

盘点高考化学反应速率与化学平衡三大考点

黑龙江省鸡西实验中学 158100 王家昌

高考题型一 化学反应速率及规律的应用

1. 影响化学反应速率的因素

例 1 (2015 年福建理综) 在不同浓度 (c)、温度 (T) 条件下,蔗糖水解的瞬时速率 (v) 见表 1。下列判断不正确的是()。

表 1

$v/\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	$c/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$			
	0.600	0.500	0.400	0.300
T/K				
318.2	3.60	3.00	2.40	1.80
328.2	9.00	7.50	a	4.50
b	2.16	1.80	1.44	1.08

- A. $a = 6.00$
- B. 同时改变反应温度和蔗糖的浓度, v 可能不变
- C. $b < 318.2$
- D. 不同温度时,蔗糖浓度减少一半所需的时间相同

解析 A 项 表 1 中数据知:328.2 K 时,蔗糖溶液的浓度越大,水解的速率越快。蔗糖的浓度每减小 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,速率减小 $1.50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$,所以在浓度为 $0.400 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,蔗糖水解的速率 $a = 6.00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$,正确;B 项,由表中数据知:温度越高,水解速率越快,浓度越高,水解速率也越快,同时改变反应物的浓度和反应的温度,若二者对反应速率的影响趋势相反,并能相互抵消,反应速率也可能不变,正确;C 项,在物质的量浓度不变时,温度升高,水解速率加快,否则减慢。由于在物质的量浓度为 $0.600 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,当 318.2 K 时水解速率是 $3.60 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$,现在该反应的速率为 $2.16 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$,小于 $3.60 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$,所以反应温度低于 318.2 K,即 $b < 318.2$,正确;D 项,由于温度不同时,在相同的浓度时的反应速率不同,所以不同温度下,蔗糖浓度减少一半所需的时间不同,错误。答案:D

2. 化学反应速率规律及其应用

例 2 (2014 年北京理综) 一定温度下,

10 mL $0.40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ 溶液发生催化分解。不同时刻测得生成 O_2 的体积(已折算为标准状况)见表 2。

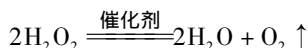
表 2

t/min	0	2	4	6	8	10
$V(\text{O}_2)/\text{mL}$	0.0	9.9	17.2	22.4	26.5	29.9

下列叙述不正确的是(溶液体积变化忽略不计)()。

- A. 0 ~ 6 min 的平均反应速率: $v(\text{H}_2\text{O}_2) \approx 3.3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
- B. 6 ~ 10 min 的平均反应速率: $v(\text{H}_2\text{O}_2) < 3.3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
- C. 反应到 6 min 时, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- D. 反应到 6 min 时, H_2O_2 分解了 50%

解析 由化学方程式



可知 A 项,6 min 时,生成 O_2 的物质的量

$$n(\text{O}_2) = \frac{22.4 \text{ mL} \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}}{22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

依据化学方程式,消耗 $n(\text{H}_2\text{O}_2) = 2 \times 10^{-3} \text{ mol}$,所以 0 ~ 6 min 时

$$v(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{2 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0.01 \text{ L} \times 6 \text{ min}} \approx 3.3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

,正确;B 项,6 ~ 10 min 时,生成 O_2 的物质的量 $n(\text{O}_2) =$

$$\frac{(29.9 - 22.4) \times 10^{-3} \text{ L}}{22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} \approx 0.335 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

依据化学方程式,消耗 $n(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.335 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 2 =$

$$0.67 \times 10^{-3} \text{ mol}, 6 \sim 10 \text{ min 时}, v(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{0.67 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0.01 \text{ L} \times 4 \text{ min}} \approx 1.68 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} < 3.3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

,正确;C 项,反应至 6 min 时,消耗 $n(\text{H}_2\text{O}_2) = 2 \times 10^{-3} \text{ mol}$,剩余 $n(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.01 \text{ L} - 2 \times 10^{-3} \text{ mol} =$

$$2 \times 10^{-3} \text{ mol}, c(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{2 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0.01 \text{ L}} = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

,错误;D 项,反应至 6 min 时,消耗 $n(\text{H}_2\text{O}_2)$

$= 2 \times 10^{-3} \text{ mol}$, $n(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{总}} = 4 \times 10^{-3} \text{ mol}$, 所以 H_2O_2 分解了 50% 正确。答案:C

高考题型二 影响化学平衡的因素及其等效平衡

1. 影响平衡因素与平衡状态建立

例3 (高考选项组合题) 下列说法正确的是()。

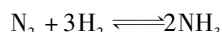
A. 对 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{COS}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 达到平衡后, 升高温度, H_2S 浓度增加, 表明该反应是吸热反应(2015年重庆理综 题7A 选项)

B. 对 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{COS}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 达到平衡后, 通入 CO 后, 正反应速率逐渐增大(2015年重庆理综 题7B 选项)

C. 一定条件下反应 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ 达到平衡时 $3v_{\text{正}}(\text{H}_2) = 2v_{\text{逆}}(\text{NH}_3)$ (2015年江苏 题11D 选项)

D. 对于反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ $\Delta H < 0$ 只改变压强, 平衡不发生移动, 反应放出的热量不变(2013年山东理综 题12B 选项)

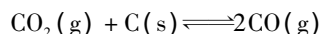
解析 A项, 升高温度, H_2S 浓度增加, 说明平衡逆向移动, 则该反应是放热反应, 错误; B项, 通入 CO 后, 正反应速率瞬间增大, 又逐渐减小, 错误; C项,



达到平衡时, 应为 $2v_{\text{正}}(\text{H}_2) = 3v_{\text{逆}}(\text{NH}_3)$, 错误。答案:D。

2. 影响化学平衡因素的图像

例4 (2015年江苏改编) 在体积均为 1.0 L 的两恒容密闭容器中加入足量的相同的碳粉, 再分别加入 0.1 mol CO_2 和 0.2 mol CO_2 , 在不同温度下反应



达到平衡, 平衡时 CO_2 的物质的量浓度 $c(\text{CO}_2)$ 随温度的变化如图 1 所示(图中 I、II、III 点均处于曲线上)。下列说法不正确的是()。

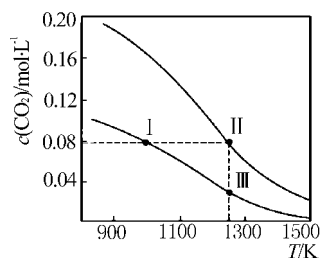


图 1

A. 反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$ 的 $\Delta S >$

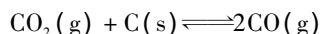
$0, \Delta H > 0$

B. 体系的总压强 $p_{\text{总}}: p_{\text{总}}(\text{状态 II}) > 2p_{\text{总}}(\text{状态 I})$

C. 体系中 $c(\text{CO}): c(\text{CO}, \text{状态 II}) < 2c(\text{CO}, \text{状态 III})$

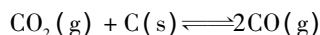
D. 逆反应速率 $v_{\text{逆}}: v_{\text{逆}}(\text{状态 I}) > v_{\text{逆}}(\text{状态 III})$

解析 A项, CO_2 与 C 的反应是气体的物质的量增加的反应, 故 $\Delta S > 0$, 观察图像知, 随着温度的升高, $c(\text{CO}_2)$ 减小, 平衡右移, 则 $\Delta H > 0$, 正确; B项, I 所在曲线表示的是通入 0.1 mol CO_2 的变化过程, 此时



$n(\text{始})/\text{mol}$	0.1	0	0
$n(\text{转})/\text{mol}$	0.02		0.04
$n(\text{平})/\text{mol}$	0.08		0.04

此时气体总的物质的量为 0.12 mol, II 所在曲线表示的是通入 0.2 mol CO_2 的变化过程, 此时



$n(\text{始})/\text{mol}$	0.2	0	0
$n(\text{转})/\text{mol}$	0.12		0.24
$n(\text{平})/\text{mol}$	0.08		0.24

此时气体总的物质的量为 0.32 mol, 此时 II 中气体总物质的量大于 I 中气体总物质的量的 2 倍, 且 II 的温度高, 气体体积膨胀, 压强又要增大, 则 $p_{\text{总}}(\text{状态 II}) > 2p_{\text{总}}(\text{状态 I})$, 正确; C项, 状态 II 和 III, 温度相同, II 中 CO_2 的投料量是 III 中 CO_2 投料量的 2 倍, 若恒容时两平衡等效, 则有 $c(\text{CO}, \text{状态 II}) = 2c(\text{CO}, \text{状态 III})$, 但成比例增加投料量, 相当于加压, 平衡向逆反应方向移动, 所以 $c(\text{CO}, \text{状态 II}) < 2c(\text{CO}, \text{状态 III})$, 正确; D项, 状态 I 和 III 相比, III 的温度高, 反应速率快, 所以 $v_{\text{逆}}(\text{状态 III}) > v_{\text{逆}}(\text{状态 I})$, 错误。答案:D

3. 等效平衡的综合应用

例5 (2013年江苏改编) 一定条件下存在反应: $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$, 其正反应放热。现有三个相同的 2 L 恒容绝热(与外界没有热量交换)密闭容器 I、II、III, 在 I 中充入 1 mol CO 和 1 mol H_2O , 在 II 中充入 1 mol CO_2 和 1 mol H_2 , 在 III 中充入 2 mol CO 和 2 mol H_2O , 700 °C 条件下开始反应。达到平衡时, 下列说法正确的是()。

- A. 容器 I、II 中正反应速率相同
- B. 容器 I、III 中反应的平衡常数相同
- C. 容器 I 中 CO 的物质的量比容器 II 中的多
- D. 容器 I 中 CO 的转化率与容器 II 中 CO₂ 的转化率之和等于 1

解析 该反应的特点是反应前后气体的总物质的量不变且正向放热,容器特点绝热。开始容器 I、III 反应都向右进行,容器温度会升高,温度升高会抑制正反应进行的程度,同时容器 III 起始投料是 I 的两倍,因此平衡后 $T_3 > T_1 > 700\text{ }^\circ\text{C}$ 。而容器 II 反应向左进行,容器温度会降低,也会抑制向左进行的程度,同时 $T_2 < 700\text{ }^\circ\text{C} < T_1$ 。依据平衡移动原理判断 A、B、D 错, C 正确。

答案: C。

查缺补漏 等效平衡及规律(见表 3)

表 3

等效类型	①	②	③
条件	恒温、恒容	恒温、恒容	恒温、恒压
反应的特点	任何可逆反应	反应前后气体分子数相等	任何可逆反应
起始投料	换算为化学方程式同一边物质,其“量”相同	换算为化学方程式同一边物质,其“量”符合同一比例	换算为化学方程式同一边物质,其“量”符合同一比例
平衡特点	质量分数(w%)	相同	相同
	浓度(c)	相同	成比例
	物质的量(n)	相同	成比例

高考题型三 结合图表综合考查平衡常数和转化率

1. 平衡常数的影响因素及其应用

例 6 (2014 年四川理综) 在 10 L 恒容密闭容器中充入 X(g) 和 Y(g), 发生反应 $X(g) + Y(g) \rightleftharpoons M(g) + N(g)$, 所得实验数据见表 4:

表 4

实验编号	温度/ $^\circ\text{C}$	起始时物质的量/mol		平衡时物质的量/mol
		$n(X)$	$n(Y)$	$n(M)$
①	700	0.40	0.10	0.090
②	800	0.10	0.40	0.080
③	800	0.20	0.30	a
④	900	0.10	0.15	b

下列说法正确的是()。

- A. 实验 ① 中, 若 5 min 时测得 $n(M) = 0.050\text{ mol}$ 则 0 至 5 min 时间内, 用 N 表示的平均反应速率 $v(N) = 1.0 \times 10^{-2}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
- B. 实验 ② 中, 该反应的平衡常数 $K = 2.0$
- C. 实验 ③ 中, 达到平衡时 X 的转化率为 60%
- D. 实验 ④ 中, 达到平衡时 $b > 0.060$

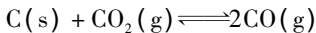
解析 A 项, 根据方程式可知在 5 min 内反应生成的 $n(N)$ 等于生成的 $n(M)$, 则 $v(N) = \frac{0.050\text{ mol}}{10\text{ L} \times 5\text{ min}} = 1.0 \times 10^{-3}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, 该项错误; B 项, 根据表 3 中数据可知平衡时 $c(X) = 0.002\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(Y) = 0.032\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(N) = c(M) = 0.008\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则平衡常数 $K = \frac{c(M) \cdot c(N)}{c(X) \cdot c(Y)} = \frac{0.008 \times 0.008}{0.002 \times 0.032} = 1.0$, 该项错误; C 项, 因该反应在 800 $^\circ\text{C}$ 时平衡常数为 1.0, 设反应中转化的 X 的物质的量为 x, 则有 $(0.20 - x) \times (0.30 - x) = x \cdot x$, 故 $x = 0.12\text{ mol}$, X 的转化率为 $\frac{0.12\text{ mol}}{0.20\text{ mol}} \times 100\% = 60\%$, 该项正确; 假设在 900 $^\circ\text{C}$

时, 该反应的平衡常数也为 1.0, 根据实验 ④ 中的数据可知 $b = 0.060$, 由 ① 中数据可知在 700 $^\circ\text{C}$ 时平衡常数约为 2.6, 结合 800 $^\circ\text{C}$ 时平衡常数为 1.0 可知, 温度越高, 该平衡常数越小, 平衡逆向移动, 故 $b < 0.060$, 该项错误。

答案: C

2. 化学平衡常数、转化率的相互换算

例 7 (2015 年四川理综) 一定量的 CO₂ 与足量的碳在体积可变的恒压密闭容器中反应:



平衡时, 体系中气体体积分数与温度的关系如图 2 所示。

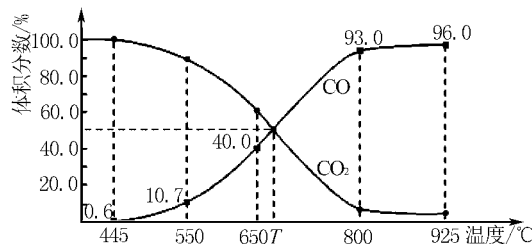


图 2

已知: 气体分压($p_{分}$) = 气体总压($p_{总}$) × 体

积分数。

下列说法正确的是()。

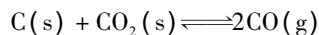
A. 550 °C 时,若充入惰性气体, $v_{正}$ 、 $v_{逆}$ 均减小,平衡不移动

B. 650 °C 时,反应达平衡后 CO_2 的转化率为 25.0 %

C. T °C 时,若充入等体积的 CO_2 和 CO ,平衡向逆反应方向移动

D. 925 °C 时,用平衡分压代替平衡浓度表示的化学平衡常数 $K_p = 24.0 p_{总}$

解析 A 项, $C(s)$ 与 $CO_2(g)$ 的正反应是气体物质的量增加的反应,由于反应容器为体积可变的恒压密闭容器,充入惰性气体容器体积扩大,对反应体系相当于减小压强,故 $v_{正}$ 、 $v_{逆}$ 均减小,平衡正向移动,错误;B 项,由图 2 可知,650 °C 时若设起始时 CO_2 的体积为 1 L,平衡时 CO_2 消耗的体积为 x ,则



$$V_{始} \quad 1 \quad 0$$

$$V_{变} \quad x \quad 2x$$

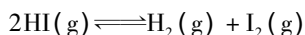
$$V_{平} \quad 1-x \quad 2x$$

$$\frac{2x}{1-x+2x} \times 100\% = 40.0\%, x = 0.25 \text{ L}, CO_2$$

的转化率为 25%,正确;C 项,由图 2 可知, T °C 时平衡体系中 CO 和 CO_2 的体积分数均为 50%,故若恒压时充入等体积的 CO_2 和 CO 两种气体平衡不发生移动,错误;D 项,925 °C 时, CO 的平衡分压 $p(CO) = p_{总} \times 96.0\%$, CO_2 的平衡分压 $p(CO_2) = p_{总} \times 4\%$ 根据化学平衡常数的定义可知 $K_p = \frac{p^2(CO)}{p(CO_2)} = \frac{(p_{总} \times 96\%)^2}{p_{总} \times 4.0\%} = 23.04 p_{总}$ 错误。答案:B

3. 速率常数与平衡常数及其应用

例 8 (2015 年全国卷 I 节选) Bodensteins 研究了下列反应:



在 716 K 时,气体混合物中碘化氢的物质的量分数 $x(HI)$ 与反应时间 t 的关系见表 5。

表 5

t/min	0	20	40	60	80	120
$x(HI)$	1	0.91	0.85	0.815	0.795	0.784
$x(I_2)$	0	0.60	0.73	0.773	0.780	0.784

①根据上述实验结果,该反应的平衡常数 K 的计算式为_____。

②上述反应中,正反应速率为 $v_{正} = k_{正} x^2(HI)$,逆反应速率为 $v_{逆} = k_{逆} x(H_2)x(I_2)$,其中 $k_{正}$ 、 $k_{逆}$ 为速率常数,则 $k_{逆}$ 为_____ (以 K 和 $k_{正}$ 表示)。若 $k_{正} = 0.0027 \text{ min}^{-1}$,在 $t = 40 \text{ min}$ 时, $v_{正} = \text{_____} \text{ min}^{-1}$ 。

解析 ① $2HI(g)$ 分解为 $H_2(g)$ 、 $I_2(g)$ 的反应,是反应前后气体物质的量不变的反应。反应后 $x(HI) = 0.784$,则 $x(H_2) = x(I_2) = 0.108$, $K = \frac{c(H_2) \cdot c(I_2)}{c^2(HI)} = \frac{\frac{0.108}{V} \times \frac{0.108}{V}}{(\frac{0.784}{V})^2} = \frac{0.108 \times 0.108}{0.784^2}$ 。

②到达平衡时, $v_{正} = v_{逆}$,即 $k_{正} x^2(HI) = k_{逆} x(H_2)x(I_2)$, $k_{逆} = k_{正} \cdot \frac{x^2(HI)}{x(H_2)x(I_2)} = \frac{k_{正}}{K}$,在 $t = 40 \text{ min}$ 时, $x(HI) = 0.85$, $v_{正} = k_{正} x^2(HI) = 0.0027 \text{ min}^{-1} \times (0.85)^2 = 1.95 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。

答案:① $\frac{0.108 \times 0.108}{0.784^2}$

② $\frac{k_{正}}{K} \quad 1.95 \times 10^{-3}$

查缺补漏 平衡常数的应用:

(1) 根据平衡常数判断可逆反应进行的程度:平衡常数越大,正反应进行的程度越大,反应物的转化率越高,平衡后生成物的浓度越大,反应物的浓度越小。

(2) 利用 K 与 Q 的关系判断反应所处状态: $Q = K$ 反应达到平衡状态; $Q < K$ 反应向正反应方向移动; $Q > K$ 反应向逆反应方向移动。

(3) 根据 K 随温度的变化关系确定正反应是吸热反应还是放热反应(如图 3 所示)。

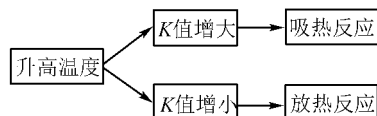


图 3

(4) 利用化学平衡常数计算反应物或生成物的浓度及反应物的转化率。

(收稿日期:2016-03-15)