

专题 12 化学反应原理综合题

【2022 年】

1. (2022·全国甲卷) 金属钛(Ti)在航空航天、医疗器械等工业领域有着重要用途, 目前生产钛的方法之一是将金红石(TiO_2)转化为 TiCl_4 , 再进一步还原得到钛。回答下列问题:

(1) TiO_2 转化为 TiCl_4 有直接氯化法和碳氯化法。在 1000°C 时反应的热化学方程式及其平衡常数如下:

(i) 直接氯化: $\text{TiO}_2(\text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{TiCl}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H_1 = 172\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, K_{p1} = 1.0 \times 10^{-2}$

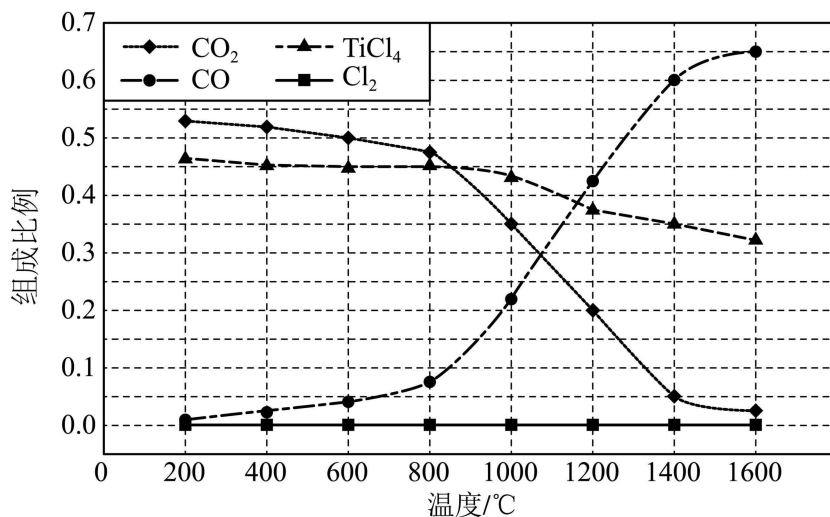
(ii) 碳氯化: $\text{TiO}_2(\text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{C}(\text{s}) = \text{TiCl}_4(\text{g}) + 2\text{CO}(\text{g}) \quad \Delta H_2 = -51\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, K_{p2} = 1.2 \times 10^{12}\text{Pa}$

① 反应 $2\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g})$ 的 ΔH 为 _____ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $K_p =$ _____ Pa 。

② 碳氯化的反应趋势远大于直接氯化, 其原因是_____。

③ 对于碳氯化反应: 增大压强, 平衡_____移动(填“向左”“向右”或“不”); 温度升高, 平衡转化率_____ (填“变大”“变小”或“不变”)。

(2) 在 $1.0 \times 10^5 \text{Pa}$, 将 TiO_2 、 C 、 Cl_2 以物质的量比 1 : 2.2 : 2 进行反应。体系中气体平衡组成比例 (物质的量分数) 随温度变化的理论计算结果如图所示。



① 反应 $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g})$ 的平衡常数 $K_p(1400^\circ\text{C}) =$ _____ Pa 。

② 图中显示, 在 200°C 平衡时 TiO_2 几乎完全转化为 TiCl_4 , 但实际生产中反应温度却远高于此温度, 其原因是_____。

(3) TiO_2 碳氯化是一个“气—固—固”反应, 有利于 $\text{TiO}_2 - \text{C}$ “固—固”接触的措施是_____。

【答案】(1) -223 1.2×10^{14} 碳氯化反应气体分子数增加, ΔH 小于 0, 是熵增、放热过程, 熵判据与焓判据均是自发过程, 而直接氯化的体系气体分子数不变、且是吸热过程 向左 变小

(2) 7.2×10^5 为了提高反应速率, 在相同时间内得到更多的 TiCl_4 产品, 提高效益

(3) 将两固体粉碎后混合, 同时鼓入 Cl_2 , 使固体粉末“沸腾”

【解析】(1)①根据盖斯定律, 将“反应ii-反应i”得到反应 $2\text{C}(\text{s})+\text{O}_2(\text{g})=2\text{CO}(\text{g})$, 则

$$\Delta H = -51 \text{ kJ/mol} - 172 \text{ kJ/mol} = -223 \text{ kJ/mol}; \text{ 则 } K_p = \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{1.2 \times 10^{12} \text{ Pa}}{1.0 \times 10^{-2}} = 1.2 \times 10^{14} \text{ Pa};$$

②碳氯化的反应趋势远大于直接氯化, 因为碳氯化反应气体分子数增加, ΔH 小于 0, 是熵增、放热过程, 熵判据与焓判据均是自发过程, 而直接氯化的体系气体分子数不变、且是吸热过程;

③对应碳氯化反应, 气体分子数增大, 依据勒夏特列原理, 增大压强, 平衡往气体分子数减少的方向移动, 即平衡向左移动; 该反应是放热反应, 温度升高, 平衡往吸热方向移动, 即向左移动, 则平衡转化率变小。

(2)①从图中可知, 1400°C , 体系中气体平衡组成比例 CO_2 是 0.05, TiCl_4 是 0.35, CO 是 0.6,

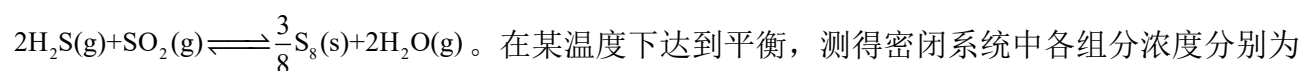
$$\text{反应 } \text{C}(\text{s})+\text{CO}_2(\text{g})=2\text{CO}(\text{g}) \text{ 的平衡常数 } K_p(1400^\circ\text{C}) = \frac{(0.6P_{\text{总}})^2}{0.05P_{\text{总}}} = \frac{(0.6 \times 1.0 \times 10^5)^2}{0.05 \times 1.0 \times 10^5} \text{ Pa} = 7.2 \times 10^5 \text{ Pa};$$

②实际生产中需要综合考虑反应的速率、产率等, 以达到最佳效益, 实际反应温度远高于 200°C , 就是为了提高反应速率, 在相同时间内得到更多的 TiCl_4 产品。

(3) 固体颗粒越小, 比表面积越大, 反应接触面积越大。有利于 TiO_2-C “固-固”接触, 可将两者粉碎后混合, 同时鼓入 Cl_2 , 使固体粉末“沸腾”, 增大接触面积。

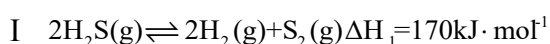
2. (2022·浙江卷) 主要成分为 H_2S 的工业废气的回收利用有重要意义。

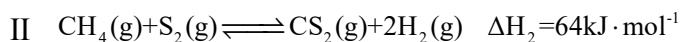
(1) 回收单质硫。将三分之一的 H_2S 燃烧, 产生的 SO_2 与其余 H_2S 混合后反应:



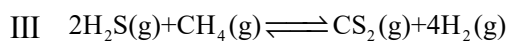
$c(\text{H}_2\text{S})=2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $c(\text{SO}_2)=5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $c(\text{H}_2\text{O})=4.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 计算该温度下的平衡常数 $K=$ _____。

(2) 热解 H_2S 制 H_2 。根据文献, 将 H_2S 和 CH_4 的混合气体导入石英管反应器热解(一边进料, 另一边出料), 发生如下反应:





总反应:



投料按体积之比 $V(\text{H}_2\text{S}):V(\text{CH}_4)=2:1$ ，并用 N_2 稀释；常压，不同温度下反应相同时间后，测得 H_2 和 CS_2 体积分数如下表：

温度/ $^{\circ}\text{C}$	950	1000	1050	1100	1150
$\text{H}_2/V(\%)$	0.5	1.5	3.6	5.5	8.5
$\text{CS}_2/V(\%)$	0.0	0.0	0.1	0.4	1.8

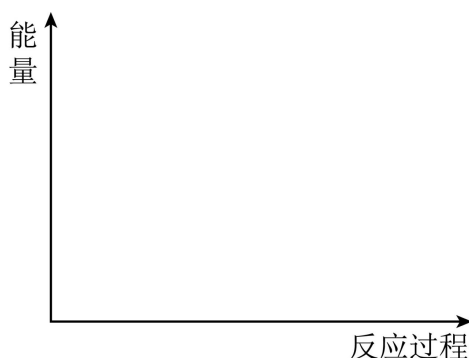
请回答：

①反应III能自发进行的条件是_____。

②下列说法正确的是_____。

- A. 其他条件不变时，用 Ar 替代 N_2 作稀释气体，对实验结果几乎无影响
- B. 其他条件不变时，温度越高， H_2S 的转化率越高
- C. 由实验数据推出 H_2S 中的 S-H 键强于 CH_4 中的 C-H 键
- D. 恒温恒压下，增加 N_2 的体积分数， H_2 的浓度升高

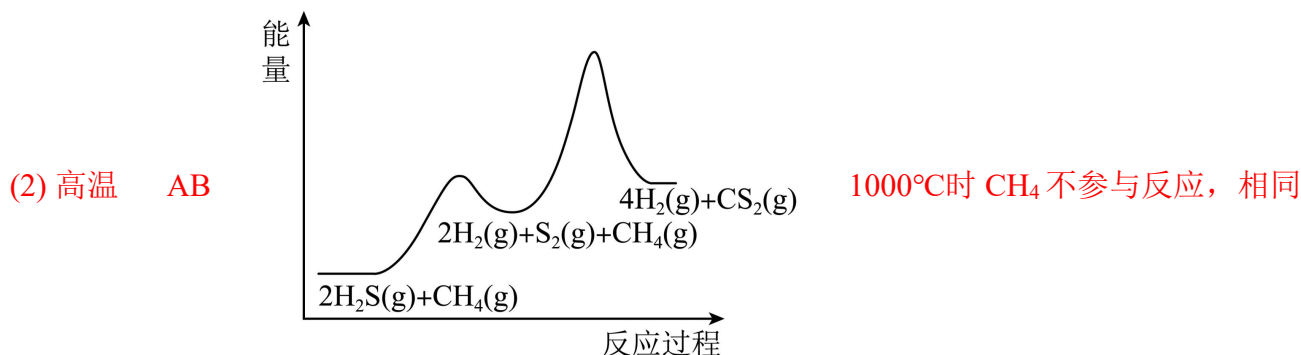
③若将反应III看成由反应I和反应II两步进行，画出由反应原料经两步生成产物的反应过程能量示意图_____。



④在 1000°C ，常压下，保持通入的 H_2S 体积分数不变，提高投料比 $[V(\text{H}_2\text{S}):V(\text{CH}_4)]$ ， H_2S 的转化率不变，原因是_____。

⑤在 950℃~1150℃ 范围内(其他条件不变), $\text{S}_2(\text{g})$ 的体积分数随温度升高发生变化, 写出该变化规律并分析原因_____。

【答案】(1) $8 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$



分压的 H_2S 经历相同的时间转化率相同 先升后降; 在低温段, 以反应I为主, 随温度升高, $\text{S}_2(\text{g})$ 的体积分数增大; 在高温段, 随温度升高; 反应II消耗 S_2 的速率大于反应I生成 S_2 的速率, $\text{S}_2(\text{g})$ 的体积分数减小

【解析】(1)根据方程式可知该温度下平衡常数 $K =$

$$\frac{c^2(\text{H}_2\text{O})}{c^2(\text{H}_2\text{S}) \times c(\text{SO}_2)} = \frac{(4 \times 10^{-3})^2}{(2 \times 10^{-5})^2 \times 5 \times 10^{-5}} \text{ L/mol} = 8 \times 10^8 \text{ L/mol};$$

(2)①根据盖斯定律可知I+II即得到反应III的 $\Delta H = 234 \text{ kJ/mol}$, 这说明反应III是吸热的体积增大(即 $\Delta S > 0$)的反应, 根据 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ 可自发进行可知反应III自发进行的条件是高温下自发进行;

②A. Ar 是稀有气体, 与体系中物质不反应, 所以其他条件不变时, 用 Ar 替代 N_2 作稀释气体, 对实验结果几乎无影响, A 正确;

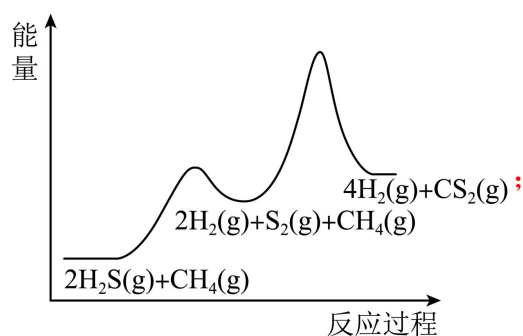
B. 正反应吸热, 升高温度平衡正向进行, 温度越高, H_2S 的转化率越高, B 正确;

C. 根据表中数据无法得出 H_2S 中 S-H 键和 CH_4 中 C-H 键的相对强弱, 事实上 C-H 键的键能大于 S-H 键键能, C 错误;

D. 恒温恒压下, 增加 N_2 的体积分数, 相当于减压, 平衡正向进行, H_2 的物质的量增加, 容器容积增加, H_2 浓度减小, D 错误;

答案选 AB;

③反应Ⅰ、反应Ⅱ和反应Ⅲ均是吸热反应，则反应过程能量示意图可表示为

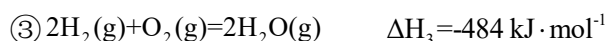
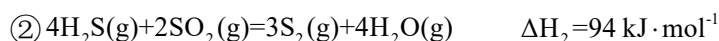
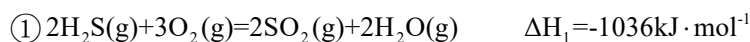


④根据表中数据可知 1000℃时 CH₄ 不参与反应，相同分压的 H₂S 经历相同的时间转化率相同，所以在 1000℃常压下，保持通入的 H₂S 体积分数不变，提高投料比时 H₂S 的转化率不变；

⑤由于在低温段，以反应Ⅰ为主，随温度升高，S₂(g)的体积分数增大；在高温段，随温度升高，反应Ⅱ消耗 S₂ 的速率大于反应Ⅰ生成 S₂ 的速率，S₂(g)的体积分数减小，因此变化规律是先升后降。

3. (2022·全国乙卷) 油气开采、石油化工、煤化工等行业废气普遍含有的硫化氢，需要回收处理并加以利用。回答下列问题：

(1) 已知下列反应的热化学方程式：

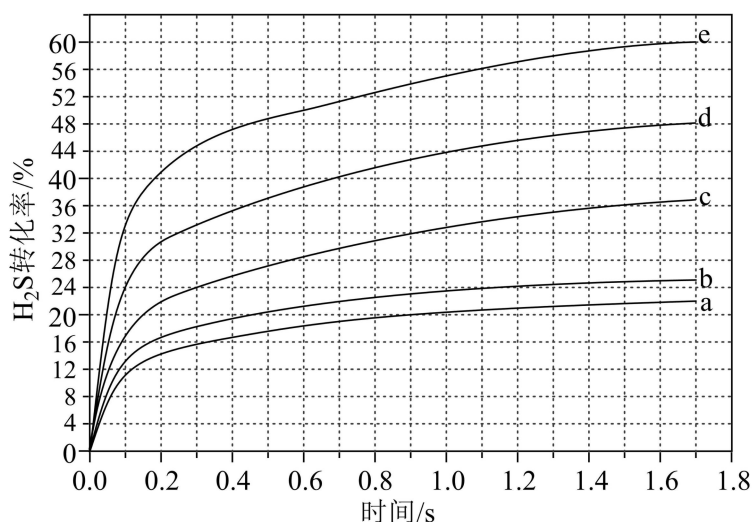


计算 H₂S 热分解反应④ $2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) = \text{S}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$ 的 $\Delta H_4 =$ _____ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 较普遍采用的 H₂S 处理方法是克劳斯工艺。即利用反应①和②生成单质硫。另一种方法是：利用反应④高温热分解 H₂S。相比克劳斯工艺，高温热分解方法的优点是_____，缺点是_____。

(3) 在 1470 K、100 kPa 反应条件下，将 $n(\text{H}_2\text{S}):n(\text{Ar})=1:4$ 的混合气进行 H₂S 热分解反应。平衡时混合气中 H₂S 与 H₂ 的分压相等，H₂S 平衡转化率为_____，平衡常数 $K_p =$ _____ kPa。

(4) 在 1373 K、100 kPa 反应条件下，对于 $n(\text{H}_2\text{S}):n(\text{Ar})$ 分别为 4:1、1:1、1:4、1:9、1:19 的 H₂S-Ar 混合气，热分解反应过程中 H₂S 转化率随时间的变化如下图所示。



① $n(\text{H}_2\text{S}):n(\text{Ar})$ 越小, H_2S 平衡转化率_____, 理由是_____。

② $n(\text{H}_2\text{S}):n(\text{Ar})=1:9$ 对应图中曲线_____, 计算其在 0-0.1 s 之间, H_2S 分压的平均变化率为 _____ $\text{kPa} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

【答案】 (1) 170

(2) 副产物氢气可作燃料 耗能高

(3) 50% 4.76

(4) 越高 $n(\text{H}_2\text{S}):n(\text{Ar})$ 越小, H_2S 的分压越小, 平衡向正反应方向进行, H_2S 平衡转化率越高 d 24.9

【解析】 (1) 已知: ① $2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_1 = -1036 \text{ kJ/mol}$

② $4\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 2\text{SO}_2(\text{g}) = 3\text{S}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_2 = 94 \text{ kJ/mol}$

③ $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_3 = -484 \text{ kJ/mol}$

根据盖斯定律 $(\text{①} + \text{②}) \times \frac{1}{3} - \text{③}$ 即得到 $2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) = \text{S}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$ 的 $\Delta H_4 = (-1036 + 94)$

$\text{kJ/mol} \times \frac{1}{3} + 484 \text{ kJ/mol} = 170 \text{ kJ/mol}$;

(2) 根据盖斯定律 $(\text{①} + \text{②}) \times \frac{1}{3}$ 可得 $2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{S}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = (-1036 + 94) \text{ kJ/mol} \times \frac{1}{3} = -$

314 kJ/mol, 因此, 克劳斯工艺的总反应是放热反应; 根据硫化氢分解的化学方程式可知, 高温热分解方法在生成单质硫的同时还有氢气生成。因此, 高温热分解方法的优点是: 可以获得氢气作燃料; 但由于高温分解 H_2S 会消耗大量能量, 所以其缺点是耗能高;

(3) 假设在该条件下, 硫化氢和氯的起始投料的物质的量分别为 1 mol 和 4 mol, 根据三段式可知:

	$2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{S}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$		
始 / mol	1	0	0
变 / mol	x	$0.5x$	x
平 / mol	$1-x$	$0.5x$	x

平衡时 H_2S 和 H_2 的分压相等, 则二者的物质的量相等, 即 $1-x=x$, 解得 $x=0.5$, 所以 H_2S

的平衡转化率为 $\frac{0.5}{1} \times 100\% = 50\%$, 所以平衡常数 $K_p = \frac{p(\text{S}_2) \times p^2(\text{H}_2)}{p^2(\text{H}_2\text{S})} =$

$$\frac{\frac{0.25}{5.25} \times 100\text{kPa} \times (\frac{0.5}{5.25} \times 100\text{kPa})^2}{(\frac{0.5}{5.25} \times 100\text{kPa})^2} \approx 4.76\text{kPa};$$

(4)①由于正反应是体积增大的可逆反应, $n(\text{H}_2\text{S}):n(\text{Ar})$ 越小, H_2S 的分压越小, 相当于降低压强, 平衡向正反应方向移动, 因此 H_2S 平衡转化率越高;

② $n(\text{H}_2\text{S}):n(\text{Ar})$ 越小, H_2S 平衡转化率越高, 所以 $n(\text{H}_2\text{S}):n(\text{Ar})=1:9$ 对应的曲线是 d; 根据图像可知 $n(\text{H}_2\text{S}):n(\text{Ar})=1:9$ 反应进行到 0.1s 时 H_2S 转化率为 0.24。假设在该条件下, 硫化氢和氩的起始投料的物质的量分别为 1mol 和 9mol, 则根据三段式可知

	$2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{S}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$		
始 / mol	1	0	0
变 / mol	0.24	0.12	0.24
平 / mol	0.76	0.12	0.24

此时 H_2S 的压强为 $\frac{0.76}{0.76+0.12+0.24+9} \times 100\text{kPa} \approx 7.51\text{kPa}$, H_2S 的起始压强为 10kPa, 所以 H_2S 分

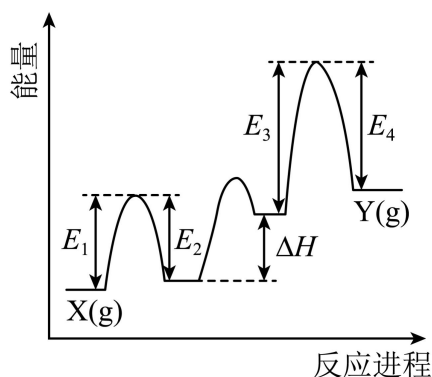
压的平均变化率为 $\frac{10\text{kPa} - 7.51\text{kPa}}{0.1\text{s}} = 24.9\text{kPa} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

4. (2022·广东卷) 铬及其化合物在催化、金属防腐等方面具有重要应用。

(1) 催化剂 Cr_2O_3 可由 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 加热分解制备, 反应同时生成无污染气体。

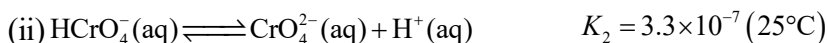
①完成化学方程式: $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \triangleq \text{Cr}_2\text{O}_3 + \underline{\hspace{2cm}} + \underline{\hspace{2cm}}$ 。

② Cr_2O_3 催化丙烷脱氢过程中, 部分反应历程如图, $\text{X}(\text{g}) \rightarrow \text{Y}(\text{g})$ 过程的焓变为 $\underline{\hspace{2cm}}$ (列式表示)。



③ Cr_2O_3 可用于 NH_3 的催化氧化。设计从 NH_3 出发经过 3 步反应制备 HNO_3 的路线_____ (用“ $\rightarrow$ ”表示含氮物质间的转化)；其中一个有颜色变化的反应的化学方程式为_____。

(2) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液中存在多个平衡。本题条件下仅需考虑如下平衡：



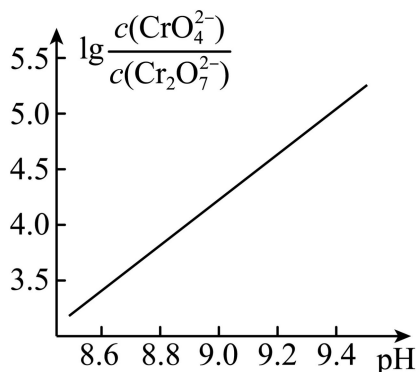
① 下列有关 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的说法正确的有_____。

- A. 加入少量硫酸，溶液的 pH 不变
- B. 加入少量水稀释，溶液中离子总数增加
- C. 加入少量 NaOH 溶液，反应(i)的平衡逆向移动
- D. 加入少量 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 固体，平衡时 $c^2(\text{HCrO}_4^{-})$ 与 $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ 的比值保持不变

② 25°C 时， $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液中 $\lg \frac{c(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}$ 随 pH 的变化关系如图。当 $\text{pH} = 9.00$ 时，设 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、

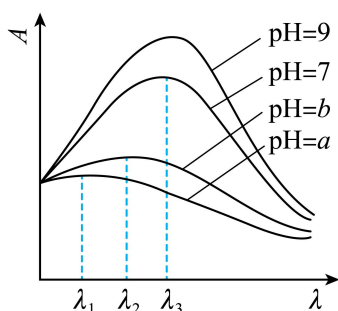
HCrO_4^{-} 与 CrO_4^{2-} 的平衡浓度分别为 x 、 y 、 $z\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则 x 、 y 、 z 之间的关系式为_____ = 0.10；

计算溶液中 HCrO_4^{-} 的平衡浓度_____ (写出计算过程，结果保留两位有效数字)。

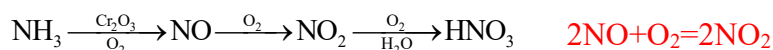


③在稀溶液中，一种物质对光的吸收程度(A)与其所吸收光的波长(λ)有关；在一定波长范围内，最大 A 对应的波长($\lambda_{\max}$)取决于物质的结构特征；浓度越高，A 越大。混合溶液在某一波长的 A 是各组分吸收程度之和。为研究对反应(i)和(ii)平衡的影响，配制浓度相同、pH 不同的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 稀溶液，测得其 A 随 λ 的变化曲线如图，波长 λ_1 、 λ_2 和 λ_3 中，与 CrO_4^{2-} 的 $\lambda_{\max}$ 最接近的是_____；

溶液 pH 从 a 变到 b 的过程中， $\frac{c(\text{H}^+) \cdot c^2(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}$ 的值_____ (填“增大”“减小”或“不变”)。



【答案】(1) $\text{N}_2\uparrow$ $4\text{H}_2\text{O}$ $(E_1-E_2)+\Delta H+(E_3-E_4)$



(2) BD $x + \frac{1}{2}y + \frac{1}{2}z$ 当溶液 pH=9 时， $\frac{c(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})} > 10^4$ ，因此可忽略溶液中 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

即 $c(\text{HCrO}_4^-) + c(\text{CrO}_4^{2-}) = 0.20$

反应(ii)的平衡常数 $K_2 = \frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{HCrO}_4^-)} = \frac{10^{-9} \times c(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{HCrO}_4^-)} = 3.3 \times 10^{-7}$

联立两个方程可得 $c(\text{HCrO}_4^-) = 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ λ_3 增大

【解析】(1)① $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 分解过程中，生成 Cr_2O_3 和无污染气体，根据元素守恒可知，其余生成物为 N_2 、 H_2O ，根据原子守恒可知反应方程式为 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \xrightarrow{\Delta} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ 。

②设反应过程中第一步的产物为 M，第二步的产物为 N，则 $\text{X} \rightarrow \text{M}$ $\Delta H_1 = (E_1 - E_2)$ ， $\text{M} \rightarrow \text{N}$ $\Delta H_2 = \Delta H$ ， $\text{N} \rightarrow \text{Y}$ $\Delta H_3 = (E_3 - E_4)$ ，根据盖斯定律可知， $\text{X}(\text{g}) \rightarrow \text{Y}(\text{g})$ 的焓变为 $\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = (E_1 - E_2) + \Delta H + (E_3 - E_4)$ 。

③ NH_3 在 Cr_2O_3 作催化剂条件下，能与 O_2 反应生成 NO ， NO 与 O_2 反应生成红棕色气体 NO_2 ， NO_2 与 H_2O 反应生成 HNO_3 和 NO ，若同时通入 O_2 ，可将氮元素全部氧化为 HNO_3 ，因此从

NH_3 出发经过 3 步反应制备 HNO_3 的路线为 $\text{NH}_3 \xrightarrow[\text{O}_2]{\text{Cr}_2\text{O}_3} \text{NO} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{NO}_2 \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{O}_2} \text{HNO}_3$ ；其中 NO 反应生成 NO_2 过程中，气体颜色发生变化，其反应方程式为 $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ 。

(2)① $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液中存在平衡：(i) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons 2\text{HCrO}_4^{-}(\text{aq})$ 、

(ii) $\text{HCrO}_4^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}^{+}(\text{aq})$ 。

A. 向溶液中加入少量硫酸，溶液中 $c(\text{H}^{+})$ 增大，(ii) 平衡逆向移动，根据勒夏特列原理可知，平衡移动只是减弱改变量，平衡后，溶液中 $c(\text{H}^{+})$ 依然增大，因此溶液的 pH 将减小，故 A 错误；

B. 加水稀释过程中，根据“越稀越水解”、“越稀越电离”可知，(i) 和 (ii) 的平衡都正向移动，两个平衡正向都是离子数增大的反应，因此稀释后，溶液中离子总数将增大，故 B 正确；

C. 加入少量 NaOH 溶液，(ii) 正向移动，溶液中 $c(\text{HCrO}_4^{-})$ 将减小，(i) 将正向移动，故 C 错误；

D. 平衡(i)的平衡常数 $K_1 = \frac{c^2(\text{HCrO}_4^{-})}{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}$ ，平衡常数只与温度和反应本身有关，因此加入少量

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液， $\frac{c^2(\text{HCrO}_4^{-})}{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}$ 不变，故 D 正确；

综上所述，答案为：BD。

②0.10mol/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液中，Cr 原子的总浓度为 0.20mol/L，当溶液 pH=9.00 时，溶液中 Cr 原子总浓度为 $2c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) + c(\text{HCrO}_4^{-}) + c(\text{CrO}_4^{2-}) = 0.20\text{mol/L}$ ， $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 HCrO_4^{-} 与 CrO_4^{2-} 的平衡浓度分

别为 x、y、z mol/L，因此 $x + \frac{1}{2}y + \frac{1}{2}z = 0.10$ ；由图 8 可知，当溶液 pH=9 时， $\frac{c(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})} > 10^4$ ，因

此可忽略溶液中 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ，即 $c(\text{HCrO}_4^{-}) + c(\text{CrO}_4^{2-}) = 0.20$ ，反应(ii)的平衡常数

$K_2 = \frac{c(\text{H}^{+}) \times c(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{HCrO}_4^{-})} = \frac{10^{-9} \times c(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{HCrO}_4^{-})} = 3.3 \times 10^{-7}$ ，联立两个方程可得 $c(\text{HCrO}_4^{-}) = 6.0 \times 10^{-4}\text{mol/L}$ 。

③根据反应(i)、(ii)是离子浓度增大的平衡可知，溶液 pH 越大，溶液中

$c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) + c(\text{HCrO}_4^{-}) + c(\text{CrO}_4^{2-})$ 越大，混合溶液在某一波长的 A 越大，溶液的 pH 越大，溶液中

$c(\text{CrO}_4^{2-})$ 越大，因此与 CrO_4^{2-} 的 λ_{max} 最接近的是 λ_3 ；反应(i)的平衡常数 $K_1 = \frac{c^2(\text{HCrO}_4^{-})}{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}$ ，反应(ii)

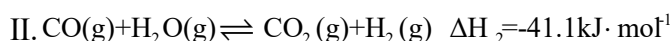
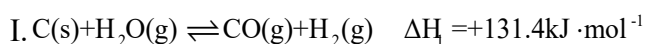
的平衡常数 $K_2 = \frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{HCrO}_4^-)}$, $(K_2)^2 \times K_1 = \frac{c^2(\text{H}^+) \times c^2(\text{CrO}_4^{2-})}{c^2(\text{HCrO}_4^-)} \times \frac{c^2(\text{HCrO}_4^-)}{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})} = \frac{c^2(\text{H}^+) \times c^2(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}$,

因此 $\frac{c(\text{H}^+) \times c^2(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})} = \frac{(K_2)^2 \times K_1}{c(\text{H}^+)}$, 由上述分析逆推可知, $b > a$, 即溶液 pH 从 a 变到 b 的过程

中, 溶液中 $c(\text{H}^+)$ 减小, 所以 $\frac{c(\text{H}^+) \times c^2(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}$ 的值将增大。

5. (2022·湖南卷) 2021 年我国制氢量位居世界第一, 煤的气化是一种重要的制氢途径。回答下列问题:

(1) 在一定温度下, 向体积固定的密闭容器中加入足量的 C(s) 和 1 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 起始压强为 0.2 MPa 时, 发生下列反应生成水煤气:

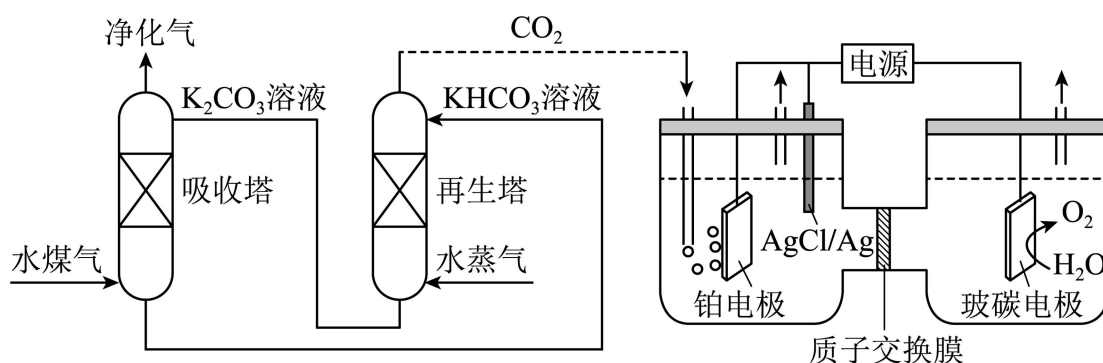


① 下列说法正确的是_____;

- A. 平衡时向容器中充入惰性气体, 反应 I 的平衡逆向移动
- B. 混合气体的密度保持不变时, 说明反应体系已达到平衡
- C. 平衡时 H_2 的体积分数可能大于 $\frac{2}{3}$
- D. 将炭块粉碎, 可加快反应速率

② 反应平衡时, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的转化率为 50%, CO 的物质的量为 0.1 mol。此时, 整个体系_____ (填“吸收”或“放出”) 热量_____ kJ, 反应 I 的平衡常数 $K_p = \underline{\hspace{2cm}}$ (以分压表示, 分压 = 总压 $\times$ 物质的量分数)。

(2) 一种脱除和利用水煤气中 CO_2 方法的示意图如下:



①某温度下，吸收塔中 K_2CO_3 溶液吸收一定量的 CO_2 后， $c(CO_3^{2-}):c(HCO_3^-)=1:2$ ，则该溶液的 $pH=$ _____ (该温度下 H_2CO_3 的 $K_{a1}=4.6 \times 10^{-7}$, $K_{a2}=5.0 \times 10^{-11}$);

②再生塔中产生 CO_2 的离子方程式为 _____;

③利用电化学原理，将 CO_2 电催化还原为 C_2H_4 ，阴极反应式为 _____。

【答案】 (1) BD 吸收 31.2 0.02MPa

(2) $10 \quad 2HCO_3^- \xrightarrow{\Delta} CO_2 \uparrow + CO_3^{2-} + H_2O \quad 2CO_2 + 12e^- + 12H^+ = C_2H_4 + 4H_2O, AgCl + e^- = Ag + Cl^-$

【解析】 (1)①A. 在恒温恒容条件下，平衡时向容器中充入惰性气体不能改变反应混合物的浓度，因此反应I的平衡不移动，A 说法不正确；

B. 在反应中有固体 C 转化为气体，气体的质量增加，而容器的体积不变，因此气体的密度在反应过程中不断增大，当混合气体的密度保持不变时，说明反应体系已达到平衡，B 说法正确；

C. 若 $C(s)$ 和 $H_2O(g)$ 完全反应全部转化为 $CO_2(g)$ 和 $H_2(g)$ ，由 $C(s) + 2H_2O(g) = CO_2(g) + 2H_2(g)$ 可知， H_2 的体积分数的极值为 $\frac{2}{3}$ ，由于可逆反应只有一定的限度，反应物不可能全部转化为生成物，因此，平衡时 H_2 的体积分数不可能大于 $\frac{2}{3}$ ，C 说法不正确；

D. 将炭块粉碎可以增大其与 $H_2O(g)$ 的接触面积，因此可加快反应速率，D 说法正确；

综上所述，相关说法正确的是 BD。

②反应平衡时， $H_2O(g)$ 的转化率为 50%，则水的变化量为 0.5mol，水的平衡量也是 0.5mol，由于 CO 的物质的量为 0.1mol，则根据 O 原子守恒可知 CO_2 的物质的量为 0.2mol，生成 0.2mol CO_2 时消耗了 0.2mol CO，故在反应I实际生成了 0.3mol CO。根据相关反应的热化学方程式可知，生成 0.3mol CO 要吸收热量 39.42kJ，生成 0.2mol CO_2 要放出热量 8.22kJ 此时，因此整个体系吸收热量 $39.42kJ - 8.22kJ = 31.2kJ$ ；由 H 原子守恒可知，平衡时 H_2 的物质的量为 0.5mol，CO 的物质的量为 0.1mol， CO_2 的物质的量为 0.2mol，水的物质的量为 0.5mol，则平衡时气体的总物质的量为 $0.5mol + 0.1mol + 0.2mol + 0.5mol = 1.3mol$ ，在同温同体积条件下，气体的总压之比等于气体的总物质的量之比，则平衡体系的总压为 $0.2MPa \times 1.3 = 0.26MPa$ ，反应 I

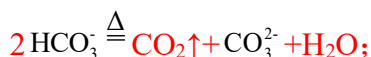
$$(C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)) \text{ 的平衡常数 } K_p = \frac{\frac{0.1}{1.3} \times \frac{0.5}{1.3}}{\frac{0.5}{1.3}} \times P_{\text{总}} = \frac{0.1}{1.3} \times 0.26MPa = 0.02MPa。$$

(2)①某温度下,吸收塔中 K_2CO_3 溶液吸收一定量的 CO_2 后, $c(CO_3^{2-}):c(HCO_3^-)=1:2$, 由

$$K_{a2} = \frac{c(CO_3^{2-}) \cdot c(H^+)}{c(HCO_3^-)} \text{ 可知, } c(H^+) = \frac{c(HCO_3^-)}{c(CO_3^{2-})} \times K_{a2} = 2 \times 5.0 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.0 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ 则该溶液的}$$

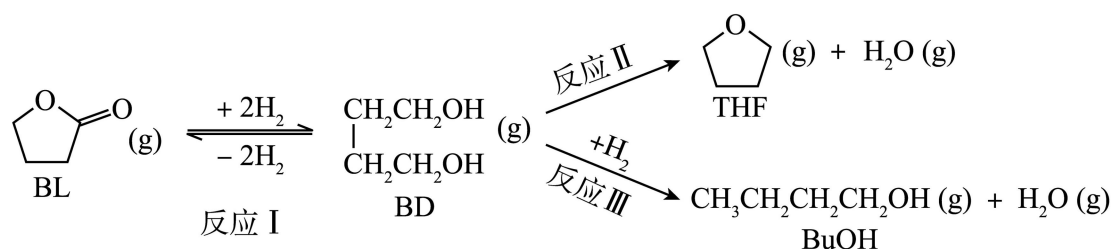
$\text{pH}=10$;

②再生塔中 $KHCO_3$ 受热分解生成 K_2CO_3 、 H_2O 和 CO_2 , 该反应的离子方程式为



③利用电化学原理, 将 CO_2 电催化还原为 C_2H_4 , 阴极上发生还原反应, 阳极上水放电生成氧气和 H^+ , H^+ 通过质子交换膜迁移到阴极区参与反应生成乙烯, 铂电极和 $Ag/AgCl$ 电极均为阴极, 在电解过程中 $AgCl$ 可以转化为 Ag , 则阴极的电极反应式为 $2CO_2 + 12e^- + 12H^+ = C_2H_4 + 4H_2O$ 、 $AgCl + e^- = Ag + Cl^-$ 。

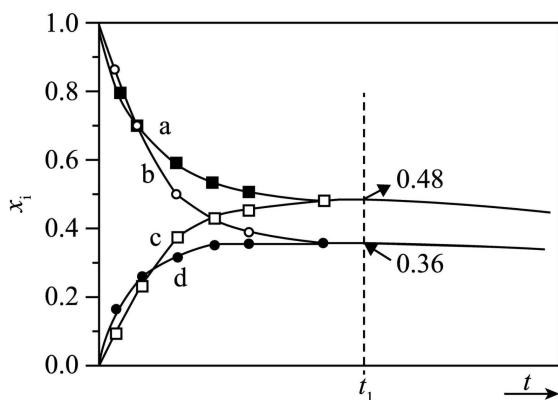
6. (2022·山东卷) 利用 γ -丁内酯(BL)制备 1, 4-丁二醇(BD), 反应过程中伴有生成四氢呋喃(THF)和 1-丁醇(BuOH)的副反应, 涉及反应如下:



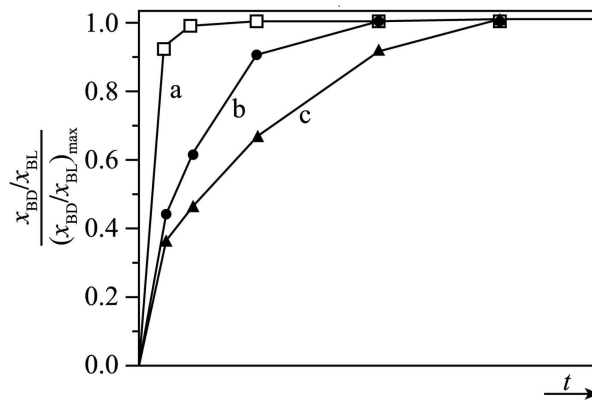
已知: ①反应I为快速平衡, 可认为不受慢反应II、III的影响; ②因反应I在高压 H_2 氛围下进行, 故 H_2 压强近似等于总压。回答下列问题:

(1)以 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol BL}$ 或 BD 为初始原料, 在 493 K 、 $3.0 \times 10^3 \text{ kPa}$ 的高压 H_2 氛围下, 分别在恒压容器中进行反应。达平衡时, 以 BL 为原料, 体系向环境放热 $X \text{ kJ}$; 以 BD 为原料, 体系从环境吸热 $Y \text{ kJ}$ 。忽略副反应热效应, 反应I焓变 $\Delta H(493 \text{ K}, 3.0 \times 10^3 \text{ kPa}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2)初始条件同上。 x_i 表示某物种 i 的物质的量与除 H_2 外其它各物种总物质的量之比, x_{BL} 和 x_{BD} 随时间 t 变化关系如图甲所示。实验测得 $X < Y$, 则图中表示 x_{BL} 变化的曲线是 ; 反应I平衡常数 $K_p = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kPa}^{-2}$ (保留两位有效数字)。以 BL 为原料时, t_1 时刻 $x_{H_2O} = \underline{\hspace{2cm}}$, BD 产率 = (保留两位有效数字)。



图甲



图乙

(3) $(x_{BD}/x_{BL})_{\max}$ 为达平衡时 x_{BD} 与 x_{BL} 的比值。 $(493\text{K}, 2.5 \times 10^3 \text{kPa})$ 、 $(493\text{K}, 3.5 \times 10^3 \text{kPa})$ 、 $(513\text{K}, 2.5 \times 10^3 \text{kPa})$ 三种条件下，以 $5.0 \times 10^{-3} \text{mol BL}$ 为初始原料，在相同体积的刚性容器中发生反应， $\frac{x_{BD}/x_{BL}}{(x_{BD}/x_{BL})_{\max}}$ 随时间 t 变化关系如图乙所示。因反应在高压 H_2 氛围下进行，可忽略压强对反应速率的影响。曲线 a、b、c 中， $(x_{BD}/x_{BL})_{\max}$ 最大的是_____ (填代号)；与曲线 b 相比，曲线 c 达到 $\frac{x_{BD}/x_{BL}}{(x_{BD}/x_{BL})_{\max}} = 1.0$ 所需时间更长，原因是_____。

【答案】(1)-200(X+Y)

(2) a 或 c 8.3×10^{-8} 0.08 39%

(3) c 由于 b 和 c 代表的温度相同，而压强对反应速率的影响可忽略，压强增大反应 II、III 均是逆向移动， $(x_{BD}/x_{BL})_{\max}$ 增大，故 $\frac{x_{BD}/x_{BL}}{(x_{BD}/x_{BL})_{\max}} = 1.0$ 所需时间更长

【解析】(1) 依题意，结合已知信息，可推定在同温同压下，以同物质的量的 BL 或 BD 为初始原料，达到平衡时的状态相同，两个平衡完全等效。则以 $5.0 \times 10^{-3} \text{mol}$ 的 BL 为原料，达到平衡时放出 $X \text{kJ}$ 热量与同物质的量的 BD 为原料达到平衡时吸收 $Y \text{kJ}$ 热量的能量二者能量差值为 $(X+Y) \text{kJ}$ ，则 1mol 时二者能量差值为 $200(X+Y) \text{kJ}$ ，反应 I 为放热反应，因此焓变 $\Delta H = -200(X+Y) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 实验测定 $X < Y$ ，则达到平衡时 BD 物质转化量大于 BL 物质转化量，平衡状态 BD 物质的量较小，根据图示可知，表示 x_{BL} 变化的曲线是 a 或 c；该平衡状态下 BL 的分压是 $0.48 \times 3.0 \times 10^3 \text{kPa}$ ，BD 的分压是 $0.36 \times 3.0 \times 10^3 \text{kPa}$ ， H_2 的压强近似等于总压，故反应 I 平衡常数 $K_p = \frac{p(\text{BD})}{p(\text{BL}) \cdot p^2(\text{H}_2)} = \frac{0.36 \times 3 \times 10^3}{0.48 \times 3 \times 10^3 \times (3 \times 10^3)^2} \text{KPa}^{-2} = 8.3 \times 10^{-8} \text{kPa}^{-2}$ ；以 BL 为原料时，根据题给反应 I、II、III 可知，体系总物质的量的增加量正好是 BD 参与反应 II、III 的量，也正好是 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的物

质的量，设 t_1 时 BL 转化了 a mol，BD 转化了 b mol，则体系总物质的量为 $(5.0 \times 10^{-3} + b)$ mol，得

到 $\frac{5.0 \times 10^{-3} - a}{5.0 \times 10^{-3} + b} = 0.48$ 、 $\frac{a - b}{5.0 \times 10^{-3} + b} = 0.36$ ，求得 $a = \frac{55}{23} \times 10^{-3}$ 、 $b = \frac{1}{2.3} \times 10^{-3}$ ，则 t_1 时刻

$x_{H_2O} = \frac{b}{5 \times 10^{-3} + b} = 0.08$ ；此时 BD 的产率为 $\frac{a - b}{5 \times 10^{-3}} \times 100\% \approx 39\%$ 。

(3) 依题意，反应 I 是正向放热过程，以 BL 为初始原料，温度升高则平衡逆向移动，温度越高，

反应速率越快，达到平衡时的时间越短， $(x_{BD}/x_{BL})_{\max}$ 越小， $\frac{x_{BD}/x_{BL}}{(x_{BD}/x_{BL})_{\max}}$ 的值越大；相同温度时，

压强增大，BD 的比重增大， $(x_{BD}/x_{BL})_{\max}$ 增大，又可忽略压强对反应速率的影响，则 $(x_{BD}/x_{BL})_{\max}$

最大即 $\frac{x_{BD}/x_{BL}}{(x_{BD}/x_{BL})_{\max}}$ 最小，对应曲线 c；由于 b 和 c 代表的温度相同，而压强对反应速率的影响

可忽略，压强增大反应 II、III 均是逆向移动， $(x_{BD}/x_{BL})_{\max}$ 增大，故 $\frac{x_{BD}/x_{BL}}{(x_{BD}/x_{BL})_{\max}} = 1.0$ 所需时间更长。

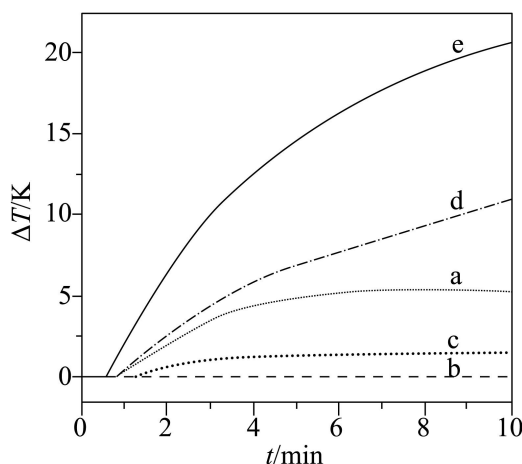
7. (2022·湖北卷) 自发热材料在生活中的应用日益广泛。某实验小组为探究“ $CaO-Al-H_2O$ ”

体系的发热原理，在隔热装置中进行了下表中的五组实验，测得相应实验体系的温度升高值

(ΔT) 随时间(t)的变化曲线，如图所示。

实验编号	反应物组成
a	0.20g CaO 粉末 5.0mL H ₂ O
b	0.15g Al 粉 5.0mL H ₂ O
c	0.15g Al 粉 5.0mL 饱和石灰水
d	0.15g Al 粉 5.0mL 石灰乳
e	0.15g Al 粉 0.20g CaO 粉末

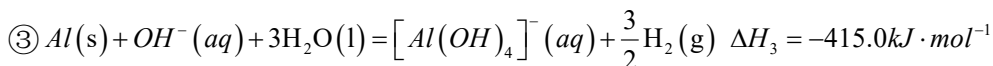
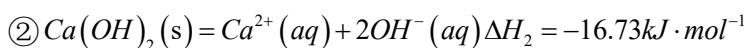
	5.0mL H ₂ O
--	------------------------



$\Delta T-t$ 的变化曲线

回答下列问题:

(1)已知:



则 $\text{CaO(s)} + 2\text{Al(s)} + 7\text{H}_2\text{O(l)} = \text{Ca}^{2+}\text{(aq)} + 2[\text{Al(OH)}_4]^-\text{(aq)} + 3\text{H}_2\text{(g)}$ 的 $\Delta H_4 =$ _____ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2)温度为 T 时, $K_{sp}[\text{Ca(OH)}_2] = x$, 则 Ca(OH)_2 饱和溶液中 $c(\text{OH}^-) =$ _____ (用含 x 的代数式表示)。

(3)实验 a 中, 4 min 后 ΔT 基本不变, 原因是_____。

(4)实验 b 中, ΔT 的变化说明 Al 粉与 H_2O 在该条件下 _____ (填“反应”或“不反应”)。实验 c 中, 前 3 min 的 ΔT 有变化, 其原因是_____; 3 min 后 ΔT 基本不变, 其原因是_____微粒的量有限。

(5)下列说法不能解释实验 d 在 10 min 内温度持续升高的是 _____ (填标号)。A. 反应②的发生促使反应①平衡右移

B. 反应③的发生促使反应②平衡右移

C. 气体的逸出促使反应③向右进行

D. 温度升高导致反应速率加快

(6)归纳以上实验结果,根据实验 e 的特征,用文字简述其发热原理_____。

【答案】(1)-911.9

(2) $\sqrt[3]{2x} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

(3) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在水中的溶解度小,反应①达到了平衡状态

(4) 不反应 Al 和溶液中的 OH^- 发生了反应 OH^-

(5)A

(6)实验 e 中,发生反应①、②和③,反应③中有气体生成,气体的逸出促使反应③向右进行,反应③的发生使得溶液中 OH^- 的浓度减小,促使反应②平衡右移,反应②的发生促使反应①平衡右移,这三步反应都是放热反应,温度升高导致反应速率加快。

【解析】(1)根据盖斯定律可得,①+②+2×③可得反应

$\text{CaO}(\text{s})+2\text{Al}(\text{s})+7\text{H}_2\text{O}(\text{l})=\text{Ca}^{2+}(\text{aq})+2[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}(\text{aq})+3\text{H}_2(\text{g})$, 则

$\Delta H_4=\Delta H_1+\Delta H_2+2\Delta H_3=(-65.17\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})+(-16.73\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})+2\times(-415.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})=-911.9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(2)温度为 T 时, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 饱和溶液中, $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})\rightleftharpoons\text{Ca}^{2+}(\text{aq})+2\text{OH}^{-}(\text{aq})$, $c(\text{OH}^{-})=2c(\text{Ca}^{2+})$,

$K_{sp}[\text{Ca}(\text{OH})_2]=c(\text{Ca}^{2+})\cdot c^2(\text{OH}^{-})=x$, 则 $c(\text{OH}^{-})=\sqrt[3]{2x} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

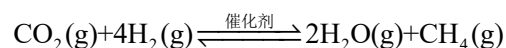
(3)实验 a 中, CaO 和 H_2O 反应①生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 4min 后 ΔT 基本不变, 是因为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在水中的溶解度小, 反应①达到了平衡状态。

(4)实验 b 中, ΔT 几乎不变, 说明 Al 粉与 H_2O 在该条件下不反应; 实验 c 中, 前 3min 的 ΔT 有变化, 是因为 Al 和溶液中的 OH^- 发生了反应, 3min 后 ΔT 基本不变, 是因为饱和石灰水中 OH^- 的浓度较低, OH^- 的量有限。

(5)实验 d 中, 发生反应②和③, 反应③中有气体生成, 气体的逸出促使反应③向右进行, 反应③的发生使得溶液中 OH^- 的浓度减小, 促使反应②平衡右移, 这两步反应都是放热反应, 温度升高导致反应速率加快; 综上所述, 实验 d 在 10min 内温度持续升高与反应①无关, 故选 A。

(6)实验 e 中, 发生反应①、②和③, 反应③中有气体生成, 气体的逸出促使反应③向右进行, 反应③的发生使得溶液中 OH^- 的浓度减小, 促使反应②平衡右移, 反应②的发生促使反应①平衡右移, 这三步反应都是放热反应, 温度升高导致反应速率加快。

8. (2022·海南卷) 某空间站的生命保障系统功能之一是实现氧循环, 其中涉及反应:



回答问题:

(1)已知：电解液态水制备1mol O₂(g)，电解反应的 $\Delta H=+572\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。由此计算H₂(g)的燃烧热(焓) $\Delta H=$ _____ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(2)已知：CO₂(g)+4H₂(g) $\xrightleftharpoons{\text{催化剂}}$ 2H₂O(g)+CH₄(g)的平衡常数(K)与反应温度(t)之间的关系如图1所示。

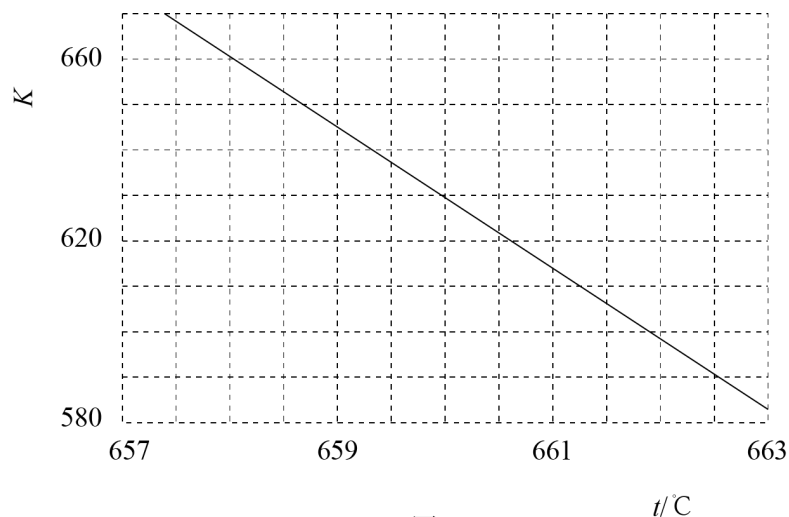


图1

①若反应为基元反应，且反应的 ΔH 与活化能(E_a)的关系为 $|\Delta H|>E_a$ 。补充完成该反应过程的能量变化示意图(图2)_____。

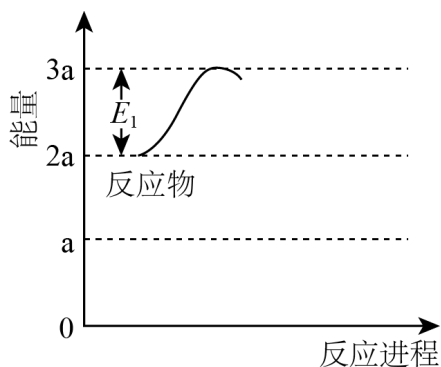


图2

②某研究小组模拟该反应，温度t下，向容积为10L的抽空的密闭容器中通入0.1mol CO₂和0.4mol H₂，反应平衡后测得容器中n(CH₄)=0.05mol。则CO₂的转化率为_____，反应温度t约为_____°C。

(3)在相同条件下，CO₂(g)与H₂(g)还会发生不利于氧循环的副反应：

CO₂(g)+3H₂(g) $\xrightleftharpoons{\text{催化剂}}$ H₂O(g)+CH₃OH(g)，在反应器中按n(CO₂):n(H₂)=1:4通入反应物，在不同温

度、不同催化剂条件下，反应进行到 2min 时，测得反应器中 CH_3OH 、 CH_4 浓度($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)如下表所示。

催化剂	$t=350^\circ\text{C}$		$t=400^\circ\text{C}$	
	$c(\text{CH}_3\text{OH})$	$c(\text{CH}_4)$	$c(\text{CH}_3\text{OH})$	$c(\text{CH}_4)$
催化剂I	10.8	12722	345.2	42780
催化剂II	9.2	10775	34	38932

在选择使用催化剂I和 350°C 条件下反应，0~2min 生成 CH_3OH 的平均反应速率为

_____ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ；若某空间站的生命保障系统实际选择使用催化剂II和 400°C 的反应条件，原因是_____。

【答案】(1)-286



(3) 5.4 相同催化剂， 400°C 的反应速率更快，相同温度，催化剂II副产物浓度低，甲烷与甲醇比例高

【解析】(1)电解液态水制备 $1\text{mol O}_2(\text{g})$ ，电解反应的 $\Delta H=+572\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，由此可以判断， $2\text{mol H}_2(\text{g})$ 完全燃烧消耗 $1\text{mol O}_2(\text{g})$ ，生成液态水的同时放出的热量为 572kJ ，故 $1\text{mol H}_2(\text{g})$ 完全燃烧生成液态水放出的热量为 286kJ ，因此， $\text{H}_2(\text{g})$ 的燃烧热(焓) $\Delta H=-286\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(2)①由 $\text{CO}_2(\text{g})+4\text{H}_2(\text{g})\xrightleftharpoons{\text{催化剂}}2\text{H}_2\text{O}(\text{g})+\text{CH}_4(\text{g})$ 的平衡常数(K)与反应温度(t)之间的关系图可知，K 随着温度升高而减小，故该反应为放热反应。若反应为基元反应，则反应为一步完成，由于反应的 ΔH 与活化能(E_a)的关系为 $|\Delta H|>E_a$ ，由图 2 信息可知 $E_a=a\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，则 $|\Delta H|>a\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，

该反应为放热反应，生成物的总能量小于反应物的，因此该反应过程的能量变化示意图为：

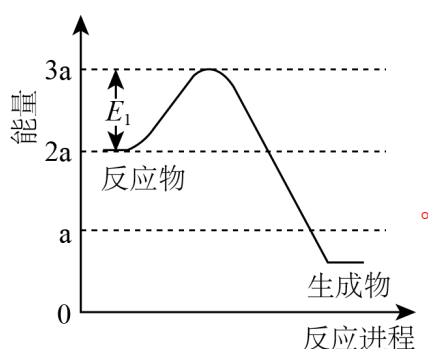


图2

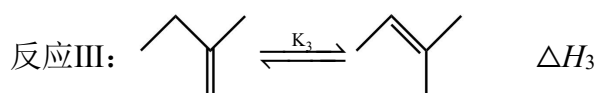
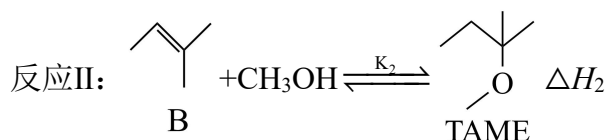
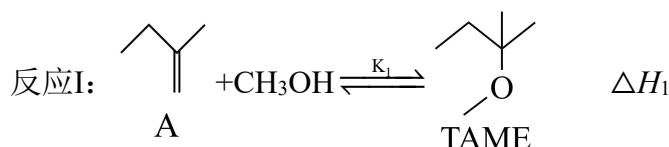
②温度 t 下，向容积为 10L 的抽空的密闭容器中通入 0.1mol CO_2 和 0.4mol H_2 ，反应平衡后测得容器中 $n(\text{CH}_4)=0.05\text{mol}$ ，则 CO_2 的转化率为 $\frac{0.05\text{mol}}{0.1\text{mol}}=0.5$ ，根据 C 元素守恒可知， CO_2 的平衡量为 0.05mol， CO_2 和 H_2 是按化学计量数之比投料的，则 H_2 的平衡量为 0.2mol， $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的平衡量是 $\text{CH}_4(\text{g})$ 的 2 倍，则 $n(\text{H}_2\text{O})=0.1\text{mol}$ ， $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 、 $\text{CH}_4(\text{g})$ 的平衡浓度分别为

$0.005\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.02\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.005\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，则该反应的平衡常数 $K=\frac{0.01^2\times 0.005}{0.005\times 0.02^4}=625$ ，根据图 1 中的信息可知，反应温度 t 约为 660.2°C 。

(3)在选择使用催化剂I和 350°C 条件下反应，由表中信息可知，0~2min CH_3OH 的浓度由 0 增加到 $10.8\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，因此，0~2min 生成 CH_3OH 的平均反应速率为 $\frac{10.8\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}{2\text{min}}=5.4\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ；由表中信息可知，在选择使用催化剂I和 350°C 条件下反应，0~2min CH_3OH 的浓度由 0 增加到 $10.8\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $c(\text{CH}_4):c(\text{CH}_3\text{OH})=12722:10.8\approx 1178$ ；在选择使用催化剂II和 350°C 的反应条件下，0~2min CH_3OH 的浓度由 0 增加到 $9.2\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $c(\text{CH}_4):c(\text{CH}_3\text{OH})=10775:9.2\approx 1171$ ；在选择使用催化剂I和 400°C 条件下反应，0~2min CH_3OH 的浓度由 0 增加到 $345.2\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $c(\text{CH}_4):c(\text{CH}_3\text{OH})=42780:345.2\approx 124$ ；在选择使用催化剂II和 400°C 的反应条件下，0~2min CH_3OH 的浓度由 0 增加到 $34\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $c(\text{CH}_4):c(\text{CH}_3\text{OH})=38932:34\approx 1145$ 。因此，若某空间站的生命保障系统实际选择使用催化剂II和 400°C 的反应条件的的原因是：相同催化剂， 400°C 的反应速率更快，相同温度，催化剂II副产物浓度低，甲烷与甲醇比例高。

【2021 年】

1. (2021·山东卷) 2-甲氧基-2-甲基丁烷(TAME)常用作汽油原添加剂。在催化剂作用下, 可通过甲醇与烯烃的液相反应制得, 体系中同时存在如图反应:

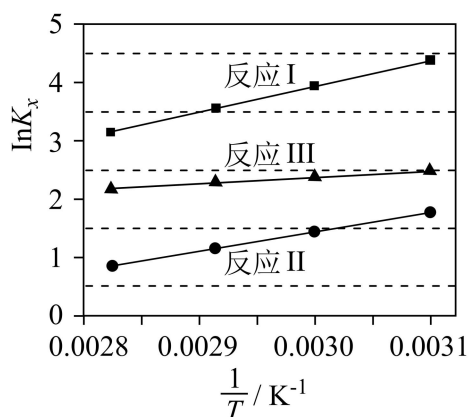


回答下列问题:

(1) 反应I、II、III以物质的量分数表示的平衡常数 K_x 与温度 T 变化关系如图所示。据图判断,

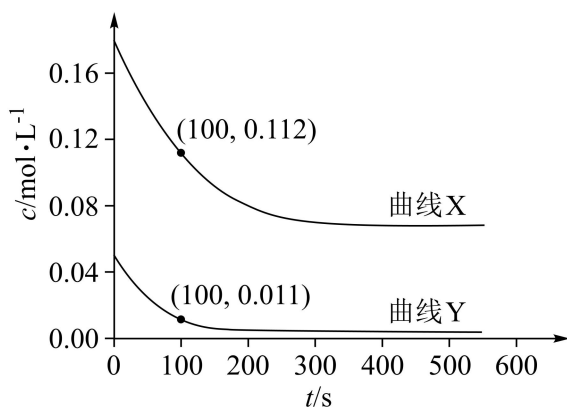
A 和 B 中相对稳定的是__(用系统命名法命名); $\frac{\Delta H_1}{\Delta H_2}$ 的数值范围是__(填标号)。

A. <-1 B. $-1 \sim 0$ C. $0 \sim 1$ D. >1



(2) 为研究上述反应体系的平衡关系, 向某反应容器中加入 1.0mol TAME, 控制温度为 353K, 测得 TAME 的平衡转化率为 α 。已知反应III的平衡常数 $K_{x3}=9.0$, 则平衡体系中 B 的物质的量为__mol, 反应I的平衡常数 $K_{x1}=___$ 。同温同压下, 再向该容器中注入惰性溶剂四氢呋喃稀释, 反应I的化学平衡将__(填“正向移动”“逆向移动”或“不移动”)平衡时, A 与 CH_3OH 物质的量浓度之比 $c(A): c(CH_3OH)=___$ 。

(3) 为研究反应体系的动力学行为, 向盛有四氢呋喃的另一容器中加入一定量 A、B 和 CH_3OH 。控制温度为 353K, A、B 物质的量浓度 c 随反应时间 t 的变化如图所示。代表 B 的变化曲线为__(填“X”或“Y”); $t=100s$ 时, 反应III的正反应速率 $v_{正}$ __逆反应速率 $v_{逆}$ (填“>”“<”或“=)。



【答案】2-甲基-2-丁烯 D 0.9α $\frac{10(1-\alpha)(1+\alpha)}{\alpha^2}$ 逆向移动 1:10 X <

【详解】

(1)由平衡常数 K_x 与温度 T 变化关系曲线可知，反应I、II、III的平衡常数的自然对数随温度升高（要注意横坐标为温度的倒数）而减小，说明3个反应均为放热反应，即 $\Delta H_1 < 0$ 、 $\Delta H_2 < 0$ 、 $\Delta H_3 < 0$ ，因此，A的总能量高于B的总能量，能量越低越稳定，A和B中相对稳定的是B，其用系统命名法命名为2-甲基-2-丁烯；由盖斯定律可知， $I-II=III$ ，则 $\Delta H_1 - \Delta H_2 = \Delta H_3 < 0$ ，因此

$\Delta H_1 < \Delta H_2$ ，由于放热反应的 ΔH 越小，其绝对值越大，则 $\frac{\Delta H_1}{\Delta H_2}$ 的数值范围是大于1，选D。

(2)向某反应容器中加入1.0mol TAME，控制温度为353K，测得TAME的平衡转化率为 α ，则平衡时 $n(\text{TAME}) = (1-\alpha) \text{ mol}$ ， $n(\text{A}) + n(\text{B}) = n(\text{CH}_3\text{OH}) = \alpha \text{ mol}$ 。已知反应III的平衡常数 $K_{x3} = 9.0$ ，则

$\frac{n(\text{B})}{n(\text{A})} = 9.0$ ，将该式代入上式可以求出平衡体系中B的物质的量为 $0.9\alpha \text{ mol}$ ， $n(\text{A}) = 0.1\alpha \text{ mol}$ ，

反应I的平衡常数 $K_{x1} = \frac{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}}{0.1 \left(\frac{\alpha}{1+\alpha} \right)^2} = \frac{10(1-\alpha)(1+\alpha)}{\alpha^2}$ 。同温同压下，再向该容器中注入惰性溶

剂四氢呋喃稀释，反应I的化学平衡将向着分子数增大的方向移动，即逆向移动。平衡时，TAME的转化率变大，但是平衡常数不变，A与CH₃OH物质的量浓度之比不变， $c(\text{A}) : c(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.1\alpha : \alpha = 1:10$ 。

(3)温度为353K，反应III的平衡常数 $K_{x3} = 9.0$ ， $\frac{n(\text{B})}{n(\text{A})} = 9.0$ 。由A、B物质的量浓度 c 随反应时间 t 的变化曲线可知，X代表的平衡浓度高于Y，则代表B的变化曲线为X；由母线的变化趋

势可知, 100s 以后各组分的浓度仍在变化, $t=100\text{s}$ 时 $\frac{n(\text{B})}{n(\text{A})} = \frac{0.112}{0.011} \approx 10.2 > 9$, 因此, 反应Ⅲ

正在向逆反应方向移动, 故其正反应速率 $v_{\text{正}}$ 小于逆反应速率 $v_{\text{逆}}$, 填 $<$ 。

2. (2021·浙江卷) 含硫化合物是实验室和工业上的常用化学品。请回答:

(1) 实验室可用铜与浓硫酸反应制备少量 SO_2 :

$\text{Cu(s)} + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l}) = \text{CuSO}_4(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O(l)}$ $\Delta H = -11.9\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。判断该反应的自发性并说明理由_____。

(2) 已知 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ $\Delta H = -198\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。850K 时, 在一恒容密闭反应器中充入一定量的 SO_2 和 O_2 , 当反应达到平衡后测得 SO_2 、 O_2 和 SO_3 的浓度分别为 $6.0 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $8.0 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $4.4 \times 10^{-2}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

①该温度下反应的平衡常数为_____。

②平衡时 SO_2 的转化率为_____。

(3) 工业上主要采用接触法由含硫矿石制备硫酸。

①下列说法正确的是_____。

A. 须采用高温高压的反应条件使 SO_2 氧化为 SO_3

B. 进入接触室之前的气流无需净化处理

C. 通入过量的空气可以提高含硫矿石和 SO_2 的转化率

D. 在吸收塔中宜采用水或稀硫酸吸收 SO_3 以提高吸收速率

②接触室结构如图 1 所示, 其中 1~4 表示催化剂层。图 2 所示进程中表示热交换过程的是_____。

A. $a_1 \rightarrow b_1$ B. $b_1 \rightarrow a_2$ C. $a_2 \rightarrow b_2$ D. $b_2 \rightarrow a_3$ E. $a_3 \rightarrow b_3$ F. $b_3 \rightarrow a_4$ G. $a_4 \rightarrow b_4$

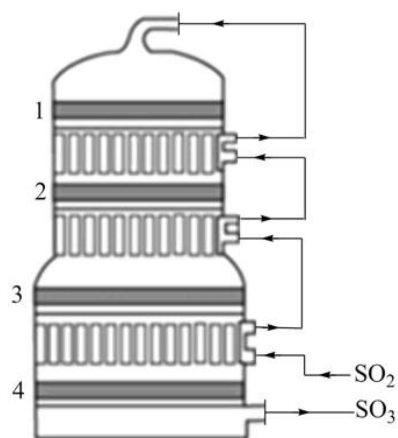


图1

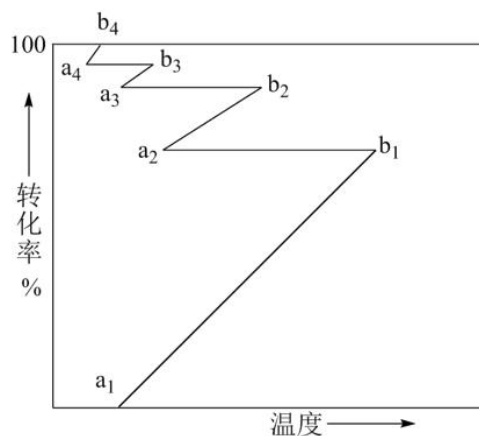


图2

③对于放热的可逆反应，某一给定转化率下，最大反应速率对应的温度称为最适宜温度。在图3中画出反应 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ 的转化率与最适宜温度(曲线I)、平衡转化率与温度(曲线II)的关系曲线示意图(标明曲线I、II)_____。

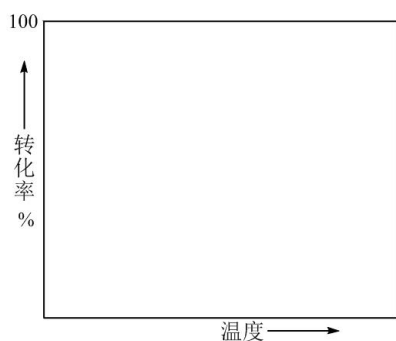


图3

(4)一定条件下，在 $\text{Na}_2\text{S}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液体系中，检测得到 pH-时间振荡曲线如图4，同时观察到体系由澄清→浑浊→澄清的周期性变化。可用一组离子方程式表示每一个周期内的反应进程，请补充其中的2个离子方程式。

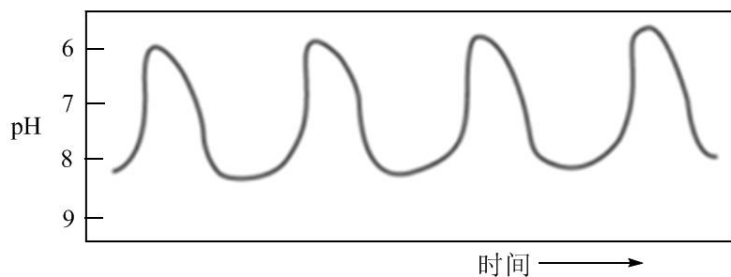
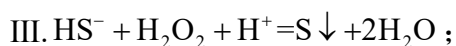


图4

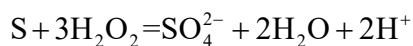
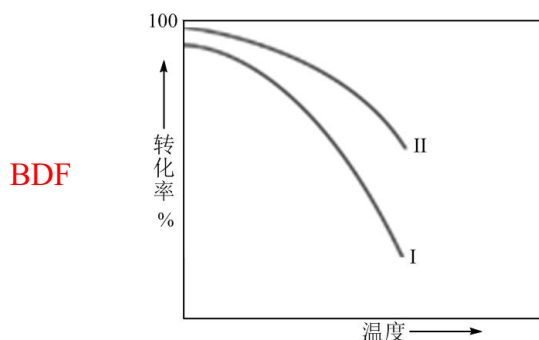


II. ① _____;



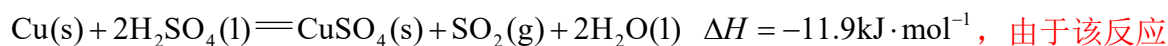
IV. ②_____。

【答案】不同温度下都能自发，是因为 $\Delta H < 0, \Delta S > 0$ $6.7 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$ 88% C



【详解】

(1) 实验室可用铜与浓硫酸反应制备少量 SO_2 的反应为



$\Delta H < 0, \Delta S > 0$ ，因此该反应在任何温度下都能自发进行。

(2) ①根据题中所给的数据可以求出该温度下 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ 的平衡常数为

$$K = \frac{c^2(\text{SO}_3)}{c^2(\text{SO}_2)c(\text{O}_2)} = \frac{(4.4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2}{(6.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2 \times 8.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 6.7 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$$

②平衡时 SO_2 的转化率为

$$\frac{c(\text{SO}_3)}{c(\text{SO}_2) + c(\text{SO}_3)} \times 100\% = \frac{4.4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{6.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + 4.4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \times 100\% = 88\% ;$$

(3) ①A. 在常压下 SO_2 催化氧化为 SO_3 的反应中， SO_2 的转化率已经很高，工业上有采用高压的反应条件，A 说法不正确；

B. 进入接触室之前的气流中含有会使催化剂中毒的物质，需经净化处理以防止催化剂中毒，B 说法不正确；

C. 通入过量的空气可以增大氧气的浓度，可以使含硫矿石充分反应，并使化学平衡

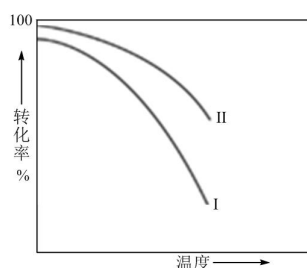
$2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ 向正反应方向移动，因此可以提高含硫矿石和 SO_2 的转化率；

D. SO_3 与水反应放出大量的热，在吸收塔中若采用水或稀硫酸吸收 SO_3 ，反应放出的热量会使硫酸形成酸雾从而影响 SO_3 被水吸收导致 SO_3 的吸收速率减小，因此，在吸收塔中不宜采用水或稀硫酸吸收 SO_3 ，D 说法不正确。

综上所述，相关说法正确的是 C；

②反应混合物在热交换气中与原料气进行热交换，在热交换过程中，反应混合物不与催化剂接触，化学反应速率大幅度减小，故虽然反应混合物的温度降低， SO_2 的转化率基本不变，因此，图 2 所示进程中表示热交换过程的是 $b_1 \rightarrow a_2$ 、 $b_2 \rightarrow a_3$ 、 $b_3 \rightarrow a_4$ ，因此选 BDF；

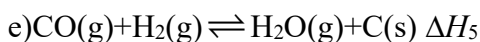
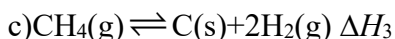
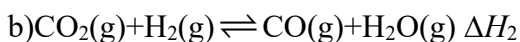
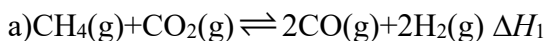
③对于放热的可逆反应 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ ，该反应的最适宜温度为催化剂的催化活性最好时所对应的温度，在该温度下化学反应速率最大， SO_2 的转化率也最大；当温度高于最适宜温度后，催化剂的催化活性逐渐减小，催化剂对化学反应速率的影响超过了温度升高对化学反应速率的影响，因此化学反应速率逐渐减小， SO_2 的转化率也逐渐减小；由于该反应为放热反应，随着温度的升高， SO_2 的平衡转化率减小；由于反应混合物与催化剂层的接触时间较少，在实际的反应时间内反应还没有达到化学平衡状态，故在相应温度下 SO_2 的转化率低于其平衡转化率。因此，反应 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ 的转化率与最适宜温度（曲线 I）、平衡转化率与温度（曲线 II）的关系曲线示意图可表示如下：



(4)由 pH-时间振荡曲线可知，在 $\text{Na}_2\text{S}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液体系中，溶液的 pH 呈先增大后减小的周期性变化，同时观察到体系由澄清→浑浊→澄清的周期性变化，硫化钠与硫酸反应生成

HS^- ， $\text{S}^{2-} + \text{H}^+ = \text{HS}^-$ ，然后发生 $\text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ ，该过程溶液的 pH 基本不变，溶液保持澄清；溶液变浑浊时 HS^- 被 H_2O_2 氧化为 S ，即发生 $\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ = \text{S} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ，该过程溶液的 pH 增大；溶液又变澄清时 S 又被 H_2O_2 氧化为 SO_4^{2-} ，发生 $\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}_2 = \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$ ，该过程溶液的 pH 在减小。因此可以推测该过程中每一个周期内的反应进程中依次发生了如下离子反应： $\text{S}^{2-} + \text{H}^+ = \text{HS}^-$ 、 $\text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}_2 = \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ 、 $\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ = \text{S} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}_2 = \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$ 。

3. (2021·广东卷) 我国力争于 2030 年前做到碳达峰，2060 年前实现碳中和。 CH_4 与 CO_2 重整是 CO_2 利用的研究热点之一。该重整反应体系主要涉及以下反应：

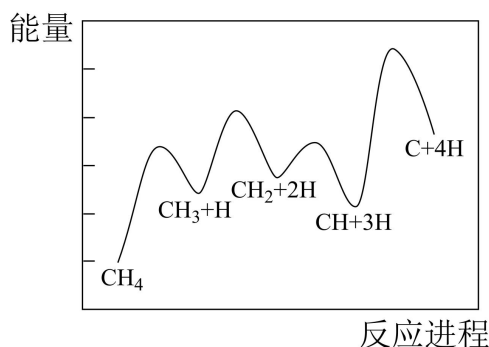


(1) 根据盖斯定律，反应 a 的 $\Delta H_1 =$ _____ (写出一个代数式即可)。

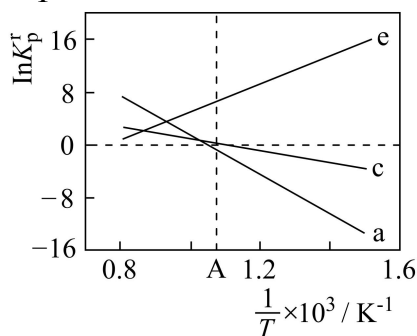
(2) 上述反应体系在一定条件下建立平衡后，下列说法正确的有 _____。

- A. 增大 CO_2 与 CH_4 的浓度，反应 a、b、c 的正反应速率都增加
- B. 移去部分 $\text{C}(\text{s})$ ，反应 c、d、e 的平衡均向右移动
- C. 加入反应 a 的催化剂，可提高 CH_4 的平衡转化率
- D. 降低反应温度，反应 a~e 的正、逆反应速率都减小

(3) 一定条件下， CH_4 分解形成碳的反应历程如图所示。该历程分 _____ 步进行，其中，第 _____ 步的正反应活化能最大。



(4) 设 K_p^r 为相对压力平衡常数，其表达式写法：在浓度平衡常数表达式中，用相对分压代替浓度。气体的相对分压等于其分压（单位为 kPa）除以 p_0 ($p_0=100\text{kPa}$)。反应 a、c、e 的 $\ln K_p^r$ 随 $\frac{1}{T}$ （温度的倒数）的变化如图所示。



① 反应 a、c、e 中，属于吸热反应的有_____ (填字母)。

② 反应 c 的相对压力平衡常数表达式为 $K_p^r =$ _____。

③ 在图中 A 点对应温度下、原料组成为 $n(\text{CO}_2):n(\text{CH}_4)=1:1$ 、初始总压为 100kPa 的恒容密闭容器中进行反应，体系达到平衡时 H_2 的分压为 40kPa 。计算 CH_4 的平衡转化率，写出计算过程_____。

(5) CO_2 用途广泛，写出基于其物理性质的一种用途：_____。

【答案】 $\Delta H_2 + \Delta H_3 - \Delta H_5$ 或 $\Delta H_3 - \Delta H_4$ AD 4 4 ac $\frac{(\frac{p(\text{H}_2)}{p_0})^2}{(\frac{p(\text{CH}_4)}{p_0})}$ 68% 做冷

冻剂

【分析】

根据盖斯定律计算未知反应的反应热；根据影响化学反应速率和化学平衡的因素判断反应速率的变化及转化率的变化；根据图像及曲线高低判断反应进程和活化能的相对大小；根据平衡时反应物的分压计算平衡转化率；根据 CO_2 的物理性质推测 CO_2 的用途。

【详解】

(1) 根据题目所给出的反应方程式关系可知， $a=b+c-e=c-d$ ，根据盖斯定律则有

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 - \Delta H_5 = \Delta H_3 - \Delta H_4;$$

(2) A. 增大 CO_2 和 CH_4 的浓度，对于反应 a、b、c 来说，均增大了反应物的浓度，反应的正反应速率增大，A 正确；

B. 移去部分 C(s), 没有改变反应体系中的压强, 反应的正逆反应速率均不变, 平衡不移动, B 错误;

C. 催化剂可以同等条件下增大正逆反应速率, 只能加快反应进程, 不改变反应的平衡状态, 平衡转化率不变, C 错误;

D. 降低温度, 体系的总能量降低, 正、逆反应速率均减小, D 正确;

故答案选 AD;

(3)由图可知, 反应过程中能量变化出现了 4 个峰, 即吸收了 4 次活化能, 经历了 4 步反应; 且从左往右看 4 次活化能吸收中, 第 4 次对应的峰最高, 即正反应方向第 4 步吸收的能量最多, 对应的正反应活化能最大。

(4)①随着温度的升高, 反应 a 和 c 的 $\ln K_p^r$ 增大, 说明 K_p^r 的数值增大, 反应向正反应方向进行, 反应 a 和 c 为吸热反应, 同理反应 e 的 $\ln K_p^r$ 减小, 说明 K_p^r 的减小, 反应向逆反应方向进行, 反应 e 为放热反应, 故答案为 ac;

②用相对分压代替浓度, 则反应 c 的平衡常数表达式 $K_p^r = \frac{(\frac{p(\text{H}_2)}{p_0})^2}{(\frac{p(\text{CH}_4)}{p_0})}$;

③由图可知, A 处对应反应 c 的 $\ln K_p^r = 0$, 即 $K_p^r = \frac{(\frac{p(\text{H}_2)}{p_0})^2}{(\frac{p(\text{CH}_4)}{p_0})} = 1$, 解方程的 $p^2(\text{H}_2) = p(\text{CH}_4)$, 已

知反应平衡时 $p(\text{H}_2) = 40\text{kPa}$, 则有 $p(\text{CH}_4) = 16\text{kPa}$, 且初始状态时 $p(\text{CH}_4) = \frac{1}{1+1} \times 100\text{kPa} = 50\text{kPa}$,

故 CH_4 的平衡转化率为 $\frac{50\text{kPa} - 16\text{kPa}}{50\text{kPa}} \times 100\% = 68\%$;

(5)固态 CO_2 即为干冰, 干冰用于制冷或人工降雨均是利用其物理性质。

【点睛】

本题难点在于 K_p^r 与 $\frac{1}{T}$ 关系曲线的判断, 在曲线中斜率为正为放热反应, 斜率为负为吸热反应。

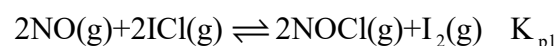
4. (2021·全国乙卷) 一氯化碘(ICl)是一种卤素互化物, 具有强氧化性, 可与金属直接反应, 也可用作有机合成中的碘化剂。回答下列问题:

(1)历史上海藻提碘中得到一种红棕色液体, 由于性质相似, Liebig 误认为是 ICl, 从而错过了一种新元素的发现, 该元素是_____。

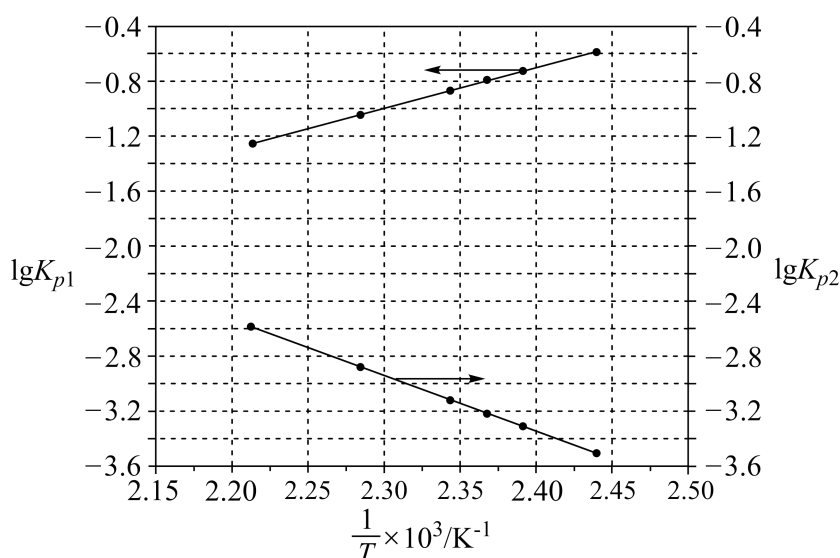
(2) 氯铂酸钡(BaPtCl_6)固体加热时部分分解为 BaCl_2 、Pt 和 Cl_2 ，376.8°C 时平衡常数

$K'_p = 1.0 \times 10^4 \text{ Pa}^2$ ，在一硬质玻璃烧瓶中加入过量 BaPtCl_6 ，抽真空后，通过一支管通入碘蒸气(然后将支管封闭)，在 376.8°C，碘蒸气初始压强为 20.0 kPa。376.8°C 平衡时，测得烧瓶中压强为 32.5 kPa，则 $p_{\text{I}_2} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kPa}$ ，反应 $2\text{ICl}(\text{g}) = \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ 的平衡常数 $K = \underline{\hspace{2cm}}$ (列出计算式即可)。

(3) McMorris 测定和计算了在 136~180°C 范围内下列反应的平衡常数 K_p 。



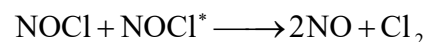
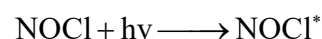
得到 $\lg K_{p1} \sim \frac{1}{T}$ 和 $\lg K_{p2} \sim \frac{1}{T}$ 均为线性关系，如下图所示：



① 由图可知，NOCl 分解为 NO 和 Cl_2 反应的 ΔH 0 (填“大于”或“小于”)

② 反应 $2\text{ICl}(\text{g}) = \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ 的 $K = \underline{\hspace{2cm}}$ (用 K_{p1} 、 K_{p2} 表示)：该反应的 ΔH 0 (填“大于”或“小于”)，写出推理过程 。

(4) Kistiakowsky 曾研究了 NOCl 光化学分解反应，在一定频率(ν)光的照射下机理为：



其中 $h\nu$ 表示一个光子能量, NOCl^* 表示 NOCl 的激发态。可知, 分解 1mol 的 NOCl 需要吸收 _____ mol 光子。

【答案】 溴(或 Br) 24.8 $\frac{100 \times (20 \times 10^3 - 12.4 \times 10^3)}{(24.8 \times 10^3)^2}$ 大于 $K_{p1} \cdot K_{p2}$ 大于

设 $T' > T$, 即 $\frac{1}{T'} < \frac{1}{T}$, 由图可知: $\lg K_{p2}(T') - \lg K_{p2}(T) > |\lg K_{p1}(T') - \lg K_{p1}(T)| = \lg K_{p1}(T) - \lg K_{p1}(T')$

则: $\lg [K_{p2}(T') \cdot K_{p1}(T')] > \lg [K_{p2}(T) \cdot K_{p1}(T)]$, 即 $k(T') > k(T)$, 因此该反应正反应为吸热反应,

即 ΔH 大于 0 0.5

【详解】

(1) 红棕色液体, 推测为溴单质, 因此错过发现的元素是溴(或 Br);

(2) 由题意玻 376.8°C 时玻璃烧瓶中发生两个反应: $\text{BaPtCl}_6(\text{s}) \rightleftharpoons \text{BaCl}_2(\text{s}) + \text{Pt}(\text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g})$ 、

$\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{ICl}(\text{g})$ 。 $\text{BaPtCl}_6(\text{s}) \rightleftharpoons \text{BaCl}_2(\text{s}) + \text{Pt}(\text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g})$ 的平衡常数 $K'_p = 1.0 \times 10^4 \text{Pa}^2$, 则

平衡时 $p^2(\text{Cl}_2) = 1.0 \times 10^4 \text{Pa}^2$, 平衡时 $p(\text{Cl}_2) = 100 \text{Pa}$, 设到达平衡时 $\text{I}_2(\text{g})$ 的分压减小 $p \text{kPa}$, 则

	$\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{ICl}(\text{g})$		
开始/(kPa)	20.0	0	
变化/(kPa)	p	$2p$	, 376.8°C 平衡时, 测得烧瓶中压强为 32.5 kPa, 则
平衡/(kPa)	0.1	$20.0 - p$	$2p$

$0.1 + 20.0 + p = 32.5$, 解得 $p = 12.4$, 则平衡时 $p_{\text{ICl}} = 2p \text{ kPa} = 2 \times 12.4 \text{ kPa} = 24.8 \text{ kPa}$; 则平衡时, $\text{I}_2(\text{g})$ 的

分压为 $(20.0 - p) \text{ kPa} = (20 \times 10^3 - 12.4 \times 10^3) \text{ Pa}$, $p_{\text{ICl}} = 24.8 \text{ kPa} = 24.8 \times 10^3 \text{ Pa}$, $p(\text{Cl}_2) = 0.1 \text{ kPa} = 100 \text{ Pa}$, 因

此反应 $2\text{ICl}(\text{g}) = \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ 的平衡常数 $K = \frac{100 \times (20 \times 10^3 - 12.4 \times 10^3)}{(24.8 \times 10^3)^2}$;

(3) ① 结合图可知, 温度越高, $\frac{1}{T}$ 越小, $\lg K_{p2}$ 越大, 即 K_{p2} 越大, 说明升高温度平衡

$2\text{NOCl}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 正向移动, 则 NOCl 分解为 NO 和 Cl_2 反应的 $\Delta H > 0$;

② I. $2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{ICl}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NOCl}(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ K_{p1}

II. $2\text{NOCl}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ K_{p2}

I+II得 $2\text{ICl}(\text{g}) = \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ ，则 $2\text{ICl}(\text{g}) = \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ 的 $K = K_{\text{p1}} \cdot K_{\text{p2}}$ ；该反应的 ΔH 大于 0；

推理过程如下：设 $T' > T$ ，即 $\frac{1}{T'} < \frac{1}{T}$ ，由图可知：

$\lg K_{\text{p2}}(T') - \lg K_{\text{p2}}(T) > |\lg K_{\text{p1}}(T') - \lg K_{\text{p1}}(T)| = \lg K_{\text{p1}}(T) - \lg K_{\text{p1}}(T')$ 则：

$\lg [K_{\text{p2}}(T') \cdot K_{\text{p1}}(T')] > \lg [K_{\text{p2}}(T) \cdot K_{\text{p1}}(T)]$ ，即 $k(T') > k(T)$ ，因此该反应正反应为吸热反应，即 ΔH 大于 0；

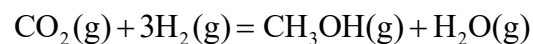
(4)I. $\text{NOCl} + h\nu \longrightarrow \text{NOCl}^*$

II. $\text{NOCl} + \text{NOCl}^* \longrightarrow 2\text{NO} + \text{Cl}_2$

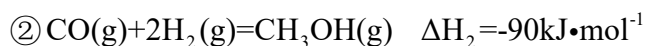
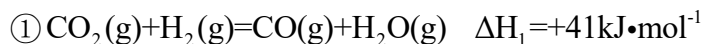
I+II得总反应为 $2\text{NOCl} + h\nu = 2\text{NO} + \text{Cl}_2$ ，因此 2mol NOCl 分解需要吸收 1mol 光子能量，则分解 1mol 的 NOCl 需要吸收 0.5mol 光子。

5. (2021·全国甲卷) 二氧化碳催化加氢制甲醇，有利于减少温室气体二氧化碳。回答下列问题：

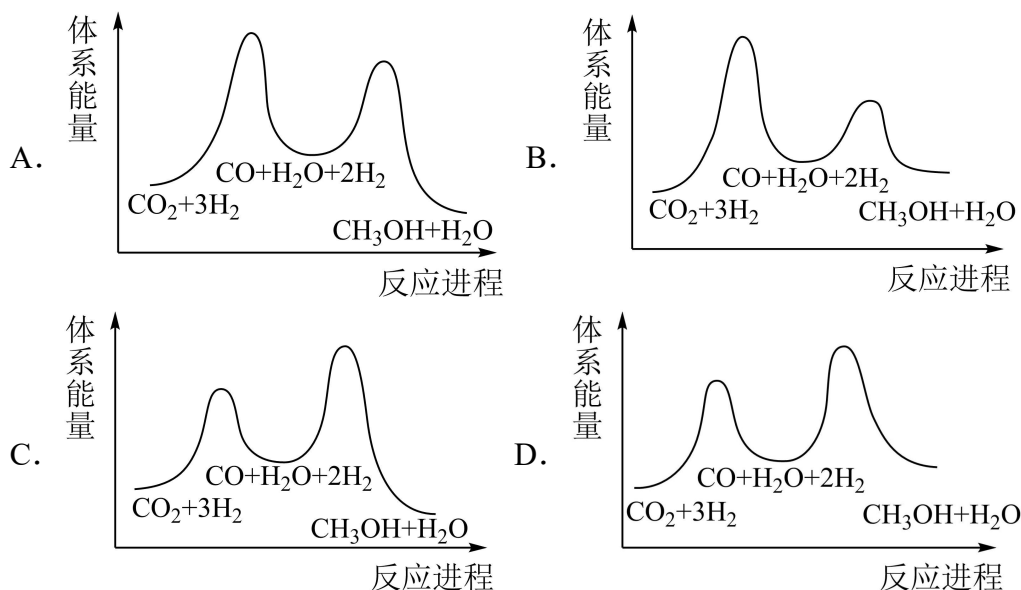
(1) 二氧化碳加氢制甲醇的总反应可表示为：



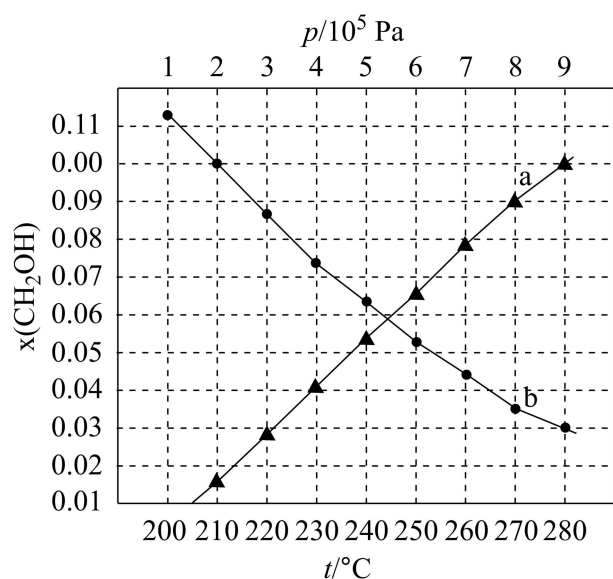
该反应一般认为通过如下步骤来实现：



总反应的 $\Delta H =$ _____ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；若反应①为慢反应，下列示意图中能体现上述反应能量变化的是 _____ (填标号)，判断的理由是 _____。



(2) 合成总反应在起始物 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}_2)=3$ 时, 在不同条件下达到平衡, 设体系中甲醇的物质的量分数为 $x(\text{CH}_3\text{OH})$, 在 $t=250^\circ\text{C}$ 下的 $x(\text{CH}_3\text{OH}) \sim p$ 、在 $p=5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下的 $x(\text{CH}_3\text{OH}) \sim t$ 如图所示。



① 用各物质的平衡分压表示总反应的平衡常数, 表达式 $K_p =$ _____;

② 图中对应等压过程的曲线是 _____, 判断的理由是 _____;

③ 当 $x(\text{CH}_3\text{OH})=0.10$ 时, CO_2 的平衡转化率 $\alpha =$ _____, 反应条件可能为 _____ 或 _____。

【答案】-49 A ΔH_1 为正值, ΔH_2 为和 ΔH 为负值, 反应①的活化能大于反应②的

$$\frac{p(\text{H}_2\text{O}) \cdot p(\text{CH}_3\text{OH})}{p^3(\text{H}_2) \cdot p(\text{CO}_2)}$$

b 总反应 $\Delta H < 0$, 升高温度时平衡向逆反应方向移动, 甲醇的物质

的量分数变小 33.3% $5 \times 10^5 \text{Pa}$, 210°C $9 \times 10^5 \text{Pa}$, 250°C

【详解】

(1) 二氧化碳加氢制甲醇的总反应可表示为: $\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 该反应一

般认为通过如下步骤来实现: ① $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta H_1 = +41 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ②

$\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ $\Delta H_2 = -90 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 根据盖斯定律可知, ①+②可得二氧化碳加氢制

甲醇的总反应为: $\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

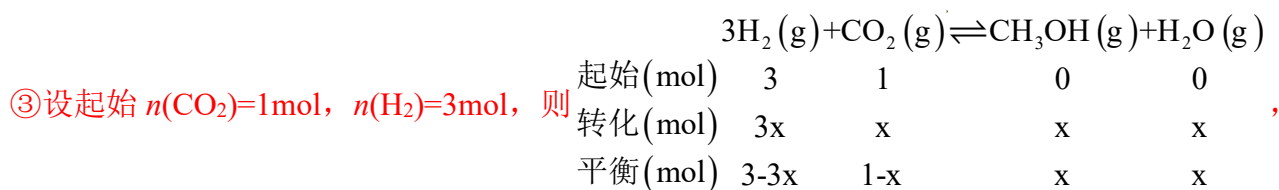
$\Delta H = (+41 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (-90 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -49 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 该反应总反应为放热反应, 因此生成物总能量低于反应物总能量, 反应①为慢反应, 因此反应①的活化能高于反应②, 同时反应①的反应物总能量低于生成物总能量, 反应②的反应物总能量高于生成物总能量, 因此示意图中能体现反应能量变化的是 A 项, 故答案为: -49; A; ΔH_1 为正值, ΔH_2 为和 ΔH 为负值, 反应①的活化能大于反应②的。

(2) ①二氧化碳加氢制甲醇的总反应为 $\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 因此利用各物质

的平衡分压表示总反应的平衡常数, 表达式 $K_p = \frac{p(\text{H}_2\text{O}) \cdot p(\text{CH}_3\text{OH})}{p^3(\text{H}_2) \cdot p(\text{CO}_2)}$, 故答案为:

$$\frac{p(\text{H}_2\text{O}) \cdot p(\text{CH}_3\text{OH})}{p^3(\text{H}_2) \cdot p(\text{CO}_2)}。$$

②该反应正向为放热反应, 升高温度时平衡逆向移动, 体系中 $x(\text{CH}_3\text{OH})$ 将减小, 因此图中对应等压过程的曲线是 b, 故答案为: b; 总反应 $\Delta H < 0$, 升高温度时平衡向逆反应方向移动, 甲醇的物质的量分数变小。



当平衡时 $x(\text{CH}_3\text{OH})=0.10$ 时, $\frac{x}{(3-3x)+(1-x)+x+x}=0.1$, 解得 $x=\frac{1}{3}\text{mol}$, 平衡时 CO_2 的转化率

$\alpha=\frac{\frac{1}{3}\text{mol}}{1\text{mol}}\times 100\%=33.3\%$; 由图可知, 满足平衡时 $x(\text{CH}_3\text{OH})=0.10$ 的条件有: $5\times 10^5\text{Pa}$, 210°C

或 $9\times 10^5\text{Pa}$, 250°C , 故答案为: 33.3% ; $5\times 10^5\text{Pa}$, 210°C ; $9\times 10^5\text{Pa}$, 250°C 。

6. (2021·河北卷) 当今, 世界多国相继规划了碳达峰、碳中和的时间节点。因此, 研发二氧化碳利用技术, 降低空气中二氧化碳含量成为研究热点。

(1)大气中的二氧化碳主要来自于煤、石油及其他含碳化合物的燃烧。已知 25°C 时, 相关物质的燃烧热数据如表:

物质	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{C}(\text{石墨}, \text{s})$	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$
燃烧热 $\Delta H(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-285.8	-393.5	-3267.5

(1)则 25°C 时 $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{C}(\text{石墨}, \text{s})$ 生成 $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ 的热化学方程式为_____。

(2)雨水中含有来自大气的 CO_2 , 溶于水中的 CO_2 进一步和水反应, 发生电离:

① $\text{CO}_2(\text{g})=\text{CO}_2(\text{aq})$

② $\text{CO}_2(\text{aq})+\text{H}_2\text{O}(\text{l})=\text{H}^+(\text{aq})+\text{HCO}_3^-(\text{aq})$

25°C 时, 反应②的平衡常数为 K_2 。

溶液中 CO_2 的浓度与其在空气中的分压成正比(分压=总压 $\times$ 物质的量分数), 比例系数为 $y\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{kPa}^{-1}$, 当大气压强为 $p\text{kPa}$, 大气中 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的物质的量分数为 x 时, 溶液中 H^+ 浓度为 _____ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (写出表达式, 考虑水的电离, 忽略 HCO_3^- 的电离)

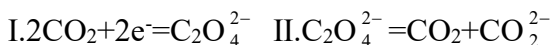
(3) 105°C 时, 将足量的某碳酸氢盐(MHCO_3)固体置于真空恒容容器中, 存在如下平衡:

$2\text{MHCO}_3(\text{s})\xrightarrow{\Delta}\text{M}_2\text{CO}_3(\text{s})+\text{H}_2\text{O}(\text{g})+\text{CO}_2(\text{g})$ 。上述反应达平衡时体系的总压为 46kPa 。

保持温度不变, 开始时在体系中先通入一定量的 $\text{CO}_2(\text{g})$, 再加入足量 $\text{MHCO}_3(\text{s})$, 欲使平衡时体系中水蒸气的分压小于 5kPa , $\text{CO}_2(\text{g})$ 的初始压强应大于 _____ kPa 。

(4)我国科学家研究 $\text{Li}-\text{CO}_2$ 电池, 取得了重大科研成果, 回答下列问题:

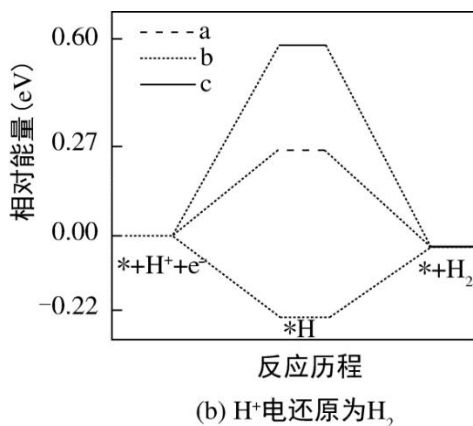
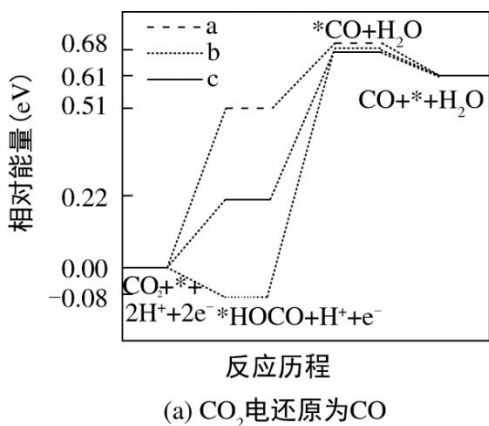
①Li—CO₂ 电池中, Li 为单质锂片, 则该电池中的 CO₂ 在___(填“正”或“负”)极发生电化学反应。研究表明, 该电池反应产物为碳酸锂和单质碳, 且 CO₂ 电还原后与锂离子结合形成碳酸锂按以下 4 个步骤进行, 写出步骤Ⅲ的离子方程式。



②研究表明, 在电解质水溶液中, CO₂ 气体可被电化学还原。

I. CO₂ 在碱性介质中电还原为正丙醇(CH₃CH₂CH₂OH)的电极反应方程式为_____。

II. 在电解质水溶液中, 三种不同催化剂(a、b、c)上 CO₂ 电还原为 CO 的反应进程中(H⁺被还原为 H₂ 的反应可同时发生), 相对能量变化如图. 由此判断, CO₂ 电还原为 CO 从易到难的顺序为_____ (用 a、b、c 字母排序)。

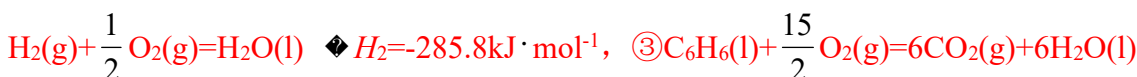


【答案】 $6\text{C}(\text{石墨}, \text{s}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = \text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ ◆ $H = 49.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\sqrt{K_2 p_{\text{xy}}}$ 100.8 正极



【详解】

(1) 根据表格燃烧热数据可知, 存在反应① $\text{C}(\text{石墨}, \text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$ ◆ $H_1 = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ②



◆ $H_3 = -3267.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 根据盖斯定律, $[\text{①} \times 12 + \text{②} \times 6] \times \frac{1}{2} - \text{③}$ 得反应: $6\text{C}(\text{石墨}, \text{s}) + 3\text{H}_2(\text{g}) =$

$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$, ◆ $H = [(-393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 12 + (-285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 6] \times \frac{1}{2} - (-3267.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 49.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 故

答案为: $6\text{C}(\text{石墨}, \text{s}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = \text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ ◆ $H = 49.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

(2)由题可知, ① $\text{CO}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{aq})$, ② $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$,

$$K_2 = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{CO}_2)}, \text{ 又因为 } p(\text{CO}_2) = p(\text{kPa}) \cdot x, \text{ 则 } c(\text{CO}_2) = y(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1})p(\text{CO}_2) = p \cdot x \cdot y \text{ mol/L},$$

在忽略 HCO_3^- 的电离时, $c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-)$, 所以可得 $c(\text{H}^+) = \sqrt{K_2 p x y}$, 故答案为: $\sqrt{K_2 p x y}$;

△

(3) $2\text{MHCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{M}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$, 等温等容条件下, 压强之比等于物质的量之比,

可用分压表示物质的量浓度, 平衡常数 $K_p = p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{CO}_2} = \frac{1}{2} \times 46 \times \frac{1}{2} \times 46 = 529 \text{ kPa}^2$ 。温度不变化学

平衡常数 K_p 不变, 设平衡时, 平衡体系中 CO_2 的分压为 x , 则 $K = p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{CO}_2} = 529 \text{ kPa}^2$,

$p_{\text{CO}_2} = \frac{529}{5} \text{ kPa} = 105.8 \text{ kPa}$, CO_2 的初始压强等于平衡压强减去碳酸氢盐分解产生的 CO_2 的分压,

即 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的初始压强应大于 $105.8 \text{ kPa} - 5 \text{ kPa} = 100.8 \text{ kPa}$, 故答案为: 100.8;

(4)①由题意知, $\text{Li}-\text{CO}_2$ 电池的总反应式为: $4\text{Li} + 3\text{CO}_2 = 2\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{C}$, CO_2 发生得电子的还原反应, 则 CO_2 作为电池的正极; CO_2 还原后与 Li^+ 结合成 Li_2CO_3 , 按 4 个步骤进行, 由步骤 II 可知生成了 CO_2^{2-} , 而步骤 IV 需要 CO_3^{2-} 参加反应, 所以步骤 III 的离子方程式为:

$2\text{CO}_2^{2-} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}_3^{2-} + \text{C}$, 故答案为: 正极; $2\text{CO}_2^{2-} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}_3^{2-} + \text{C}$;

②I. CO_2 在碱性条件下得电子生成 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 根据电子守恒和电荷守恒写出电极反应式为: $12\text{CO}_2 + 18\text{e}^- + 4\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + 9\text{CO}_3^{2-}$, 故答案为:

$12\text{CO}_2 + 18\text{e}^- + 4\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + 9\text{CO}_3^{2-}$;

II.c 催化剂条件下, CO_2 电还原的活化能小于 H^+ 电还原的活化能, 更容易发生 CO_2 的电还原; 而催化剂 a 和 b 条件下, CO_2 电还原的活化能均大于 H^+ 电还原的活化能, 相对来说, 更易发生 H^+ 的电还原。其中 a 催化剂条件下, H^+ 电还原的活化能比 CO_2 电还原的活化能小的更多, 发生 H^+ 电还原的可能性更大, 因此反应从易到难的顺序为 c、b、a, 故答案为: c、b、a。

7. (2021·湖南卷) 氨气中氢含量高, 是一种优良的小分子储氢载体, 且安全、易储运, 可通过下面两种方法由氨气得到氢气。

方法 I: 氨热分解法制氢气

相关化学键的键能数据

化学键	$\text{N} \equiv \text{N}$	$\text{H} - \text{H}$	$\text{N} - \text{H}$
键能 $E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	946	436.0	390.8

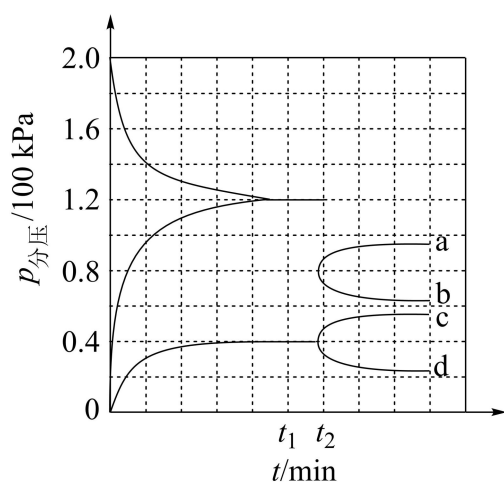
一定温度下，利用催化剂将 NH_3 分解为 N_2 和 H_2 。回答下列问题：

(1) 反应 $2\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$ $\Delta H =$ _____ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；

(2) 已知该反应的 $\Delta S = 198.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，在下列哪些温度下反应能自发进行？ _____ (填标号)

A. 25°C B. 125°C C. 225°C D. 325°C

(3) 某兴趣小组对该反应进行了实验探究。在一定温度和催化剂的条件下，将 0.1 mol NH_3 通入 3L 的密闭容器中进行反应(此时容器内总压为 200kPa)，各物质的分压随时间的变化曲线如图所示。



① 若保持容器体积不变， t_1 时反应达到平衡，用 H_2 的浓度变化表示 $0 \sim t_1$ 时间内的反应速率

$v(\text{H}_2) =$ _____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ (用含 t_1 的代数式表示)

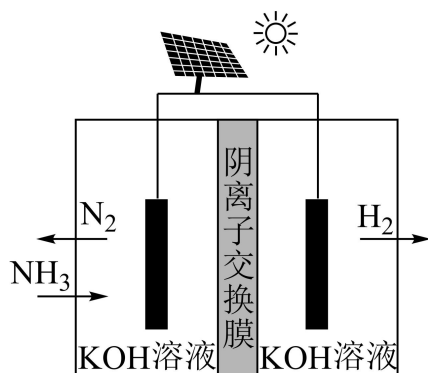
② t_2 时将容器体积迅速缩小至原来的一半并保持不变，图中能正确表示压缩后 N_2 分压变化趋势的曲线是 _____ (用图中 a、b、c、d 表示)，理由是 _____；

③在该温度下，反应的标准平衡常数 $K^\ominus =$ _____。(已知：分压=总压×该组分物质的量分数，

对于反应 $dD(g)+eE(g) \rightleftharpoons gG(g)+hH(g)$ ，
$$K^\ominus = \frac{\left(\frac{p_G}{p^\ominus}\right)^g \cdot \left(\frac{p_H}{p^\ominus}\right)^h}{\left(\frac{p_D}{p^\ominus}\right)^d \cdot \left(\frac{p_E}{p^\ominus}\right)^e}$$
，其中 $p^\ominus = 100\text{kPa}$ ， p_G 、 p_H 、 p_D 、 p_E 为各组分的平衡分压)。

方法II：氨电解法制氢气

利用电解原理，将氨转化为高纯氢气，其装置如图所示。



(4)电解过程中 OH^- 的移动方向为 _____(填“从左往右”或“从右往左”);

(5)阳极的电极反应式为 _____。

KOH 溶液 KOH 溶液

【答案】 +90.8 CD $\frac{0.02}{t_1}$ b

开始体积减半， N_2 分压变为原来的 2 倍，随后由于加压平衡逆向移动， N_2 分压比原来 2 倍要小 0.48 从右往左 $2\text{NH}_3-6\text{e}^-+6\text{OH}^-=\text{N}_2+6\text{H}_2\text{O}$

【详解】

(1) 根据反应热=反应物的总键能-生成物的总键能， $2\text{NH}_3(g) \rightleftharpoons \text{N}_2(g)+3\text{H}_2(g)$ ，

◆ $H=390.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\times 3\times 2-(946\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}+436.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\times 3)=+90.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，故答案为：+90.8；

(2)若反应自发进行，则需 ◆ $H-T\text{◆} S<0$ ， $T>\frac{\text{◆} H}{\text{◆} S}=\frac{90.8\times 10^3\text{J}/\text{mol}}{198.9\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})}=456.5\text{K}$ ，即温度应高于

$(456.5-273)^\circ\text{C}=183.5^\circ\text{C}$ ，CD 符合，故答案为：CD；

(3)①设 t_1 时达到平衡，转化的 NH_3 的物质的量为 $2x$ ，列出三段式：

	$2\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$		
起始 / mol	0.1	0	0
转化 / mol	$2x$	x	$3x$
平衡 / mol	$0.1 - 2x$	x	$3x$

根据同温同压下,混合气体的物质的量等于体积之比, $\frac{0.1}{0.1+2x} = \frac{200}{120+120+40}$, 解得 $x=0.02\text{mol}$,

$$v(\text{H}_2) = \frac{0.02 \times 3\text{mol}}{3\text{L} \times t_1} = \frac{0.02}{t_1} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}, \text{ 故答案为: } \frac{0.02}{t_1};$$

② t_2 时将容器体积压缩到原来的一半, 开始 N_2 分压变为原来的 2 倍, 随后由于加压平衡逆向移动, N_2 分压比原来 2 倍要小, 故 b 曲线符合, 故答案为: b; 开始体积减半, N_2 分压变为原来的 2 倍, 随后由于加压平衡逆向移动, N_2 分压比原来 2 倍要小;

③ 由图可知, 平衡时, NH_3 、 N_2 、 H_2 的分压分别为 120 kPa、40 kPa、120 kPa, 反应的标准平

$$\text{平衡常数 } K^\ominus = \frac{0.4 \times (1.2)^3}{(1.2)^2} = 0.48, \text{ 故答案为: } 0.48;$$

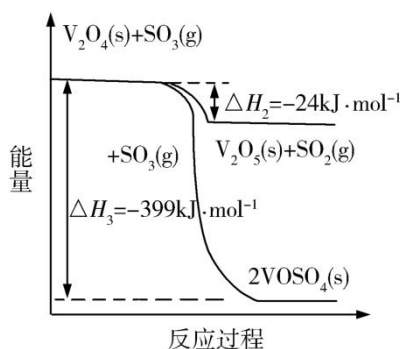
(4) 由图可知, 通 NH_3 的一极氮元素化合价升高, 发生氧化反应, 为电解池的阳极, 则另一电极为阴极, 电解过程中 OH^- 移向阳极, 则从右往左移动, 故答案为: 从右往左;

(5) 阳极 NH_3 失电子发生氧化反应生成 N_2 , 结合碱性条件, 电极反应式为: $2\text{NH}_3 - 6\text{e}^- + 6\text{OH}^- = \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, 故答案为: $2\text{NH}_3 - 6\text{e}^- + 6\text{OH}^- = \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ 。

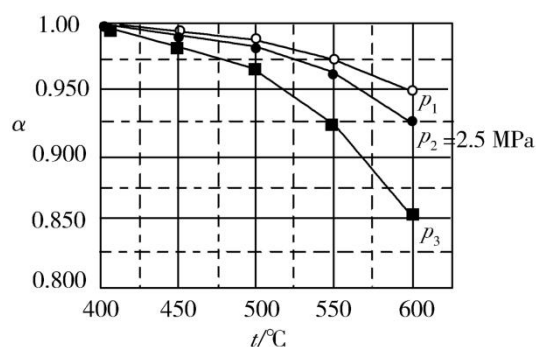
【2020 年】

1. (2020·新课标I) 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:

(1) 钒催化剂参与反应的能量变化如图所示, $\text{V}_2\text{O}_5(\text{s})$ 与 $\text{SO}_2(\text{g})$ 反应生成 $\text{VOSO}_4(\text{s})$ 和 $\text{V}_2\text{O}_4(\text{s})$ 的热化学方程式为: _____。

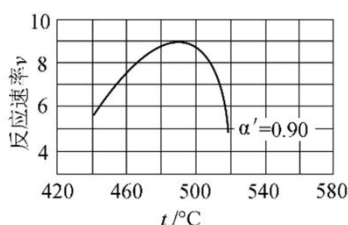


(2) 当 $\text{SO}_2(\text{g})$ 、 $\text{O}_2(\text{g})$ 和 $\text{N}_2(\text{g})$ 起始的物质的量分数分别为 7.5%、10.5% 和 82% 时，在 0.5MPa、2.5MPa 和 5.0MPa 压强下， SO_2 平衡转化率 α 随温度的变化如图所示。反应在 5.0MPa、550°C 时的 $\alpha = \underline{\hspace{2cm}}$ ，判断的依据是 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。影响 α 的因素有 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。



(3) 将组成(物质的量分数)为 2m% $\text{SO}_2(\text{g})$ 、m% $\text{O}_2(\text{g})$ 和 q% $\text{N}_2(\text{g})$ 的气体通入反应器，在温度 t、压强 p 条件下进行反应。平衡时，若 SO_2 转化率为 α ，则 SO_3 压强为 $\underline{\hspace{2cm}}$ ，平衡常数 $K_p = \underline{\hspace{2cm}}$ (以分压表示，分压=总压×物质的量分数)。

(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~t 曲线，如图所示。



曲线上 v 最大值所对应温度称为该 α' 下反应的最适宜温度 t_m 。t < t_m 时，v 逐渐提高；t > t_m 后，v 逐渐下降。原因是 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

【答案】 (1) $2\text{V}_2\text{O}_5(\text{s}) + 2\text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{VOSO}_4(\text{s}) + \text{V}_2\text{O}_4(\text{s}) \quad \Delta H = -351 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

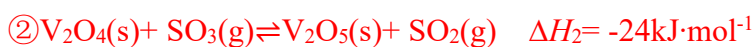
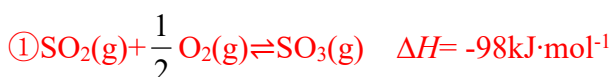
(2) 0.975 该反应气体分子数减少，增大压强， α 提高。所以，该反应在 550°C、压强为 5.0MPa > 2.5MPa = p_2 的，所以 $p_1 = 5.0\text{MPa}$ 反应物 (N_2 和 O_2) 的起始浓度 (组成)、温度、压强

$$(3) \quad \frac{2m\alpha p}{100 - m\alpha} \quad \frac{\alpha}{(1 - \alpha)^{1.5} \left(\frac{mp}{100 - m\alpha} \right)^{0.5}}$$

(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

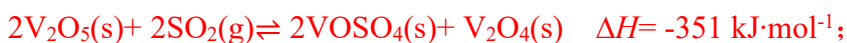
【解析】根据盖斯定律, 用已知的热化学方程式通过一定的数学运算, 可以求出目标反应的反应热; 根据压强对化学平衡的影响, 分析图中数据找到所需要的数据; 根据恒压条件下总压不变, 求出各组分的分压, 进一步可以求出平衡常数; 根据题中所给的速率公式, 分析温度对速率常数及二氧化硫的转化率的影响, 进一步分析对速率的影响。

(1) 由题中信息可知:



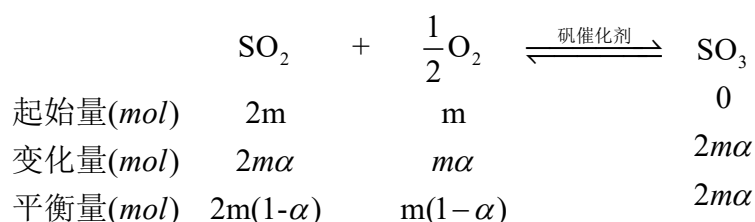
根据盖斯定律可知, $\textcircled{3} - \textcircled{2} \times 2$ 得 $2\text{V}_2\text{O}_5(\text{s}) + 2\text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{VOSO}_4(\text{s}) + \text{V}_2\text{O}_4(\text{s})$, 则 $\Delta H =$

$\Delta H_1 - 2\Delta H_2 = (-399 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 2 = -351 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 所以该反应的热化学方程式为:



(2) $\text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g})$, 该反应是一个气体分子数减少的放热反应, 故增大压强可以使化学平衡向正反应方向移动。因此, 在相同温度下, 压强越大, SO_2 的平衡转化率越大, 所以, 该反应在 550°C 、压强为 5.0 MPa 条件下, SO_2 的平衡转化率一定高于相同温度下、压强为 2.5 MPa 的, 因此, $p_1 = 5.0 \text{ MPa}$, 由图中数据可知, $\alpha = 0.975$ 。影响 α 的因素就是影响化学平衡移动的因素, 主要有反应物 (N_2 和 O_2) 的浓度、温度、压强等。

(3) 假设原气体的物质的量为 100 mol , 则 SO_2 、 O_2 和 N_2 的物质的量分别为 $2m \text{ mol}$ 、 $m \text{ mol}$ 和 $q \text{ mol}$, $2m + m + q = 3m + q = 100$, SO_2 的平衡转化率为 α , 则有下列关系:



平衡时气体的总物质的量为 $n(\text{总}) = 2m(1-\alpha) + m(1-\alpha) + 2m\alpha \text{ mol} + q \text{ mol}$, 则 SO_3 的物质的量分数为

$$\frac{n(\text{SO}_3)}{n(\text{总})} \times 100\% = \frac{2m\alpha \text{ mol}}{2m(1-\alpha) + m(1-\alpha) + 2m\alpha \text{ mol} + q \text{ mol}} \times 100\% = \frac{2m\alpha}{100 - m\alpha} \times 100\%。$$

该反应在恒

压容器中进行, 因此, SO_3 的分压 $p(\text{SO}_3) = \frac{2m\alpha p}{100-m\alpha}$, $p(\text{SO}_2) = \frac{2m(1-\alpha)p}{100-m\alpha}$, $p(\text{O}_2) = \frac{m(1-\alpha)p}{100-m\alpha}$,

在该条件下, $\text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ 的

$$K_p = \frac{p(\text{SO}_3)}{p(\text{SO}_2) \times p^{0.5}(\text{O}_2)} = \frac{\frac{2m\alpha p}{100-m\alpha}}{\frac{2m(1-\alpha)p}{100-m\alpha} \times \left(\frac{m(1-\alpha)p}{100-m\alpha}\right)^{0.5}} = \frac{\alpha}{(1-\alpha)^{1.5} \left(\frac{mp}{100-m\alpha}\right)^{0.5}}。$$

(4) 由于该反应是放热反应, 温度升高后 α 降低。由题中信息可知, $v = k \left(\frac{\alpha}{\alpha'} - 1\right)^{0.8} (1 - n\alpha')$,

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

2. (2020·新课标II) 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: $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \Delta H$, 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 $\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-1560	-1411	-286

① $\Delta H =$ _____ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

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 $K_p =$ _____ (用平衡分压代替平衡浓度计算, 分压 = 总压 $\times$ 物质的量分数)。

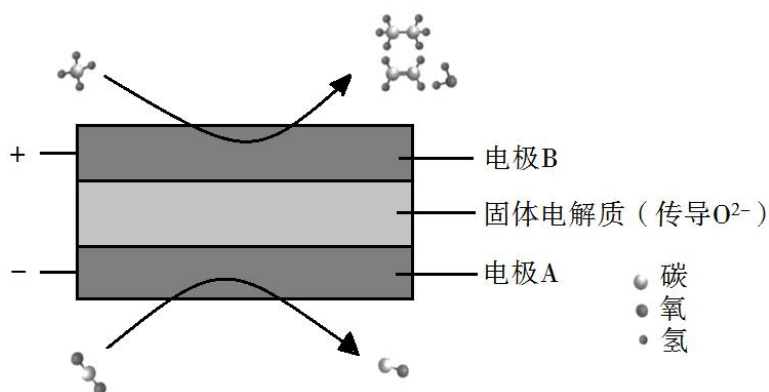
(2) 高温下, 甲烷生成乙烷的反应如下: $2\text{CH}_4 \xrightarrow{\text{高温}} \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$ 。反应在初期阶段的速率方程为: $r = k \times c_{\text{CH}_4}$, 其中 k 为反应速率常数。

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 $r_2 =$ _____ 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

(3) CH_4 和 CO_2 都是比较稳定的分子，科学家利用电化学装置实现两种分子的耦合转化，其原理如下图所示：



①阴极上的反应式为_____。

②若生成的乙烯和乙烷的体积比为 2 : 1，则消耗的 CH_4 和 CO_2 体积比为_____。

【答案】 (1) ①137 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 (3) ① $\text{CO}_2 + 2\text{e}^- = \text{CO} + \text{O}^{2-}$ ② 6 : 5

【解析】

(1) ①由表中燃烧热数值可知：

① $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + \frac{7}{2}\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H_1 = -1560\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；② $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$\Delta H_2 = -1411\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；③ $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H_3 = -286\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；根据盖斯定律可知，①-②-

③得 $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ ，则 $\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_3 = (-1560\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) - (-1411\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) - (-286\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = 137\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，故答案为 137；

②反应 $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 为气体体积增大的吸热反应，升高温度、减小压强平衡都向正反应方向移动，故提高该反应平衡转化率的方法有升高温度、减小压强（增大体积）；

③设起始时加入的乙烷和氢气各为 1mol，列出三段式，

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

起始 (mol) 1 0 1

转化 (mol) α α α

平衡 (mol) $1-\alpha$ α $1+\alpha$

平衡时， C_2H_6 、 C_2H_4 和 H_2 平衡分压分别为 $\frac{1-\alpha}{2+\alpha}p$ 、 $\frac{\alpha}{2+\alpha}p$ 和 $\frac{1+\alpha}{2+\alpha}p$ ，则反应的平衡常数为

$$K_p = \frac{\alpha(1+\alpha)}{(2+\alpha)(1-\alpha)};$$

(2) ①根据 $r=k \times c_{\text{CH}_4}$ ，若 $r_1=kc$ ，甲烷转化率为 α 时，甲烷的浓度为 $c(1-\alpha)$ ，则 $r_2=kc(1-\alpha)$ ，所以 $r_2=(1-\alpha)r_1$ ；

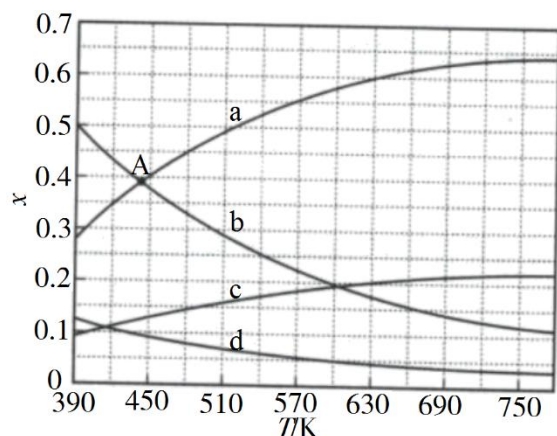
②增大反应物浓度反应速率增大，故 A 说法正确；由速率方程可知，初期阶段的反应速率与氢气浓度无关，故 B 说法错误；反应物甲烷的浓度逐渐减小，结合速率方程可知，乙烷的生成速率逐渐减小，故 C 说法错误；化学反应速率与温度有关，温度降低，反应速率常数减小，故 D 正确。答案选 AD。

(3) ①由图可知， CO_2 在阴极得电子发生还原反应，电极反应为 $\text{CO}_2+2\text{e}^-=\text{CO}+\text{O}^{2-}$ ；②令生成乙烯和乙烷分别为 2 体积和 1 体积，根据阿伏加德罗定律，同温同压下，气体体积比等于物质的量之比，再根据得失电子守恒，得到发生的总反应为： $6\text{CH}_4+5\text{CO}_2=2\text{C}_2\text{H}_4+\text{C}_2\text{H}_6+5\text{H}_2\text{O}+5\text{CO}$ ，即消耗 CH_4 和 CO_2 的体积比为 6:5。

3. (2020·新课标Ⅲ) 二氧化碳催化加氢合成乙烯是综合利用 CO_2 的热点研究领域。回答下列问题：

(1) CO_2 催化加氢生成乙烯和水的反应中，产物的物质的量之比 $n(\text{C}_2\text{H}_4):n(\text{H}_2\text{O})=_____$ 。当反应达到平衡时，若增大压强，则 $n(\text{C}_2\text{H}_4)$ _____ (填“变大”“变小”或“不变”)。

(2) 理论计算表明，原料初始组成 $n(\text{CO}_2):n(\text{H}_2)=1:3$ ，在体系压强为 0.1MPa，反应达到平衡时，四种组分的物质的量分数 x 随温度 T 的变化如图所示。



图中，表示 C_2H_4 、 CO_2 变化的曲线分别是 _____、_____。 CO_2 催化加氢合成 C_2H_4 反应的 ΔH _____ 0 (填“大于”或“小于”)。

(3) 根据图中点 A(440K, 0.39)，计算该温度时反应的平衡常数 $K_p=_____$ (MPa) $^{-3}$ (列出计算式。以分压表示，分压=总压×物质的量分数)。

(4) 二氧化碳催化加氢合成乙烯反应往往伴随副反应, 生成 C_3H_6 、 C_3H_8 、 C_4H_8 等低碳烃。一定温度和压强条件下, 为了提高反应速率和乙烯选择性, 应当_____。

【答案】(1) 1:4 变大 (2) d c 小于

$$(3) \frac{9}{4} \times \frac{1}{0.039^3} \text{ 或 } \frac{0.39^4 \times \frac{0.39}{4}}{0.39^6 \times \left(\frac{0.39}{3}\right)^2} \times \frac{1}{0.1^3} \text{ 等} \quad (4) \text{ 选择合适催化剂等}$$

【解析】根据质量守恒定律配平化学方程式, 可以确定产物的物质的量之比。根据可逆反应的特点分析增大压强对化学平衡的影响。根据物质的量之比等于化学计量数之比, 从图中找到关键数据确定代表各组分的曲线, 并计算出平衡常数。根据催化剂对化反应速率的影响和对主反应的选择性, 工业上通常要选择合适的催化剂以提高化学反应速率、减少副反应的发生。

(1) CO_2 催化加氢生成乙烯和水, 该反应的化学方程式可表示为 $2CO_2 + 6H_2 \rightleftharpoons CH_2 = CH_2 + 4H_2O$, 因此, 该反应中产物的物质的量之比 $n(C_2H_4):n(H_2O)=1:4$ 。由于该反应是气体分子数减少的反应, 当反应达到平衡状态时, 若增大压强, 则化学平衡向正反应方向移动, $n(C_2H_4)$ 变大。

(2) 由题中信息可知, 两反应物的初始投料之比等于化学计量数之比; 由图中曲线的起点坐标可知, c 和 a 所表示的物质的物质的量分数之比为 1:3、d 和 b 表示的物质的物质的量分数之比为 1:4, 则结合化学计量数之比可以判断, 表示乙烯变化的曲线是 d, 表示二氧化碳变化曲线的是 c。由图中曲线的变化趋势可知, 升高温度, 乙烯的物质的量分数减小, 则化学平衡向逆反应方向移动, 则该反应为放热反应, ΔH 小于 0。

(3) 原料初始组成 $n(CO_2):n(H_2)=1:3$, 在体系压强为 0.1MPa 建立平衡。由 A 点坐标可知, 该温度下, 氢气和水的物质的量分数均为 0.39, 则乙烯的物质的量分数为水的四分之一, 即 $\frac{0.39}{4}$, 二氧化碳的物质的量分数为氢气的三分之一, 即 $\frac{0.39}{3}$, 因此, 该温度下反应的平衡常

$$\text{数 } K_p = \frac{0.39^4 \times \frac{0.39}{4}}{0.39^6 \times \left(\frac{0.39}{3}\right)^2} \times \frac{1}{0.1^3} (\text{MPa})^{-3} = \frac{9}{4} \times \frac{1}{0.039^3} (\text{MPa})^{-3}。$$

(4) 工业上通常通过选择合适的催化剂, 以加快化学反应速率, 同时还可以提高目标产品的选择性, 减少副反应的发生。因此, 一定温度和压强下, 为了提高反应速率和乙烯的选择性, 应当选择合适的催化剂。

4. (2020·江苏卷) $CO_2/HCOOH$ 循环在氢能的贮存/释放、燃料电池等方面具有重要应用。

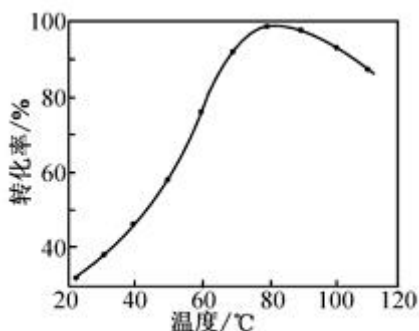


图-1

(1) CO_2 催化加氢。在密闭容器中，向含有催化剂的 KHCO_3 溶液(CO_2 与 KOH 溶液反应制得)中通入 H_2 生成 HCOO^- ，其离子方程式为_____；其他条件不变， HCO_3^- 转化为 HCOO^- 的转化率随温度的变化如图-1 所示。反应温度在 $40^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ 范围内， HCO_3^- 催化加氢的转化率迅速上升，其主要原因是_____。

(2) HCOOH 燃料电池。研究 HCOOH 燃料电池性能的装置如图-2 所示，两电极区间用允许 K^+ 、 H^+ 通过的半透膜隔开。

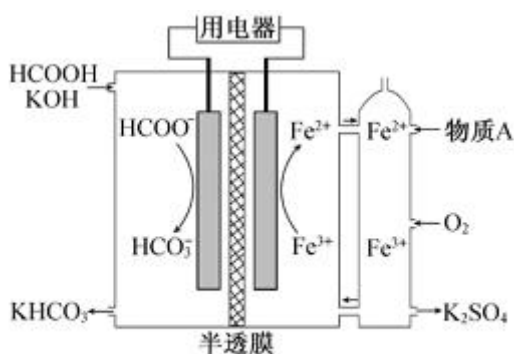


图-2

①电池负极电极反应式为_____；放电过程中需补充的物质 A 为_____ (填化学式)。

②图-2 所示的 HCOOH 燃料电池放电的本质是通过 HCOOH 与 O_2 的反应，将化学能转化为电能，其反应的离子方程式为_____。

(3) HCOOH 催化释氢。在催化剂作用下， HCOOH 分解生成 CO_2 和 H_2 可能的反应机理如图-3 所示。

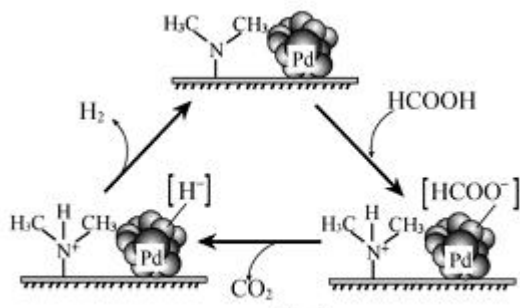
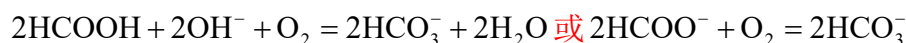


图-3

①HCOOD 催化释氢反应除生成 CO_2 外，还生成_____ (填化学式)。

②研究发现：其他条件不变时，以 HCOOK 溶液代替 HCOOH 催化释氢的效果更佳，其具体优点是_____。

【答案】 (1) $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} \text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$ 温度升高反应速率增大，温度升高催化剂的活性增强 (2) $\text{HCOO}^- + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- = \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ H_2SO_4



(3) HD 提高释放氢气的速率，提高释放出氢气的纯度

【解析】

(1) 含有催化剂的 KHCO_3 溶液中通入 H_2 生成 HCOO^- ，根据元素守恒和电荷守恒可得离子方程式为： $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} \text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$ ；反应温度在 $40^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 范围内时，随温度升高，活化分子增多，反应速率加快，同时温度升高催化剂的活性增强，所以 HCO_3^- 的催化加氢速率迅速上升；

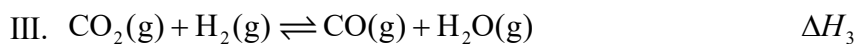
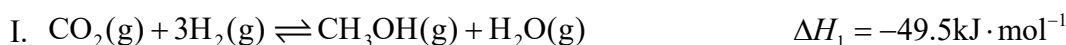
(2) ①左侧为负极，碱性环境中 HCOO^- 失电子被氧化为 HCO_3^- ，根据电荷守恒和元素守恒可得电极反应式为 $\text{HCOO}^- + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- = \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ ；电池放电过程中，钾离子移向正极，即右侧，根据图示可知右侧的阴离子为硫酸根，而随着硫酸钾不断被排除，硫酸根逐渐减少，铁离子和亚铁离子进行循环，所以需要补充硫酸根，为增强氧气的氧化性，溶液最好显酸性，则物质 A 为 H_2SO_4 ；

②根据装置图可知电池放电的本质是 HCOOH 在碱性环境中被氧气氧化为 HCO_3^- ，根据电子守恒和电荷守恒可得离子方程式为 $2\text{HCOOH} + \text{O}_2 + 2\text{OH}^- = 2\text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O}$ 或 $2\text{HCOO}^- + \text{O}_2 = 2\text{HCO}_3^-$ ；

(3) ①根据分析可知 HCOOD 可以产生 HCOO^- 和 D^+ , 所以最终产物为 CO_2 和 HD (H^- 与 D^+ 结合生成);

② HCOOK 是强电解质, 更容易产生 HCOO^- 和 K^+ , 更快的产生 KH , KH 可以与水反应生成 H_2 和 KOH , 生成的 KOH 可以吸收分解产生的 CO_2 , 从而使氢气更纯净, 所以具体优点是: 提高释放氢气的速率, 提高释放出氢气的纯度。

5. (2020·山东卷) 探究 CH_3OH 合成反应化学平衡的影响因素, 有利于提高 CH_3OH 的产率。以 CO_2 、 H_2 为原料合成 CH_3OH 涉及的主要反应如下:

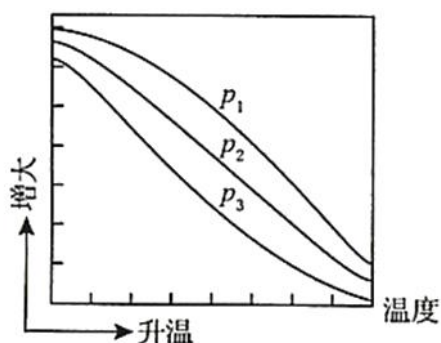


回答下列问题:

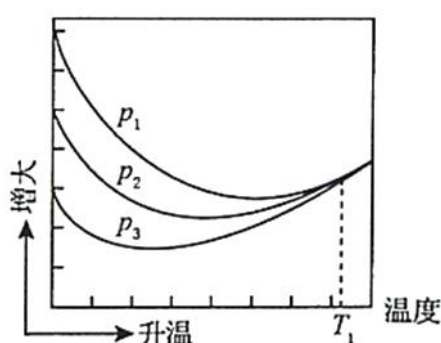
(1) $\Delta H_3 = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 一定条件下, 向体积为 $V \text{ L}$ 的恒容密闭容器中通入 1 mol CO_2 和 3 mol H_2 发生上述反应, 达到平衡时, 容器中 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 为 $a \text{ mol}$, CO 为 $b \text{ mol}$, 此时 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的浓度为 $\underline{\hspace{2cm}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (用含 a 、 b 、 V 的代数式表示, 下同), 反应 III 的平衡常数为 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

(3) 不同压强下, 按照 $n(\text{CO}_2): n(\text{H}_2)=1: 3$ 投料, 实验测定 CO_2 的平衡转化率和 CH_3OH 的平衡产率随温度的变化关系如下图所示。



图甲



图乙

已知: CO_2 的平衡转化率 = $\frac{n(\text{CO}_2)_{\text{初始}} - n(\text{CO}_2)_{\text{平衡}}}{n(\text{CO}_2)_{\text{初始}}} \times 100\%$

CH_3OH 的平衡产率 = $\frac{n(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{平衡}}}{n(\text{CO}_2)_{\text{初始}}} \times 100\%$

其中纵坐标表示 CO_2 平衡转化率的是图_____ (填“甲”或“乙”)；压强 p_1 、 p_2 、 p_3 由大到小的顺序为_____；图乙中 T_1 温度时，三条曲线几乎交于一点的原因是_____。

(4) 为同时提高 CO_2 的平衡转化率和 CH_3OH 的平衡产率，应选择反应条件为_____ (填标号)。

A. 低温、高压 B. 高温、低压 C. 低温、低压 D. 高温、高压

【答案】 (1) +40.9 (2) $\frac{a+b}{V}$ $\frac{b(a+b)}{(1-a-b)(3-3a-b)}$ (3) 乙 p_1 、 p_2 、 p_3 T_1

时以反应 III 为主，反应 III 前后气体分子数相等，压强改变对平衡没有影响 (4) A

【解析】根据盖斯定律计算反应热；利用三个反应，进行浓度和化学平衡常数的计算；结合图形根据勒夏特列原理考虑平衡移动的方向，确定温度和压强变化时， CO_2 的平衡转化率和 CH_3OH 的平衡产率之间的关系得到相应的答案。

(1) 根据反应 $\text{I}+\text{II}=\text{III}$ ，则 $\Delta H_3=\Delta H_1+\Delta H_2=-49.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}+(-90.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})=+40.9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；

(2) 假设反应 II 中， CO 反应了 $x\text{mol}$ ，则 II 生成的 CH_3OH 为 $x\text{mol}$ ，I 生成的 CH_3OH 为 $(a-x)\text{mol}$ ，

III 生成 CO 为 $(b+x)\text{mol}$ ，根据反应 I：
$$\begin{array}{ccccccc} \text{CO}_2(\text{g}) & + & 3\text{H}_2(\text{g}) & \rightleftharpoons & \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) & + & \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \\ a-x & & 3(a-x) & & a-x & & a-x \end{array}$$
，反应 II：

$$\begin{array}{ccccccc} \text{CO}(\text{g}) & + & 2\text{H}_2(\text{g}) & \rightleftharpoons & \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) \\ x & & 2x & & x \end{array}$$
，反应 III：
$$\begin{array}{ccccccc} \text{CO}_2(\text{g}) & + & \text{H}_2(\text{g}) & \rightleftharpoons & \text{CO}(\text{g}) & + & \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \\ b+x & & b+x & & b+x & & b+x \end{array}$$
，所以平衡时水的

物质的量为 $(a-x)\text{mol}+(b+x)\text{mol}=(a+b)\text{mol}$ ，浓度为： $\frac{(a+b)\text{mol}}{VL}=\frac{a+b}{V}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ；平衡时 CO_2 的物质

的量为 $1\text{mol}-(a-x)\text{mol}-(b+x)\text{mol}=(1-a-b)\text{mol}$ ， H_2 的物质

的量为 $3\text{mol}-3(a-x)\text{mol}-2x-(b+x)\text{mol}=(3-3a-b)\text{mol}$ ， CO 的物质

的量为 $b\text{mol}$ ，水的物质的量为 $(a+b)\text{mol}$ ，
则反应 III 的平衡常数为：
$$\frac{\frac{b}{V} \times \frac{a+b}{V}}{\frac{1-a-b}{V} \times \frac{3-3a-b}{V}} = \frac{b \times (a+b)}{(1-a-b) \times (3-3a-b)}$$
；

(3) 反应 I 和 II 为放热反应，升高温度，平衡逆向移动，则 CH_3OH 的平衡产率减少，所以图甲表示 CH_3OH 的平衡产率，图乙中，开始升高温度，由于反应 I 和 II 为放热反应，升高温度，平衡逆向移动， CO_2 的平衡转化率降低，反应 III 为吸热反应，升高温度反应 III 向正反应方向移动，升高一定温度后以反应 III 为主， CO_2 的平衡转化率又升高，所以图乙表示 CO_2 的平衡转化率；压强增大，反应 I 和 II 是气体体积减小的反应，反应 I 和 II 平衡正向移动，反应

III 气体体积不变化，平衡不移动，故压强增大 CH_3OH 的平衡产率增大，根据图所以压强关系为： $p_1 > p_2 > p_3$ ；温度升高，反应 I 和 II 平衡逆向移动，反应 III 向正反应方向移动，所以 T_1 温度时，三条曲线交与一点的原因为： T_1 时以反应 III 为主，反应 III 前后分子数相等，压强改变对平衡没有影响；

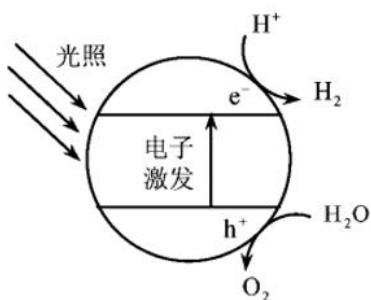
(4) .根据图示可知，温度越低， CO_2 的平衡转化率越大， CH_3OH 的平衡产率越大，压强越大， CO_2 的平衡转化率越大， CH_3OH 的平衡产率越大，所以选择低温和高压，答案选 A。

6. (2020·天津卷) 利用太阳能光解水，制备的 H_2 用于还原 CO_2 合成有机物，可实现资源的再利用。回答下列问题：

I. 半导体光催化剂浸入水或电解质溶液中，光照时可在其表面得到产物

(1) 下图为该催化剂在水中发生光催化反应的原理示意图。光解水能量转化形式为

_____。



(2) 若将该催化剂置于 Na_2SO_3 溶液中，产物之一为 SO_4^{2-} ，另一产物为_____。若将该催化剂置于 AgNO_3 溶液中，产物之一为 O_2 ，写出生成另一产物的离子反应式

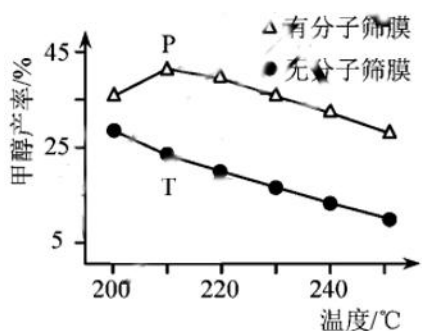
_____。

II. 用 H_2 还原 CO_2 可以在一定条件下合成 CH_3OH (不考虑副反应)：



(3) 某温度下，恒容密闭容器中， CO_2 和 H_2 的起始浓度分别为 $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $3a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，反应平衡时， CH_3OH 的产率为 b ，该温度下反应平衡常数的值为_____。

(4) 恒压下， CO_2 和 H_2 的起始物质的量比为 1:3 时，该反应在无分子筛膜时甲醇的平衡产率和有分子筛膜时甲醇的产率随温度的变化如图所示，其中分子筛膜能选择性分离出 H_2O 。



- ①甲醇平衡产率随温度升高而降低的原因为_____。
- ②P 点甲醇产率高于 T 点的原因_____。
- ③根据上图，在此条件下采用该分子筛膜时的最佳反应温度为_____°C。

III. 调节溶液 pH 可实现工业废气 CO₂ 的捕获和释放

(5) CO₃²⁻的空间构型为_____。已知 25°C 碳酸电离常数为 K_{a1}、K_{a2}，当溶液 pH=12 时，c(H₂CO₃):c(HCO₃⁻):c(CO₃²⁻)=1: _____: _____。

【答案】 (1) 光能转化为化学能 (2) H₂ Ag⁺+e⁻=Ag (3) $\frac{b^2}{27a^2(1-b)^4}$

(4) 该反应为放热反应，温度升高，平衡逆向移动（或平衡常数减小） 分子筛膜从反应体系中不断分离出 H₂O，有利于反应正向进行，甲醇产率升高 210

(5) 平面（正）三角形 $10^{12} \cdot K_{a1}$ $10^{24} \cdot K_{a1} \cdot K_{a2}$

【解析】

I. (1) 根据图示，该催化剂在水中发生光催化反应的方程式为 $2H_2O \xrightarrow[\text{催化剂}]{\text{光照}} 2H_2\uparrow + O_2\uparrow$ ，光解水能量转化形式为光能转化为化学能。

(2) 若将该催化剂置于 Na₂SO₃ 溶液中，产物之一为 SO₄²⁻，SO₃²⁻被氧化成 SO₄²⁻，则 H⁺被还原为 H₂，即另一产物为 H₂；若将该催化剂置于 AgNO₃ 溶液中，产物之一为 O₂，氧元素的化合价升高，O₂为氧化产物，则生成另一产物的反应为还原反应，由于 Ag⁺得电子能力大于 H⁺，故生成另一产物的离子反应式为 Ag⁺+e⁻=Ag。

II. (3) CO₂ 和 H₂ 的起始浓度分别为 a mol·L⁻¹ 和 3 a mol·L⁻¹，CH₃OH 的产率为 b，则生成的 CH₃OH 物质的量浓度为 abmol/L，根据三段式

	$\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$			
$c(\text{起始})$ (mol/L)	a	3a	0	0
$c(\text{转化})$ (mol/L)	ab	3ab	ab	ab
$c(\text{平衡})$ (mol/L)	$a(1-b)$	$3a(1-b)$	ab	ab

则反应的平衡常数 $K = \frac{c(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{CO}_2) \cdot c^3(\text{H}_2)} = \frac{ab \times ab}{a(1-b)[3a(1-b)]^3} = \frac{b^2}{27a^2(1-b)^4}$;

②因为分子筛膜能选择性分离出 H_2O , $c(\text{H}_2\text{O})$ 减小, 有利于反应正向进行, 甲醇产率升高, 故 P 点甲醇产率高于 T 点。

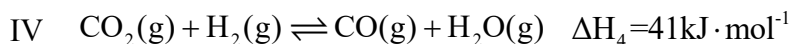
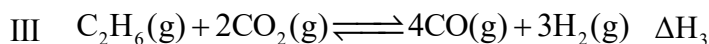
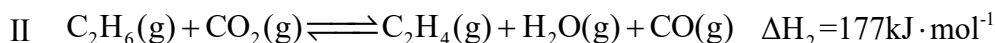
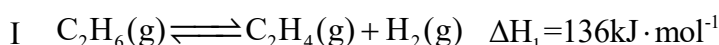
③根据图示, 使用该分子筛膜 210°C 时甲醇的产率最大, 故在此条件下采用该分子筛膜时的最佳反应温度为 210°C 。

III. (5) CO_3^{2-} 中 C 的孤电子对数为 $\frac{1}{2} \times (4 + 2 - 3 \times 2) = 0$, σ 键电子对数为 3, 价层电子对数为 3, C 上没有孤电子对, 故 CO_3^{2-} 的空间构型为平面正三角形; H_2CO_3 的电离方程式为

$$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-, \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}, \text{则 } K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)}, K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{HCO}_3^-)}, \text{当溶液}$$

的 $\text{pH}=12$ 时, $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-12} \text{mol/L}$, 将其代入 K_{a1} 、 K_{a2} 中分别求出 $c(\text{HCO}_3^-) = 10^{12} K_{a1} c(\text{H}_2\text{CO}_3)$ 、 $c(\text{CO}_3^{2-}) = 10^{12} K_{a2} c(\text{HCO}_3^-) = 10^{24} K_{a1} K_{a2} c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, 则 $c(\text{H}_2\text{CO}_3) : c(\text{HCO}_3^-) : c(\text{CO}_3^{2-}) = 1 : (10^{12} K_{a1}) : (10^{24} K_{a1} K_{a2})$ 。

7. (2020·浙江卷) 研究 CO_2 氧化 C_2H_6 制 C_2H_4 对资源综合利用有重要意义。相关的主要化学反应有:



已知: 298K 时, 相关物质的相对能量(如图 1)。

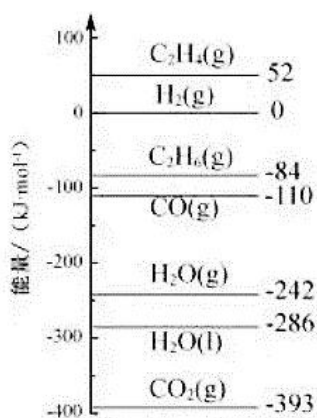
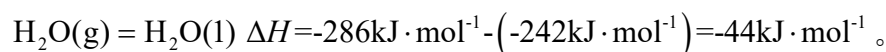


图 1

可根据相关物质的相对能量计算反应或变化的 ΔH (ΔH 随温度变化可忽略)。例如：



请回答：

(1) ①根据相关物质的相对能量计算 $\Delta H_3 = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

②下列描述正确的是_____

- A 升高温度反应I的平衡常数增大
- B 加压有利于反应I、II的平衡正向移动
- C 反应III有助于乙烷脱氢，有利于乙烯生成
- D 恒温恒压下通水蒸气，反应IV的平衡逆向移动

③有研究表明，在催化剂存在下，反应II分两步进行，过程如下：

【C₂H₆(g) + CO₂(g)】 → 【C₂H₄(g) + H₂(g) + CO₂(g)】 → 【C₂H₄(g) + CO(g) + H₂O(g)】，且第二步速率较慢(反应活化能为 $210 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。根据相关物质的相对能量，画出反应II分两步进行的“能量-反应过程图”，起点从**【C₂H₆(g) + CO₂(g)】**的能量 $-477 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，开始(如图 2)_____。

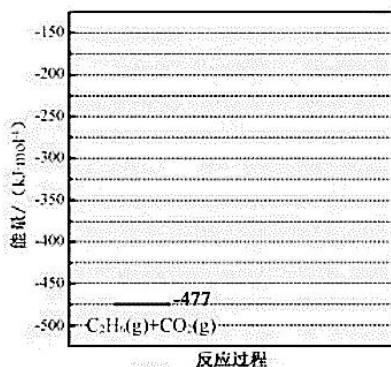


图 2

(2) ① CO_2 和 C_2H_6 按物质的量 1:1 投料, 在 923K 和保持总压恒定的条件下, 研究催化剂 X 对“ CO_2 氧化 C_2H_6 制 C_2H_4 ”的影响, 所得实验数据如下表:

催化剂	转化率 C_2H_6 / %	转化率 CO_2 / %	产率 C_2H_4 / %
催化剂 X	19.0	37.6	3.3

结合具体反应分析, 在催化剂 X 作用下, CO_2 氧化 C_2H_6 的主要产物是

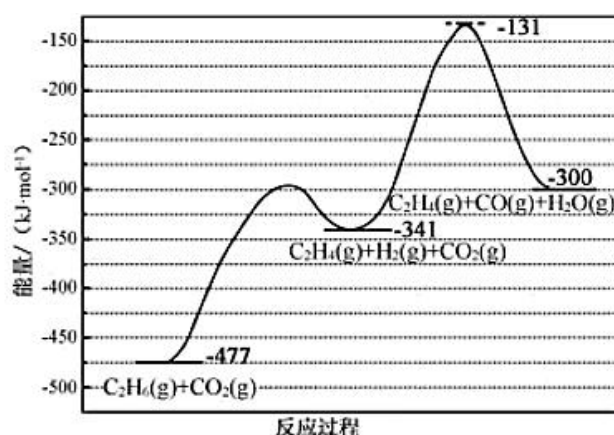
_____ , 判断依据是

_____。

②采用选择性膜技术(可选择性地让某气体通过而离开体系)可提高 C_2H_4 的选择性(生成 C_2H_4 的物质的量与消耗 C_2H_6 的物质的量之比)。在 773K, 乙烷平衡转化率为 9.1%, 保持温度和其他实验条件不变, 采用选择性膜技术, 乙烷转化率可提高到 11.0%。结合具体反应说明乙烷转化率增大的原因是_____

_____。

【答案】 (1) 430 AD



(2).CO C_2H_4 的产率低, 说明催化剂 X 有利于提高反应III速率

选择性膜吸附 C_2H_4 , 促进反应II平衡正向移动

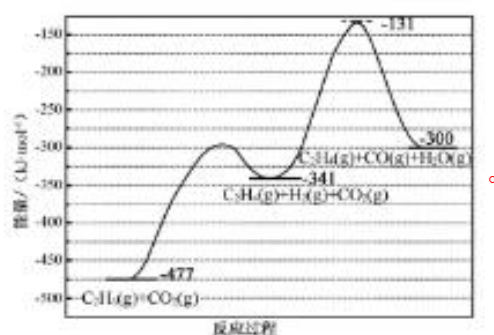
【解析】根据题中信息用相对能量求反应热; 根据平衡移动原理分析温度、压强和反应物的浓度对化学平衡的影响, 并作出相关的判断; 根据相关物质的相对能量和活化能算出中间产物、过渡态和最终产物的相对能量, 找到画图的关键数据; 催化剂的选择性表现在对不同反应的选择性不同; 选择性膜是通过吸附目标产品而提高目标产物的选择性的, 与催化剂的选择性有所区别。

(1) ①由图 1 的数据可知, $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 、 $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{CO}(\text{g})$ 、 $\text{H}_2(\text{g})$ 的相对能量分别为 $-84\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $-393\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $-110\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。由题中信息可知, $\Delta H = \text{生成物的相对能量} - \text{反应物的相对能}$

量，因此， $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})+2\text{CO}_2(\text{g})\rightleftharpoons 4\text{CO}(\text{g})+3\text{H}_2(\text{g})$ $\Delta H_3=(-110\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})\times 4-(-84\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})-(-393\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})\times 2=430\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

②反应I为吸热反应，升高温度能使其化学平衡向正反应方向移动，故其平衡常数增大，A 正确；反应I和反应II的正反应均为气体分子数增大的反应，增大压强，其化学平衡均向逆反应方向移动，B 不正确；反应III的产物中有 CO，增大 CO 的浓度，能使反应II的化学平衡向逆反应方向移动，故其不利于乙烷脱氢，不利于乙烯的生成，C 不正确；反应IV的反应前后气体分子数不变，在恒温恒压下向平衡体系中通入水蒸气，体系的总体积变大，水蒸气的浓度变大，其他组分的浓度均减小相同的倍数，因此该反应的浓度商变大（大于平衡常数），化学平衡向逆反应方向移动，D 正确。综上所述，描述正确的是 AD。

③由题中信息可知，反应II分两步进行，第一步的反应是 $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})+\text{CO}_2(\text{g})\rightarrow\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})+\text{H}_2(\text{g})+\text{CO}_2(\text{g})$ ， $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 、 $\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的相对能量之和为 $52\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}+0+(-393\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})=-341\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；第二步的反应是 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})+\text{H}_2(\text{g})+\text{CO}_2(\text{g})\rightarrow\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})+\text{H}_2\text{O}(\text{g})+\text{CO}(\text{g})$ ，其活化能为 $210\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，故该反应体系的过渡态的相对能量又升高了 $210\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，过渡态的相对能量变为 $-341\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}+210\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}=-131\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，最终生成物 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 、 $\text{CO}(\text{g})$ 的相对能量之和为 $(52\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})+(-242\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})+(-110\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})=-300\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。根据题中信息，第一步的活化能较小，第二步的活化能较大，故反应II分两步进行的“能量—反应过程图”可以表示如下：



(2) ①由题中信息及表中数据可知，尽管 CO_2 和 C_2H_6 按物质的量之比 1: 1 投料，但是 C_2H_4 的产率远远小于 C_2H_6 的转化率，但是 CO_2 的转化率高，说明在催化剂 X 的作用下，除了发生反应II，还发生了反应III，而且反应物主要发生了反应III，这也说明催化剂 X 有利于提高反应III速率，因此， CO_2 氧化 C_2H_6 的主要产物是 CO。故答案为：CO； C_2H_4 的产率低说明催化剂 X 有利于提高反应III速率。

②由题中信息可知，选择性膜技术可提高 C_2H_4 的选择性，由反应

$\text{II} \text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ 可知，该选择性应具体表现在选择性膜可选择性地让 C_2H_4 通过而离开体系，即通过吸附 C_2H_4 减小其在平衡体系的浓度，从而促进化学平衡向正反应方向移动，因而可以提高乙烷的转化率。故答案为：选择性膜吸附 C_2H_4 ，促进反应II平衡向正反应方向移动。

【2019 年】

1. [2019·新课标I]水煤气变换 $[\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})]$ 是重要的化工过程，主要用于合成氨、制氢以及合成气加工等工业领域中。回答下列问题：

(1) Shibata曾做过下列实验：①使纯 H_2 缓慢地通过处于721 °C下的过量氧化钴 $\text{CoO}(\text{s})$ ，氧化钴部分被还原为金属钴 $\text{Co}(\text{s})$ ，平衡后气体中 H_2 的物质的量分数为0.0250。

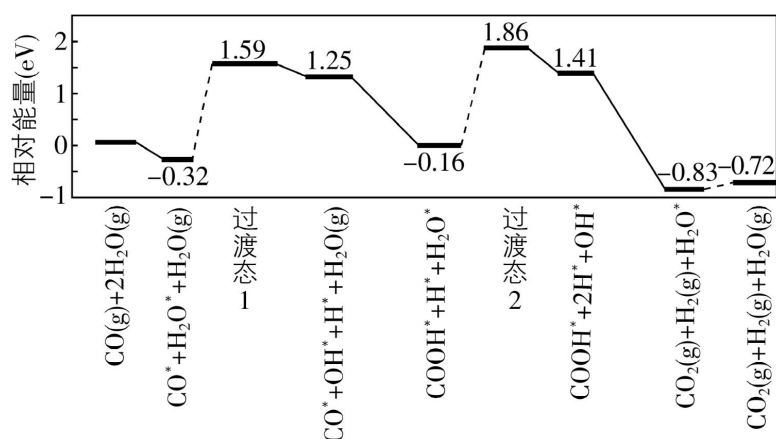
②在同一温度下用 CO 还原 $\text{CoO}(\text{s})$ ，平衡后气体中 CO 的物质的量分数为0.0192。

根据上述实验结果判断，还原 $\text{CoO}(\text{s})$ 为 $\text{Co}(\text{s})$ 的倾向是 CO _____ H_2 （填“大于”或“小于”）。

(2) 721 °C时，在密闭容器中将等物质的量的 $\text{CO}(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 混合，采用适当的催化剂进行反应，则平衡时体系中 H_2 的物质的量分数为_____（填标号）。

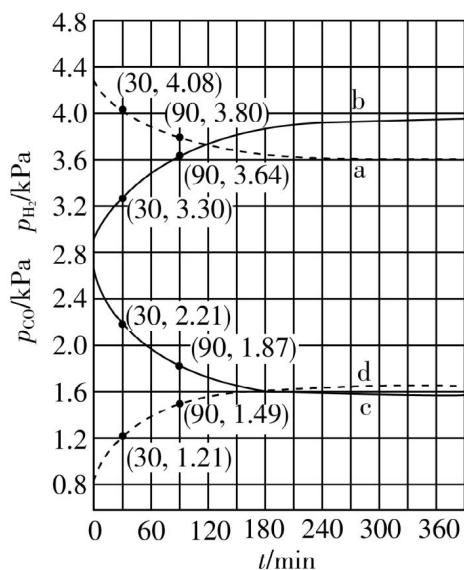
A. <0.25 B. 0.25 C. 0.25~0.50 D. 0.50 E. >0.50

(3) 我国学者结合实验与计算机模拟结果，研究了在金催化剂表面上水煤气变换的反应历程，如图所示，其中吸附在金催化剂表面上的物种用*标注。



可知水煤气变换的 ΔH _____ 0（填“大于”“等于”或“小于”），该历程中最大能垒（活化能） $E_{\text{正}} =$ _____ eV，写出该步骤的化学方程式_____。

(4) Shoichi 研究了 467 °C、489 °C时水煤气变换中 CO 和 H_2 分压随时间变化关系（如下图所示），催化剂为氧化铁，实验初始时体系中的 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 p_{CO} 相等、 p_{CO_2} 和 p_{H_2} 相等。



计算曲线a的反应在30~90 min内的平均速率 $\bar{v}(a) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1}$ 。467 °C时 p_{H_2} 和 p_{CO} 随时间变化关系的曲线分别是 $\underline{\hspace{2cm}}$ 、 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。489 °C时 p_{H_2} 和 p_{CO} 随时间变化关系的曲线分别是 $\underline{\hspace{2cm}}$ 、 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

【答案】 (1) 大于

(2) C

(3) 小于 2.02 $\text{COOH}^* + \text{H}^* + \text{H}_2\text{O}^* \rightleftharpoons \text{COOH}^* + 2\text{H}^* + \text{OH}^*$ (或 $\text{H}_2\text{O}^* \rightleftharpoons \text{H}^* + \text{OH}^*$)

(4) 0.0047 b c a d

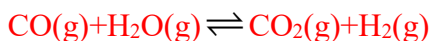
【解析】

(1) H_2 还原氧化钴的方程式为: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CoO}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Co}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$; CO 还原氧化钴的方程式为: $\text{CO}(\text{g}) + \text{CoO}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Co}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$, 平衡时 H_2 还原体系中 H_2 的物质的量分数

($\frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{H}_2) + n(\text{H}_2\text{O})}$) 高于 CO 还原体系中 CO 的物质的量分数 ($\frac{n(\text{CO})}{n(\text{CO}) + n(\text{CO}_2)}$), 故还原

$\text{CoO}(\text{s})$ 为 $\text{Co}(\text{s})$ 的倾向是 CO 大于 H_2 ;

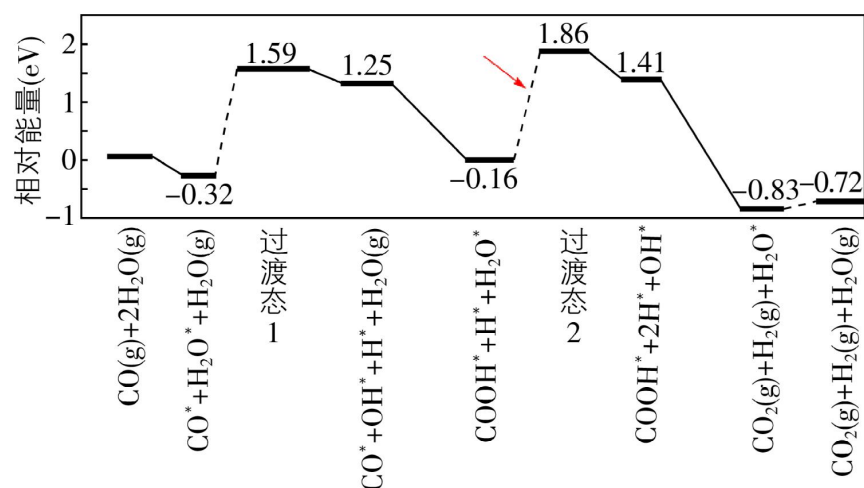
(2) 721 °C时, 在密闭容器中将等物质的量的 $\text{CO}(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 混合, 可设其物质的量为 1mol, 则



起始 (mol)	1	1	0	0
转化 (mol)	x	x	x	x
平衡 (mol)	1-x	1-x	x	x

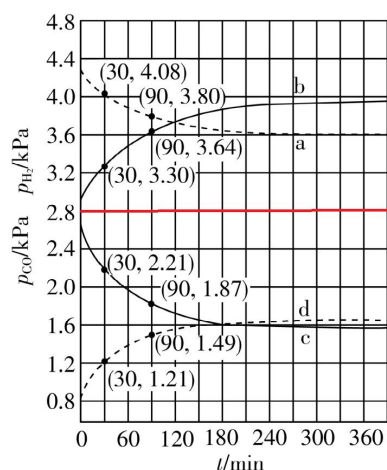
则平衡时体系中 H_2 的物质的量分数 $= \frac{n(\text{H}_2)}{n_{\text{总}}} = \frac{x \text{ mol}}{[(1-x)+(1-x)+x+x] \text{ mol}} = \frac{x}{2}$ ，因该反应为可逆反应，故 $x < 1$ ，可假设二者的还原倾向相等，则 $x = 0.5$ ，由（1）可知 CO 的还原倾向大于 H_2 ，所以 CO 更易转化为 H_2 ，故 $x > 0.5$ ，由此可判断最终平衡时体系中 H_2 的物质的量分数介于 0.25~0.50，故答案为 C；

（3）根据水煤气变换 $[\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})]$ 并结合水煤气变换的反应历程相对能量可知， $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的能量（-0.32eV）高于 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 的能量（-0.83eV），故水煤气变换的 ΔH 小于 0；活化能即反应物状态达到活化状态所需能量，根据变换历程的相对能量可知，最大差值为：

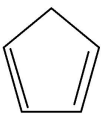


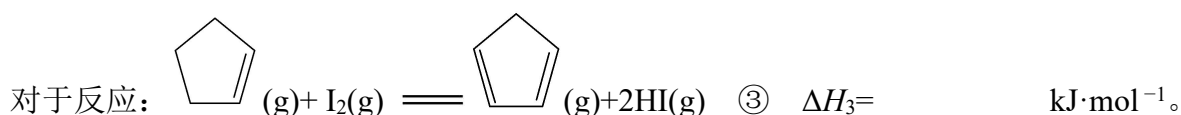
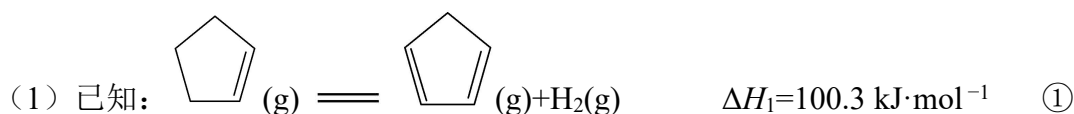
其最大能垒（活化能） $E_{\text{正}} = 1.86 - (-0.16) \text{ eV} = 2.02 \text{ eV}$ ；该步骤的反应物为 $\text{COOH}\cdot + \text{H}\cdot + \text{H}_2\text{O}\cdot = \text{COOH}\cdot + 2\text{H}\cdot + \text{OH}\cdot$ ；因反应前后 $\text{COOH}\cdot$ 和 1 个 $\text{H}\cdot$ 未发生改变，也可以表述成 $\text{H}_2\text{O}\cdot = \text{H}\cdot + \text{OH}\cdot$ ；

（4）由图可知，30~90 min 内 a 曲线对应物质的分压变化量 $\Delta p = (4.08 - 3.80) \text{ kPa} = 0.28 \text{ kPa}$ ，故曲线 a 的反应在 30~90 min 内的平均速率 $\bar{v}(\text{a}) = \frac{0.28 \text{ kPa}}{60 \text{ min}} = 0.0047 \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1}$ ；由（2）中分析得出 H_2 的物质的量分数介于 0.25~0.5， CO 的物质的量分数介于 0~0.25，即 H_2 的分压始终高于 CO 的分压，据此可将图分成两部分：



由此可知，a、b 表示的是 H_2 的分压，c、d 表示的是 CO 的分压，该反应为放热反应，故升高温度，平衡逆向移动，CO 分压增加， H_2 分压降低，故 $467^\circ C$ 时 P_{H_2} 和 P_{CO} 随时间变化关系的曲线分别是 b、c； $489^\circ C$ 时 P_{H_2} 和 P_{CO} 随时间变化关系的曲线分别是 a、d。

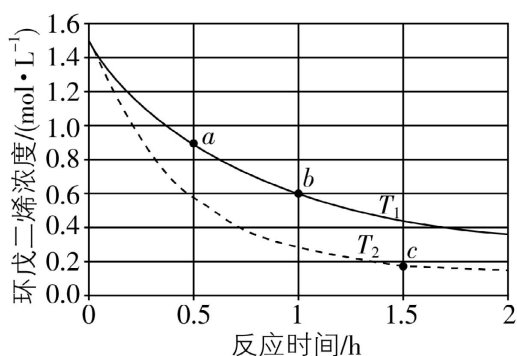
2. [2019·新课标II] 环戊二烯 () 是重要的有机化工原料，广泛用于农药、橡胶、塑料等生产。回答下列问题：



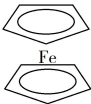
(2) 某温度下，等物质的量的碘和环戊烯 () 在刚性容器内发生反应③，起始总压为 10^5 Pa ，平衡时总压增加了 20%，环戊烯的转化率为 $\underline{\hspace{2cm}}$ ，该反应的平衡常数 $K_p = \underline{\hspace{2cm}} \text{ Pa}$ 。达到平衡后，欲增加环戊烯的平衡转化率，可采取的措施有 $\underline{\hspace{2cm}}$ (填标号)。

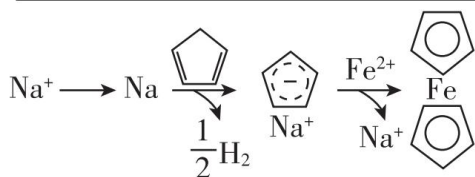
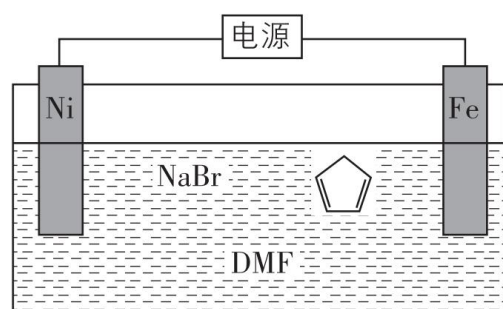
- A. 通入惰性气体 B. 提高温度
C. 增加环戊烯浓度 D. 增加碘浓度

(3) 环戊二烯容易发生聚合生成二聚体，该反应为可逆反应。不同温度下，溶液中环戊二烯浓度与反应时间的关系如图所示，下列说法正确的是 $\underline{\hspace{2cm}}$ (填标号)。



- A. $T_1 > T_2$
- B. a点的反应速率小于c点的反应速率
- C. a点的正反应速率大于b点的逆反应速率
- D. b点时二聚体的浓度为 $0.45 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

(4) 环戊二烯可用于制备二茂铁 ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ，结构简式为 )，后者广泛应用于航天、化工等领域中。二茂铁的电化学制备原理如下图所示，其中电解液为溶解有溴化钠（电解质）和环戊二烯的 DMF 溶液（DMF 为惰性有机溶剂）。



该电解池的阳极为_____，总反应为_____。电解制备需要在无水条件下进行，原因为_____。

【答案】 (1) 89.3

(2) 40% 3.56×10^4 BD

(3) CD

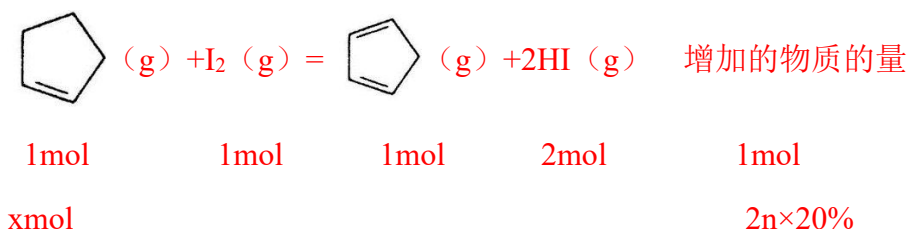
(4) Fe 电极 $\text{Fe} + 2 \text{Cyclopentadiene} = \text{Ferrocene} + \text{H}_2 \uparrow$ ($\text{Fe} + 2\text{C}_5\text{H}_6 = \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 + \text{H}_2 \uparrow$)

水会阻碍中间物 Na 的生成；水会电解生成 OH⁻，进一步与 Fe²⁺反应生成 Fe(OH)₂

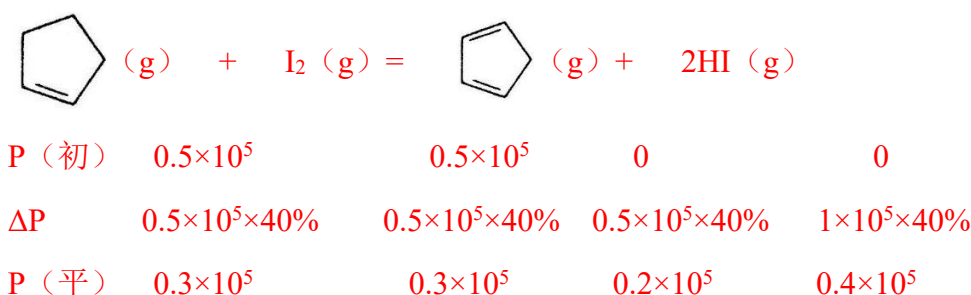
【解析】

(1) 根据盖斯定律①-②，可得反应③的ΔH=89.3kJ/mol；

(2) 假设反应前碘单质与环戊烯均为 nmol，平衡时环戊烯反应了 xmol，根据题意可知；



得 x=0.4nmol，转化率为 0.4n/n×100%=40%；



$$K_p = \frac{(0.4 \times 10^5)^2 \times 0.2 \times 10^5}{0.3 \times 10^5 \times 0.3 \times 10^5} = 3.56 \times 10^4;$$

A. T、V 一定，通入惰性气体，由于对反应物和生成物浓度无影响，速率不变，平衡不移动，故 A 错误；B. 升高温度，平衡向吸热方向移动，环戊烯转化率升高，故 B 正确；C. 增加环戊烯的浓度平衡正向移动，但环戊烯转化率降低，故 C 错误；D. 增加 I₂ 的浓度，平衡正向移动，环戊烯转化率升高，故 D 正确；

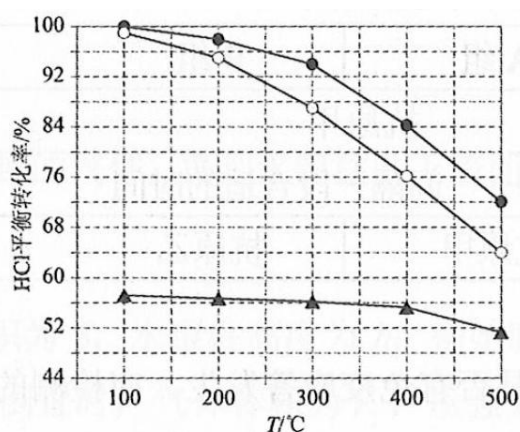
(3) A. 温度越高化学反应速率越快，单位时间内反应物浓度减少越多，则 T₁<T₂，故 A 错误；B. 温度越高化学反应速率越快，因此 a 点反应速率大于 c 点反应速率，故 B 错误；C. a 点、b 点反应一直在正向进行，故 v(正)>v(逆)，a 点反应物浓度大于 b 点，故 a 点正反应速率大于 b 点，故 C 正确；D. b 点时环戊二烯浓度由 1.5mol/L 减小到 0.6mol/L，减少了 0.9mol/L，因此生成二聚体 0.45mol/L，故 D 正确。

(4) 根据阳极升失氧可知 Fe 为阳极；根据题干信息 Fe-2e⁻=Fe²⁺，电解液中钠离子起到催化剂的作用使得环戊二烯得电子生成氢气，同时与亚铁离子结合生成二茂铁，故电极反应式为

$\text{Fe} + 2 \text{C}_5\text{H}_6 = \text{Fe} + \text{H}_2\uparrow$ ；电解必须在无水条件下进行，因为中间产物 Na 会与水反应生成氢氧化钠和氢气，亚铁离子会和氢氧根离子结合生成沉淀。

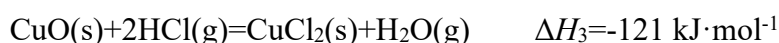
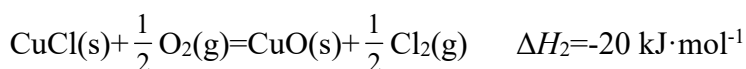
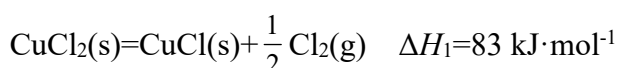
3. [2019·新课标III] 近年来，随着聚酯工业的快速发展，氯气的需求量和氯化氢的产出量也随之迅速增长。因此，将氯化氢转化为氯气的技术成为科学研究的热点。回答下列问题：

(1) Deacon 发明的直接氧化法为： $4\text{HCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 。下图为刚性容器中，进料浓度比 $c(\text{HCl}) : c(\text{O}_2)$ 分别等于 1 : 1、4 : 1、7 : 1 时 HCl 平衡转化率随温度变化的关系：



可知反应平衡常数 $K(300^\circ\text{C})$ _____ $K(400^\circ\text{C})$ (填“大于”或“小于”)。设 HCl 初始浓度为 c_0 ，根据进料浓度比 $c(\text{HCl}) : c(\text{O}_2) = 1 : 1$ 的数据计算 $K(400^\circ\text{C}) =$ _____ (列出计算式)。按化学计量比进料可以保持反应物高转化率，同时降低产物分离的能耗。进料浓度比 $c(\text{HCl}) : c(\text{O}_2)$ 过低、过高的不利影响分别是_____。

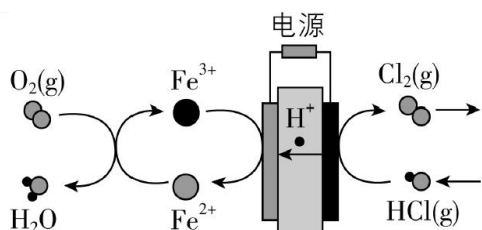
(2) Deacon 直接氧化法可按下列催化过程进行：



则 $4\text{HCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的 $\Delta H =$ _____ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(3) 在一定温度的条件下，进一步提高 HCl 的转化率的方法是_____。(写出 2 种)

(4) 在传统的电解氯化氢回收氯气技术的基础上，科学家最近采用碳基电极材料设计了一种新的工艺方案，主要包括电化学过程和化学过程，如下图所示：



负极区发生的反应有_____（写反应方程式）。电路中转移 1 mol 电子，需消耗氧气_____L（标准状况）。

【答案】（1）大于 $\frac{(0.42)^2 \times (0.42)^2}{(1-0.84)^4 \times (1-0.21)c_0}$ O_2 和 Cl_2 分离能耗较高、HCl转化率较低

（2）- 116

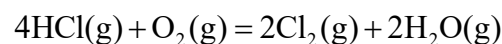
（3）增加反应体系压强、及时除去产物

（4） $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$ ， $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ = 4\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ 5.6

【解析】

（1）根据反应方程式知，HCl 平衡转化率越大，平衡常数 K 越大，结合图像知升高温度平衡转化率降低，说明升高温度平衡向逆反应方向进行，则 $K(300^\circ\text{C}) > K(400^\circ\text{C})$ ；

由图像知， 400°C 时，HCl 平衡转化率为 84%，用三段式法对数据进行处理得：



起始（浓度） c_0 c_0 0 0

变化（浓度） $0.84c_0$ $0.21c_0$ $0.42c_0$ $0.42c_0$

平衡（浓度） $(1-0.84)c_0$ $(1-0.21)c_0$ $0.42c_0$ $0.42c_0$

则 $K = \frac{(0.42)^2 \times (0.42)^2}{(1-0.84)^4 \times (1-0.21)c_0}$ ；根据题干信息知，进料浓度比过低，氧气大量剩余，导致分离产

物氯气和氧气的能耗较高；进料浓度比过高，HCl 不能充分反应，导致 HCl 转化率较低；

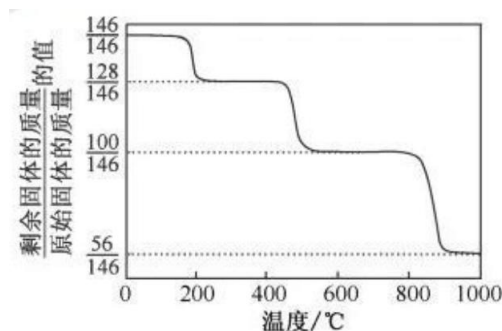
（2）根据盖斯定律知，（反应 I+反应 II+反应 III） $\times 2$ 得 $4\text{HCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta H = (\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3) \times 2 = -116\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；

（3）若想提高 HCl 的转化率，应该促使平衡正向移动，该反应为气体体积减小的反应，根据勒夏特列原理，可以增大压强，使平衡正向移动；也可以及时除去产物，减小产物浓度，使平衡正向移动；

(4) 电解过程中，负极区即阴极上发生的是得电子反应，元素化合价降低，属于还原反应，则图中左侧为负极反应，根据图示信息知电极反应为： $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$ 和 $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ = 4\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ ；电路中转移 1 mol 电子，根据电子得失守恒可知需消耗氧气的物质的量是 $1\text{mol} \div 4 = 0.25\text{mol}$ ，在标准状况下的体积为 $0.25\text{mol} \times 22.4\text{L/mol} = 5.6\text{L}$ 。

4. [2019·江苏卷] CO_2 的资源化利用能有效减少 CO_2 排放，充分利用碳资源。

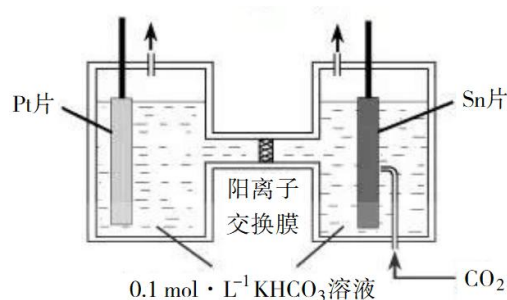
(1) CaO 可在较高温度下捕集 CO_2 ，在更高温度下将捕集的 CO_2 释放利用。 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 热分解可制备 CaO ， $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 加热升温过程中固体的质量变化见下图。



①写出400~600 °C范围内分解反应的化学方程式：_____▲_____。

②与 CaCO_3 热分解制备的 CaO 相比， $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 热分解制备的 CaO 具有更好的 CO_2 捕集性能，其原因是_____▲_____。

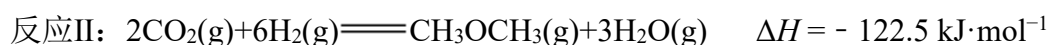
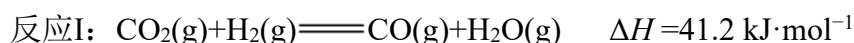
(2) 电解法转化 CO_2 可实现 CO_2 资源化利用。电解 CO_2 制 HCOOH 的原理示意图如下。



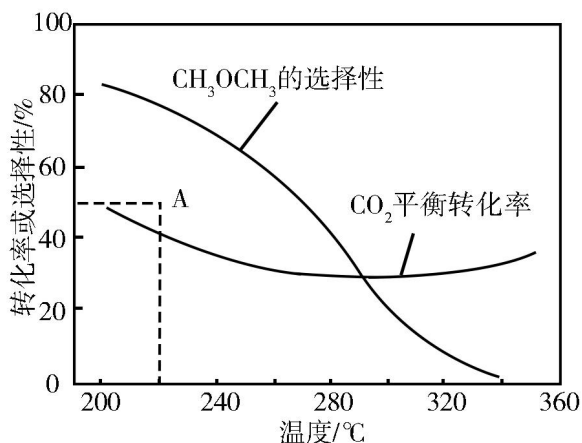
①写出阴极 CO_2 还原为 HCOO^- 的电极反应式：_____▲_____。

②电解一段时间后，阳极区的 KHCO_3 溶液浓度降低，其原因是_____▲_____。

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



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



$$\text{CH}_3\text{OCH}_3\text{的选择性} = \frac{2 \times \text{CH}_3\text{OCH}_3\text{的物质的量}}{\text{反应的CO}_2\text{的物质的量}} \times 100\%$$

①温度高于300 °C，CO₂平衡转化率随温度升高而上升的原因是_____▲_____。

②220 °C时，在催化剂作用下CO₂与H₂反应一段时间后，测得CH₃OCH₃的选择性为48%（图中A点）。不改变反应时间和温度，一定能提高CH₃OCH₃选择性的措施有_____▲_____。

【答案】（1）① $\text{CaC}_2\text{O}_4 \xrightarrow{400\sim 600^\circ\text{C}} \text{CaCO}_3 + \text{CO}\uparrow$

②CaC₂O₄·H₂O热分解放出更多的气体，制得的CaO更加疏松多孔

（2）① $\text{CO}_2 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HCOO}^-$ 或 $\text{CO}_2 + \text{HCO}_3^- + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{CO}_3^{2-}$

②阳极产生O₂，pH减小，HCO₃⁻浓度降低；K⁺部分迁移至阴极区

（3）①反应I的ΔH>0，反应II的ΔH<0，温度升高使CO₂转化为CO的平衡转化率上升，使CO₂转化为CH₃OCH₃的平衡转化率下降，且上升幅度超过下降幅度

②增大压强，使用对反应II催化活性更高的催化剂

【解析】

1) ①令 CaC₂O₄·H₂O 的物质的量为 1mol，即质量为 146g，根据图像，第一阶段剩余固体质量为 128，原固体质量为 146 g，相差 18 g，说明此阶段失去结晶水，第二阶段从剩余固体质量与第一阶段剩余固体质量相对比，少了 28 g，相差 1 个 CO，因此 400°C~600°C范围内，分解反应方程式为 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \xrightarrow{400\sim 600^\circ\text{C}} \text{CaCO}_3 + \text{CO}\uparrow$ 。

②CaC₂O₄·H₂O 热分解放出更多的气体，制得的 CaO 更加疏松多孔，增加与 CO₂ 的接触面积，更好捕捉 CO₂。

(2) ①根据电解原理, 阴极上得到电子, 化合价降低, $\text{CO}_2 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HCOO}^-$ 或 $\text{CO}_2 + \text{HCO}_3^- + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{CO}_3^{2-}$ 。

②阳极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+$, 阳极附近 pH 减小, H^+ 与 HCO_3^- 反应, 同时部分 K^+ 迁移至阴极区, 所以电解一段时间后, 阳极区的 KHCO_3 溶液浓度降低。

(3) ①根据反应方程式, 反应 I 为吸热反应, 升高温度, 平衡向正反应方向移动, CO_2 的转化率增大, 反应 II 为放热反应, 升高温度, 平衡向逆反应方向进行, CO_2 的转化率降低, 根据图像, 上升幅度超过下降幅度, 因此温度超过 300°C 时, CO_2 转化率上升。

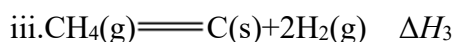
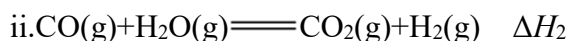
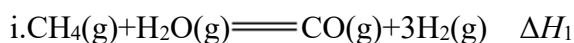
②图中 A 点 CH_3OCH_3 的选择性没有达到此温度下平衡时 CH_3OCH_3 的选择性, 依据 CH_3OCH_3 选择性公式, 提高 CH_3OCH_3 选择性, 不改变反应时间和温度时, 根据反应 II, 可以增大压强, 或者使用对反应 II 催化活性更高的催化剂。

5. [2019·北京卷] 氢能源是最具应用前景的能源之一, 高纯氢的制备是目前的研究热点。

(1) 甲烷水蒸气催化重整是制高纯氢的方法之一。

①反应器中初始反应的生成物为 H_2 和 CO_2 , 其物质的量之比为 4:1, 甲烷和水蒸气反应的方程式是_____。

②已知反应器中还存在如下反应:



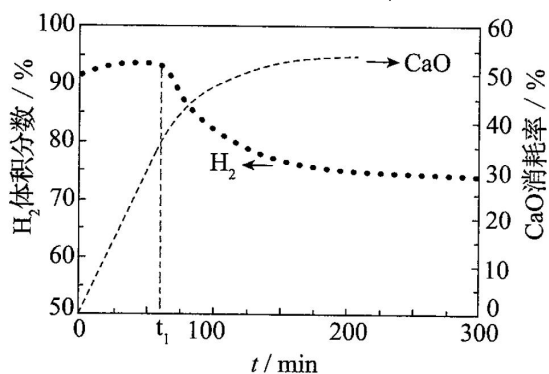
.....

iii 为积炭反应, 利用 ΔH_1 和 ΔH_2 计算 ΔH_3 时, 还需要利用_____反应的 ΔH 。

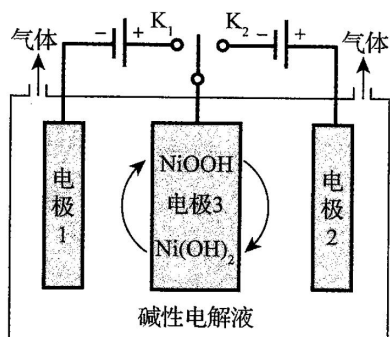
③反应物投料比采用 $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{CH}_4) = 4:1$, 大于初始反应的化学计量数之比, 目的是_____ (选填字母序号)。

a. 促进 CH_4 转化 b. 促进 CO 转化为 CO_2 c. 减少积炭生成

④用 CaO 可以去除 CO_2 。 H_2 体积分数和 CaO 消耗率随时间变化关系如下图所示。从 t_1 时开始, H_2 体积分数显著降低, 单位时间 CaO 消耗率_____ (填“升高”“降低”或“不变”)。此时 CaO 消耗率约为 35%, 但已失效, 结合化学方程式解释原因:_____。



(2) 可利用太阳能光伏电池电解水制高纯氢，工作示意图如下。通过控制开关连接 K_1 或 K_2 ，可交替得到 H_2 和 O_2 。



①制 H_2 时，连接_____。

产生 H_2 的电极反应式是_____。

②改变开关连接方式，可得 O_2 。

③结合①和②中电极 3 的电极反应式，说明电极 3 的作用：_____。

【答案】 (1) ① $CH_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{催化剂}} 4H_2 + CO_2$

② $C(s) + 2H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + 2H_2(g)$ 或 $C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$

③ a b c

④降低 $CaO + CO_2 \rightleftharpoons CaCO_3$ ， $CaCO_3$ 覆盖在 CaO 表面，减少了 CO_2 与 CaO 的接触面积

(2) ① K_1 $2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 \uparrow + 2OH^-$

③制 H_2 时，电极 3 发生反应： $Ni(OH)_2 + OH^- - e^- \rightleftharpoons NiOOH + H_2O$ 。制 O_2 时，上述电极反应逆向进行，使电极 3 得以循环使用

【解析】

(1) ①由于生成物为 H_2 和 CO_2 ，其物质的量之比为 4:1，反应物是甲烷和水蒸气，因而反应方程式为 $CH_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{催化剂}} 4H_2 + CO_2$ 。

②i-ii可得 $\text{CH}_4(\text{g})+\text{CO}_2(\text{g})\rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})+2\text{H}_2(\text{g})$ ，设为iv，用iv-iii可得 $\text{C}(\text{s})+\text{CO}_2(\text{g})\rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$ ，因为还需利用 $\text{C}(\text{s})+\text{CO}_2(\text{g})\rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$ 反应的焓变。

③初始反应 $n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{CH}_4)=2:1$ ，说明加入的水蒸气过量，又反应器中反应都存在一定可逆性，根据反应i知水蒸气浓度越大，甲烷的转化率越高，a 正确；根据反应ii知水蒸气浓度越大，CO 的转化率越高，b 正确；i和ii产生氢气，使得氢气浓度变大，抑制反应iii，积炭生成量减少，c 正确。

④ t_1 时 CaO 消耗率曲线斜率减小，因而单位时间内 CaO 的消耗率降低。 $\text{CaO}+\text{CO}_2\rightleftharpoons \text{CaCO}_3$ ， CaCO_3 覆盖在 CaO 表面，减少了 CO_2 与 CaO 的接触面积，因而失效。

(2) ①电极生成 H_2 时，根据电极放电规律可知 H^+ 得到电子变为氢气，因而电极须连接负极，因而制 H_2 时，连接 K_1 ，该电池在碱性溶液中，由 H_2O 提供 H^+ ，电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O}+2\text{e}^-=\text{H}_2\uparrow+2\text{OH}^-$ 。

③电极 3 上 NiOOH 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 相互转化，其反应式为 $\text{NiOOH}+\text{e}^-+\text{H}_2\text{O}\rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2+\text{OH}^-$ ，当连接 K_1 时， $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 失去电子变为 NiOOH ，当连接 K_2 时， NiOOH 得到电子变为 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ，因而作用是连接 K_1 或 K_2 时，电极 3 分别作为阳极材料和阴极材料，并且 NiOOH 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 相互转化提供电子转移。

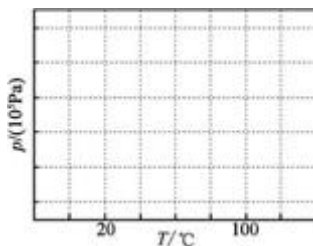
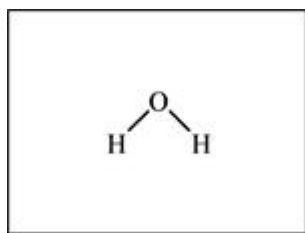
6. [2019 浙江 4 月选考] 水是“生命之基质”，是“永远值得探究的物质”。

(1) 关于反应 $\text{H}_2(\text{g})+1/2\text{O}_2(\text{g})\rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，下列说法不正确的是_____。

- A. 焓变 $\Delta H < 0$ ，熵变 $\Delta S < 0$
- B. 可以把反应设计成原电池，实现能量的转化
- C. 一定条件下，若观察不到水的生成，说明该条件下反应不能自发进行
- D. 选用合适的催化剂，有可能使反应在常温常压下以较快的速率进行

(2) ①根据 H_2O 的成键特点，画出与图中 H_2O 分子直接相连的所有氢键($\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$)_____。

②将一定量水放入抽空的恒容密闭容器中，测定不同温度(T)下气态、液态水平衡共存 $[\text{H}_2\text{O}(\text{l})\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$ 时的压强(p)。在图中画出从 20°C 开始经过 100°C 的 p 随 T 变化关系示意图(20°C 时的平衡压强用 p_1 表示)_____。



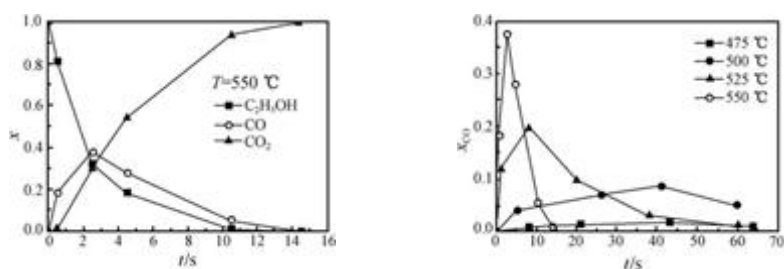
(3) 水在高温高压状态下呈现许多特殊的性质。当温度、压强分别超过临界温度(374.2°C)、临界压强(22.1

MPa)时的水称为超临界水。

①与常温常压的水相比，高温高压液态水的离子积会显著增大。解释其原因_____。

②如果水的离子积 K_w 从 1.0×10^{-14} 增大到 1.0×10^{-10} ，则相应的电离度是原来的_____倍。

③超临界水能够与氧气等氧化剂以任意比例互溶，由此发展了超临界水氧化技术。一定实验条件下，测得乙醇的超临界水氧化结果如图所示，其中 x 为以碳元素计的物质的量分数， t 为反应时间。



下列说法合理的是_____。

- A. 乙醇的超临界水氧化过程中，一氧化碳是中间产物，二氧化碳是最终产物
- B. 在 550°C 条件下，反应时间大于 15 s 时，乙醇氧化为二氧化碳已趋于完全
- C. 乙醇的超临界水氧化过程中，乙醇的消耗速率或二氧化碳的生成速率都可以用来表示反应的速率，而且两者数值相等
- D. 随温度升高， x_{CO} 峰值出现的时间提前，且峰值更高，说明乙醇的氧化速率比一氧化碳氧化速率的增长幅度更大

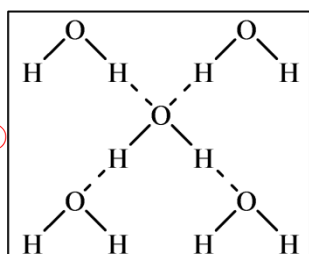
(4) 以铂阳极和石墨阴极设计电解池，通过电解 NH_4HSO_4 溶液产生 $(NH_4)_2S_2O_8$ ，再与水反应得到 H_2O_2 ，其中生成的 NH_4HSO_4 可以循环使用。

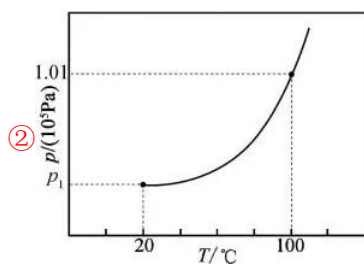
①阳极的电极反应式是_____。

②制备 H_2O_2 的总反应方程式是_____。

【答案】(1) C

(2) ①





(3) ①水的电离为吸热过程，升高温度有利于电离(压强对电离平衡影响不大)

②100

③ABD

(4) ① $2\text{HSO}_4^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{H}^+$ 或 $2\text{SO}_4^{2-} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

② $2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{通电}} \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\uparrow$

【解析】

(1) A. 氢气燃烧是放热反应， $\Delta H < 0$ ，该反应中气体变为液体，为熵减过程，故 $\Delta S < 0$ ，A项正确；

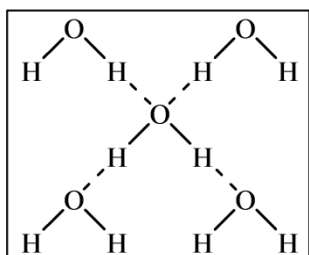
B. 该反应可设计为氢氧燃料电池，其化学能转为电能，B项正确；

C. 某条件下自发反应是一种倾向，不代表真实发生，自发反应往往也需要一定的反应条件才能发生，如点燃氢气，C项错误；

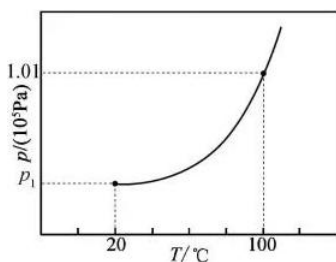
D. 催化剂降低活化能，加快反应速率，D项正确。

故答案选 C。

(2) ① H_2O 电子式为 $\text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{H}$ ，存在两对孤电子对，因而 O 原子可形成两组氢键，每个 H 原子形成一个氢键，图为：



②100°C，101kPa 为水的气液分界点，20°C和 p_1 为另一个气液分界点，同时升高温度和增加压强利于水从液体变为气体，因而曲线为增曲线，可做图为：



(3) ①水的电离为吸热过程，升高温度有利于电离，压强对固液体影响不大，可忽略。

② $c(\text{H}^+) = \sqrt{K_w}$ ，当 $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ ， $c_1(\text{H}^+) = 10^{-7} \text{ mol/L}$ ，当 $K_w = 1.0 \times 10^{-10}$ ， $c_2(\text{H}^+) = 10^{-5} \text{ mol/L}$ ，易知后者是前者的 100 倍，所以相应的电离度是原来的 100 倍。

③A. 观察左侧 $x-t$ 图像可知，CO 先增加后减少， CO_2 一直在增加，所以 CO 为中间产物， CO_2 为最终产物，A 项正确；

B. 观察左侧 $x-t$ 图像，乙醇减少为 0 和 CO 最终减少为 0 的时间一致，而右图 $x_{\text{CO}}-t$ 图像中 550°C ，CO 在 15s 减为 0，说明乙醇氧化为 CO_2 趋于完全，B 项正确；

C. 乙醇的消耗速率或二氧化碳的生成速率都可以用来表示反应的速率，但两者数值不相等，比值为化学计量数之比，等于 1:2，C 项错误；

D. 随着温度的升高，乙醇的氧化速率和一氧化碳氧化速率均增大，但 CO 是中间产物，为乙醇不完全氧化的结果，CO 峰值出现的时间提前，且峰值更高，说明乙醇氧化为 CO 和 CO_2 速率必须加快，且大于 CO 的氧化速率，D 项正确。

故答案选 ABD。

(4) ①电解池使用惰性电极，阳极本身不参与反应，阳极吸引 HSO_4^- (或 SO_4^{2-}) 离子，并放电生成 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ，因而电极反应式为 $2\text{HSO}_4^- - 2e^- = \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{H}^+$ 或 $2\text{SO}_4^{2-} - 2e^- = \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 。

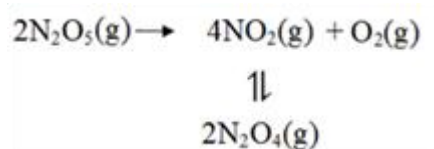
②通过电解 NH_4HSO_4 溶液产生 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 H_2 。由题中信息可知，生成的 NH_4HSO_4 可以循环使用，说明 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与水反应除了生成 H_2O_2 ，还有 NH_4HSO_4 生成，因而总反应中只有水作反应物，产物为 H_2O_2 和 H_2 ，故总反应方程式为 $2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{通电}} \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\uparrow$ 。

【2018 年】

1. (2018·全国卷I) 采用 N_2O_5 为硝化剂是一种新型的绿色硝化技术，在含能材料、医药等工业中得到广泛应用。回答下列问题

(1) 1840 年 Devil 用干燥的氯气通过干燥的硝酸银，得到 N_2O_5 。该反应的氧化产物是一种气体，其分子式为_____。

(2) F. Daniels 等曾利用测压法在刚性反应器中研究了 25°C 时 $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ 分解反应：



其中 NO_2 二聚为 N_2O_4 的反应可以迅速达到平衡。体系的总压强 p 随时间 t 的变化如下表所示 ($t=\infty$ 时， $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 完全分解)：

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

①已知: $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})=2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})+\text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H_1=-4.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$2\text{NO}_2(\text{g})=\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \quad \Delta H_2=-55.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

则反应 $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})=2\text{NO}_2(\text{g})+\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ 的 $\Delta H=$ _____ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

②研究表明, $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ 分解的反应速率 $v=2\times 10^{-3}\times p_{\text{N}_2\text{O}_5}(\text{kPa}\cdot\text{min}^{-1})$ 。 $t=62 \text{ min}$ 时, 测得体系中 $p_{\text{O}_2}=2.9 \text{ kPa}$, 则此时的 $p_{\text{N}_2\text{O}_5}=$ _____ kPa , $v=$ _____ $\text{kPa}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

③若提高反应温度至 35°C , 则 $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ 完全分解后体系压强 $p_\infty(35^\circ\text{C})$ _____ 63.1 kPa (填“大于”“等于”或“小于”), 原因是_____。

④ 25°C 时 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})\rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 反应的平衡常数 $K_p=$ _____ kPa (K_p 为以分压表示的平衡常数, 计算结果保留 1 位小数)。

(3) 对于反应 $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})\rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g})+\text{O}_2(\text{g})$, R.A.Ogg 提出如下反应历程:

第一步 $\text{N}_2\text{O}_5\rightleftharpoons \text{NO}_2+\text{NO}_3$ 快速平衡

第二步 $\text{NO}_2+\text{NO}_3\rightarrow \text{NO}+\text{NO}_2+\text{O}_2$ 慢反应

第三步 $\text{NO}+\text{NO}_3\rightarrow 2\text{NO}_2$ 快反应

其中可近似认为第二步反应不影响第一步的平衡。下列表述正确的是_____ (填标号)。

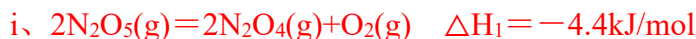
- A. v (第一步的逆反应) $>v$ (第二步反应)
- B. 反应的中间产物只有 NO_3
- C. 第二步中 NO_2 与 NO_3 的碰撞仅部分有效
- D. 第三步反应活化能较高

【答案】 (1) O_2 (2) ①53.1 ② 30.0 6.0×10^{-2} ③大于 温度提高, 体积不变, 总压强提高; NO_2 二聚为放热反应, 温度提高, 平衡左移, 体系物质的量增加, 总压强提高 ④13.4 (3) .AC

【解析】

(1) 氯气在反应中得到电子作氧化剂, 硝酸银中只有氧元素化合价会升高, 所以氧化产物是氧气, 分子式为 O_2 ;

(2) ①已知:



根据盖斯定律可知 $i \div 2 - ii$ 即得到 $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})=2\text{NO}_2(\text{g})+1/2\text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H_1=+53.1\text{kJ/mol}$;

②根据方程式可知氧气与消耗五氧化二氮的物质的量之比是 1:2, 又因为压强之比是物质的量之比, 所以消耗五氧化二氮减少的压强是 $2.9\text{kPa} \times 2 = 5.8\text{kPa}$, 则此时五氧化二氮的压强是 $35.8\text{kPa} - 5.8\text{kPa} = 30.0\text{kPa}$, 因此此时反应速率 $v = 2.0 \times 10^{-3} \times 30 = 6.0 \times 10^{-2} (\text{kPa} \cdot \text{min}^{-1})$;

③由于温度升高, 容器容积不变, 总压强提高, 且二氧化氮二聚为放热反应, 温度提高, 平衡左移, 体系物质的量增加, 总压强提高, 所以若提高反应温度至 35°C , 则 $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ 完全分解后体系压强 $p_\infty(35^\circ\text{C})$ 大于 63.1kPa 。

④根据表中数据可知五氧化二氮完全分解时的压强是 63.1kPa , 根据方程式可知完全分解时最初生成的二氧化氮的压强是 $35.8\text{kPa} \times 2 = 71.6\text{kPa}$, 氧气是 $35.8\text{kPa} \div 2 = 17.9\text{kPa}$, 总压强应该是 $71.6\text{kPa} + 17.9\text{kPa} = 89.5\text{kPa}$, 平衡后压强减少了 $89.5\text{kPa} - 63.1\text{kPa} = 26.4\text{kPa}$, 所以根据方程式 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 可知平衡时四氧化二氮对应的压强是 26.4kPa , 二氧化氮对应的压强是 $71.6\text{kPa} - 26.4\text{kPa} \times 2 = 18.8\text{kPa}$, 则反应的平衡常数 $K_p = \frac{18.8^2}{26.4} \text{kPa} \approx 13.4\text{kPa}$ 。

- (3) A、第一步反应快, 所以第一步的逆反应速率大于第二步的逆反应速率, A 正确;
B、根据第二步和第三步可知中间产物还有 NO, B 错误;
C、根据第二步反应生成物中有 NO_2 可知 NO_2 与 NO_3 的碰撞仅部分有效, C 正确;
D、第三步反应快, 所以第三步反应的活化能较低, D 错误。答案选 AC。

2. (2018·全国卷 II) $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 催化重整不仅可以得到合成气 (CO 和 H_2), 还对温室气体的减排具有重要意义。回答下列问题:

(1) $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 催化重整反应为: $\text{CH}_4(\text{g})+\text{CO}_2(\text{g})=2\text{CO}(\text{g})+2\text{H}_2(\text{g})$ 。

已知: $\text{C}(\text{s})+2\text{H}_2(\text{g})=\text{CH}_4(\text{g}) \quad \Delta H=-75\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\text{C}(\text{s})+\text{O}_2(\text{g})=\text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H=-394\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\text{C}(\text{s})+1/2\text{O}_2(\text{g})=\text{CO}(\text{g}) \quad \Delta H=-111\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

该催化重整反应的 $\Delta H = \underline{\hspace{2cm}} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。有利于提高 CH_4 平衡转化率的条件是 (填标号)。

A. 高温低压 B. 低温高压 C. 高温高压 D. 低温低压

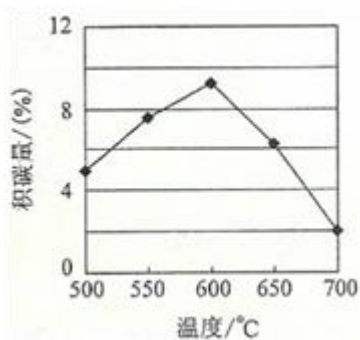
某温度下, 在体积为 2L 的容器中加入 2mol CH_4 、 1mol CO_2 以及催化剂进行重整反应, 达到平衡时 CO_2 的转化率是 50% , 其平衡常数为 $\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$ 。

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

相关数据如下表：

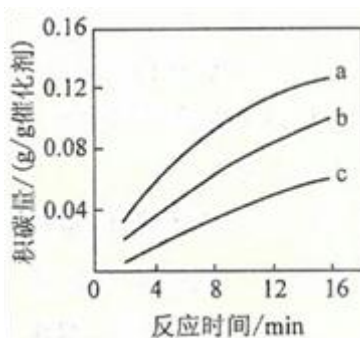
		积碳反应 $\text{CH}_4(\text{g})=\text{C}(\text{s})+2\text{H}_2(\text{g})$	消碳反应 $\text{CO}_2(\text{g})+\text{C}(\text{s})=2\text{CO}(\text{g})$
$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		75	172
活化能/ $(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	催化剂 X	33	91
	催化剂 Y	43	72

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



- A. $K_{\text{积}}$ 、 $K_{\text{消}}$ 均增加
 B. $v_{\text{积}}$ 减小， $v_{\text{消}}$ 增加
 C. $K_{\text{积}}$ 减小， $K_{\text{消}}$ 增加
 D. $v_{\text{消}}$ 增加的倍数比 $v_{\text{积}}$ 增加的倍数大

②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】 (1) 247 A $\frac{1}{3}$ (2) ①劣于 相对于催化剂 X, 催化剂 Y 积碳反应的

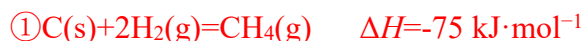
的活化能大, 积碳反应的速率小; 而消碳反应活化能相对小, 消碳反应速率大 AD ②
 $p_c(\text{CO}_2)$ 、 $p_b(\text{CO}_2)$ 、 $p_a(\text{CO}_2)$

【解析】 (1) 根据盖斯定律计算; 根据反应特点结合温度和压强对平衡状态的影响解答; 根据转化率利用三段式计算平衡常数;

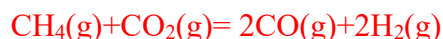
(2) ①根据活化能对反应的影响分析; 根据反应热结合温度对平衡状态的影响以及图像曲线变化趋势解答;

②根据反应速率方程式分析影响其因素结合图像解答。

(1) 已知:



根据盖斯定律可知③ $\times$ 2-②-①即得到该催化重整反应 $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{CO(g)} + 2\text{H}_2(\text{g})$ 的 $\Delta H = +247 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。正反应是体积增大的吸热反应, 所以有利于提高 CH_4 平衡转化率的条件是高温低压, 答案选 A; 某温度下, 在体积为 2 L 的容器中加入 2 mol CH_4 、1 mol CO_2 以及催化剂进行重整反应, 达到平衡时 CO_2 的转化率是 50%, 根据方程式可知



起始浓度 (mol/L)	1	0.5	0	0
转化浓度 (mol/L)	0.25	0.25	0.5	0.5
平衡浓度 (mol/L)	0.75	0.25	0.5	0.5

所以其平衡常数为 $\frac{0.5^2 \times 0.5^2}{0.75 \times 0.25} = \frac{1}{3} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$ 。

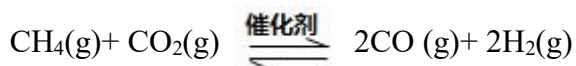
(2) ①根据表中数据可知相对于催化剂 X, 催化剂 Y 积碳反应的活化能大, 积碳反应的速率小; 而消碳反应活化能相对小, 消碳反应速率大, 所以催化剂 X 劣于 Y。A. 正反应均是吸热反应, 升高温度平衡向正反应方向进行, 因此 $K_{\text{积}}$ 、 $K_{\text{消}}$ 均增加, A 正确; B. 升高温度反应速率均增大, B 错误; C. 根据 A 中分析可知选项 C 错误; D. 积碳量达到最大值以后再升高温度积碳量降低, 这说明 $v_{\text{消}}$ 增加的倍数比 $v_{\text{积}}$ 增加的倍数大, D 正确。答案选 AD。

②根据反应速率方程式可知在 $p(\text{CH}_4)$ 一定时, 生成速率随 $p(\text{CO}_2)$ 的升高而降低, 所以根据图像可知 $p_a(\text{CO}_2)$ 、 $p_b(\text{CO}_2)$ 、 $p_c(\text{CO}_2)$ 从大到小的顺序为 $p_c(\text{CO}_2)$ 、 $p_b(\text{CO}_2)$ 、 $p_a(\text{CO}_2)$ 。

3. (2018 年天津卷) CO_2 是一种廉价的碳资源, 其综合利用具有重要意义。回答下列问题:

(1) CO_2 可以被 NaOH 溶液捕获。若所得溶液 $\text{pH}=13$, CO_2 主要转化为_____ (写离子符号); 若所得溶液 $c(\text{HCO}_3^-):c(\text{CO}_3^{2-})=2:1$, 溶液 $\text{pH}=\text{_____}$ 。(室温下, H_2CO_3 的 $K_1=4\times 10^{-7}$; $K_2=5\times 10^{-11}$)

(2) CO_2 与 CH_4 经催化重整, 制得合成气:

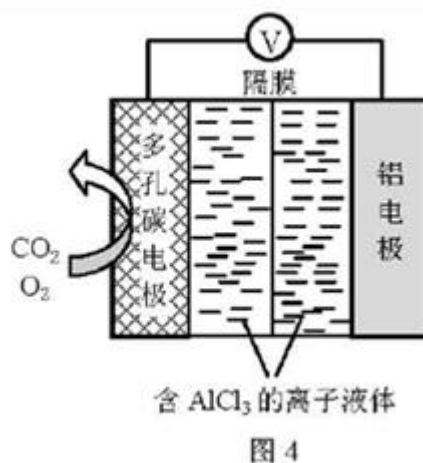
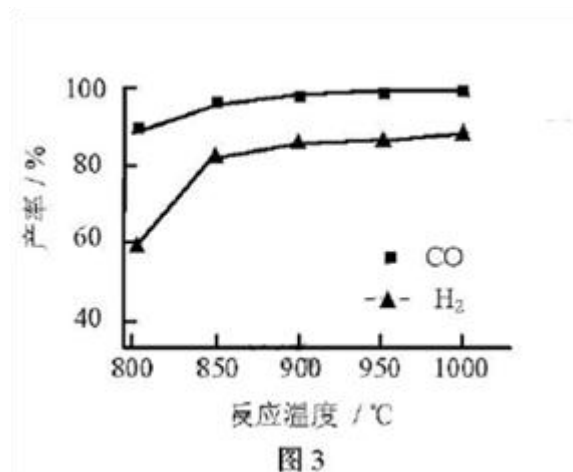


①已知上述反应中相关的化学键键能数据如下:

化学键	C—H	C=O	H—H	$\text{C}\equiv\text{O}(\text{CO})$
键能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	413	745	436	1075

则该反应的 $\Delta H=\text{_____}$ 。分别在 VL 恒温密闭容器 A (恒容)、B (恒压, 容积可变) 中, 加入 CH_4 和 CO_2 各 1 mol 的混合气体。两容器中反应达平衡后放出或吸收的热量较多的是 _____ (填“A” 或“B”)。

②按一定体积比加入 CH_4 和 CO_2 , 在恒压下发生反应, 温度对 CO 和 H_2 产率的影响如图 3 所示。此反应优选温度为 900°C 的原因是_____。



(3) O_2 辅助的 $\text{Al}\sim\text{CO}_2$ 电池工作原理如图 4 所示。该电池电容量大, 能有效利用 CO_2 , 电池反应产物 $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 是重要的化工原料。

电池的负极反应式: _____。

电池的正极反应式: $6\text{O}_2 + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 6\text{O}_2^-$

$6\text{CO}_2 + 6\text{O}_2^- \rightleftharpoons 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

反应过程中 O_2 的作用是_____。

该电池的总反应式：_____。

【答案】 (1) . CO_3^{2-} (2) . 10 (3) . $+120\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (4) . B (5) . 900°C 时, 合成气产率已经较高, 再升高温度产率增幅不大, 但能耗升高, 经济效益降低。 (6) . $Al-3e^-=Al^{3+}$ (或 $2Al-6e^-=2Al^{3+}$) (7) . 催化剂 (8) . $2Al+6CO_2=Al_2(C_2O_4)_3$

【解析】 (1) CO_2 可以被 $NaOH$ 溶液捕获。若所得溶液 $pH=13$, 因为得到溶液的碱性较强, 所以 CO_2 主要转化为碳酸根离子 (CO_3^{2-})。若所得溶液 $c(HCO_3^-):c(CO_3^{2-})=2:1$, , 则根据第二步电离平衡常数 $K_2=\frac{c(H^+)\times c(CO_3^{2-})}{c(HCO_3^-)}=\frac{c(H^+)}{2}=5\times 10^{-11}$, 所以氢离子浓度为 $1\times 10^{-10}\text{mol/L}$, $pH=10$ 。

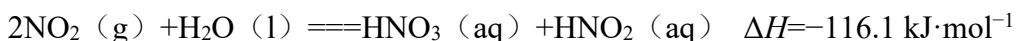
(2) ①化学反应的焓变应该等于反应物键能减去生成物的键能, 所以焓变为 $(4\times 413+2\times 745)-(2\times 1075+2\times 436)=+120\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。初始时容器 A、B 的压强相等, A 容器恒容, 随着反应的进行压强逐渐增大 (气体物质的量增加); B 容器恒压, 压强不变; 所以达平衡时压强一定是 A 中大, B 中小, 此反应压强减小平衡正向移动, 所以 B 的反应平衡更靠右, 反应的更多, 吸热也更多。

②根据图 3 得到, 900°C 时反应产率已经比较高, 温度再升高, 反应产率的增大并不明显, 而生产中的能耗和成本明显增大, 经济效益会下降, 所以选择 900°C 为反应最佳温度。

(3) 明显电池的负极为 Al, 所以反应一定是 Al 失电子, 该电解质为氯化铝离子液体, 所以 Al 失电子应转化为 Al^{3+} , 方程式为: $Al-3e^-=Al^{3+}$ (或 $2Al-6e^-=2Al^{3+}$)。根据电池的正极反应, 氧气再第一步被消耗, 又在第二步生成, 所以氧气为正极反应的催化剂。将方程式加和得到, 总反应为: $2Al+6CO_2=Al_2(C_2O_4)_3$ 。

4. (2018·江苏卷) NO_x (主要指 NO 和 NO_2) 是大气主要污染物之一。有效去除大气中的 NO_x 是环境保护的重要课题。

(1) 用水吸收 NO_x 的相关热化学方程式如下:



反应 $3NO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons 2HNO_3(aq) + NO(g)$ 的 $\Delta H =$ _____ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

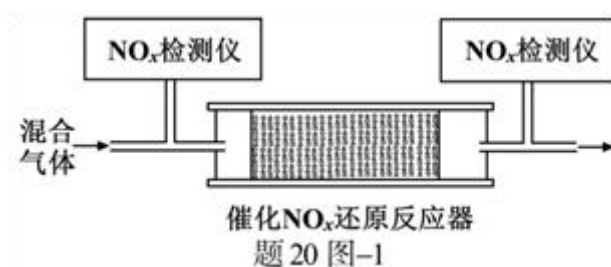
(2) 用稀硝酸吸收 NO_x , 得到 HNO_3 和 HNO_2 的混合溶液, 电解该混合溶液可获得较浓的硝酸。写出电解时阳极的电极反应式: _____。

(3) 用酸性 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 水溶液吸收 NO_x ，吸收过程中存在 HNO_2 与 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 生成 N_2 和 CO_2 的反应。写出该反应的化学方程式：_____。

(4) 在有氧条件下，新型催化剂M能催化 NH_3 与 NO_x 反应生成 N_2 。

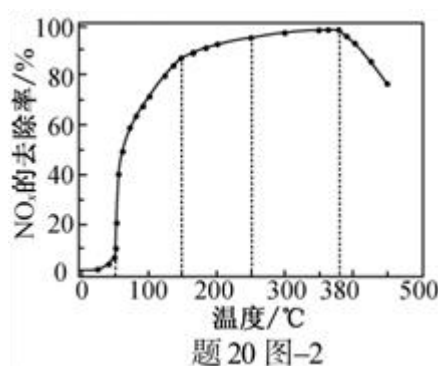
① NH_3 与 NO_2 生成 N_2 的反应中，当生成1 mol N_2 时，转移的电子数为_____mol。

②将一定比例的 O_2 、 NH_3 和 NO_x 的混合气体，匀速通入装有催化剂M的反应器中反应（装置见题20图-1）。



反应相同时间 NO_x 的去除率随反应温度的变化曲线如题20图-2所示，在 $50\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内随着温度的升高， NO_x 的去除率先迅速上升后上升缓慢的主要原因是

_____；当反应温度高于 $380\text{ }^\circ\text{C}$ 时， NO_x 的去除率迅速下降的原因可能是_____。



【答案】（14分）

(1) -136.2

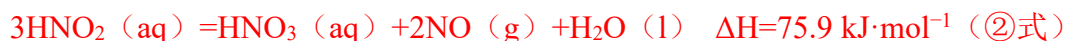
(2) $\text{HNO}_2 - 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{H}^+ + \text{NO}_3^-$

(3) $2\text{HNO}_2 + (\text{NH}_2)_2\text{CO} \rightleftharpoons 2\text{N}_2\uparrow + \text{CO}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$

(4) ① $\frac{24}{7}$

②迅速上升段是催化剂活性随温度升高增大与温度升高共同使 NO_x 去除反应速率迅速增大；上升缓慢段主要是温度升高引起的 NO_x 去除反应速率增大催化剂活性下降； NH_3 与 O_2 反应生成了 NO

【解析】(1) 将两个热化学方程式编号,



应用盖斯定律, 将(①式 $\times 3$ +②式) $\div 2$ 得, 反应 $3\text{NO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 2\text{HNO}_3(\text{aq}) + \text{NO}(\text{g})$
 $\Delta H = [(-116.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 3 + 75.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}] \div 2 = -136.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 根据电解原理, 阳极发生失电子的氧化反应, 阳极反应为 HNO_2 失去电子生成 HNO_3 ,
 1 mol HNO_2 反应失去 2 mol 电子, 结合原子守恒和溶液呈酸性, 电解时阳极电极反应式为
 $\text{HNO}_2 - 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{NO}_3^- + 3\text{H}^+$ 。

(3) HNO_2 与 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 反应生成 N_2 和 CO_2 , N 元素的化合价由 HNO_2 中 +3 价降至 0 价,
N 元素的化合价由 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 中 -3 价价升至 0 价, 根据得失电子守恒和原子守恒, 反应的化
学方程式为 $2\text{HNO}_2 + (\text{NH}_2)_2\text{CO} = 2\text{N}_2\uparrow + \text{CO}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ 。

(4) ① NH_3 与 NO_2 的反应为 $8\text{NH}_3 + 6\text{NO}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} 7\text{N}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$, 该反应中 NH_3 中 -3 价的 N 升至 0
价, NO_2 中 +4 价的 N 降至 0 价, 生成 7 mol N_2 转移 24 mol 电子。生成 1 mol N_2 时转移电子数为 $\frac{24}{7} \text{ mol}$ 。

② 因为反应时间相同, 所以低温时主要考虑温度和催化剂对化学反应速率的影响; 高温时 NH_3
与 O_2 发生催化氧化反应。在 $50 \sim 250^\circ\text{C}$ 范围内, NO_x 的去除率迅速上升段是催化剂活性随温度
升高增大与温度升高共同使 NO_x 去除反应速率迅速增大; 上升缓慢段主要是温度升高引起的
 NO_x 去除反应速率增大, 温度升高催化剂活性下降。反应温度高于 380°C 时, NO_x 的去除率迅
速下降的原因可能是 NH_3 与 O_2 反应生成了 NO , 反应的化学方程式为

