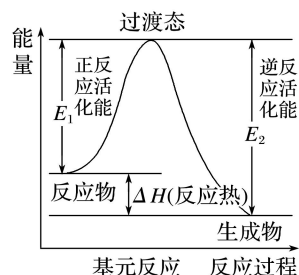


微专题 2 化学反应历程的能量探析

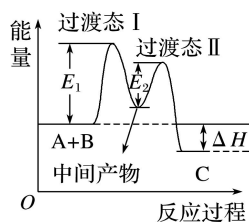
1. 基元反应、过渡态理论及活化能



(1)基元反应：研究发现，大多数化学反应并不是经过简单碰撞就能完成，往往要经过多个反应步骤才能实现。每一步反应都称为基元反应。

(2)过渡态理论：过渡态理论认为，反应物分子并不只是通过简单碰撞直接形成产物，而是必须经过一个形成活化络合物的过渡状态，并且达到这个过渡状态需要一定的活化能。这与爬山类似，山的最高点便是过渡态。

2. 多步反应的活化能及与速率的关系

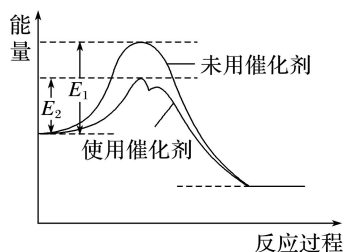


(1)多步反应的活化能：一个化学反应由几个基元反应完成，每一个基元反应都经历一个过渡态，及达到该过渡态所需要的活化能(如图 E_1 、 E_2)，而该复合反应的活化能只是由实验测算的表观值，没有实际物理意义。

(2)活化能和速率的关系：基元反应的活化能越大，反应物到达过渡态就越不容易，该基元反应的速率就越慢。一个化学反应的速率就取决于速率最慢的基元反应。

3. 催化剂与活化能

(1)催化剂的催化机理：催化剂参与化学反应，生成能量更低的中间产物，降低了达到过渡态所需要的活化能，使反应易于发生，速率加快。这就是我们经常说的催化剂改变反应途径，降低反应的活化能。

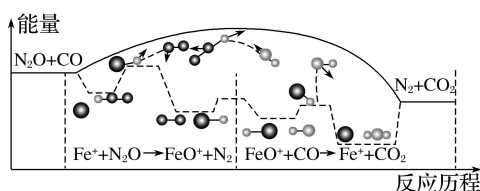


(2)催化反应一般过程(简化的过程):

- ①反应物扩散到催化剂表面;
- ②反应物被吸附在催化剂表面;
- ③被吸附的反应物发生化学反应生成产物;
- ④产物的解吸。

【例】研究表明 CO 与 N₂O 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: ①N₂O+Fe⁺⇌N₂+FeO⁺(慢); ②FeO⁺+CO⇌CO₂+Fe⁺(快)。下列说法正确的是

()



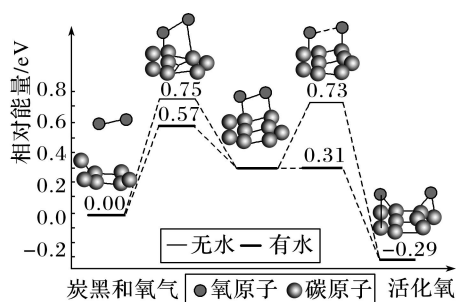
- A. 反应①是氧化还原反应, 反应②是非氧化还原反应
- B. 两步反应均为放热反应, 总反应的化学反应速率由反应②决定
- C. Fe⁺使反应的活化能减小, FeO⁺是中间产物
- D. 若转移 1 mol 电子, 则消耗 11.2 L N₂O

答案 C

解析 反应②FeO⁺+CO⇌CO₂+Fe⁺(快), 元素化合价发生变化, 属于氧化还原反应, 故 A 项错误; 总反应速率由反应慢的决定, 即由反应①决定, 故 B 项错误; Fe⁺作催化剂, 使反应的活化能减小, FeO⁺是中间产物, 故 C 项正确; 气体存在的条件未知, 则不能确定气体的体积, 故 D 项错误。

【跟踪训练】

1. (2018·海南, 12 改编)炭黑是雾霾中的重要颗粒物, 研究发现它可以活化氧分子, 生成活化氧。活化过程的能量变化模拟计算结果如图所示。活化氧可以快速氧化 SO₂。下列说法正确的是()



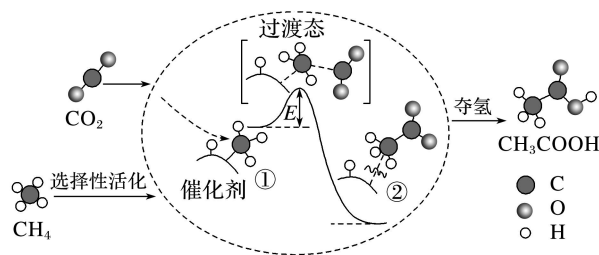
- A. 每活化一个氧分子吸收 0.29 eV 能量
- B. 水可使氧分子活化反应的活化能降低 0.42 eV
- C. 氧分子的活化是 C—O 的断裂与 O—O 的生成过程

D. 炭黑颗粒是大气中 SO_2 转化为 SO_3 的催化剂

答案 D

解析 由图可知,反应物的总能量高于生成物的总能量,因此是放出能量,故 A 不符合题意;由图可知,水可使氧分子活化反应的活化能降低 0.18 eV ,故 B 不符合题意;由图可知,氧分子的活化是 O—O 的断裂与 C—O 的生成过程,故 C 不符合题意;活化氧可以快速氧化 SO_2 ,而炭黑颗粒可以活化氧分子,因此炭黑颗粒可以看作大气中 SO_2 转化为 SO_3 的催化剂。

2. (2018·北京,7 改编)我国科研人员提出了由 CO_2 和 CH_4 转化为高附加值产品 CH_3COOH 的催化反应历程。该历程示意图如下。



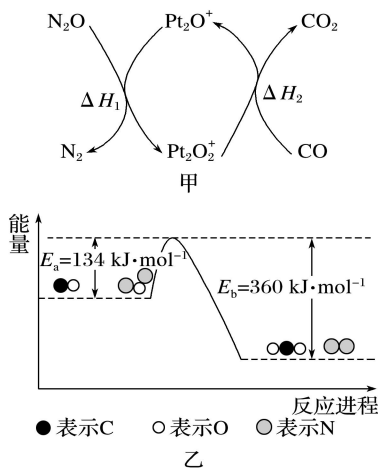
下列说法不正确的是()

- A. 生成 CH_3COOH 总反应的原子利用率为 100%
- B. $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$ 过程中,有 C—H 发生断裂
- C. ① \rightarrow ②放出能量并形成了 C—C
- D. 该催化剂可改变反应的反应热

答案 D

解析 $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$,反应的原子利用率为 100%,A 对;由题图可知, $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$ 有 C—H 发生断裂,B 对;反应物总能量高于生成物总能量,反应放出能量,① \rightarrow ②形成了 C—C ,C 对;催化剂只改变反应的途径,不改变反应的反应热,D 错。

3. (2019·北京月考) N_2O 和 CO 是环境污染性气体,可在 Pt_2O^+ 表面转化为无害气体,其反应原理为 $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \quad \Delta H$,有关化学反应的物质变化过程及能量变化过程分别如图甲、乙所示。下列说法不正确的是()

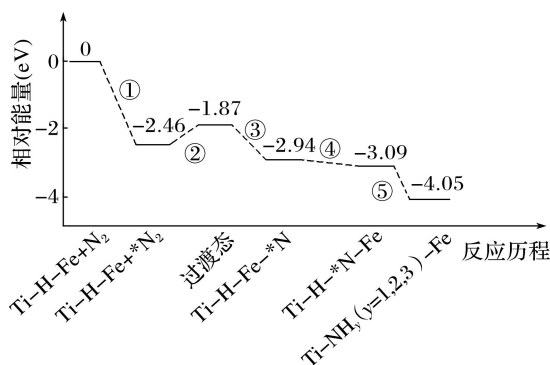


- A. $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$
 B. $\Delta H = -226 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 C. 该反应正反应的活化能小于逆反应的活化能
 D. 为了实现转化, 需不断向反应器中补充 Pt_2O^+ 和 Pt_2O_2^+

答案 D

解析 ① $\text{N}_2\text{O} + \text{Pt}_2\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{Pt}_2\text{O}_2^+ + \text{N}_2$ ΔH_1 , ② $\text{Pt}_2\text{O}_2^+ + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Pt}_2\text{O}^+ + \text{CO}_2$ ΔH_2 , 结合盖斯定律计算①+②得到 $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$ $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$, 故 A 正确; 由图示分析可知, 反应物总能量高于生成物总能量, 反应为放热反应, 反应焓变 $\Delta H = 134 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 360 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -226 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 故 B 正确; 正反应的活化能 $E_a = 134 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 小于逆反应的活化能 $E_b = 360 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 故 C 正确; ① $\text{N}_2\text{O} + \text{Pt}_2\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{Pt}_2\text{O}_2^+ + \text{N}_2$ ΔH_1 , ② $\text{Pt}_2\text{O}_2^+ + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Pt}_2\text{O}^+ + \text{CO}_2$ ΔH_2 , 反应过程中 Pt_2O^+ 和 Pt_2O_2^+ 参与反应后又生成, 不需要补充, 故 D 错误。

4. (2020·山东等级模拟考, 15 改编)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 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 $100 \text{ }^\circ\text{C}$)。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()

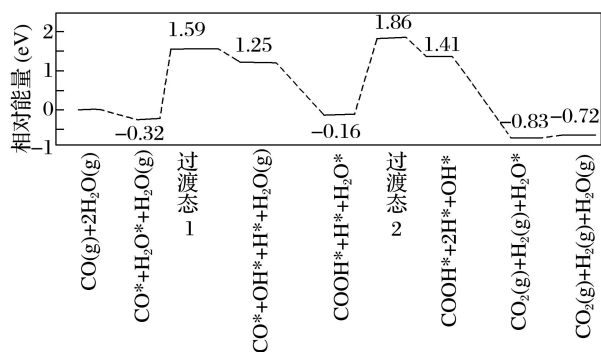


- A. ①为氮氮三键的断裂过程
 B. ①②③在低温区发生
 C. ④为 N 原子由 Fe 区域向 Ti—H 区域的传递过程
 D. 使用 Ti—H—Fe 双温区催化剂使合成氨反应转变为吸热反应

答案 C

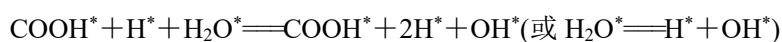
解析 经历①过程之后氮气分子被催化剂吸附, 并没有变成氮原子, 所以 A 错误; ①为催化剂吸附 N_2 的过程, ②为形成过渡态的过程, ③为 N_2 解离为 N 的过程, 以上都需要在高温时进行, 所以 B 错误; 由题中图示可知, 过程④完成了 Ti—H—Fe—*N 到 Ti—H—*N—Fe 两种过渡态的转化, N 原子由 Fe 区域向 Ti—H 区域传递, C 正确; 化学反应不会因加入催化剂而改变吸放热情况, 所以 D 错误。

5. [2019·全国卷 I, 28(3)]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 ΔH _____ 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



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, 终态物质的相对能量低于始态物质的相对能量, 说明该反应是放热反应, ΔH 小于 0。过渡态物质的相对能量与起始态物质的相对能量相差越大, 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 $\text{COOH}^* + 2\text{H}^* + \text{OH}^*$ 。