

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)。

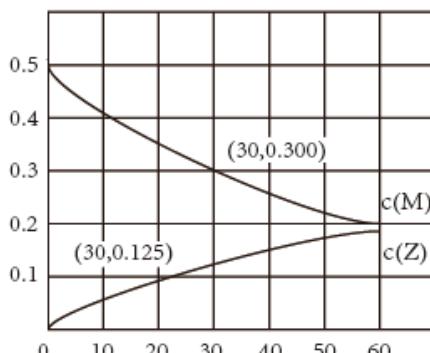
如反应 $2\text{NO}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}(g) + \text{O}_2(g)$, $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot c^2(\text{NO}_2)$, $v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)$ 。

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 $v_1=k_1c^2(M)$, 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

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

$$\frac{0.075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{30 \text{ min}} = 0.0025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

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

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{0.075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = \frac{3}{5}$$

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 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 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HBr}(\text{g})$ 的速率方程为

$$v = kc^{\alpha}(\text{H}_2)c^{\beta}(\text{Br}_2)c^{\gamma}(\text{HBr})$$

$c(\text{H}_2)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{Br}_2)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{HBr})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	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

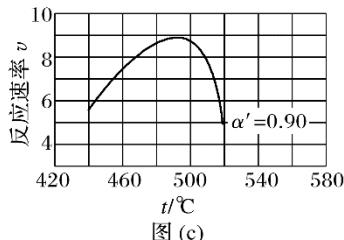
答案：AB

解析：速率方程为 $v = k c^\alpha (\text{H}_2) c^\beta (\text{Br}_2) c^\gamma (\text{HBr})$ ，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 $v = k c^\alpha (\text{H}_2) c^\beta (\text{Br}_2) c^\gamma (\text{HBr})$ ， 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： $\text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \xrightarrow{\text{钒催化剂}} \text{SO}_3(\text{g}) \quad \Delta H = -98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。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 $v = k \left(\frac{\alpha}{0.90} - 1 \right)^{0.8} \cdot (1 - 0.90n)$ 。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 $\Delta H_1 = \text{_____ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

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，在等压下(p)发生上述反应，乙烷的平衡转化率为 α 。反应的平衡常数 $K_p = \text{_____}$ (用平衡分压代替平衡浓度计算，分压=总压×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 $r_2 = \text{_____ } r_1$ 。

② 对于处于初期阶段的该反应，下列说法正确的是_____。

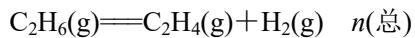
- A. 增加甲烷浓度， r 增大
- B. 增加 H_2 浓度， r 增大
- C. 乙烷的生成速率逐渐增大
- D. 降低反应温度， k 减小

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 $1-\alpha$ ② AD

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：



初始量/mol	1	0	1
---------	---	---	---

转化量/mol	α	α	α
平衡量/mol	$1-\alpha$	α	$1+\alpha$
K_p	$\frac{(\frac{\alpha}{1-\alpha} \times p) \times (\frac{1+\alpha}{2+\alpha} \times p)}{\frac{1-\alpha}{2+\alpha} \times p} = \frac{\alpha(1+\alpha)}{(2+\alpha)(1-\alpha)} \times p$		

(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。

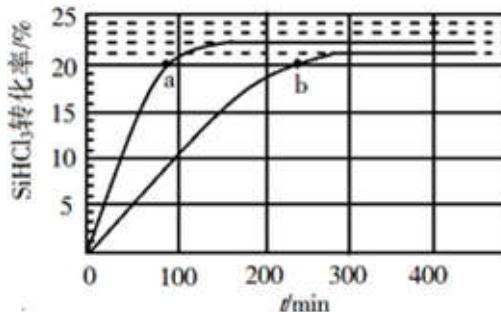
例 5. (2018 年全国III卷节选)三氯氢硅 ($SiHCl_3$) 是制备硅烷、多晶硅的重要原料。回答下列问题:

(2) $SiHCl_3$ 在催化剂作用下发生反应:



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

(3) 对于反应 $2SiHCl_3(g) \rightleftharpoons SiH_2Cl_2(g) + SiCl_4(g)$, 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 $\alpha = \text{_____ \%}$ 。平衡常数 $K_{343\text{K}} = \text{_____}$ (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: $v_a \text{_____ } v_b$ (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, 达到平衡用得时间就越少, 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
反应:	0.22	0.11
平衡:	0.78	0.11

所以平衡常数 $K=0.11^2/0.78^2=0.02$ 。

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 $v_E = k_E x_{\text{SiHCl}_3}^2$, $v_E = k_E x_{\text{SiH}_2\text{Cl}_2} x_{\text{SiCl}_4}$, 当反应达平衡时 $v_E = v_E$, $v_E = k_E x_{\text{SiHCl}_3}^2 = v_E = k_E x_{\text{SiH}_2\text{Cl}_2} x_{\text{SiCl}_4}$, 所以 $\frac{k_E}{k_E} = \frac{x_{\text{SiH}_2\text{Cl}_2} x_{\text{SiCl}_4}}{x_{\text{SiHCl}_3}^2}$, 实际就是

平衡常数 K 值, 所以 $\frac{k_E}{k_E} = 0.02$ 。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
反应:	0.2	0.1
平衡:	0.8	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 $\frac{v_E}{v_E} = \frac{k_E}{k_E} \times \frac{x_{\text{SiH}_2\text{Cl}_2}^2}{x_{\text{SiHCl}_3} x_{\text{SiCl}_4}} = 0.02 \times \frac{0.8^2}{0.1^2} = 1.3$

三、拓展训练 巩固考点

1. 反应 $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$ 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 $k=Ae^{-E_a/RT}$, 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 $c(NO)=0.200\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c(Cl_2)=0.300\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $v(NO)=0.192\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
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 $c(NO)=0.200\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c(Cl_2)=0.300\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,
 $v(NO)=2v(Cl_2)=2\times 8.0\times 0.200^2 \times 0.300\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}=0.192\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 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: $2\text{NO(g)}+2\text{H}_2\text{(g)}\rightleftharpoons\text{N}_2\text{(g)}+2\text{H}_2\text{O(g)}$ $\Delta H<0$ 。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、H₂, 在 T°C 下进行实验, 测得有关数据如下:

实验	$c(NO)/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$c(H_2)/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$v(\text{正})/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$
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、H₂ 的浓度对正反应速率影响程度相同

答案：C

解析: $2\text{NO(g)}+2\text{H}_2\text{(g)}\rightleftharpoons\text{N}_2\text{(g)}+2\text{H}_2\text{O(g)}$ $\Delta H<0$, 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, $\frac{\textcircled{2}}{\textcircled{1}} = 4^n = \frac{1.656k}{0.414k} = 4$, 故 $n=1$ 。 $\frac{\textcircled{3}}{\textcircled{1}} = 2^m = \frac{1.656k}{0.414k} = 4$, 则 $m=2$, 故 C 正确; D. 由于正反

应速率表达式中 NO、H₂ 的反应级数不相等, 所以, NO、H₂ 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: NO₂+CO \rightleftharpoons NO+CO₂, ①当 $t < 250$ °C 时, $v = k \cdot c^2(\text{NO}_2)$, ②当 $t > 250$ °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 NO₂ 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 NO₂ 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

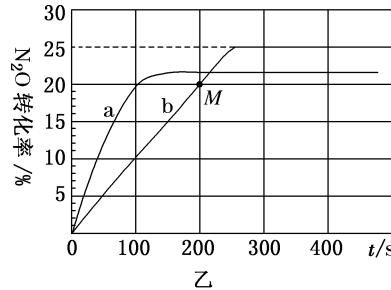
解析: 升高温度, 反应速率加快, 降低温度, 反应速率减慢, A 项错误; 该反应前后气体分子数目不变, 改变压强, 平衡不移动, 但反应速率对应改变, B 项错误; 增大 NO₂ 的浓度为原来的 2 倍, 若 $t > 250$ °C, 根据 $v = k \cdot c(\text{NO}_2) \cdot c(\text{CO})$ 可知, 反应速率变为原来的 2 倍, C 项错误; 当温度低于 250 °C 时, 根据 $v = k \cdot c^2(\text{NO}_2)$ 可知, 一定温度下, 反应速率只与 $c(\text{NO}_2)$ 有关, 改变 CO 的浓度, 反应速率基本不变, D 项正确。

4. 已知在一定温度下的可逆反应 N₂O₄(g) \rightleftharpoons 2NO₂(g) $\Delta H > 0$ 中, $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot c(\text{N}_2\text{O}_4)$, $v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} \cdot c^2(\text{NO}_2)$ ($k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$ 只是温度的函数)。若该温度下的平衡常数 $K=10$, 则 $k_{\text{正}} = \underline{\quad} k_{\text{逆}}$ 。升高温度, $k_{\text{正}}$ 增大的倍数 $\underline{\quad}$ (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 N₂O、0.4 mol CO 和相同催化剂。实验测得 A、B 容器中 N₂O 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 $K = \underline{\quad}$ (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:

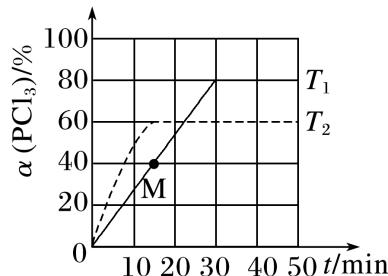


起始浓度/(mol·L ⁻¹)	0.1	0.4	0	0
转化浓度/(mol·L ⁻¹)	0.025	0.025	0.025	0.025
平衡浓度/(mol·L ⁻¹)	0.075	0.375	0.025	0.025

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

(2) 由(1)分析可知, 500°C 恒温容器中达到平衡时, $\text{N}_2\text{O}(g)$ 、 $\text{CO}(g)$ 、 $\text{N}_2(g)$ 和 $\text{CO}_2(g)$ 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 $\text{N}_2\text{O}(g)$ 、 $\text{CO}(g)$ 、 $\text{N}_2(g)$ 和 $\text{CO}_2(g)$ 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 $\text{PCl}_3(g)$ 和 $\text{Cl}_2(g)$, 发生如下反应: $\text{PCl}_3(g) + \text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons \text{PCl}_5(g) \quad \Delta H$, 测得 $\text{PCl}_3(g)$ 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, $\Delta H \underline{\hspace{2cm}} 0$ (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

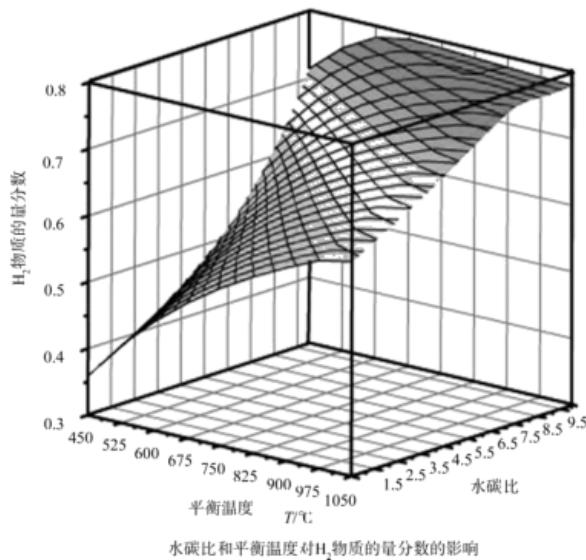
(2) > 小于 (3) $16 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

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 $c(\text{PCl}_5) = 0.2c$, $c(\text{PCl}_3) = 0.2c$, $c(\text{Cl}_2) = 0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 $K = \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = \frac{c(\text{PCl}_5)}{c(\text{PCl}_3)c(\text{Cl}_2)} = \frac{0.8c}{0.2c \times 0.25} = 16 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

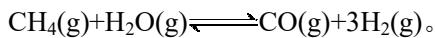
7. 甲烷水蒸气的重整反应是工业制备氢气的重要方式, 其化学反应方程式为 $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$ 。通过计算机模拟实验, 对 400~1200°C、操作压强为 0.1MPa 条件下, 不同水碳比(1~10)进行了热力学计算, 反应平衡体系中 H_2 的物质的量分数与水碳比、平衡温度的关系如图所示。



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 $v = kp(\text{CH}_4)p^{-1}(\text{H}_2)$, 此时反应速率= _____(已知: 气体分压=气体的物质的量分数×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 0.1MPa、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 amol, 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, 得 $x = \frac{2}{3}a$		

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

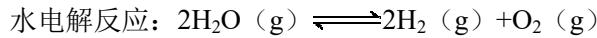
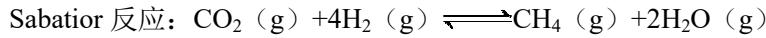
已知：气体分压=气体的物质的量分数×总压， $p(\text{CH}_4) = p(\text{H}_2\text{O}) = \frac{\frac{1}{3}a}{3} \times p_{\text{总}} = 0.1p_{\text{总}}$

$p(\text{H}_2) = 0.6p_{\text{总}}$, $p(\text{CO}) = \frac{1}{3}p(\text{H}_2) = 0.2p_{\text{总}}$, 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。



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°C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°C），测得反应过程中压强随时间的变化如表所示：

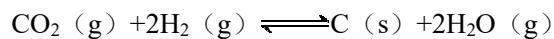
时间 /min	0	10	20	30	40	50	60
压强	6.00P	5.60P	5.30P	5.15P	5.06P	5.00P	5.00P

①350°C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

$v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot c(\text{CO}_2) \cdot c^2(\text{H}_2) > v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} \cdot c^2(\text{H}_2\text{O})$, $\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} > \frac{c^2(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{CO}_2) \cdot c^2(\text{H}_2)}$, 反应为放热反应, 升高温

度, 平衡逆向进行, $v_{\text{正}} < v_{\text{逆}}$, $k_{\text{正}}$ 增大的倍数 $< k_{\text{逆}}$ 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) $\Delta H_2 < 0$, $v_{2\text{正}} = k_{2\text{正}} c(\text{N}_2\text{O}_2) \cdot c(\text{O}_2)$, $v_{2\text{逆}} = k_{2\text{逆}} c^2(\text{NO}_2)$

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) $2\text{NO(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_2\text{(g)}$ 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， $2\text{NO(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_2\text{(g)}$ 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) $2\text{NO(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_2\text{(g)}$ 的平衡常数 $K = c^2(\text{NO}_2) / c(\text{O}_2)c^2(\text{NO})$ ，反应达到化学平衡时， $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$ ，所以 $k_{1\text{正}}c^2(\text{NO}) = k_{1\text{逆}}c^2(\text{N}_2\text{O}_2)$ ， $k_{2\text{正}}c^2(\text{N}_2\text{O}_2) \cdot c(\text{O}_2) = k_{2\text{逆}}c^2(\text{NO}_2)$ ，则有 $k_{1\text{正}} \cdot k_{2\text{正}} / k_{1\text{逆}} \cdot k_{2\text{逆}} = \frac{c^2(\text{NO}_2)c^2(\text{N}_2\text{O}_2)}{c(\text{O}_2)c^2(\text{NO})c^2(\text{N}_2\text{O}_2)} = \frac{c^2(\text{NO}_2)}{c(\text{O}_2)c^2(\text{NO})} = K$ ，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：

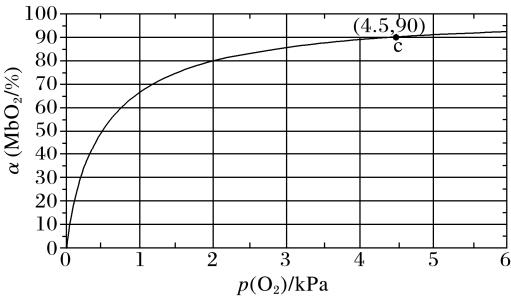
$2\text{CH}_3\text{OH(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OCH}_3\text{(g)} + \text{H}_2\text{O(g)}$ ΔH ，其速率方程式为： $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot c^2(\text{CH}_3\text{OH})$ ， $v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} \cdot c(\text{CH}_3\text{OCH}_3) \cdot c(\text{H}_2\text{O})$ ， $k_{\text{正}}、k_{\text{逆}}$ 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： $\text{Mb(aq)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{MbO}_2\text{(aq)}$ ，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 $\text{Mb(aq)}+\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{MbO}_2(\text{aq})$ 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. $2\text{NO(g)}+\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 的反应历程如下:



(1)一定条件下, 反应 $2\text{NO(g)}+\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 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 $2\text{NO(g)}+\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 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 $2\text{NO(g)}+\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 为放热反应, 温度升高, 反应I、II的平衡均逆向移动, 由

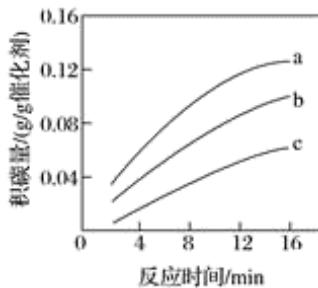
于反应I的速率大，导致 $c(N_2O_2)$ 减小且其程度大于 k_2 _正 和 $c(O_2)$ 增大的程度，即 k 随温度升高而增大，则升高温度后 k_2 _正 增大的倍数小于 k_2 _逆 增大的倍数。



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 $CH_4(g) \rightleftharpoons C(s) + 2H_2(g)$	消碳反应 $CO_2(g) + C(s) \rightleftharpoons 2CO(g)$
$\Delta H/kJ \cdot mol^{-1}$		75	172
活化能/ $kJ \cdot mol^{-1}$	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 $v = k \cdot p(CH_4) \cdot [p(CO_2)]^{-0.5}$ (k 为速率常数)。在 $p(CH_4)$ 一定时，不同 $p(CO_2)$ 下积碳量随时间的变化趋势如图所示，则 $p_a(CO_2)、p_b(CO_2)、p_c(CO_2)$ 从大到小的顺序为_____。



答案： $p_c(CO_2) > p_b(CO_2) > p_a(CO_2)$

解析：由速率方程表达式 $v = k \cdot p(CH_4) \cdot [p(CO_2)]^{-0.5}$ 可知， v 与 $p(CO_2)$ 成反比例关系， $p(CO_2)$ 越大，反应速率越小，所以 $p_c(CO_2) > p_b(CO_2) > p_a(CO_2)$ 。

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 $v = k \cdot c^a(SO_3^{2-})$ ，富氧区反应速率方程 $v = k \cdot c(SO_3^{2-}) \cdot c(O_2)$ ， 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， $c(SO_3^{2-})$ 与速率数值关系如下表所示，则 $a =$ _____。

$c(SO_3^{2-}) \times 10^{-3}$	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 $v = k \cdot c(SO_3^{2-}) \cdot c(O_2)$ ，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	$v = k \cdot c(SO_3^{2-}) \cdot c(O_2)$	1.47
贫氧区	$v = k \cdot c_a(SO_3^{2-}) \cdot c_b(O_2)$	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

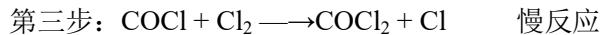
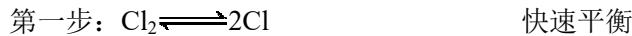
$$\frac{10.2}{3.65^a} = \frac{40.8}{7.3^a}, \text{解的 } a=2;$$

②根据富氧区速率方程 $v = k \cdot c(SO_3^{2-}) \cdot c(O_2)$ ， 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 $Cl_2(g) + CO(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$ 的动力学，获得其速率方程 $v = k [c(Cl_2)]^{3/2} [c(CO)]^m$ ，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：



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，测得各组分初浓度和反应初速度如下：

实验序号	$c(Cl_2)/mol \cdot L^{-1}$	$c(CO)/mol \cdot L^{-1}$	$v/mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$
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 $m =$ _____，当实验 4 进行到某时刻，测得 $c(Cl_2) = 0.010 mol \cdot L^{-1}$ ，则此时的反应速率 $v =$ _____ $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$ (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于慢的基元反应速率。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)。

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

② $T_1 \text{ K}$ 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 $K = \text{_____}$ ，达到平衡时吸收的热量为 _____ kJ。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 100KPa，密度为同状态下氢气密度的 34.5 倍，平衡常数 $K_p = \text{_____}$ KPa (用平衡分压代替平衡浓度计算)。

③若 $v(\text{N}_2\text{O}_4)=k_1\cdot c(\text{N}_2\text{O}_4)$ $v(\text{NO}_2)=k_2\cdot c(\text{NO}_2)$ ， T_2 温度下，若 $k_1=k_2$ ，则 $T_2 \text{ _____ } T_1$ (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

$k = \text{_____}$ (用 k_1 、 k_2 、 k_3 表示)；

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

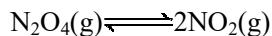
(2)0.2 11.4 50 高于 (3) $K=k_1 k_3 / k_2$

解析：(1) ①基元反应 $a\text{A}+b\text{B}=c\text{C}+d\text{D}$ 的速率方程为 $v=k\cdot c^a(\text{A})\cdot c^b(\text{B})$ ，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 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) 设转化的 N_2O_4 为 $x \text{ mol/L}$, 则:



起始浓度 (mol/L) 1 0

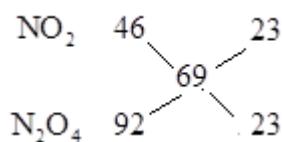
转化浓度 (mol/L) x $2x$

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 1mol/L N_2O_4 产生 NO_2 2mol/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

$$K = \frac{(2x \text{ mol/L})^2}{(1-x) \text{ mol/L}} = \frac{\left(2 \times \frac{1}{5} \text{ mol/L}\right)^2}{\left(1 - \frac{1}{5}\right) \text{ mol/L}} = 0.2; \text{ 达到平衡时吸收的热量为标准焓变的 } 20\%, \text{ 即 } 57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 20\% = 11.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

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 100kPa, 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

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

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 $aA+bB=cC+dD$ 的速率方程为 $v=k \cdot c^a(A) \cdot c^b(B)$ 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}	$v_{1\text{正}} = k_1 \cdot c^2(\text{NO})$	$v_{1\text{逆}} = k_2 \cdot c(\text{N}_2\text{O}_2)$

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 $v_{\text{正}} = k c^2(\text{NO}) c(\text{O}_2)$ ，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

$$③ \frac{K_1 K_3}{K_2}$$

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

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

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： $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{g}) \quad \Delta H$ ，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)。

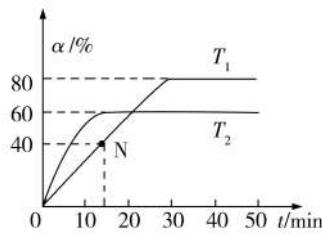


图2

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: $k_{\text{正}}/k_{\text{逆}}=_____ \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

答案: ①> < ② 16

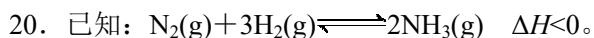
解析: ①反应达到平衡时, $v_{\text{正}}=v_{\text{逆}}$, 可得平衡常数 $K=k_{\text{正}}/k_{\text{逆}}$, N 点正反应速率大于逆反应速率,

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

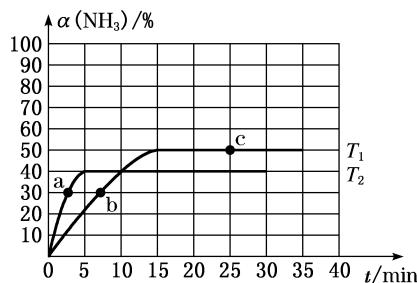
的转化率小于 T_1 的转化率, 故正反应为放热反应, 升温平衡向逆向移动, 说明 $k_{\text{逆}}$ 增大倍数大于 $k_{\text{正}}$ 增大倍数。

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: $K=k_{\text{正}}/k_{\text{逆}}=$.

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



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 $v(\text{H}_2)=_____ \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

(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)。

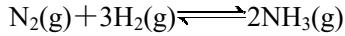
温度由 T_1 调到 T_2 , 活化分子百分率 _____ (填“增大”“减小”或“不变”), $k_{\text{正}}$ 增大倍数 _____ $k_{\text{逆}}$ 增大倍数(填“大于”“小于”或“等于”)。 T_1 °C 时, $\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}}=_____$ 。

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。



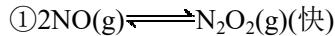
$n(\text{始})/\text{mol}$	1	3	0
$\Delta n/\text{mol}$	0.5	1.5	1
$n(\text{平})/\text{mol}$	0.5	1.5	1
$c(\text{平})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0.25	0.75	0.5

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

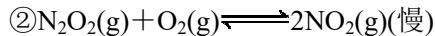
21. 温度为 T_1 时，在容积为 1 L 的恒容密闭容器中充入 0.6 mol 的 NO_2 ，达平衡时 $c(\text{O}_2)=0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，仅发生反应： $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) (\Delta H > 0)$ 。实验测得： $v_{\text{正}}=v_{\text{消耗}}(\text{NO}_2)=k_{\text{正}}c^2(\text{NO}_2)$ ， $v_{\text{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



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



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

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

(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 $K = \text{_____}$ （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 $E_1 \text{_____} E_2$ （填“>”“<”或“=”）。

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

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

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