

化学反应速率和化学平衡讲义

[考纲要求] 1.了解化学反应速率的概念和定量表示方法，能正确计算化学反应的转化率 α 。
2.了解反应活化能的概念，了解催化剂的重要作用。3.了解化学反应的可逆性及化学平衡的建立。
4.掌握化学平衡的特征，了解化学平衡常数 K 的含义，能利用化学平衡常数进行相关计算。
5.理解外界条件(浓度、温度、压强、催化剂等)对反应速率和化学平衡的影响，能用相关理论解释其一般规律。6.了解化学反应速率和化学平衡的调控在生活、生产和科学研究领域中的重要作用。

考点一 化学反应速率及其影响因素

1 核心回扣

(一)化学反应速率的计算及速率常数

1. 化学反应速率的计算

(1) 根据图表中数据和定义计算：
$$v(X) = \frac{\text{X的浓度变化量}(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})}{\text{时间的变化量}(\text{s或min或h})} = \frac{\Delta c}{\Delta t} \text{ 或 } \frac{|\Delta n|}{V\cdot\Delta t}$$

算时一定要注意容器或溶液的体积，不能忽视容器或溶液的体积 V ，盲目地把 Δn 当作 Δc 代入公式进行计算，同时还要注意单位及规范书写，还要根据要求注意有效数字的处理。

(2)根据化学方程式计算：对于反应“ $m\text{A}+n\text{B}\rightleftharpoons p\text{C}+q\text{D}$ ”，有 $v(\text{A}):v(\text{B}):v(\text{C}):v(\text{D})=m:n:p:q$ 。

2. 速率常数

(1)假设基元反应(能够一步完成的反应)为 $a\text{A}(\text{g})+b\text{B}(\text{g})\rightleftharpoons c\text{C}(\text{g})+d\text{D}(\text{g})$ ，其速率可表示为 $v=kca(\text{A})cb(\text{B})$ ，式中的 k 称为反应速率常数或速率常数，它表示单位浓度下的化学反应速率，与浓度无关，但受温度、催化剂、固体表面性质等因素的影响，通常反应速率常数越大，反应进行得越快。不同反应有不同的速率常数。

(2)正、逆反应的速率常数与平衡常数的关系

对于基元反应 $a\text{A}(\text{g})+b\text{B}(\text{g})\rightleftharpoons c\text{C}(\text{g})+d\text{D}(\text{g})$ ， $v_{\text{正}}=k_{\text{正}}\cdot ca(\text{A})\cdot cb(\text{B})$ ， $v_{\text{逆}}=k_{\text{逆}}\cdot cc(\text{C})\cdot cd(\text{D})$ ，平衡常数 $K=\frac{cc(\text{C})\cdot cd(\text{D})}{ca(\text{A})\cdot cb(\text{B})}=\frac{k_{\text{正}}\cdot v_{\text{逆}}}{k_{\text{逆}}\cdot v_{\text{正}}}$ ，反应达到平衡时 $v_{\text{正}}=v_{\text{逆}}$ ，故 $K=\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}}$ 。

(二)正确理解化学反应速率的影响因素

1. 内因—活化能

活化能是指为了能发生化学反应，普通分子(具有平均能量的分子)变成活化分子所需要吸收的最小能量，即活化分子比普通分子所多出的那部分能量。相同条件下，不同化学反应的速率不同，主要是内因——活化能大小不同所致，活化能小的化学反应速率快，活化能大的反

应速率慢。

注意 反应热为正、逆反应活化能的差值。

2. 外因

相同的化学反应，在不同条件下，化学反应速率不同，主要原因是外因—浓度、压强、温度、催化剂、光照、接触面积等因素不同所致。

(1)浓度(c): 增大(减小)反应物浓度→单位体积内活化分子数目增加(减少), 活化分子百分数不变→有效碰撞频率提高(降低)→化学反应速率加快(减慢)。

(2)压强(p): 对于气相反应来说, 增大(减小)压强→相当于减小(增大)容器容积→相当于增大(减小)反应物的浓度→化学反应速率加快(减慢)。

注意 “惰性气体”对反应速率的影响

①恒容: 充入“惰性气体”—引起→总压增大—→参与反应的物质浓度不变(活化分子浓度不变)—→反应速率不变。

②恒压: 充入“惰性气体”—引起→体积增大—引起→参与反应的物质浓度减小(活化分子浓度减小)—引起→反应速率减小。

(3)温度(T): 升高(降低)温度→活化分子百分数增大(减小)→有效碰撞频率提高(降低)→化学反应速率加快(减慢)。

(4)催化剂

①添加催化剂→降低反应的活化能→活化分子百分数增大→有效碰撞频率提高→化学反应速率加快。

②添加催化剂→降低反应的活化能→降低反应所需的温度→减少能耗。

③添加催化剂能改变反应的路径, 如乙醇的氧化实验, 该实验的总反应为 $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{H}_2\text{O}$, 活化能为 $E_{\text{总}}$; 使用铜丝作催化剂将一步反应改变为两步反应, 第一步反应为 $2\text{Cu} + \text{O}_2 \xrightarrow{\triangle} 2\text{CuO}$, 活化能为 E_1 ; 第二步反应为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CuO} \xrightarrow{\triangle} \text{CH}_3\text{CHO} + \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$, 活化能为 E_2 ; 由于 $E_1 < E_{\text{总}}$ 、 $E_2 < E_{\text{总}}$, 所以化学反应速率加快。

④催化剂的选择性: 对于在给定条件下反应物之间能够同时发生多个反应的情况, 理想的催化剂还具有大幅度提高目标产物在最终产物中比率的作用。

⑤酶作催化剂的特点: 高效性、专一性(高选择性, 一种酶只能催化一种或一类化学反应, 如蛋白酶只能催化蛋白质水解成多肽)、温和性(反应条件温和, 温度升高, 酶发生变性失去催化活性)。

2 真题研究

角度一 化学反应速率的影响及控制

1. (2015·海南, 8 改编)10 mL 浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸与过量的锌粉反应, 若加入适量的下

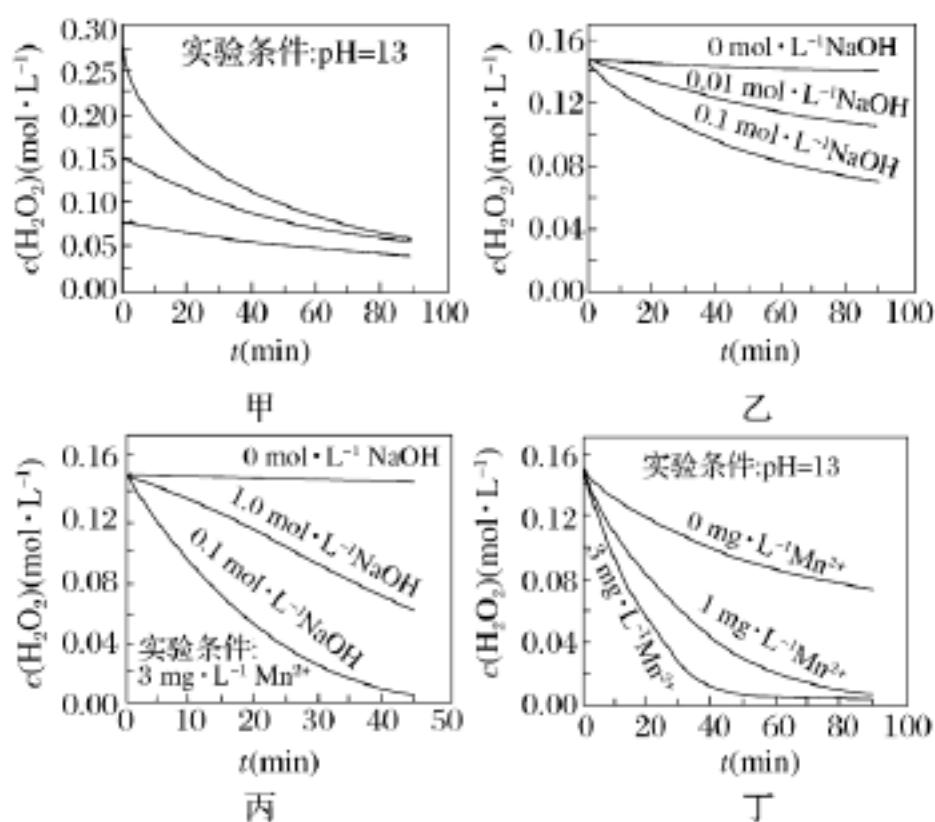
列溶液，能加快反应速率但又不影响氢气生成量的是()

- A. K_2SO_4 B. CH_3COONa D. Na_2CO_3
C. CuSO_4

答案 C

解析 A 项，硫酸钾为强酸强碱盐，不发生水解，若加入其溶液，则对盐酸产生稀释作用，氢离子浓度减小，但 H^+ 物质的量不变，错误；B 项，加入醋酸钠，则与盐酸反应生成醋酸，使溶液中氢离子浓度减小，随着反应的进行， CH_3COOH 最终又完全电离，故 H^+ 物质的量不变，错误；C 项，加入硫酸铜溶液， Cu^{2+} 会与锌反应生成铜，构成原电池，会加快反应速率，但 H^+ 物质的量不变，正确；D 项，加入碳酸钠溶液，会与盐酸反应，使溶液中的氢离子的物质的量减少，导致反应速率减小，生成氢气的量减少，错误。

2. (2017·江苏，10) 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所示。下列说法正确的是()



A. 图甲表明，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. 图丙和图丁表明，碱性溶液中， Mn^{2+} 对 H_2O_2 分解速率的影响大

解析 A 项，浓度对反应速率的影响是浓度越大，反应速率越快，错误；B 项，NaOH 浓度越大，即 pH 越大， H_2O_2 分解速率越快，错误；C 项，由图可知， Mn^{2+} 存在时， $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中 H_2O_2 的分解速率比 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 中的快，错误；D 项，由图可知，碱性条件下， Mn^{2+} 存在时，对 H_2O_2 分解速率影响大，正确。

3. [2018·全国卷 I，28(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 $\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \xrightarrow{\text{慢}} \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$ 慢反应
 第三步 $\text{NO} + \text{NO}_3 \xrightarrow{\text{快}} 2\text{NO}_2$ 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. $v(\text{第一步的逆反应}) > v(\text{第二步反应})$
- 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 AC

解析 第一步反应快速平衡，说明正、逆反应速率很大，极短时间内即可达到平衡，A 项正确；第二步反应慢，说明有效碰撞次数少，C 项正确；由题给三步反应可知，反应的中间产物有 NO_3 和 NO ，B 项错误；反应快，说明反应的活化能较低，D 项错误。

角度二 化学反应速率的计算及速率常数的应用

4. (1)[2018·全国卷 I，28(2)改编]已知 $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ ，起始时 $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ 为 35.8 kPa，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 $p_{\text{N}_2\text{O}_5} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kPa}$ ， $v = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

答案 30.0 6.0×10^{-2}

解析

	$2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	$+$	$\text{O}_2(\text{g})$
起始/kPa	35.8		0		0
62min时/kPa	$35.8 - 2.9 \times 2$				2.9
	$= 30$				

所以 $p_{\text{N}_2\text{O}_5} = 30.0 \text{ kPa}$
 $v = 2 \times 10^{-3} \times 30.0 \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1} = 6.0 \times 10^{-2} \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(2)[2015·广东，31(3)改编]一定条件下测得反应 $2\text{HCl}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的反应过程中 $n(\text{Cl}_2)$ 的数据如下：

程中 $n(\text{Cl}_2)$ 的数据如下：

t/min	0	2.0	4.0	6.0	8.0
$n(\text{Cl}_2)/10^{-3}\text{mol}$	0	1.8	3.7	5.4	7.2

计算 2.0~6.0min 内以 HCl 的物质的量变化表示的反应速率(以 $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$ 为单位，写出计算过程)。

答案 $v(\text{HCl}) = 2v(\text{Cl}_2) = 2 \times \frac{\Delta n(\text{Cl}_2)}{\Delta t} = 2 \times \frac{(5.4 - 1.8) \times 10^{-3} \text{ mol}}{(6.0 - 2.0) \text{ min}} = 1.8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$

(3)[2015·全国 I，28(4)②]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* 的关系如下表：

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

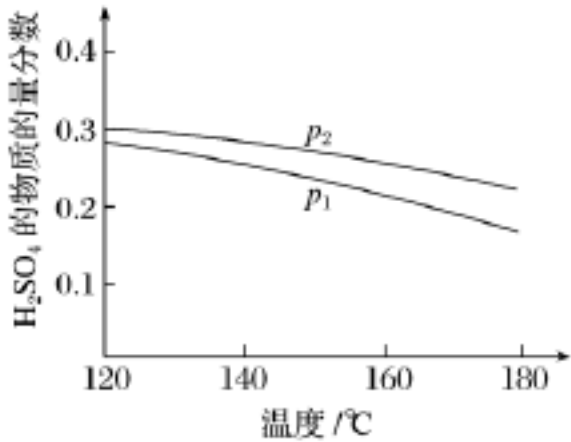
上述反应中，正反应速率为 $v_{正}=k_{正}x^2(\text{HI})$ ，逆反应速率为 $v_{逆}=k_{逆}x(\text{H}_2)x(\text{I}_2)$ ，其中 $k_{正}$ 、 $k_{逆}$ 为速率常数，则 $k_{逆}$ 为_____ (以 K 和 $k_{正}$ 表示)。若 $k_{正}=0.0027\text{ min}^{-1}$ ，在 $t=40\text{ min}$ 时， $v_{正}=_____\text{ min}^{-1}$ 。

答案 $\frac{k_{正}}{K}$ 1.95×10^{-3}

解析 平衡时， $v_{正}=v_{逆}$ ，即 $k_{正}x^2(\text{HI})=k_{逆}x(\text{H}_2)\cdot x(\text{I}_2)$ ，则 $\frac{k_{正}}{k_{逆}}=\frac{x(\text{H}_2)x(\text{I}_2)}{x^2(\text{HI})}=K$ ， $k_{逆}=\frac{k_{正}}{K}$ 。

$v_{正}=k_{正}x^2(\text{HI})=0.0027\text{ min}^{-1}\times0.85^2=1.95\times10^{-3}\text{ min}^{-1}$ 。

5.[2018·北京，27(2)(3)(4)](2)对反应 $3\text{SO}_2(\text{g})+2\text{H}_2\text{O}(\text{g})\rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})+\text{S}(\text{s})$ $\Delta H=-254\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，在某一投料比时，两种压强下，H₂SO₄在平衡体系中物质的量分数随温度的变化关系如图所示。 p_2 _____ p_1 (填 “>” 或 “<”)，得出该结论的理由是_____。



- (3)I⁻可以作为水溶液中 SO₂ 歧化反应的催化剂，可能的催化过程如下。将 ii 补充完整。
- i . $\text{SO}_2+4\text{I}^-+4\text{H}^+\rightleftharpoons\text{S}\downarrow+2\text{I}_2+2\text{H}_2\text{O}$
- ii . $\text{I}_2+2\text{H}_2\text{O}+_____ \rightleftharpoons _____+_____+2\text{I}^-$
- (4)探究 i 、 ii 反应速率与 SO₂ 歧化反应速率的关系，实验如下： 分别将18 mL SO₂ 饱和溶液加入 2 mL 下列试剂中，密闭放置观察现象。(已知： I₂ 易溶解在 KI 溶液中)

序号	A	B	C	D
试剂组成	0.4mol·L ⁻¹ KI	$\alpha\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KI}$ $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$	$0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$	$0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KI}$ 0.0002 mol I_2
实验现象	溶液变黄，一段时间后出现	溶液变黄，出现浑浊较A 快	无明显现象	溶液由棕褐色很快褪色，变为黄色，

	浑浊			出现浑浊较 A 快
--	----	--	--	-----------

- ①B 是 A 的对比实验，则 $a=$ _____。
- ②比较 A、B、C，可得出的结论是_____。
- ③实验表明， SO_2 的歧化反应速率 $\text{D}>\text{A}$ 。结合 i、ii 反应速率解释原因：_____。

答案 (2)> 反应是气体物质的量减小的反应,温度一定时,增大压强使平衡正向移动, H_2SO_4 的物质的量增大，体系总物质的量减小， H_2SO_4 的物质的量分数增大



(4)①0.4 ② I^- 是 SO_2 歧化反应的催化剂， H^+ 单独存在时不具有催化作用，但 H^+ 可以加快歧化反应速率

③反应 ii 比 i 快；D 中由反应 ii 产生的 H^+ 使反应 i 加快

解析 (2)由图可知，一定温度下， p_2 时 H_2SO_4 的物质的量分数比 p_1 时大，结合 $3\text{SO}_2(\text{g})+2\text{H}_2\text{O}(\text{g})\rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})+\text{S}(\text{s})$ 知，增大压强，平衡向气体分子数减小的方向即正反应方向移动， H_2SO_4 的物质的量分数增大，因此 $p_2>p_1$ 。

(3) 根据歧化反应的特点，反应 i 生成 S ，¹则反应 ii 需生成 H_2SO_4 ，即 I^- 将 SO_2 氧化为 H_2SO_4 ，

反应的离子方程式为 $\text{I}_2+2\text{H}_2\text{O}+\text{SO}_2\rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-}+4\text{H}^++2\text{I}^-$ 。

(4)①对比实验只能存在一个变量，因实验 B 比实验 A 多了 H_2SO_4 溶液，则 B 中 KI 溶液的浓度应不变，故 $a=0.4$ 。

③加入少量 I_2 时，反应明显加快，说明反应 ii 比反应 i 快；D 中由反应 ii 产生的 H^+ 使反应 i 加快。

6. [2018·全国卷 II ,27(2)] CH_4-CO_2 催化重整反应为 $\text{CH}_4(\text{g})+\text{CO}_2(\text{g})\rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})+2\text{H}_2(\text{g})$ $\Delta H=+247\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

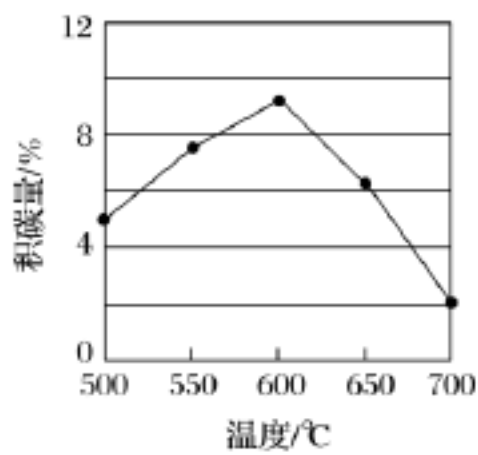
反应中催化剂活性会因积碳反应而降低，同时存在的消碳反应则使积碳量减少。相关数据如下表：

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

①由上表判断，催化剂X_____Y(填“优于”或“劣于”)，理由是_____。

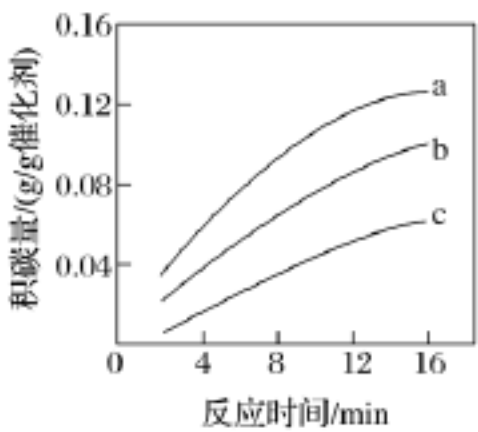
在反应进料气组成、压强及反应时间相同的情况下，某催化剂表面的积碳量随温度的变化关

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. $K_{积}$ 、 $K_{消}$ 均增加
- B. $v_{积}$ 减小、 $v_{消}$ 增加
- C. $K_{积}$ 减小、 $K_{消}$ 增加
- D. $v_{消}$ 增加的倍数比 $v_{积}$ 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下图所示，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劣于 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较小，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积碳反应中，由于催化剂 X 的活化能比催化剂 Y 的活化能要小，所以催化剂 X 更有利于积碳反应的进行；而消碳反应中，催化剂 X 的活化能大于催化剂 Y，所以催化剂 Y 更有利于消碳反应的进行；综合分析，催化剂X劣于催化剂 Y。

由表格可知积碳反应、消碳反应都是吸热反应，温度升高，平衡右移， $K_{积}$ 、 $K_{消}$ 均增加，反应速率均增大，从图像上可知，随着温度的升高，催化剂表面的积碳量是减小的，所以 $v_{消}$ 增加的倍数要比 $v_{积}$ 增加的倍数大。

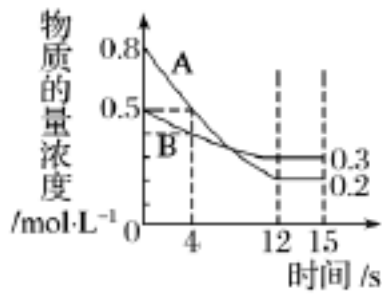
②由速率方程表达式 $v=k \cdot p(\text{CH}_4) \cdot [p(\text{CO}_2)]^{-0.5}$ 可知， v 与 $p(\text{CO}_2)$ 成反比例关系， $p(\text{CO}_2)$ 越大，反应速率越小，所以 $p_c(\text{CO}_2)>p_b(\text{CO}_2)>p_a(\text{CO}_2)$ 。

3 题组集训

题组一 全方位掌握化学反应速率及其应用

1 I. 已知：反应 $a\text{A}(\text{g})+b\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons c\text{C}(\text{g})$ ，某温度下，在 2 L 的密闭容器中投入一定量的 A、

B，两种气体的物质的量浓度随时间变化的曲线如图所示：



(1)经测定前 4 s 内 $v(C)=0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ，则该反应的化学方程式为_____。

(2)若上述反应分别在甲、乙、丙三个相同的密闭容器中进行，经同一段段时间后，测得三个容器中的反应速率分别为

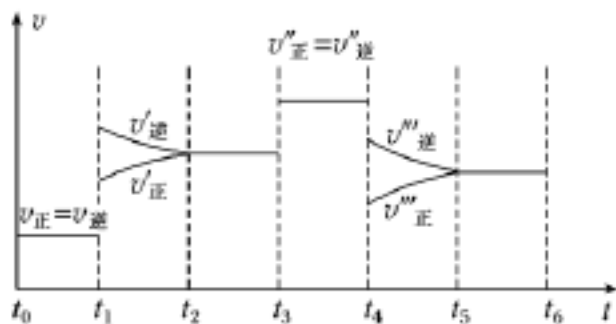
甲： $v(A)=0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ；

乙： $v(B)=0.12\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ；

丙： $v(C)=9.6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ；

则甲、乙、丙三个容器中反应速率由快到慢的顺序为_____。

II.密闭容器中发生如下反应： $A(g)+3B(g)\rightleftharpoons 2C(g)\quad \Delta H<0$ 。根据下面速率—时间图像，回答下列问题。

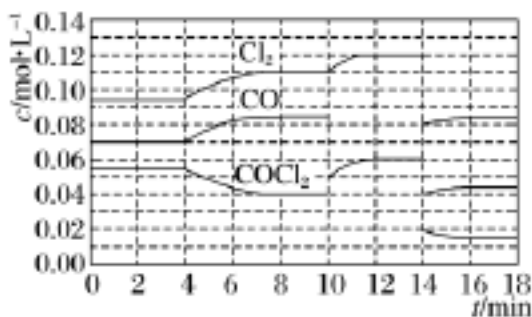


(1)下列时刻所改变的外界条件：

t_1 _____； t_3 _____； t_4 _____。

(2)反应速率最快的时间段是_____。

III. COCl_2 的分解反应为 $\text{COCl}_2(g)\rightleftharpoons \text{Cl}_2(g)+\text{CO}(g)\quad \Delta H=+108\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。反应体系达到平衡后，各物质的浓度在不同条件下的变化状况如图所示(第 10 min 到 14 min 的 COCl_2 浓度变化曲线未示出)：



(1)比较第 2 min 反应温度 $T(2)$ 与第 8 min 反应温度 $T(8)$ 的高低： $T(2)$ _____ (填 “<” “>” 或 “=”) $T(8)$ 。

(2)若 12 min 时反应在温度 $T(8)$ 下重新达到平衡，则此时 $c(\text{COCl}_2)=$ _____ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

(3)比较产物 CO 在 2~3 min、5~6 min 和 12~13 min 时平均反应速率[平均反应速率分别以 $v(2\sim3)$ 、 $v(5\sim6)$ 、 $v(12\sim13)$ 表示]的大小：_____。

(4)比较反应物 COCl_2 在 5~6 min 和 15~16 min 时平均反应速率的大小： $v(5\sim6)$ _____ (填“<” “>” 或 “=”) $v(15\sim16)$ ，原因是_____。

IV.硝基苯甲酸乙酯在 OH^- 存在下发生水解反应：



两种反应物的初始浓度均为 $0.050\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,15℃时测得 $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5$ 的转化率 α 随时间变化的关系如表所示。回答下列问题：

t/s	0	120	180	240	330	530	600	700	800
$\alpha/\%$	0	33.0	41.8	48.8	58.0	69.0	70.4	71.0	71.0

计算该反应在 120~180s 与 180~240s 区间的平均反应速率_____、_____；比较两者大小可得出的结论是_____。

答案 I .(1) $3\text{A}(\text{g})+\text{B}(\text{g}) \quad 2\text{C}(\text{g})$

(2)乙>甲>丙

II.(1)升高温度 加入催化剂 减小压强

(2) $t_3\sim t_4$ 段

III.(1)< (2)0.031 (3) $v(5\sim6)>v(2\sim3)=v(12\sim13)$

(4)> 在相同温度时，该反应的反应物浓度越高，反应速率越大

IV. $7.3\times10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ $5.8\times10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 120~180 s 时间段速率大是因为反应物浓度大，180~240 s 时间段速率小是因为反应物浓度小，即随着反应进行，反应物浓度降低，反应速率减慢

解析 I .(1)前 4s 内， $\Delta c(\text{A})=0.8\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}-0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}=0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $v(\text{A})=\frac{0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}{4\text{ s}}=0.075\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ； $v(\text{A}):v(\text{C})=a:c=(0.075\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}):(0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})=3:2$ ，由图像知，在 12s 时 $\Delta c(\text{A}):\Delta c(\text{B})=(0.6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}):(0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})=3:1=a:b$ ，则 $a、b、c$ 三者之比为 3:1:2，所以该反应的化学方程式为 $3\text{A}(\text{g})+\text{B}(\text{g}) \quad 2\text{C}(\text{g})$ 。

(2)丙容器中 $v(\text{C})=9.6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}=0.16\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ，则甲容器中 $\frac{v(\text{A})}{a}=\frac{v(\text{A})}{3}=\frac{0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}}{3}=0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ，乙容器中 $\frac{v(\text{B})}{b}=\frac{v(\text{B})}{1}=\frac{0.12\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}}{1}=0.12\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ，丙容器中 $\frac{v(\text{C})}{c}=\frac{v(\text{C})}{2}=\frac{0.16\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}}{2}=0.08\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ，故甲、乙、丙三个容器中反应速率由快到慢的顺序为乙>甲>丙。

II.(1) t_1 时， $v_{\text{逆}}$ 增大程度比 $v_{\text{正}}$ 增大程度大，说明改变的条件是升高温度。 t_3 时， $v_{\text{正}}、v_{\text{逆}}$ 同等程度地增大，说明加入了催化剂。 t_4 时， $v_{\text{正}}、v_{\text{逆}}$ 都减小且 $v_{\text{正}}$ 减小的程度大，平衡向逆反应方向移动，说明改变的条件是减小压强。

(2)由于在 t_3 时刻加入的是催化剂，所以 $t_3\sim t_4$ 段反应速率最快。

III.(1)从三种物质的浓度变化趋势可知,从第4 min 开始,平衡正向移动。由于该反应是吸热反应,所以改变的条件是升高温度。因此有: $T(2) < T(8)$ 。

(2)由于第 12 min 与第 8 min 温度相同,故其平衡常数相等,则有: $\frac{0.11 \times 0.085}{0.04} = \frac{0.12 \times 0.06}{c(\text{COCl}_2)}$,

解得 $c(\text{COCl}_2) \approx 0.031 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(3)根据化学反应速率的定义,可知反应在2~3 min 和 12~13 min 处于平衡状态,平均反应速率为 0,故 $v(5 \sim 6) > v(2 \sim 3) = v(12 \sim 13)$ 。

(4)在 5~6 min 和 15~16 min 时反应温度相同,但 15~16 min 时各组分的浓度都小,因此反应速率小。

$$\text{IV. } v(120 \sim 180) = \frac{0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times (41.8\% - 33.0\%)}{(180 - 120) \text{ s}} \approx 7.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v(180 \sim 240) = \frac{0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times (48.8\% - 41.8\%)}{(240 - 180) \text{ s}} \approx 5.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}。$$

题组二 速率常数的应用

2 化学工作者对 NO 与 H_2 的反应进行研究,提出下列 3 步机理: (k 为速率常数)

第一步: $2\text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2$ 快反应,平衡时: $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot c^2(\text{NO}) = v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} \cdot c(\text{N}_2\text{O}_2)$

第二步: $\text{N}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ 慢反应

第三步: $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 快反应

其中可近似认为第二步反应不影响第一步平衡,下列说法正确的是_____ (填字母)。

A. $v(\text{第一步逆反应}) < v(\text{第二步反应})$ B

. 总反应快慢主要由第二步反应决定 C

. 达平衡时, $2c(\text{NO}) = c(\text{N}_2\text{O}_2)$

D. 第一步反应的平衡常数 $K = \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}}$

答案 BD

解析 第二步为慢反应,故其反应速率应小于第一步, A 项错误;总反应快慢应由慢反应决定,即主要由第二步反应决定, B 项正确;到达平衡时 $k_{\text{正}} \cdot c^2(\text{NO}) = k_{\text{逆}} \cdot c(\text{N}_2\text{O}_2)$, $k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$ 值

未知,故两者浓度大小关系未知, C 项错误;达到平衡时, $K = \frac{c(\text{N}_2\text{O}_2)}{c^2(\text{NO})}$, 又 $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot c^2(\text{NO}) = v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} \cdot c(\text{N}_2\text{O}_2)$, 故 $K = \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}}$, D 项正确。

3 N_2O_4 与 NO_2 之间存在反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 。将一定量的 N_2O_4 放入恒容密闭容器中,在一定条件下,该反应 N_2O_4 、 NO_2 的消耗速率与自身压强间存在关系: $v(\text{N}_2\text{O}_4) = k_1 p(\text{N}_2\text{O}_4)$, $v(\text{NO}_2) = k_2 p^2(\text{NO}_2)$, 其中 k_1 、 k_2 是与反应温度有关的常数。则一定温度下, k_1 、 k_2 与平衡常数 K_p 的关系是 $k_1 =$ _____。

答案 $\frac{1}{2}K_p k_2$

解析 $K_p = \frac{p^2(\text{NO}_2)}{p(\text{N}_2\text{O}_4)}$ ，平衡时 NO_2 、 N_2O_4 的消耗速率比 = $v(\text{NO}_2) : v(\text{N}_2\text{O}_4) =$

$k_2 p^2(\text{NO}_2) : k_1 p(\text{N}_2\text{O}_4) = 2 : 1$ 。

4 T_1 °C时，在一密闭容器中发生反应 $4\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{NO}_2(\text{g})$ ，其正反应速率表达式为：

$v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \cdot c^n(\text{NO})$ ，测得速率和浓度的关系如下表。

序号	$c(\text{NO})/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$v_{\text{正}}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
①	0.10	4.00×10^{-9}
②	0.20	6.40×10^{-8}
③	0.30	3.24×10^{-7}

则 $n =$ _____， $k_{\text{正}} =$ _____ $\text{mol}^{-3}\cdot\text{L}^3\cdot\text{s}^{-1}$ 。达到平衡后，若减小压强，则混合气体的平均相对分子质量将_____ (填“增大”“减小”或“不变”)。

答案 4 4×10^{-5} 减小

解析 将①②代入公式中， $4.00\times 10^{-9} = 0.10^n k_{\text{正}}$ ， $6.40\times 10^{-8} = 0.20^n k_{\text{正}}$ ；可以求出 $n = 4$ ，

$k_{\text{正}} = 4\times 10^{-5} \text{mol}^{-3}\cdot\text{L}^3\cdot\text{s}^{-1}$ 。平均相对分子质量 $\overline{M} = \frac{m_{\text{总}}}{n_{\text{总}}}$ ，各物质都是气体，总质量不变；减小压强，平衡向气体体积增大的方向移动，总物质的量增加，平均相对分子质量减小。

5 T_1 温度时在容积为 2 L 的恒容密闭容器中发生反应： $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ $\Delta H < 0$ 。

实验测得： $v_{\text{正}} = v(\text{NO})_{\text{消耗}} = 2v(\text{O}_2)_{\text{消耗}} = k_{\text{正}} c^2(\text{NO})\cdot c(\text{O}_2)$ ， $v_{\text{逆}} = v(\text{NO})_{\text{消耗}} = k_{\text{逆}} c^2(\text{NO}_2)$ ， $k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$ 为速率常数只受温度影响。不同时刻测得容器中 $n(\text{NO})$ 、 $n(\text{O}_2)$ 如表：

时间/s	0	1	2	3	4	5
$n(\text{NO})/\text{mol}$	0.20	0.10	0.08	0.07	0.06	0.06
$n(\text{O}_2)/\text{mol}$	0.10	0.05	0.04	0.035	0.03	0.03

(1)从 0~2 s 内该反应的平均速率 $v(\text{NO}) =$ _____ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

(2) T_1 温度时化学平衡常数 $K =$ _____。 (结果保留 3 位有效数字)。

(3)化学平衡常数 K 与速率常数 $k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$ 的数学关系是 $K =$ _____。若将容器的温度改变为 T_2 时其 $k_{\text{正}} = k_{\text{逆}}$ ，则 T_2 _____ (填“>”“<”或“=”) T_1 。

答案 (1)0.03 (2)363 (3) $\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} >$

解析 (1)从 0~2 s 内该反应的平均速率 $v(\text{NO}) = \frac{0.20\text{ mol} - 0.08\text{ mol}}{2\text{ L} \cdot 2\text{ s}} = 0.03\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

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

$n(\text{始})/\text{mol}$	0.20	0.10	0
$\Delta n/\text{mol}$	0.14	0.07	0.14
$n(\text{平})/\text{mol}$	0.06	0.03	0.14

所以根据化学平衡常数的定义可得 $K = \frac{\frac{0.14}{2}^2}{0.06 \times \frac{0.03}{2}} \approx 363$ 。

(3) $v_{\text{正}}(\text{NO}) = 2v_{\text{消耗}}(\text{O}_2) = k_{\text{正}}c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O})$, $v_{\text{逆}}(\text{NO}) = k_{\text{逆}}c^2(\text{NO})$, 可逆反应达到化学平衡时, 同一物质表示的 $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$, 不同物质表示的正逆反应速率之比等于化学计量数之比, 所以 $k_{\text{正}}c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2) = k_{\text{逆}}c^2(\text{NO}_2)$, 则 $\frac{c^2(\text{NO}_2)}{c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)} = \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = K$; 若将容器的温度改变为 T_2 时其 $k_{\text{正}} = k_{\text{逆}}$, 则由于 $K = \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = 1 < 363$, 说明平衡逆向移动, 根据温度对化学平衡移动的影响, 升高温度, 化学平衡向吸热的逆反应方向移动, 所以 $T_2 > T_1$ 。

考点二 化学平衡及其影响因素

1 核心回扣

1. “讲练结合”突破化学平衡状态标志的判断问题

(1)化学平衡标志的判断要注意“三关注”：一要关注反应条件, 是恒温恒容、恒温恒压还是绝热容器；二要关注反应特点, 是等体积反应, 还是非等体积反应；三要关注特殊情况, 是否有固体参加或生成, 或固体的分解反应。如：

在一定温度下的定容容器中, 当下列物理量不再发生变化时：a.混合气体的压强、b.混合气体的密度、c.混合气体的总物质的量、d.混合气体的平均相对分子质量、e.混合气体的颜色、f.各反应物或生成物的浓度之比等于化学计量数之比、g.某种气体的百分含量

- ①能说明 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ 达到平衡状态的是_____ (填字母, 下同)。
- ②能说明 $\text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ 达到平衡状态的是_____。
- ③能说明 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 达到平衡状态的是_____。
- ④能说明 $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$ 达到平衡状态的是_____。
- ⑤能说明 $\text{A}(\text{s}) + 2\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{g}) + \text{D}(\text{g})$ 达到平衡状态的是_____。
- ⑥能说明 $\text{NH}_2\text{COONH}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 达到平衡状态的是_____。
- ⑦能说明 $5\text{CO}(\text{g}) + \text{I}_2\text{O}_5(\text{s}) \rightleftharpoons 5\text{CO}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{s})$ 达到平衡状态的是_____。

答案 ①acd g ②eg ③acdeg ④abcd g ⑤bdg ⑥abc ⑦bdg

(2)化学平衡标志的判断还要注意“一个角度”，即从微观角度会分析判断。如：

反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$, 下列各项能说明该反应达到平衡状态的是_____ (填序号)。

- ①断裂 1 mol N≡N 键的同时生成 1 mol N≡N 键
 ②断裂 1 mol N≡N 键的同时生成 3 mol H—H 键
 ③断裂 1 mol N≡N 键的同时断裂 6 mol N—H 键
 ④生成 1 mol N≡N 键的同时生成 6 mol N—H 键

案 ①②③④

2

．掌握化学平衡移动的判断方法

(1) 依据勒夏特列原理判断

通过比较平衡破坏瞬时的正、逆反应速率的相对大小来判断平衡移动的方向。

①若外界条件改变，引起 $v_{\text{正}} > v_{\text{逆}}$ ，此时正反应占优势，则化学平衡向正反应方向(或向右)移动；

②若外界条件改变，引起 $v_{\text{正}} < v_{\text{逆}}$ ，此时逆反应占优势，则化学平衡向逆反应方向(或向左)移动；

③若外界条件改变，虽能引起 $v_{\text{正}}$ 和 $v_{\text{逆}}$ 变化，但变化后新的 $v_{\text{正}}'$ 和 $v_{\text{逆}}'$ 仍保持相等，则化学平衡没有发生移动。

(2) 依据浓度商(Q)规则判断

通过比较浓度商(Q)与平衡常数(K)的大小来判断平衡移动的方向。

①若 $Q > K$ ，平衡逆向移动；

②若 $Q = K$ ，平衡不移动；

③若 $Q < K$ ，平衡正向移动。

3. 理解不能用勒夏特列原理解释的问题

(1) 若外界条件改变后，无论平衡向正反应方向移动或向逆反应方向移动都无法减弱外界条件的变化，则平衡不移动。如对于 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HBr}(\text{g})$ ，由于反应前后气体的分子总数不变，外界压强增大或减小时，平衡无论正向或逆向移动都不能减弱压强的改变。所以对于该反应，压强改变，平衡不发生移动。

(2) 催化剂能同等程度地改变正、逆反应速率，所以催化剂不会影响化学平衡。

2 真题研究

1. (2019·海南，3)反应 $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ $\Delta H > 0$ ，在一定条件下于密闭容器中达到平衡。下列各项措施中，不能提高乙烷平衡转化率的是()

- A. 增大容器容积 C. 分离出部分氢气
 B. 升高反应温度 D. 等容下通入惰性气体

答案 D

2. (2019·浙江4月选考，17)下列说法正确的是()

- A. $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ ，其他条件不变，缩小反应容器体积，正逆反应速率不变
 B. $\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ ，碳的质量不再改变说明反应已达平衡

C. 若压强不再随时间变化能说明反应 $2A(?) + 2C(?)$ 已达平衡, 则 A、C 不能同时是气体

D. 1 mol N_2 和 3 mol H_2 反应达到平衡时 H_2 转化率为 10%, 放出的热量为 Q ; 在相同温度和压强下, 当 2 mol NH_3 分解为 N_2 和 H_2 的转化率为 10% 时, 吸收的热量为 Q , Q_2 不等于 Q_1 答案

B

解析 A 项, 该可逆反应的反应前后气体的化学计量数不发生变化, 当缩小反应容器体积, 相当于加压, 正逆反应速率同等程度增加, 错误; B 项, 在建立平衡前, 碳的质量不断改变, 达到平衡时, 质量不变, 因而碳的质量不再改变说明反应已达平衡, 正确; C 项, 若压强不再改变说明反应达到平衡, 表明反应前后气体的化学计量数不等, 故 A、C 可能均为气体, 错误; D 项, 易知 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H$, 合成氨气实际参与反应 $n(\text{H}_2) = 3\text{ mol} \times 10\% = 0.3\text{ mol}$, 因而 $Q_1 = \frac{0.3}{3} \times |\Delta H| = 0.1|\Delta H|$, 分解氨气时实际消耗的 $n(\text{NH}_3) = 2\text{ mol} \times 10\% = 0.2\text{ mol}$, $Q_2 = \frac{0.2}{2} \times |\Delta H| = 0.1|\Delta H|$, 则 $Q_1 = Q_2$, 错误。

3. (2018·天津, 5) 室温下, 向圆底烧瓶中加入 $1\text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和含 1 mol HBr 的氢溴酸, 溶液中发生反应: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HBr} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$, 充分反应后达到平衡。已知常压下, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的沸点分别为 $38.4\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $78.5\text{ }^\circ\text{C}$ 。下列有关叙述错误的是()

A. 加入 NaOH , 可增大乙醇的物质的量

B. 增大 HBr 浓度, 有利于生成 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$

C. 若反应物均增大至 2 mol , 则两种反应物平衡转化率之比不变

D. 若起始温度提高至 $60\text{ }^\circ\text{C}$, 可缩短反应达到平衡的时间

答案 D

解析 D 错: 温度提高至 $60\text{ }^\circ\text{C}$, 化学反应速率虽然加快, 但溴乙烷的沸点较低, 会挥发出大量的溴乙烷, 导致逆反应速率减小, 故无法判断达到平衡的时间; A 对: 加入 NaOH , 消耗 HBr , 平衡左移, 乙醇的物质的量增大; B 对: 增大 HBr 浓度, 平衡右移, 有利于生成溴乙烷; C 对: 原反应物按物质的量之比 $1:1$ 加入, 又因二者反应的化学计量数之比为 $1:1$, 两者的平衡转化率之比为 $1:1$, 若将反应物均增大至 2 mol , 其平衡转化率之比仍为 $1:1$ 。

4. [2018·全国卷 II, 27(1) 节选] $\text{CH}_4 - \text{CO}_2$ 催化重整反应为 $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$ $\Delta H = +247\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 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

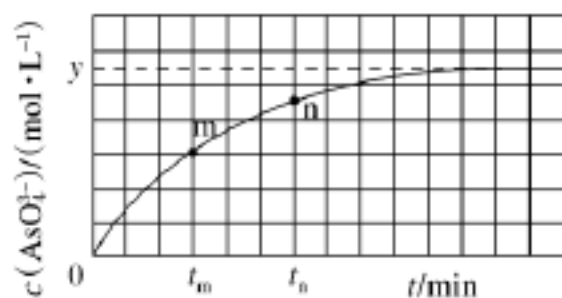
D. 低温低压

答案 A

解析 根据平衡移动的影响因素, 该反应的正反应是一个吸热、气体体积增大的反应, 所以高温低压有利于平衡正向移动。

5. [2017·全国卷 III, 28(4) ①②③] 298 K 时, 将 $20\text{ mL } 3x\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_3\text{AsO}_3$ 、 $20\text{ mL } 3x\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

I_2 和 20 mL NaOH 溶液混合，发生反应： $\text{AsO}_3^{3-}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{AsO}_4^{3-}(\text{aq}) + 2\text{I}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 。溶液中 $c(\text{AsO}_4^{3-})$ 与反应时间(t)的关系如图所示。



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

d. $c(\text{I}^-) = y \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

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_____。

答案 ①ac ②大于 ③小于 t_m 时生成物浓度较低, 逆反应速率较慢

解析 ①a 项, 随反应进行, 溶液的 pH 不断降低, 当 pH 不再变化时, 说明反应达到了平衡; b 项, 速率之比等于化学计量数之比, 该结论在任何时刻都成立, 故无法判断是否达到平衡; c 项, 随反应进行, $c(\text{AsO}_3^{3-})$ 不断增大, $c(\text{AsO}_4^{3-})$ 不断减小, 当二者比值不变时, 说明二者浓度不再改变, 则反应达到平衡; d 项, 由图像并结合方程式可知, 平衡时 $c(\text{I}^-) = 2y \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故当 $c(\text{I}^-) = y \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 反应未达到平衡。

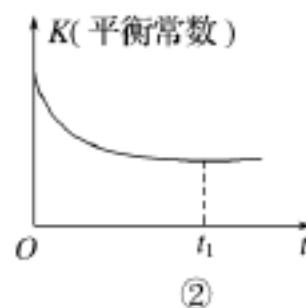
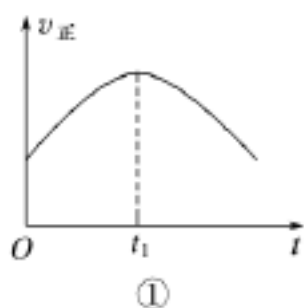
②由图像可知 t_m 时刻后 $c(\text{AsO}_4^{3-})$ 仍在不断增加, 说明反应还在向正向进行, 故此时 $v_{\text{正}}$ 大于 $v_{\text{逆}}$ 。

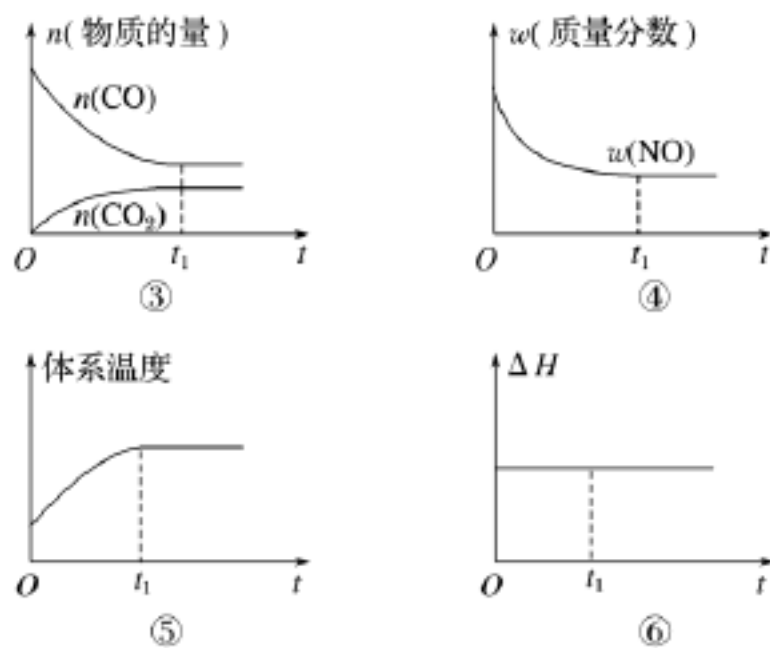
③ t_m 到 t_n 时刻, 反应一直正向进行, 生成物的浓度逐渐增大, 所以逆反应速率不断增大, 故 t_m 时 $v_{\text{逆}}$ 小于 t_n 时 $v_{\text{逆}}$ 。

3 题组集训

题组一 利用图像、 Q 与 K 的关系判断化学平衡状态

1 汽车尾气净化的主要原理为 $2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{CO}(\text{g}) \xrightarrow{\text{催化剂}} 2\text{CO}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$ $\Delta H < 0$ 。若该反应在绝热、恒容的密闭体系中进行, 下列示意图正确且能说明反应在进行到 t_1 时刻达到平衡状态的是_____ (填标号)。





答案 ②④⑤

解析 ①达到平衡时， $v_{\text{正}}$ 应保持不变。

②由于是放热反应，又是绝热容器，体系温度升高，平衡左移， K 减小。

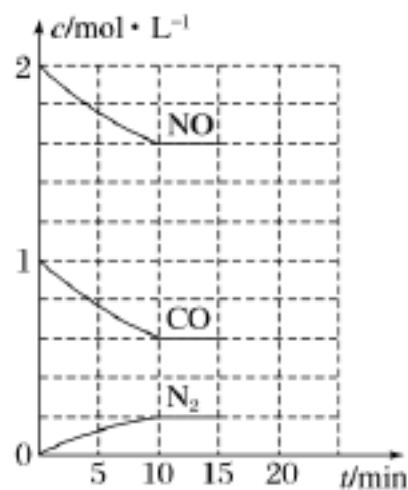
③图中达到平衡时， CO 、 CO_2 的物质的量的变化量之比不是1:1。

④ $w(\text{NO})$ 逐渐减小，达到平衡时保持不变。

⑤因正反应放热，容器绝热，故反应开始后体系温度升高，达到平衡状态时，体系温度不再发生变化。

⑥ ΔH 是一个定值，不能用于判断可逆反应是否达到平衡状态。

2 一定温度下，将2 mol NO 、1 mol CO 充入1 L固定容积的密闭容器中发生反应： $2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$ $\Delta H < 0$ 。反应过程中部分物质浓度变化如图所示：



若15 min时再向容器中充入 CO 、 N_2 各0.6 mol，该反应是否处于平衡状态？

答案 该反应处于平衡状态。

解析 由图像知，10 min时反应达到平衡状态，

$$K = \frac{0.2 \times 0.42}{0.62 \times 1.62} = \frac{5}{144},$$

$$Q = \frac{(0.2+0.6) \times 0.42}{(0.6+0.6)^2 \times 1.62} = \frac{5}{144}, \quad Q = K,$$

所以该反应仍处于平衡状态。

题组二 “建模、解模”分析法在平衡移动结果判定中的应用

3 在一定条件下，可逆反应 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ $\Delta H < 0$ 达到平衡，当分别改变下列条件

时，请回答下列问题：

(1)保持容器容积不变，通入一定量 NO_2 ，则达到平衡时 NO_2 的百分含量_____ (填“增大”“减小”或“不变”，下同)；保持容器容积不变，通入一定量 N_2O_4 ，则达到平衡时 NO_2 的百分含量_____。

(2)保持压强不变，通入一定量 NO_2 ，则达到平衡时 NO_2 的百分含量_____；保持压强不变，通入一定量 N_2O_4 ，则达到平衡时 NO_2 的百分含量_____。

(3)保持容器容积不变，通入一定量氖气，则达到平衡时 NO_2 的转化率_____；保持压强不变，通入氖气使体系的容积增大一倍，则达到平衡时 NO_2 的转化率_____。

答案 (1)减小 减小 (2)不变 不变 (3)不变 减小

解析 (1)保持容器容积不变，通入一定量 NO_2 ，等效为增大压强，平衡正向移动， NO_2 的百分含量减小；保持容器容积不变，通入一定量 N_2O_4 ，等效为增大压强，平衡正向移动，所以 NO_2 的百分含量减小。(2)保持压强不变，通入一定量 NO_2 或 N_2O_4 ，不影响平衡，所以 NO_2 的百分含量不变。(3)保持容器容积不变，通入一定量氖气，此过程中各物质的物质的量浓度都没有发生改变，所以平衡不移动， NO_2 的转化率不变；保持压强不变，通入氖气使体系的容积增大一倍，则相当于减小压强，所以平衡向生成 NO_2 的方向移动，所以 NO_2 的转化率会减小。

【反思归纳】

1 对于反应物或生成物只有一种的可逆反应而言，在改变物质浓度而引起化学平衡移动时应遵循或应用下列方法进行分析：

(1)建模法分析化学平衡

当容器 II 中的投料量是容器 I 中的 n 倍时，可通过建模思想来进行考虑。

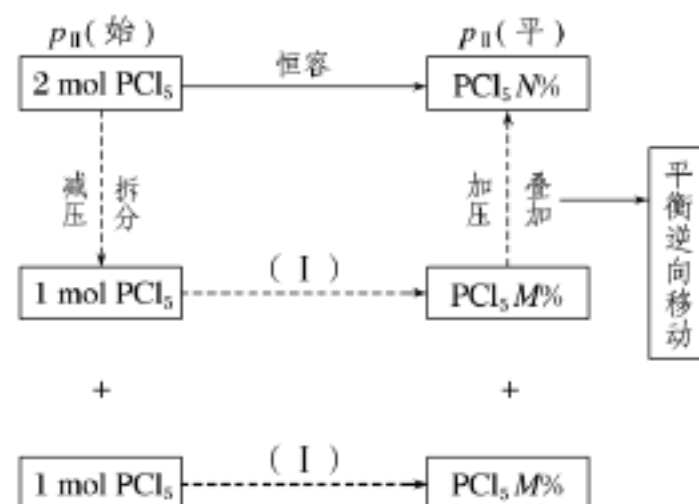
一般解题步骤[以 $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 为例]：

①建模：构建容器 I 的模型：



②解模：将容器 II 进行拆分，构建新的模型(用实线箭号表示状态变化的方向，用虚线箭号表示虚拟的过程)：

II



最后将虚拟出的两个平衡状态进行加压，把体积较大的平衡状态转化为体积较小的平衡状态。即容器 II 的反应相当于在虚拟容器的基础上增大压强，平衡逆向移动，容器 II 相对于容器 I， PCl_5 的体积分数增大。

(2) 在温度、压强不变的体系中加入某种气体反应物(或生成物)的平衡移动问题：

对于 $a\text{A}(\text{g}) + b\text{B}(\text{g}) + c\text{C}(\text{g})$ 或 $b\text{B}(\text{g}) + c\text{C}(\text{g}) + a\text{A}(\text{g})$ ，当 T 、 p 不变时，加入 A 气体，平衡移动的最终结果与原平衡等效，相当于平衡不移动；而加入 B 或 C，则平衡的移动由浓度决定。

2 转化率的变化分析

在一恒容密闭容器中通入 $a \text{ mol A}$ 、 $b \text{ mol B}$ 发生反应 $a\text{A}(\text{g}) + b\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons c\text{C}(\text{g})$ ，达到平衡后，改变下列条件，分析转化率的变化情况：

(1) 再通入 $b \text{ mol B}$ ， $\alpha(\text{A})$ 增大， $\alpha(\text{B})$ 减小。

(2) 再通入 $a \text{ mol A}$ 、 $b \text{ mol B}$ ：

若 $a+b > c$ ， $\alpha(\text{A})$ 增大、 $\alpha(\text{B})$ 增大；

若 $a+b = c$ ， $\alpha(\text{A})$ 不变、 $\alpha(\text{B})$ 不变；

若 $a+b < c$ ， $\alpha(\text{A})$ 减小、 $\alpha(\text{B})$ 减小。

题组三 反应热与化学平衡移动

4. 已知 298K 时， $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ $\Delta H = -197 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，在相同温度下，向密闭容器中通入 2 mol SO_2 和 1 mol O_2 ，达到平衡时放出热量 Q_1 ；向另一体积相同的密闭容器中通入 1 mol SO_2 和 1 mol O_2 ，达到平衡时放出热量 Q_2 。则下列关系正确的是()

A. $2Q_2 = Q_1$

B. $2Q_2 < Q_1$

C. $Q_2 < Q_1 < 197 \text{ kJ}$

D. $Q_2 = Q_1 < 197 \text{ kJ}$

答案 C

解析 反应的热化学方程式： $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ $\Delta H = -197 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，由热化学方程式可知，加入 2 mol SO_2 和 1 mol O_2 ，生成的 SO_3 量小于 2 mol ，所以 $Q_1 < 197 \text{ kJ}$ ， 1 mol SO_2 和 1 mol O_2 相当于在 2 mol SO_2 和 1 mol O_2 达到平衡的基础上，减少反应物的浓度，平衡逆向移动，即 $Q_2 < Q_1$ ，综上： $Q_2 < Q_1 < 197 \text{ kJ}$ ，故选 C。

5. 已知 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ $\Delta H = -197 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在 25°C 时，向恒压密闭容器中

通入 2molSO₂和 1molO₂，达到平衡时放出热量 a₁；若 25℃时，在此恒压密闭容器中只通入 1molSO₂和 0.5molO₂，达到平衡时放出热量 a₂。则下列关系正确的是()

- A. 2a₂=a₁=197kJ
- B. 197 kJ>a₁=2a₂
- C. a₂>a₁>197kJ
- D. 2a₂<a₁<197 kJ

答案 B

解析 恒温恒压下，对于可逆反应 2SO₂(g)+O₂(g) 2SO₃(g)，向恒压密闭容器中通入 2 mol SO₂和 1molO₂与只通入 1molSO₂和 0.5molO₂互为等效平衡，达到平衡时反应物的转化率一定相等，则反应放出的热量关系：a₁=2a₂；在可逆反应的热化学方程式中，反应热是指完全转化吸收或放出的热量，所以 a₁<197 kJ，即 197 kJ>a₁=2a₂，故选 B。

【反思归纳】

三种等效平衡模型

等效模型	实例	起始投料	平衡时等量	备注
恒温恒容 Δn(g)≠0	N ₂ (g)+ 3H ₂ (g) 2NH ₃ (g))	甲：1 molN ₂ +3 molH ₂ 乙：2 molNH ₃ (转化为同 种物质完全等同)	两容器中各组分的 n、c、w 等同	α(N ₂)+ α(NH ₃)=1
恒温恒容 Δn(g)=0	I ₂ (g)+ H ₂ (g) 2HI(g)	甲：1 molI ₂ +1 molH ₂ 乙：2molI ₂ +2 molH ₂ (或 4molHI)(成比例)	两容器中各组分的 w 等同，n、c 成倍数关系	
恒温恒压	N ₂ (g)+ 3H ₂ (g) 2NH ₃ (g))	甲：1 molN ₂ +3 molH ₂ 乙：2 molN ₂ +6 mol H ₂ (或 4 mol NH ₃)(成比例)	两容器中各组分的 w、c 等同，n 成倍数关系	

大题题空 逐空突破 (五)

化学反应速率、平衡的综合计算

1 高考必备

1. 化学平衡常数

- (1)意义：化学平衡常数 K 表示反应进行的程度，K 越大，反应进行的程度越大。K>10⁵ 时，可以认为该反应已经进行完全。K 的大小只与温度有关。
- (2)化学平衡常数表达式：对于可逆化学反应mA(g)+nB(g) pC(g)+qD(g)在一定温度下达到化学平衡时， $K=\frac{c^p(C)\cdot c^q(D)}{c^m(A)\cdot c^n(B)}$ 。另可用压强平衡常数表示： $K=\frac{p^p(C)\cdot p^q(D)}{p^m(A)\cdot p^n(B)}$ [p(C)为平衡时气体 C 的分压]。

(3) 依据化学方程式计算平衡常数

① 同一可逆反应中， $K_{\text{正}} \cdot K_{\text{逆}} = 1$ 。

② 同一方程式中的化学计量数等倍扩大或缩小 n 倍，则新平衡常数 K' 与原平衡常数 K 间的关系是 $K' = K^n$ 或 $K' = \sqrt[n]{K}$ 。

③ 几个可逆反应方程式相加，得总方程式，则总反应的平衡常数等于各分步反应平衡常数之积。

1. 转化率、产率及分压的计算

$$\text{反应物转化率} = \frac{\text{反应物的变化量}}{\text{反应物的起始量}} \times 100\%$$

$$\text{产物的产率} = \frac{\text{生成物的实际产量}}{\text{生成物的理论产量}} \times 100\%$$

$$\text{分压} = \text{总压} \times \text{物质的量分数}$$

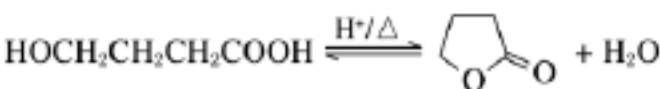
2. 常用的气体定律

$$\text{同温同体积: } p(\text{前}) : p(\text{后}) = n(\text{前}) : n(\text{后})$$

$$\text{同温同压强: } \frac{\rho(\text{前})}{\rho(\text{后})} = \frac{\overline{M}(\text{前})}{\overline{M}(\text{后})} = \frac{V(\text{后})}{V(\text{前})} = \frac{n(\text{后})}{n(\text{前})}$$

2 真题演练

1. (2019·海南, 14) 由 γ 羟基丁酸生成 γ 丁内酯的反应如下:



在 298 K 下, γ 羟基丁酸水溶液的初始浓度为 $0.180 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 测得 γ 丁内酯的浓度随时间变化的数据如表所示。回答下列问题:

t/min	21	50	80	100	120	160	220	∞
$c/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.024	0.050	0.071	0.081	0.090	0.104	0.116	0.132

- (1) 该反应在 50~80 min 内的平均反应速率为 $\underline{\hspace{2cm}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。(2) 120 min 时 γ 羟基丁酸的转化率为 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。
- (3) 298 K 时该反应的平衡常数 $K = \underline{\hspace{2cm}}$ 。
- (4) 为提高 γ 羟基丁酸的平衡转化率, 除适当控制反应温度外, 还可采取的措施是 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

答案 (1) 0.0007 (2) 0.5(50%) (3) $\frac{11}{4}$ (4) 将 γ 丁内酯移走

2. [2019·全国卷 I, 28(1)(2)(4)] 水煤气变换 $[\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H < 0]$ 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 $721\text{ }^\circ\text{C}$ 下的过量氧化钴 CoO(s) ，氧化钴部分被还原为金属钴 Co(s) ，平衡后气体中 H_2 的物质的量分数为 $0.025\ 0$ 。

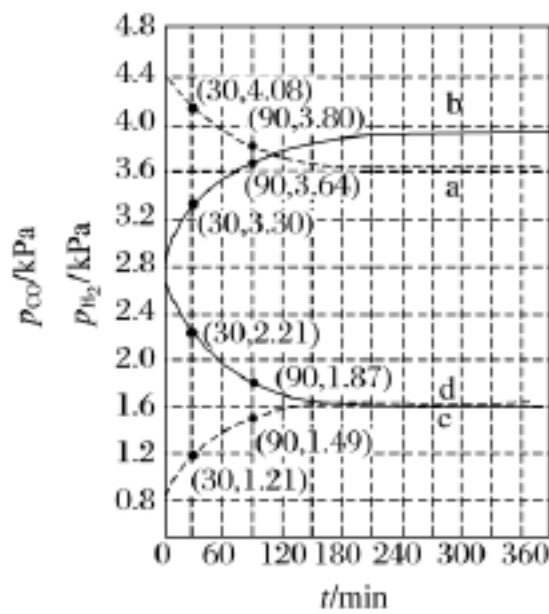
②在同一温度下用 CO 还原 CoO(s) ，平衡后气体中 CO 的物质的量分数为 $0.019\ 2$ 。

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

(2) $721\text{ }^\circ\text{C}$ 时，在密闭容器中将等物质的量的 CO(g) 和 $\text{H}_2\text{O(g)}$ 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. $0.25\sim0.50$ D. 0.50 E. >0.50

(4)Shoichi研究了 $467\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $489\text{ }^\circ\text{C}$ 时水煤气变换中 CO 和 H_2 分压随时间变化关系(如图所示)， 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} 和 p_{H_2} 相等。



计算曲线 a 的反应在 $30\sim90\text{ min}$ 内的平均速率 $\overline{v(a)}=$ _____ $\text{kPa}\cdot\text{min}^{-1}$ 。 $467\text{ }^\circ\text{C}$ 时 p_{H_2} 和 p_{CO} 随时间变化关系的曲线分别是_____、_____。 $489\text{ }^\circ\text{C}$ 时 p_{H_2} 和 p_{CO} 随时间变化关系的曲线分别是_____、_____。

答案 (1)大于

(2)C

(4)0.0047 b c a d

解析 (1)由题给信息①可知， $\text{H}_2(\text{g})+\text{CoO(s)}\rightleftharpoons\text{Co(s)}+\text{H}_2\text{O(g)}$ (i) $K_1=\frac{c(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{H}_2)}=\frac{1-0.025\ 0}{0.025\ 0}=39$ ；由题给信息②可知， $\text{CO(g)}+\text{CoO(s)}\rightleftharpoons\text{Co(s)}+\text{CO}_2(\text{g})$ (ii) $K_2=\frac{c(\text{CO}_2)}{c(\text{CO})}=\frac{1-0.019\ 2}{0.019\ 2}$

≈ 51.08 。相同温度下，平衡常数越大，反应倾向越大，故 CO 还原氧化钴的倾向大于 H_2 。(2)

实验①和②的温度相同，利用盖斯定律，由(ii)－(i)得 $\text{CO(g)}+\text{H}_2\text{O(g)}\rightleftharpoons\text{CO}_2(\text{g})+\text{H}_2(\text{g})$ $K=\frac{K_2}{K_1}=\frac{51.08}{39}\approx 1.31$ 。设起始时 CO(g) 、 $\text{H}_2\text{O(g)}$ 的物质的量都为 1 mol ，容器体积为 1 L ，在 $721\text{ }^\circ\text{C}$ 下，反应达平衡时 H_2 的物质的量为 $x\text{ mol}$ 。

	CO(g)+H ₂ O(g)	H ₂ (g)+CO ₂ (g)	
起始/mol	1	0	0
转化/mol	x	x	x
平衡/mol	$1-x$	x	x
$K = \frac{x^2}{(1-x)^2} = 1.31$, 若 K 取 1, 则 $x=0.5$, $\varphi(\text{H}_2)=0.25$; 若 K 取 4, 则 $x \approx 0.67$, $\varphi(\text{H}_2) \approx 0.34$ 。			

氢气的物质的量分数介于 0.25 与 0.34 之间, 故选 C。(4)由题图可知, 30~90 min 内, $\bar{v}(\text{a})$

$$= \frac{(4.08 - 3.80) \text{ kPa}}{90 \text{ min} - 30 \text{ min}} \approx 0.0047 \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1}。水煤气变换中 \text{CO} 是反应物, \text{H}_2 是产物, 又该反应$$

是放热反应, 升高温度, 平衡向左移动, 重新达到平衡时, H_2 的压强减小, CO 的压强增大。

故 a 曲线代表 489 °C 时 p_{H_2} 随时间变化关系的曲线, d 曲线代表 489 °C 时 p_{CO} 随时间变化关系的曲线, b 曲线代表 467 °C 时 p_{H_2} 随时间变化关系的曲线, c 曲线代表 467 °C 时 p_{CO} 随时间变化关系的曲线。

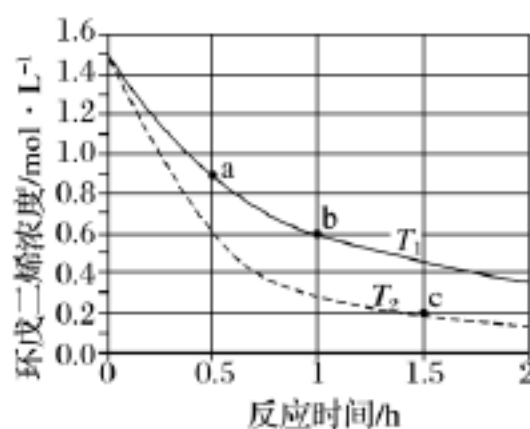
3. [2019·全国卷 II, 27(2)(3)改编]环戊二烯()是重要的有机化工原料, 广泛用于农药、橡胶、塑料等生产。回答下列问题:

(2) 某温度, 等物质的量的碘和环戊烯()在刚性容器内发生反应③() (g) +

$\text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_6(\text{g}) + 2\text{HI}(\text{g})$ $\Delta H = 89.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 起始总压为 10⁵ Pa, 平衡时总压增加了 20%, 环戊烯的转化率为_____, 该反应的平衡常数 $K_p =$ _____ 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_____(填标号)。

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

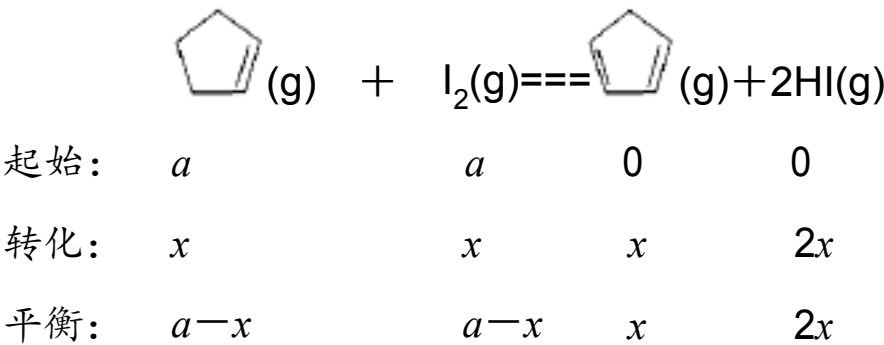
(3)环戊二烯容易发生聚合生成二聚体, 该反应为可逆反应。不同温度下, 溶液中环戊二烯浓度与反应时间的关系如图所示, 下列说法正确的是_____(填标号)。



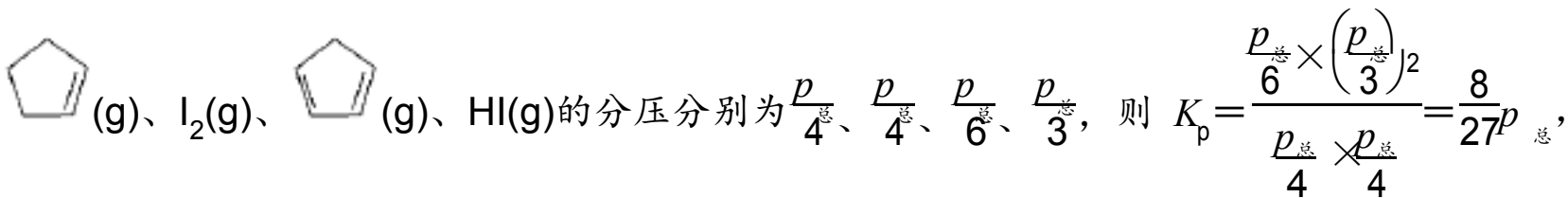
- A. $T_1 > T_2$
 B. a 点的反应速率小于 c 点的反应速率
 C. a 点的正反应速率大于 b 点的逆反应速率
 D. b 点时二聚体的浓度为 0.45 mol·L⁻¹

答案 (2)40% 3.56×10^4 BD (3)CD

解析 (2)设容器中起始加入 $I_2(g)$ 和环戊烯的物质的量均为 a ，平衡时转化的环戊烯的物质的量为 x ，列出三段式：



根据平衡时总压强增加了 20%，且恒温恒容时，压强之比等于气体物质的量之比，得 $\frac{a+a}{(a-x)+(a-x)+x+2x} = \frac{1}{1.2}$ ，解得 $x=0.4a$ ，则环戊烯的转化率为 $\frac{0.4a}{a} \times 100\% = 40\%$ ，平衡时

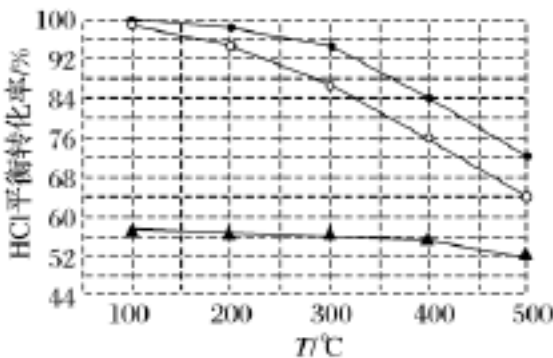


根据 $p_{\text{总}} = 1.2 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，可得 $K_p = \frac{8}{27} \times 1.2 \times 10^5 \text{ Pa} \approx 3.56 \times 10^4 \text{ Pa}$ 。通入惰性气体，对反应③

的平衡无影响，A 项不符合题意；反应③为吸热反应，提高温度，平衡正向移动，可提高环戊烯的平衡转化率，B 项符合题意；增加环戊烯浓度，能提高 $I_2(g)$ 的平衡转化率，但环戊烯的平衡转化率降低，C 项不符合题意；增加 $I_2(g)$ 的浓度，能提高环戊烯的平衡转化率，D 项符合题意。(3)由相同时间内，环戊二烯浓度减小量越大，反应速率越快可知， $T_1 < T_2$ ，A 项错误；a 点和 b 点温度相同，a 点时环戊二烯的浓度大于 b 点时环戊二烯的浓度，即 a 点的正反应速率大于 b 点的正反应速率，因为 b 点时反应未达到平衡，b 点的正反应速率大于逆反应速率，故 a 点的正反应速率大于 b 点的逆反应速率，C 项正确；b 点时，环戊二烯的浓度减小 $0.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，结合生成的二聚体浓度为环戊二烯浓度变化量的 $\frac{1}{2}$ ，可知二聚体的浓度为 $0.45 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，D 项正确。

4. [2019·全国卷Ⅲ，28(1)(3)]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： $4\text{HCl}(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{Cl}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(g)$ 。如图为刚性容器中，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 $K(300\text{ }^\circ\text{C})$ _____ $K(400\text{ }^\circ\text{C})$ (填“大于”或“小于”)。设 HCl 初始浓度为