

第四节 化学反应的调控

[核心素养发展目标] 1.变化观念与平衡思想：知道如何应用化学反应速率和化学平衡分析合成氨的适宜条件，体会应用化学原理分析化工生产条件的思路和方法。2.科学态度与社会责任：认识化学反应速率和化学平衡的调控在工业生产中的重要应用，探索最适宜的化工生产条件。

一、合成氨反应的原理分析

1. 合成氨反应的特点

合成氨反应： $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ 。已知 298 K 时： $\Delta H = -92.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\Delta S = -198.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

(1)自发性：常温(298 K)下， $\Delta H - T\Delta S \leq 0$ ，能自发进行。

(2)可逆性：反应为可逆反应。

(3)体积变化(熵变)： $\Delta S \leq 0$ ，正反应是气体体积缩小的反应。

(4)焓变： $\Delta H \leq 0$ ，是放热反应。

2. 原理分析

根据合成氨反应的特点，利用我们学过的影响反应速率的因素和勒夏特列原理分析应如何选择反应条件，以增大合成氨的反应速率、提高平衡混合物中氨的含量，请填写下表。

条件	提高反应速率	提高平衡转化率
压强	增大压强	增大压强
温度	升高温度	降低温度
催化剂	使用	无影响
浓度	增大反应物浓度	增大反应物浓度，降低生成物浓度

3. 数据分析

根据课本表 2-2 在不同温度和压强下(初始时 N_2 和 H_2 的体积比为 1:3)，平衡混合物中氨的含量实验数据分析，提高反应速率的条件是升高温度、增大压强；提高平衡混合物中氨的含量的条件是降低温度、增大压强。二者在温度这一措施上是不一致的。实验数据的分析与理论分析的结论是一致的。

【正误判断】

(1)在合成氨的实际生产中，温度越低，压强越大越好()

(2)在合成氨中，加入催化剂能提高原料的转化率()

(3)催化剂在合成氨中质量没有改变，因此催化剂没有参与反应()

(4)增大反应物的浓度，减少生成物的浓度，可以提高氨气的产率()

(5)合成氨中在提高速率和原料的转化率上对温度的要求是一致的()

答案 (1)× (2)× (3)× (4)√ (5)×

【深度思考】

在工业合成硫酸中,其中一步反应为 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \xrightleftharpoons[\Delta]{\text{V}_2\text{O}_5} 2\text{SO}_3(\text{g}) \quad \Delta H = -196.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

-1

(1)根据反应特点,利用原理分析,增大反应速率的措施有_____,增大原料转化率的措施有_____。

答案 增大 SO_2 和 O_2 的浓度,增大压强,升高温度,选用合适的催化剂 增大压强,降低温度(合理即可)

(2)利用下表实验数据回答问题:

温度	平衡时 SO_2 的转化率(%)				
	$1 \times 10^5 \text{ Pa}$	$5 \times 10^5 \text{ Pa}$	$1 \times 10^6 \text{ Pa}$	$5 \times 10^6 \text{ Pa}$	$1 \times 10^7 \text{ Pa}$
450°C	97.5	98.9	99.2	99.6	99.7
550°C	85.6	92.9	94.9	97.7	98.3

①应选择的温度是_____,理由是_____。

②应采用的压强是_____,理由是_____。

答案 ① 450°C 该反应是放热反应,升高温度,转化率降低;在 450°C 反应物转化率较高

② $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 该压强下 SO_2 的转化率已经很高,若采用较大的压强, SO_2 的转化率提高很少,但需要的动力更大,对设备的要求更高

■ 归纳总结 ■

选择适宜工业生产条件的流程

- (1)分析反应特点。主要分析反应的方向性、可逆性、反应热和熵变等。
- (2)原理分析。根据反应特点,利用影响反应速率的因素和勒夏特列原理分析增大反应速率、提高原料转化率的反应条件。
- (3)根据实验数据进一步分析反应条件,确定适宜条件的范围及催化剂的筛选。
- (4)根据工业生产的实际情况、经济效益及环保要求等最终确定适宜的条件。

二、工业合成氨的适宜条件

1. 问题讨论

(1)压强

①原理分析: 压强越大越好。

②选用条件: 目前,我国合成氨厂一般采用的压强为 $10 \sim 30 \text{ MPa}$ 。

③合成氨时不采用更高压强的理由: 压强越大,对材料的强度和设备的制造要求也越高,需

要的动力也越大，这将会大大增加生产投资，并可能降低综合经济效益。

(2)温度

- ①原理分析：低温有利于提高原料的平衡转化率。
- ②选用条件：目前，在实际生产中一般采用的温度为 400~500 ℃。
- ③不采用低温的理由：温度降低会使化学反应速率减小，达到平衡所需时间变长，这在工业生产中是很不经济的。

合成氨反应一般选择 400~500 ℃进行的又一重要原因为铁触媒在 500 ℃左右时的活性最大。

(3)催化剂

- ①原理分析：在高温、高压下， N_2 和 H_2 的反应速率仍然很慢。
- ②选用条件：通常采用加入以铁为主体的多成分催化剂，又称铁触媒。
- ③选择催化剂的理由：改变反应历程，降低反应的活化能，使反应物在较低温度时能较快地进行反应。

另外，为了防止混有的杂质使催化剂“中毒”，原料气必须经过净化。

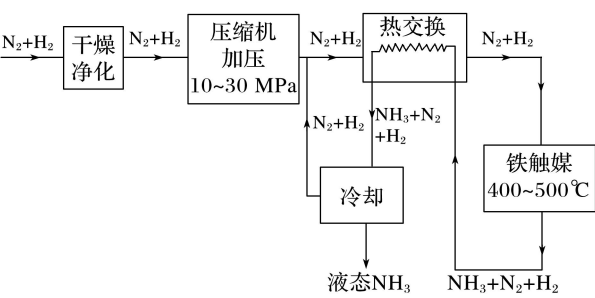
(4)浓度

- ①原理分析：在 500 ℃和 30 MPa 时，平衡混合物中 NH_3 的体积分数及平衡时 N_2 和 H_2 的转化率仍较低。
- ②采取的措施：采取迅速冷却的方法，使气态氨变成液氨后及时从平衡混合物中分离出去；应将 NH_3 分离后的原料气循环使用，并及时补充 N_2 和 H_2 ，使反应物保持一定的浓度。
- ③采取该措施的理由：分离出 NH_3 以促使平衡向生成 NH_3 的方向移动，此外原料气的循环使用并及时补充原料气，既提高了原料的利用率，又提高了反应速率，有利于合成氨反应。

2. 工业合成氨的适宜条件

外部条件	工业合成氨的适宜条件
压强	<u>10~30 MPa</u>
温度	<u>400~500 ℃</u>
催化剂	使用铁触媒作催化剂
浓度	<u>氨及时从混合气中分离出去，剩余气体循环使用；及时补充 N_2 和 H_2</u>

3.合成氨的工艺流程



4. 选择工业合成适宜条件的原则

- (1)考虑参加反应的物质组成、结构和性质等本身因素。
- (2)考虑影响化学反应速率和平衡的温度、压强、浓度、催化剂等反应条件。
- (3)选择适宜的生产条件还要考虑设备条件、安全操作、经济成本等情况。
- (4)选择适宜的生产条件还要考虑环境保护及社会效益等方面的规定和要求。

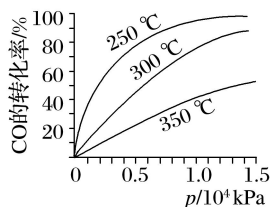
【正误判断】

- (1)在合成氨中,为增加 H_2 的转化率,充入的 N_2 越多越好()
- (2)工业合成氨的反应是 $\Delta H < 0$ 、 $\Delta S < 0$ 的反应,在任何温度下都可自发进行()
- (3)使气态氨变成液氨后及时从平衡混合物中分离出去,可提高原料的利用率()
- (4)在工业生产条件优化时,只考虑经济性就行,不用考虑环保()
- (5)合成氨反应选择在 $400 \sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 进行的重要原因是催化剂在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 左右时的活性最大()

答案 (1)× (2)× (3)√ (4)× (5)√

【深度思考】

1. (2019·合肥高二检测)CO 可用于合成甲醇,化学方程式为 $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 。CO 在不同温度下的平衡转化率与压强的关系如图所示。该反应 ΔH _____ (填“>”或“<”) 0。实际生产条件控制在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1.3 \times 10^4\text{ kPa}$ 左右,选择此压强的理由是_____。

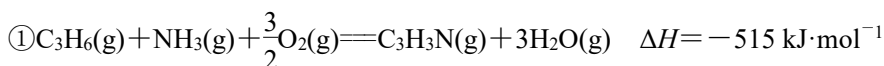


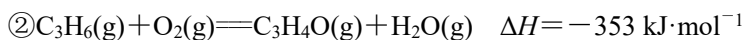
答案 < 在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1.3 \times 10^4\text{ kPa}$ 下,CO 的转化率已较高,再增大压强,CO 的转化率提高不大,而生产成本增加,经济效益低

解析 从图像来看,随着温度的升高,CO 的转化率变小,故 $\Delta H < 0$,综合温度、压强对 CO 转化率的影响来看,在压强 $1.3 \times 10^4\text{ kPa}$ 下,CO 的转化率已经很大,再增大压强,CO 的转化率提高不大,但对设备和材料的要求更高,需要的动力更大,会增加投资和能量消耗,不经济。

2. 丙烯腈($\text{CH}_2=\text{CHCN}$)是一种重要的化工原料,工业上可用“丙烯氨氧化法”生产,主要副产物有丙烯醛($\text{CH}_2=\text{CHCHO}$)和乙腈(CH_3CN)等。回答下列问题:

以丙烯、氨、氧气为原料,在催化剂存在下生成丙烯腈($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$)和副产物丙烯醛($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$)的热化学方程式如下:





(1)两个反应在热力学上趋势均很大,其原因是_____;

(2)有利于提高丙烯腈平衡产率的反应条件是_____;

(3)提高丙烯腈反应选择性的关键因素是_____。

答案 (1)两个反应均为放热量大的反应 (2)降低温度、降低压强 (3)催化剂

解析 因为生成产物丙烯腈和丙烯醛的两个反应均为放热量大的反应,所以它们均可自发进行且热力学趋势大;反应①为气体体积增大的放热反应,所以降低温度、降低压强有利于提高丙烯腈的平衡产率;由生成丙烯腈的反应条件可知,提高丙烯腈反应选择性的关键因素是催化剂。

■ 方法指导 ■

选择化工生产适宜条件的分析角度

分析角度	原则要求
从化学反应速率分析	既不能过快,又不能太慢
从化学平衡移动分析	既要注意外界条件对速率和平衡影响的一致性,又要注意二者影响的矛盾性
从原料的利用率分析	增加易得廉价原料,提高难得高价原料的利用率,从而降低生产成本
从实际生产能力分析	如设备承受高温、高压能力等
从催化剂的使用活性分析	注意催化剂的活性对温度的限制

随堂演练 知识落实

1. 在合成氨时,要使氨的产率增大,又要使化学反应速率增大,可以采取的措施有()

①增大体积使压强减小 ②减小体积使压强增大 ③升高温度 ④降低温度 ⑤恒温恒容,再充入 N_2 和 H_2 ⑥恒温恒压,再充入 N_2 和 H_2 ⑦及时分离产生的 NH_3 ⑧使用催化剂

A. ②④⑤⑦

B. ②③④⑤⑦⑧

C. ②⑤

D. ②③⑤⑧

答案 C

解析 根据题目要求,既要满足增大速率,又要满足使化学平衡向右移动。从反应速率角度分析,①④⑦三种条件下化学反应速率降低;⑥条件下化学反应速率不变。从平衡移动角度分析:②⑤条件下化学平衡向右移动;⑧条件下化学平衡不移动。

2. 下列事实能用勒夏特列原理解释的是()

A. 使用铁触媒,使 N_2 和 H_2 混合气体有利于合成氨

B. 由 $\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{I}_2(\text{g})$ 和 $\text{HI}(\text{g})$ 组成的平衡体系加压后颜色变深

C. 500°C 左右比室温更有利于合成氨的反应

D. 将混合气体中的氨液化有利于合成氨反应

答案 D

解析 A、B 两项, 改变条件平衡均不移动, 不能用勒夏特列原理解释; C 项, 根据勒夏特列原理, 温度越低, NH_3 的转化率越高, 采取 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 主要考虑催化剂的活性和反应速率问题; D 项, 将混合气体中的氨液化, 相当于减小了生成物的浓度, 平衡正向移动, 有利于合成氨反应。

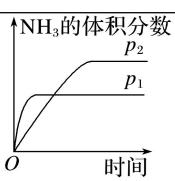
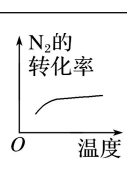
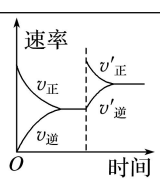
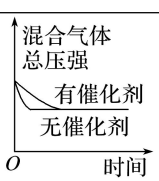
3. 对于合成氨反应, 达到平衡后, 以下分析正确的是()

- A. 升高温度, 对正反应的反应速率影响更大
- B. 增大压强, 对正反应的反应速率影响更大
- C. 减小反应物浓度, 对逆反应的反应速率影响更大
- D. 加入催化剂, 对逆反应的反应速率影响更大

答案 B

解析 A 项, 合成氨反应的正反应是放热反应, 升高温度, 正、逆反应的反应速率都增大, 但是温度对吸热反应的速率影响更大, 所以对该反应来说, 对逆反应的反应速率影响更大, 错误; B 项, 合成氨的正反应是气体体积减小的反应, 增大压强, 对正反应的反应速率影响更大, 正确; C 项, 减小反应物浓度, 使正反应的速率瞬间减小, 由于生成物的浓度没有变化, 所以逆反应速率瞬间不变, 然后逐渐减小, 故减小反应物浓度, 对正反应的反应速率影响更大, 错误; D 项, 加入催化剂, 对正、逆反应的反应速率的影响相同, 错误。

4. (2020·保定高二检测)对于合成氨反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H < 0$, 下列研究结果和示意图相符的是()

选项	A	B	C	D
研究结果	压强对反应的影响	温度对反应的影响	平衡体系增加 N_2 对反应的影响	催化剂对反应的影响
图示				

答案 C

解析 A 项, 由于 p_1 条件先达到平衡, 故 $p_1 > p_2$, 由 $p_1 \rightarrow p_2$, 减小压强, 化学平衡左移, NH_3 的体积分数应降低, 错误; B 项, 由于此反应 $\Delta H < 0$, 故升温平衡左移, N_2 的转化率降低, 错误; C 项, 增大 N_2 的量, 会使正反应速率瞬间增大, 使化学平衡右移, 正确; D 项, 使用催化剂, 能加快反应速率, 缩短到达平衡的时间, 错误。

5. 合成氨工业的原料气中含有少量 CO , CO 会使催化剂失去催化能力(催化剂中毒), 因此, 在进入合成塔前必须将其除去。一般用醋酸二氨合铜溶液来吸收原料气中的 CO , 其反应为

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Ac}(\text{aq}) + \text{CO}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\text{CO}]\text{Ac}(\text{aq})$ (正反应为放热反应)。

(1)醋酸二氨合铜吸收 CO 的生产适宜条件是_____。

(2)吸收 CO 后的醋酸铜氨溶液经过处理后可再生,恢复其吸收 CO 的能力以供循环使用,醋酸铜氨液再生的生产适宜条件是_____。

答案 (1)低温、高压 (2)高温、低压

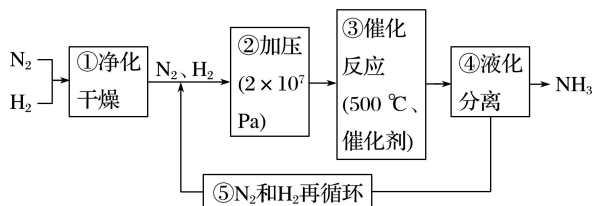
解析 (1)醋酸二氨合铜吸收 CO 的反应为气体体积减小的放热反应,降低温度或增大压强,平衡向吸收 CO 的方向移动,故应采用低温、高压作为生产条件。(2)放出 CO 的反应正好和吸收 CO 的反应相反,应采用高温、低压作为生产条件。

课时对点练

☑对点训练

题组一 合成氨反应适宜条件的选择

1. 1913 年德国化学家哈伯发明了以低成本制造大量氨的方法,从而大大满足了当时日益增长的人口对粮食的需求。下列所示是哈伯法的流程图,其中为提高原料转化率而采取的措施是()



A. ①②③ B. ②④⑤ C. ①③⑤ D. ②③④

答案 B

解析 ②④⑤操作均有利于合成氨的化学平衡向右移动,提高转化率。

2. 在合成氨工业中,为增加 NH_3 的日产量,实施下列目的的变化过程中与平衡移动无关的是()

- A. 不断将氨分离出来
- B. 使用催化剂
- C. 采用 700 K 左右的高温而不是 900 K 的高温
- D. 采用 $1 \times 10^7 \sim 3 \times 10^7$ Pa 的压强

答案 B

解析 把氨分离出来是减小生成物浓度,有利于平衡右移;合成氨反应是放热反应,相对较低温度(700 K)利于反应向右进行,同时该反应是气体物质的量减小的反应,尽可能采取高压利于正反应的进行,A、C、D 都符合平衡移动原理,而使用催化剂仅是为增大反应速率,与平衡移动无关。

3. 下列有关合成氨工业的说法中, 正确的是()

- A. 从合成塔出来的混合气体中, 其中 NH_3 只占 15%, 所以合成氨厂的产率都很低
- B. 由于氨易液化, N_2 、 H_2 在实际生产中可循环使用, 所以总体来说合成氨的产率很高
- C. 合成氨工业的反应温度控制在 $400\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$, 目的是使化学平衡向正反应方向移动
- D. 合成氨厂采用的压强越大, 产率越高, 无需考虑设备、条件

答案 B

解析 合成氨的反应在适宜的生产条件下达到平衡时, 原料的转化率并不高, 但生成的 NH_3 分离, 再将未反应的 N_2 、 H_2 循环利用, 这样处理后, 可使氨的产率较高, A 项错误、B 项正确; 合成氨工业选择 $400\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度, 主要从反应速率和催化剂活性两方面考虑, 合成氨的反应是放热反应, 低温才有利于平衡向正反应方向移动, C 项错误; 不论从反应速率还是化学平衡考虑, 高压更有利于合成氨, 但压强太大, 对设备、动力的要求更高, 因此选择 $10\sim 30\text{ MPa}$, D 项错误。

4. 下列有关合成氨工业的说法中正确的是()

- A. 铁作催化剂可加快反应速率, 且有利于化学平衡向合成氨的方向移动
- B. 升高温度可以加快反应速率, 且有利于化学平衡向合成氨的方向移动
- C. 增大压强能缩短到达平衡状态所用的时间
- D. 合成氨采用的压强是 $1\times 10^7\sim 3\times 10^7\text{ Pa}$, 因为该压强下铁触媒的活性最高

答案 C

解析 催化剂可以改变反应速率, 但不能使平衡移动, 只能缩短反应达到平衡所需的时间, A 项错误; 升高温度可以加快反应速率, 但合成氨反应是放热反应, 因此升高温度不利于化学平衡向合成氨的方向移动, B 项错误; 增大压强反应速率加快, C 项正确; 催化剂的活性取决于温度的高低, 而非取决于压强的大小, D 项错误。

题组二 化工生产适宜条件的选择

5. 合成氨厂所需 H_2 可由焦炭与水反应制得, 其中有一步反应为 $\text{CO(g)}+\text{H}_2\text{O(g)}\rightleftharpoons\text{CO}_2\text{(g)}+\text{H}_2\text{(g)}$ $\Delta H<0$ 。欲提高 CO 的利用率, 可采用的方法是()

- ①降低温度 ②增大压强 ③使用催化剂 ④增大 CO 的浓度 ⑤增大水蒸气的浓度

A. ①②③ B. ④⑤ C. ①⑤ D. ②⑤

答案 C

解析 增大压强, 平衡不移动; 增大 CO 的浓度, 平衡向右移动, 但 CO 的转化率降低; 使用催化剂, 平衡不移动, CO 的转化率不变; 降低温度或增大水蒸气的浓度, 平衡均向右移动, CO 的转化率增大。

6. 据报道, 在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 、 70 MPa 下由二氧化碳和氢气合成乙醇已成为现实: $2\text{CO}_2\text{(g)}+6\text{H}_2\text{(g)}$

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH(g)}+3\text{H}_2\text{O(g)}$, 下列叙述错误的是()

- A. 使用 Cu-Zn-Fe 催化剂可大大提高生产效率

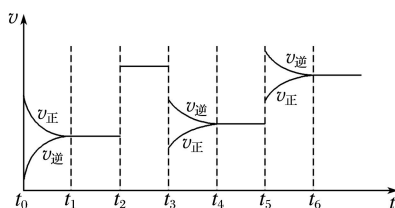
- B. 反应需在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行可推测该反应是吸热反应
- C. 充入大量 CO_2 气体可提高 H_2 的转化率
- D. 从平衡混合气体中分离出 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 和 H_2O 可提高 CO_2 和 H_2 的利用率

答案 B

解析 B 项，加热可以加快化学反应速率，放热反应也可能在加热条件下进行，故不正确。

题组三 合成氨反应的图像题

7. 某密闭容器中发生如下反应： $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \xrightarrow[\text{催化剂}]{\text{高温、高压}} 2\text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H < 0$ 。下图表示该反应的速率(v)随时间(t)变化的关系， t_2 、 t_3 、 t_5 时刻外界条件有所改变，但都没有改变各物质的初始加入量。下列说法中正确的是()

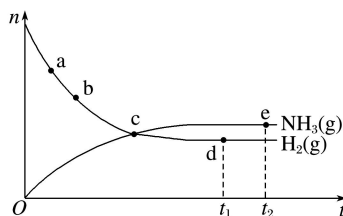


- A. t_2 时加入催化剂
- B. t_3 时降低了温度
- C. t_5 时增大了压强
- D. $t_4 \sim t_5$ 时间内转化率一定最低

答案 A

解析 合成氨反应前后气体物质的量减小， t_2 后反应速率增大，但平衡没有移动，说明 t_2 时刻改变的条件是加入了催化剂，化学平衡不移动； t_3 时刻应是减小压强，化学平衡向左移动； t_5 时刻应是升高温度，化学平衡向左移动；所以 t_6 以后转化率最低。

8. 合成氨工业对国民经济和社会发展具有重要的意义。对于密闭容器中的反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H < 0$ ， 773 K 、 30 MPa 下， $n(\text{NH}_3)$ 和 $n(\text{H}_2)$ 随时间的变化关系如图所示。下列说法正确的是()

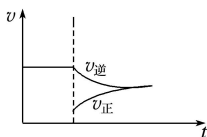


- A. c 点处反应达到平衡
- B. d 点(t_1 时刻)和 e 点(t_2 时刻)处 $n(\text{N}_2)$ 不同
- C. 其他条件不变， 773 K 下反应至 t_1 时刻， $n(\text{H}_2)$ 比图中的 d 点的值要大
- D. a 点的正反应速率比 b 点的小

答案 C

解析 c点是氢气和氨气物质的量相等的点,该点以后,氢气的量还在减少,氨气的量还在增加,故c点没有达到平衡,A项错误; t_1 和 t_2 两个时刻反应均处于平衡状态,体系中各物质的物质的量不再变化,故d、e两点氮气的物质的量相等,B项错误; $773\text{ K}>673\text{ K}$,工业合成氨为放热反应,升高温度,平衡逆向移动,氢气的物质的量增大,C项正确;反应达到平衡前,a点反应物浓度大于b点,因此a点的正反应速率比b点的大,D项错误。

9.在 $\text{N}_2(\text{g})+3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H<0$ 的平衡体系中,当分离出 NH_3 时,下列说法正确的是()

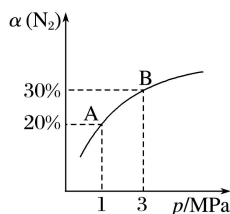


- A. 改变条件后速率—时间图像如图
- B. 此过程中 $Q>K$
- C. 平衡体系中 NH_3 的含量增大
- D. N_2 的转化率增大

答案 D

解析 分离出 NH_3 , $Q<K$, $v_{\text{正}}>v_{\text{逆}}$, 使平衡向正反应方向移动, N_2 的转化率增大, 由于分离出 NH_3 , 使体系中 NH_3 的含量减小。

10.某温度下,对于反应 $\text{N}_2(\text{g})+3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H=-92.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。 N_2 的平衡转化率(α)与体系总压强(p)的关系如图所示。下列说法正确的是()



- A. 将 1 mol 氮气、3 mol 氢气置于 1 L 密闭容器中发生反应,放出的热量为 92.4 kJ
- B. 平衡状态由 A 变为 B 时,平衡常数 $K(\text{A})<K(\text{B})$
- C. 上述反应在达到平衡后,增大压强, H_2 的转化率增大
- D. 升高温度,平衡常数 K 增大

答案 C

解析 该反应为可逆反应,加入的 1 mol N_2 和 3 mol H_2 不可能完全反应生成 NH_3 , 所以反应放出的热量小于 92.4 kJ, A 项错误;从状态 A 到状态 B,改变的是压强,温度未发生变化,所以平衡常数不变, B 项错误;该反应是反应前后气体分子数减小的反应,增大压强平衡向正反应方向移动, H_2 的转化率增大, C 项正确;升高温度,平衡逆向移动, K 减小, D 项错误。

题组四 合成氨转化率与反应速率的比较

11. (2019·汕头质检)一定温度下,在恒压容器 a 和恒容容器 b 中,分别充入体积比为 1:3 的 N_2 和 H_2 。开始时两容器的体积相同,则达到平衡时两容器中 N_2 的转化率()

- A. a 中大 B. b 中大
C. a、b 中一样大 D. 无法判断

答案 A

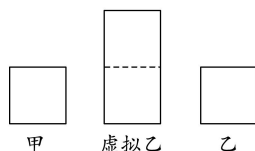
解析 由题给信息可知,容器 a 中的反应与容器 b 中的反应相比,相当于增大压强,则平衡正向移动,因此平衡时容器 a 中 N_2 的转化率大于容器 b 中 N_2 的转化率。

12. (2019·汉口检测)相同温度下,有体积相同的甲、乙两个容器,甲容器中充入 1 g N_2 和 1 g H_2 ,乙容器中充入 2 g N_2 和 2 g H_2 ,分别进行合成氨反应。下列叙述中错误的是()

- A. 化学反应速率:乙>甲 B. 平衡后 N_2 的浓度:乙>甲
C. H_2 的平衡转化率:乙>甲 D. 平衡混合气体中 H_2 的体积分数:乙>甲

答案 D

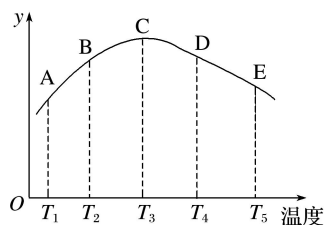
解析 因为乙容器中的原料投入量正好是甲的 2 倍,故 A 项正确;假设开始时乙容器的体积是甲的 2 倍(如图甲、虚拟乙),再将虚拟乙容器的体积压缩至与甲相等(如图乙),



则在此过程中化学平衡要向正反应方向移动,即 N_2 、 H_2 的平衡转化率增大,它们在平衡混合气体中的体积分数减小,故 C 项正确、D 项错误;平衡时,乙中 N_2 、 H_2 、 NH_3 的浓度分别比甲中 N_2 、 H_2 、 NH_3 浓度大,但乙中 N_2 、 H_2 的浓度要分别小于甲中 N_2 、 H_2 浓度的 2 倍,而乙中 NH_3 的浓度要大于甲中 NH_3 浓度的 2 倍,故 B 项正确。

综合强化

13. 在容积相同的密闭容器中,分别充入等量的氮气和氢气,在不同温度下发生反应: $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$,并分别在不同的时间内测定其中 NH_3 的质量分数(y 轴所表示的),绘成图像如图所示,请回答下列问题:



(1)A、B、C、D、E 五点中,肯定未达平衡的点是_____。

(2)此可逆反应的正反应是_____热反应。

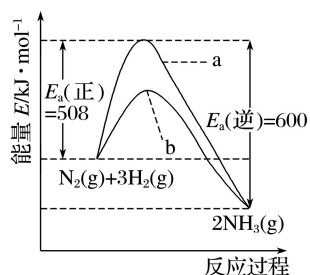
(3)AC 曲线是增函数曲线,CE 曲线是减函数曲线,试从化学反应速率和化学平衡的角度分析,并说明理由:_____。

答案 (1)A 点、B 点 (2)放 (3)AC 曲线是增函数曲线, 温度升高, 反应速率加快, 生成 NH_3 的质量分数增大; CE 曲线是减函数曲线, 此反应的正反应是放热反应, 达到平衡后, 温度升高, 平衡向逆反应方向移动, NH_3 的质量分数降低

解析 (1)从图像中看出 C 点时, NH_3 的质量分数最高, 说明 A、B 两点均未达到平衡。

(2)达到平衡(C 点)后, 升高温度, NH_3 的质量分数降低, 说明此反应的正反应放热。

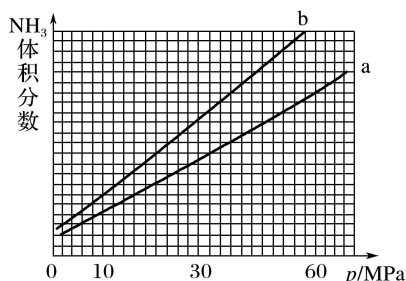
14. 如图表示 298.15 K 时, N_2 、 H_2 与 NH_3 的平均能量与合成氨反应的活化能的曲线图, 据图回答下列问题:



(1)若反应中生成 2 mol 氨, 则反应_____ (填“吸热”或“放热”) _____ kJ。

(2)图中曲线_____ (填“a”或“b”)表示加入铁触媒的能量变化曲线, 铁触媒能加快反应速率的原理是_____。

(3)合成氨反应中平衡混合物中氨气的体积分数与压强、温度的关系如图所示。若曲线 a 对应的温度为 500 $^{\circ}\text{C}$, 则曲线 b 对应的温度可能是_____ (填字母)。



A. 600 $^{\circ}\text{C}$

B. 550 $^{\circ}\text{C}$

C. 500 $^{\circ}\text{C}$

D. 450 $^{\circ}\text{C}$

(4)合成氨所需的氢气可由甲烷与水反应制备。发生反应为 $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$ $\Delta H > 0$ 。一定温度下, 在 1 L 容器中发生上述反应, 各物质的物质的量浓度变化如下表:

t/min	$\text{CH}_4/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{H}_2\text{O}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{CO}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{H}_2/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
0	0.2	0.3	0	0
2	n_1	n_2	n_3	0.3
3	n_1	n_2	n_3	0.3
4	0.09	0.19	x	0.33

①表中 $x =$ _____ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 前 2 min 内 CH_4 的平均反应速率为_____。

②反应在 3~4 min 之间, 氢气的物质的量增多的原因可能是_____ (填字母)。

- A. 充入水蒸气 B. 升高温度
C. 使用催化剂 D. 充入氢气

答案 (1)放热 92 (2)b 改变了反应的历程, 降低了合成氨反应的活化能 (3)D
(4)①0.11 0.05 mol·L⁻¹·min⁻¹ ②B

解析 (1)由图中能量状态可知 N₂ 与 3H₂ 具有的总能量高于 2NH₃ 所具有的能量, 故该反应为放热反应, 并且反应 N₂(g) + 3H₂(g) → 2NH₃(g), 每生成 2 mol NH₃ 放出 (600 - 508) kJ = 92 kJ 热量。(2)合成氨反应中, 加入铁触媒后, 由于改变了反应历程, 使反应的活化能降低, 从而加快了反应速率, 故曲线 b 代表加催化剂后的能量变化曲线。(3)对于合成氨反应, 当其他条件不变时, 升高温度, 平衡向逆反应方向移动, 平衡混合物中 NH₃ 的体积分数降低。图像中, 当压强不变时, 曲线 b 对应的温度下平衡混合物中 NH₃ 的体积分数大于曲线 a 对应的 NH₃ 的体积分数, 所以曲线 b 对应的温度低于曲线 a 对应的温度。(4) ①前 2 min 内 CH₄ 的反应速率为 $v(\text{CH}_4) = \frac{1}{3}v(\text{H}_2) = \frac{1}{3} \times \frac{0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{2 \text{ min}} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。由表分析 2~3 min 时, 反应达到平衡状态, 此时生成 H₂ 的浓度为 0.3 mol·L⁻¹。

	CH ₄ (g) + H ₂ O (g)		CO(g) + 3H ₂ (g)	
起始浓度/mol·L ⁻¹	0.2	0.3	0	0
转化浓度/mol·L ⁻¹	0.1	0.1	0.1	0.3
2 和 3 min 浓度/mol·L ⁻¹	0.1	0.2	0.1	0.3
3~4 min 转化浓度/mol·L ⁻¹	0.01	0.01	0.01	0.03
4 min 时浓度/mol·L ⁻¹	0.09	0.19	0.11	0.33

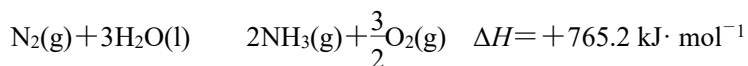
所以 $x = 0.11$ 。

②3 min 时, 若充入水蒸气, 平衡向右移动, 4 min 时, 水蒸气浓度应大于 0.2 mol·L⁻¹; 若升高温度, 平衡向右移动, 反应物浓度均减小, 生成物浓度均增加, 而且变化量之比正好等于化学方程式的化学计量数之比, 该条件符合要求; 使用催化剂, 平衡不移动; 充入 H₂, 平衡向左移动, 生成物浓度均多于 2 min 时的浓度。

15. 科学家一直致力于研究常温、常压下“人工固氮”的新方法。曾有实验报道: 在常温、常压、光照条件下, N₂ 在催化剂(掺有少量 Fe₂O₃ 的 TiO₂)表面与水发生反应, 生成的主要产物为 NH₃。进一步研究 NH₃ 生成量与温度的关系, 部分实验数据见下表(光照、N₂ 压强 1.0 × 10⁵ Pa、反应时间 3 h):

T/K	303	313	323	353
NH ₃ 生成量/× 10 ⁻⁶ mol	4.8	5.9	6.0	2.0

相应的热化学方程式如下:



回答下列问题:

(1)与目前广泛使用的工业合成氨方法相比,该方法中固氮反应速率慢。请提出可提高其反应速率且增大 NH_3 生成量的建议: _____。

(2)工业合成氨的反应为 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \xrightleftharpoons[\text{催化剂}]{\text{高温、高压}} 2\text{NH}_3(\text{g})$ 。设在容积为 2.0 L 的密闭容器中充入 0.60 mol $\text{N}_2(\text{g})$ 和 1.60 mol $\text{H}_2(\text{g})$, 反应在一定条件下达到平衡时, NH_3 的物质的量分数 (NH_3 的物质的量与反应体系中总的物质的量之比)为 $\frac{4}{7}$ 。计算:

①该条件下 N_2 的平衡转化率为_____。

②该条件下反应 $2\text{NH}_3(\text{g}) \xrightleftharpoons[\text{催化剂}]{\text{高温、高压}} \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$ 的平衡常数为_____。

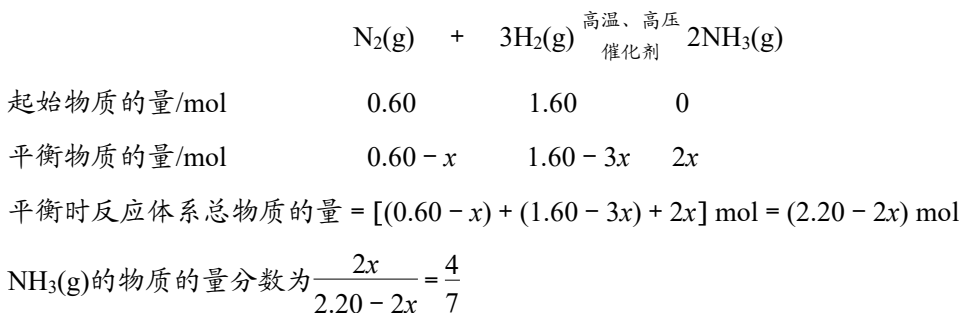
③根据合成氨反应的特点分析,当前最有前途的研究发展方向是_____(填字母)。

- a. 研制耐高压的合成塔
- b. 采用超大规模的工业生产
- c. 研制耐低温复合催化剂
- d. 探索不用 H_2 和 N_2 合成氨的新途径

答案 (1)升温、增大 N_2 浓度(合理即可)

(2)①66.7% ② 5.0×10^{-3} ③c

解析 (2)①设反应过程消耗 x mol $\text{N}_2(\text{g})$ 。



解得, $x = 0.40$, N_2 的平衡转化率为 $\frac{0.40 \text{ mol}}{0.60 \text{ mol}} \times 100\% \approx 66.7\%$ 。

②设此时反应 $2\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$ 的平衡常数为 K 。平衡时, $c(\text{NH}_3) = \frac{2 \times 0.40}{2.0} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$= 0.40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{N}_2) = \frac{0.60 - 0.40}{2.0} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}_2) = \frac{1.60 - 3 \times 0.40}{2.0} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$= 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K = \frac{c(\text{N}_2) \cdot c^3(\text{H}_2)}{c^2(\text{NH}_3)} = 5.0 \times 10^{-3}$ 。