

模型建构中的高三微专题复习

——化学反应历程、反应机理

山东省五莲中学

262300

朱淑瑾

化学各考查点从近几年高考题的呈现形式上都有由宏观到微观转变的趋势,从能看得见的物质反应深化到具体的基元反应、活化能、中间体、过渡态、化学键断键位置、化合价变化、化学方程式等等的考查,考查的对象面向整个高中化学知识,对学生在夯实基础知识的基础上,在新情景下

灵活变通的能力提出更高的要求。现对近几年高考题中反应历程的考查为例,多方面剖析,以期对高三复习有些启发。

近两年部分高考题中关于化学反应历程、反应机理的考查情况,见表 1。

表 1

呈现形式	高考试卷	题号	考主要涉及的考查点
能垒图	23 年全国甲卷	28(3)	化学键变化、历程、曲线判断、产物判断
	23 年湖北	19	基元反应、决速反应
	23 浙江 1 月	14	E_a 、键能、转化率、决速反应
	23 年北京	16(2)	活化能、焓变
	22 湖南	12	焓变、产率、速率、催化剂判断
	22 广东	19②	焓变
	22 年海南	16(2)	画能垒图
	22 年浙江 6 月	29③	画能垒图
	22 年浙江 1 月	29④	书写历程中的基元反应
循环图	23 年湖南	14	配体、化合价、化学键变化、总反应式
	23 年北京	13	物质判断
	22 辽宁	10	反应类型、产物及催化剂判断
	22 上海	40	反应物、产物判断
	22 浙江 1 月	24	反应类型、产物判断、利用率分析
	22 山东	10	历程判断、转化率、电子转移
流程图	23 新课标	12	化学键的变化、化合价、原理
键能变化图	23 新课标	29(2)	键能计算、决速反应
	22 河北	16(5)	反应途径的选择
	22 浙江 1 月	18	化学键变化、焓变计算
其它	23 浙江 6 月	14	E_a 、焓变、产物占比
	22 江苏	17(2)②	基元反应机理的解释

根据以上整合,现对反应历程机理的题目,以最主要的 2 种呈现形式进行分类建模。

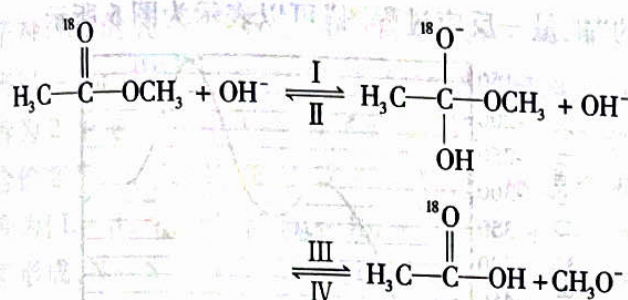
题型一 能垒图的分析与建模

能垒图的考查也是多样化的,可以是在同一

条件下单线能垒图,还可以是不同催化剂下的多线能垒图、还可以是表格能垒的形式、框图能垒的形式,还上升到画能垒图。

1. 线状能垒图

例题 1 (山东高考) ^{18}O 标记的乙酸甲酯在足量 NaOH 溶液中发生水解,部分反应历程可表示为:



能量变化如图 1 所示。

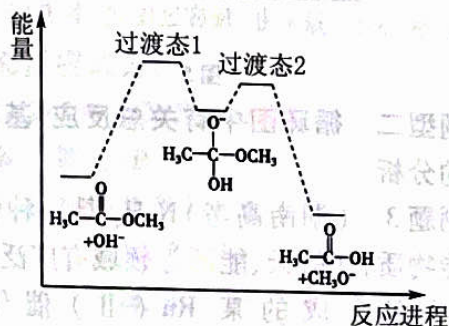
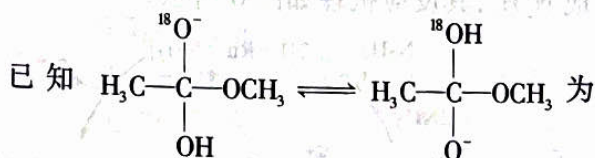


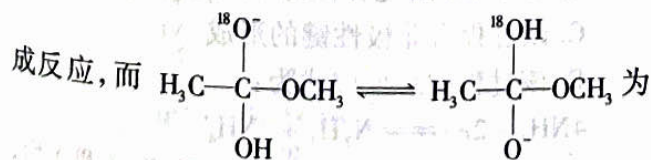
图 1



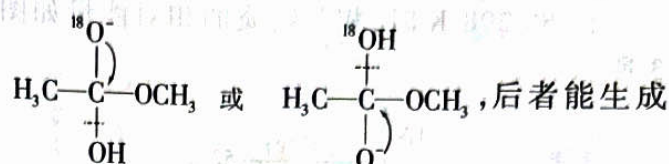
快速平衡,下列说法正确的是()。

- A. 反应 II、III 为决速步
- B. 反应结束后,溶液中存在 $^{18}\text{OH}^-$
- C. 反应结束后,溶液中存在 $\text{CH}_3^{18}\text{OH}$
- D. 反应 I 与反应 IV 活化能的差值等于图示总反应的焓变

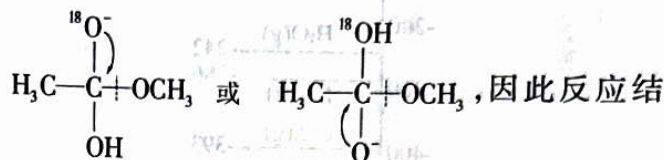
解析 一般来说,反应的活化能越高,反应速率越慢,由图可知,反应 I 和反应 IV 的活化能较高,因此反应的决速步为反应 I、IV, A 错误;反应 I 为加



快速平衡,反应 II 的断键方式为



$^{18}\text{OH}^-$, 因此反应结束后,溶液中存在 $^{18}\text{OH}^-$, B 正确;反应 III 的成键和断键方式为



束后溶液中不会存在 $\text{CH}_3^{18}\text{OH}$, C 错误;该总反应对应反应物的总能量高于生成物总能量,总反应

为放热反应,因此 $\text{H}_3\text{C}-\overset{\overset{^{18}\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{OH}$ 和 CH_3O^- 的总

能量与 $\text{H}_3\text{C}-\overset{\overset{^{18}\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{OCH}_3$ 和 OH^- 的总能量之差等于图示总反应的焓变, D 错误。答案: B。

模型建构如图 2 所示。

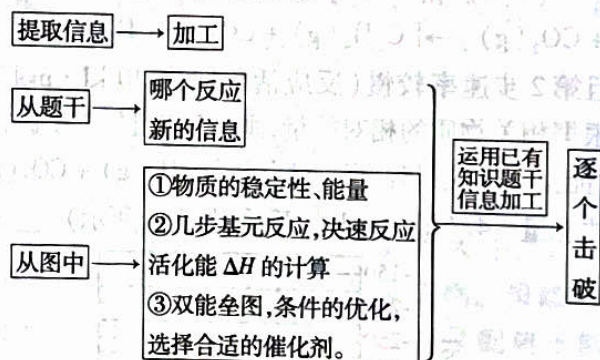
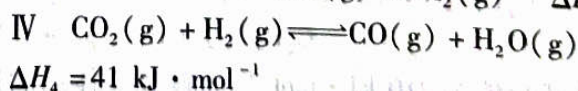
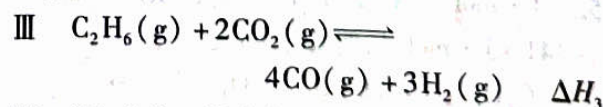
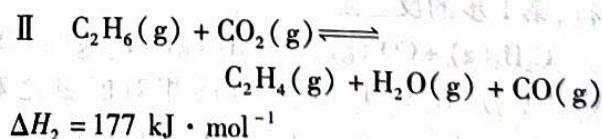
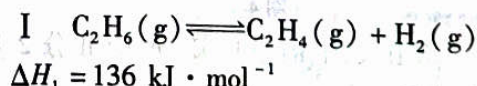


图 2

2. 画能垒图

例题 2 (浙江选考节选) 研究 CO_2 氧化 C_2H_6 制 C_2H_4 对资源综合利用有重要意义。相关的主要化学反应有:



已知:298 K 时,相关物质的相对能量如图 3 所示。

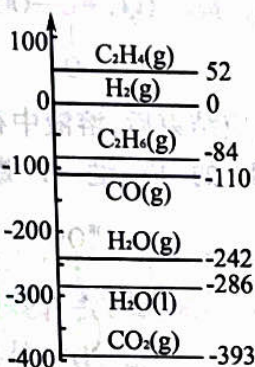


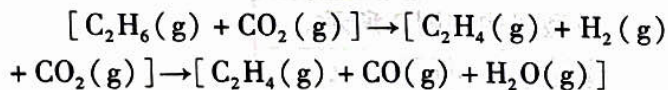
图 3

可根据相关物质的相对能量计算反应或变化的 ΔH (ΔH 随温度变化可忽略)。例如:



$$\Delta H = -286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

请回答:(1) ③有研究表明,在催化剂存在下,反应 II 分 2 步进行,过程如下:



且第 2 步速率较慢(反应活化能为 $210 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。根据相关物质的相对能量,画出反应 II 分 2 步进行的“能量-反应过程图”,起点从 $[\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})]$ 的能量 $-477 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,开始(如图 4 所示)_____。

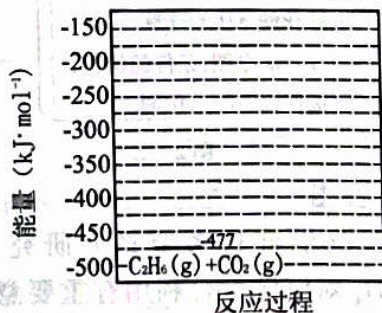
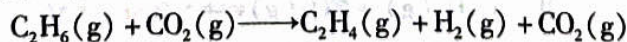
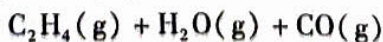
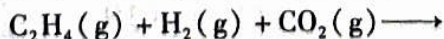


图 4

解析 ③由题中信息可知,反应 II 分 2 步进行,第 1 步的反应是



$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 、 $\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的相对能量之和为 $52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 0 + (-393 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -341 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;第 2 步的反应是



其活化能为 $210 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,故该反应体系的过渡

态相对能量升高 $210 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,过渡态的相对能量变为 $-341 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 210 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -131 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,最终生成物 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 、 $\text{CO}(\text{g})$ 的相对能量之和为 $(52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (-242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (-110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。根据题中信息,第 1 步的活化能较小,第 2 步的活化能较大,故反应 II 分 2 步进行的“能量-反应过程图”可以表示为图 5 所示。

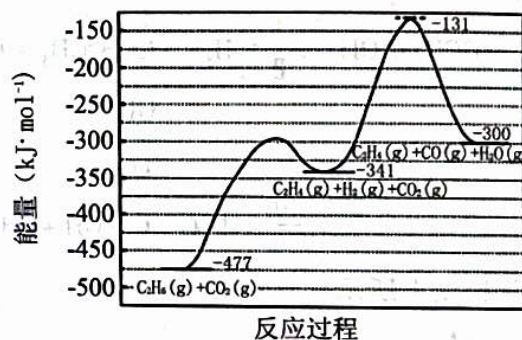


图 5

题型二 循环图中有关总反应、基元反应方程式的分析

例题 3 (湖南高考) 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 6 所示。

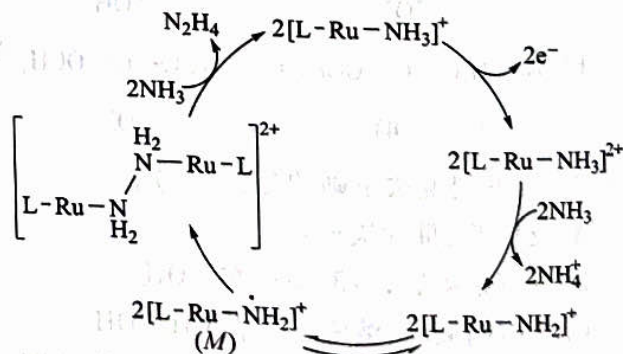


图 6

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. 该过程的总反应式为:



解析 A. $\text{Ru}(\text{II})$ 被氧化至 $\text{Ru}(\text{III})$ 后,

$[L-Ru-NH_3]^{2+}$ 中的 Ru 带有更多的正电荷,其与 N 原子成键后, Ru 吸引电子的能力比 $Ru(II)$ 强,这种作用使得配体 NH_3 中的 N—H 键极性变强且更易断裂,因此其失去质子(H^+)的能力增强, A 说法正确; B. $Ru(II)$ 中 Ru 的化合价为 +2, 当其变为 $Ru(III)$ 后, Ru 的化合价变为 +3, $Ru(III)$ 失去 2 个质子后, N 原子产生了 1 个孤电子对, Ru 的化合价不变; M 为 $[L-Ru-NH_2]^+$, 当 $[L-Ru-NH_2]^+$ 变为 M 时, N 原子的孤电子对拆为 2 个电子其中 1 个电子转移给 Ru, Ru 的化合价变为 +2, 因此, B 说法不正确; C. 该过程 M 变为 $[L-Ru-NH_2-NH_2-Ru-L]^{2+}$ 时, 有 N—N 键形成, N—N 是非极性键, C 说法正确; D. 从整个过程来看, 4 个 NH_3 失去了 2 个电子后生成了 1 个 N_2H_4 和 2 个 NH_4^+ , $Ru(II)$ 是催化剂, 因此, 该过程的总反应式为:



D 说法正确。答案: B。

模型建构如图 7 所示。

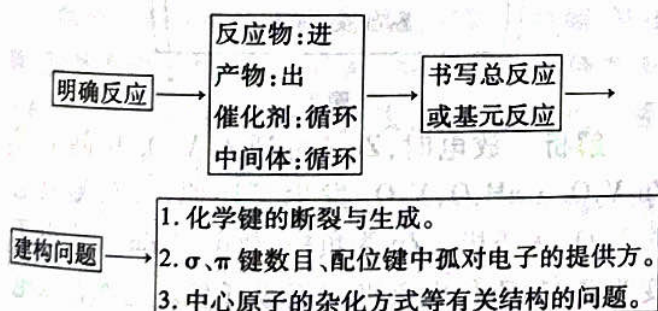


图 7

题型三 能垒图与循环图的有机结合

例题 4 (湖南高考) 铁的配合物离子(用 $[L-Fe-H]^+$ 表示)催化某反应的一种反应机理(图 8)和相对能量的变化情况如图 9 所示。

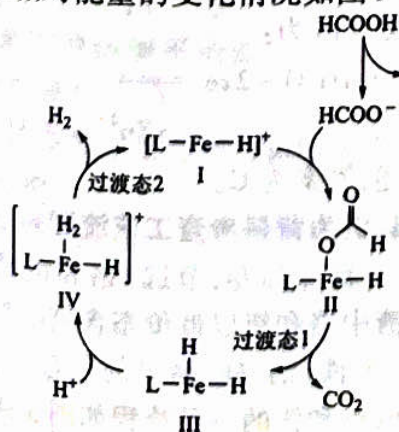


图 8

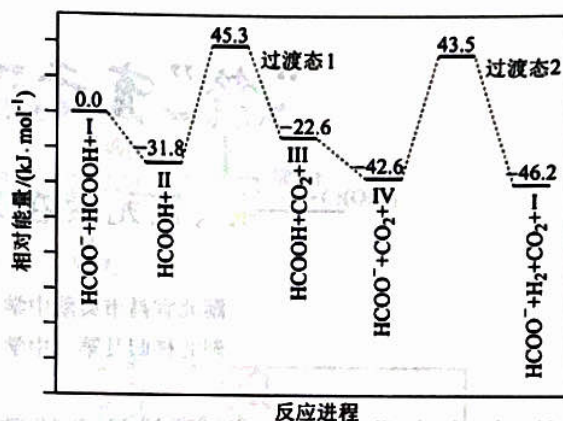
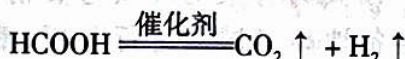


图 9

下列说法错误的是()。

A. 该过程的总反应为:

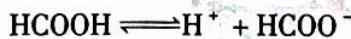


B. H^+ 浓度过大或者过小, 均导致反应速率降低

C. 该催化循环中铁元素的化合价发生了变化

D. 该过程的总反应速率由 $II \rightarrow III$ 步骤决定

解析 由图 8 可知, 反应物为 $HCOOH$, 生成物为 CO_2 和 H_2 , 故 A 正确。由于:



H^+ 与 III 反应生成 IV, H^+ 浓度过小, 此反应速率减小; $I + HCOO^-$ 反应生成 II, H^+ 浓度过大, 使得甲酸电离平衡逆移, $HCOO^-$ 浓度减小, $I + HCOO^- \rightarrow II$ 的反应速率减小, 故 B 正确。虽然 Fe 连接的原子数和种类发生了改变, 但是配离子的电荷数没变, 因此 Fe 元素的化合价不变, 故 C 错误。由图 9 可知 $II \rightarrow III$ 中, II 到过渡态 1 的活化能为: $45.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-31.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 77.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $IV \rightarrow I$ 中, IV 到过渡态 2 的活化能为: $43.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-42.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 86.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 活化能越大, 反应速率越慢, 总反应速率是由慢反应决定的, 即由 $IV \rightarrow I$ 步骤决定, 故 D 错误。答案为 CD。

近年来反应历程机理类题目呈现形式变化多样, 在新情景素材的基础上, 需要学会运用学过的结构知识、氧化还原机理、化学键的判断、催化剂的催化机理、反应原理知识等等来解决问题, 可以说以历程机理为载体, 考查高中化学知识是目的。

(收稿日期: 2024-03-12)