

试题研究

新高考背景下“反应历程”

考查特点分析与备考建议

——以 2023 高考试题为例分析

陕西师范大学附属中学 710061 孔令操 罗航慧

一、背景分析

自《普通高中化学课程标准(2017 版)》(以下简称“新课标”)颁布以来,由于新课标中对反应历程提出了明确的内容要求:“知道化学反应是有历程的,认识基元反应活化能对化学反应速率的影响。”“知道催化剂可以改变反应历程,对调控化学反应速率具有重要意义。”3 个不同版本(人教版、鲁科版、苏教版)新编的普通高中教科书都在选择性必修课程模块 1《化学反应原理》中增加了相关内容,都介绍了基元反应、反应历程的概念,人教版和鲁科版还分别介绍了自由基的概念,苏教版则重点强调了化学反应速率理论只适用于基元反应,鲁科版还特别说明了不同反应,反应历程不同,同一反应,反应条件不同,反应机理也可能不同,反应物的结构和反应条件决定反应历程。通过反应历程相关知识的学习,能够使学生从更加本质的角度理解化学反应速率,帮助学生应用化学反应速率相关知识分析、解释生产生活中的事实现象。从 2018 年起,反应历程就成为了高考的考查热点,下面结合 2023 年高考真题分析其考查特点。

二、2023 年高考真题例析

2023 年高考真题考查反应历程的有全国甲

► (2) $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$ 分子中的氮原子的杂化轨道类型为____。(2023 年高考浙江省 1 月化学卷)

解析 (1) 依题意,中心原子 O 价层电子对 $= 2 + \frac{1}{2}(6 - 2 \times 1) = 2 + 2 = 4$, O 的轨道杂化方式为 sp^3 杂化。

(2) $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$ 分子中 N 形成 3 个 σ 键, N 上有 1 对孤电子对,则 N 的价层电子对 $= 3 + 1 = 4$,

卷第 28 题、全国新课标卷第 12 题和 29 题、湖北卷第 19 题、湖南卷第 14 题、江苏卷第 10 题、浙江 1 月第 14 题。从题型来看,主要以选择题的形式考查,在大题中也有所涉及。从所给图像信息形式来看,主要有两类:一是(相对)能量—反应进程图;二是反应历程图。

1. (相对)能量—反应进程图

例题 1 (2023 浙江 1 月第 14 题)标准状态下,气态反应物和生成物的相对能量与反应历程示意图如 1 所示[已知 $\text{O}_2(\text{g})$ 和 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 的相对能量为 0],下列说法不正确的是()。

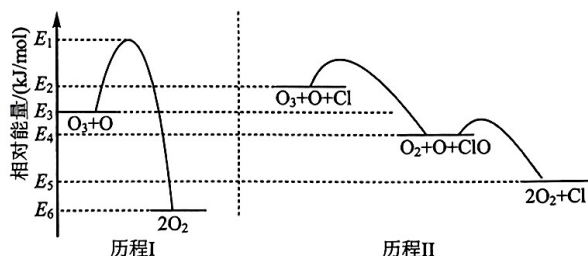


图 1

A. $E_6 - E_3 = E_5 - E_2$

B. 图中 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 键能为 $2(E_2 - E_3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

C. 相同条件下, O_3 的平衡转化率: 历程 II > 历程 I

D. 历程 I、历程 II 中速率最快的一步反应的

则 $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$ 分子中的氮原子的杂化轨道类型为 sp^3 杂化。

答案为: (1) sp^3 ; (2) sp^3 。

基金项目: 甘肃省教育科学“十四五”规划 2022 年度课题“三新”背景下情景教学在高中化学教学中的应用研究, 研究成果, 课题编号: GS [2022] GHB0519

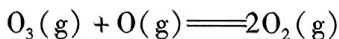
(收稿日期: 2023-09-30)

热化学方程式为:



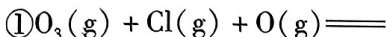
$$\Delta H = (E_5 - E_4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

解析 本题所给图像信息为典型的相对能量—反应历程图。由历程 I 可知:

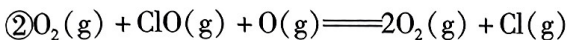


$$\Delta H = (E_6 - E_3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

根据历程 II 可得:

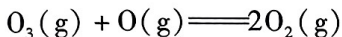


$$\Delta H_1 = (E_4 - E_2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_2 = (E_5 - E_4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

反应①②相加可得总反应的化学方程式:



$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = (E_5 - E_2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 由此可见, Cl 作了该反应的催化剂, ClO 是该反应历程中的中间体。相同条件下, 催化剂只会缩短达到平衡的时间, 不会改变平衡转化率, 故 A 正确、C 错误。对比分析历程 I 和历程 II, 不难发现 Cl 的相对能量为 $(E_2 - E_3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 题目信息中明确了 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 的相对能量为 0, 所以可计算 Cl—Cl 的键能为 $2(E_2 - E_3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, B 正确。历程 I 和历程 II 中, 速率最快的一步即为活化能最小的一步, 由图像分析不难得出 D 正确。综上, 答案选 C。

点评 本题借助于相对能量—反应历程图, 非常巧妙地考查了学生热化学方程式的书写、盖斯定律的应用、决速步的判断、催化剂的判断以及催化剂对化学平衡的影响、键能的计算以及中间体的识别。命题人将化学反应速率与化学平衡中的核心知识融入到相对能量—反应历程图像中, 考查学生基于图像加工信息、分析问题和解决问题的能力。试题兼顾基础性、综合性、应用性和创新性, 是一道非常难得的好题, 对引导中学化学依标教学、减少机械刷题、注重化学学科核心素养的培育有积极作用。

2. 反应历程(机理)图

例题 2 (全国新课标第 12 题)“肼合成酶”以其中的 Fe^{2+} 配合物为催化中心, 可将 NH_2OH 与 NH_3 转化为肼(NH_2NH_2), 其反应历程如图 2

所示。

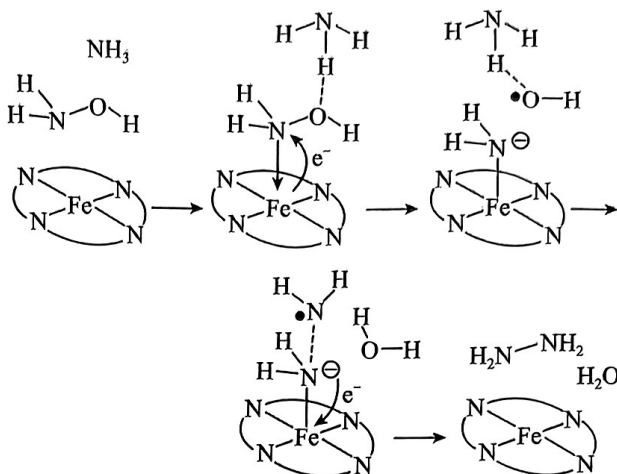


图 2

下列说法错误的是()。

- A. NH_2OH 、 NH_3 和 H_2O 均为极性分子
- B. 反应涉及 N—H、N—O 键断裂和 N—N 键生成
- C. 催化中心的 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} , 后又被还原为 Fe^{2+}
- D. 将 NH_2OH 替换为 ND_2OD , 反应可得 ND_2ND_2

解析 本题呈现了以 Fe^{2+} 配合物为催化中心将 NH_2OH 与 NH_3 转化为肼(NH_2NH_2)的反应历程。由反应历程图可知: 第一步 Fe^{2+} 失去一个电子给羟胺上的 N, 同时 N 通过提供孤电子对与 Fe^{3+} 形成配位键, NH_3 的 H 通过氢键与羟胺上的 O 发生弱相互作用; 第二步 NH_2OH 分子中 N—O 键均裂, 由于 N 得到了一个来自于 Fe^{2+} 的电子而带负电荷; 第三步 NH_3 中的 N—H 键均裂, 形成的 $\cdot\text{NH}_2$ 与配合物中的 N 发生作用, 同时 N 上的一个电子回到中心离子, 形成的 H 生成了 H_2O ; 第四步反应时 N—N 键彻底形成, 生成肼和 Fe^{2+} 配合物, Fe^{2+} 配合物催化完成。从选项设置角度来看, A 项考查分子极性的判断, 与机理无关, B、C、D 三个选项与反应历程密切相关, 若学生未读懂反应历程便很难正确作答, 由以上分析可知, 反应涉及 N—H、N—O 键断裂和 N—N 键生成, 故 B 正确; C 项, 催化中心的 Fe^{2+} 首先失去电子变成 Fe^{3+} , 而后又得到电子变回 Fe^{2+} , C 正确; D 项, 由历程可知, 肼的生成实际上是由羟胺中的氨基与 NH_3 中的氨基结合而成, 所以若将 NH_2OH 替换为

ND_2OD , 反应得到的肼应为 ND_2NH_2 , 同时生成的水应为 HDO , 故 D 错误。综上, 答案选 D。

例题 3 (湖南卷第 14 题) N_2H_4 是一种强还原性的高能物质, 在航天、能源等领域有广泛应用。我国科学家合成的某 $\text{Ru}(\text{II})$ 催化剂(用 $[\text{L}-\text{Ru}-\text{NH}_3]^+$ 表示)能高效电催化氧化 NH_3 合成 N_2H_4 , 其反应机理如图 3 所示。

下列说法错误的是()。

A. $\text{Ru}(\text{II})$ 被氧化至 $\text{Ru}(\text{III})$ 后, 配体 NH_3 失去质子能力增强

B. M 中 Ru 的化合价为 +3

C. 该过程有非极性键的形成

D. 该过程的总反应式:

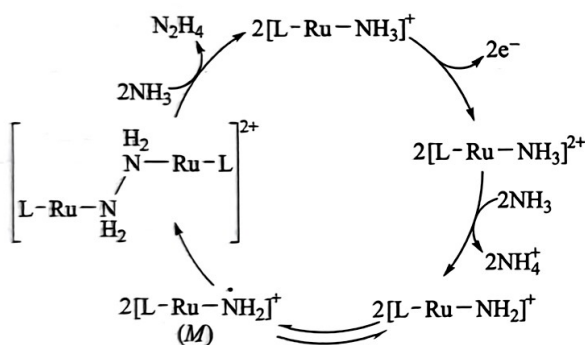


图 3

解析 试题呈现了我国科学家合成的某 $\text{Ru}(\text{II})$ 催化剂(用 $[\text{L}-\text{Ru}-\text{NH}_3]^+$ 表示)高效电催化氧化 NH_3 合成 N_2H_4 的反应历程, 该催化剂中心离子为 Ru^{2+} , 配体 L 应为带一个单位负电荷的阴离子。由历程可知, $[\text{L}-\text{Ru}-\text{NH}_3]^+$ 先失去 1 个电子变成 $[\text{L}-\text{Ru}-\text{NH}_3]^{2+}$, 然后 1 个 NH_3 夺取了催化剂配体 NH_3 中的 1 个质子生成 NH_4^+ 和 $[\text{L}-\text{Ru}-\text{NH}_2]^+$, 该配离子与 M 存在平衡, 2 个 M 通过 $\text{N}-\text{N}$ 结合, 然后与 2 个 NH_3 反应生成 N_2H_4 , 同时生成 $[\text{L}-\text{Ru}-\text{NH}_3]^+$ 。从选项设置角度来看, 四个选项均与反应历程密切相关, A 项, 当 $\text{Ru}(\text{II})$ 被氧化至 $\text{Ru}(\text{III})$ 后, 配体 NH_3 中 $\text{N}-\text{H}$ 极性增强, 所以失去质子能力增强, A 项正确; B 项, $[\text{L}-\text{Ru}-\text{NH}_2]^+$ 中 N 上有一个孤电子对, 将 N 上的孤电子对拆开, 其中一个给了 $\text{Ru}(\text{III})$ 即为 M , 故 M 中的 Ru 的化合价为 +2, 故 B 项错误; C 项, 该过程中有 $\text{N}-\text{N}$ 非极性键生成, C 项

正确; D 项, 该过程的总反应为 $4\text{NH}_3 - 2\text{e}^- = \text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{NH}_4^+$, D 项正确。综上, 答案选 B。

点评 例题 2 和例题 3 均为反应机理图像型, 从表面上看, 例题 3 呈现的是一个循环图, 例题 2 则不是, 但实际上两者是一样的, 例题 2 也完全可以画成循环图。这类图像最早在 2018 年全国卷中出现。从考查角度来看, 重点考查化学键的断裂与形成、中心原子(离子)的化合价、总化学方程式的书写、中间体的判断等。其中例题 2 中 D 选项则要求学生对反应历程有更本质的认识, 例题 3 中 A 选项, 则要求学生从结构层面分析物质的性质变化, 属于创新性层面的考查。

三、备考建议

1. 夯实基础是关键

反应历程相关知识中有很多基本概念, 如, 催化剂、中间体、活化能、活化分子、能垒、过渡态、决速步等, 也有一些基本理论, 如有效碰撞理论、过渡态理论。复习时, 一定要明确这些概念的内涵以及概念和理论之间的逻辑关系。

2. 研究真题是捷径

高考真题是复习备考过程中最重要的也是最有价值的资料, 研究高考真题, 可以明确高考真题的常见考查角度, 如反应历程的常见设问角度有: 催化剂和中间体的判断、决速步的判断、基元反应和总化学方程式的书写、共价键的断裂和形成情况、配合物(作催化剂)中心离子化合价的判断、根据活化能计算反应的焓变等。复习时一定要针对常见考查角度进行专门训练, 不留死角。同时对每年高考试题中的创新考查方式保持高度敏感, 并进行针对性思考。

3. 阅读大学教材是辅助

复习反应历程时, 可以推荐学生阅读大学教材化学动力学及化学反应速率相关内容, 通过阅读, 学生可以从更本质的角度认识所学知识。

总之, 反应历程属于动力学范畴, 切忌与热力学混为一谈, 如化学反应速率快, 反应未必就进行的彻底, 化学反应进行的彻底, 其化学反应速率也未必快。新课标引入反应历程, 对丰富学生化学反应速率的认识十分有帮助, 也必将是今后高考的命题热点, 但无论怎样考, 变的是情境, 不变的是核心知识。

(收稿日期: 2023-08-21)