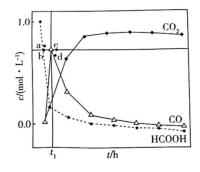
- 20. 一定条件下,水气变换反应  $CO_1 + H_2O$   $CO_2 + H_2$  的中间产物是 HCOOH 。为探究该反应过程,研究 HCOOH 水溶液在密封石英管中的分子反应:
- I. HCOOH CO+H,O(快)
- II. HCOOH  $CO_2 + H_2$  (慢)

研究发现,在反应I、II中,H<sup>+</sup>仅对反应I有催加速作用;反应I速率远大于反应II,近似认为反应I建立平衡后始终处于平衡状态。忽略水电离,其浓度视为常数。回答下列问题:

- (1) 一定条件下,反应I、II的焓变分别为 $\Delta H_1$ 、 $\Delta H_2$ ,则该条件下水气变换反应的焓变 $\Delta H = ____($ 用含  $\Delta H_1$ 、 $\Delta H_2$ ,的代数式表示)。
- (2) 反应I正反应速率方程为:  $\mathbf{v} = \mathbf{kc} \left( \mathbf{H}^+ \right) \cdot \mathbf{c} \left( \mathbf{HCOOH} \right)$ ,  $\mathbf{k}$  为反应速率常数。  $\mathbf{T}_1$ 温度下,  $\mathbf{HCOOH}$  电离平衡常数为  $\mathbf{K}_a$ ,当  $\mathbf{HCOOH}$  平衡浓度为  $\mathbf{xmol} \cdot \mathbf{L}^{-1}$  时,  $\mathbf{H}^+$ 浓度为\_\_\_\_\_  $\mathbf{mol} \cdot \mathbf{L}^{-1}$ ,此时反应I应速率  $\mathbf{v} = \mathbf{mol} \cdot \mathbf{L}^{-1} \cdot \mathbf{h}^{-1}$  (用含  $\mathbf{K}_a$ 、  $\mathbf{x}$  和  $\mathbf{k}$  的代数式表示)。
- (3)  $T_3$ 温度下,在密封石英管内完全充满  $1.0 \text{mol} \cdot L^{-1} \text{HCOOH}$  水溶液,使 HCOOH 分解,分解产物均完全溶于水。含碳物种浓度与反应时间的变化关系如图所示(忽略碳元素的其他存在形式)。  $t_1$  时刻测得 CO、 $CO_2$  的浓度分别为  $0.70 \text{mol} \cdot L^{-1} 0.16 \text{mol} \cdot L^{-1}$ ,反应II达平衡时,测得  $H_2$  的浓度为  $\text{ymol} \cdot L^{-1}$ 。体系达平衡后  $\frac{c(CO)}{c(CO_2)} =$  \_\_\_\_\_(用含 y 的代数式表示,下同),反应II的平衡常数为\_\_\_\_\_。



相同条件下,若反应起始时溶液中同时还含有  $0.10 \mathrm{mol} \cdot \mathrm{L}^{-1}$ 盐酸,则图示点  $\mathbf{a}$ 、 $\mathbf{b}$ 、 $\mathbf{c}$ 、 $\mathbf{d}$ 中, $\mathbf{CO}$  的浓度峰值点可能是\_\_\_\_\_(填标号)。与不同盐酸相比, $\mathbf{CO}$  达浓度峰值时, $\mathbf{CO}_2$  浓度\_\_\_\_\_(填"增大""减小"或"不变"),  $\frac{\mathbf{c}(\mathbf{CO})}{\mathbf{c}(\mathbf{HCOOH})}$  的反应\_\_\_\_\_(填"增大""减小"或"不变")。