******同一体系中的多平衡解题模型汇总**

**1、多平衡解题模型**

**多平衡是指在同一体系中，同时存在多个平衡或多重平衡，或者二者同时存在的情况。**

**①多个平衡**

多个平衡指反应物部分或者全部相同，而生成物不同（也可以部分相同）的多个反应同时发生在同一体系中。

**【经典例题】**2020年全国Ⅲ卷**28题(4)**

二氧化碳催化加氢合成乙烯是综合利用CO2的热点研究领域。回答下列问题：

二氧化碳催化加氢合成乙烯反应往往伴随副反应，生成C3H6、C3H8、C4H8等低碳烃。

**②多重平衡**

多重平衡指某个平衡的生成物是另外一个平衡的反应物

**【经典例题】**2018年全国Ⅰ卷**28题(2)**

采用N2O5为硝化剂是一种新型的绿色硝化技术，在含能材料、医药等工业中得到广泛应用。回答下列问题：

F. Daniels等曾利用测压法在刚性反应器中研究了25℃时N2O5（g）分解反应：



**③多个平衡+多重平衡**

同一体系中同时存在多个平衡和多重平衡

**【经典例题】**2020年山东省选择性考试 **18题**

探究CH3OH合成反应化学平衡的影响因素，有利于提高CH3OH的产率。以CO2、H2为原料合成CH3OH涉及的主要反应如下：

Ⅰ.  

Ⅱ.  

Ⅲ.  

反应Ⅰ与反应Ⅱ、反应Ⅰ与反应Ⅲ之间关系为多个平衡，反应Ⅲ与反应Ⅱ从反应发生的顺序角度来看为多重平衡，从反应物中都有H2的角度来看为多个平衡。

**2、考情分析**

**近几年高考对化学平衡相关知识的考查中，经常出现同一体系中多平衡共存问题，这类试题有固定的的设问、答法或有确定的解题思路。**

**2022—2016年高考考查多平衡的情况统计**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **年份** | **试题** | **多平衡考查方式** |
| **2016年全国Ⅱ卷** | **27（1）（2）** | **多个平衡** | **多重平衡** | **多个平衡＋多重平衡** |
| **2017年全国Ⅱ卷** | **27（3）** | **√** |  |  |
| **2018年全国Ⅰ卷** | **28（2）** | **√** |  |  |
| **2018年全国Ⅱ卷** | **27（2）①** |  | **√** |  |
| **2018年4月浙江省选考** | **30（4）** | **√** |  |  |
| **2019年北京卷** | **27（1）③** |  |  | **√** |
| **2020年全国Ⅲ卷** | **28（4）** | **√** |  |  |
| **2020年7月浙江省选考** | **29（2）①** | **√** |  |  |
| **2020年山东省学业水平等级考试** | **18** |  |  | **√** |
| **2021年全国乙卷** | **28（2）** |  | **√** |  |
| **2021年江苏省选择性考试** |  | **√** |  |  |
| **2022年湖南卷** | **16（1）②** |  |  | **√** |

**3、建构多平衡体系解体模型**

**(1)多平衡体系中选择反应条件的解体模型**

**①建立初步解体模型**

**【例1】（2020年•全国卷Ⅲ•28节选）(4)** 二氧化碳催化加氢合成乙烯反应往往伴随副反应，生成C3H6、C3H8、C4H8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\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

【参考答案】选择恰当的催化剂

【考查方式】**多个平衡**

【解题思路】抓住“为了提高反应速率和乙烯选择性”这一信息，结合选择性必修1《化学反应原理》中的描述“对于给定条件下反应物之间能够同时发生多个反应的情况，理想的催化剂还可以大幅度提高目标产物在最终产物中的比率”及注释“催化剂的这种特性称作它的选择性”，酶具有高效性、选择性、专一性，将设问和作答转化至极为简单的知识上来。要增大产率往往要通过改变外部条件使平衡正向移动来实现，但催化剂不能使平衡发生移动。“选择恰当的催化剂来提高产率”与“催化剂不能使平衡发生移动”两者产生矛盾，解释是选择特定的催化剂使多平衡中某个反应的速率加快，反应物更多的生成了此反应的产物，那么固定时间内参与其他反应的反应物就会减少，对应产物自然就减少

【方法总结】对于同一体系中的多平衡，如果改变其他外部条件对这些平衡的影响不一致，解决方法同单一平衡；如果影响是一致的，催化剂的选择性是首选。

**②完善解体模型**

**【例2】（2017年•全国Ⅱ卷•27节选）(3)②**丁烯是一种重要的化工原料，可由丁烷催化脱氢制备。回答下列问题。

****

（3）图中为反应产率和反应温度的关系曲线，副产物主要是高温裂解生成的短碳链烃类化合物。590 ℃之后，丁烯产率快速降低的主要原因可能是\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

【参考答案】丁烯裂解

【考查方式】**多个平衡**

【解题思路】抓住题干“图为反应产率和反应温度的关系曲线，副产物主要食高温裂解生成的短碳链烃类化合物”这一信息，结合石油的裂化、裂解不难想到，590℃之后，丁烯产率快速降低的主要原因可能是丁烯裂解。

【知识拓展】石油的裂化：石油的裂解

【方法总结】温度升高，会导致多个平衡中的某个或某些反应发生或使其平衡正向移动，从而导致其他反应的生成物产率降低，。究其原因是温度升高，体系的能量增加，达到某个或某些反应的活化能，从而使某些反应自发进行，导致其他反应的生成物减少。

**③巩固解体模型**

**【例3】（2018年•全国Ⅱ卷•27节选）**CH4–CO2催化重整不仅可以得到合成气（CO和H2），还对温室气体的减排具有重要意义。回答下列问题：

（2）反应中催化剂活性会因积碳反应而降低，同时存在的消碳反应则使积碳量减少。相关数据如下表：

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | 积碳反应CH4(g)= C(s)+2H2(g) | 消碳反应CO2(g)+ C(s)= 2CO(g) |
| Δ*H*/(kJ·mol−1) | 75 | 172 |
| 活化能/(kJ·mol−1) | 催化剂X | 33 | 91 |
| 催化剂Y | 43 | 72 |

①由上表判断，催化剂X\_\_\_\_Y（填“优于”或“劣于”），理由是\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。在反应进料气组成、压强及反应时间相同的情况下，某催化剂表面的积碳量随温度的变化关系如图所示。升高温度时，下列关于积碳反应、消碳反应的平衡常数（*K*）和速率（*v*）的叙述正确的是\_\_\_\_\_\_\_\_（填标号）。



A．*K*积、*K*消均增加 B．*v*积减小，*v*消增加

C．*K*积减小，*K*消增加 D．*v*消增加的倍数比*v*积增加的倍数大

【参考答案】劣与 相对于催化剂X，催化剂Y积碳反应的活化能大，积碳反应的速率小；而消碳反应活化能相对小，消碳反应速率大 AD

【考查方式】**多重平衡**

【解题思路】由表数据可知，催化剂Y催化时积碳反应的活化能高、消碳反应活化能低，Y更有利于消碳反应，不利于积碳反应，所以X劣于Y。表中可知两反应均为吸热反应，升高温度，平衡均正向移动，*K*积、*K*消均增大，A项正确；升高温度两反应速率均加快，所以积碳量、消碳量均增大，由图可知600℃以前，积碳量随温度升高而增大，也就是说600℃以前随温度升高，积碳量增加是矛盾的主要方面；600℃以后，积碳量随温度升高而减小，这种情况下，积碳量减少是矛盾的主要方面。图中最终积碳量随温度升高而减小，故*v*消增加的倍数比*v*积增加的倍数大，D项正确。

【方法总结】化学知识找到主要矛盾和矛盾的主要方面，能使学生思维快速、准确地指向解决问题的知识。

**【例4】（2016年•全国Ⅱ卷•27节选）**丙烯腈（CH2=CHCN）是一种重要的化工原料，工业上可用“丙烯氨氧化法”生产，主要副产物有丙烯醛（CH2=CHCHO）和乙腈（CH3CN）等，回答下列问题：

（1）以丙烯、氨、氧气为原料，在催化剂存在下生成丙烯腈（C3H3N）和副产物丙烯醛（C3H4O）的热化学方程式如下：

①C3H6(g)＋NH3(g)＋O2(g)C3H3N(g)＋3H2O(g) △H=－515kJ/mol

②C3H6(g)＋O2(g)C3H4O(g)＋H2O(g) △H=－353kJ/mol

有利于提高丙烯腈平衡产率的反应条件是 ；提高丙烯腈反应选择性的关键因素是 。

（2）图(a)为丙烯腈产率与反应温度的关系曲线，最高产率对应的温度为460℃，高于460℃时，丙烯腈产率降低的可能原因是 （双选，填标号）

A．催化剂活性降低 B．平衡常数变大 C．副反应增多 D．反应活化能增大

 

（3）丙烯腈和丙烯醛的产率与*n*(氨)/*n*(丙烯)的关系如图(b)所示。由图可知，最佳*n*(氨)/*n*(丙烯)约为 ，

理由是 。

【参考答案】降低压强、降低温度 选择恰当的催化剂 AC 1.0 丙烯腈的产率最大，丙烯醛的产率最低

【考查方式】多个平衡

【解题思路】从设问信息“有利于提高丙烯腈平衡产率的反应条件”可以得出，就是要让反应①平衡正向移动，反应①是一个气体物质的量增加的放热反应，所以“降低压强、降低温度”都能让平衡正向移动；提高丙烯腈反应选择性的关键因素，利用前面建立的知识体系，很容易得到答案“选择恰当的催化剂”。

“高于460℃时，丙烯腈产率降低的可能原因”，460℃之前，升高温度反应①②平衡均逆向移动，从这个因素看，升高温度时丙烯腈产率应该跟着降低，从而题干和图上看，随着温度升高，丙烯腈产率增大，460℃时产率最大，故应该探求其他原因；联系催化剂活性温度，其反应速率远远大于反应②，生成的丙烯腈远远多于副产物丙烯醛，故温度460℃丙烯腈产率最高；进而推知温度高于460℃时，不是反应①的催化剂活性温度，反应①速率减小，反应②速率增大，生成了更多的丙烯醛，一定量的反应物，生成副产物丙烯醛越多，则生成丙烯腈的量就越少。所以选AC。观察图b可以发现投料比为1.0时，丙烯腈的产率最大，丙烯醛的产率最低。

【方法总结】做题是高考复习备考的重要环节，通过本题要了解到投料比会影响多平衡中某一反应的差率。

【解题模型】“抓主要，究因果，定条件”：抓住主要矛盾、矛盾的主要方面，探究、追究因果关系，推定条件。推定条件时，突出催化剂的选择性，用好催化剂对反应的活化能的影响，勿忘催化剂的活性温度；其他与单一平衡解题方法相同。

**(2)多平衡中计算的解题模型**

**①建立初步解体模型—“隔离法”**

**【例5】（2018年•全国Ⅰ卷•28(2)）**采用N2O5为硝化剂是一种新型的绿色硝化技术，在含能材料、医药等工业中得到广泛应用。回答下列问题：

（2）F. Daniels等曾利用测压法在刚性反应器中研究了25℃时N2O5（g）分解反应：



其中NO2二聚为N2O4的反应可以迅速达到平衡。体系的总压强*p*随时间*t*的变化如下表所示（*t*=∞时，N2O5(g)完全分解）：

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *t*/min | 0 | 40 | 80 | 160 | 260 | 1300 | 1700 | ∞ |
| *p*/kPa | 35.8 | 40.3 | 42.5 | 45.9 | 49.2 | 61.2 | 62.3 | 63.1 |

④25℃时N2O4(g)2NO2(g)反应的平衡常数*Kp*=\_\_\_\_\_\_\_kPa（*Kp*为以分压表示的平衡常数，计算结果保留1位小数）。

【参考答案】13.4

【考查方式】多重平衡

【解题思路】（1）根据题意*t*=∞时，N2O5(g)完全分解，假设只发生N2O5(g)2NO2(g)＋O2(g)，通过化学方程式可计算出*n*气体为原来的倍，根据阿伏伽德罗定律，同温同体积下气体的压强之比等于物质的量之比，可得该反应完成时*P*1＝*P*0＝35.8 kPa×＝89.5 kPa；同理可求得完全分解时*P*(NO2)初＝35.8 kPa×2＝71.6 kPa，*P*(O2)＝35.8 kPa×＝17.9 kPa；（2）发生反应N2O4(g)2NO2(g)，根据表格中数据*P*(∞)＝63.1 kPa，△*P*＝*P*Ⅰ－*P*∞＝89.5 kPa－63.1 kPa＝26.4 kPa，用差量法或守恒法即可求得反应情况，进而可求得平衡时各物质的分压。

差量法：

2NO2(g)N2O4(g) △*P*

 2 1 1

 起始 71.6 0

 反应 52.8 26.4 26.4

 平衡 18.8 26.4

守恒法：

2NO2(g)N2O4(g)

 起始 71.6 0

 反应 2*x* *x*

 平衡 71.6－2*x* *x*

据守恒原理：**(**71.6－2*x*)＋*x*＋*P*(O2)＝63.1 kPa，即**(**71.6－2*x*)＋*x*＋17.9＝63.1 kPa，解得*x*＝26.4，所以N2O4(g)2NO2(g)的*K*P＝≈13.4 kPa

【方法总结】例题所用的差量法、守恒法均为常用方法，但如果不讲两反应先隔离开、再依次进行考虑，即使再熟悉也不会使用，至此有了多重平衡的计算解题初步模型：假设反应是分步进行，将多重平衡割裂开方便求解。为简单起见，姑且称为“隔离法”。本题有个特殊情况“*t*=∞时，N2O5(g)完全分解”，假设分解完全后再发生第二个反应，这样与第一个反应就没有牵扯。然而更多的情况是多重平衡、多个平衡同时发生，它们既是相互独立又是相互联系的。

**②完善解题模型—“隔离—整体法”**

**【例6】（2020年•山东卷•18）**(12分)探究CH3OH合成反应化学平衡的影响因素，有利于提高CH3OH的产率。以CO2、H2为原料合成CH3OH涉及的主要反应如下：

Ⅰ.  

Ⅱ.  

Ⅲ.  

回答下列问题：

（2）一定条件下，向体积为*V*L的恒容密闭容器中通入1 mol CO2和3 mol H2发生上述反应，达到平衡时，容器中CH3OH(g)为*ɑ* mol,CO为*b* mol，此时H2O(g)的浓度为 mol﹒L-1（用含*a、b、V*的代数式表示，下同），反应Ⅲ的平衡常数为 。

【参考答案】 mol•L-1

【考查方式】多个平衡+多重平衡

【解题思路】按上述隔离法，假设三个反应依次发生，观察可知反应Ⅲ发生之后反应Ⅱ才可能发生，而且反应Ⅰ、Ⅲ均有水生成，故用“隔离”后还要考虑“整体”，故将此法称为“隔离—整体法”。设反应Ⅰ生成H2O(g) *x* mol，反应Ⅲ生成H2O(g) *y* mol，利用三段式求解。从整体考虑，n(CH3OH)=*x*＋(*y*－*b*)=*a*，所以*x*＋*y*＝*a*＋*b*，带入三段式中“整体平衡”，进而求得水的浓度为 mol•L-1、*K*Ⅲ＝＝。

三段式如下：

方法一







方法二







【方法总结】多重平衡的计算解题模型—“隔离—整体法”也适用于多个平衡的计算，同样适用于同时存在多个平衡和多重平衡的情况，即多平衡计算。

③巩固解体模型

**【例7】**采用催化剂存在下臭氧氧化—碱吸收法同时脱除SO2和NO。氧化过程中反应原理及反应热、活化能数据如下：

反应Ⅰ：NO(g)＋O3(g)NO2(g)＋O2(g) △*H*1＝－200.9 kJ/mol *Ea*1＝3.2 kJ/mol

反应Ⅱ：SO2(g)＋O3(g)SO3(g)＋O2(g) △*H*2＝－200.9 kJ/mol *Ea*2＝56 kJ/mol

已知该体系中臭氧会发生分解反应2O3(g)3O2(g)。一定条件下，向容积为2L的反应器充入2.0molNO、2.0molSO2的模拟烟气和4.0molO3，升高温度，体系中NO和SO2的转化率随温度T变化如图所示。

(1)由图像可知，相同温度下NO的转化率远高于SO2，结合题中数据分析其可能原因： 。

(2)Q点发生分解反应的臭氧占充入臭氧总量的10%，则此时体系中剩余的O3物质的量是 mol，反应Ⅱ在此温度下的平衡常数为 （保留小数点后2位）。



【参考答案】反应Ⅰ的活化能远大于反应Ⅱ，在同条件下反应Ⅰ更容易发生 1.4 0.86

【考查方式】多个平衡

【解题思路】（1）根据多个平衡之催化剂选择性解体模型，考虑催化剂对反应Ⅰ催化效率高；按照题目要求“结合题中数据”，用催化剂的作用降低活化能，得出原因：“反应Ⅰ的活化能远大于反应Ⅱ，在同条件下反应Ⅰ更容易发生”。虽然用的是多个平衡之催化剂选择性解题模型，但还是有所扩展。

（2）关注O3的情况，不难发现三个反应关系为多个平衡，能否用已经建立起来的多重平衡的计算解题模型计算，要求剩余O3的物质的量，只要求出三个反应消耗的O3的物质的量即可，由图可知NO、SO2的转化率分别为80%、30%，故转化掉的NO、SO2物质的量分别为2mol×80%＝1.6mol、2mol×30%＝0.6mol，进而求得消耗掉的O3分别为1.6mol、0.6mol；由“Q点发生分解反应的臭氧占充入臭氧总量的10%，”可求得反应2O3(g)3O2(g)消耗的O3的物质的量为4mol×10%＝0.4mol。故达到平衡时体系中剩余的O3的物质的量为（4mol－1.6mol－0.6mol－0.4mol）＝1.4mol。同理可求得三个反应都达到平衡时各物质的量，三段式如下：

方法一





方法二







*K*＝＝≈0.86

【方法总结】多平衡中的计算，涉及重复出现的物质，可按照例6假设反应依次发生（例6反应Ⅱ最后发生）分别分析，也可按照例7将其先搁置，最后在整体平衡中综合考虑。

**【小结】“隔离—整体法”—按一定的顺序将多平衡先隔离分析，再整体考虑，其余运算与单一平衡一致；对于在多个反应重复出现的物质，隔离时可以按需要假设反应依次发生，最后发生的为设问中涉及的那个反应；也可以先搁置，最后在整体考虑。**

**【例8】（2022年•湖南卷16(1)②）**2021年我国制氢量位居世界第一，煤的气化是一种重要的制氢途径。回答下列问题：

(1)在一定温度下，向体积固定的密闭容器中加入足量的C(s)和1 mol H2O(g)，起始压强为0.2 MPa时，发生下列反应生成水煤气：

Ⅰ.C(s)＋H2O(g)CO(g)＋H2(g) Δ*H*1＝+131.4 kJ·mol－1

Ⅱ.CO(g)＋H2O(g)CO2(g)＋H2(g) Δ*H*2＝－41.1 kJ·mol－1

②反应平衡时，H2O(g)的转化率为，CO的物质的量为0.1 mol。此时，整个体系\_\_\_\_\_\_\_(填“吸收”或“放

出”)热量\_\_\_\_\_\_\_kJ，反应Ⅰ的平衡常数*K*p＝\_\_\_\_\_\_\_(以分压表示，分压=总压×物质的量分数)

**【参考答案】**吸收 31.2kJ 0.02MPa

**【考查方式】**多个平衡＋多重平衡

**【解题思路】**

**方法一：（元素守恒法）**

反应平衡时，H2O(g)的转化率为50%，则水的变化量为0.5mol，水的平衡量也是0.5mol，由于CO的物质的量为0.1mol，则根据O原子守恒可知CO2的物质的量为0.2mol，生成0.2mol CO2时消耗了0.2mol CO，故在反应Ⅰ实际生成了0.3molCO。根据相关反应的热化学方程式可知，生成0.3mol CO要吸收热量39.42kJ ，生成0.2mol CO2要放出热量8.22kJ此时，因此整个体系吸收热量39.42kJ-8.22kJ=31.2kJ；由H原子守恒可知，平衡时H2的物质的量为0.5mol，CO的物质的量为0.1mol，CO2的物质的量为0.2mol，水的物质的量为0.5mol，则平衡时气体的总物质的量为0.5mol+0.1mol+0.2mol+0.5mol=1.3mol，在同温同体积条件下，气体的总压之比等于气体的总物质的量之比，则平衡体系的总压为0.2MPa1.3=0.26MPa，反应I（C(s)+H2O(g)CO(g)+H2(g)）的平衡常数*Kp*=。

**方法二：（整体—隔离法）三段式法**

三段式如下：设H2O转化*x* mol，CO转化*y* mol





代入数据可知反应Ⅱ中CO的物质的量为x－y等于0.1 mol，H2O的物质的量为1－x－y＝0.5 mol，计算可得x＝0.3 mol，y＝0.2mol。生成0.3mol CO吸收热量0.3mol×131.4 kJ·mol－1＝39.42kJ，生成0.2mol CO2要放出热量0.2mol×41.1 kJ·mol－1＝8.22kJ，则整个体系吸收31.2 kJ能量，平衡后体系气体的物质的量为0.5mol+0.1mol+0.2mol+0.5mol=1.3mol，衡体系的总压为0.2MPa1.3=0.26MPa。

【方法总结】可采用元素守恒的方法进行计算与“整体—隔离法”联用进行计算。

【例9】（2019年•天津卷•7节选）（5）在1L真空密闭容器中加入a mol PH4I固体，t ℃时发生如下反应：

 ①

 ②

③

达平衡时，体系中，，，则℃时反应①的平衡常数值为\_\_\_\_\_\_（用字母表示）。

【参考答案】

【解题思路】该反应反应体系中有三个连续发生的可逆反应，在平衡体系已知的物质里，只有I2是第③个反应生成的，其余反应都没有I2的参与。因此此题的突破口是I2，并依次确定计算反应①平衡常数所需要的其他物质。

方法一：三段式法



通过计算，得知*c*(PH3)＝b+2c－＝b＋ mol·L−1。由于任何一个平衡常数用的都是体系中达到平衡时该物质的浓度，即平衡时任何一个物质只有一个浓度，故平衡时*c*(HI)＝b mol·L−1，代入K的计算公式可知：K＝(b＋)b mol2·L−2。

方法二：元素守恒法

只考虑物质的始态和终态，不考虑中间过程，使用元素守恒计算平衡态各物质的物质的量，平衡时*n*(HI)=b mol，*n*(I2)=c mol，根据I元素守恒n(I)=(b＋2c)mol，则PH4I的消耗量为(b＋2c)mol，平衡时*n*(HI)=b mol，*n*(H2)=d mol，n(H)=4(b＋2c)mol，根据H元素守恒，则HI、H2、PH3三种物质中的H原子为4(b＋2c)mol，则n(PH3)= ，化简可得，平衡时*c*(PH3)＝b＋ mol·L−1，*c*(HI)＝b mol·L−1，代入K的计算公式可知：K＝(b＋)b mol2·L−2。

【当堂练习】

1．（2021·河北）室温下，某溶液初始时仅溶有M和N且浓度相等，同时发生以下两个反应：①M+N=X+Y；②M+N=X+Z，反应①的速率可表示为v1=k1c2(M)，反应②的速率可表示为v2=k2c2(M) (k1、k2为速率常数)。反应体系中组分M、Z的浓度随时间变化情况如图，下列说法错误的是（ ）



A．0～30min时间段内，Y的平均反应速率为6.67×10-8mol•L-1•min-1

B．反应开始后，体系中Y和Z的浓度之比保持不变

C．如果反应能进行到底，反应结束时62.5%的M转化为Z

D．反应①的活化能比反应②的活化能大

【答案】A

【详解】

A．由图中数据可知，时，M、Z的浓度分别为0.300和0.125 ，则M的变化量为0.5-0.300 =0.200 ，其中转化为Y的变化量为0.200-0.125 =0.075 。因此，时间段内，Y的平均反应速率为 ，A说法不正确；

B．由题中信息可知，反应①和反应②的速率之比为，Y和Z分别为反应①和反应②的产物，且两者与M的化学计量数相同（化学计量数均为1），因此反应开始后，体系中Y和Z的浓度之比等于 ，由于k1、k2为速率常数，故该比值保持不变，B说法正确；

C．结合A、B的分析可知因此反应开始后，在相同的时间内体系中Y和Z的浓度之比等于=，因此，如果反应能进行到底，反应结束时有 的M转化为Z，即的M转化为Z，C说法正确；

D．由以上分析可知，在相同的时间内生成Z较多、生成Y较少，因此，反应①的化学反应速率较小，在同一体系中，活化能较小的化学反应速率较快，故反应①的活化能比反应②的活化能大，D说法正确。

综上所述，相关说法不正确的只有A，故本题选A