

速率常数的应用

一、智能补缺、知识拓展

1. 速率常数含义

反应速率方程式中的比例常数 k 叫做化学反应速率常数。速率常数(k)是指在给定温度下, 反应物浓度皆为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的反应速率。在相同的浓度条件下, 可用速率常数大小来比较化学反应的反应速率。

化学反应速率与反应物浓度(或浓度的次方)成正比, 而速率常数是其比例常数, 在恒温条件下, 速率常数不随反应物浓度的变化而改变。但受温度、催化剂、固体表面性质等因素的影响, 通常反应速率常数越大, 反应进行得越快。不同反应有不同的速率常数。因此, 可以应用速率方程求出该温度下任意浓度时的反应速率。

2. 速率方程

一定温度下, 化学反应速率与反应物浓度以其计量数为指数的幂的乘积成正比。

对于反应: $aA(g) + bB(g) \rightleftharpoons gG(g) + hH(g)$

则 $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot c^a(A) \cdot c^b(B)$ (其中 $k_{\text{正}}$ 为正反应的速率常数), $v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} \cdot c^g(G) \cdot c^h(H)$ (其中 $k_{\text{逆}}$ 为逆反应的速率常数)。

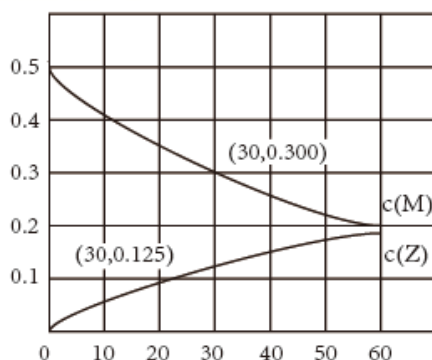
如反应 $2\text{NO}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}(g) + \text{O}_2(g)$, $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot c^2(\text{NO}_2)$, $v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)$ 。

3. 速率常数与化学平衡常数之间的关系

一定温度下, 可逆反应: $aA(g) + bB(g) \rightleftharpoons gG(g) + hH(g)$, 达到平衡状态时, $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot c^a(A) \cdot c^b(B)$, $v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} \cdot c^g(G) \cdot c^h(H)$, 因平衡时 $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$, 则 $k_{\text{正}} \cdot c^a(A) \cdot c^b(B) = k_{\text{逆}} \cdot c^g(G) \cdot c^h(H)$, $\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = \frac{c^g(G) \cdot c^h(H)}{c^a(A) \cdot c^b(B)} = K$

二、真题再现、辨明考向

例 1. (2021 年河北高考真题 13) 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 $v_1 = k_1 c^2(M)$, 反应②的速率可表示为 $v_2 = k_2 c^2(M)$ (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

答案: A

解析: A. 由图中数据可知, 30min 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, 0~30min 时间段内, Y 的平均反应速率为

$$\frac{0.075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{30 \text{ min}} = 0.0025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}, \text{ A 说法不正确;}$$

B. 由题中信息可知, 反应①和反应②的速率之比为 $\frac{k_1}{k_2}$, 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 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

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{0.075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = \frac{3}{5}, \text{ 因此, 如果反应能进行到底, 反应结束时有 } \frac{5}{8} \text{ 的 M 转化为 Z, 即 62.5\% 的}$$

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。

例 2. (2021 年 1 月八省联考河北) 一定条件下, 反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) = 2\text{HBr}(\text{g})$ 的速率方程为

$v = k c^{\alpha}(\text{H}_2) c^{\beta}(\text{Br}_2) c^{\gamma}(\text{HBr})$, 某温度下, 该反应在不同浓度下的反应速率如下:

$c(\text{H}_2)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{Br}_2)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{HBr})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	反应速率
0.1	0.1	2	v
0.1	0.4	2	$8v$
0.2	0.4	2	$16v$

0.4	0.1	4	2v
0.2	0.1	c	4v

根据表中的测定结果，下列结论错误的是()

- A. 表中 c 的值为 4
- B. α 、 β 、 γ 的值分别为 1、2、-1
- C. 反应体系的三种物质中， $\text{Br}_2(\text{g})$ 的浓度对反应速率影响最大
- D. 在反应体系中保持其他物质浓度不变，增大 $\text{HBr}(\text{g})$ 浓度，会使反应速率降低

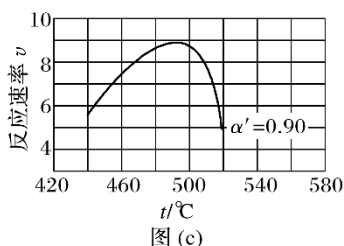
答案：AB

解析：速率方程为 $v = kc^\alpha(\text{H}_2)c^\beta(\text{Br}_2)c^\gamma(\text{HBr})$ ，将 H_2 、 Br_2 、 HBr 和速率都带入到速率方程可以得到，① $v = k \times 0.1^\alpha \times 0.1^\beta \times 2^\gamma$ 、② $8v = k \times 0.1^\alpha \times 0.4^\beta \times 2^\gamma$ 、③ $16v = k \times 0.2^\alpha \times 0.4^\beta \times 2^\gamma$ 、④ $2v = k \times 0.4^\alpha \times 0.1^\beta \times 4^\gamma$ 、由①②得到 $\beta = \frac{3}{2}$ ，②③得到 $\alpha = 1$ ，①④得到 $\gamma = -1$ ，对于 $4v = k(0.2)^\alpha(0.1)^\beta c^\gamma(\text{HBr})$ 与①，将 $\alpha = 1$ ， $\beta = \frac{3}{2}$ ， $\gamma = -1$ 代入，解得 $c = 1$ ，由此分析。

- A. 根据分析，表中 c 的值为 1，故 A 符合题意；
- B. 根据分析， α 、 β 、 γ 的值分别为 1、 $\frac{3}{2}$ 、-1，故 B 符合题意；
- C. 由于 $v = kc^\alpha(\text{H}_2)c^\beta(\text{Br}_2)c^\gamma(\text{HBr})$ ， α 、 β 、 γ 的值分别为 1、 $\frac{3}{2}$ 、-1，由于速率与 $\text{Br}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$ 的浓度成正比，与 $\text{HBr}(\text{g})$ 的浓度成反比，反应体系的三种物质中， $\text{Br}_2(\text{g})$ 的浓度对反应速率影响最大，故 C 不符合题意；
- D. 由于 $\gamma = -1$ ，增大 $\text{HBr}(\text{g})$ 浓度， $c^\gamma(\text{HBr})$ 减小，在反应体系中保持其他物质浓度不变，会使反应速率降低，故 D 不符合题意；答案选 AB。

例 3. (2020 年全国 I 卷 28 节选) 硫酸是一种重要的基本化工产品，接触法制硫酸生产中的关键工序是 SO_2 的催化氧化： $\text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \xrightarrow{\text{钒催化剂}} \text{SO}_3(\text{g})$ $\Delta H = -98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。回答下列问题：

(4) 研究表明， SO_2 催化氧化的反应速率方程为： $v = k\left(\frac{\alpha}{\alpha'} - 1\right)^{0.8}(1 - n\alpha')$ 。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(c)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_____。

答案: (4)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: (4)在 $\alpha' = 0.90$ 时, SO_2 催化氧化的反应速率为 $v = k(\frac{\alpha}{0.90} - 1)^{0.8} \cdot (1 - 0.90n)$ 。升高温度, k 增大使 v 逐渐提高, 但 α 降低使 v 逐渐下降。 $t < t_m$ 时, k 增大对 v 的提高大于 α 引起的降低; $t > t_m$ 后, k 增大对 v 的提高小于 α 引起的降低。

例 4. (2020 年全国 II 卷 28 节选)天然气的主要成分为 CH_4 , 一般还含有 C_2H_6 等烃类, 是重要的燃料和化工原料。

(1)乙烷在一定条件可发生如下反应: $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H_1$, 相关物质的燃烧热数据如下表所示:

物质	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$
燃烧热 $\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1 560	-1 411	-286

① $\Delta H_1 = \underline{\hspace{2cm}} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

②提高该反应平衡转化率的方法有_____、_____。

③容器中通入等物质的量的乙烷和氢气, 在等压 (p) 发生上述反应, 乙烷的平衡转化率为 α 。反应的平衡常数 $K_p = \underline{\hspace{2cm}}$ (用平衡分压代替平衡浓度计算, 分压 = 总压 \times 物质的量分数)。

(2)高温下, 甲烷生成乙烷的反应如下: $2\text{CH}_4 \xrightarrow{\text{高温}} \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$ 。反应在初期阶段的速率方程为: $r = k \times c_{\text{CH}_4}$, 其中 k 为反应速率常数。

①设反应开始时的反应速率为 r_1 , 甲烷的转化率为 α 时的反应速率为 r_2 , 则 $r_2 = \underline{\hspace{2cm}} r_1$ 。

②对于处于初期阶段的该反应, 下列说法正确的是_____。

- A. 增加甲烷浓度, r 增大 B. 增加 H_2 浓度, r 增大
C. 乙烷的生成速率逐渐增大 D. 降低反应温度, k 减小

答案: (1)①+137 ②升高温度 减小压强(增大体积) ③ $\frac{\alpha(1+\alpha)}{(2+\alpha)(1-\alpha)} \times p$ (2)① $1-\alpha$ ②AD

解析: (1)①选写出三种气体的燃烧热的热化学方程式, 然后根据盖斯定律, $\Delta H_1 = -1\,560 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-1\,411 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = +137 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

② $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H_1 = +137 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 是一个气体分子数增大的吸热反应, 要提高反应物的转化率, 可以采取升高温度、减小压强(增大体积)等措施。

③设容器中通入的乙烷和氢气均为 1 mol, 则:

$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad n(\text{总})$

初始量/mol 1 0 1

转化量/mol	α	α	α
平衡量/mol	$1-\alpha$	α	$1+\alpha$ $2+\alpha$

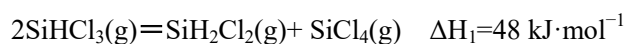
$$K_p = \frac{\left(\frac{\alpha}{2+\alpha} \times p\right) \times \left(\frac{1+\alpha}{2+\alpha} \times p\right)}{\left(\frac{1-\alpha}{2+\alpha} \times p\right)^2} = \frac{\alpha(1+\alpha)}{(2+\alpha)(1-\alpha)} \times p$$

(2)①甲烷的转化率为 α 时, $c_{CH_4} = (1-\alpha) c_{(CH_4)_1}$, 则 $\frac{r_2}{r_1} = \frac{k c(CH_4)_2}{k c(CH_4)_1} = 1-\alpha$, 即 $r_2 = (1-\alpha)r_1$ 。②A

对, 由速率方程知, 甲烷的浓度越大, 反应越快; B 错, H_2 的浓度大小不影响反应速率; C 错, 反应过程中 c_{CH_4} 逐渐减小, 故 C_2H_6 的生成速率逐渐减小; D 对, 降低反应温度, 反应速率减小, 故 k 减小。

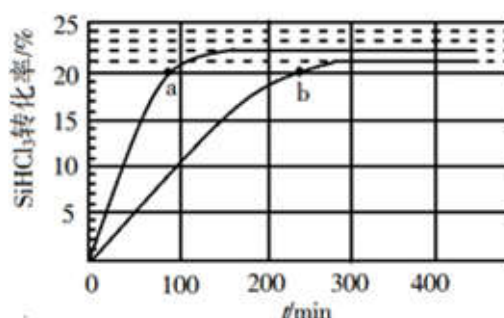
例 5. (2018 年全国 III 卷节选)三氯氢硅 ($SiHCl_3$) 是制备硅烷、多晶硅的重要原料。回答下列问题:

(2) $SiHCl_3$ 在催化剂作用下发生反应:



则反应 $4SiHCl_3(g) = SiH_4(g) + 3SiCl_4(g)$ 的 $\Delta H =$ _____ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(3) 对于反应 $2SiHCl_3(g) = SiH_2Cl_2(g) + SiCl_4(g)$, 采用大孔弱碱性阴离子交换树脂催化剂, 在 323 K 和 343 K 时 $SiHCl_3$ 的转化率随时间变化的结果如图所示。



①343 K 时反应的平衡转化率 $\alpha =$ _____ %。平衡常数 $K_{343 \text{ K}} =$ _____ (保留 2 位小数)。

②在 343 K 下: 要提高 $SiHCl_3$ 转化率, 可采取的措施是 _____; 要缩短反应达到平衡的时间, 可采取的措施有 _____、_____。

③比较 a、b 处反应速率大小: v_a _____ v_b (填“大于”“小于”或“等于”)。反应速率 $v = v_{\text{正}} - v_{\text{逆}} = k_{\text{正}} x_{SiHCl_3}^2 - k_{\text{逆}} x_{SiH_2Cl_2} x_{SiCl_4}$, $k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$ 分别为正、逆向反应速率常数, x 为物质的量分数, 计算 a 处的

$$\frac{v_{\text{正}}}{v_{\text{逆}}} = \text{_____} \quad (\text{保留 1 位小数})。$$

答案: (2) 114

(3) ①22 0.02 ②及时移去产物 改进催化剂 提高反应物压强(浓度) ③大于 1.3

解析: (2) 将第一个方程式扩大 3 倍, 再与第二个方程式相加就可以得到第三个反应的焓变, 所以焓变为 $48 \times 3 + (-30) = 114 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(3) ①由图示，温度越高反应越快，达到平衡用时间就越少，所以曲线 a 代表 343K 的反应。从图中读出，平衡以后反应转化率为 22%。设初始加入的三氯氢硅的浓度为 1mol/L，得到：

	$2\text{SiHCl}_3 \rightleftharpoons \text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{SiCl}_4$		
起始:	1	0	0
反应:	0.22	0.11	0.11 (转化率为 22%)
平衡:	0.78	0.11	0.11

所以平衡常数 $K=0.11^2 \div 0.78^2=0.02$ 。

②温度不变，提高三氯氢硅转化率的方法可以是将产物从体系分离（两边物质的量相等，压强不影响平衡）。缩短达到平衡的时间，就是加快反应速率，所以可以采取的措施是增大压强（增大反应物浓度）、加入更高效的催化剂（改进催化剂）。

③a、b 两点的转化率相等，可以认为各物质的浓度对应相等，而 a 点的温度更高，所以速率更快，即 $V_a > V_b$ 。根据题目表述得到 $v_E = k_E x_{\text{SiHCl}_3}^2$ ， $v_D = k_D x_{\text{SiH}_2\text{Cl}_2} x_{\text{SiCl}_4}$ ，当反应达平衡

时 $v_E = v_D$ ， $v_E = k_E x_{\text{SiHCl}_3}^2 = v_D = k_D x_{\text{SiH}_2\text{Cl}_2} x_{\text{SiCl}_4}$ ，所以 $\frac{k_E}{k_D} = \frac{x_{\text{SiH}_2\text{Cl}_2} x_{\text{SiCl}_4}}{x_{\text{SiHCl}_3}^2}$ ，实际就是

平衡常数 K 值，所以 $\frac{k_E}{k_D} = 0.02$ 。a 点时，转化率为 20%，所以计算出：

	$2\text{SiHCl}_3 \rightleftharpoons \text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{SiCl}_4$		
起始:	1	0	0
反应:	0.2	0.1	0.1 (转化率为 20%)
平衡:	0.8	0.1	0.1

所以 $x_{\text{SiHCl}_3}=0.8$ ； $x_{\text{SiH}_2\text{Cl}_2}=x_{\text{SiCl}_4}=0.1$ ；所以 $\frac{v_E}{v_D} = \frac{k_E}{k_D} \times \frac{x_{\text{SiHCl}_3}^2}{x_{\text{SiH}_2\text{Cl}_2} x_{\text{SiCl}_4}} = 0.02 \times \frac{0.8^2}{0.1^2} = 1.3$

三、拓展训练 巩固考点

1. 反应 $2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$ 在 295K 时，其反应物浓度与反应速率关系的数据如下：

	$c(\text{NO})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{Cl}_2)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$v(\text{Cl}_2)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
①	0.100	0.100	8.0×10^{-3}
②	0.500	0.100	2.0×10^{-1}
③	0.100	0.500	4.0×10^{-2}

注：①反应物浓度与反应速率关系式为 $v(\text{Cl}_2) = k \cdot c^m(\text{NO})c^n(\text{Cl}_2)$ （式中速率常数 $k = A e^{-E_a/RT}$ ，其中 E_a 为活化能，A、R 均为大于 0 的常数，T 为温度）；②反应级数是反应的速率方程式中各反应物浓度的指数之和。下列说法不正确的是（ ）

A. $m=2$ ， $n=1$ ，反应级数为 3 级

- B. 当 $c(\text{NO})=0.200\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c(\text{Cl}_2)=0.300\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $v(\text{NO})=0.192\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
- C. 加入催化剂可以改变反应途径, 也可以增大速率常数 k , 而加快反应速率
- D. 升高温度, 可以增大反应的活化能 E_a , 从而使速率常数 k 增大

答案: D

解析: 由表中①③数据可知 $\frac{4.0\times 10^{-2}}{8.0\times 10^{-3}} = \left(\frac{0.500}{0.100}\right)^n$, $n=1$, 由①②组数据可知

$$\frac{2.0\times 10^{-1}}{8.0\times 10^{-3}} = \left(\frac{0.500}{0.100}\right)^m, m=2, \text{ 由①数据可知 } k = \frac{8.0\times 10^{-3}}{0.100^2 \times 0.100} = 8.0;$$

A. 据数据分析知 $m=2$, $n=1$, 反应级数为 3 级, A 正确;

B. 当 $c(\text{NO})=0.200\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c(\text{Cl}_2)=0.300\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,

$v(\text{NO})=2v(\text{Cl}_2)=2\times 8.0\times 0.200^2\times 0.300\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}=0.192\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, B 正确;

C. 催化剂可降低反应的活化能, 增大活化分子数目, 增大反应速率, C 正确;

D. 升高温度, 活化能不变, D 错误;

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

答案: C

解析: $2\text{NO}(\text{g})+2\text{H}_2(\text{g})\rightleftharpoons\text{N}_2(\text{g})+2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta H<0$, 正反应是放热反应, 根据反应热等于正反应活化能与逆反应活化能之差, 分析判断 A 的正误; 根据升高温度, 反应速率加快分析判断 B 的正误; 根据表格数据知, ①、②实验数据比较, 可以计算 n 。①和③比较可以计算 m , 分析判断 C 的正误; 根据 C 的计算结果分析判断 D 的正误。A. 上述反应的正反应是放热反应, 反应热等于正反应活化能与逆反应活化能之差, 由此推知, 正反应活化能小于逆反应活化能, 故 A 错误; B. 升高温度, 正、逆反应速率都增大, 故正、逆反应速率常数都增大, 故 B 错误; C. 由表格数据知, ①、②实验数据

比较, $\frac{②}{①} = 4^n = \frac{1.656k}{0.414k} = 4$, 故 $n=1$ 。 $\frac{③}{①} = 2^m = \frac{1.656k}{0.414k} = 4$, 则 $m=2$, 故 C 正确; D. 由于正反

应速率表达式中 NO 、 H_2 的反应级数不相等, 所以, NO 、 H_2 浓度对正反应速率的影响程度不相同, 故 D 错误; 故选 C。

3. 已知化学反应: $\text{NO}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{CO}_2$, ①当 $t < 250^\circ\text{C}$ 时, $v = k \cdot c^2(\text{NO}_2)$, ②当 $t > 250^\circ\text{C}$ 时, $v = k \cdot c(\text{NO}_2) \cdot c(\text{CO})$ 。以上两式中 v 为反应速率, k 为速率常数(一定温度下为定值)。下列叙述正确的是()

- A. 当 NO_2 和 CO 的浓度相等时, 升高或降低温度, 反应速率不变
- B. 因反应前后气体分子数目不变, 故改变压强反应速率不变
- C. 增大 NO_2 的浓度为原来的 2 倍, 反应速率一定变为原来的 4 倍
- D. 当温度低于 250°C 时, 改变 CO 的浓度, 反应速率基本不变

答案: D

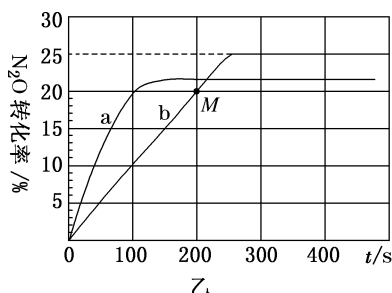
解析: 升高温度, 反应速率加快, 降低温度, 反应速率减慢, A 项错误; 该反应前后气体分子数目不变, 改变压强, 平衡不移动, 但反应速率对应改变, B 项错误; 增大 NO_2 的浓度为原来的 2 倍, 若 $t > 250^\circ\text{C}$, 根据 $v = k \cdot c(\text{NO}_2) \cdot c(\text{CO})$ 可知, 反应速率变为原来的 2 倍, C 项错误; 当温度低于 250°C 时, 根据 $v = k \cdot c^2(\text{NO}_2)$ 可知, 一定温度下, 反应速率只与 $c(\text{NO}_2)$ 有关, 改变 CO 的浓度, 反应速率基本不变, D 项正确。

4. 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。

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。

5. 在容积均为 1 L 的密闭容器 A(起始 500°C , 恒温)、B(起始 500°C , 绝热)两个容器中分别加入 0.1 mol N_2O 、0.4 mol CO 和相同催化剂。实验测得 A、B 容器中 N_2O 的转化率随时间的变化关系如图乙所示。

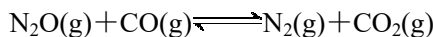


(1) 500°C 该反应的化学平衡常数 $K = \underline{\hspace{2cm}}$ (用分数表示)。

(2)实验测定该反应的反应速率 $v_{\text{正}}=k_{\text{正}}\cdot c(\text{N}_2\text{O})\cdot c(\text{CO})$, $v_{\text{逆}}=k_{\text{逆}}\cdot c(\text{N}_2)\cdot c(\text{CO}_2)$, $k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$ 分别是正、逆反应速率常数, c 为物质的量浓度。计算 M 处的 $\frac{v_{\text{正}}}{v_{\text{逆}}}=\underline{\hspace{2cm}}$ (保留两位小数)。

答案: (1) $\frac{1}{45}$ (2) 1.69

解析: (1)图乙中 b 曲线对应 A 容器中 N_2O 的转化率, 达到平衡时 N_2O 转化率为 25%, 则有:



起始浓度/(mol·L⁻¹) 0.1 0.4 0 0

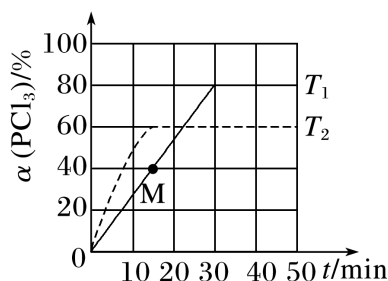
转化浓度/(mol·L⁻¹) 0.025 0.025 0.025 0.025

平衡浓度/(mol·L⁻¹) 0.075 0.375 0.025 0.025

则 500 °C 时该反应的化学平衡常数 $K=\frac{c(\text{N}_2)\cdot c(\text{CO}_2)}{c(\text{N}_2\text{O})\cdot c(\text{CO})}=\frac{0.025\times 0.025}{0.075\times 0.375}=\frac{1}{45}$

(2)由 (1) 分析可知, 500 °C 恒温容器中达到平衡时, $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ 、 $\text{CO}(\text{g})$ 、 $\text{N}_2(\text{g})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的平衡浓度(mol·L⁻¹) 分别为 0.075、0.375、0.025、0.025, 则有 $v_{\text{正}}=k_{\text{正}}\cdot c(\text{N}_2\text{O})\cdot c(\text{CO})=k_{\text{正}}\times 0.075\times 0.375$, $v_{\text{逆}}=k_{\text{逆}}\cdot c(\text{N}_2)\cdot c(\text{CO}_2)=k_{\text{逆}}\times 0.025\times 0.025$; 达到平衡时 $v_{\text{正}}=v_{\text{逆}}$, 则有 $k_{\text{正}}\times 0.075\times 0.375=k_{\text{逆}}\times 0.025\times 0.025$, 据此可得 $\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}}=\frac{1}{45}$; M 点对应的 N_2O 的转化率为 20%, 此时 $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ 、 $\text{CO}(\text{g})$ 、 $\text{N}_2(\text{g})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的浓度(mol·L⁻¹) 分别为 0.08、0.38、0.02、0.02, 则有 $\frac{v_{\text{正}}}{v_{\text{逆}}}=\frac{k_{\text{正}}\times 0.08\times 0.38}{k_{\text{逆}}\times 0.02\times 0.02}\approx 1.69$ 。

6. 在一定温度下, 在 1 L 恒容密闭容器中充入一定量 $\text{PCl}_3(\text{g})$ 和 $\text{Cl}_2(\text{g})$, 发生如下反应: $\text{PCl}_3(\text{g})+\text{Cl}_2(\text{g})\rightleftharpoons\text{PCl}_5(\text{g}) \quad \Delta H$, 测得 $\text{PCl}_3(\text{g})$ 的转化率与时间关系如图所示。



其速率方程: $v_{\text{正}}=k_{\text{正}}\cdot c(\text{PCl}_3)\cdot c(\text{Cl}_2)$, $v_{\text{逆}}=k_{\text{逆}}\cdot c(\text{PCl}_5)$ (k 是速率常数, 只与温度有关)

(1)上述反应中, ΔH 0 (填“>”“<”或“=”), 理由是 。

(2)M 点: $\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}}$ $\frac{c(\text{PCl}_5)}{c(\text{PCl}_3)c(\text{Cl}_2)}$ (填“>”“<”或“=”), 升高温度, $k_{\text{正}}$ 增大的倍数 $k_{\text{逆}}$ 增大的倍数 (填“大于”“小于”或“等于”)。

(3) T_1 时, 测得平衡体系中 $c(\text{Cl}_2)=0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 则 $\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}}=\underline{\hspace{2cm}}$ (要求结果带单位)。

答案: (1)< T_2 大于 T_1 , 温度升高, 平衡转化率降低, 说明正反应是放热反应

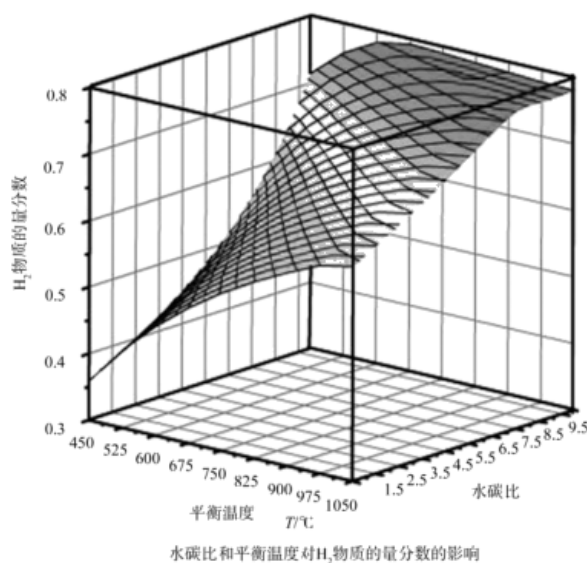
(2)> 小于 (3) $16 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$

解析: (1)由图像知, T_2 先达到平衡, 说明 T_2 大于 T_1 , T_2 达到平衡时转化率降低, 升高温度, 平衡向左移动, 说明正反应是放热反应。

(2)M 点正反应速率大于逆反应速率, $K = \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}}$, 说明浓度商小于平衡常数; 正反应是放热反应, 升高温度, 平衡向左移动, 平衡常数 K 减小, 说明 $k_{\text{逆}}$ 增大的倍数大于 $k_{\text{正}}$ 增大的倍数。

(3) T_1 下, 平衡时 $\text{PCl}_3(\text{g})$ 的转化率为 80%, 设 $\text{PCl}_3(\text{g})$ 的起始浓度为 c , 平衡时 $c(\text{PCl}_3) = 0.2c$, $c(\text{PCl}_5) = 0.8c$, $c(\text{Cl}_2) = 0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 $K = \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = \frac{c(\text{PCl}_5)}{c(\text{PCl}_3)c(\text{Cl}_2)} = \frac{0.8c}{0.2c \times 0.25} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} = 16 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

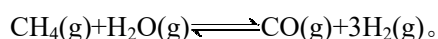
7. 甲烷水蒸气的重整反应是工业制备氢气的重要方式, 其化学反应方程式为 $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$ 。通过计算机模拟实验, 对 $400 \sim 1200^\circ\text{C}$ 、操作压强为 0.1 MPa 条件下, 不同水碳比(1~10)进行了热力学计算, 反应平衡体系中 H_2 的物质的量分数与水碳比、平衡温度的关系如图所示。



据模拟实验可知, 平衡温度为 900°C , 水碳比为 1.0 时, H_2 的物质的量分数为 0.6, CH_4 的转化率为 _____, 其压强平衡常数为 _____; 反应速率方程为 $v = k p(\text{CH}_4) p^{-1}(\text{H}_2)$, 此时反应速率= _____ (已知: 气体分压=气体的物质的量分数 \times 总压, 速率方程中 k 为速率常数)。

答案: 66.67% $4.32 \times 10^{-2} (\text{MPa})^2$ $\frac{k}{6}$

解析: 操作压强为 0.1 MPa 、平衡温度为 900°C 条件下, 水碳比为 1.0 时, H_2 的物质的量分数为 0.6, 设甲烷和 H_2O 的物质的量均为 $a \text{ mol}$, 达化学平衡时, 甲烷消耗 x ,



起始 (mol)	a	a	0	0
转化 (mol)	x	x	x	$3x$
平衡 (mol)	$a - x$	$a - x$	x	$3x$

, 则 CH_4 的转化率

$$\varphi(\text{H}_2) = \frac{3x}{2a + 2x} = 0.6, \text{ 得 } x = \frac{2}{3}a$$

$$\alpha(\text{CH}_4) = \frac{\frac{2}{3}a}{a} \times 100\% = 66.67\%$$

已知：气体分压=气体的物质的量分数×总压， $p(\text{CH}_4) = p(\text{H}_2\text{O}) = \frac{\frac{1}{3}a}{\frac{10a}{3}} \times p_{\text{总}} = 0.1p_{\text{总}}$

$p(\text{H}_2) = 0.6p_{\text{总}}$ ， $p(\text{CO}) = \frac{1}{3}p(\text{H}_2) = 0.2p_{\text{总}}$ ，压强平衡常数为

$$K_p = \frac{p(\text{CO}) \cdot p^3(\text{H}_2)}{p(\text{CH}_4) \cdot p(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0.2p_{\text{总}} \times (0.6p_{\text{总}})^3}{0.1p_{\text{总}} \times 0.1p_{\text{总}}} = 4.32p_{\text{总}}^2 = 4.32 \times (0.1\text{MPa})^2 = 4.32 \times 10^{-2}(\text{MPa})^2;$$

反应速率方程为 $v = kp(\text{CH}_4)p^{-1}(\text{H}_2)$ ，此时反应速率 $v = k \frac{0.1p_{\text{总}}}{0.6p_{\text{总}}} = \frac{k}{6}$ 。

8. 航天员呼吸产生的 CO_2 用下列反应处理，可实现空间站中 O_2 的循环利用。

Sabatier 反应： $\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

水电解反应： $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

一种新的循环利用方案是用 Bosch 反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H < 0$ 代替 Sabatier 反应，再电解水实现 O_2 的循环利用。

350℃时，向体积为 2L 的恒容密闭容器中通入 8mol H_2 和 4mol CO_2 发生以上反应，若反应起始和平衡时温度相同（均为 350℃），测得反应过程中压强随时间的变化如表所示：

时间 /min	0	10	20	30	40	50	60
压强	6.00P	5.60P	5.30P	5.15P	5.06P	5.00P	5.00P

①350℃时 Bosch 反应的 $K_p =$ _____（ K_p 为用气体的分压表示的平衡常数，分压=气体的体积分数×体系总压）

②Bosch 反应的速率方程： $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot c(\text{CO}_2) \cdot c^2(\text{H}_2)$ ， $v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} \cdot c^2(\text{H}_2\text{O})$ （ k 是速率常数，只与温度有关）。30min 时， $\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = \frac{c^2(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{CO}_2) \cdot c^2(\text{H}_2)}$ （填“>”“<”或“=”）；升高温度， $k_{\text{正}}$ 增大的倍数 _____ $k_{\text{逆}}$ 增大的倍数。（填“>”“<”或“=”）

答案：① $\frac{1}{P}$ ② > <

解析：①向体积为 2L 的恒容密闭容器中通入 8mol H_2 和 4mol CO_2 发生以上反应，结合三段式计算平衡状态气体物质的量，设达到平衡状态消耗二氧化碳物质的量为 x ，



起始(mol)	4	8	0
变化(mol)	x	2x	2x
平衡(mol)	4-x	8-2x	2x

气体压强之比等于物质的量之比, $\frac{4+8}{4-x+8-2x+2x} = \frac{6}{5}$, 得出 $x=2\text{mol}$, 则平衡下 $n(\text{CO}_2)=2\text{mol}$, $n(\text{H}_2)=4\text{mol}$, $P=5.00P$, $\text{CO}_2\%=20\%$, $\text{H}_2\%=40\%$, $\text{H}_2\text{O}\%=40\%$,

$$K_p = \frac{(40\% \times 5.00P)^2}{(20\% \times 5.00P) \times (40\% \times 5.00P)^2} = \frac{1}{P};$$

②Bosch 反应的速率方程: $v_{\text{正}}=k_{\text{正}} \cdot c(\text{CO}_2) \cdot c^2(\text{H}_2)$, $v_{\text{逆}}=k_{\text{逆}} \cdot c^2(\text{H}_2\text{O})$ (k 是速率常数, 只与温度有关)。30min 时, 图表数据分析反应正向进行, $v_{\text{正}} > v_{\text{逆}}$, 则得到

$$v_{\text{正}}=k_{\text{正}} \cdot c(\text{CO}_2) \cdot c^2(\text{H}_2) > v_{\text{逆}}=k_{\text{逆}} \cdot c^2(\text{H}_2\text{O}), \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} > \frac{c^2(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{CO}_2) \cdot c^2(\text{H}_2)}, \text{反应为放热反应, 升高温度, 平衡逆向进行, } v_{\text{正}} < v_{\text{逆}}, k_{\text{正}} \text{ 增大的倍数} < k_{\text{逆}} \text{ 增大的倍数。}$$

9. 碘蒸气存在能大幅度提高 N_2O 的分解速率, 反应历程为:

第一步 $\text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{I}(\text{g})$ (快反应)

第二步 $\text{I}(\text{g}) + \text{N}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + \text{IO}(\text{g})$ (慢反应)

第三步 $\text{IO}(\text{g}) + \text{N}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ (快反应)

实验表明, 含碘时 N_2O 分解速率方程 $v=k \cdot c(\text{N}_2\text{O}) \cdot [c(\text{I}_2)]^{0.5}$ (k 为速率常数)。下列表述正确的是

- _____。
- A. N_2O 分解反应中: k 值与是否含碘蒸气无关
 - B. 第二步对总反应速率起决定作用
 - C. 第二步活化能比第三步小
 - D. IO 为反应的中间产物

答案: BD

解析: A. 碘蒸气存在能大幅度提高 N_2O 的分解速率, 根据题中信息 k 为有碘蒸气存在时的 N_2O 分解速率的速率常数, 若没有碘存在, k 就没有意义了, 因此 k 的取值与碘蒸气有关, 故 A 错误; B. 第二步反应慢, 所以对总反应速率起决定作用, 故 B 正确; C. 第二步反应比第三步反应慢, 说明第二步活化能大, 故 C 不正确; D. 从总反应 $2\text{N}_2\text{O}(\text{g}) = 2\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 来看 IO 在反应前没有、反应后也没有, 故其为反应的中间产物, 故 D 正确。

10. (1) 已知 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g}) \Delta H$ 的反应历程分两步:

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

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

比较反应①的活化能 E_1 与反应②的活化能 E_2 的大小: E_1 _____ E_2 (填“>”、“<”或“=”) 其判断理由是

_____；

(2) $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 的平衡常数 K 与上述反应速率常数 $k_{1\text{正}}$ 、 $k_{1\text{逆}}$ 、 $k_{2\text{正}}$ 、 $k_{2\text{逆}}$ 的关系式为_____；已知反应速率常数 k 随温度升高而增大，若升高温度后 $k_{2\text{正}}$ 、 $k_{2\text{逆}}$ 分别增大 a 倍和 b 倍，则 a _____ b (填“>”、“<”或“=”)；一定条件下， $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 达平衡后，升高到某温度，再达平衡后 $v_{2\text{正}}$ 较原平衡减小，根据上述速率方程分析，合理的解释是_____。

答案：(1) < 活化能越大，一般分子成为活化分子越难，反应速率越慢

(2) $k_{1\text{正}} \cdot k_{2\text{正}} / (k_{1\text{逆}} \cdot k_{2\text{逆}})$ < 温度升高，反应①、②的平衡均逆移，由于反应①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，使三者的乘积即 $v_{2\text{正}}$ 减小

解析：(1) 活化能越低，反应速率越快，①为快反应，②为慢反应，则活化能大小为 $E_1 < E_2$ ，判断理由是：活化能越大，一般分子成为活化分子越难，反应速率越慢。

(2) $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 的平衡常数 $K = c^2(\text{NO}_2) / (c(\text{O}_2) \cdot c^2(\text{NO}))$ ，反应达到化学平衡时， $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$ ，所以 $k_{1\text{正}} \cdot c^2(\text{NO}) = k_{1\text{逆}} \cdot c^2(\text{N}_2\text{O}_2)$ ， $k_{2\text{正}} \cdot c^2(\text{N}_2\text{O}_2) \cdot c(\text{O}_2) = k_{2\text{逆}} \cdot c^2(\text{NO}_2)$ ，则有 $k_{1\text{正}} \cdot k_{2\text{正}} / k_{1\text{逆}} \cdot k_{2\text{逆}} = \frac{c^2(\text{NO}_2) \cdot c^2(\text{N}_2\text{O}_2)}{c(\text{O}_2) \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c^2(\text{N}_2\text{O}_2)} = \frac{c^2(\text{NO}_2)}{c(\text{O}_2) \cdot c^2(\text{NO})} = K$ ，反应速率常数 k 随温度升高而增大，反应②为放热反应，温度升高不利于反应正向进行，则 $v_{\text{正}} < v_{\text{逆}}$ ，所以若升高温度后 $k_{2\text{正}}$ 、 $k_{2\text{逆}}$ 分别增大 a 倍和 b 倍，则 $a < b$ ，反应①为快反应，温度升高，两个反应均逆向移动，体系中 $c(\text{N}_2\text{O}_2)$ 降低，影响 $v_{2\text{正}}$ ，导致 $v_{2\text{正}}$ 减小，可以解释为：温度升高，反应①、②的平衡均逆移，由于反应①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，使三者的乘积即 $v_{2\text{正}}$ 减小；

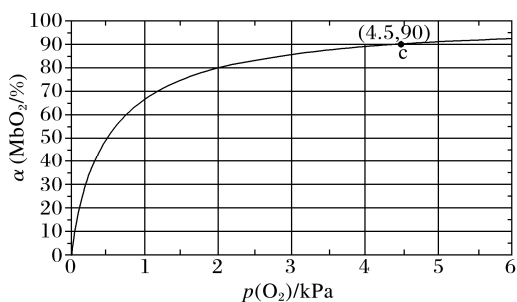
11. 利用“合成气”合成甲醇后，甲醇脱水制得二甲醚的反应为：

$2\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H$ ，其速率方程式为： $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot c^2(\text{CH}_3\text{OH})$ ， $v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} \cdot c(\text{CH}_3\text{OCH}_3) \cdot c(\text{H}_2\text{O})$ ， $k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$ 为速率常数且只与温度有关。经查阅资料，上述反应平衡状态下存在计算式： $\ln K_c = -2.205 + \frac{2708.6137}{T}$ (K_c 为化学平衡常数； T 为热力学温度，单位为 K)。反应达到平衡后，仅升高温度， $k_{\text{正}}$ 增大的倍数_____ $k_{\text{逆}}$ 增大的倍数 (填“>”、“<”或“=”)。

答案：<

解析：温度升高， $\ln K_c$ 减小， K_c 减小，说明升高温度，平衡逆向移动，故升高温度， $k_{\text{正}}$ 增大的倍数小于 $k_{\text{逆}}$ 增大的倍数；

12. 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 $K = \underline{\hspace{2cm}}$ (用含有 $k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$ 的式子表示)。

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

答案: (1) $\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}}$ (2) 2 120

解析: (1)可逆反应达到平衡状态时, $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$, 由于 $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot c(\text{Mb}) \cdot p(\text{O}_2)$, $v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} \cdot c(\text{MbO}_2)$, 所以 $k_{\text{正}} \cdot c(\text{Mb}) \cdot p(\text{O}_2) = k_{\text{逆}} \cdot c(\text{MbO}_2)$, $\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = \frac{c(\text{MbO}_2)}{c(\text{Mb}) \cdot p(\text{O}_2)}$, 而反应 $\text{Mb}(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{MbO}_2(\text{aq})$ 的平衡常数 $K = \frac{c(\text{MbO}_2)}{c(\text{Mb}) \cdot p(\text{O}_2)} = \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}}$ 。

(2)将 c 点时, $p(\text{O}_2) = 4.5 \text{ kPa}$, 肌红蛋白的结合度(α)是 90% 带入平衡常数表达式中可得 $K = \frac{c(\text{MbO}_2)}{c(\text{Mb}) \cdot p(\text{O}_2)} = \frac{0.9}{(1-0.9) \times 4.5} = 2$; $K = \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}}$, 由于 $K = 2$, $k_{\text{逆}} = 60 \text{ s}^{-1}$ 代入该式子, 可得 $k_{\text{正}} = K \cdot k_{\text{逆}} = 2 \times 60 \text{ s}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1} = 120 \text{ s}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$ 。

13. $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 的反应历程如下:

反应I: $2\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2(\text{g})$ (快) $\Delta H_1 < 0$

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

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

(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_{I} $\underline{\hspace{2cm}}$ (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: (1) $\frac{k_{1\text{正}} \cdot k_{2\text{正}}}{k_{1\text{逆}} \cdot k_{2\text{逆}}}$ < (2) 小于

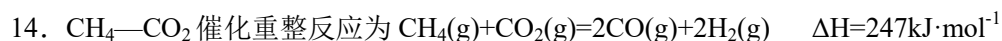
解析: (1)由反应达平衡状态, 所以 $v_{1\text{正}} = v_{1\text{逆}}$ 、 $v_{2\text{正}} = v_{2\text{逆}}$, 所以 $v_{1\text{正}} \cdot v_{2\text{正}} = v_{1\text{逆}} \cdot v_{2\text{逆}}$,

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

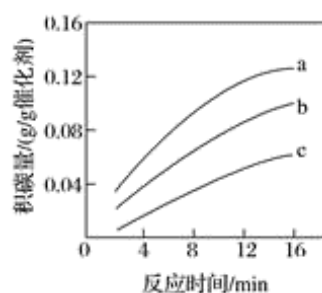
于反应I的速率大，导致 $c(\text{N}_2\text{O}_2)$ 减小且其程度大于 k_2 正和 $c(\text{O}_2)$ 增大的程度，即 k 随温度升高而增大，则升高温度后 k_2 正增大的倍数小于 k_2 逆增大的倍数。



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 $\text{CH}_4(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g})$	消碳反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$
$\Delta H / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		75	172
活化能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	催化剂 X	33	91
	催化剂 Y	43	72

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_____。



答案： $p_c(\text{CO}_2) > p_b(\text{CO}_2) > p_a(\text{CO}_2)$

解析：由速率方程表达式 $v = k \cdot p(\text{CH}_4) \cdot [p(\text{CO}_2)]^{-0.5}$ 可知， v 与 $p(\text{CO}_2)$ 成反比例关系， $p(\text{CO}_2)$ 越大，反应速率越小，所以 $p_c(\text{CO}_2) > p_b(\text{CO}_2) > p_a(\text{CO}_2)$ 。

15. (1) Na_2SO_3 的氧化分富氧区和贫氧区两个阶段，贫氧区速率方程为 $v = k \cdot c^3(\text{SO}_3^{2-})$ ，富氧区反应速率方程 $v = k \cdot c(\text{SO}_3^{2-}) \cdot c(\text{O}_2)$ ， k 为常数。

①当溶解氧浓度为 4.0 mg/L ，此时 Na_2SO_3 的氧化位于贫氧区时， $c(\text{SO}_3^{2-})$ 与速率数值关系如下表所示，则 $a =$ _____。

$c(\text{SO}_3^{2-}) \times 10^{-3}$	3.65	5.65	7.3	11.65
$V \times 10^6$	10.2	24.5	40.8	104.4

②由富氧区速率方程 $v = k \cdot c(\text{SO}_3^{2-}) \cdot c(\text{O}_2)$ ，当其他条件不变时， SO_3^{2-} 、 O_2 的浓度分别增大为原来的 2 倍，反应速率为原来的_____倍。

(2)两个阶段的速率方程和不同温度的速率常数之比如下表所示。已知 $\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R \times \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$ ，

R 为常数，则 E_a (富氧区)_____ (填“>”或“<”) E_a (贫氧区)。

反应阶段	速率方程	$k(297.9K)/k(291.5K)$
富氧区	$v=k \cdot c(\text{SO}_3^{2-}) \cdot c(\text{O}_2)$	1.47
贫氧区	$v=k \cdot c_a(\text{SO}_3^{2-}) \cdot c_b(\text{O}_2)$	2.59

答案：(1) 2 4 (2) <

解析：(1)①利用表中数据，3.65 与 7.3，根据反应常数 k 不变及贫氧区速率方程可得

$$\frac{10.2}{3.65^a} = \frac{40.8}{7.3^a}, \text{ 解的 } a=2;$$

②根据富氧区速率方程 $v=k \cdot c(\text{SO}_3^{2-}) \cdot c(\text{O}_2)$ ， SO_3^{2-} 、 O_2 的浓度分别增大为原来的 2 倍， k 不变，则速率 v 为原来的 4 倍；

(2) $\ln(\frac{k_2}{k_1})$ 随 E_a 的增大而增大，富氧区中 $\ln(\frac{k_2}{k_1})$ 的值小于贫氧区，则 E_a (富氧区) < E_a (贫氧区)；

16. Burns 和 Dainton 研究了反应 $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{COCl}_2(\text{g})$ 的动力学，获得其速率方程 $v = k[\text{c}(\text{Cl}_2)]^{3/2}[\text{c}(\text{CO})]^m$ ， k 为速率常数（只受温度影响）， m 为 CO 的反应级数。

①该反应可认为经过以下反应历程：

第一步： $\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}$ 快速平衡

第二步： $\text{Cl} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{COCl}$ 快速平衡

第三步： $\text{COCl} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{COCl}_2 + \text{Cl}$ 慢反应

下列表述正确的是_____ (填标号)。

- A. COCl 属于反应的中间产物 B. 第一步和第二步的活化能较高
C. 决定总反应快慢的是第三步 D. 第三步的有效碰撞频率较大

②在某温度下进行实验，测得各组份初浓度和反应初速度如下：

实验序号	$c(\text{Cl}_2)/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c(\text{CO})/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$v/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
1	0.100	0.100	1.2×10^{-2}
2	0.050	0.100	4.26×10^{-3}
3	0.100	0.200	2.4×10^{-2}
4	0.050	0.050	2.13×10^{-3}

CO 的反应级数 $m = \underline{\hspace{2cm}}$ ，当实验 4 进行到某时刻，测得 $c(\text{Cl}_2) = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则此时的反应速率 $v = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (已知： $\sqrt{0.1} \approx 0.32$)。

答案：①AC ② 1 3.8×10^{-5}

解析：①A. 根据反应历程，COCl 属于反应的中间产物，故 A 正确；B. 第一步和第二步反应能够快速达到平衡，说明反应容易进行，反应的活化能较低，故 B 错误；C. 反应的快慢由最慢的反应决定，因此决定总反应快慢的是第三步，故 C 正确；D. 第三步的反应较慢，说明有效碰撞频率较小，故 D 错误；

②速率方程 $v = k[c(\text{Cl}_2)]^{3/2}[c(\text{CO})]^m$ ，根据表格数据，当 $c(\text{Cl}_2)$ 不变时， $c(\text{CO})$ 增大 1 倍，反应速率增大 1 倍，说明 v 与 $c(\text{CO})$ 的一次方成正比， $m=1$ ，则 $1.2 \times 10^{-2} = k(0.100)^{3/2}(0.100)^1$ ，因此当 $k = \frac{1.2}{\sqrt{0.1}}$ ，

因此当 $c(\text{Cl}_2) = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $v = \frac{1.2}{\sqrt{0.1}} \times (0.0100)^{3/2}(0.0100)^1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 3.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

17. (1)一步完成的反应称为基元反应，只由基元反应构成的化学反应称为简单反应，两个及以上基元反应构成的化学反应称为复杂反应，复杂反应的速率取决（等）于慢的基元反应速率。基元反应 $aA + bB = cC + dD$ 的速率方程为 $v = k \cdot c^a(A) \cdot c^b(B)$ ，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、NO₂、NO₃，用方程式表示反应历程。

第一步：_____（慢反应）。

第二步：_____（快反应）。

(2) $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ $\Delta H = +57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 该反应是高中和大学化学学习的经典素材。

②T₁K 时，向 1L 真空容器中加入 1molN₂O₄，达到平衡时 NO₂ 的平衡产率为 20%，则该温度下的平衡常数 K=_____,达到平衡时吸收的热量为_____kJ。某温度下，该反应达到平衡，NO₂ 与 N₂O₄ 的混合气体总压强为 100KPa，密度为同状态下氢气密度的 34.5 倍，平衡常数 K_p=_____KPa（用平衡分压代替平衡浓度计算）。

③若 $v(\text{N}_2\text{O}_4) = k_1 \cdot c(\text{N}_2\text{O}_4)$ $v(\text{NO}_2) = k_2 \cdot c(\text{NO}_2)$ ，T₂ 温度下，若 $k_1 = k_2$ ，则 T₂_____T₁（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 $k = \frac{k_1 k_3}{k_2 k_4}$ （用 k_1 、 k_2 、 k_3 表示）；

答案：(1) $v = k \cdot c(\text{NO}_2) \cdot c(\text{CO})$ $2\text{NO}_2 = \text{NO} + \text{NO}_3$ $\text{NO}_3 + 2\text{CO} = \text{NO} + \text{CO}_2$

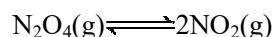
(2)0.2 11.4 50 高于 (3) $K = k_1 k_3 / k_2$

解析：(1)①基元反应 $aA + bB = cC + dD$ 的速率方程为 $v = k \cdot c^a(A) \cdot c^b(B)$ ，则温度高于 490K 时，简单反应 $\text{NO}_2 + \text{CO} = \text{NO} + \text{CO}_2$ 的速率方程为 $v = k \cdot c(\text{NO}_2) \cdot c(\text{CO})$

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，根据速率方程 $v = k \cdot c^2(\text{NO}_2)$ 可知，慢反应的反应物为 NO₂，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) 设转化的 N_2O_4 为 $x \text{ mol/L}$, 则:



起始浓度 (mol/L) 1 0

转化浓度 (mol/L) x $2x$

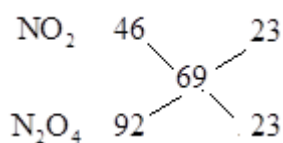
平衡浓度 (mol/L) $1-x$ $2x$

因达到平衡时 NO_2 的平衡产率为 20%, 因理论上 1 mol/L N_2O_4 产生 NO_2 2 mol/L , 若 NO_2 平均产率为 20%, 则: $\frac{2x \text{ mol/L}}{2 \text{ mol/L}} = 20\%$, 则 $x = \frac{1}{5}$, 该温度下的平衡常数

$$K = \frac{(2x \text{ mol/L})^2}{(1-x) \text{ mol/L}} = \frac{(2 \times \frac{1}{5} \text{ mol/L})^2}{(1 - \frac{1}{5}) \text{ mol/L}} = 0.2$$

$$^{-1} \times 20\% = 11.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

某温度下, 该反应达到平衡, NO_2 与 N_2O_4 的混合气体总压强为 100 KPa , 密度为同状态下氢气密度的 34.5 倍, 则混合气体的摩尔质量为 $34.5 \times 2 \text{ g/mol} = 69 \text{ g/mol}$, 则:



根据十字相乘法可知平衡后两种气体的物质的量之比 $n(\text{NO}_2):n(\text{N}_2\text{O}_4) = 23:23 = 1:1$, 因平衡 NO_2 与

$$\text{N}_2\text{O}_4 \text{ 的混合气体总压强为 } 100 \text{ KPa}, \text{ 平衡常数 } K_p = \frac{(\frac{1}{2} \times 100 \text{ kPa})^2}{\frac{1}{2} \times 100 \text{ kPa}} = 50 \text{ Kpa},$$

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 $k_1 = k_2$, 则平衡产率为 50%, 与 T_1 温度相比, 平衡向正反应方向移动, 则 $T_2 > T_1$,

(3) 由基元反应 $a\text{A} + b\text{B} = c\text{C} + d\text{D}$ 的速率方程为 $v = k \cdot c^a(\text{A}) \cdot c^b(\text{B})$ 可知, 快速平衡 $2\text{NO}(\text{g}) = \text{N}_2\text{O}_2(\text{g})$ 的正反应速率 $v_{\text{快正}} = k_1 \cdot c^2(\text{NO})$ ①, 逆反应速率 $v_{\text{快逆}} = k_2 \cdot c(\text{N}_2\text{O}_2)$ ②, 慢反应为 $\text{N}_2\text{O}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$,

$$\text{则 } v_{\text{慢正}} = k_3 \cdot c(\text{N}_2\text{O}_2) \cdot c(\text{O}_2), \text{ 则反应速率 } v_{\text{正}} = \frac{v_{\text{快正}} \cdot v_{\text{慢正}}}{v_{\text{快逆}}} = \frac{k_1 c^2(\text{NO}) \cdot k_3 c(\text{N}_2\text{O}_2) c(\text{O}_2)}{k_2 c(\text{N}_2\text{O}_2)} \cdot \frac{k_1 k_3}{k_2} c^2(\text{NO})$$

$c(\text{O}_2)$, 所以 $K = k_1 k_3 / k_2$ 。

18. 已知: $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 的反应历程分两步:

步骤	反应	活化能	正反应速率方程	逆反应速率方程
I	$2\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2(\text{g})$ (快)	E_{a1}	$v_{\text{正}} = k_1 \cdot c^2(\text{NO})$	$v_{\text{逆}} = k_2 \cdot c(\text{N}_2\text{O}_2)$

II	$\text{N}_2\text{O}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ (慢)	E_{a2}	$v_{2\text{正}} = k_3 \cdot c(\text{N}_2\text{O}_2) \cdot c(\text{O}_2)$	$v_{2\text{逆}} = k_4 \cdot c^2(\text{NO}_2)$
----	---	----------	---	--

①表中 k_1 、 k_2 、 k_3 、 k_4 是只随温度变化的常数，温度升高将使其数值_____ (填“增大”或“减小”)。

②反应 I 瞬间建立平衡，因此决定 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 反应速率快慢的是反应 II，则反应 I 与反应 II 的活化能的大小关系为 E_{a1} _____ E_{a2} (填“>”“<”或“=”)，请依据有效碰撞理论微观探析其原因_____。

③一定温度下，反应 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 的速率方程为 $v_{\text{正}} = k \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)$ ，则 $k =$ _____ (用 k_1 、 k_2 、 k_3 表示)。

答案：①增大 ② < 活化能低，同条件下单位体积内活化分子数多，有效碰撞几率大，速率快

$$\textcircled{3} \frac{K_1 K_3}{K_2}$$

解析：①温度升高化学反应速率加快，所以温度升高将使 k_1 、 k_2 、 k_3 、 k_4 值增大；

②反应 I 反应速率快，反应 II 反应速率慢。根据碰撞理论，活化能越低，则在相同条件下单位体积内活化分子数越多，有效碰撞几率就越大，化学反应速率就越快。因此，反应 I 与反应 II 的活化能的大小关系为 $E_{a1} < E_{a2}$ ，

③步骤 I 反应： $2\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2(\text{g})$ ， $v_{1\text{正}} = k_1 c^2(\text{NO})$ ， $v_{1\text{逆}} = k_2 c(\text{N}_2\text{O}_2)$ ，

步骤 II 反应： $\text{N}_2\text{O}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ ， $v_{2\text{正}} = k_3 c(\text{N}_2\text{O}_2) c(\text{O}_2)$ ，

步骤 I 反应+步骤 II 反应得总反应： $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$

$$v_{\text{正}} = \frac{k_1 c^2(\text{NO})}{k_2 c(\text{N}_2\text{O}_2)} \times k_3 c(\text{N}_2\text{O}_2) c(\text{O}_2) = \frac{K_1 K_3}{K_2} \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2) = k \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)，故 k = \frac{K_1 K_3}{K_2}，$$

19. 一定温度下，在 1 L 恒容密闭容器中充入一定量 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ，发生如下反应： $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{g})$ ΔH ，测得 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 的转化率(α)与时间(t)的关系如图 2 所示。其中 T_1 、 T_2 表示温度，速率方程： $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot c(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot c(\text{H}_2\text{O})$ ， $v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} \cdot c(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$ (k 是速率常数，只与温度有关)。

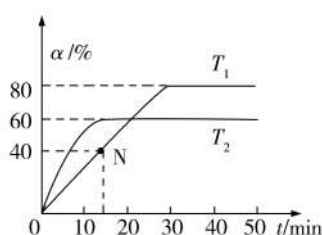


图2

①N点: $k_{\text{正}}/k_{\text{逆}} = \frac{c(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})}{c(\text{C}_2\text{H}_4)c(\text{H}_2\text{O})}$ (填“>”“<”或“=”), 升高温度, $k_{\text{正}}$ 增大的倍数 _____ $k_{\text{逆}}$

增大的倍数 (填“>”“<”或“=”)。

②温度为 T_1 时, 测定平衡体系中 $c(\text{H}_2\text{O})=0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 则: $k_{\text{正}}/k_{\text{逆}} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

答案: ①> < ② 16

解析: ①反应达到平衡时, $v_{\text{正}}=v_{\text{逆}}$, 可得平衡常数 $K=k_{\text{正}}/k_{\text{逆}}$, N 点正反应速率大于逆反应速率,

则 $\frac{c(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})}{c(\text{C}_2\text{H}_4)c(\text{H}_2\text{O})} < k_{\text{正}}/k_{\text{逆}}$, 根据“先拐先平数值大”可知, $T_2>T_1$, 且平衡时 T_2 温度下, C_2H_4

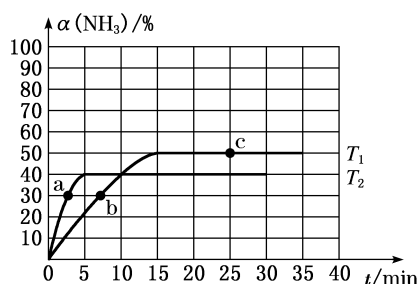
的转化率小于 T_1 的转化率, 故正反应为放热反应, 升温平衡向逆向移动, 说明 $k_{\text{逆}}$ 增大倍数大于 $k_{\text{正}}$ 增大倍数。

②温度为 T_1 时, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 的平衡转化率为 80%, 设 C_2H_4 的起始浓度为 $c \text{ mol/L}$, 平衡时 $c(\text{C}_2\text{H}_4)=0.2c \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})=0.80c \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 已知 $c(\text{H}_2\text{O})=0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 则: $K=k_{\text{正}}/k_{\text{逆}}=$

$$\frac{0.80}{0.20 \times 0.25} \text{ L/mol} = 16.00 \text{ L/mol}$$

20. 已知: $\text{N}_2(\text{g})+3\text{H}_2(\text{g})\rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H<0$ 。

在 2 L 密闭容器中通入 3 mol H_2 和 1 mol N_2 , 测得不同温度下, NH_3 的产率随时间变化如图所示。



(1)下列有关说法正确的是_____。

- A. 由 b 点到 c 点混合气体密度逐渐增大 B. 达到平衡时, $2v_{\text{正}}(\text{H}_2)=3v_{\text{逆}}(\text{NH}_3)$
C. 平衡时, 通入氩气平衡正向移动 D. 平衡常数, $K_a<K_b=K_c$

(2) T_1 温度时, 0~15 min 内 $v(\text{H}_2)=\underline{\hspace{2cm}} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

(3)已知: 瞬时速率表达式 $v_{\text{正}}=k_{\text{正}}c^3(\text{H}_2)\cdot c(\text{N}_2)$, $v_{\text{逆}}=k_{\text{逆}}c^2(\text{NH}_3)$ (k 为速率常数, 只与温度有关)。温度由 T_1 调到 T_2 , 活化分子百分率 _____ (填“增大”“减小”或“不变”), $k_{\text{正}}$ 增大倍数 _____ $k_{\text{逆}}$ 增

大倍数(填“大于”“小于”或“等于”)。 T_1 °C 时, $\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

答案: (1)BD (2)0.05 (3)增大 小于 $\frac{64}{27}$ 或 2.37

解析: (1)恒容下, 密度不变, A 错; C 项, 恒容下通稀有气体, 不移动, C 错。

(3)平衡时, $v_{\text{正}}=v_{\text{逆}}$, 即 $k_{\text{正}}c^3(\text{H}_2)\cdot c(\text{N}_2)=k_{\text{逆}}c^2(\text{NH}_3)$, $\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = \frac{c^2(\text{NH}_3)}{c^3(\text{H}_2)\cdot c(\text{N}_2)} = K$, 升温时, K 减小,

$\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}}$ 减小, 故 $k_{\text{正}}$ 增大的倍数小于 $k_{\text{逆}}$ 的。

	$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$		
$n(\text{始})/\text{mol}$	1	3	0
$\Delta n/\text{mol}$	0.5	1.5	1
$n(\text{平})/\text{mol}$	0.5	1.5	1
$c(\text{平})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.25	0.75	0.5

$$K = \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = \frac{0.5^2}{0.25 \times 0.75^3} = \frac{\left(\frac{1}{2}\right)^2}{\frac{1}{4} \times \left(\frac{3}{4}\right)^3} = \frac{64}{27} \approx 2.37。$$

21. 温度为 T_1 时, 在容积为 1 L 的恒容密闭容器中充入 0.6 mol 的 NO_2 , 达平衡时 $c(\text{O}_2) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 仅发生反应: $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) (\Delta H > 0)$ 。实验测得: $v_{\text{正}} = v_{\text{消耗}}(\text{NO}_2) = k_{\text{正}} c^2(\text{NO}_2)$, $v_{\text{逆}} = v_{\text{消耗}}(\text{NO}) = 2v_{\text{消耗}}(\text{O}_2) = k_{\text{逆}} c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)$, $k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$ 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“<”), 得出该结论的理由是_____。

答案: < 达到平衡状态时正、逆反应速率相等, 根据 $k_{\text{正}} c^2(\text{NO}_2) = k_{\text{逆}} c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)$, 得 T_1 时, $k_1 = 0.8$, 若 $k_{\text{正}} = k_{\text{逆}}$, 可知 $c^2(\text{NO}_2) = c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)$, T_2 时化学平衡常数 K 等于 1, 大于 0.8, 且该反应的正反应是吸热反应, 说明升高温度平衡正向移动, 所以 $T_2 > T_1$

22. 已知 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 的反应历程分两步:

① $2\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2(\text{g})$ (快)

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

② $\text{N}_2\text{O}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ (慢)

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

(1) $K_1 =$ _____ (用 $k_{1\text{正}}$ 、 $k_{1\text{逆}}$ 表示), $K_2 =$ _____ (用 $k_{2\text{正}}$ 、 $k_{2\text{逆}}$ 表示)。

(2) 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, 该反应的平衡常数 $K =$ _____ (用 $k_{1\text{正}}$ 、 $k_{1\text{逆}}$ 、 $k_{2\text{正}}$ 、 $k_{2\text{逆}}$ 表示), 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 _____ E_2 (填“>”“<”或“=”)。

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

解析: (1) 根据 $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$ 和 K 的表达式可确定。

(2) $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 是①+②得到的, 故 $K = K_1 \cdot K_2 = \frac{k_{1\text{正}} \cdot k_{2\text{正}}}{k_{1\text{逆}} \cdot k_{2\text{逆}}}$ 。