

基元反应及速率方程小专题

必备·考点

一、基元反应与非基元反应

基元反应：反应物分子在碰撞中相互作用直接转化为生成物分子的反应。

即一步就能完成的化学反应，简称元反应。

非基元反应：由两个或两个以上基元反应组合而成的反应。

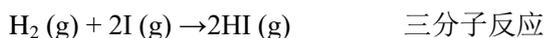
也称为总包反应或总反应。

如：反应 $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$

中间产物 NO_3 可被光谱检测到，但是没有从产物中分离出来。因此上述反应可视为由下列两个基元反应组合而成：



反应分子数：基元反应中反应物微粒数之和，可分为单分子、双分子和三分子反应。



二、质量作用定律(速率方程)

质量作用定律：当温度一定时，基元反应的反应速率与各反应物

浓度幂（以计量系数为幂）的乘积成正比。

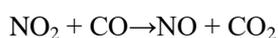
如对于基元反应： $a\text{A} + b\text{B} = g\text{G} + h\text{H}$ $v = k \times c_A^a \times c_B^b$

k 称为速率常数； a ， b 是该化学反应的级数，级数的取值可是正整数、负整数或负数， $a+b$ 是该反应的总级数。

对于同一反应来说， k 随温度、反应物本质、溶剂、催化剂等不同而改变，与反应物的浓度无关。

三、基元反应的速率方程

基元反应：



$$v_{\text{正}} = k_{\text{正}} c(\text{CO}) c(\text{NO}_2) \quad v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} c(\text{CO}_2)c(\text{NO})$$

$k_{\text{正}}$ 称为正向反应速率常数， $k_{\text{逆}}$ 称为逆向反应速率常数

$v_{\text{正}}$ 、 $v_{\text{逆}}$ 为化学反应的瞬时速率。

基元反应的速率方程直接由质量作用定律得出。

相同温度下，正、逆反应的速率常数与平衡常数的关系

对于基元反应： $a\text{A}(\text{g}) + b\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons g\text{G}(\text{g}) + h\text{H}(\text{g})$

$$v(\text{正}) = k_{\text{正}} \cdot c^a(\text{A}) \cdot c^b(\text{B});$$

$$v(\text{逆}) = k_{\text{逆}} \cdot c^g(\text{G}) \cdot c^h(\text{H})$$

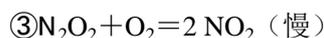
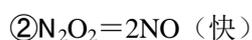
$$\text{平衡常数 } K = \frac{c^g(\text{G}) \cdot c^h(\text{H})}{c^a(\text{A}) \cdot c^b(\text{B})} = \frac{k_{\text{正}} \cdot v_{\text{逆}}}{k_{\text{逆}} \cdot v_{\text{正}}}$$

$$\text{反应达平衡时, } v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}, \text{ 故 } K = \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}}$$

四、非基元反应的速率方程



设反应历程：① $2\text{NO} = \text{N}_2\text{O}_2$ （快）



因为有 $v_1 = v_2$ 故有 $k_1 c^2(\text{NO}) = k_2 c(\text{N}_2\text{O}_2)$ 所以 $c(\text{N}_2\text{O}_2) = k_1 / k_2 c^2(\text{NO})$

由反应的控速步骤③： $v = k_3 c(\text{N}_2\text{O}_2)c(\text{O}_2) = k_1 \cdot k_3 / k_2 c^2(\text{NO}) c(\text{O}_2) = k c^2(\text{NO}) c(\text{O}_2)$

反应的总速率方程为： $r = k c^2(\text{NO}) c(\text{O}_2)$

决定速率的步骤是最慢的步骤！速度方程符合质量作用定律的不一定是基元反应。

非基元反应的速率方程，反应级数与反应方程的计量数无确定关系，需要由实验测得。

化学方程式	反应速率方程
$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$	$v = k c^{0.5}(\text{H}_2) c(\text{Cl}_2)$
$2\text{N}_2\text{O}_5 = 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$	$v = k c(\text{N}_2\text{O}_5)$
$\text{CHCl}_3 + \text{Cl}_2 = \text{CCl}_4 + \text{HCl}$	$v = k c^{0.5}(\text{Cl}_2) c(\text{CHCl}_3)$
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 3\text{I}^- = 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_3^-$	$v = k c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) c(\text{I}^-)$

反应级数越大，则反应物浓度对反应速率的影响越大。

真题·再现

1、(1) 基元反应 $a\text{A} + b\text{B} = c\text{C} + d\text{D}$ 的速率方程为 $v = k \cdot c^a(\text{A}) \cdot c^b(\text{B})$ ，其中 k 为速率常数。已知反应 $\text{NO}_2 + \text{CO} = \text{NO} + \text{CO}_2$ ，在不同温度下反应机理不同。

①温度高于 490K 时，上述反应为简单反应，请写出其速率方程_____。

②温度高于 520K 时，该反应是由两个基元反应构成的复杂反应，其速率方程 $v = k \cdot c^2(\text{NO}_2)$ ，已知慢的基元反应的反应物和产物为 NO 、 NO_2 、 NO_3 ，用方程式表示反应历程。

第一步：_____（慢反应）。

第二步：_____（快反应）。



$T_1\text{K}$ 时，向 1L 真空容器中加入 1mol N_2O_4 ，达到平衡时 NO_2 的平衡产率为 20%，则该温度下的平衡常数 $K = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

③若 $v(\text{N}_2\text{O}_4) = k_1 \cdot c(\text{N}_2\text{O}_4)$ $v(\text{NO}_2) = k_2 \cdot c(\text{NO}_2)$ ， T_2 温度下，若 $k_1 = k_2$ ，则 T_2 _____ T_1 （填“高于”或“低于”）。

3、复杂反应 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$ 由两个基元反应构成， $2\text{NO}(\text{g}) = \text{N}_2\text{O}_2(\text{g})$ （快速平衡）

$\text{N}_2\text{O}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$ （慢反应），已知快反应为放热反应，其正、逆反应速率常数分别为 k_1 和 k_2 。慢反应

正、逆反应速率常数分别为 k_3 和 k_4 。若 $v_{\text{正}} = k \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)$ ，则 $k = \underline{\hspace{2cm}}$ （用 k_1 、 k_2 、 k_3

表示)。

4、已知反应 $2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 生成 N_2 的初始速率与 NO 、 H_2 的初始浓度的关系为 $v = kc^x(\text{NO}) \cdot c^y(\text{H}_2)$, k 为速率常数。在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时测得的相关数据如下表所示。

实验数据	初始浓度		生成 N_2 的初始速率/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
	$c(\text{NO})/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$c(\text{H}_2)/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	
1	2.00×10^{-3}	6.00×10^{-3}	1.92×10^{-3}
2	1.00×10^{-3}	6.00×10^{-3}	4.80×10^{-4}
3	2.00×10^{-3}	3.00×10^{-3}	9.60×10^{-4}

下列说法中不正确的是()

- A. 关系式中 $x=1$, $y=2$
- B. $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时, k 值为 8×10^4
- C. 若 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 初始浓度 $c(\text{NO}) = c(\text{H}_2) = 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 则生成 N_2 的初始速率为 $5.12 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
- D. 当其他条件不变时, 升高温度, 速率常数将增大

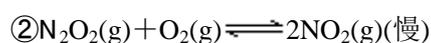
5、已知在一定温度下的可逆反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g}) \quad \Delta H > 0$ 中, $v_{\text{正}} = k_{\text{正}}c(\text{N}_2\text{O}_4)$, $v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}}c^2(\text{NO}_2)$ ($k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$ 只是温度的函数)。若该温度下的平衡常数 $K=10$, 则 $k_{\text{正}} = \underline{\hspace{2cm}} k_{\text{逆}}$ 。升高温度, $k_{\text{正}}$ 增大的倍数 (填“大于”“小于”或“等于”) $k_{\text{逆}}$ 增大的倍数。

6、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:



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



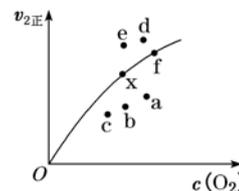
$$v_{2\text{正}} = k_{2\text{正}}c(\text{N}_2\text{O}_2)c(\text{O}_2) \quad v_{2\text{逆}} = k_{2\text{逆}}c^2(\text{NO}_2) \quad \Delta H_2 < 0$$

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 $k_{1正}$ 、 $k_{1逆}$ 、 k_2 正、 $k_2逆$ 表示的平衡常数表达式 $K=$ _____, 根据速率方程分析, 升高温度该反应速率减小的原因是 _____ (填字母)。

- a. $k_{2正}$ 增大, $c(\text{N}_2\text{O}_2)$ 增大 b. $k_{2正}$ 减小, $c(\text{N}_2\text{O}_2)$ 减小
 c. $k_{2正}$ 增大, $c(\text{N}_2\text{O}_2)$ 减小 d. $k_{2正}$ 减小, $c(\text{N}_2\text{O}_2)$ 增大

(2)由实验数据得到 $v_{2正} \sim c(\text{O}_2)$ 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)。



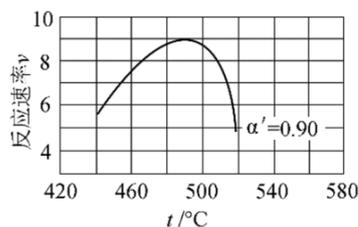
7、某合成氨速率方程为: $v = kc^{\alpha}(\text{N}_2) \cdot c^{\beta}(\text{H}_2) \cdot c^{\gamma}(\text{NH}_3)$, 根据表中数据, $\gamma =$ _____;

实验	$c(\text{N}_2)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{H}_2)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{NH}_3)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$v/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
1	m	n	p	q
2	2m	n	p	2q
3	m	n	0.1p	10q
4	m	2n	p	2.828q

8、在一定温度下, 测得某催化剂上沉积碳的生成速率方程为 $v = k \cdot p(\text{CH}_4) \cdot [p(\text{CO}_2)]^{-0.5}$ (k 为速率常数)。

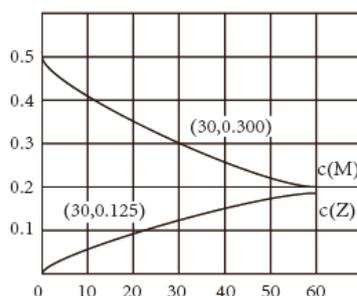
在 $p(\text{CH}_4)$ 一定时, 不同 $p(\text{CO}_2)$ 下积碳量随时间的变化趋势如图所示, 则 $p_a(\text{CO}_2)$ 、 $p_b(\text{CO}_2)$ 、 $p_c(\text{CO}_2)$ 从大到小的顺序为 _____。

9、研究表明, SO_2 催化氧化的反应速率方程为: $v = k \left(\frac{\alpha}{t} - 1 \right)^{0.8} (1 - \alpha')$ 。式中: k 为反应速率常数, 随温度 t 升高而增大; α 为 SO_2 平衡转化率, α' 为某时刻 SO_2 转化率, n 为常数。在 $\alpha' = 0.90$ 时, 将一系列温度下的 k 、 α 值代入上述速率方程, 得到 $v \sim t$ 曲线, 如图所示。



曲线上 v 最大值所对应温度称为该 α' 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_____。

10、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:① $M+N=X+Y$; ② $M+N=X+Z$, 反应①的速率可表示为 $v_1=k_1c^2(M)$, 反应②的速率可表示为 $v_2=k_2c^2(M)$ (k_1 、 k_2 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 $6.67 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
- 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

题组·特训

1. 对于基元反应, 如 $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, 反应速率 $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot c^a(A) \cdot c^b(B)$, $v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} \cdot c^c(C) \cdot c^d(D)$, 其中 $k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$ 是取决于温度的速率常数。

对于基元反应 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$, 在 653 K 时, 速率常数 $k_{\text{正}} = 2.6 \times 10^3 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{\text{逆}} = 4.1 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(1) 计算 653 K 时的平衡常数 $K = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

(2) 653 K 时, 若 NO 的浓度为 $0.006 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, O_2 的浓度为 $0.290 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 正反应速率为 $\underline{\hspace{2cm}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

2. 工业上, 可采用还原法处理尾气中 NO, 其原理: $2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

$\Delta H < 0$ 。在化学上，正反应速率方程式表示为 $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot c^m(\text{NO}) \cdot c^n(\text{H}_2)$ ，逆反应速率方程式表示为 $v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} \cdot c^x(\text{N}_2) \cdot c^y(\text{H}_2\text{O})$ ，其中， k 表示反应速率常数，只与温度有关， m 、 n 、 x 、 y 叫反应级数，由实验测定。在恒容密闭容器中充入 NO 、 H_2 ，在 $T^\circ\text{C}$ 下进行实验，测得有关数据如下：

实验	$c(\text{NO})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$c(\text{H}_2)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$v_{\text{正}}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$
①	0.10	0.10	0.414k
②	0.10	0.40	1.656k
③	0.20	0.10	1.656k

下列有关推断正确的是()

- A. 上述反应中，正反应活化能大于逆反应活化能
- B. 若升高温度，则 $k_{\text{正}}$ 增大， $k_{\text{逆}}$ 减小
- C. 在上述反应中，反应级数： $m=2$ ， $n=1$
- D. 在一定温度下， NO 、 H_2 的浓度对正反应速率影响程度相同
3. 某反应 $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{g}) + \text{D}(\text{g})$ 的速率方程为 $v = k \cdot c^m(\text{A}) \cdot c^n(\text{B})$ ，其半衰期(当剩余反应物恰好是起始的一半时所需的时间)为 $\frac{0.7}{k}$ 。改变反应物浓度时，反应的瞬时速率如表所示：

$c(\text{A})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$c(\text{B})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$v/(10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$
0.25	0.050	1.4
0.50	0.050	2.8
1.00	0.050	5.6
0.50	0.100	2.8

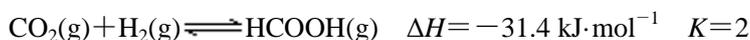
下列说法正确的是

- A. 速率方程中的 $m=1$ 、 $n=1$
- B. 该反应的速率常数 $k=2.8 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$

C. 增大反应物浓度, k 增大导致反应的瞬时速率加快

D. 在过量的 B 存在时, 反应掉 87.5% 的 A 所需的时间是 375min

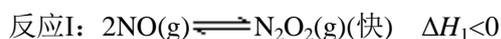
4. (1)温度为 T_1 °C 时, 将等物质的量的 CO_2 和 H_2 充入体积为 1 L 的密闭容器中发生反应:



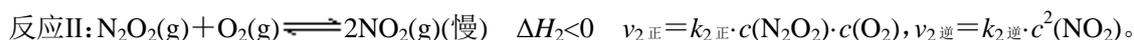
实验测得: $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} c(\text{CO}_2) \cdot c(\text{H}_2)$, $v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} c(\text{HCOOH})$, $k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$ 为速率常数。 T_1 °C 时, $k_{\text{逆}} = \underline{\hspace{2cm}}$ (以 $k_{\text{正}}$ 表示)。

(2)当温度改变为 T_2 °C 时, $k_{\text{正}} = 1.9k_{\text{逆}}$, 则 T_2 °C 时平衡压强 $\underline{\hspace{2cm}}$ T_1 °C 时平衡压强 (填 “>” “<” 或 “=”), 理由是 $\underline{\hspace{4cm}}$ 。

5. $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 的反应历程如下:



$$v_{1\text{正}} = k_{1\text{正}} \cdot c^2(\text{NO}), \quad v_{1\text{逆}} = k_{1\text{逆}} \cdot c(\text{N}_2\text{O}_2);$$



(1)一定条件下, 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, 平衡常数 $K = \underline{\hspace{2cm}}$ (用含 $k_{1\text{正}}$ 、 $k_{1\text{逆}}$ 、 $k_{2\text{正}}$ 、 $k_{2\text{逆}}$ 的代数式表示)。反应 I 的活化能 E_1 $\underline{\hspace{2cm}}$ (填 “>” “<” 或 “=”) 反应 II 的活化能 E_{II} 。

(2)已知反应速率常数 k 随温度升高而增大, 则升高温度后 $k_{2\text{正}}$ 增大的倍数 $\underline{\hspace{2cm}}$ $k_{2\text{逆}}$ 增大的倍数 (填 “大于” “小于” 或 “等于”)。

答案及解析

真题·再现

1、【答案】 $v = k \cdot c(\text{NO}_2) \cdot c(\text{CO})$

根据速率方程 $v = k \cdot c^2(\text{NO}_2)$ 可知, 慢反应的反应物为 NO_2 , 结合产物氮氧化物可知, 其慢反应为: $2\text{NO}_2 = \text{NO} + \text{NO}_3$, 因总反应为 $\text{NO}_2 + \text{CO} = \text{NO} + \text{CO}_2$, 则快反应为 $\text{NO}_3 + 2\text{CO} = \text{NO} + \text{CO}_2$;

2、【答案】 0.2 高于

【解析】 T_2 温度下, 若 $k_1=k_2$, $v(\text{N}_2\text{O}_4)=k_1 \cdot c(\text{N}_2\text{O}_4)$ $v(\text{NO}_2)=k_2 \cdot c(\text{NO}_2)$,

平衡时, $v(\text{NO}_2)=2v(\text{N}_2\text{O}_4)$ 则 $k_2 \cdot c(\text{NO}_2)=2k_1 \cdot c(\text{N}_2\text{O}_4)$ 即 $c(\text{NO}_2)=2 \cdot c(\text{N}_2\text{O}_4)$

$K'=c^2(\text{NO}_2)/c(\text{N}_2\text{O}_4)=2>K$, 平衡向正反应方向移动, 则 $T_2>T_1$

3、【答案】 k_1k_3/k_2

【解析】由质量作用定律可知,

快速平衡 $2\text{NO}(\text{g})=\text{N}_2\text{O}_2(\text{g})$ $v_{\text{快正}}=k_1 \cdot c^2(\text{NO})$ ①, $v_{\text{快逆}}=k_2 \cdot c(\text{N}_2\text{O}_2)$ ②,

慢反应为 $\text{N}_2\text{O}_2(\text{g})+\text{O}_2(\text{g})=2\text{NO}_2(\text{g})$, $v_{\text{慢正}}=k_3 \cdot c(\text{N}_2\text{O}_2) \cdot c(\text{O}_2)$,

则反应速率 $v_{\text{正}}=k \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)$

$$\frac{v_{\text{快正}} \times v_{\text{慢正}}}{v_{\text{快逆}}} = \frac{k_1 \cdot c^2(\text{NO}) \times k_3 \cdot c(\text{N}_2\text{O}_2) \cdot c(\text{O}_2)}{k_2 \cdot c(\text{N}_2\text{O}_2)}$$
$$= \frac{k_1 \times k_3}{k_2} \times c^2(\text{NO}) c(\text{O}_2)$$

4、【答案】A

【解析】由实验数据 1 和 2 可知, $c(\text{H}_2)$ 相同, $c(\text{NO})$ 扩大 1 倍, 反应速率扩大为原来的 $\frac{1.92 \times 10^{-3}}{4.80 \times 10^{-4}}$

=4 倍, 则 $x=2$, 由实验数据 1 和 3 可知, $c(\text{NO})$ 相同, $c(\text{H}_2)$ 扩大 1 倍, 反应速率扩大为原

来的 $\frac{1.92 \times 10^{-3}}{9.6 \times 10^{-4}}=2$ 倍, 则 $y=1$, A 项错误; 根据数据 1 可知 800°C 时, k 值为 $\frac{1.92 \times 10^{-3}}{c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{H}_2)}$

$=\frac{1.92 \times 10^{-3}}{(2.00 \times 10^{-3})^2 \times (6.00 \times 10^{-3})}=8 \times 10^4$, B 项正确; 若 800°C 时, 初始浓度 $c(\text{NO})=c(\text{H}_2)=4.00 \times 10$

$^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则生成 N_2 的初始速率 $v=k \times c^2(\text{NO}) \times c(\text{H}_2)=[8 \times 10^4 \times (4.00 \times 10^{-3})^2 \times (4.00 \times 10^{-3})]$

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}=5.12 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, C 项正确; 温度升高, 反应速率加快, 则当浓度和其

他条件不变时, 升高温度, 速率常数一定是增大的, D 项正确。

5、【答案】10 大于

【解析】当反应达到平衡时, $v_{\text{正}}=v_{\text{逆}}$, 即 $k_{\text{正}} \cdot c(\text{N}_2\text{O}_4)=k_{\text{逆}} \cdot c^2(\text{NO}_2)$, $k_{\text{正}}=\frac{k_{\text{逆}} \cdot c^2(\text{NO}_2)}{c(\text{N}_2\text{O}_4)}$

$=k_{\text{逆}} \cdot K = 10k_{\text{逆}}$; 该反应是吸热反应, 升高温度, 平衡向正反应方向移动, $k_{\text{正}}$ 增大的倍数大于 $k_{\text{逆}}$ 增大的倍数。

6、【答案】(1) $\frac{k_{1\text{正}} \cdot k_{2\text{正}}}{k_{1\text{逆}} \cdot k_{2\text{逆}}}$ c (2)a

解析: (1)由反应达到平衡状态可知, $v_{1\text{正}} = v_{1\text{逆}}$ 、 $v_{2\text{正}} = v_{2\text{逆}}$, 所以 $v_{1\text{正}} \times v_{2\text{正}} = v_{1\text{逆}} \times v_{2\text{逆}}$,

即 $k_{1\text{正}} c^2(\text{NO}) \times k_{2\text{正}} c(\text{N}_2\text{O}_2) c(\text{O}_2) = k_{1\text{逆}} c(\text{N}_2\text{O}_2) \times k_{2\text{逆}} c^2(\text{NO}_2)$, 则 $K = \frac{c^2(\text{NO}_2)}{c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)} = \frac{k_{1\text{正}} \cdot k_{2\text{正}}}{k_{1\text{逆}} \cdot k_{2\text{逆}}}$ 。

(2)因为决定 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 速率的是反应②, 升高温度, $v_{2\text{正}}$ 减小, 平衡向逆反应方向移动, $c(\text{O}_2)$ 增大, 因此当 x 点升高到某一温度时, $c(\text{O}_2)$ 增大, $v_{2\text{正}}$ 减小, 符合条件的点为 a。

7、【答案】-1

8、【答案】 $p_c(\text{CO}_2)$ 、 $p_b(\text{CO}_2)$ 、 $p_a(\text{CO}_2)$

9、【答案】升高温度, k 增大使 v 逐渐提高, 但 α 降低使 v 逐渐下降。当 $t < t_m$, k 增大对 v 的提高大于 α 引起的降低; 当 $t > t_m$, k 增大对 v 的提高小于 α 引起的降低

【解析】由于该反应是放热反应, 温度升高后 α 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 α 降低使 v 逐渐下降。当 $t < t_m$, k 增大对 v 的提高大于 α 引起的降低; 当 $t > t_m$, k 增大对 v 的提高小于 α 引起的降低。

10、【答案】A

【解析】A 项, 由图中数据可知, 30 min 时, M、Z 的浓度分别为 $0.300 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 M 的变化量为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0.300 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 其中转化为 Y 的变化量为 $0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0.125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。因此, 0~30 min 时间段内, Y 的平均反应速率为 $\frac{0.075}{30} = 0.0025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, A 不正确; B 项, 由题中信息可知, 反应①和反应②的速率之比为 $\frac{k_1}{k_2}$, 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 $\frac{k_1}{k_2}$, 由于 k_1 、 k_2 为速率常数, 故该比值保持不变, B 正确; C 项, 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 $\frac{k_1}{k_2} = \frac{0.075}{0.125} = \frac{3}{5}$, 因此, 如果反应能进行到底, 反应结束时有 $\frac{5}{8}$ 的 M 转化为 Z, 即 62.5% 的 M 转化为 Z, C 正确; D 项, 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。故选 A。

题组·特训

1、【答案】 (1) $\frac{26}{41} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ (2) 2.7×10^{-2}

【解析】 (1) 653 K 反应达到平衡时, $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2) = v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} \cdot c^2(\text{NO}_2)$, 该温度下的

平衡常数 $K = \frac{c^2(\text{NO}_2)}{c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)} = \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = \frac{26}{41} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(2) 正反应速率 $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)$,

将数据代入, 计算得到 $v_{\text{正}} = 2.6 \times 10^3 \times 0.006^2 \times 0.290 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 2.7 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

2、答案 C

3、【答案】 D

4、答案 (1) $0.5k_{\text{正}}$ (2) $>$ $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HCOOH}(\text{g})$ 为放热反应, 温度升高, 平衡常数减小, 平衡左移, 气体的物质的量增加, 总压强增大; 温度升高, 总压强增大

5、答案 (1) $\frac{k_{1\text{正}} \cdot k_{2\text{正}}}{k_{1\text{逆}} \cdot k_{2\text{逆}}}$ < (2) 小于

解析 (1) 由反应达平衡状态, 所以 $v_{1\text{正}} = v_{1\text{逆}}$ 、 $v_{2\text{正}} = v_{2\text{逆}}$, 所以 $v_{1\text{正}} \cdot v_{2\text{正}} = v_{1\text{逆}} \cdot v_{2\text{逆}}$,

即 $k_{1\text{正}} \cdot c^2(\text{NO}) \cdot k_{2\text{正}} \cdot c(\text{N}_2\text{O}_2) \cdot c(\text{O}_2) = k_{1\text{逆}} \cdot c(\text{N}_2\text{O}_2) \cdot k_{2\text{逆}} \cdot c^2(\text{NO}_2)$, 则有: $K = \frac{c^2(\text{NO}_2)}{c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)}$

$= \frac{k_{1\text{正}} \cdot k_{2\text{正}}}{k_{1\text{逆}} \cdot k_{2\text{逆}}}$; 因为决定 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 速率的是反应 II, 所以反应 I 的活化能 E_{I} 远

小于反应 II 的活化能 E_{II} 。

(2) 反应 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 为放热反应，温度升高，反应I、II的平衡均逆向移动，由于反应I的速率大，导致 $c(\text{N}_2\text{O}_2)$ 减小且其程度大于 $k_{2\text{正}}$ 和 $c(\text{O}_2)$ 增大的程度，即 k 随温度升高而增大，则升高温度后 $k_{2\text{正}}$ 增大的倍数小于 $k_{2\text{逆}}$ 增大的倍数。