

反应历程能垒图分析专练

这是一套专为高中化学或大学基础化学设计的【反应历程能垒图分析】专题训练。本训练从基础概念到综合应用，旨在帮助你彻底掌握这一关键的分析工具。

第一部分：概念回顾

在开始练习前，请确保你理解以下关键概念：

1. **反应坐标：**表示反应进程的虚拟坐标，从左到右代表从反应物到生成物的过程。
2. **能垒/活化能 (Ea)：**反应物到过渡态所需要的能量。能垒越高，反应速率越慢，是决速步的判断依据。
3. **过渡态：**能量最高点，用“‡”符号表示。是一种不稳定的、瞬时存在的结构。
4. **中间体：**位于能量谷底的相对稳定物种，可以短暂存在并被检测到。
5. **反应热 (ΔH)：**反应物与生成物的总能量差。 $\Delta H < 0$ 为放热反应， $\Delta H > 0$ 为吸热反应。
6. **决速步：**多步反应中，活化能最高、进行最慢的一步，它决定了整个反应的总速率。

第二部分：基础识别训练

任务一：观察以下能垒图，回答相关问题。

图 1：

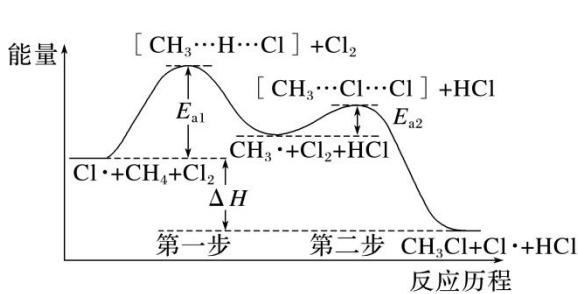
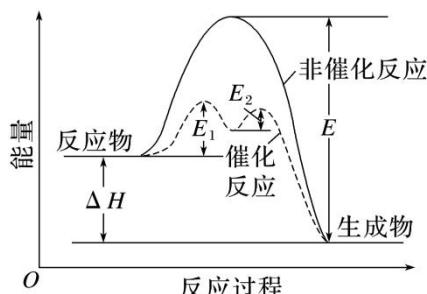


图 2：



1. 该反应是放热反应还是吸热反应？
2. 该反应共有几个步骤？
3. 标出图中所有的过渡态和中间体。
4. 哪一步是决速步？为什么？
5. 第一个过渡态和最后一个过渡态，哪个能量更高？
1. 催化剂的主要作用是什么？
2. 在图中标出催化反应和非催化反应的活化能。
3. 催化剂是否会改变反应的 ΔH ？为什么？

第三部分：绘图与推理训练

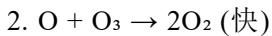
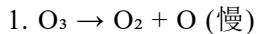
任务二：根据文字描述，绘制相应的反应能垒图。

题目 1：反应 $A \rightarrow D$ 经历了两步过程：

第一步： $A \rightarrow B + C$ ，此步为吸热、快速步骤。

第二步： $B + C \rightarrow D$ ，此步为强放热、快速步骤。请画出该反应的能垒图，并标出中间体（如果有）。

题目 2：已知臭氧分解的机理如下：



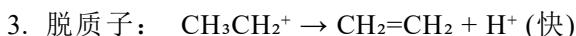
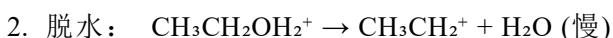
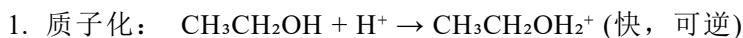
总反应: $2O_3 \rightarrow 3O_2$, 放热反应。

请画出该反应历程的能垒图，并清晰标出决速步、中间体和总反应热。

第四部分：综合应用题

题目：探究乙醇脱水制乙烯的机理

乙醇在浓硫酸作用下脱水生成乙烯，其简化反应历程可能如下：



已知总反应 $CH_3CH_2OH \rightarrow CH_2=CH_2 + H_2O$ 是吸热反应。

(1) 绘制能垒图

请根据上述机理，绘制出该反应历程的能垒图示意图。

要求：清晰标出反应物、生成物、所有中间体和过渡态（可用 TS1, TS2, TS3 表示）。

明确标出决速步。能垒图的整体趋势应反映出总反应为吸热反应。

(2) 机理分析

中间体有哪些？ H^+ 在反应中扮演什么角色？它在反应前后有何变化？为什么第二步是决速步？

(3) 能量比较

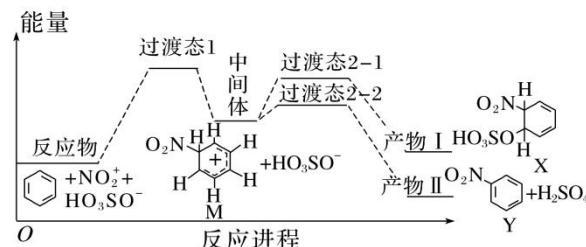
比较下列物质的能量高低（在能垒图上的位置）：

中间体 “ $CH_3CH_2OH_2^+$ ” 和 反应物 “ $CH_3CH_2OH + H^+$ ”

过渡态 “ $TS2$ ” 和 生成物 “ $CH_2=CH_2 + H_2O + H^+$ ”

第五部分：练高考真题

1. (2024·北京, 13) 苯在浓 HNO_3 和浓 H_2SO_4 作用下，反应过程中能量变化示意图如下。下列说法不正确的是()



A. 从中间体到产物，无论从产物稳定性还是反应速率的角度均有利于产物II

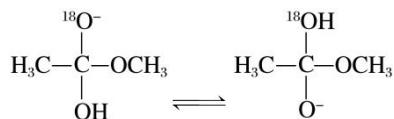
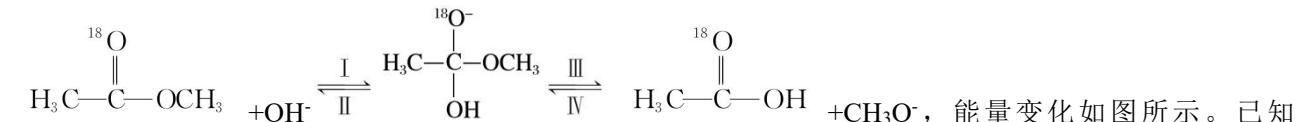
B. X 为苯的加成产物，Y 为苯的取代产物

化学动力学理论系列

C.由苯得到 M 时, 苯中的大 π 键没有变化

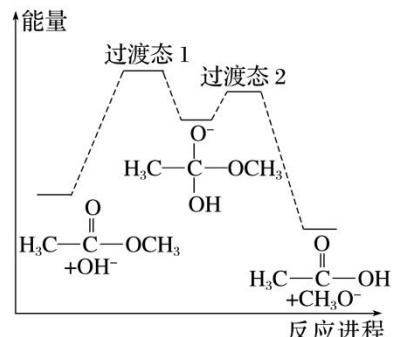
D.对于生成 Y 的反应, 浓 H_2SO_4 作催化剂

2.(2021·山东, 14) ^{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:

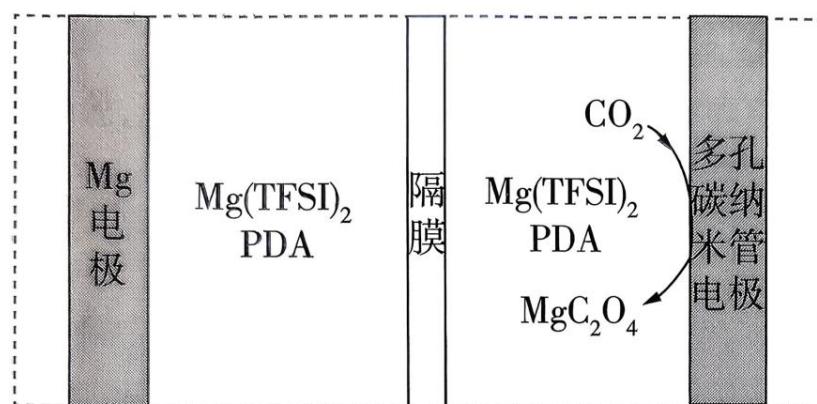


为快速平衡, 下列说法正确的是()

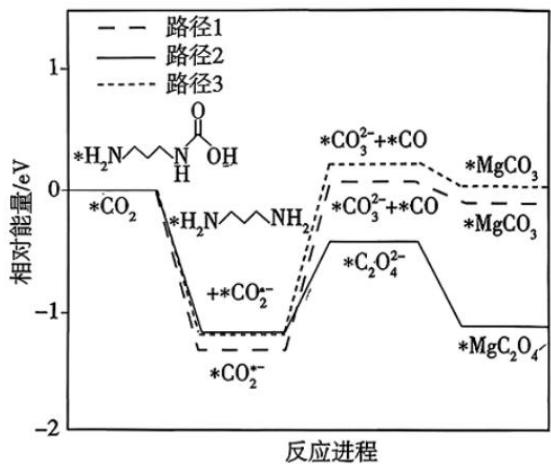
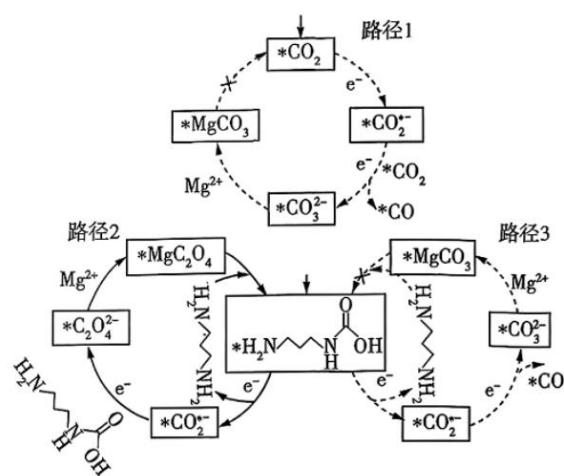
- A.反应II、III为决速步
 B.反应结束后, 溶液中存在 $^{18}\text{OH}^-$
 C.反应结束后, 溶液中存在 $\text{CH}_3^{18}\text{OH}$
 D.反应I与反应IV活化能的差值等于图示总反应的焓变



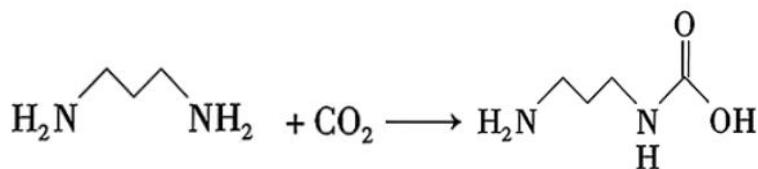
3.(2024·河北, 14) 我国科技工作者设计了如图所示的可充电 $Mg\text{-CO}_2$ 电池, 以 $Mg(\text{TFSI})_2$ 为电解质, 电解液中加入 1, 3-丙二胺(PDA)以捕获 CO_2 , 使放电时 CO_2 还原产物为 MgC_2O_4 。该设计克服了 MgCO_3 导电性差和释放 CO_2 能力差的障碍, 同时改善了 Mg^{2+} 的溶剂化环境, 提高了电池充放电循环性能。



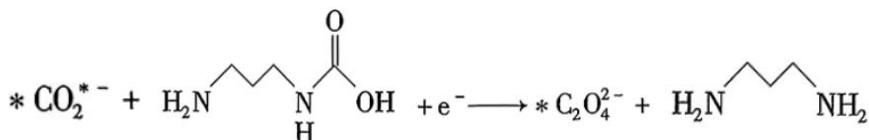
对上述电池放电时 CO_2 的捕获和转化过程开展了进一步研究, 电极上 CO_2 转化的三种可能反应路径及相对能量变化如图(*表示吸附态)。



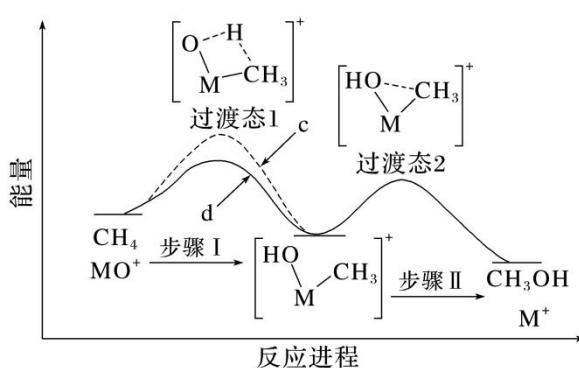
下列说法错误的是

A.PDA 捕获 CO_2 的反应为

B. 路径 2 是优先路径, 速控步骤反应式为



C. 路径 1、3 经历不同的反应步骤但产物相同; 路径 2、3 起始物相同但产物不同

D. 三个路径速控步骤均涉及 $*\text{CO}_2^{*-}$ 转化, 路径 2、3 的速控步骤均伴有 PDA 再生4.[2023·全国甲卷, 28(3)]电喷雾电离等方法得到的 M^+ (Fe^+ 、 Co^+ 、 Ni^+ 等)与 O_3 反应可得 MO^+ 。 MO^+ 与 CH_4 反应能高选择性地生成甲醇。
 MO^+ 分别与 CH_4 、 CD_4 反应, 体系的能量随反应进程的变化如图所示(两者历程相似, 图中以 CH_4 示例)。

(i) 步骤I和II中涉及氢原子成键变化的是_____ (填“I”或“II”)。

(ii) 直接参与化学键变化的元素被替换为更重的同位素时, 反应速率会变慢, 则 MO^+ 与 CD_4 反应的能量变化应为图中曲线_____ (填“c”或“d”)。(iii) MO^+ 与 CH_2D_2 反应, 氣代甲醇的产量 CH_2DOD _____ CHD_2OH (填“>”“<”或“=”)。若 MO^+ 与 CHD_3 反应, 生成的氕代甲醇有_____ 种。

参考答案与解析:

第二部分: 基础识别训练

图 1:

1. 放热反应。因为生成物(G)的总能量低于反应物(A)的总能量。

2. 2 个步骤。(从反应物到生成物需要翻越 2 个能垒)

3. 过渡态: $\text{CH}_3\cdots\text{H}\cdots\text{Cl}$ 和 $\text{CH}_3\cdots\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ (能量峰顶)中间体: $\text{CH}_3\cdots\text{HCl}+\text{Cl}_2$ (能量谷底)

4. 第一步是决速步。因为这一步的能垒最高。

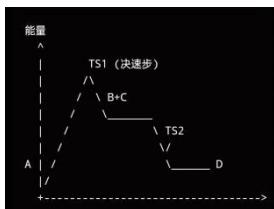
5. 第一个过渡态($\text{CH}_3\cdots\text{H}\cdots\text{Cl}^\ddagger$)能量更高。因为它的能垒最高。

图 2:

- 催化剂的主要作用是降低反应的活化能，从而加快反应速率。
- （请在图上标注：从“反应物”水平线到“无催化历程过渡态”的垂直距离为“无催化 E_a ”；到“催化历程过渡态”的垂直距离为“催化 E_a ”。）
- 不会。催化剂不改变反应的始态和终态，只改变反应路径。因此反应物和生成物的能量差(ΔH)不变。

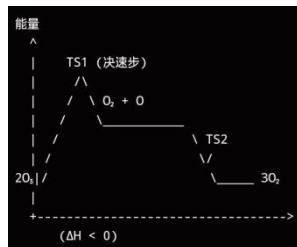
第三部分：绘图与推理训练

题目 1：



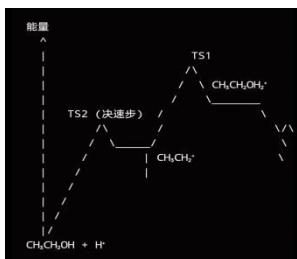
解析：第一步是吸热的慢步骤，所以从 A 到 B+C 的能垒最高，且 B+C 的能量高于 A。第二步是快速放热步骤，所以从 B+C 到 D 的能垒较低，且 D 的能量远低于 B+C。中间体是 B 和 C。

题目 2：解析：第一步是慢步骤，能垒最高。中间体是 O 原子。总反应放热，所以 $3O_2$ 的总能量低于 $2O_3$ 。



第四部分：综合应用题

(1) 绘制能垒图



(示意图，重点在于：TS2 能垒最高；中间体 $CH_3CH_2OH_2^+$ 和 $CH_3CH_2^+$ 位于谷底；终态能量高于始态)

(2) 机理分析

中间体： $CH_3CH_2OH_2^+$ (质子化乙醇)， $CH_3CH_2^+$ (碳正离子)。

H^+ 的角色： H^+ 是催化剂。它在第一步被消耗，在最后一步又被再生，所以反应前后其质量和化学性质不变。

第二步是决速步的原因：第二步涉及 C-O 键的异裂和一个带正电的物种 (H_2O) 离去，生成一个不稳定的碳正离子，这一步的活化能最高，因此最慢。

(3) 能量比较

中间体 $CH_3CH_2OH_2^+$ 的能量 $>$ 反应物 $CH_3CH_2OH + H^+$ 的能量。因为第一步质子化过程是快速的，通常意味着能垒不高，但质子化后的氧𬭩离子因带正电而变得不稳定，其能量通常高于中性反应物和质子。

过渡态 TS2 的能量 $>$ 生成物 $CH_2=CH_2 + H_2O + H^+$ 的能量。过渡态是能量最高点，而整个反应是吸热的，所以生成物的总能量已经高于反应物，但任何一步的过渡态能量都必然高于它直接连接的

反应物、中间体或生成物。TS2 是生成碳正离子中间体的过渡态，其能量远高于最终的热力学稳定的生成物混合物。

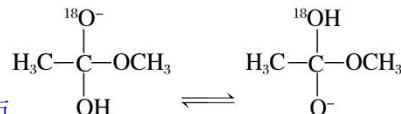
第五部分练高考真题

1 C

解析 生成产物II的反应的活化能更低，反应速率更快，且产物II的能量更低即产物II更稳定，以上 2 个角度均有利于产物II，故 A 正确；根据前后结构对照，X 为苯的加成产物，Y 为苯的取代产物，故 B 正确；M 的六元环中与—NO₂相连的 C 为 sp³ 杂化，苯中大π键发生改变，故 C 错误；苯的硝化反应中浓 H₂SO₄ 作催化剂，故 D 正确。

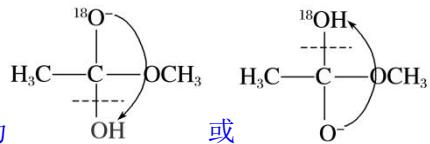
2 B

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

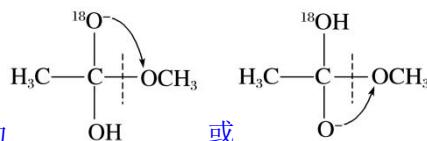


的决速步为反应I、IV，故 A 错误；反应I为加成反应，而为快速平衡，反

应II的成键和断键方式为



，后者能生成 ¹⁸OH⁻，因此反应结束后，溶液

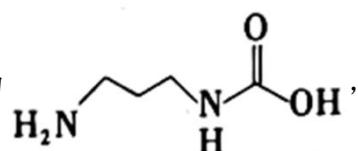


中存在 ¹⁸OH⁻，故 B 正确；反应III的成键和断键方式为

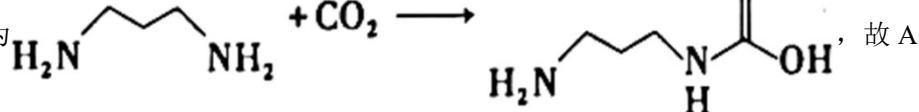
，因此反应结束后溶液中不会存在 CH₃¹⁸OH，故 C 错误；该总反应用对应反应物的总能量高于生成物的总能量，总反应为放热反应，因此 H₃C—C—OH 和 CH₃O⁻的总能量与 H₃C—C—OCH₃ 和 OH⁻的总能量之差等于图示总反应的焓变，故 D 错误。

3 D

【详解】A. 根据题给反应路径图可知，PDA (1, 3-丙二胺)捕获 CO₂ 的产物为

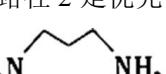


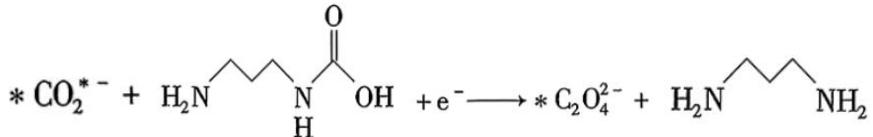
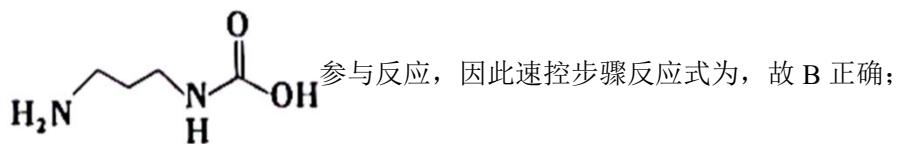
因此 PDA 捕获 CO₂ 的反应为



正确；

B. 由反应进程—相对能量图可知，路径 2 的最大能垒最小，因此与路径 1 和路径 3 相比，路径 2 是优先路径，且路径 2 的最大能垒为 *CO₂^{•-} → *C₂O₄²⁻ 的步骤，据反应路径 2 的图示可知，该步骤有





- C. 根据反应路径图可知，路径 1、3 的中间产物不同，即经历了不同的反应步骤，但产物均为 $^*\text{MgCO}_3$ ，而路径 2、3 的起始物均为，产物分别为 $^*\text{MgC}_2\text{O}_4$ 和 $^*\text{MgCO}_3$ ，故 C 正确；
- D. 根据反应路径与相对能量的图像可知，三个路径的速控步骤中 $^*\text{CO}_2^*$ 都参与了反应，且由 B 项分析可知，路径 2 的速控步骤伴有 PDF 再生，但路径 3 的速控步骤为 $^*\text{CO}_2^*$ 得电子转化为 $^*\text{CO}$ 和 $^*\text{CO}_3^{2-}$ ，没有 PDA 的生成，故 D 错误；
- 故答案为：D。

4 (i)I (ii)c (iii)< 2

解析 (i)步骤I涉及的是碳氢键的断裂和氢氧键的形成，步骤II中涉及碳氧键的形成，所以符合题意的是步骤I。(ii)直接参与化学键变化的元素被替换为更重的同位素时，反应速率会变慢，则此时正反应活化能会增大，根据图示可知， MO^+ 与 CD_4 反应的能量变化应为图中曲线 c。(iii)由(ii)中可知， CH_2D_2 中 C—H 比 C—D 更易断裂， CHD_2OH 更易生成，产量更大。根据反应机理可知，若 MO^+ 与 CHD_3 反应，生成的氘代甲醇可能为 CHD_2OD 或 CD_3OH ，共 2 种。

使用建议：

- 先独立完成每个部分的题目，不要直接看答案。
- 对于绘图题，画完后与答案对比，检查关键特征（速控步、放热/吸热、中间体）是否正确。
- 对于综合题，尝试用自己的话解释每一步，深化理解。

祝你训练顺利，彻底攻克能垒图分析！。

