

# 反应机理图的理解与识别

## 一、反应机理

### 1. 基元反应

基元反应是指反应物分子在有效碰撞中一步直接转化为产物的反应。例如



都是基元反应。(三分子反应就很少了,更不要说四分子、五分子,这也说明了有效碰撞很难)。

单分子反应是指分子内部发生重排变成另外分子的反应。

如  $\text{O}_3^* \longrightarrow \text{O}_2 + \text{O}$  也属于单分子基元反应,其中带“\*”为活性分子,来表示有反应活性。

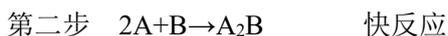
双分子反应是指两个分子直接碰撞转变为各种产物的基元反应,这类反应最为常见。

### 2. 复杂反应的反应机理

许多化学反应不是基元反应,而是由两个或多个基元步骤完成的复杂反应。假设下述反应:

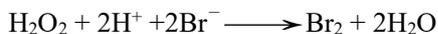


是分两个基元步骤完成的:



对于总反应来说,决定反应速率的肯定是第一个基元步骤,即这种前一步的产物做为后一步的反应物的连串反应的决定速率的步骤是最慢的一个基元步骤。故速率方程是  $v = k c(\text{A}_2)$ , 而不会是  $v = k c(\text{A}_2)c(\text{B}_2)$

因此,过氧化氢  $\text{H}_2\text{O}_2$  在水溶液中把溴化氢  $\text{HBr}$  氧化为溴  $\text{Br}_2$  的反应



反应机理为



决定速率的就是第一个反应。且这个反应中  $\text{HOBr}$  不是最终产物,称为反应的中间体(中间产物),而  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}^+$  和  $\text{Br}^-$  三个粒子碰撞形成的  $[\text{H}_2\text{OOHBr}]^+$  则称为活化配合物(过渡态理论)。

多数反应的第一步都进行的比较慢,因此第一个基元反应就是决速步骤。这主要是因为第一个反应需要率先吸收能量断键,而生成的产物分子往往比较活泼。很快就会参与下一个反应形成稳定产物。但是这个肯定也有特殊情况,不能一概而论。

**总结：一个反应的全部基元反应按一定顺序排列的总和，就成为该反应的反应机理。**

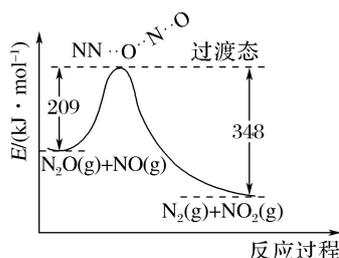
研究反应机理是因为，一个反应的化学方程式只描述反应物和最终产物之间的计量关系，从化学方程式是看不出反应物是怎样变到最终产物的。实际上反应的过程是很复杂的，许多反应要经过好几步才能形成最终产物。

研究反应机理，可以更好的认清反应的具体过程。

## 二、现阶段的两种描述反应机理的图像

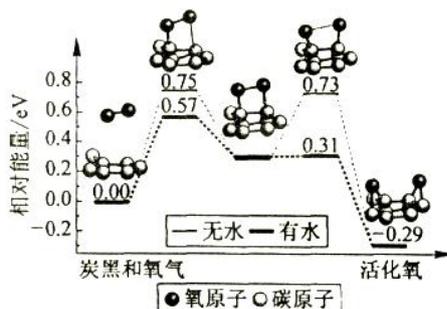
### 1、过渡态与能垒图：侧重能量变化

#### (1) 过渡态、“能垒”图的简单模型



$\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ 和 $\text{NO}(\text{g})$ 反应生成 $\text{N}_2(\text{g})$ 和 $\text{NO}_2(\text{g})$ 的能量变化图

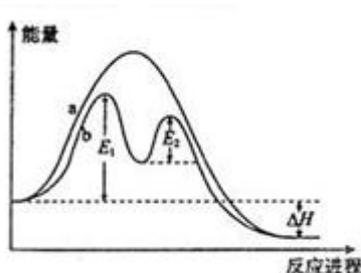
#### (2) 过渡态“能垒”图多维模型



炭黑活化氧分子生成活化氧过程的能量变化模拟图

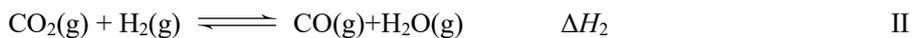
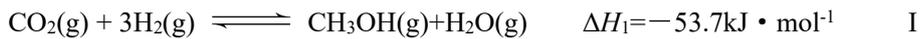
解答过渡态、“能垒”图像题要把握以下四个关键点：

1. 反应热仅取决于反应物总能量和生成物总能量的相对大小，和反应过程无关，切勿被复杂过程迷惑（如上图 2 每活化一个氧分子放出  $0.29 \text{ eV}$  的能量）；
2. 注意活化能在图示中的意义①从反应物的能量至最高点（过渡态）的能量数值表示正反应的活化能（能垒）。②从最高点（过渡态）的能量至生成物的能量数值表示逆反应的活化能（能垒）；
3. 催化剂只能影响正、逆反应的活化能（改变能垒），而不影响反应的 $\Delta H$ 。（图为 14 海南高考）



4. 涉及反应热的有关计算时，要切实注意图示中反应物和生成物的物质的量以及聚集状态。

【16 浙江】



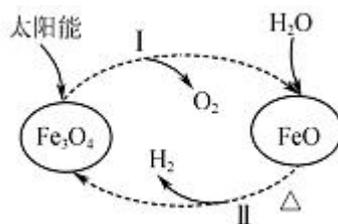
已知：①CO 和 H<sub>2</sub> 的标准燃烧热分别为 -283.0 kJ · mol<sup>-1</sup> 和 -285.8 kJ · mol<sup>-1</sup>



反应 II 的  $\Delta H_2 = \underline{+41.2} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

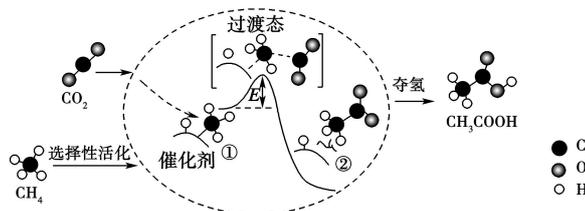
2、反应机理图：侧重物质变化

(1) 循环模型



一种太阳能催化 H<sub>2</sub>O 分解的反应机理

(2) 微观原子模型

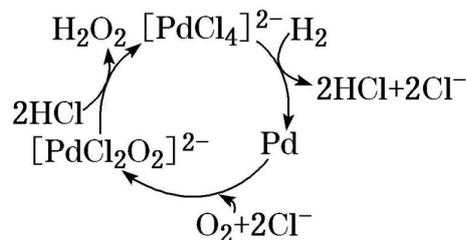


CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 转化为 CH<sub>3</sub>COOH 的催化反应历程

解答反应机理图要把握以下三个关键点：

1. 未给出具体物质模型或给出微观模型，要现将模型转化为具体物质，在进行分析，避免途中混淆。

2. 确定物质：进入机理的箭头为反应物，离开机理的箭头为生成物；生成最终产物的步骤同样生成催化剂，其余为中间产物。



用 H<sub>2</sub> 制备 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的一种反应机理如图，写出总反应，催化剂，中间产物

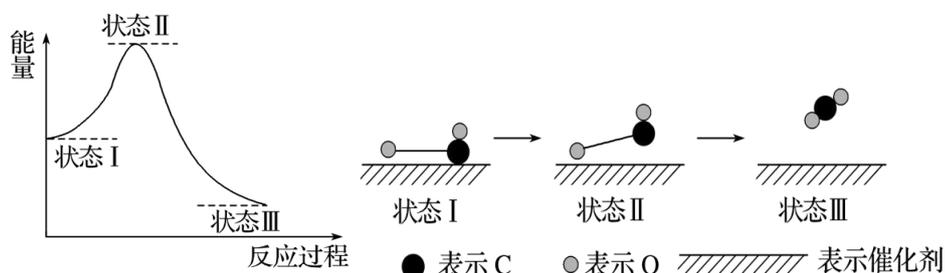


3. 反应机理中，涉及到过渡态、基元反应、碰撞理论等知识应做了解，避免储备不足导致无法解析题干。

**【典例精析、精准复核、进阶挑战】—反应机理图与核心素养结合**

培养学生变化观念与平衡思想，证据推理与模型认知

**【典例精析 1】【2015 北京高考】** 最新报道：科学家首次用 X 射线激光技术观察到 CO 与 O 在催化剂表面形成化学键的过程。反应过程的示意图如图：



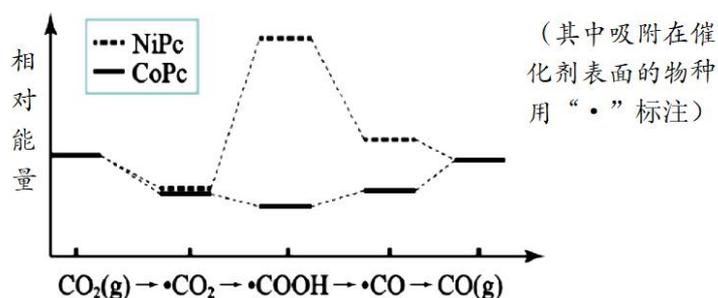
下列说法正确的是

- A. CO 和 O 生成 CO<sub>2</sub> 是吸热反应
- B. 在该过程中，CO 断键形成 C 和 O
- C. CO 和 O 生成了具有极性共价键的 CO<sub>2</sub>
- D. 状态 I→状态 III 表示 CO 与 O<sub>2</sub> 反应的过程

**【答案】C**

**【解析】** 由图可知最初反应物（始态）能量高于最终生成物（终态），所以为放热反应，故 A 错误；图中可以知道 CO 并没有断键形成 C 和 O，故 B 错误；CO 和 O 生成 CO<sub>2</sub>，含有极性共价键，故 C 正确；有题可知该图表示的是 CO 与 O 在催化剂表面形成化学键的过程，故 D 错误。

**【典例精析 2】【2020 北京模拟】** 最近，中国科学院大连化物所 CO<sub>2</sub> 催化转化为 CO 的研究获得新成果。下图是使用不同催化剂(NiPc 和 CoPc)时转化过程中的能量变化，下列说法不合理的是

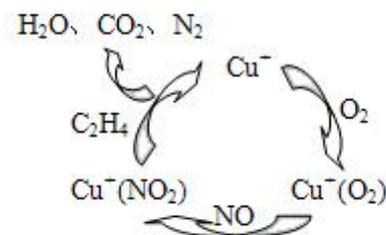


- A. 转化过程中有极性键形成
- B. CO<sub>2</sub> 经氧化反应得到·COOH
- C. 吸附在 NiPc 或 CoPc 表面带有相同基团的物种其能量不同
- D. 该研究成果将有利于缓解温室效应并解决能源转化问题

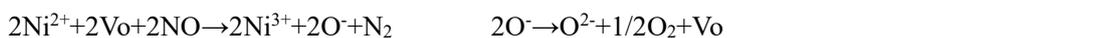
**【答案】B**

【解析】由图示明显可以知道，转化过程中有极性键的形成，故 A 正确；CO<sub>2</sub> 经还原反应得到 COOH，故 B 错误；带有相同基团的物种吸附在 NiPc 或 CoPc 表面，因其不同的催化剂，“能垒”不同，则吸附在 NiPc 或 CoPc 表面带有相同基团的物种其能量不同，故 C 正确；因该研究能快速 CO<sub>2</sub> 催化转化为 CO，降低大气中的 CO<sub>2</sub> 浓度，故 D 正确。

【典例精析 3】【2020 江苏模拟】①以乙烯(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)作为还原剂脱硝(NO)，其脱硝机理如图所示，若反应中 n(NO): n(O<sub>2</sub>)=2 : 1，则总反应的化学方程式为\_\_\_\_\_。



②用 Ni<sup>2+</sup>可直接催化 NO 分解生成 N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>，将其反应机理补充完整(Vo 代表氧空穴):

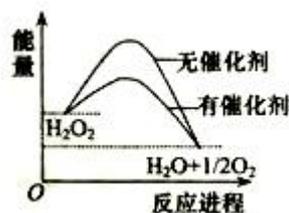


【答案】①  $6\text{NO} + 3\text{O}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_4 \xrightarrow{\text{Cu}^+} 3\text{N}_2 + 4\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$       ②  $2\text{Ni}^{3+} + \text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{Ni}^{2+} + \text{Vo} + \frac{1}{2}\text{O}_2$

【解析】①根据图示可知，在催化剂的作用下，C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>与 NO、O<sub>2</sub>反应最终生成 N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O，反应中 n(NO): n(O<sub>2</sub>)=2 : 1，反应总方程式为  $6\text{NO} + 3\text{O}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_4 \xrightarrow{\text{Cu}^+} 3\text{N}_2 + 4\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

②用 NO 可直接催化 NO 分解生成 N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>，反应的总反应为  $2\text{NO} \xrightarrow{\text{催化剂}} \text{O}_2 + \text{N}_2$ ，根据反应原理，Ni<sup>2+</sup>为催化剂，用总反应- (2Ni<sup>2+</sup>+2Vo+2NO→2Ni<sup>3+</sup>+2O<sup>-</sup>+N<sub>2</sub>) - (2O<sup>-</sup>→O<sup>2-</sup>+1/2O<sub>2</sub>+Vo)得：  $2\text{Ni}^{3+} + \text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{Ni}^{2+} + \text{Vo} + \frac{1}{2}\text{O}_2$

【精准复核 1】【2015 上海】已知H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>在催化剂作用下分解速率加快，其能量随反应进程的变化如下图所示。下列说法正确的是（ ）



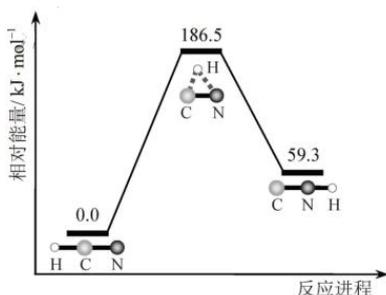
- A. 加入催化剂，减小了反应的热效应
- B. 加入催化剂，可提高H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的平衡转化率
- C. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解的热化学方程式：H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> → H<sub>2</sub>O + O<sub>2</sub> + Q
- D. 反应物的总能量高于生成物的总能量

【答案】D

【解析】A. 加入催化剂，减小了反应的活化能，使反应在较低的温度下发生，但是反应的热效应不变，错

误。B. 加入催化剂，可提高 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的分解的反应速率，该反应不是可逆反应，而且催化剂不能使平衡发生移动，因此不存在平衡转化率的提高与否，错误。C. 在书写热化学方程式，也要符合质量守恒定律，而且要注明与反应的物质多少相对应的能量和物质的存在状态，错误。D. 根据图示可知反应物的总能量高于生成物的总能量，该反应是放热反应，正确。

**【精准复核 2】【2020 天津卷】** 理论研究表明，在 101kPa 和 298K 下， $\text{HCN}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HNC}(\text{g})$  异构化反应过程的能量变化如图所示。下列说法错误的是

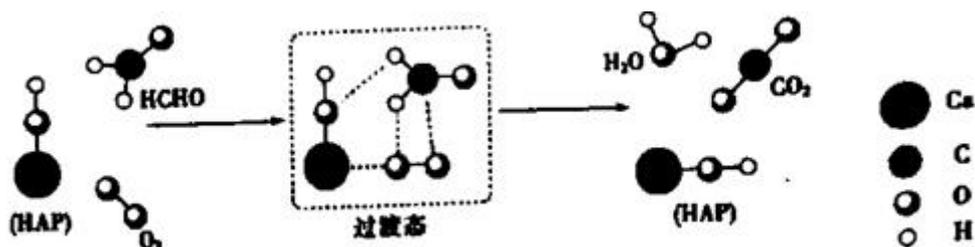


- A. HCN 比 HNC 稳定
- B. 该异构化反应的  $\Delta H = +59.3 \text{ kJ/mol}$
- C. 正反应的活化能大于逆反应的活化能
- D. 使用催化剂，可以改变反应的反应热

**【答案】D**

**【解析】** A. 根据图中信息得到 HCN 能量比 HNC 能量低，再根据能量越低越稳定，因此 HCN 比 HNC 稳定，故 A 正确；B. 根据焓变等于生成物总能量减去反应物总能量，因此该异构化反应的  $\Delta H = 59.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 0 = +59.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，故 B 正确；C. 根据图中信息得出该反应是吸热反应，因此正反应的活化能大于逆反应的活化能，故 C 正确；D. 使用催化剂，不能改变反应的反应热，只改变反应路径，反应热只与反应物和生成物的总能量有关，故 D 错误。

**【精准复核 3】【2020 山东滕州模拟】** 某科研人员提出  $\text{HCHO}$  (甲醛) 与  $\text{O}_2$  在羟基磷灰石 (HAP) 表面催化生成  $\text{H}_2\text{O}$  的历程，该历程示意图如下 (图中只画出了 HAP 的部分结构)：



下列说法不正确的是

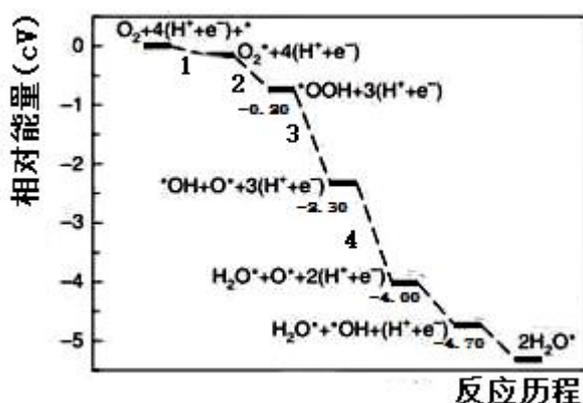
- A. HAP 能提高  $\text{HCHO}$  与  $\text{O}_2$  的反应速率

- B. HCHO 在反应过程中, 有 C-H 键发生断裂
- C. 根据图示信息, CO<sub>2</sub> 分子中的氧原子全部来自 O<sub>2</sub>
- D. 该反应可表示为:  $\text{HCHO} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{HAP}} \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

【答案】C

【解析】A. 根据图知, HAP 在第一步反应中作反应物, 在第二步反应中作生成物, 所以是总反应的催化剂, 催化剂能改变化学反应速率, 因此该反应中 HAP 作催化剂而提高反应速率, A 正确; B. HCHO 在反应中有 C-H 断裂和 C=O 键形成, 所以甲醛被氧化生成二氧化碳和水, B 正确; C. 根据图知, CO<sub>2</sub> 分子中的氧原子一部分还来自于甲醛, C 错误; D. 该反应中反应物是甲醛和氧气, 生成物是二氧化碳和水, HAP 为催化剂, 反应方程式为  $\text{HCHO} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{HAP}} \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , D 正确。

【精准复核 4】【2020 山东联考】铂基催化剂表面的氧化还原反应(ORR)是燃料电池最重要的阴极反应。厦门大学李剑锋课题组模拟研究了在酸性条件下铂单晶表面的反应路径如图所示, 其中吸附在铂基催化剂表面上的物种用\*标注。下列说法正确的是 ( )



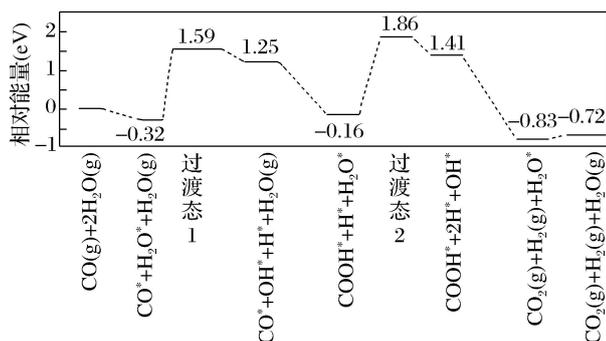
- A. ②为氧氧双键的断裂过程
- B. 过程③断裂非极性键, 过程⑤形成非极性键
- C. 该历程的总反应式为  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$
- D. 若在碱性条件下, 铂单晶表面的 ORR 过程及产物均不变

【答案】C

【解析】A. ②是 O<sub>2</sub>\* 变为 \*OOH, \*OOH 还存在氧氧键, 故不是氧氧双键的断裂过程, 故 A 错误; B. 过程③是 \*OOH 变为 \*OH 和 O\*, 是断裂非极性键, 过程⑤是 O\* 变为 \*OH, 形成极性键, 故 B 错误; C. 根据该反应的历程得到总反应式为  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ , 故 C 正确; D. 该过程是在酸性条件下, 若在碱性条件下, 过程中不在是氢离子, 产物不是生成水, 因此碱性条件下, 铂单晶表面的 ORR 过程及产物均发生变化, 故 D 错误。

【精准复核 5】【2019 全国 I】我国学者结合实验与计算机模拟结果, 研究了在金催化剂表面上水煤气变换

的反应历程，如图所示，其中吸附在金催化剂表面上的物种用\*标注。



可知水煤气变换的 $\Delta H$  \_\_\_\_\_ 0(填“大于”“等于”或“小于”)。该历程中最大能垒(活化能) $E_{\text{正}} =$  \_\_\_\_\_ eV, 写出该步骤的化学方程式 \_\_\_\_\_。

**【答案】** 小于 2.02  $\text{COOH}^* + \text{H}^* + \text{H}_2\text{O}^* = \text{COOH}^* + 2\text{H}^* + \text{OH}^*$  (或  $\text{H}_2\text{O}^* = \text{H}^* + \text{OH}^*$ )

**【解析】** 观察起始态物质的相对能量与终态物质的相对能量知，终态物质相对能量低于始态物质相对能量，说明该反应是放热反应， $\Delta H$  小于 0。过渡态物质相对能量与起始态物质相对能量相差越大，活化能越大，由题图知，最大活化能  $E_{\text{正}} = 1.86 \text{ eV} - (-0.16 \text{ eV}) = 2.02 \text{ eV}$ ，该步起始物质为  $\text{COOH}^* + \text{H}^* + \text{H}_2\text{O}^*$ ，产物为  $\text{COOH}^* + 2\text{H}^* + \text{OH}^*$ 。

**【精准复核 6】【2019 武汉调研卷】**  $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{CO}$  是环境污染性气体，可在  $\text{Pt}_2\text{O}^+$  表面转化为无害气体，其反应为  $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \quad \Delta H$ ，有关化学反应的物质变化过程如图 1 所示，能量变化过程如图 2 所示，下列说法正确的是

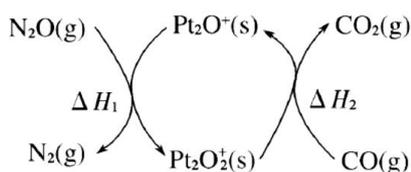


图1

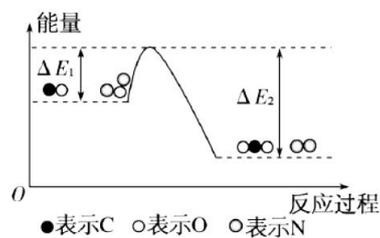


图2

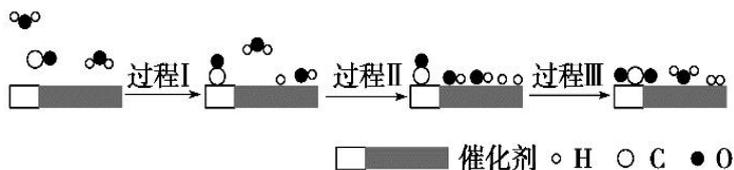
- A. 由图 1 可知  $\Delta H_1 = \Delta H + \Delta H_2$
- B. 加入  $\text{Pt}_2\text{O}^+$ ，可使反应的焓变减小
- C. 为了实现转化需不断补充  $\text{Pt}_2\text{O}^+$  和  $\text{Pt}_2\text{O}_2^+$
- D. 由图 2 可知正反应的活化能小于逆反应的活化能

**【答案】** D

**【解析】** 由图 1 可得①  $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) + \text{Pt}_2\text{O}^+(\text{s}) = \text{Pt}_2\text{O}_2^+(\text{s}) + \text{N}_2(\text{g}) \quad \Delta H_1$ ，②  $\text{Pt}_2\text{O}_2^+(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) = \text{Pt}_2\text{O}^+(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H_2$ ，根据盖斯定律，由①+②得  $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \quad \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$ ，A 项错误；由图 1 可知， $\text{Pt}_2\text{O}^+$  参与反应后又生成， $\text{Pt}_2\text{O}^+$  是总反应的催化剂， $\text{Pt}_2\text{O}_2^+$  是中间产物，均不需要补充，催化剂只能改变反应的途径，不能改变反应的焓变，B、C 项错误； $\Delta E_1$  为正反应的活化能， $\Delta E_2$  为逆反应的活化能，正反应的活化能较小，D 项正确。

**【精准复核 7】【四川攀枝花模拟】**我国科学家使用双功能催化剂(能吸附不同粒子)催化水煤气变换反应:

$\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H < 0$ , 在低温下获得高转化率与高反应速率。反应过程示意图如下:



下列说法正确的是

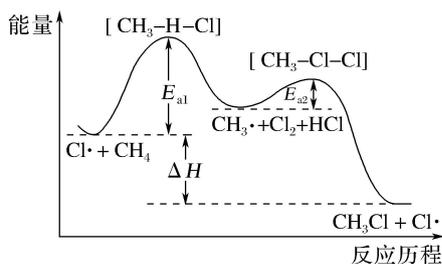
- A. 图示显示: 起始时的 2 个  $\text{H}_2\text{O}$  最终都参与了反应
- B. 过程 I、过程 II 均为放热过程
- C. 过程 III 只生成了极性共价键
- D. 使用催化剂降低了水煤气变换反应的  $\Delta H$

**【答案】 A**

**【解析】 A.** 根据反应过程示意图, 过程 I 中 1 个水分子中的化学键断裂, 过程 II 另一个水分子中的化学键断裂的过程, 过程 III 中形成了新的水分子, 因此起始时的 2 个  $\text{H}_2\text{O}$  最终都参与了反应, A 项正确; **B.** 根据反应过程示意图, 过程 I、II 中水分子中的化学键断裂的过程, 为吸热过程, B 项错误; **C.** 过程 III 中  $\text{CO}$ 、氢氧原子团和氢原子形成了二氧化碳、水和氢气,  $\text{H}_2$  中的化学键为非极性键, C 项错误; **D.** 催化剂不能改变反应的  $\Delta H$ , D 项错误。

**【精准复核 8】【2019 北京丰台】** $\text{CH}_4$  与  $\text{Cl}_2$  生成  $\text{CH}_3\text{Cl}$  的反应过程中, 中间态物质的能量关系如下图所示

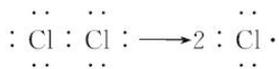
( $E_a$  表示活化能), 下列说法不正确的是( )



- A. 已知  $\text{Cl}\cdot$  是由  $\text{Cl}_2$  在光照条件下化学键断裂生成的, 该过程可表示为:  $\text{Cl}:\text{Cl} \xrightarrow{\text{光照}} 2\text{Cl}\cdot$
- B. 相同条件下,  $E_a$  越大反应速率越慢
- C. 图中  $\Delta H < 0$ , 其大小与  $E_{a1}$ 、 $E_{a2}$  无关
- D.  $\text{CH}_4$  转化为  $\text{CH}_3\text{Cl}$  的过程中, 所有  $\text{C}-\text{H}$  发生了断裂

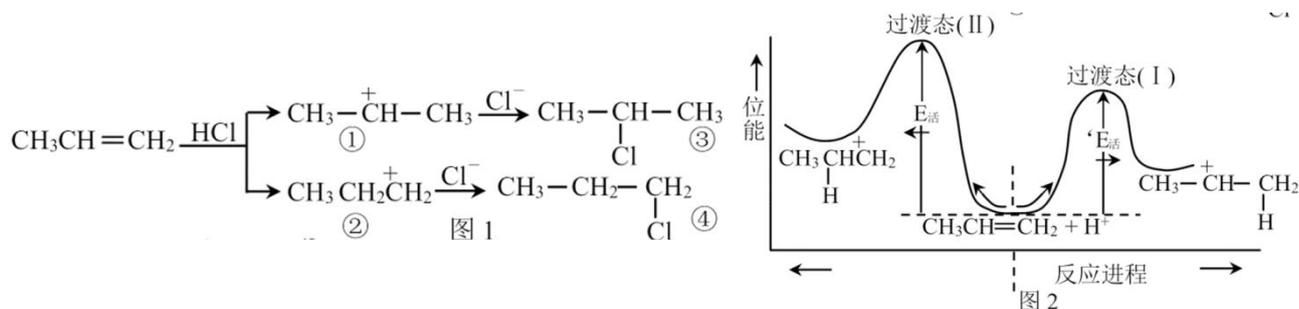
**【答案】 D**

**【解析】 A.** 已知  $\text{Cl}\cdot$  是由  $\text{Cl}_2$  在光照条件下化学键断裂生成的, 由分子转化为活性原子, 该过程可表示为:



，选项 A 正确；B.相同条件下， $E_a$  越大，活化分子百分数越少，反应速率越慢，选项 B 正确；C.图中反应物总能量大于生成物总能量， $\Delta H < 0$ ，其大小与  $E_{a1}$ 、 $E_{a2}$  无关，选项 C 正确；D. $\text{CH}_4$  转化为  $\text{CH}_3\text{Cl}$  的过程中，只有一个 C—H 发生了断裂，选项 D 不正确。

【精准复核 9】【2020 山东威海模拟】已知丙烯与 HCl 发生加成反应有两种可能，如图 1 所示；其中丙烯加  $\text{H}^+$  的位能曲线如图 2 所示。下列说法错误的是（ ）

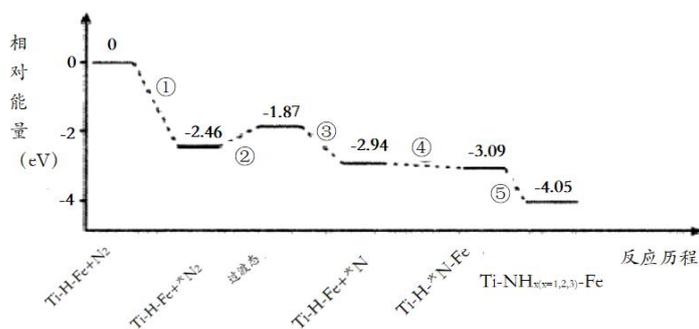


- A. 过渡态 (I) 比过渡态 (II) 稳定
- B. 生成①的过程所需活化能较低，速率快
- C. ①②③④中碳原子的杂化方式相同
- D. 丙烯与 HCl 发生加成反应，主要生成产物③

【答案】C

【解析】A. 据图可知过渡态(I)比过渡态(II)能量更低，所以更稳定，故 A 正确；B. 活化能越小反应速率越快，据图可知生成①的过程所需活化能较低，反应速率较快，故 B 正确；C. ①②中均有一个碳原子为  $\text{sp}^2$  杂化，其他碳原子均为  $\text{sp}^3$  杂化，故 C 错误；D. 据图可知生成①的过程所需活化能较低，反应更容易进行，选择性更强，所以主要产物为③，故 D 正确。

【进阶挑战 1】【2020 山东模拟】热催化合成氨面临的两难问题是:采用高温增大反应速率的同时会因平衡限制导致  $\text{NH}_3$  产率降低。我国科研人员研制了 Ti-H、Fe 双温区催化剂(Ti-H 区域和 Fe 区域的温度差可超过  $100^\circ\text{C}$ )。Ti-H-Fe 双温区催化合成氨的反应历程如图所示，其中吸附在催化剂表面上的物种用\*标注。下列说法正确的是



- A. ①为氮氮三键的断裂过程
- B. ①②③在低温区发生，④⑤在高温区发生① ③ ④ ⑤ ②

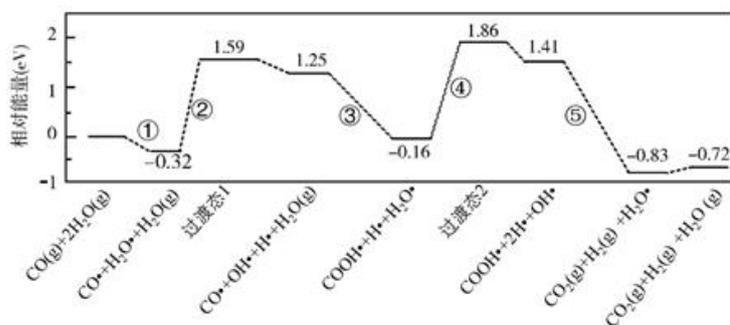
C.④为 N 原子由 Fe 区域向 Ti-H 区域的传递过程

D.使用 Ti-H-Fe 双温区催化剂使合成氨反应转变为吸热反应

**【答案】C**

**【解析】**A.经历①过程之后氮气分子被催化剂吸附，并没有变成氮原子，故 A 错误。B.①为催化剂吸附  $N_2$  的过程，②为形成过渡态的过程，③为  $N_2$  解离为 N 的过程，以上都需要在高温时进行。④⑤在低温区进行是为了增加平衡产率，故 B 错误。C.由题中图示可知，过程④完成了  $Ti-H-Fe^*N$  到  $Ti-H^*N-Fe$  两种过渡态的转化，N 原子由 Fe 区域向 Ti-H 区域传递。C 正确。D.化学反应不会因加入催化剂而改变吸放热情况，故 D 错误。

**【进阶挑战 2】【2020 北京模拟】**水煤气变换反应为： $CO(g)+H_2O(g)=CO_2(g)+H_2(g)$ 。我国学者结合实验与计算机模拟结果，研究了在金催化剂表面上水煤气变换的反应历程，如图所示，其中吸附在金催化剂表面上的物种用 ● 标注。下列说法正确的是（ ）



A. 水煤气变换反应的  $\Delta H > 0$

B. 步骤③的化学方程式为： $CO\bullet + OH\bullet + H_2O(g) = COOH\bullet + H_2O\bullet$

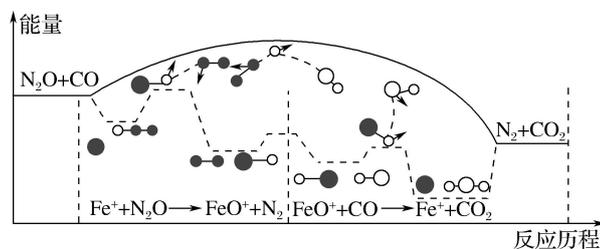
C. 步骤⑤只有非极性键 H-H 键形成

D. 该历程中最大能垒（活化能） $E_{正} = 1.70\text{eV}$

**【答案】B**

**【解析】**A 项，图象分析可知水煤气的生成过程经过了过渡态 1 和过渡态 2，最后生成产物的能量低于反应物，反应的焓变  $\Delta H$  小于 0，错误；B 项，结合此图分析判断，③是发生的过渡反应： $CO\bullet + OH\bullet + H_2O(g) = COOH\bullet + H_2O\bullet$ ，正确；C 项，步骤⑤中 H-O 键原反应物中已经存在，则形成的化学键包括极性键 C=O，非极性键 H-H 键形成，错误；D 项，该历程中最大能垒(活化能) $E_{正} = 1.86\text{eV} - (-0.16\text{eV}) = 2.02\text{eV}$ ，错误。

**【进阶挑战 3】【2019 湖南模拟】**研究表明 CO 与  $N_2O$  在  $Fe^+$  作用下发生反应的能量变化及反应历程如图所示，两步反应分别为① $N_2O + Fe^+ = N_2 + FeO^+$ (慢)、② $FeO^+ + CO = CO_2 + Fe^+$ (快)。下列说法正确的是（ ）

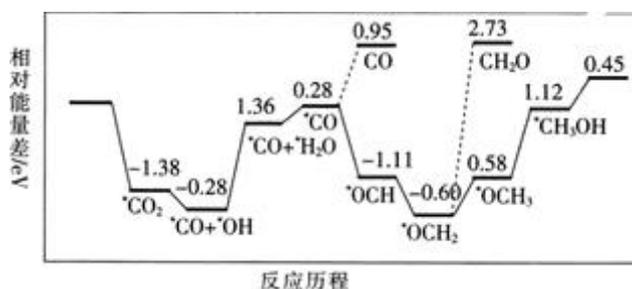


- A. 反应①是氧化还原反应，反应②是非氧化还原反应
- B. 两步反应均为放热反应，总反应的化学反应速率由反应②决定
- C.  $\text{Fe}^+$ 使反应的活化能减小， $\text{FeO}^+$ 是中间产物
- D. 若转移 1 mol 电子，则消耗 11.2 L  $\text{N}_2\text{O}$

**【答案】C**

**【解析】**A.反应①、②均有元素化合价的升降，因此都是氧化还原反应，A 错误；B.由题图可知，反应①、②都是放热反应，总反应的化学反应速率由速率慢的反应①决定，B 错误；C. $\text{Fe}^+$ 作催化剂，使反应的活化能减小， $\text{FeO}^+$ 是反应过程中产生的物质，因此是中间产物，C 正确；D.由于没有指明外界条件，所以不能确定气体的体积，D 错误。

**【进阶挑战 4】【2020 江西模拟】**  $\text{CO}_2$  与  $\text{H}_2$  合成甲醇： $\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ .最近采用真空封管法制备磷化硼纳米颗粒，在发展非金属催化剂实现  $\text{CO}_2$  电催化还原制备甲醇方向取得重要进展，该反应历程如图所示。



容易得到的副产物有  $\text{CO}$  和  $\text{CH}_2\text{O}$ ，其中相对较多的副产物为\_\_\_\_\_；上述合成甲醇的反应速率较慢，要使反应速率加快，主要降低下列变化中\_\_\_\_\_（填字母）的能量变化。

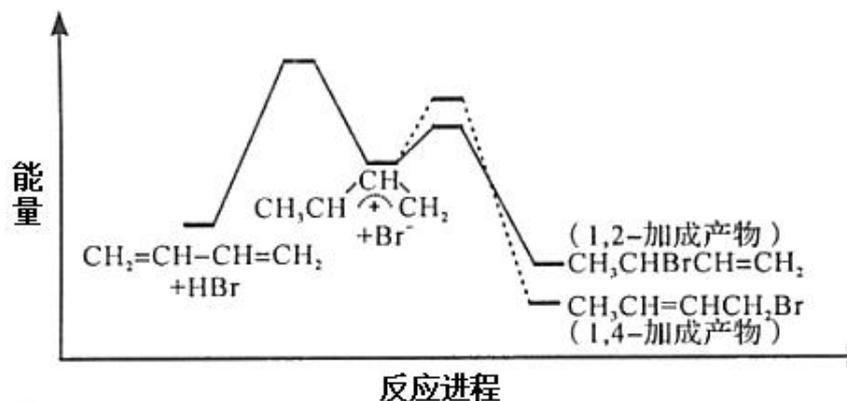
- A.  $^*\text{CO} + ^*\text{OH} \rightarrow ^*\text{CO} + ^*\text{H}_2\text{O}$     B.  $^*\text{CO} \rightarrow ^*\text{OCH}$
- C.  $^*\text{OCH}_2 \rightarrow ^*\text{OCH}_3$     D.  $^*\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$

**【答案】CO    A**

**【解析】**由图可知生成副产物  $\text{CH}_2\text{O}$  的能量变化大，即能垒高，反应进行难，生成的量少，所以其中相对较多的副产物为  $\text{CO}$ ；由图可知生成甲醇的过程中，能垒最高的变化为  $^*\text{CO} + ^*\text{OH} \rightarrow ^*\text{CO} + ^*\text{H}_2\text{O}$ ，该反应速率最慢，所以要想提高整个反应速率，应该降低该反应的能垒，故选 A。

**【进阶挑战 5】【2020 山东高考】** 1,3-丁二烯与 HBr 发生加成反应分两步：第一步  $\text{H}^+$  进攻 1,3-丁二烯生成碳

正离子 ( $\text{CH}_3\text{CH}^+\text{CH}_2$ )；第二步  $\text{Br}^-$  进攻碳正离子完成 1,2-加成或 1,4-加成。反应进程中的能量变化如下图所示。已知在  $0^\circ\text{C}$  和  $40^\circ\text{C}$  时，1,2-加成产物与 1,4-加成产物的比例分别为 70:30 和 15:85。下列说法正确的是

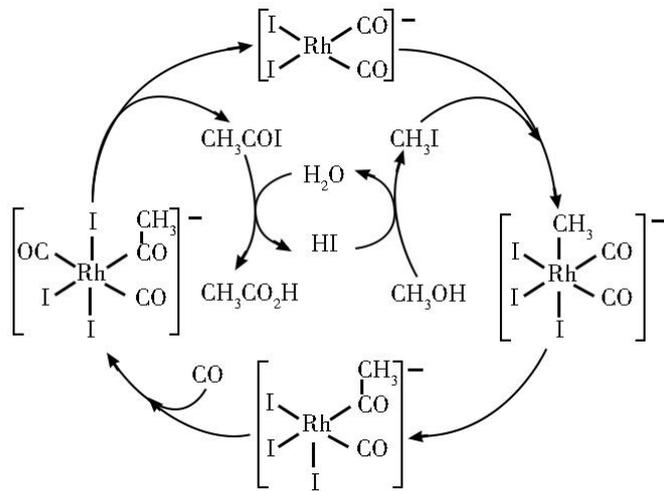


- A. 1,4-加成产物比 1,2-加成产物稳定
- B. 与  $0^\circ\text{C}$  相比， $40^\circ\text{C}$  时 1,3-丁二烯的转化率增大
- C. 从  $0^\circ\text{C}$  升至  $40^\circ\text{C}$ ，1,2-加成正反应速率增大，1,4-加成正反应速率减小
- D. 从  $0^\circ\text{C}$  升至  $40^\circ\text{C}$ ，1,2-加成正反应速率的增大程度小于其逆反应速率的增大程度

**【答案】AD**

**【详解】** 根据上述分析可知，A. 能量越低越稳定，根据图像可看出，1,4-加成产物的能量比 1,2-加成产物的能量低，即 1,4-加成产物的能量比 1,2-加成产物稳定，故 A 正确；B. 该加成反应不管生成 1,4-加成产物还是 1,2-加成产物，均为放热反应，则升高温度，不利于 1,3-丁二烯的转化，即在  $40^\circ\text{C}$  时其转化率会减小，故 B 错误；C. 从  $0^\circ\text{C}$  升至  $40^\circ\text{C}$ ，正化学反应速率均增大，即 1,4-加成和 1,2-加成反应的正速率均会增大，故 C 错误；D. 从  $0^\circ\text{C}$  升至  $40^\circ\text{C}$ ，对于 1,2-加成反应来说，化学平衡向逆向移动，即 1,2-加成正反应速率的增大程度小于其逆反应速率的增大程度，故 D 正确。

**【进阶挑战 6】【2020 新课标 I】** 铑的配合物离子  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$  可催化甲醇羰基化，反应过程如图所示。



下列叙述错误的是

- A.  $\text{CH}_3\text{COI}$  是反应中间体
- B. 甲醇羰基化反应为  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} = \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$
- C. 反应过程中 Rh 的成键数目保持不变
- D. 存在反应  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HI} = \text{CH}_3\text{I} + \text{H}_2\text{O}$

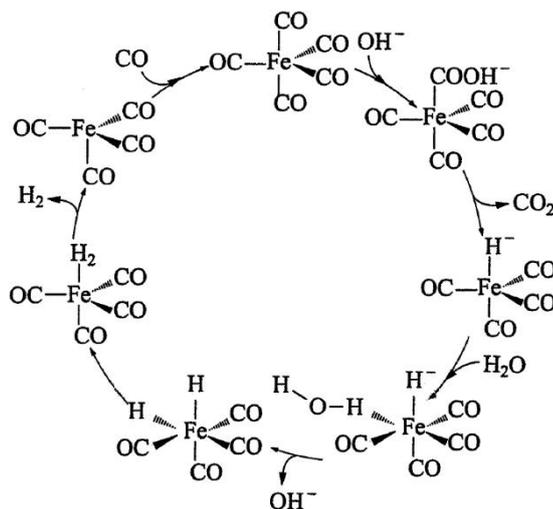
**【答案】C**

**【解析】** 题干中明确指出，铑配合物  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$  充当催化剂的作用，用于催化甲醇羰基化。由题干中提供的反应机理图可知，铑配合物在整个反应历程中成键数目，配体种类等均发生了变化；并且也可以观察到，甲醇羰基化反应所需的反应物除甲醇外还需要  $\text{CO}$ ，最终产物是乙酸；因此，凡是出现在历程中的，既非反应物又非产物的物种如  $\text{CH}_3\text{COI}$  以及各种配离子等，都可视作中间物种。A. 通过分析可知， $\text{CH}_3\text{COI}$  属于甲醇羰基化反应的反应中间体；其可与水作用，生成最终产物乙酸的同时，也可以生成使甲醇转化为  $\text{CH}_3\text{I}$  的  $\text{HI}$ ，A 项正确；B. 通过分析可知，甲醇羰基化反应，反应物为甲醇以及  $\text{CO}$ ，产物为乙酸，方程式可写成：



C. 通过分析可知，铑配合物在整个反应历程中，成键数目，配体种类等均发生了变化，C 项不正确；D. 通过分析可知，反应中间体  $\text{CH}_3\text{COI}$  与水作用生成的  $\text{HI}$  可以使甲醇转化为  $\text{CH}_3\text{I}$ ，方程式可写成： $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HI} \longrightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{H}_2\text{O}$ ，D 项正确。

**【进阶挑战 7】【2020 新课标 II】** 据文献报道： $\text{Fe}(\text{CO})_5$  催化某反应的一种反应机理如下图所示。下列叙述错误的是



- A. OH<sup>-</sup>参与了该催化循环                      B. 该反应可产生清洁燃料 H<sub>2</sub>
- C. 该反应可消耗温室气体 CO<sub>2</sub>                D. 该催化循环中 Fe 的成键数目发生变化

**【答案】C**

**【解析】**题干中明确指出，铁配合物 Fe(CO)<sub>5</sub> 充当催化剂的作用。机理图中，凡是出现在历程中，进去的箭头表示反应物，出来的箭头表示生成物，既有进去又有出来的箭头表示为催化剂或反应条件，其余可以看成中间物种。由题干中提供的反应机理图可知，铁配合物 Fe(CO)<sub>5</sub> 在整个反应历程中成键数目，配体种类等均发生了变化；并且也可以观察出，反应过程中所需的反应物除 CO 外还需要 H<sub>2</sub>O，最终产物是 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>，同时参与反应的还有 OH<sup>-</sup>，故 OH<sup>-</sup>也可以看成是另一个催化剂或反应条件。A. 从反应机理图中可知，OH<sup>-</sup>有进入的箭头也有出去的箭头，说明 OH<sup>-</sup>参与了该催化循环，故 A 项正确；B. 从反应机理图中可知，该反应的反应物为 CO 和 H<sub>2</sub>O，产物为 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>，Fe(CO)<sub>5</sub> 作为整个反应的催化剂，而 OH<sup>-</sup>仅仅在个别步骤中辅助催化剂完成反应，说明该反应方程式为  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Fe(CO)}_5} \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ，故有清洁燃料 H<sub>2</sub> 生成，故 B 项正确；C. 由 B 项分析可知，该反应不是消耗温室气体 CO<sub>2</sub>，反而是生成了温室气体 CO<sub>2</sub>，故 C 项不正确；D. 从反应机理图中可知，Fe 的成键数目和成键微粒在该循环过程中均发生了变化，故 D 项正确。