



反应历程在高考试题中的运用与教学启示

——基于2024年高考试题的分析

王聪哲

(郑州市第十九高级中学国际部,河南郑州 450000)

摘要:针对2024年各地高考试卷中反应历程(机理)的相关试题,先从考查形式、考查内容及考查能力和素养3个方面分析试题特点,再剖析基元反应、复杂反应和催化反应的历程(机理)表征图象,最后归纳出教学启示——“深化认识,聚焦概念”“把握难度,依标施教”,旨在为“反应历程(机理)”教学及备考提供有价值的参考。

关键词:反应历程;机理;试题特点;表征图象;教学启示;2024年高考试题;分析

DOI:10.19935/j.cnki.1004-2326.2025.02.006

引用格式:王聪哲.反应历程在高考试题中的运用与教学启示:基于2024年高考试题的分析[J].实验教学与仪器,2025,42(2):16-20.

反应历程,即化学反应从反应物出发到生成物之间所经历的所有单元步骤按时间顺序依次排列出的整个过程。反应历程又称为反应机理,以下均用“反应历程”一词。反应历程类试题以化学学科核心素养为测试宗旨,多以取材于前沿科研成果的反应历程图象为测试载体,要求学生能够在较短的时间内从图象、文字和设问中提取有效信息并进行加工、运用,最终解决实际问题,这一出题思路充分体现了化学学科的本质。因此,该类试题成为各地高考试卷中的常见题型。笔者以2024年北京、河北、安徽、江苏、广东、甘肃和上海等7个省市的新高考试卷中反应历程试题为研究对象,结合2019年人教版、鲁科版、苏教版和沪科版高中化学教材进行分析,从中归纳出教学启示,希望对相关教学有所裨益。

1 试题分析

1.1 考查形式

(1)从试题的作答形式来看,试题以选择题和非选择题两种形式呈现,并以前者为主。

(2)从试题的呈现形式来看,主要以文字、方程式以及图象的形式呈现。其中,试题图象主要包括物质能量-反应历程图象、物质相对能量-反应历程图象和催化反应-环式历程图象三大类。

1.2 考查内容和设问角度

(1)从考查内容看,《普通高中化学课程标准(2017年版2020年修订)》(以下简称新课标)的内容要求主要包括: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;通过实验探究,了解催化剂对化学反应速率的影响^[1]。

(2)从设问角度看,试题主要包括:反应历程的步数判断;最大能垒、反应焓变的计算;决速步骤方程式书写;在反应过程中涉及何种共价键的断裂与形成;在某一反应步骤中是否有电子的转移;催化剂、中间产物的确定;在反应过程中对催化剂、中间产物中元素化合价变化的分析;催化剂的特征;催化剂活性影响因素;催化剂的选择;等等。

1.3 考查能力和素养

(1)从考查能力看,根据《中国高考评价体系》对“关键能力”的定义,化学反应历程试题主要考查:理解与辨析能力、分析与推测能力和归纳与论证能力等^[2]。

(2)从考查素养看,重点考查“宏观辨识与微观探析”“变化观念与平衡思想”和“证据推理与模型认知”等学科素养,要求学生形成化学学科的思想和方法。同时,兼顾考查“科学态度与社会责任”。多维度分析2024年高考部分化学反应历程试题的结果如表1所示。

2 反应历程表征图象

2.1 物质能量-反应历程图象

(1)基元反应。反应物(离子、原子和自由基)一步直接转化为反应产物的反应为基元反应,图1为基元反应的物质能量-反应历程图象。

由图1可知,基元反应中物质状态变化为:反应物(A+B-C)→过渡态(A···B···C,旧键未完全断裂、新键未完



表1 多维度分析2024年部分高考化学反应历程试题的结果

试题来源	考查情境	考查内容	关键能力	核心素养
2024年河北卷T14	1,3-丙二胺(PDA)捕获CO ₂ ,并将CO ₂ 转化为MgC ₂ O ₄	总反应方程式以及某步骤方程式正误判断;不同路径下的产物是否相同;控速步骤为哪一步	理解与辨析能力、分析与推测能力和归纳与论证能力	微观探析;变化观念;证据推理;社会责任
2024年北京卷T13	苯在浓HNO ₃ 和浓H ₂ SO ₄ 作用下发生的反应	从产物稳定性以及反应速率的角度,判断竞争反应中更有利于发生哪种反应;苯加成产物以及取代产物的判断;反应过程中化学键的变化;催化剂的判断	理解与辨析能力、分析与推测能力	宏观辨识;微观探析;证据推理;模型认知;变化观念;平衡思想
2024年江苏卷T17	使用含氨基物质(化学式为CN-NH ₂ ,CN是一种碳衍生材料)联合Pd-Au催化剂储氢	氨基能将HCO ₃ ⁻ 控制在催化剂表面的原理;用重氢气(D ₂)代替H ₂ ,检测何种物质以确认反应过程中的加氢方式	理解与辨析能力、分析与推测能力、归纳与论证能力	宏观辨识;微观探析;证据推理;模型认知
2024年广东卷T19	CO ₂ 转化为化合物碳酸丙烯酯催化历程图象	催化剂的判断	分析与推测能力	宏观辨识;微观探析
2024年安徽卷T10	连续反应能量变化图象	反应进程示意图正误的判断	分析与推测能力	宏观辨识;微观探析;证据推理
2024年甘肃卷T10	甲烷在某含Mo催化剂作用下部分反应的能量变化图象	某步骤逆反应活化能的计算;不同步骤下,反应速率大小的比较;某步骤逆向反应的反应焓变的计算;该过程是否实现了甲烷的氧化(总反应方程式)	理解与辨析能力、分析与推测能力	宏观辨识;微观探析;证据推理;模型认知;变化观念;平衡思想
2024年上海卷T5	Xe与PtF ₆ 制备稀有气体离子化合物——六氟铂氙	催化剂的判断;氧化还原反应的判断	分析与推测能力	宏观辨识;微观探析

全形成的状态)→生成物(A-B+C);能量变化为:旧化学键断裂→吸收能量→能量升高→新化学键形成→释放能量→能量降低,生成物能量减去反应物能量即为该基元反应的反应热(ΔH)。根据基元反应碰撞理论,这里旧键的断裂与新键的形成均是因为分子碰撞造成的。值得注意的是,只有基元反应的反应物和产物间仅有一个能量峰,即一个活化能(E_a)。

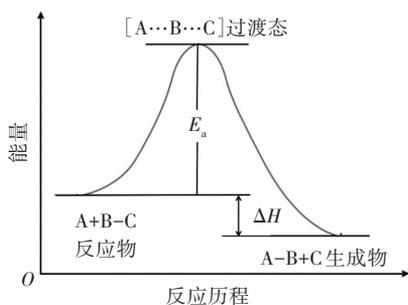


图1 基元反应的物质能量-反应历程

基元反应的活化能是反应历程中的重要概念,只有反应物分子克服这一能量屏障,化学反应才得以发生。表2给出了不同版本教材的基元反应活化能定义,其中苏教版和沪科版教材分别根据碰撞理论和过渡态理论给出了两种基元反应活化能的定义,而鲁科版和人教版均仅给出了一种。据此,笔者建议教师在教学过程中有必要加以补充完善。

表2 不同版本教材对基元反应活化能的定义^[3-6]

教材	理论来源	定义
鲁科版	过渡态理论	过渡态的能量与反应物的平均能量之差称为活化能
人教版	碰撞理论	发生有效碰撞的分子必须具有足够的能量,这种分子叫作活化分子;活化分子具有的平均能量与反应物分子具有的平均能量之差称为活化能
苏教版	碰撞理论	在化学反应中,能量较高、有可能发生有效碰撞的分子称为活化分子;活化分子的平均能量与所有分子的平均能量之差称为活化能
	过渡态理论	过渡状态的平均能量与反应物分子的平均能量之差称为活化能
沪科版	碰撞理论	把可能发生化学反应的碰撞称为有效碰撞,把能够发生有效碰撞的分子叫作活化分子,活化分子的平均能量和反应物分子的平均能量的差值称为活化能
	过渡态理论	过渡状态的平均能量与反应物分子的平均能量之差称为活化能

(2) 复杂反应。化学反应大多不是非基元反应而是复杂反应,其主要包括链反应(如燃烧)、可逆反应(对峙反应)、平行反应(竞争反应)和连续反应(连串反应)等。其中,可逆反应是指正反两个方向上都能进行的反应;平行反应是指反应物同时平行地进行不同的反应,通常将生成期望产物的反应称为主反应,其余为副反应;连续反应是



指反应产物同时可以进一步反应而生成其他产物的反应^[7]。复杂反应的历程是由基元反应构成的反应序列(路径),因此必然存在多个过渡态和中间态。其物质变化过程一般为:反应物 \rightarrow 过渡态1 \rightarrow 中间态产物1 \rightarrow 过渡态2 \rightarrow …… \rightarrow 生成物,其步数即基元反应的个数等于能量峰的个数。图2为 $X(g) \rightleftharpoons Y(g)$ ($\Delta H_1 < 0$), $Y(g) \rightleftharpoons Z(g)$ ($\Delta H_2 < 0$)反应的能变化图象。显然,该反应历程包括两个基元反应。

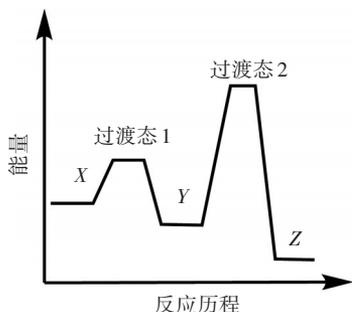


图2 连续反应的能量-反应历程(2024年安徽卷T10)

连续反应的速率主要取决于速率最慢的一步,通常将这一步反应称为速率控制步骤。可以用速控步的速率近似地作为整个反应的速率。 $X(g) \rightleftharpoons Z(g)$ 连续反应的速控步为第二步。研究决速步骤,可以找到控制反应速率的关键因素,从而优化反应条件和控制反应过程,提高反应效率和产率,并指导催化剂的设计和反应产物的预测。

在平行反应中,其主副反应进度受体系温度影响很大。由于主副反应活化能不同,当反应温度较低时,活化能小的反应容易进行,而活化能大的反应物难以吸收足够能量,从而跨过能垒转变为生成物,故低温对于活化能小的反应的选择性较好;升高温度,主副反应的反应速率均提高,但活化能大的反应速率的提高幅度更大,故高温往往对于活化能大的反应的选择性较好。例如,苯在浓 HNO_3 和浓 H_2SO_4 的作用下可生成产物I,也可生成产物II,如图3所示。在实际反应中,采取 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 的较低温度,产物以II为主。因此,当主反应活化能较低(或较高)时,可采用低温(或高温)来提高主反应的选择性。

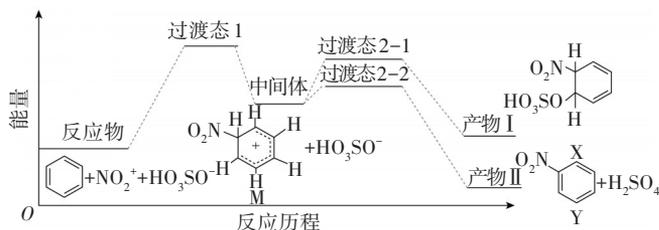


图3 苯在浓 HNO_3 和浓 H_2SO_4 作用下的反应历程
(2024年北京卷T13)

(3) 催化反应。催化反应分为均相催化反应和非均相(多相)催化反应。前者是指催化剂和反应物质处于同一相,如均为气态或液态;后者是指催化剂和反应物质不是同一相,反应在两相界面上进行。

图4为均相催化反应思维模型。整个过程可以理解为:① $A+K \rightarrow AK$,即慢反应;② $AK+B \rightarrow AB+K$,即快反应;总反应: $A+B \rightarrow AB$ 。催化剂K参与化学反应,并在反应结束前重新再生。催化反应是一种特殊的复杂反应,存在多个过渡态和中间态产物。

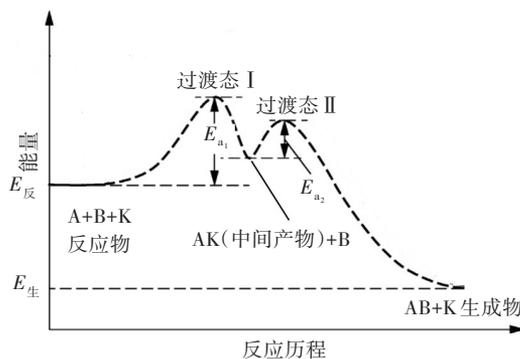


图4 均相催化反应思维模型

催化剂的加入从微观层面改变了反应原有的历程,显著降低了反应原有的活化能,极大地提高了反应速率。但是它并不能改变反应热力学平衡,即不能改变平衡常数,不能改变反应焓变,不能提高平衡转化率和平衡产率。化学平衡的位置是由热力学标准自由能之差(即 $\Delta G^\theta = -RT \ln K_p$)所决定的,催化剂的存在并不影响 ΔG^θ 值^[8]。

催化剂可以定向地显著降低某个反应的活化能,增大其速率常数,而对其他反应活化能降低得并不明显。因此,催化剂能够在宏观层面上提高目标产物未平衡时单位时间内的产率,即生产效率。

2.2 物质相对能量-反应历程图象

(1) 工业上的许多重要催化反应大多是多相催化反应,且催化剂多为固体物质,反应物为气态或者液态居多。

(2) 目前,物质相对能量-反应历程图象是表示非均相催化反应历程最准确、最科学的图象。

图5为甲烷在某含Mo催化剂作用下的部分反应历程,图6为2024年甘肃卷T10原始素材,即甲烷在某含Mo催化剂作用下制甲醇的反应历程。图象能够很好地呈现出反应过程中各个过渡态和中间态的相对能量,以及自由基种类的变化。在非均相催化反应中,第一步多为吸附过程,最后一步则为脱附过程。在吸附过程中,相对能量往往会降低,这可能是形成吸附化学键的同时释放能量所



造成的;在脱附过程中,相对能量会升高,可能是吸附化学键断裂需要吸收能量而导致的。需要说明的是,吸附、脱附过程并不是基元反应。

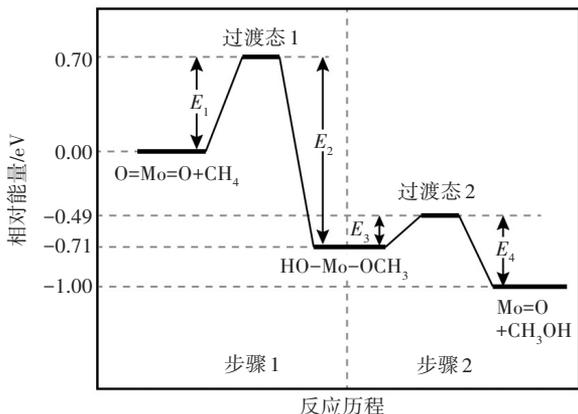


图5 甲烷在某含Mo催化剂作用下的部分反应历程

(3) 非均相催化反应历程一般为:反应物扩散至催化剂表面→反应物吸附在催化剂表面→反应物在催化剂表面发生反应→产物在催化剂表面脱附→产物扩散离开反应区。在催化剂表面是存在活性位点的,催化剂上的低配位原子、边界、阶梯、折裂和边角原子等往往可作为活性位点,吸附作用以及催化反应通常发生在活性位点上^[9]。在反应物分子吸附在催化剂表面活性位点(有效吸附)的过程中,伴随着原子之间电子的转移(电子云重排),遂形成一种特殊的化学键——吸附化学键,它会影响分子中原有的旧化学键断裂,并形成反应活性很强的自由基,自由基随之与其他微粒发生碰撞形成新的化学键,最终反应产物从催化剂表面完成脱附的同时伴随着吸附化学键断裂的现象。图7为非均相催化反应历程认知模型。

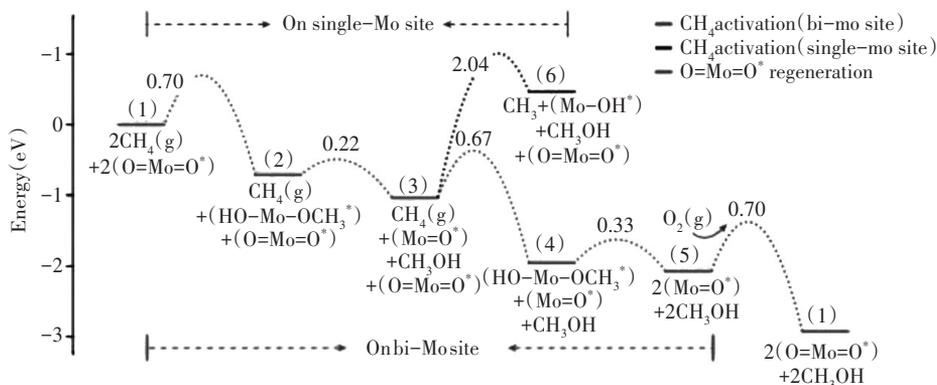


图6 2024年甘肃卷T10原始素材^[10]



图7 非均相催化反应历程认知模型^[11]

(4) 反应体系的温度对催化剂的活性至关重要。当体系温度过高时,不利于反应物分子在催化剂表面的吸附,原因是高温会导致反应物分子在催化剂表面的吸附量及浓度降低。此外,高温会导致催化剂活性微晶烧结长大、活性位点减少,从而造成反应速率降低;当体系温度过低时,反应物分子在催化剂表面断键解离成自由基的速率变慢,产物分子的脱附速率也随之降低,且低温难以提高反应速率常数,这会导致反应速率降低。

2.3 催化反应-环式历程图象

(1) 催化反应-环式历程图象是目前各省市高考中出现较多的催化反应历程图象,命题情境多为金属配合物离子(如铁、锰、钇等)催化某反应的一种反应历程,其一般认知模型如图8所示。通过一个箭头进入整个历程的物质,

是反应物;通过一个箭头最终脱离整个历程的物质,一般是生成物;催化剂通常参与整个循环过程,随反应物一起进入循环体系;转化历程中生成,随之又参与下一步反应,且一般不脱离整个历程的物质为中间产物。催化活性中心上的过渡金属元素往往伴随着电子的转移、化学键的断裂与形成,以及化合价的变化。

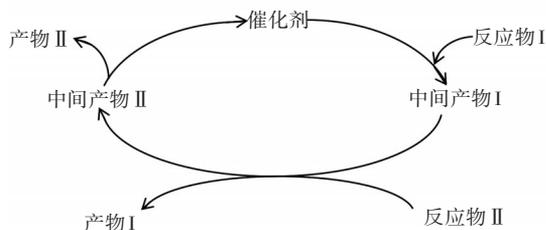


图8 催化反应-环式历程一般认知模型

(2) 图9为非水溶剂中CO₂转化为碳酸丙烯酯的催化反应-环式历程图象。结合图8可知,该反应中催化剂为AcOH和KI。

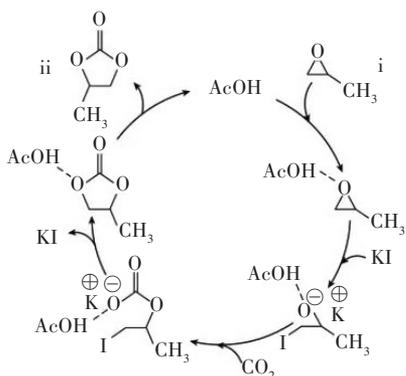


图9 非水溶剂中 CO_2 转化为碳酸丙烯酯的催化反应-环式历程[2024年广东卷T19(2)]

(3) 总结并归纳出以上反应历程图象的特点,其要点如表3所示。

表3 反应历程图象的特点

图象类别	反应类型	特点
物质能量-反应历程图象	基元反应	仅有一个能量峰
	复杂反应	有两个或以上能量峰
物质相对能量-反应历程图象	非均相催化反应	有吸附和脱附过程,有物质结构变化
	催化反应-环式反应历程图象	闭合环式、有进有出,有物质结构变化,可能伴随有电子转移

3 教学启示

3.1 聚焦概念,深化认识

(1) 在教学中,把头脑中存在的与科学概念不一致的认识叫作“迷思概念”^[8]。由于自身认知能力的局限性,再加之反应历程中的部分内容首次由大学化学反应动力学模块下移至高中阶段,造成学生难以充分理解该模块概念的全部含义,因此在教学过程中必须聚焦重点概念的突破,并对重要问题进行深度辨析。例如:学生常常误以为大多数反应均为一步进行;误以为催化剂不参加反应;误以为催化剂都是纯净物或单一化合物;误以为催化反应的物质能量-反应历程图象只有一个能量峰,误将中间产物与催化剂混为一谈;等等。

(2) 对概念的正确理解和深层次剖析是后续学习的前提条件。教师应积极帮助并引导学生概括、归纳反应历程中核心概念的特征内涵,避免学生产生以偏概全的错误认知,最终使学生能够自主地运用概念解决问题。

3.2 把握难度,依标施教

(1) 由近年高考题可知,反应历程试题在难度上有明

显增加的趋势,出现一些超出教材内容界限的概念,如活性中心、表面吸附位、催化载体、速率控制步骤、平行反应和连续反应等。针对上述陌生概念,教师在教学过程中可在遵循学生的认知能力和知识本身的逻辑前提下,进行适当的纵深推进。

(2) 反应历程在新课标中的内容要求仍属于“知道”层次,未提出较高学业要求。其在教学过程中的主要目的是帮助学生建立“化学反应是有历程”的认识观念,以加深其对基元反应、活化能和催化剂等概念的准确理解,而不是让学生掌握某个具体反应的历程。因此,在教学和试题命题时要把握好难度,根据新高考评价体系引导教学,依据新课标实施教学,而不应随意拔高学生的学习难度。

本文的有关拓展介绍,希望为同行开展相关教学提供参考。

作者简介:王聪哲(1993—),男,二级教师,研究方向:中学化学教育教学、创新性教学,E-mail:wangcongzhel223@163.com。

参考文献

- [1] 中华人民共和国教育部.普通高中化学课程标准(2017年版2020年修订)[S].北京:人民教育出版社,2020.
- [2] 教育部考试中心.中国高考评价体系[M].北京:人民教育出版社,2019.
- [3] 王晶.普通高中教科书化学选择性必修1[M].北京:人民教育出版社,2020.
- [4] 王磊.普通高中教科书化学选择性必修1[M].济南:山东科学技术出版社,2019.
- [5] 王祖浩.普通高中教科书化学选择性必修1[M].南京:江苏凤凰教育出版社,2023.
- [6] 竺际舜.普通高中教科书化学选择性必修1[M].上海:上海科学技术出版社,2023.
- [7] 陈钧.化学动力学中部分概念的理解[J].中学化学教学参考,2022(11):41-45.
- [8] 范晓凤,姜雪琴.消除错误前概念 重新认识催化剂[J].化学教与学,2019(7):11-15.
- [9] SUN Y F, GAO S, LEI F C, et al. Atomically-thin two-dimensional sheets for understanding active sites in catalysis [J].Chemical Society Reviews,2015,44(3):623-636.
- [10] MAO J, LIU H, CUI X J, et al. Direct conversion of methane with O_2 at room temperature over edge-rich MoS_2 [J].Nature Catalysis,2023(6):1052-1061.
- [11] 周小秀,刘陈香,钟辉生.催化机理在近五年高考试题中的考查研究[J].化学教与学,2023(16):73-77.