

# 2017 年高考“化学反应速率与化学平衡”试题例析

江苏省宜兴市和桥高级中学 214211 欧香英

## 一、考查外界因素对化学反应速率的影响

例 1 (江苏化学卷)  $H_2O_2$  分解速率受多种因素影响。实验测得  $70\text{ }^\circ\text{C}$  时不同条件下  $H_2O_2$  浓度随时间的变化如图 1 所示。下列说法正确的是 ( )。

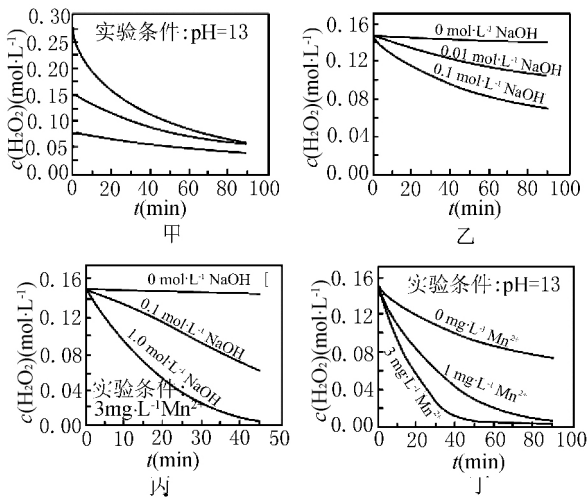


图 1

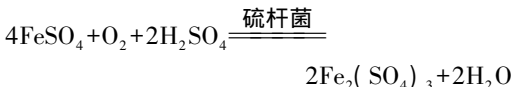
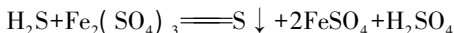
- A. 图 1 甲表明,其他条件相同时,  $H_2O_2$  浓度越小,其分解速率越快
- B. 图 1 乙表明,其他条件相同时,溶液 pH 越小,  $H_2O_2$  分解速率越快
- C. 图 1 丙表明,少量  $Mn^{2+}$  存在时,溶液碱性越强,  $H_2O_2$  分解速率越快
- D. 图 1 丙和图 1 丁表明,碱性溶液中,  $Mn^{2+}$  对  $H_2O_2$  分解速率的影响大

解析 由图 1 甲可知,双氧水浓度越大,其分解越快, A 项错误;由图 1 乙可知,溶液的碱性越强即 pH 越大,  $H_2O_2$  分解速率越快, B 项错误;根据变量控制法, 3 个实验必须加入等量的  $Mn^{2+}$  才能比较溶液的碱性对双氧水分解的影响,由图 1 丙可知, 3 个实验中由于仅在其中一个加了  $Mn^{2+}$ , 则不能比较溶液的碱性对双氧水分解的影响, C 项错误;由图 1 丙和图 1 丁可知,溶液的碱性越强、 $Mn^{2+}$  浓度越大,  $H_2O_2$  分解速率越快, D 项正确。

故答案为 D。

例 2 (天津理综卷,节选)  $H_2S$  和  $SO_2$  会对环境和人体健康带来极大的危害,工业上采取多种方法减少这些有害气体的排放,回答下列问题。

$H_2S$  的除去方法 1: 生物脱  $H_2S$  的原理为:



(1) 硫杆菌存在时,  $FeSO_4$  被氧化的速率是无菌时的  $5 \times 10^5$  倍,该菌的作用是\_\_\_\_\_。

(2) 由图 2 和图 3 判断使用硫杆菌的最佳条件为\_\_\_\_\_。若反应温度过高,反应速率下降,其原因是\_\_\_\_\_。

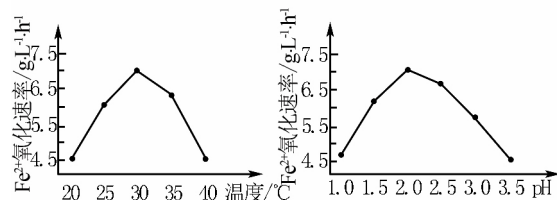


图 2

图 3

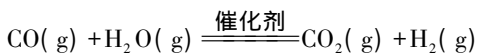
解析 (1) 根据硫杆菌存在时的反应速率可知,硫杆菌的作用是作催化剂,降低了反应的活化能。

(2) 由图 2 可知,温度为  $30\text{ }^\circ\text{C}$  时氧化速率最大;由图 3 可知,  $pH=2.0$  时氧化速率最大;则使用硫杆菌的最佳条件为  $30\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $pH=2.0$ 。若反应温度过高,蛋白质(硫杆菌属于蛋白质)会变性失去活性导致反应速率下降。

故答案为:(1) 降低反应的活化能(或作催化剂);(2)  $30\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $pH=2.0$ ;蛋白质变性(或硫杆菌失去活性)。

## 二、考查外界因素对化学平衡与平衡常数的影响

例 3 (海南化学卷) 已知反应:



$\Delta H < 0$

在一定温度和压强下于密闭容器中反应达到平衡。下列叙述正确的是( )。

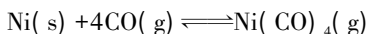
- A. 升高温度  $K$  减小
- B. 减小压强  $n(\text{CO}_2)$  增加
- C. 更换高效催化剂  $\alpha(\text{CO})$  增大
- D. 充入一定量的氮气  $n(\text{H}_2)$  不变

解析 该可逆反应的正反应是放热反应, 升高温度平衡向逆反应方向移动,  $K$  减小(化学平衡常数只受温度的影响), A项正确; 该反应反应前后气体的物质的量不变, 则减小压强, 平衡不移动, 即  $n(\text{CO}_2)$  不变, B项错误; 催化剂对化学平衡无影响, 则更换高效催化剂,  $\alpha(\text{CO})$  不变, C项错误; 恒压下充入  $\text{N}_2$ , 容器的体积增大, 组分浓度降低, 但该反应反应前后气体的物质的量不变, 则化学平衡不移动, 即  $n(\text{H}_2)$  不变, D项正确。

故答案为 A、D。

三、考查外界因素对化学平衡的影响、正逆反应平衡常数的关系及平衡时化学反应速率之间的关系

例4 (天津理综卷) 常压下羰基化法精炼镍的原理为:



230℃时, 该反应的平衡常数  $K = 2 \times 10^{-5}$ 。已知:  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  的沸点为 42.2℃, 固体杂质不参与反应。

第一阶段: 将粗镍与 CO 反应转化成气态  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ;

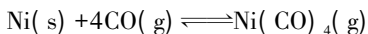
第二阶段: 将第一阶段反应后的气体分离出来, 加热至 230℃ 制得高纯镍。

下列判断正确的是( )。

- A. 增加  $c(\text{CO})$ , 平衡向正向移动, 反应的平衡常数增大
- B. 第一阶段, 在 30℃ 和 50℃ 两者之间选择反应温度, 选 50℃
- C. 第二阶段,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  分解率较低
- D. 该反应达到平衡时  $v_{\text{生成}}[\text{Ni}(\text{CO})_4] = 4v_{\text{生成}}(\text{CO})$

解析 平衡常数只与温度有关, 增加  $c(\text{CO})$ , 尽管平衡向正向移动, 但反应的平衡常数不变, A

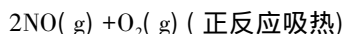
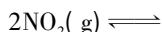
项错误; 50℃ 时,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  以气态存在, 有利于分离, 从而促使平衡正向移动, B项正确; 230℃ 时, 因反应:



的平衡常数  $K = 2 \times 10^{-5}$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  分解的平衡常数为  $1 \div (2 \times 10^{-5}) = 5 \times 10^4$ , 从而可知第二阶段  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  分解率较高, C项错误; 平衡时,  $4v_{\text{生成}}[\text{Ni}(\text{CO})_4] = v_{\text{生成}}(\text{CO})$ , D项错误。故答案为 B。

四、考查外界因素对化学平衡与平衡常数的影响及化学平衡的计算

例5 (江苏化学卷) 温度为  $T_1$  时, 在三个容积均为 1 L 的恒容密闭容器中仅发生反应:



实验测得:  $v_{\text{正}} = v(\text{NO}_2)_{\text{消耗}} = k_{\text{正}} c^2(\text{NO}_2)$ ,  $v_{\text{逆}} = v(\text{NO})_{\text{消耗}} = 2v(\text{O}_2)_{\text{消耗}} = k_{\text{逆}} c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)$ ,  $k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$  为速率常数, 受温度影响。

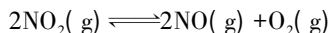
图 1

容器 编号	物质的起始浓度( mol/L)		物质的平衡浓度( mol/L)	
	$c(\text{NO}_2)$	$c(\text{NO})$	$c(\text{O}_2)$	$c(\text{O}_2)$
I	0.6	0	0	0.2
II	0.3	0.5	0.2	
III	0	0.5	0.35	

根据表 1 数据及实验测得的结果下列说法正确的是( )。

- A. 达平衡时, 容器 I 与容器 II 中的总压强之比为 4 : 5
- B. 达平衡时, 容器 II 中  $c(\text{O}_2) / c(\text{NO}_2)$  比容器 I 中的大
- C. 达平衡时, 容器 III 中 NO 的体积分数小于 50%
- D. 当温度改变为  $T_2$  时, 若  $k_{\text{正}} = k_{\text{逆}}$ , 则  $T_2 > T_1$

解析 在容器 I 中,



起始浓度( mol/L)	0.6	0	0
转化浓度( mol/L)	0.4	0.4	0.2
平衡浓度( mol/L)	0.2	0.4	0.2

$$\text{则平衡常数 } K = \frac{c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)}{c^2(\text{NO}_2)} = \frac{0.4^2 \times 0.2}{0.2^2} = 0.8$$

8; 平衡时气体的总物质的量为  $(0.2 + 0.4 + 0.2) \text{ mol/L} \times$

1 L=0.8 mol 其中 NO 占 0.4 mol 则 NO 的体积分数为  $(0.4 \text{ mol} \div 0.8 \text{ mol}) \times 100\% = 50\%$  ,  $\frac{c(\text{O}_2)}{c(\text{NO}_2)} =$

$\frac{0.2\text{mol/L}}{0.2\text{mol/L}} = 1$ 。在平衡状态下  $v_{\text{正}} = v(\text{NO}_2)_{\text{消耗}} = v_{\text{逆}} =$

$v(\text{NO})_{\text{消耗}}$  则  $k_{\text{正}}c^2(\text{NO}_2) = k_{\text{逆}}c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)$  , 平衡常数  $K = \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = \frac{c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)}{c^2(\text{NO}_2)} = \frac{0.4^2 \times 0.2}{0.2^2} = 0.8$ 。由题

意可知 容器II的起始投料与容器I的平衡量相比 增大了反应物的浓度 平衡将向正反应方向移动 容器II在平衡时气体的总物质的量一定大于 1 mol 则平衡时两容器的总压强之比小于 4/5 A 项错误。若容

器II在某时刻  $\frac{c(\text{O}_2)}{c(\text{NO}_2)} = 1$  , 设生成  $\text{O}_2$  的浓度为  $x$  则

	$2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$		
起始浓度( mol/L)	0.3	0.5	0.2
变化浓度( mol/L)	2x	2x	x
平衡浓度( mol/L)	0.3-2x	0.5+2x	0.2+x

从而得  $\frac{c(\text{O}_2)}{c(\text{NO}_2)} = \frac{0.2+x}{0.3-2x} = 1$

解得  $x = \frac{1}{30}$

此时浓度商

$$Q_c = \frac{(0.5+2x)^2 \cdot (0.2+x)}{(0.3-2x)^2}$$

$$= \frac{\left(\frac{17}{30}\right)^2 \times \frac{7}{30}}{\left(\frac{7}{30}\right)^2} = \frac{289}{210} > K$$

则容器 II 平衡时  $\frac{c(\text{O}_2)}{c(\text{NO}_2)}$  一定小于 1 , 即容器 II

中  $\frac{c(\text{O}_2)}{c(\text{NO}_2)}$  比容器 I 中的小 , B 项错误; 若容器 III 在某时刻 , NO 的体积分数为 50% , 设参加反应的  $\text{O}_2$  的浓度为  $y$  则

	$2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$		
起始浓度( mol/L)	0	0.5	0.35
变化浓度( mol/L)	2y	2y	y
平衡浓度( mol/L)	2y	0.5-2y	0.35-y

$$\frac{0.5-2y}{2y+(0.5-2y)+(0.35-y)} \times 100\% = 50\%$$

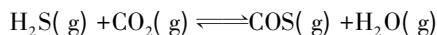
解得  $y = 0.05$ ; 此时浓度商

$$Q_c = \frac{(0.5-2y)^2 \cdot (0.35-y)}{(2y)^2} = \frac{0.4^2 \times 0.3}{0.1^2} = 4.8 > K$$

则反应未达到平衡 , 反应继续向逆反应方向进行 , NO 的量和容器中气体的总量进一步减少 , 即达平衡时容器 III 中 NO 的体积分数小于 50% , C 项正确。当温度为  $T_2$  时 , 因  $k_{\text{正}} = k_{\text{逆}}$  , 则平衡常数  $K = \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = 1 > 0.8$ ; 而正反应为吸热反应 , 温度升高平衡常数增大 , 则  $T_2 > T_1$  , D 项正确。故答案为 C、D。

### 五、考查化学平衡的计算与外界因素对化学平衡的影响

例 6 (全国理综课标卷 I , 节选)  $\text{H}_2\text{S}$  与  $\text{CO}_2$  在高温下发生反应:



在 610 K 时 , 将 0.10 mol  $\text{CO}_2$  与 0.40 mol  $\text{H}_2\text{S}$  充入 2.5 L 的空钢瓶中 , 反应平衡后水的物质的量分数为 0.02。

(1)  $\text{H}_2\text{S}$  的平衡转化率  $\alpha_1 = \underline{\hspace{2cm}}\%$  , 反应的平衡常数  $K = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

(2) 在 620 K 重复试验 , 平衡后水的物质的量分数为 0.03 ,  $\text{H}_2\text{S}$  的转化率  $\alpha_2 \underline{\hspace{1cm}} \alpha_1$  , 该反应的  $\Delta H \underline{\hspace{1cm}} 0$ 。(填“>”、“<”或“=”)

(3) 向反应器中再分别充入下列气体 , 能使  $\text{H}_2\text{S}$  转化率增大的是        (填标号)。

A.  $\text{H}_2\text{S}$     B.  $\text{CO}_2$     C.  $\text{COS}$     D.  $\text{N}_2$

解析 (1) 设反应达到平衡时参加反应的  $\text{H}_2\text{S}$  的物质的量为  $x$  mol。则

	$\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{COS}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$			
起始物质的量	0.40 mol	0.10 mol	0	0
转化物质的量	$x$ mol	$x$ mol	$x$ mol	$x$ mol
平衡物质的量	$(0.40-x)$ mol	$(0.10-x)$ mol	$x$ mol	$x$ mol

由题意得 ,

$$\frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{总})} = \frac{x \text{ mol}}{(0.40-x) \text{ mol} + (0.10-x) \text{ mol} + x \text{ mol} + x \text{ mol}} = 0.02$$

解得  $x = 0.01$

从而得  $H_2S$  的平衡转化率  $\alpha_1 = (0.01 \text{ mol} \div 0.40 \text{ mol}) \times 100\% = 2.5\%$  ,反应的平衡常数

$$K = \frac{\frac{0.01}{2.5} \text{ mol/L} \times \frac{0.01}{2.5} \text{ mol/L}}{\frac{0.40-0.01}{2.5} \text{ mol/L} \times \frac{0.10-0.01}{2.5} \text{ mol/L}} = \frac{0.01 \times 0.01}{(0.40-0.01) \times (0.10-0.01)} = 0.00285$$

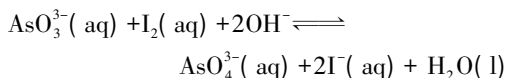
(2) 由题意可知 ,温度由 610 K 升高到 620 K 时 ,化学反应达到平衡 ,水的物质的量分数由 0.02 变为 0.03 ,则  $H_2S$  的转化率增大 ,即  $\alpha_2 > \alpha_1$  ;因升高温度 ,化学平衡向正反应方向移动 ,则该可逆反应的正反应为吸热反应 ,故  $\Delta H > 0$  ;

(3) 增大  $H_2S$  的浓度 ,平衡正向移动 ,但加入的量远远大于平衡移动所消耗的量 ,则  $H_2S$  的转化率降低 ,A 项错误 ;增大  $CO_2$  的浓度 ,平衡正向移动 ,使更多的  $H_2S$  反应 ,则  $H_2S$  的转化率增大 ,B 项正确 ;COS 是生成物 ,增大生成物的浓度 ,平衡逆向移动 ,则  $H_2S$  的转化率降低 ,C 项错误 ; $N_2$  是与反应体系无关的气体 ,充入  $N_2$  不能使化学平衡发生移动 ,则  $H_2S$  的转化率不变 ,D 项错误。

故答案为 : (1) 2.5% ; 0.00285 ; (2) > ; > ; (3) B。

### 六、考查化学平衡状态的判断、反应速率的比较及平衡常数的计算

例 7 (全国理综课标卷 III ,节选) 298 K 时 ,将 20 mL  $3x \text{ mol/L Na}_3\text{AsO}_3$ 、20 mL  $3x \text{ mol/L I}_2$  和 20 mL NaOH 溶液混合 ,发生反应 :



溶液中  $c(\text{AsO}_4^{3-})$  与反应时间 ( $t$ ) 的关系如图 4 所示。

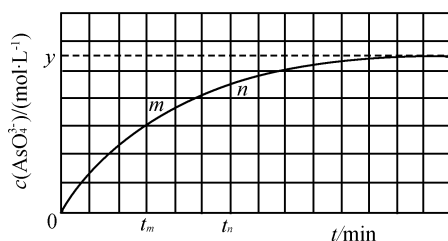


图 4

(1) 下列可判断反应达到平衡的是 \_\_\_\_\_ (填

标号)。

a. 溶液的 pH 不再变化

b.  $v(\text{I}^-) = 2v(\text{AsO}_3^{3-})$

c.  $c(\text{AsO}_4^{3-}) / c(\text{AsO}_3^{3-})$  不再变化

d.  $c(\text{I}^-) = y \text{ mol/L}$

(2)  $t_m$  时  $v_{\text{正}}$  \_\_\_\_\_  $v_{\text{逆}}$  (填“大于”“小于”或“等于”)。

(3)  $t_m$  时  $v_{\text{逆}}$  \_\_\_\_\_  $t_n$  时  $v_{\text{逆}}$  (填“大于”“小于”或“等于”) ,理由是 \_\_\_\_\_。

(4) 若平衡时溶液的 pH = 14 ,则该反应的平衡常数  $K$  为 \_\_\_\_\_。

解析 (1) 溶液的 pH 不变时 ,即  $c(\text{OH}^-)$  保持不变 ,反应处于平衡状态 ,a 项正确 ;无论反应是否达到平衡 ,都有  $v(\text{I}^-) = 2v(\text{AsO}_3^{3-})$  (当用不同物质浓度变化表示的正逆反应速率之比等于化学计量数之比时 ,反应达到平衡) ,b 项错误 ;因提供的  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  总量一定 ,则  $c(\text{AsO}_4^{3-}) / c(\text{AsO}_3^{3-})$  不再变化时 , $c(\text{AsO}_4^{3-})$  与  $c(\text{AsO}_3^{3-})$  也保持不变 ,反应处于平衡状态 ,c 项正确 ; $c(\text{I}^-) = y \text{ mol/L}$  时 ,从图中可以看出 ,反应处于平衡状态 ,d 项正确。

(2) 反应从正反应开始进行 , $t_m$  时反应继续进行 ,则  $v_{\text{正}}$  大于  $v_{\text{逆}}$ 。

(3)  $t_m$  时比  $t_n$  时  $c(\text{AsO}_4^{3-})$  更小 ,则逆反应速率也更小 ,即  $t_m$  时  $v_{\text{逆}}$  小于  $t_n$  时  $v_{\text{逆}}$ 。

(4) 反应前 ,三种溶液混合后 , $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  的浓度为  $3x \text{ mol/L} \times \frac{20\text{mL}}{20\text{mL}+20\text{mL}+20\text{mL}} = x \text{ mol/L}$  ,同理

$\text{I}_2$  的浓度也为  $x \text{ mol/L}$  ,反应达到平衡时 ,生成  $c(\text{AsO}_4^{3-})$  为  $y \text{ mol/L}$  ,则生成  $\text{I}^-$  浓度  $c(\text{I}^-) = 2y \text{ mol/L}$  ,消耗  $c(\text{AsO}_3^{3-})$ 、 $c(\text{I}_2)$  均为  $y \text{ mol/L}$  ,平衡时  $c(\text{AsO}_3^{3-})$  为  $(x-y) \text{ mol/L}$  , $c(\text{I}_2)$  为  $(x-y) \text{ mol/L}$  ,溶液中  $c(\text{OH}^-) = 1 \text{ mol/L}$  (因平衡时溶液的 pH =

14) ,则该反应的平衡常数  $K = \frac{y \cdot (2y)^2}{(x-y) \cdot (x-y) \times 1^2}$

$$= \frac{4y^3}{(x-y)^2}$$

故答案为 : (1) acd ; (2) 大于 ;

(3) 小于 ;  $t_m$  时  $\text{AsO}_4^{3-}$  浓度更小 ,反应速率更慢 ;  $\frac{4y^3}{(x-y)^2}$ 。

(收稿日期 : 2017-09-13)