 气体，保持恒压测得 NO 的转化率随温度的变化如图所示：



由图可知，1050K 前反应中 NO 的转化率随温度升高而增大，其原因为_____；在 1100K 时， CO_2 的体积分数为_____

(4) 用某物质的平衡分压代替其物质的量浓度也可以表示化学平衡常数(记作 K_p)。在 1050K、 $1.1 \times 10^6 \text{ Pa}$ 时，该反应的化学平衡常数 $K_p =$ _____ [已知：气体分压($P_{\text{分}}$)=气体总压(P) \times 体积分数]

(5) 汽车尾气还可利用反应 $2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -746.8 \text{ kJ/mol}$ ，实验测得：

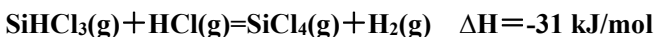
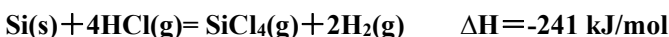
$$v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c^2(\text{CO}), \quad v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} \cdot c(\text{N}_2) \cdot c^2(\text{CO}_2) \quad (k_{\text{正}}、k_{\text{逆}} \text{ 为速率常数，只与温度有关})$$

①达到平衡后，仅升高温度， $k_{\text{正}}$ 增大的倍数 _____ $k_{\text{逆}}$ 增大的倍数 (填“>”“<”或“=”)

②若在 1L 的密闭容器中充入 1 mol CO 和 1 mol NO ，在一定温度下达到平衡时， CO 的转化率为 40%，则 $k_{\text{正}} : k_{\text{逆}} =$ _____

2、甲硅烷广泛用于电子工业、汽车领域，三氯氢硅 (SiHCl_3) 是制备甲硅烷的重要原料。回答下列问题：

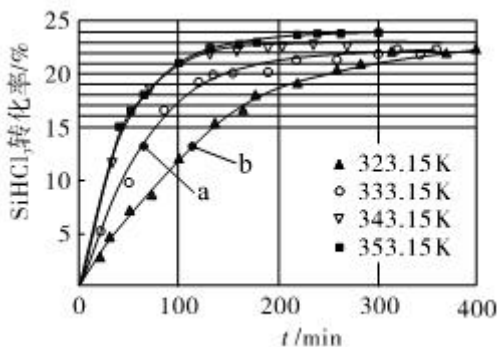
(1) 工业上以硅粉和氯化氢气体为原料生产 SiHCl_3 时伴随发生的反应有：



以硅粉和氯化氢气体生产 SiHCl_3 的热化学方程式是_____

(2) 工业上可用四氯化硅和氢化铝锂 (LiAlH_4) 制甲硅烷，反应后得甲硅烷及两种盐。该反应的化学方程式为_____

(3)三氯氢硅歧化也可制得甲硅烷。反应 $2\text{SiHCl}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SiH}_2\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{SiCl}_4(\text{g})$ 为歧化制甲硅烷过程的关键步骤, 此反应采用一定量的 PA100 催化剂, 在不同反应温度下测得 SiHCl_3 的转化率随时间的变化关系如图所示。



① 353.15 K 时, 平衡转化率为_____, 反应的平衡常数 $K = \underline{\hspace{2cm}}$ (保留 3 位小数)。该反应的 $\Delta H \underline{\hspace{1cm}} 0$

② 323.15 K 时, 要缩短反应达到平衡的时间, 可采取的措施有_____、_____

③ 比较 a、b 处反应速率的大小: $v_a \underline{\hspace{1cm}} v_b$ (填“>”“<”或“=”)。已知反应速率 $v_{\text{正}} = k_1 x_{\text{SiHCl}_3}^2$,

$v_{\text{逆}} = k_2 x_{\text{SiH}_2\text{Cl}_2} x_{\text{SiCl}_4}$, k_1 、 k_2 分别是正、逆反应的速率常数, 与反应温度有关, x 为物质的量分数, 则在 353.15 K

时 $\frac{k_1}{k_2} = \underline{\hspace{2cm}}$ (保留 3 位小数)

3、研究氮氧化物的反应机理, 对于消除环境污染有重要意义。

(1) 升高温度绝大多数的化学反应速率增大, 但是 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 的速率却随温度的升高而减小, 某化学小组为研究特殊现象的实质原因, 查阅资料知: $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 的反应历程分两步:

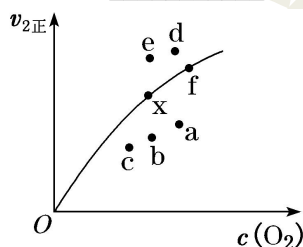
i: $2\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2(\text{g})$ (快), $v_{1\text{正}} = k_{1\text{正}} c^2(\text{NO})$ $v_{1\text{逆}} = k_{1\text{逆}} c(\text{N}_2\text{O}_2)$ $\Delta H_1 < 0$

ii: $\text{N}_2\text{O}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ (慢), $v_{2\text{正}} = k_{2\text{正}} c(\text{N}_2\text{O}_2)c(\text{O}_2)$ $v_{2\text{逆}} = k_{2\text{逆}} c^2(\text{NO}_2)$ $\Delta H_2 < 0$

请回答下列问题:

① 一定温度下, 反应 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 达到平衡状态, 请写出用 $k_{1\text{正}}$ 、 $k_{1\text{逆}}$ 、 $k_{2\text{正}}$ 、 $k_{2\text{逆}}$ 表示的平衡常数表达式 $K = \underline{\hspace{2cm}}$

② 由实验数据得到 $v_{2\text{正}} \sim c(\text{O}_2)$ 的关系可用如图表示。当 x 点升高到某一温度时, 反应重新达到平衡, 则变为相应的点为_____ (填字母)



时间/s	0	20	40	60	80	100
$\frac{c(\text{N}_2\text{O}_4)}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$	0.100	0.070	0.050	0.040	0.040	0.040

(2) 100℃ 时, 若将 0.100 mol N_2O_4 气体放入 1 L 密闭容器中, 发生反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ $\Delta H = +24.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 $c(\text{N}_2\text{O}_4)$ 随时间的变化如上表所示。回答下列问题:

① 在 0~40 s 时段, 化学反应速率 $v(\text{NO}_2)$ 为_____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

② 下列能说明该反应达到平衡状态的是_____

- A. $2v(\text{N}_2\text{O}_4) = v(\text{NO}_2)$ B. 体系的颜色不再改变
C. 混合气体的密度不再改变 D. 混合气体的压强不再改变

③ 该反应达到平衡后, 若只改变一个条件, 达到新平衡时, 下列能使 NO_2 的体积分数增大的是_____

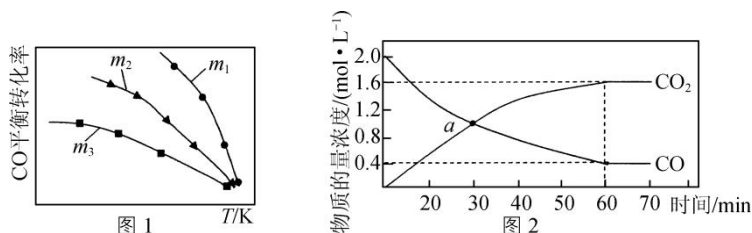
- A. 充入一定量的 NO_2 B. 增大容器的容积 C. 分离出一定量的 NO_2 D. 充入一定量的 N_2

④ 100℃ 时, 若将 9.2 g NO_2 和 N_2O_4 气体放入 1 L 密闭容器中, 发生反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 。某时刻测得容器内气体的平均相对分子质量为 50, 则此时 $v_{\text{正}}(\text{N}_2\text{O}_4) \underline{\hspace{1cm}} v_{\text{逆}}(\text{N}_2\text{O}_4)$ (填“>”“=”或“<”)

⑤ 上述反应中, 正反应速率 $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot p(\text{N}_2\text{O}_4)$, 逆反应速率 $v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} \cdot p^2(\text{NO}_2)$, 其中 $k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$ 为速率常数, 若将一定量 N_2O_4 投入真空容器中恒温恒压分解(温度 298 K、压强 100 kPa), 已知该条件下 $k_{\text{正}} = 4.8 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, 当 N_2O_4 分解 10% 时, $v_{\text{正}} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kPa} \cdot \text{s}^{-1}$

4、 NO_x 、 SO_2 的处理转化对环境保护有着重要意义。

(1) 利用反应 $2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$, 可实现汽车尾气的无害化处理。一定条件下进行该反应, 测得 CO 的平衡转化率与温度、起始投料比 $m[m = \frac{n(\text{NO})}{n(\text{CO})}]$ 的关系如图 1 所示。



①该反应的 ΔH 0 (填“>”“<”或“=”)

②下列说法正确的是

- A. 当体系中 CO_2 和 CO 物质的量浓度之比保持不变时, 反应达到平衡状态
- B. 投料比: $m_1 > m_2 > m_3$
- C. 当投料比 $m=2$ 时, NO 转化率是 CO 转化率的 2 倍
- D. 汽车排气管中的催化剂可提高 NO 的平衡转化率

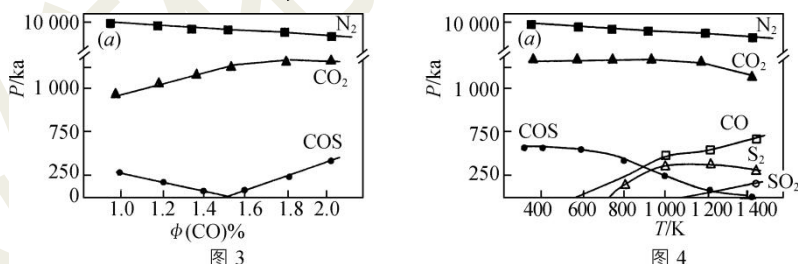
③随着温度的升高, 不同投料比下 CO 的平衡转化率趋于相近的原因为 。

(2) 若反应 $2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$ 的正、逆反应速率可表示为 $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c^2(\text{CO})$;

$v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} \cdot c(\text{N}_2) \cdot c^2(\text{CO}_2)$, $k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$ 分别为正、逆反应速率常数, 仅与温度有关。一定温度下, 在体积为 1 L 的容器中加入 2 mol NO 和 2 mol CO 发生上述反应, 测得 CO 和 CO_2 物质的量浓度随时间的变化如图 2 所示, 则 a 点时 $v_{\text{正}} : v_{\text{逆}} =$

(3) 工业生产排放的烟气中同时存在 SO_2 、 NO_x 和 CO , 利用它们的相互作用可将 SO_2 、 NO_x 还原成无害物质, 一定条件下得到以下实验结果。图 3 为 298 K 各气体分压(气体的物质的量分数与总压的乘积)与 CO 物质的量分数 ϕ 的关系, 图 4 为 CO 物质的量分数为 2.0% 时, 各气体分压与温度的关系。下列说法正确的是

- A. 不同温度下脱硝的产物为 N_2 , 脱硫的产物可能有多种
- B. 温度越高脱硫脱硝的效果越好
- C. NO_x 比 SO_2 更易被 CO 还原
- D. 体系中可能发生反应: $2\text{COS} \rightleftharpoons \text{S}_2 + 2\text{CO}$; $4\text{CO}_2 + \text{S}_2 \rightleftharpoons 4\text{CO} + 2\text{SO}_2$



(4) NH_3 催化还原氮氧化物是目前应用最广泛的烟气脱硝技术。用活化后的 V_2O_5 作催化剂, NH_3 将 NO 还原成 N_2 的一种反应历程如图 5 所示, 则总反应方程式为

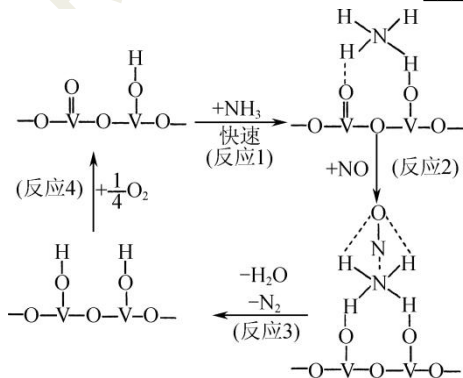


图 5 氨气选择性还原 NO 反应历程

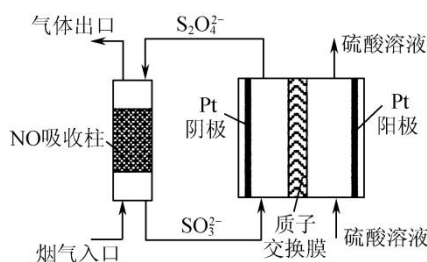


图 6

(5) 用间接电化学法去除烟气中 NO 的原理如图 6 所示, 则阴极的电极反应式为

5、随着氮氧化物对环境及人类活动影响的日趋严重,如何消除大气污染物中的氮氧化物成为人们关注的主要问题之一。

I、利用 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:



(1)写出一种可以提高 NO 的转化率的方法: _____

(2)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

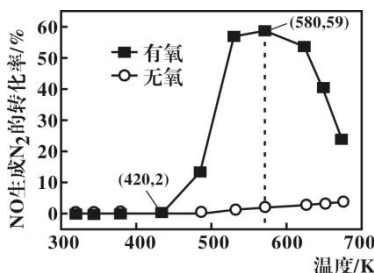
C. 容器内压强不变

D. 容器内混合气体的密度不变

E. 1mol N—H 键断裂的同时,生成 1mol O—H 键

(3)已知该反应速率 $v_{\text{正}}=k_{\text{正}} \cdot c^4(\text{NH}_3) \cdot c^6(\text{NO})$, $v_{\text{逆}}=k_{\text{逆}} \cdot c^x(\text{N}_2) \cdot c^y(\text{H}_2\text{O})$ ($k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$ 分别是正、逆反应速率常数),该反应的平衡常数 $K=k_{\text{正}}/k_{\text{逆}}$, 则 $x=$ _____, $y=$ _____

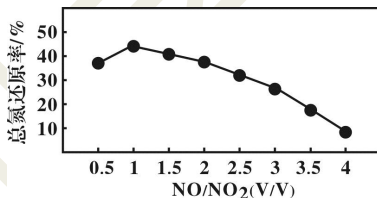
(4)某研究小组将 2mol NH_3 、 3mol NO 和一定量的 O_2 充入 2L 密闭容器中,在 Ag_2O 催化剂表面发生上述反应, NO 的转化率随温度变化的情况如图所示:



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 N_2 的转化率降低的原因可能是 _____

II、用尿素 $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$ 水溶液吸收氮氧化物也是一种可行的方法。 NO 和 NO_2 不同配比混合气通入尿素溶液中,总氮还原率与配比关系如图。



(5)用尿素 $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$ 水溶液吸收体积比为 $1:1$ 的 NO 和 NO_2 混合气,可将 N 元素转变为对环境无害的气体。

写出该反应的化学方程式 _____

(6)随着 NO 和 NO_2 配比的提高,总氮还原率降低的主要原因是 _____

6、碳和碳的两种氧化物 (CO 、 CO_2) 在工业上都有重要的应用。

(1)利用合成气(主要成分为 CO 、 CO_2 和 H_2)在催化剂的作用下合成甲醇,可能发生的反应如下:



①根据上述反应判断 $\Delta H_3=$ _____ (用 ΔH_1 、 ΔH_2 表示)

在压强相等的情况下,下表为一定比例的 CO_2/H_2 , CO/H_2 , $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$ 在装有催化剂的反应器中生成甲醇时,不同温度下甲醇生成速率的数值变化。

组分	a(CO_2/H_2)	b(CO/H_2)	c($\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$)
490K 时甲醇生成速率 [$\text{mol} \cdot (\text{mL cat})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$]	3.0	0.8	10.4
510K 时甲醇生成速率 [$\text{mol} \cdot (\text{mL cat})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$]	2.5	1.5	9.8

②490K 时,从表中数值可以看出,合成甲醇的主要反应为 _____ (填“ I ”或“ II ”), CO 的存在使甲醇生成速率增大的原因为 _____

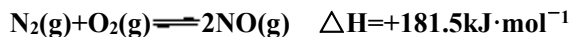
③组分 a 中,一定比例的 CO_2/H_2 反应,510K 时甲醇生成速率低于 490K 时甲醇生成速率,其原因可能为 _____

(2)在 $T_0\text{K}$ 、 $1.0 \times 10^4\text{kPa}$ 下, 等物质的量的 CO 与 CH_4 混合气体可以合成乙醛, 反应方程式如下:

$\text{CO(g)} + \text{CH}_4\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CHO(g)}$ 。实验测得: $v_{\text{正}} = k_{\text{正}}p(\text{CO}) \cdot p(\text{CH}_4)$, $v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}}p(\text{CH}_3\text{CHO})$, $k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$ 为速率常数, p 为气体的分压 (气体分压 $p = \text{气体总压} p_{\text{总}} \times \text{体积分数}$)。若用气体分压表示的平衡常数 $K_p = 4.5 \times 10^{-5}(\text{kPa})^{-1}$, 则 $k_{\text{正}} =$ _____ (以 $k_{\text{逆}}$ 表示); 当 CO 转化率为 20% 时, $\text{CH}_3\text{CHO(g)}$ 的分压 $p(\text{CH}_3\text{CHO}) =$ _____ kPa

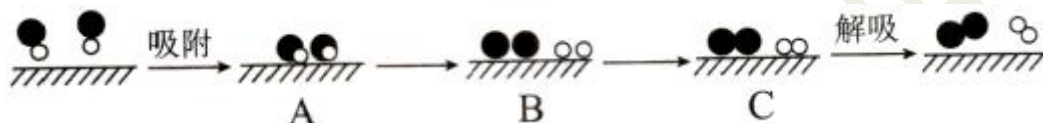
(3)工业生产水煤气的反应为 $\text{C(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$ $\Delta H = +131\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S = +134.5\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 常温下该反应 _____ (填“能”、“不能”) 自发进行, 工业生产水煤气时需要首先加热煤层, 并不断间歇式的通入空气和水蒸气, 请说出生产水煤气时通入空气的原因 _____

7、I、氮氧化物的存在会破坏地球环境, 人们一直在积极探索改善大气质量的有效措施。已知:



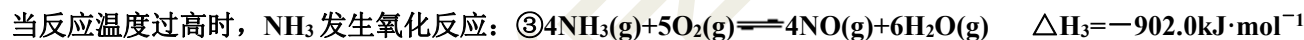
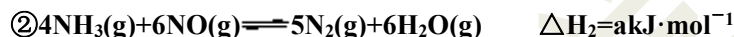
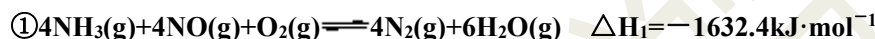
(1)氮氧化物是形成臭氧层空洞光化学烟雾、 _____ (列举一种) 等大气污染现象的物质之一

(2)某科研小组尝试利用固体表面催化工艺进行 NO 的分解。若用 \circ 、 \bullet 、 $\bullet\bullet$ 和 ||||| 分别表示 N_2 、 NO 、 O_2 和固体催化剂, 在固体催化剂表面分解 NO 的过程如图所示。从吸附到解吸的过程中, 能量状态最低的是 _____ (填字母序号)



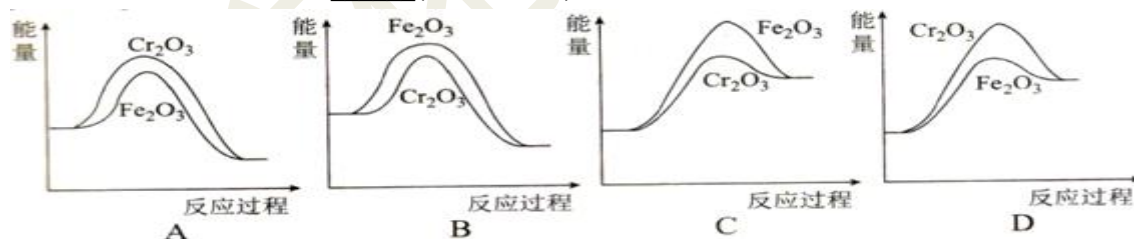
(3)温度为 T_1 时, 在容积为 1L 的恒容密闭容器中充入 0.6mol NO_2 , 仅发生反应 $2\text{NO}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO(g)} + \text{O}_2\text{(g)}$ $\Delta H > 0$, 达平衡时 $c(\text{O}_2) = 0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则该温度下反应的平衡常数为 _____。实验测得: $v_{\text{正}} = v(\text{NO}_2)_{\text{消耗}} = k_{\text{正}}c^2(\text{NO}_2)$, $v_{\text{逆}} = v(\text{NO}_2)_{\text{消耗}} = 2v(\text{O}_2)_{\text{消耗}} = k_{\text{逆}}c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)$, $k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$ 为速率常数, 仅受温度影响。当温度改变为 T_2 时, 若 $k_{\text{正}} = k_{\text{逆}}$, 则 T_1 _____ T_2 (填“>”或“<”)

II、氮氧化物(NO_x)是电厂主要排放的污染物之一。工业上采用氨脱硝处理后排放, 原理如下:

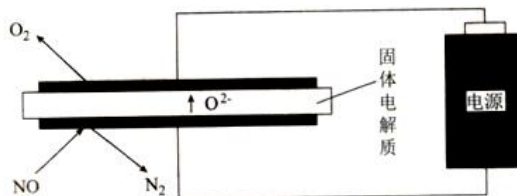


(4)反应②中的 $a =$ _____

(5)反应②中, 常用的催化剂有 Cr_2O_3 和 Fe_2O_3 , Cr_2O_3 的催化效率更好一些。下列表示两种催化剂在反应②催化过程中的能量变化示意图合理的是 _____ (填选项字母)



III、利用电解法处理高温空气中稀薄的 NO (O_2 浓度约为 NO 浓度的 10 倍), 装置示意图如下, 固体电解质可传导 O^{2-}



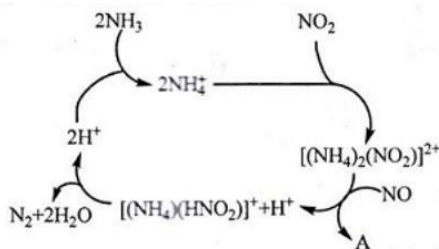
(6)阴极的电极反应式为 _____

(7)消除一定量的 NO 所消耗的电量远远大于理论计算量, 可能的原因是(不考虑物理因素) _____

(8)通过更换电极表面的催化剂可明显改善这一状况, 利用催化剂具有 _____ 性

8、含氮化合物对环境、生产和人类生命活动等具有很大的影响。请按要求回答下列问题:

(1)利用某分子筛作催化剂, NH_3 可脱除工厂废气中的 NO 、 NO_2 , 反应机理如下图所示。A 包含物质为 H_2O 和 _____ (填化学式)



(2)已知: $4\text{NH}_3(\text{g}) + 6\text{NO}(\text{g}) = 5\text{N}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta H_1 = -a \text{ kJ/mol}$

$4\text{NH}_3(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) = 4\text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta H_2 = -b \text{ kJ/mol}$

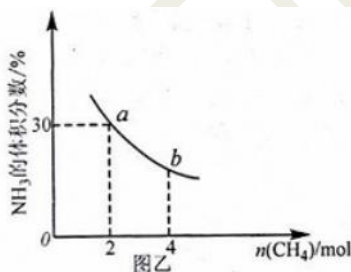
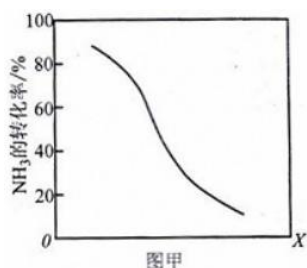
$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta H_3 = +c \text{ kJ/mol}$

则反应 $4\text{NH}_3(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{N}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 $\Delta H =$ _____ kJ/mol

(3)工业上利用氨气生产氢氰酸(HCN)的反应为: $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HCN}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$ $\Delta H > 0$

①其他条件一定, 达到平衡时 NH_3 转化率随外界条件 X 变化的关系如图甲所示。则 X 可以是 _____

a. 温度 b. 压强 c. 催化剂 d. $n(\text{NH}_3)/n(\text{CH}_4)$

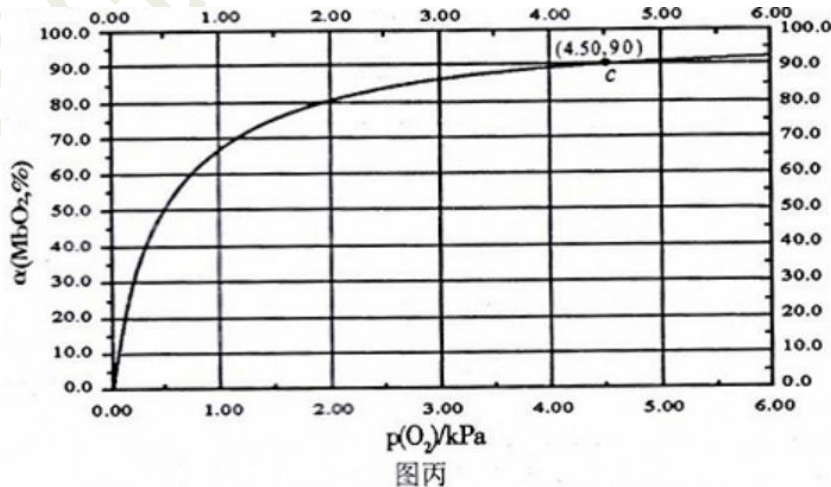


②在一定温度下, 向 2 L 密闭容器中加入 $n \text{ mol CH}_4$ 和 2 mol NH_3 , 平衡时 NH_3 体积分数随 n 变化的关系如图乙所示。a 点时, CH_4 的转化率为 _____ %; 平衡常数: $K(\text{a})$ _____ $K(\text{b})$ (填“>”“=”或“<”)

(4)肌肉中的肌红蛋白(Mb)与 O_2 结合生成 MbO_2 , 其反应原理可表示为: $\text{Mb}(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{MbO}_2(\text{aq})$, 该反应的

平衡常数可表示为: $K = \frac{c(\text{MbO}_2)}{c(\text{Mb}) \cdot P(\text{O}_2)}$ 。在 37°C 条件下达到平衡时, 测得肌红蛋白的结合度(α)与 $P(\text{O}_2)$ 的关系如图丙所示

$\alpha = \frac{\text{生成的 } c(\text{MbO}_2)}{\text{初始的 } c(\text{Mb})} \times 100\%$ 。研究表明正反应速率 $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot c(\text{Mb}) \cdot P(\text{O}_2)$, 逆反应速率 $v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} \cdot c(\text{MbO}_2)$ (其中 $k_{\text{正}}$ 和 $k_{\text{逆}}$ 分别表示正反应和逆反应的速率常数)。

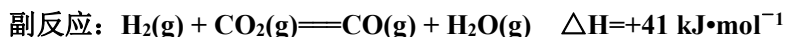


①试写出平衡常数 K 与速率常数 $k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$ 之间的关系式为 $K =$ _____ (用含有 $k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$ 的式子表示)。

②试求出图丙中 c 点时, 上述反应的平衡常数 $K =$ _____ kPa^{-1} 。已知 $k_{\text{逆}} = 60 \text{ s}^{-1}$, 则速率常数 $k_{\text{正}} =$ _____ $\text{s}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$ 。

9、以高纯 H_2 为燃料的质子交换膜燃料电池具有能量效率高、无污染等优点，但燃料中若混有 CO 将显著缩短电池寿命。

(1)以甲醇为原料制取高纯 H_2 是重要研究方向。甲醇水蒸气重整制氢主要发生以下两个反应：



①甲醇蒸气在催化剂作用下裂解可得到 H_2 和 CO ，则该反应的热化学方程式为_____，既能加快反应速率又能提高 CH_3OH 平衡转化率的一种措施是_____。

②分析适当增大水醇比 $\frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{CH}_3\text{OH})}$ 对甲醇水蒸气重整制氢的好处是_____。

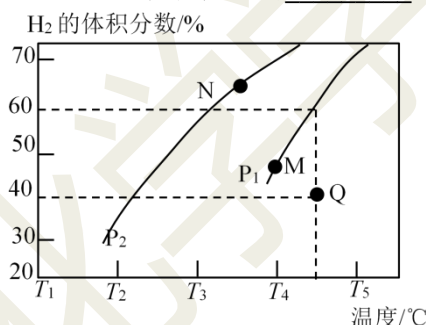
③某温度下，将 $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{CH}_3\text{OH}) = 1 : 1$ 的原料气充入恒容密闭容器中，初始压强为 P_1 ，反应达平衡时总压强为 P_2 ，则平衡时甲醇的转化率为_____（忽略副反应）。

(2)工业上用 CH_4 与水蒸气在一定条件下制取 H_2 ，原理为： $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +203 \text{ kJ/mol}$

①该反应逆反应速率表达式为： $v_{\text{逆}} = k \cdot c(\text{CO}) \cdot c^3(\text{H}_2)$ ， k 为速率常数，在某温度下测得实验数据如表：

CO 浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	H_2 浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	逆反应速率($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)
0.05	c_1	4.8
c_2	c_1	19.2
c_2	0.15	8.1

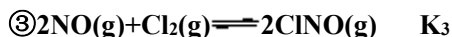
由上述数据可得该温度下，该反应的逆反应速率常数 k 为_____ $\text{L}^3 \cdot \text{mol}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$



②在体积为 3 L 的密闭容器中通入物质的量均为 3 mol 的 CH_4 和水蒸气，在一定条件下发生上述反应，测得平衡时 H_2 的体积分数与温度及压强的关系如图所示：则压强 P_1 _____ P_2 （填“大于”或“小于”）；N 点 $v_{\text{正}}$ _____ M 点 $v_{\text{逆}}$ （填“大于”或“小于”）；求 Q 点对应温度下该反应的平衡常数 $K =$ _____。平衡后再向容器中加入 1 mol CH_4 和 1 mol CO ，平衡_____移动（填“正反应方向”或“逆反应方向”或“不”）。

10、亚硝酸氯(ClNO)是有机合成中的重要试剂。亚硝酸氯可由 NO 与 Cl_2 在通常条件下反应得到，化学方程式为 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{ClNO}(\text{g})$

(1)氮氧化物与悬浮在大气中的海盐粒子相互作用时会生成亚硝酸氯，涉及如下反应：



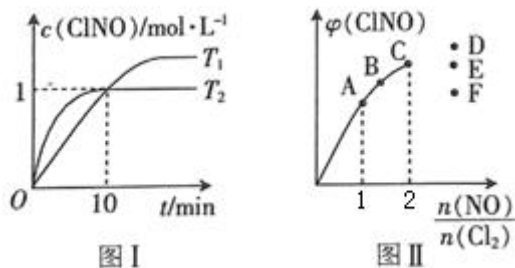
则 K_1 、 K_2 、 K_3 之间的关系为 $K_3 =$ _____

(2) $T^\circ\text{C}$ 时， $2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{ClNO}(\text{g})$ 的正反应速率表达式为 $v_{\text{正}} = k c^n(\text{ClNO})$ ，测得速率和浓度的关系如下表：

序号	$c(\text{ClNO}) / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$v / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
①	0.30	3.6×10^{-8}
②	0.60	1.44×10^{-7}
③	0.90	3.24×10^{-7}

$n =$ _____； $k =$ _____

(3)在 2 L 的恒容密闭容器中充入 4 mol NO(g)和 2molCl₂(g), 在不同温度下测得 c(CINO)与时间的关系如图 I



①温度为 T₁ 时, 能作为该反应达到平衡的标志的有_____

- a. 气体体积保持不变 b. 容器压强保持不变 c. 平衡常数 K 保持不变
d. 气体颜色保持不变 e. $v(\text{CINO})=v(\text{NO})$ f. NO 与 CINO 的物质的量比值保持不变

②反应开始到 10min 时, Cl₂ 的平均反应速率 $v(\text{Cl}_2)=$ _____。

③温度为 T₂ 时, 10 min 时反应已经达到平衡, 该反应的平衡常数 $K=$ _____。

(4)一定条件下在恒温恒容的密闭容器中按一定比例充入 NO(g)和 Cl₂(g), 平衡时 CINO 的体积分数 φ 随 $\frac{n(\text{NO})}{n(\text{Cl}_2)}$ 的

变化如图 II, 则 A、B、C 三个状态中, NO 的转化率最小的是_____点, 当 $\frac{n(\text{NO})}{n(\text{Cl}_2)}=3$ 时, 达到平衡状态时

CINO 的体积分数 φ 可能是 D、E、F 三点中的_____点

11、合理利用或转化 NO₂、SO₂、CO、NO 等污染性气体是人们共同关注的课题。

I、某化学课外小组查阅资料后得知: $2\text{NO}(\text{g})+\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 的反应历程分两步:

① $2\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2(\text{g})$ (快) $v_{1\text{正}}=k_{1\text{正}} \cdot c^2(\text{NO})$, $v_{1\text{逆}}=k_{1\text{逆}} \cdot c(\text{N}_2\text{O}_2)$ $\Delta H_1<0$

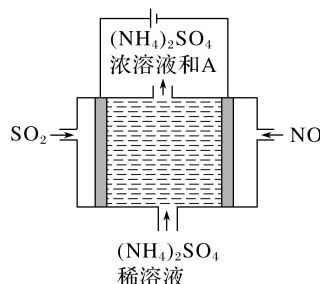
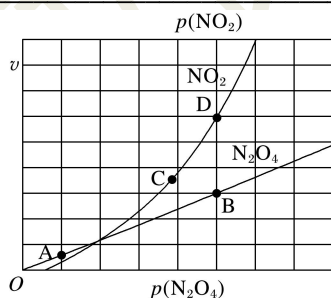
② $\text{N}_2\text{O}_2(\text{g})+\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ (慢) $v_{2\text{正}}=k_{2\text{正}} \cdot c(\text{N}_2\text{O}_2) \cdot c(\text{O}_2)$, $v_{2\text{逆}}=k_{2\text{逆}} \cdot c^2(\text{NO}_2)$ $\Delta H_2<0$

请回答下列问题:

(1)反应 $2\text{NO}(\text{g})+\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta H=$ _____, (用含 ΔH_1 和 ΔH_2 的式子表示)。一定温度下, 反应 $2\text{NO}(\text{g})+\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 达到平衡状态, 写出用 $k_{1\text{正}}$ 、 $k_{1\text{逆}}$ 、 $k_{2\text{正}}$ 、 $k_{2\text{逆}}$ 表示平衡常数的表达式 $K=$ _____

(2)决定 $2\text{NO}(\text{g})+\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 反应速率的是反应②, 反应①的活化能 E_1 与反应②的活化能 E_2 的大小关系为 E_1 _____ (填“>”“<”或“=”) E_2 。

II、(3)反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$, 在一定条件下 N_2O_4 与 NO_2 的消耗速率与自身压强有如下关系: $v(\text{N}_2\text{O}_4)=k_1 \cdot p(\text{N}_2\text{O}_4)$, $v(\text{NO}_2)=k_2 \cdot p^2(\text{NO}_2)$ 。其中 k_1 、 k_2 是与温度有关的常数。一定温度下, 相应的速率与压强关系如图所示, 在图中标出的点中, 能表示该反应达到平衡状态的两个点是_____, 理由是_____



(4)在 25 ℃ 时, 将 $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水溶液与 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液等体积混合后溶液恰好呈中性(忽略溶液混合后体积的变化), 用含 a 的表达式表示 25 ℃ 时 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离常数 $K_b=$ _____。用质量分数为 17%、密度为 $0.93 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的氨水, 配制 200 mL $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水, 所需原氨水的体积 $V=$ _____ mL

(5)如图电解装置可将雾霾中的 NO、SO₂ 分别转化为 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 。物质 A 的化学式为_____, 阴极的电极反应式是_____

【化学反应原理综合大题训练(二)——速率常数、快慢反应】答案

1、(1) $2a+2b+c$ (2分)

(2) ①0.042 (2分) ②AC (2分)

(3) 1050K 前反应未达到平衡状态, 随着温度的升高, 反应速率加快, NO 转化率增大 (2分) 20% (2分)

(4) 4 (2分)

(5) ①< (2分) ② $\frac{20}{81}$ (2分)

2、(1) $\text{Si(s)}+3\text{HCl(g)}=\text{SiHCl}_3\text{(g)}+\text{H}_2\text{(g)}$ $\Delta H=-210\text{ kJ/mol}$ (2分)

(2) $\text{SiCl}_4+\text{LiAlH}_4=\text{SiH}_4+\text{LiCl}+\text{AlCl}_3$ (2分)

(3) ①24% (2分) 0.025 (2分) 吸热 (1分) ②改进催化剂 (1分) 增大压强或提高反应物浓度 (1分) ③> (1分) 0.025 (2分)

3、(1) $\frac{k_{1\text{正}}k_{2\text{正}}}{k_{1\text{逆}}k_{2\text{逆}}}$ a

(2) 0.0025 BD BC < 3.9×10^6 (3分)

4、(1) ①< (2分) ②AB (2分)

③温度较高时, 温度变化对平衡移动的影响大于浓度变化对平衡移动的影响 (2分)

(2) 160 (2分)

(3) ACD (2分)

(4) $4\text{NH}_3+4\text{NO}+\text{O}_2\overset{\text{V}_2\text{O}_5}{\rightleftharpoons}4\text{N}_2+6\text{H}_2\text{O}$ (3分)

(5) $2\text{SO}_3^{2-}+4\text{H}^++2\text{e}^-=\text{S}_2\text{O}_4^{2-}+2\text{H}_2\text{O}$ (3分)

5、(1) 降低温度(或“增大压强”、“分离出氮气”、“增大氨气浓度”等) (1分)

(2) AE

(3) 5 0

(4) ①0.171 mol·L⁻¹·min⁻¹ ②平衡逆向移动

(5) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}+\text{NO}+\text{NO}_2=2\text{N}_2+\text{CO}_2+2\text{H}_2\text{O}$

(6) NO 在尿素溶液中的溶解度较低, 未参与反应的 NO 增多

6、(1) ① $\Delta H_1-\Delta H_2$ (2分) ②I (1分)

CO 促进反应Ⅲ逆向移动, CO₂和 H₂的量增加, 水蒸气的量减少 (2分)

③510K 时催化剂的活性降低 (2分)

(2) $k_{\text{逆}}\times 4.5\times 10^{-5}(\text{kPa})^{-1}$ (2分) $\frac{1}{9}\times 10^4$ (或 0.11×10^4) (2分)

(3) 不能 (1分) 因为工业生产水煤气的反应为吸热反应, 通入空气和煤反应, 释放热量使生产水煤气的反应能够持续进行 (2分)

7、(1) 雾霾 (或酸雨)

(2) C

(3) 0.8 <

(4) -1815.0

(5) B

(6) $2\text{NO}+4\text{e}^-=\text{N}_2+2\text{O}^{2-}$

(7) 阴极发生副反应 $\text{O}_2+4\text{e}^-=2\text{O}^{2-}$

(8) 选择

8、(1) N₂ (2分)

(2) $-\frac{1}{5}(2a+3b+30c)$ (2分)

(3) ①bd (2分) ②25 (2分) = (1分)

(4) ① $\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}}$ (2分) ② 2 (2分) 120 (2分)

9、(1) $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$ $\Delta H = +90 \text{ kJ/mol}$ 升温 提高甲醇的利用率、有利于抑制 CO 的生成

或抑制副反应发生 $\left(\frac{P_2}{P_1} - 1 \right) \times 100\%$

(2) 1.2×10^4 大于 小于 $48 (\text{mol/L})^2$ 正反应方向

10、(1) $\frac{K_2^2}{K_1}$

(2) 2 $4.0 \times 10^{-7} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

(3) bdf $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

(4) C F

11、(1) $\Delta H_1 + \Delta H_2$ $\frac{k_{1\text{正}} \cdot k_{2\text{正}}}{k_{1\text{逆}} \cdot k_{2\text{逆}}}$

(2) <

(3) B、D 图中只有 D 点的 NO_2 的消耗速率是 B 点 N_2O_4 的消耗速率的 2 倍，所以表示达到平衡状态的点是 B、D

(4) $\frac{2 \times 10^{-9}}{a - 0.02}$ (或 $\frac{10^{-7}}{50a - 1}$) $21.5a$ (或 $\frac{200a}{9.3}$ 或 $\frac{2000a}{93}$)

