平衡图像原因解释之多重平衡体系

【方法与技巧】

1．多重平衡体系的分类

(1)竞争反应(平行反应)

平行反应指的是反应物相同，生成物不同的两个或多个反应(其中一个生成目标产物的反应是主反应，其余的是副反应)，此类反应被称为平行反应或竞争反应

(2)连续反应

连续反应是指有关的两个可逆反应有着关联，第一个反应的某一生成物，是第二个反应的反应物，此类反应被称为连续反应或分步反应

2．有关多重平衡及选择性的问题：在多重平衡中，几个可逆反应是相互影响的

(1)如果主反应的生成物又与主反应的某一反应物发生另一个可逆反应，那么该反应物的平衡转化率就会增大

(2)在一定温度下，特定的混合体系，多重平衡选择性为定值。因为平衡常数只与温度有关，且催化剂不能改变某一物质的平衡转化率

(3)如果在同一条件下，两个物质同时可以发生几个可逆反应，那么催化剂的选用就可以使其中某一反应的选择性提高

3．多重平衡图像题的思考方向

(1)从化学反应速率分析:既不能过快，又不能太慢

(2)从催化剂的活性分析:注意催化剂的活性对温度的限制，温度过高催化剂活性降低

(3)从化学平衡移动分析

①既要注意外界条件对速率和平衡影响的一致性，又要注意二者影响的矛盾性

②温度、压强、浓度对主、副反应平衡移动的影响

③催化剂对反应快慢及选择性(主、副反应)的影响

(4)从原料的利用率分析:增加易得廉价原料，提高难得高价原料的利用率，从而降低生产成本

(5)从实际生产能力分析:设备承受高温、高压能力等

【题组训练】

1．(2023·**湖南卷**)聚苯乙烯是一类重要的高分子材料，可通过苯乙烯聚合制得。

①$C_6H_5C_2H_5(g)+\frac{21}{2}O_2(g)=\!=\!=8CO_2(g)+5H_2O(g)$　$\Delta H_1=-4386.9\ kJ\cdot mol^{-1}$

②$C_6H_5CH=CH_2(g)+10O_2(g)=\!=\!=8CO_2(g)+4H_2O(g)$　$\Delta H_2=-4263.1\ kJ\cdot mol^{-1}$

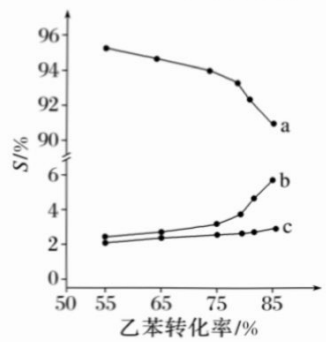
③$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=\!=\!=H_2O(g)$　$\Delta H_3=-241.8\ kJ\cdot mol^{-1}$

④$C_6H_5C_2H_5(g)\rightleftharpoons C_6H_5CH=CH_2(g)+H_2(g)$　$\Delta H_4=+118\ kJ\cdot mol^{-1}$

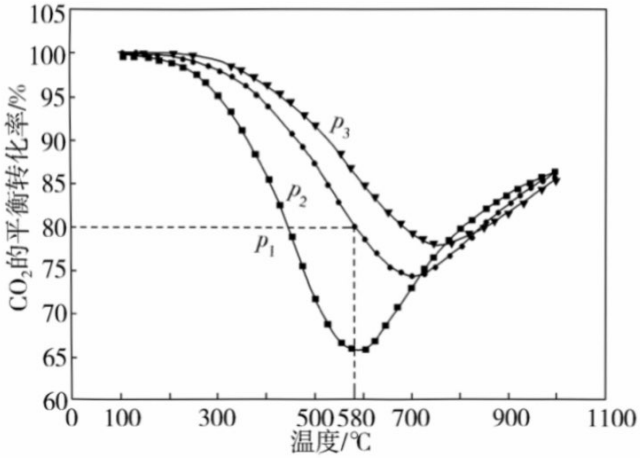
在913K、100 kPa下，以水蒸气作稀释气。Fe_2O_3作催化剂，乙苯除脱氢生成苯乙烯外，还会发生如下两个副反应：⑤$C_6H_5C_2H_5(g)\rightleftharpoons C_6H_6+CH_2=CH_2(g)$

⑥$C_6H_5C_2H_5(g)+H_2(g)\rightleftharpoons C_6H_5CH_3(g)+CH_4(g)$

以上反应体系中，芳香烃产物苯乙烯、苯和甲苯的选择性$S(S=\frac{\text{转化为目的产物所消耗乙苯的量}}{\text{已转化的乙苯总量}}\times 100\%)$随乙苯转化率的变化曲线如图所示，其中曲线b代表的产物是_____，理由是_____



2．CO_2 甲烷化反应为：$CO_2+4H_2 \rightleftharpoons CH_4+2H_2O$，易发生副反应生成 CO，$CO_2(g)+H_2(g) \rightleftharpoons CO(g)+H_2O(g)$ $\Delta H=+41\ kJ/mol$。不同条件下，按照 $n(CO_2):n(H_2)=1:4$ 投料同时发生 CO_2 甲烷化反应和副反应，CO_2 的平衡转化率如图所示。



(1)CO_2 甲烷化反应的 ΔH_____0(填“＞”“＜”或“＝”)

(2)压强 p_1、p_2、p_3 由大到小的顺序是_____，压强为 p_2 时，随着温度升高，CO_2 平衡转化率先减小后增大的原因是_____

3．CO_2 催化加氢直接合成二甲醚的反应为 $2CO_2(g)+6H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OCH_3(g)+3H_2O(g)$ $\Delta H=-122.54\ kJ/mol$。有时还会发生副反应：$CO_2(g)+H_2(g) \rightleftharpoons CO(g)+H_2O(g)$ $\Delta H=+41.2\ kJ/mol$，其他条件相同时，反应温度对 CO_2 平衡总转化率及反应 2.5 小时的 CO_2 实际总转化率影响如图 1 所示；反应温度对二甲醚的平衡选择性及反应 2.5 小时的二甲醚实际选择性影响如图 2 所示(CH_3OCH_3 的选择性$=\dfrac{\text{生成二甲醚的}CO_2\text{物质的量}}{\text{反应共耗}CO_2\text{物质的量}}\times 100\%$)

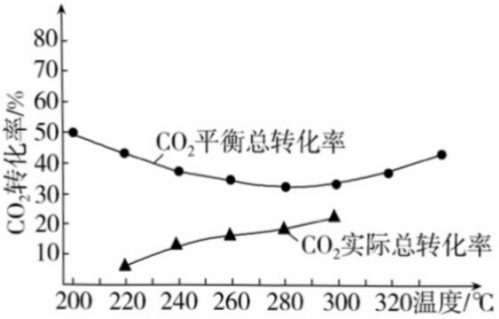


图 1

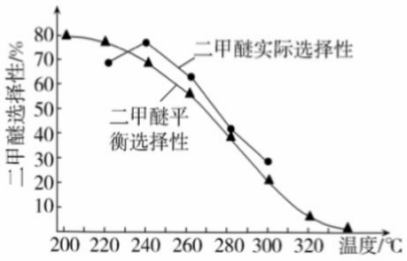


图 2

(1)图 1 中，温度高于 290 ℃，CO_2 平衡总转化率随温度升高而上升的原因可能是_____

_____

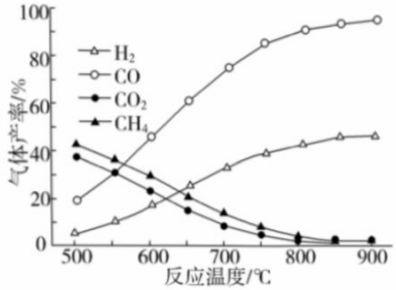
(2)图 2 中，在 240～300 ℃范围内，相同温度下，二甲醚的实际选择性高于其平衡值，从化学反应速率的角度解释原因：_____

4．乙酸是基本的有机化工原料，乙酸制氢具有重要意义，制氢过程发生如下反应：

热裂解反应Ⅰ：$CH_3COOH(g) \rightleftharpoons 2CO(g)+2H_2(g)$ ΔH_1

脱羧基反应Ⅱ：$CH_3COOH(g) \rightleftharpoons CO_2(g)+CH_4(g)$ ΔH_2

在恒容密闭容器中，加入一定量乙酸蒸气制氢，在相同时间测得温度与气体产率的关系如图：



(1)约 650 ℃之前，氢气产率低于甲烷的原因是_____

(2)分析图像知该容器中还发生了其他的副反应，理由是_____

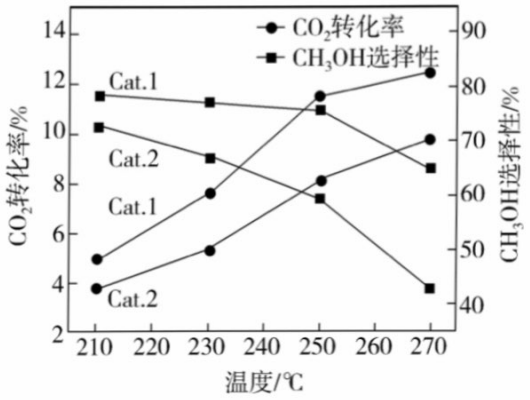
(3)若保持其他条件不变，在乙酸蒸气中掺杂一定量水，氢气的产率显著提高，而 CO 的产率下降，请用化学方程式表示可能发生的反应：_____

5．利用 CO_2 与 H_2 合成甲醇涉及的主要反应如下：

a．$CO_2(g)+3H_2(g)\rightleftharpoons CH_3OH(g)+H_2O(g)\quad \Delta H$

b．$CO_2(g)+H_2(g)\rightleftharpoons CO(g)+H_2O(g)\quad \Delta H=+41\ kJ\cdot mol^{-1}$

一定条件下向某刚性容器中充入物质的量之比为 1∶3 的 CO_2 和 H_2 发生上述反应，在不同催化剂(Cat.1，Cat.2)下经相同反应时间，CO_2 的转化率和甲醇的选择性[甲醇的选择性$=\dfrac{n(CH_3OH)}{n(CO)+n(CH_3OH)}\times 100\%$]随温度的变化如图所示：



(1)由图可知，催化效果 Cat.1_____(填“＞”“＜”或“＝”)Cat.2

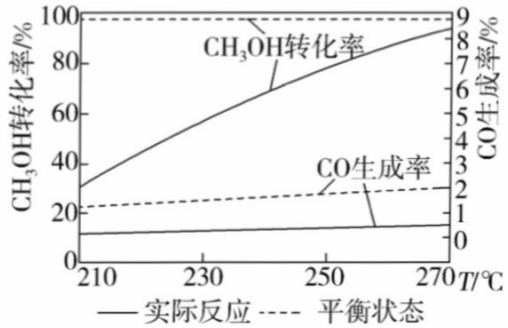
(2)在 210～270 ℃间，CH_3OH 的选择性随温度的升高而下降，可能的原因为_____(写出一条即可)

6．甲醇水蒸气重整制氢(SRM)系统可作为电动汽车燃料电池的理想氢源。系统中的两个反应如下：

主反应：$CH_3OH(g)+H_2O(g)\rightleftharpoons CO_2(g)+3H_2(g)\quad \Delta H_1>0$

副反应：$H_2(g)+CO_2(g)\rightleftharpoons CO(g)+H_2O(g)\quad \Delta H_2>0$

单位时间内，CH_3OH 转化率与 CO 生成率随温度的变化如图所示：



升温过程中 CH_3OH 实际反应转化率不断接近平衡状态转化率的原因是_____；

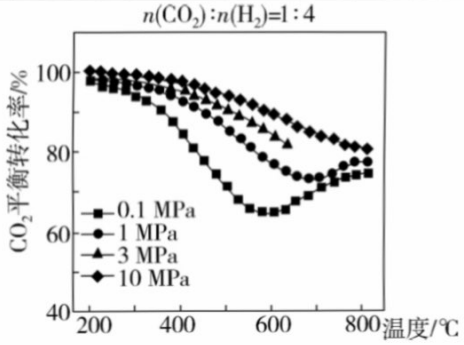
温度升高，CO 实际反应生成率并没有不断接近平衡状态的生成率，其原因可能是_____

7．研究碳及其化合物的资源化利用具有重要的意义。已知下列热化学方程式：

反应Ⅰ：$CO_2(g)+4H_2(g)\rightleftharpoons CH_4(g)+2H_2O(g)\quad \Delta H_1=-164.9\ kJ\cdot mol^{-1}$

反应Ⅱ：$CO_2(g)+H_2(g)\rightleftharpoons CO(g)+H_2O(g)\quad \Delta H_2=+41.2\ kJ\cdot mol^{-1}$

将 $n(CO_2)∶n(H_2)=1∶4$ 的混合气体充入密闭容器中发生上述反应Ⅰ、Ⅱ，在不同温度和压强时，CO_2 的平衡转化率如图。0.1 MPa 时，CO_2 的转化率在 600 ℃之后，随温度升高而增大的主要原因是_____



8．将二氧化碳转化为高附加值化学品是目前研究的热点之一，甲醇是重要的化工原料和优良的替代燃料，因此加氢制甲醇被广泛关注。在催化剂作用下主要发生以下反应。

I.$CO_2(g)+3H_2(g)\rightleftharpoons CH_3OH(g)+H_2O(g)$　$\Delta H_1=-49.4\ kJ\cdot mol^{-1}$

II.$CO_2(g)+H_2(g)\rightleftharpoons CO(g)+H_2O(g)$　$\Delta H_2=+41\ kJ\cdot mol^{-1}$

III.$CO(g)+2H_2(g)\rightleftharpoons CH_3OH(g)$　ΔH_3

在 190～250 ℃，2Mp，$CO_2(g)$、$H_2(g)$以物质的量浓度 1:3 投料，以一定流速通过不同 Cu－ZnO 与 Cu－ZnO@SiO_2 催化剂，图 a 和 b 为催化反应 CO_2 转化率、甲醇选择性、甲醇收率随温度的变化，反应的产物只有甲醇、CO 和 H_2O

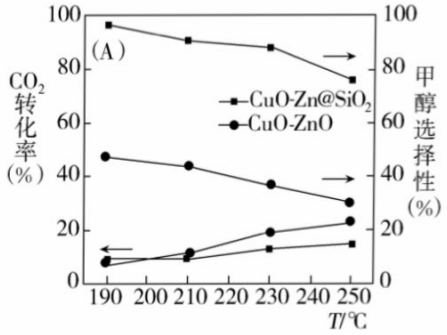


图 a

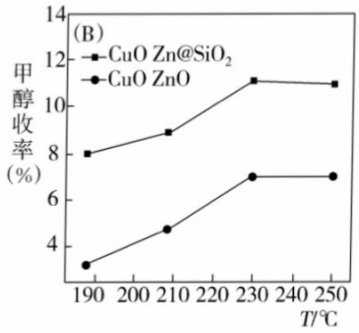


图 b

(1)分析在该压强下的最适合反应条件为_____

_____

(2)推测在一定温度范围内，随着反应温度的升高，CO_2 转化率增大，但甲醇选择性降低的原因是_____

_____

9．天然气、石油钻探过程会释放出 CO_2、H_2S 等气体。某种将 CO_2 和 H_2S 共活化的工艺涉及反应如下：

①$CO_2(g)+H_2S(g)\rightleftharpoons COS(g)+H_2O(g)$　ΔH_1

②$CO_2(g)+H_2S(g)\rightleftharpoons CO(g)+\frac{1}{2}S_2(g)+H_2O(g)$　ΔH_2

③$H_2S(g)\rightleftharpoons\frac{1}{2}S_2(g)+H_2(g)$　$\Delta H_3=+85.79\ kJ\cdot mol^{-1}$

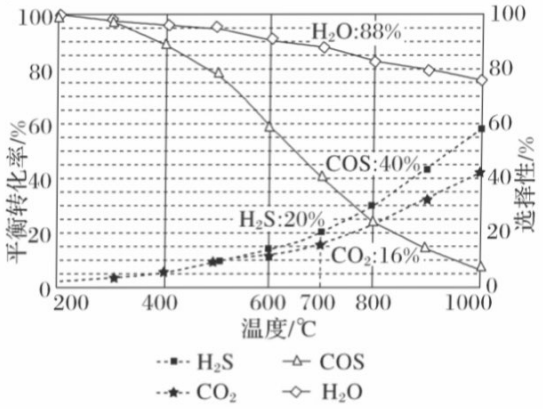
④$H_2(g)+CO_2(g)\rightleftharpoons CO(g)+H_2O(g)$　$\Delta H_4=+41.20\ kJ\cdot mol^{-1}$

恒压密闭容器中，反应物的平衡转化率、部分生成物的选择性与温度关系如图所示。

已知：i.CO_2 和 H_2S 的初始物质的量相等；

ii.产率＝转化率×选择性；

iii.COS 的选择性$=\frac{n_{生成}(COS)}{n_{消耗}(H_2S)}\times100\%$，$H_2O$ 的选择性$=\frac{n_{生成}(H_2O)}{n_{消耗}(H_2S)}\times100\%$



(1)以下温度，COS 的产率最高的是_____

A．400 ℃　　B．600 ℃　　C．800 ℃　　D．1000 ℃

(2)温度高于 500 ℃时，H_2S 的转化率大于 CO_2，原因是_____

(3)可提高 S_2 平衡产率的方法为_____

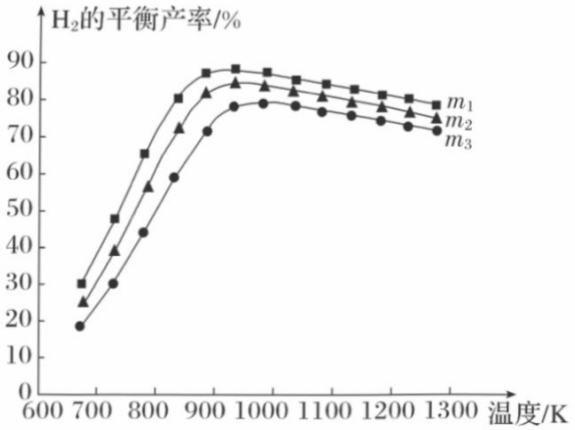
A．升高温度　　B．增大压强　　C．降低温度　　D．充入氩气

10．通过生物柴油副产物甘油制取 H_2 正成为将其高值化利用的一个重要研究方向。生物甘油水蒸气重整制氢的主要反应原理如下(反应II是水汽变换反应)：

I.$C_3H_8O_3(g)\rightleftharpoons 3CO(g)+4H_2(g)$　$\Delta H_1=+251\ kJ\cdot mol^{-1}$

II.$CO(g)+H_2O(g)\rightleftharpoons CO_2(g)+H_2(g)$　$\Delta H_2=-41\ kJ\cdot mol^{-1}$

甘油水蒸气重整制氢时，其他条件不变，在不同水醇比 $m[m=n(H_2O):n(C_3H_8O_3)]$时 H_2 的平衡产率与温度的关系如图所示。



(1)水醇比从大到小的顺序是_____；在水醇比不变时 H_2 的平衡产率随温度的升高先增大后又减小的主要原因是_____

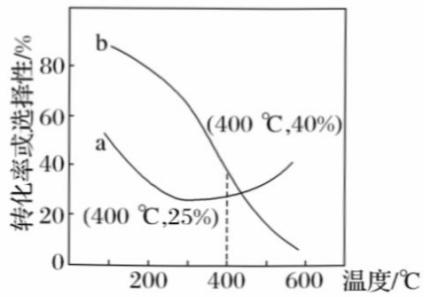
(2)该工艺中 CO、CO_2 与 H_2 反应生成甲烷是主要副反应(均为放热反应)，实际生产中为抑制 CH_4 的生成，提高氢气的产率，可采取的措施有(不考虑压强的影响)_____ (列举 2 条)

11．我国科学家在《Science》上发表论文《无细胞化学酶法从二氧化碳合成淀粉》，代表着人类人工合成淀粉领域的重大颠覆性和原创性突破。该实验方法首先将 CO_2 催化还原为 CH_3OH。探究 CH_3OH 合成反应的化学平衡影响因素，有利于提高 CH_3OH 的产率。CO_2 和 H_2 在某种催化剂作用下可同时发生以下两个反应：

I.$CO_2(g)+3H_2(g)\rightleftharpoons CH_3OH(g)+H_2O(g)$　$\Delta H=-48.5\ kJ\cdot mol^{-1}$

II.$2CO_2(g)+5H_2(g)\rightleftharpoons C_2H_2(g)+4H_2O(g)$　$\Delta H=+37.1\ kJ\cdot mol^{-1}$

在压强为 p，CO_2、H_2 的起始投料比为 1:3 的条件下，发生反应I、II。实验测得 CO_2 的平衡转化率和平衡时 CH_3OH 的选择性随温度的变化如图所示。



已知：CH_3OH 的选择性$=\dfrac{CH_3OH物质的量}{反应的CO_2物质的量}\times 100\%$

(1)有利于提高 CH_3OH 的选择性的措施有_____(填字母)。

A．适当降温　　B．适当升温　　C．选择合适的催化剂

(2)温度高于 350 ℃时，体系中发生的反应以_____(填“I”或“II”)为主，并说明理由_____

(3)其中表示平衡时 CH_3OH 的选择性的曲线是_____(填“a”或“b”)

12．乙酸水蒸气重整制氢气是一项极具前景的制氢工艺，该过程中可能发生下列反应：

I.水蒸气重整：$CH_3COOH(g)+2H_2O(g)\rightleftharpoons 2CO_2(g)+4H_2(g)$　ΔH_1

II.热裂解：$CH_3COOH(g)\rightleftharpoons 2CO(g)+2H_2(g)$　$\Delta H_2=+213.7\ kJ\cdot mol^{-1}$

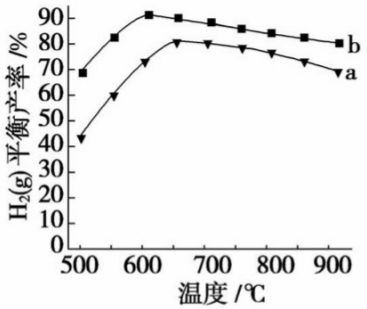
III.脱羧基：$CH_3COOH(g)\rightleftharpoons CH_4(g)+CO_2(g)$　　$\Delta H_3=-33.5\ kJ\cdot mol^{-1}$

IV.水煤气变换：$CO(g)+H_2O(g)\rightleftharpoons CO_2(g)+H_2(g)$　　$\Delta H_4=-41.1\ kJ\cdot mol^{-1}$

(1)反应I的 $\Delta H_1=$_____$kJ\cdot mol^{-1}$

(2)已知：水碳比(S/C)是指转化进料中水蒸气分子总数与碳原子总数的比值。下图是水碳比(S/C)分别为 2 和 4 时，

反应温度对 $H_2(g)$平衡产率影响的示意图：



①表示水碳比(S/C)=4 的曲线是_____(填“a”或“b”)，该水碳比下制氢的最佳温度是

②水碳比(S/C)=2 时，$H_2(g)$平衡产率随温度升高先增大后逐渐减小。$H_2(g)$平衡产率逐渐减小的原因可能是

13．温室气体的利用是当前环境和能源领域的研究热点。

I.CH_4 与 CO_2、H_2O 重整制合成气的反应如下：

i.$CH_4(g)+CO_2(g)\rightleftharpoons 2CO(g)+2H_2(g)$

ii.$CH_4(g)+H_2O(g)\rightleftharpoons CO(g)+3H_2(g)$

iii.$CO(g)+H_2O(g)\rightleftharpoons CO_2(g)+H_2(g)$

已知反应ii和iii的平衡常数的自然对数 $\ln K_p$ 与温度的关系如图 1 所示

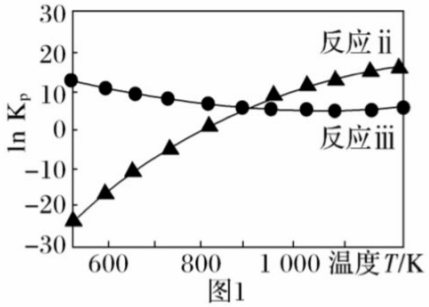


图1

(1)i.$CH_4(g)+CO_2(g)\rightleftharpoons 2CO(g)+2H_2(g)$　ΔH_____0(填“>”或“<”)

(2)分别在不同压强下，向 V L 密闭容器中按照 $n(CO):n(CH_4):n(H_2O)=1:1:1$ 投料，实验测得平衡时$\dfrac{n(H_2)}{n(CO)}$随温度的变化关系如图 2 所示

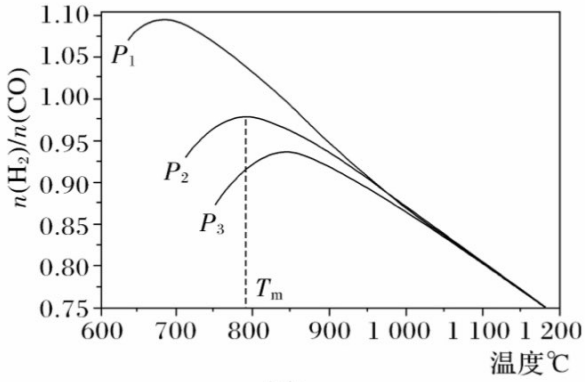


图2

①压强 p_1、p_2、p_3 由大到小的顺序为_____

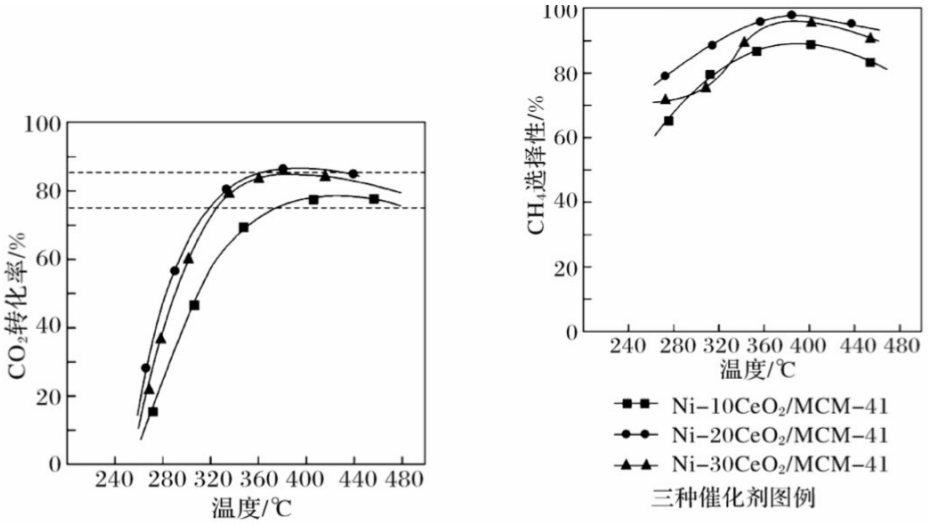
②压强为 p_2 时，随着温度升高，$\dfrac{n(H_2)}{n(CO)}$先增大后减小。解释原因_____

14．CO_2 催化(固体催化剂)加氢合成甲烷

主反应：$CO_2(g)+4H_2(g)\rightleftharpoons CH_4(g)+2H_2O(g)$　$\Delta H_1=-165\ kJ\cdot mol^{-1}$

副反应：$CO_2(g)+H_2(g)\rightleftharpoons CO(g)+H_2O(g)$　$\Delta H_2=+41.1\ kJ\cdot mol^{-1}$

在不同催化剂条件下反应相同时间，测得 CO_2 转化率和生成 CH_4 选择性[CH_4 选择性$=\dfrac{n_{生成}(CH_4)}{n_{转化}(CO_2)}\times 100\%$]随温度变化的影响如图所示。



(1)对比上述三种催化剂的催化性能，工业上选择的催化剂是 Ni－20CeO_2/MCM－41，其使用的合适温度为_____(填字母)℃左右。

A．300　　B．340　　C．380　　D．420

(2)当温度高于 400 ℃时，CO_2 转化率和生成 CH_4 选择性均有所下降，其原因可能是_____(答出一点即可)

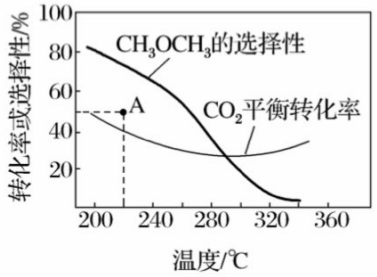
15．CO_2 催化加氢合成二甲醚是一种 CO_2 转化方法，其过程中主要发生下列反应：

反应I：$CO_2(g)+H_2(g)\rightleftharpoons CO(g)+H_2O(g)$　　$\Delta H=+41.2\ kJ\cdot mol^{-1}$

反应 II：$2CO_2(g)+6H_2(g)\rightleftharpoons CH_3OCH_3(g)+3H_2O(g)$　$\Delta H=-122.5\ kJ\cdot mol^{-1}$

在恒压、CO_2 和 H_2 的起始量一定的条件下，CO_2 平衡转化率和平衡时 CH_3OCH_3 的选择性随温度的变化如图。

其中：CH_3OCH_3 的选择性$=\dfrac{2\times CH_3OCH_3\text{物质的量}}{\text{反应的}CO_2\text{物质的量}}\times 100\%$



(1)温度高于 300℃，CO_2 平衡转化率随温度升高而上升的原因是_____

_____

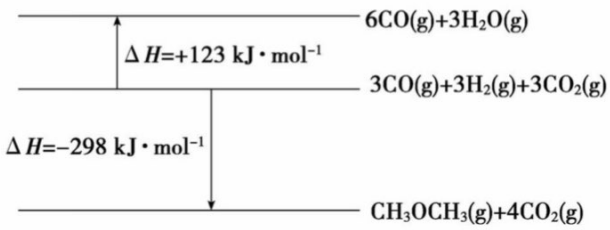
(2)220　℃时，在催化剂作用下 CO_2 与 H_2 反应一段时间后，测得 CH_3OCH_3 的选择性为 48%(图中 A 点)。不改变反应时间和温度，一定能提高 CH_3OCH_3 选择性的措施有_____

16．以 CO 和 CO_2 为原料合成有机物，是科学家研究的主要课题。CO_2 与 H_2 催化重整制备 CH_3OCH_3 的过程中存在以下反应：

I.$2CO_2(g)+6H_2(g)\rightleftharpoons CH_3OCH_3(g)+3H_2O(g)$;

II.$CO_2(g)+H_2(g)\rightleftharpoons CO(g)+H_2O(g)$。

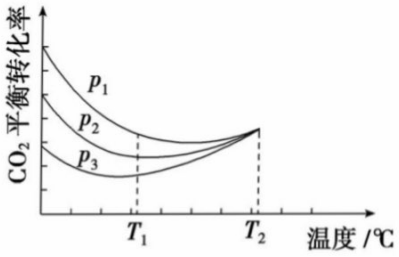
已知：相关物质能量变化的示意图如图所示：



①由已知信息可知 $2CO_2(g)+6H_2(g)\rightleftharpoons CH_3OCH_3(g)+3H_2O(g)$　$\Delta H=$_____$kJ\cdot mol^{-1}$

②向密闭容器中以物质的量之比为 1∶3 充入 CO_2 与 H_2，实验测得 CO_2 的平衡转化率随温度和压强的变化关系

如图所示



由图可知，p_1、p_2、p_3 由大到小的顺序为_____，T_2 ℃时主要发生反应为_____(填“I”或“II”)，平衡转化率随温度变化先降后升的原因是

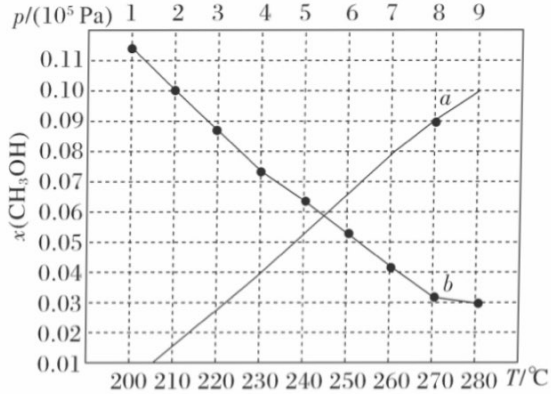
17．工业废气中的二氧化碳加氢制甲醇是“碳中和”的一个重要研究方向，在催化剂作用下，主要发生以下反应：

i.$CO_2(g)+3H_2(g)\rightleftharpoons CH_3OH(g)+H_2O(g)$　$\Delta H_1=-49\ kJ\cdot mol^{-1}$

ii.$CO_2(g)+H_2(g)\rightleftharpoons CO(g)+H_2O(g)$　$\Delta H_2=+41\ kJ\cdot mol^{-1}$

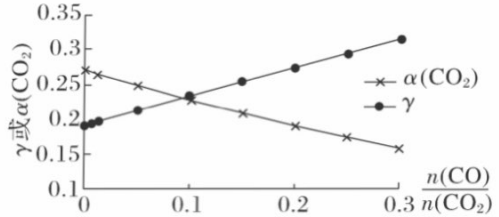
iii.$CO(g)+2H_2(g)\rightleftharpoons CH_3OH(g)$　ΔH_3

(1)在$\frac{n(H_2)}{n(CO_2)}=3$ 时，反应i再不同条件下达到平衡，设体系种甲醇物质的量分数为 $x(CH_3OH)$，在 T_1 ℃下的 $x(CH_3OH)\sim p$、在 p_0 Pa 下的 $x(CH_3OH)\sim T$ 曲线如图所示。



图中对应恒温过程的曲线是_____。当 CO_2 的平衡转化率为$\frac{1}{3}$时，反应条件可能为_____或_____

(2)为探究原料气中混入 CO 气体对反应的影响。测得平衡时 CO_2 的转化率 $\alpha(CO_2)$、$\gamma=\frac{n(CH_3OH)}{n(初始CO_2)}$随原料气中$\frac{n(CO)}{n(CO_2)}$的变化如图所示。请解释 $\alpha(CO_2)$、γ 呈现该变化的趋势的原因：_____

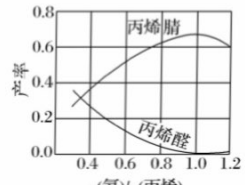


18．以丙烯、氨、氧气为原料，在催化剂存在下生成丙烯腈(C_3H_3N)和副产物丙烯醛(C_3H_4O)的热化学方程式如下：

①$C_3H_6(g)+NH_3(g)+\frac{3}{2}O_2(g)=\!=C_3H_3N(g)+3H_2O(g)$　$\Delta H=-515\ kJ\cdot mol^{-1}$

②$C_3H_6(g)+O_2(g)=\!=C_3H_4O(g)+H_2O(g)$　$\Delta H=-353\ kJ\cdot mol^{-1}$

丙烯腈和丙烯醛的产率与 n(氨)/n(丙烯)的关系如图所示。由图可知，最佳 n(氨)/n(丙烯)约为_____，理由是_____



平衡图像原因解释之多重平衡体系】答案

1. 甲苯　主反应生成的 H_2 能使副反应⑥的平衡正向移动，甲苯的选择性大于苯的选择性

解析：生成苯乙烯的反应为主反应，则苯乙烯的选择性最高，主反应生成的氢气能使副反应⑥的平衡正向移动，则甲苯的选择性大于苯的选择性，故 b 代表的产物为甲苯。

2. (1)<

(2)$p_3>p_2>p_1$　温度低于 700 ℃时主反应进行程度较大，CO_2 的转化率下降；温度超过 700 ℃时，副反应进行程度较大，CO_2 的转化率上升

解析：(1)体系中同时发生 CO_2 甲烷化反应和副反应，副反应为吸热反应，升高温度，平衡正向移动，CO_2 的平衡转化率升高，而图像显示在一定温度范围内时，CO_2 的平衡转化率随温度升高而降低，则甲烷化反应为放热反应，升高温度，平衡逆向移动，降低了 CO_2 的平衡转化率，则 CO_2 甲烷化反应的 $\Delta H<0$；(2)因甲烷化反应是放热反应，低温时，主要发生该反应，该反应是气体体积减小的反应，增大压强，平衡正向移动，CO_2 的平衡转化率增大，则压强 p_1、p_2、p_3 由大到小的顺序是 $p_3>p_2>p_1$。压强为 p_2 时，温度低于 700 ℃时，主反应进行程度大，主反应是放热反应，升高温度，平衡逆向移动，CO_2 的转化率下降，温度超过 700 ℃时，副反应进行程度较大，副反应是吸热反应，升高温度，平衡正向移动，CO_2 的转化率上升，所以随着温度升高，CO_2 平衡转化率先减小后增大的原因是温度低于 700 ℃时主反应进行程度较大，CO_2 的转化率下降，温度超过 700 ℃时，副反应进行程度较大，CO_2 的转化率上升。

3. (1)温度高于 290 ℃，随着温度升高，$CO_2(g)+H_2(g)\rightleftharpoons CO(g)+H_2O(g)$平衡向右移动的程度大于 $2CO_2(g)+6H_2(g)\rightleftharpoons CH_3OCH_3(g)+3H_2O(g)$平衡向左移动的程度，使 CO_2 的平衡总转化率上升

(2)CO_2 催化加氢直接合成二甲醚的反应活化能较低，而合成二甲醚时的副反应 $CO_2(g)+H_2(g)\rightleftharpoons CO(g)+H_2O(g)$活化能较高，所以二甲醚的实际选择性高于其平衡值

4. (1)脱羧基反应II活化能低，反应速率快，相同时间产生的 CH_4 多

(2)热裂解反应I生成 CO 和 H_2 的比例为 1:1，而图像中并不是

(3)$CO+H_2O\overset{高温}{=\!=\!=}H_2+CO_2$

解析：(1)由图 1 可知 $\Delta H_1=E_3-E_2$；反应I的活化能为：E_5-E_2，反应II的活化能为：E_4-E_2，$E_5-E_2>E_4-E_2$，故反应I的活化能>反应II的活化能，则约 650 ℃之前，脱羧基反应活化能低，反应速率快，很快达到平衡，故氢气产率低于甲烷，故答案为脱羧基反应II活化能低，反应速率快，相同时间产生的 CH_4 多；(2)由反应I可知一氧化碳和氢气的产量是相等的，而由图 2 可以明显发现它们的产量不是相等，故有其他的副反应，故答案为热裂解反应I生成 CO 和 H_2 的比例为 1:1，而图像中并不是；(3)O 和 H_2O 在高温下反应生成 $H_2(g)$和 $CO_2(g)$，所以在乙酸气中掺杂一定量水，氢气产率显著提高而 CO 的产率下降，反应的化学方程式为：$CO(g)+H_2O(g)\overset{高温}{=\!=\!=}H_2(g)+CO_2(g)$。

5. (1)>

(2)温度升高，催化剂的活性降低(或反应 b 为吸热反应，温度升高更有利于反应 b 进行)

解析：(1)由图可知，相同温度时，二氧化碳的转化率和甲醇的选择性 Cat.1 均高于 Cat.2，则催化效果 Cat.1 强于 Cat.2。

6. 温度升高，反应速率加快，单位时间内甲醇消耗量增多　催化剂对副反应的选择性低

解析：升温过程中 CH_3OH 实际反应转化率不断接近平衡状态转化率，其原因是温度升高，反应速率加快，单位时间内甲醇消耗量增多；主反应、副反应均为吸热反应，升高温度，主反应、副反应平衡均正向进行，但 CO 的实际反应生成率并没有不断接近平衡态时 CO 的生成率，说明催化剂对副反应的选择性低，所以原因可能是催化剂对副反应的选择性低

7. 反应I的 $\Delta H_1<0$，反应II的 $\Delta H_2>0$，600 ℃之后，温度升高，反应II向右移动，二氧化碳减少的量比反应I向左移动二氧化碳增加的量多

8. (1)230 ℃、$Cu-ZnO@SiO_2$

(2)温度升高，反应II(吸热反应)平衡正向移动程度大于反应I(放热反应)平衡逆向移动的程度，使 CO_2 的转化率增大；温度升高反应III和反应I平衡逆向移动，使甲醇的选择性降低

解析：(1)由图可知，在该压强下反应条件为 230 ℃、Cu－ZnO@ SiO_2 时，甲醇的选择性和产率最高，应该选择该条件；(2)推测在一定温度范围内，随着反应温度的升高，CO_2 转化率增大，但甲醇选择性降低的原因是：温度升高，反应II(吸热反应)平衡正向移动程度大于反应I(放热反应)平衡逆向移动的程度，使 CO_2 的转化率增大；温度升高反应III和反应I平衡逆向移动，使甲醇的选择性降低。

9．(1)B

(2)当温度高于 500 ℃时，反应③正向进行的幅度大于反应④

(3)AD

解析：(1)由题干信息可知，产率＝转化率×选择性，结合题干图示信息可知：400 ℃时 H_2S 转化率约为 5%，COS 的选择性约为 90%，则产率为 5%×90%＝4.5%，600 ℃时 H_2S 转化率约为 15%，COS 的选择性约为 60%，则产率为 15%×60%＝9.0%，800 ℃时 H_2S 转化率约为 30%，COS 的选择性约为 25%，则产率为 30%×25%＝7.5%，1000 ℃时 H_2S 转化率约为 58%，COS 的选择性约为 7%，则产率为 58%×7%＝4.06%，故 COS 的产率最高的是 600 ℃；(2)由题干图示信息可知，温度低于 500 ℃时 H_2S 和 CO_2 的转化率基本相同，说明此时反应只发生反应①、②，而温度升高，反应③、④均正向移动，当温度高于 500 ℃时，反应③正向进行的幅度大于反应④，导致 H_2S 的转化率大于 CO_2；(3)由题干信息可知，②$CO_2(g)+H_2S(g)\rightleftharpoons CO(g)+\frac{1}{2}S_2(g)+H_2O(g)$ $\Delta H_2=\Delta H_3+\Delta H_4>0$ ③$H_2S(g)\rightleftharpoons\frac{11}{22}S_2(g)+H_2(g)$ $\Delta H_3=+85.79\ kJ\cdot mol^{-1}$，两个反应均为气体体积增大的吸热反应，升高温度，上述平衡正向移动，S_2 的平衡产率提高，A 符合题意；增大压强，上述平衡逆向移动，S_2 的平衡产率降低，B 不符合题意；降低温度，上述平衡逆向移动，S_2 的平衡产率降低，C 不符合题意；恒压下充入氩气，相当于减小压强，上述平衡正向移动，S_2 的平衡产率提高，D 符合题意。

10．(1)$m_1>m_2>m_3$　甘油的分解(反应I)是吸热反应，升高温度有利于 H_2 生成，会使 H_2 的净含量增加，约 900 K 左右达到极值，但升高温度，有利于水汽变换反应(反应II)的逆向进行，会使 H_2 的净含量减小

(2)适当增大水醇比；适当升高温度；使用 H_2 选择性高的催化剂

解析：(1)当 $C_3H_8O_3(g)$ 的物质的量固定，水的量越多，反应II正向进行程度越大，氢气的产率越高，即水醇比越大，氢气产率越高，故水醇比的大小顺序为 $m_1>m_2>m_3$。(2)该工艺中 CO、CO_2 与 H_2 反应生成甲烷是主要副反应(均为放热反应)，重整反应为吸热反应，所以可以升高温度，有利于发生重整反应生成氢气；还可以使用 H_2 选择性高的催化剂、适当增大水醇比都有利于提高氢气的产率。

11．(1)AC

(2)II　反应II为吸热反应，温度较高，有利于吸热反应的进行

(3)b

12．(1)＋131.5

(2)①b　600 ℃　②此时体系内主要发生反应IV，反应IV放热，升高温度，平衡逆向移动，消耗 H_2

解析：(1)由盖斯定律可知反应I＝ 反应II ＋2×反应 IV，因此 $\Delta H_1=\Delta H_2+2\Delta H_4=+213.7\ kJ/mol+2\times(-41.1\ kJ/mol)=+131.5\ kJ/mol$。(2)①水的量越大生成氢气的产率越高，即水碳比越大氢气的产率越高，因此水碳比(S/C)＝4 的曲线是 b，由图像可知该水碳比下制氢的最佳温度是 600 ℃；②乙酸的裂解是吸热反应，升高温度有利于 H_2 的生成，约 600 ℃时达到最大，但升高温度有利于水煤气变换反应向逆反应方向进行，此时体系内主要发生反应IV，反应IV放热，升高温度，平衡逆向移动，消耗 H_2，因此 H_2 的产率会出现先增大后逐渐减小。

13．(1)＞

(2)①$p_3>p_2>p_1$　②升高温度，反应i、ii平衡均正向移动，反应iii逆向移动，$T<T_m$ 时，升高温度对反应i、ii的促进程度大于反应iii，$n(H_2)$增加的更多，而 $T>T_m$ 时，升高温度对反应i、ii的促进程度小于反应iii，$n(H_2)$增加的更少

解析：(1)由题干中反应ii和iii的平衡常数的自然对数 $\ln K_p$ 与温度的关系图所示信息可知，反应ii的平衡常数随温度升高而增大，说明反应ii正反应为吸热反应，即 $\Delta H_2>0$，反应iii的平衡常数随温度升高而减小，说明反应iii正反应是放热反应，即 $\Delta H_3<0$，反应ii－反应iii可得反应i，根据盖斯定律可知，$\Delta H=\Delta H_2-\Delta H_3>0$。

(2)①反应i、ii均为气体体积增大的反应，减小压强，平衡正向移动，$n(H_2)$增加的程度大于 $n(CO)$，则压强 p_1、p_2、p_3 由大到小的顺序为 $p_3>p_2>p_1$；②由图可知，压强为 p_2 时，随着温度升高，$n(H_2):n(CO)$先增大后减小，原因是反应i、ii均为吸热反应，升高温度，反应i、ii平衡均正向移动，反应iii逆向移动，$T<T_m$ 时，升高温度对

反应ⅰ、ⅱ的促进程度大于反应ⅲ，$n(H_2)$增加的更多，而 $T>T_m$ 时，升高温度对反应ⅰ、ⅱ的促进程度小于反应ⅲ，$n(H_2)$增加的更少，故答案为：升高温度，反应ⅰ、ⅱ平衡均正向移动，$T<T_m$ 时，升高温度对反应ⅰ、ⅱ的促进程度大于反应ⅲ，$n(H_2)$增加的更多，而 $T>T_m$ 时，升高温度对反应ⅰ、ⅱ的促进程度小于反应ⅲ，$n(H_2)$增加的更少。

14. (1)C

(2)CO_2 甲烷化为放热反应，升温，该反应受到抑制；催化剂活性降低(催化剂表面积碳)；发生了其他副反应(甲烷水蒸气重整等)(任写一条即可)

15. (1)反应Ⅰ的 $\Delta H>0$，反应Ⅱ的 $\Delta H<0$，温度升高使 CO_2 转化为 CO 的平衡转化率上升，使 CO_2 转化为 CH_3OCH_3 的平衡转化率下降，且上升幅度超过下降幅度

(2)加压或者加入有利于反应Ⅱ进行的催化剂

解析：(1)反应Ⅰ为吸热反应，反应Ⅱ为放热反应，当升高温度时，反应Ⅰ平衡正向移动，CO_2 转化为 CO 的平衡转化率上升；反应Ⅱ平衡逆向移动，CO_2 转化为 CH_3OCH_3 的平衡转化率下降，且上升幅度超过下降幅度。(2)反应Ⅰ是气体分子数不变的反应，反应Ⅱ是气体分子数减小的反应，所以可以通过加压使反应Ⅱ平衡正向移动，或者加入有利于反应Ⅱ进行的催化剂。

16. ①−175

②$p_1>p_2>p_3$　Ⅱ　开始升温时以反应Ⅰ为主，反应放热，平衡逆向移动，CO_2 平衡转化率下降，升高一定温度后，以反应Ⅱ为主，反应吸热，平衡正向移动

解析：①由题干图示信息可知，$3CO(g)+3H_2(g)\rightleftharpoons CH_3OCH_3(g)+CO_2(g)$　$\Delta H_1=-298\ kJ/mol$；$CO_2(g)+H_2(g)\rightleftharpoons CO(g)+H_2O(g)$　$\Delta H_2=\frac{123}{3}=+41\ kJ/mol$，可得反应：$2CO_2(g)+6H_2(g)\rightleftharpoons CH_3OCH_3(g)+3H_2O(g)$，根据盖斯定律可得：$\Delta H=\Delta H_1+3\Delta H_2=-298\ kJ/mol+3\times41\ kJ/mol=-175\ kJ/mol$；②反应Ⅰ是气体体积减小的反应，反应Ⅱ是气体体积不变的反应，相同条件下，增大压强，反应Ⅰ平衡正向移动，二氧化碳的转化率增大，则 $p_1>p_2>p_3$；反应Ⅰ是放热反应，反应Ⅱ是吸热反应，升高温度，反应Ⅰ平衡逆向移动，反应Ⅱ平衡正向移动，由题图可知，随着温度的升高，二氧化碳转化率先减小后增大，说明 T_2 ℃时主要发生反应Ⅱ，平衡转化率随温度变化先降后升的原因为开始升温时以反应Ⅰ为主，反应放热，平衡逆向移动，CO_2 平衡转化率下降，升高一定温度后，以反应Ⅱ为主，反应吸热，平衡正向移动。

17. (1)a　T_1 ℃、9×10^5 Pa　210 ℃、p_0 Pa

(2)$\frac{n(CO)}{n(CO_2)}$增大，与 CO 反应的 H_2 变多，与 CO_2 反应的 H_2 变少，所以 $\alpha(CO_2)$降低，$\frac{n(CO)}{n(CO_2)}$增大，更有利于反应ⅲ的正向进行，产生 CH_3OH 变多，所以 γ 升高

解析：(1)反应ⅰ是气体体积减小的反应，恒温条件下增大压强，平衡正向移动，$x(CH_3OH)$增大，则图中对应恒温过程的曲线是 a，对应恒压过程的曲线是 b，设起始物 $n(H_2)=3$ mol，$n(CO_2)=1$ mol，平衡时二氧化碳的物质的量为 $1\ mol-\frac{1}{3}\ mol=\frac{2}{3}\ mol$，氢气的物质的量为 $3\ mol-1\ mol=2\ mol$，CH_3OH 和 H_2O 的物质的量为 $\frac{1}{3}$ mol，气体的总物质的量为 $\frac{1}{3}\ mol+\frac{1}{3}\ mol+\frac{2}{3}\ mol+2\ mol=\frac{10}{3}\ mol$，$x(CH_3OH)=\frac{\frac{1}{3}\ mol}{\frac{10}{3}\ mol}=0.1$，由图可知，反应条件可能为：$T_1$ ℃、9×10^5 Pa 或 210 ℃、p_0 Pa。

(2)$\alpha(CO_2)$、γ 呈现该变化的趋势的原因是：$\frac{n(CO)}{n(CO_2)}$增大，与 CO 反应的 H_2 变多，与 CO_2 反应的 H_2 变少，所以 $\alpha(CO_2)$降低，$\frac{n(CO)}{n(CO_2)}$增大，更有利于反应ⅲ的正向进行，产生 CH_3OH 变多，所以 γ 升高。

18. 1.0　该比例下丙烯腈产率最高，而副产物丙烯醛产率最低