

复习与练习

# 催化剂在高考试题中的考查

湖南省耒阳市第二中学 421800 周伟华

《普通高中化学课程标准》(2017 年版)中与催化剂有关的描述多达 19 处,在多个模块涉及到,课程标准指出:知道化学反应是有历程的,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。近年来多套试题涉及到催化剂的考查,体现了当前高考中对催化剂问题的关注。

## 一、催化剂及催化机理

1902 年奥斯特瓦德 F. W. Ostwald 将催化定义为“加速化学反应而不影响化学平衡的作用”,国际纯粹与应用化学联合会 IUPAC 推荐的定义:存在少量就能显著地改变反应速率而其本身最后并无损耗的物质称为该反应的催化剂。

催化剂是能改变化学反应速率而在反应前后本身的质量和化学性质不变的物质。由于催化剂的质量和化学性质在反应前后不变,循环催化反应历程中既包含有催化剂参与的反应,又包括使催化剂再生的反应。

催化剂能改变反应速率,本质原因是因为它能改变反应的途径,当催化剂使反应所需的活化能降低,从而使反应物中活化分子百分数提高,有效碰撞几率增大,提高了化学反应速率。这种催化剂能加快反应速率,但是不能改变反应的焓变,不改变平衡的移动。

## 二、催化剂循环催化机理在高考试题中的考查角度及解析

### 考查一 催化原理涉及的化学方程式以及实验设计

2016 年北京卷题 27 涉及催化剂循环催化机理及相关实验设计,2018 年北京卷第 27 题亦如此,保持了试卷的稳定性和探究性。

例 1 [2016 年北京卷题 27 节选改编]以废旧铅酸电池中的含铅废料(Pb、PbO、PbO<sub>2</sub>、PbSO<sub>4</sub>及炭黑等)和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为原料,制备高纯 PbO,实现铅的再生利用。其工作流程如图 1。

(1)过程 I 中,在 Fe<sup>2+</sup> 催化下,Pb 和 PbO<sub>2</sub> 反应生成 PbSO<sub>4</sub> 的化学方程式是\_\_\_\_\_。

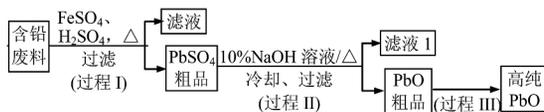
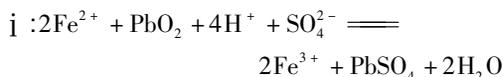


图 1

(2)过程 I 中,Fe<sup>2+</sup> 催化过程可表示为:



ii: ……

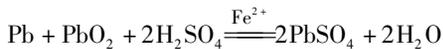
①写出 ii 的离子方程式:\_\_\_\_\_。

②下列实验方案可证实上述催化过程。将实验方案补充完整。

a. 向酸化的 FeSO<sub>4</sub> 溶液中加入 KSCN 溶液,溶液几乎无色,再加入少量 PbO<sub>2</sub>,溶液变红。

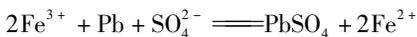
b. \_\_\_\_\_。

解析 (1)联想铅蓄电池的工作原理,不难以写出总反应为:



(2)①结合题目信息以及循环催化机理,答案中必须有 Fe<sup>2+</sup> 的参与和 Fe<sup>2+</sup> 的生成两个关键的反应,而且 Fe<sup>2+</sup> 的参与反应在先,Fe<sup>2+</sup> 的生成在后;

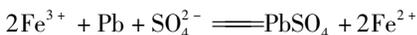
即在反应 i 中,Fe<sup>2+</sup> 被 PbO<sub>2</sub> 氧化为 Fe<sup>3+</sup>,那么反应 ii 中 Fe<sup>3+</sup> 会被 Pb 还原为 Fe<sup>2+</sup>,用总反应减去反应 i,可得反应 ii 的离子方程式



②立足循环催化原理,考查信息获取能力、实验方案设计能力以及文字表达能力。

首先找出实验目的,即“证实上述催化过程”,证明反应 i、反应 ii 成立。

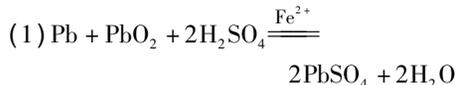
结合题干信息,步骤 a 在证明反应 i,那么步骤 b 就是验证反应 ii 的。结合反应 ii 的离子方程式



需要在步骤 a 反应后的红色溶液中加入适量的铅粉,观察溶液颜色的变化,若红色消失,则反应 ii

成立,反之,反应 ii 不成立。

答案:



②取 a 中红色溶液加入铅粉,充分反应后红色褪去。

考查二 识别图示、方程式中的催化剂、催化产物

例 2 [2017 年江苏卷题 18 节选]碱式氯化铜是重要的无机杀菌剂。

(1) 碱式氯化铜有多种制备方法,方法 2:先制得  $\text{CuCl}_2$ ,再与石灰乳反应生成碱式氯化铜。 $\text{Cu}$  与稀盐酸在持续通入空气的条件下反应生成  $\text{CuCl}_2$ , $\text{Fe}^{3+}$  对该反应有催化作用,其催化原理如图 2 所示。 $M'$  的化学式为\_\_\_\_\_。

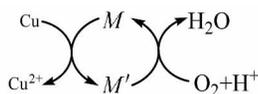


图 2

解析 由催化剂的循环催化机理以及题干信息“ $\text{Fe}^{3+}$  对该反应有催化作用”,反应历程必然包括  $\text{Fe}^{3+}$  的参与和  $\text{Fe}^{3+}$  的生成两个关键的反应,而由图可知  $\text{Cu} + M \rightarrow \text{Cu}^{2+} + M'$ , $M'$  被  $\text{O}_2$  氧化重新生成  $M$ ,故  $M$  是催化剂, $M'$  是中间产物。由氧化还原规律可知, $M$  为  $\text{Fe}^{3+}$  铁盐, $M'$  为  $\text{Fe}^{2+}$  亚铁盐。

答案: $\text{Fe}^{2+}$

启示 将物质制备过程中涉及的主要物质间的变化情况用图示或化学方程式等方式呈现给学生,考查学生观察能力、信息获取能力、推理分析能力及对氧化还原反应等方面的掌握情况。判断催化剂在图示或多步方程式中的位置是解题的关键之一。

考查三 催化剂与反应过程中能量变化、速率变化、平衡移动等

1. 能引起的变化

反应速率、缩短到达平衡的时间、提高反应的效率、反应活化能。

2. 不能引起的变化

平衡移动、平衡常数  $K$  值、平衡转化率、焓

变  $\Delta H$ 。

例 3 [2018 年北京卷题 7]我国科研人员提出了由  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  转化为高附加值产品  $\text{CH}_3\text{COOH}$  的催化反应历程。该历程示意图如图 3 所示。

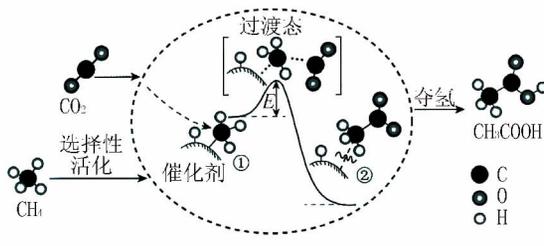


图 3

下列说法不正确的是( )。

A. 生成  $\text{CH}_3\text{COOH}$  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 键发生断裂

C. ① $\rightarrow$ ②放出能量并形成了 C—C 键

D. 该催化剂可有效提高反应物的平衡转化率

解析 识图:A、B、C 选项由图示不难判断说法正确。

D 选项,催化剂不能提高反应物的平衡转化率;故 D 选项错误。

例 4 [2015 年重庆卷题 11 节选]我国古代青铜器工艺精湛,有很高的艺术价值和历史价值,但出土的青铜器因受到环境腐蚀,欲对其进行修复和防护具有重要意义。

(3) 研究发现,腐蚀严重的青铜器表面大都存在  $\text{CuCl}$ 。关于  $\text{CuCl}$  在青铜器腐蚀过程中的催化作用,下列叙述正确的是\_\_\_\_\_。

A. 降低了反应的活化能

B. 增大了反应的速率

C. 降低了反应的焓变

D. 增大了反应的平衡常数

答案:(3) A、B

例 5 [2014 年海南卷题 8]某反应过程能量变化如图 4 所示,下列说法正确的是( )。

A. 反应过程 a 有催化剂参与

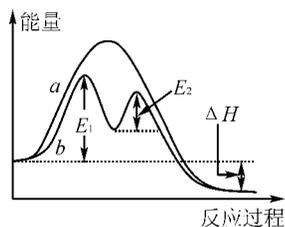


图 4

- B. 该反应为放热反应,热效应等于  $\Delta H$
- C. 改变催化剂,可改变该反应的活化能
- D. 有催化剂条件下,反应的活化能等于  $E_1 + E_2$

解析 A 选项,有催化剂参与的反应的活化能比无催化剂时反应的活化能有所降低,从而加快了反应速率,因此过程 a 没有催化剂参与,过程 b 有催化剂参与; A 错。

B 选项,从总能量变化角度可判断该反应为放热反应,热效应等于  $\Delta H$ 。

C 选项,改变催化剂,能改变该反应的活化能。

D 选项,由图可知,反应的活化能应等于  $E_1$ ,故 D 选项错误。

答案:BC

启示 催化剂通过降低反应的活化能加快反应速率,但是不能改变反应的焓变,不改变平衡的移动。有催化剂参与的反应过程-能量示意图通常会出现两个波峰,而不是教材中的一个波峰,能纠正并促进学生对催化剂催化机理的认识。

考查四 催化剂的选择性、催化效果比较

催化剂的选择性,催化剂的重要性质之一,指在能发生多个反应的反应体系中,某种催化剂在一定条件下只对其中某一反应起催化作用的性能。催化剂的选择性受反应条件、催化剂形态等影响。

催化剂的选择性在工业上具有特殊作用,可以有选择性使原料向制定的方向转化,减少副反应。对某一反应而言,催化剂也并非一种,往往有多种,不同的催化剂催化效果不同。

由于最慢的一步反应对总反应速率起决定作用,所以,催化剂通常通过催化其中的慢反应表示出来,且催化剂的浓度越大,反应速率越快。

例 6 [2018 年全国卷 II 题 27 节选]

$\text{CH}_4 - \text{CO}_2$  催化重整不仅可以得到合成气 (CO 和  $\text{H}_2$ ) ,还对温室气体的减排具有重要意义。回答下列问题:

(2) 反应中催化剂活性会因积碳反应而降低,同时存在的消碳反应则使积碳量减少。

相关数据见表 1:

		积碳反应	消碳反应
		$\text{CH}_4(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$
$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		75	172
活化能/ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	催化剂 X	33	91
	催化剂 Y	43	72

①由上表判断,催化剂 X \_\_\_\_ Y (填“优于”或“劣于”)理由是\_\_\_\_\_。

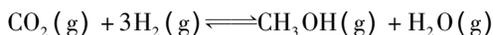
解析 首先要抓住题干关键信息:反应中催化剂活性会因积碳反应而降低,同时存在的消碳反应则使积碳量减少,推断出关键信息:积碳反应速率大,消碳反应速率小对应的催化剂催化性能劣于积碳反应速率小,消碳反应速率大对应的催化剂。

证据推断:

通常对于同一反应体系而言,使用催化剂能降低反应所需的活化能,所需的活化能越低,反应速率越快。

由表格数据可知:相对于催化剂 X,催化剂 Y 积碳反应的活化能大,积碳反应的速率小;而消碳反应活化能相对小,消碳反应速率大,故催化剂 X 劣于 Y。

例 7 [2016 年浙江卷题 28 节选]催化还原  $\text{CO}_2$  是解决温室效应及能源问题的重要手段之一。研究表明,在 Cu/ZnO 催化剂存在下, $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  可发生两个平衡反应,分别生成  $\text{CH}_3\text{OH}$  和 CO。反应的热化学方程式如下:



$$\Delta H_1 = -53.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{I}$$



$$\Delta H_2 \quad \text{II}$$

某实验室控制  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  初始投料比为 1:2.2,经过相同反应时间测得表 2 所列实验数

据:

[备注] Cat. 1: Cu/ZnO 纳米棒; Cat. 2: Cu/ZnO 纳米片;

表 2

T/K	催化剂	CO <sub>2</sub> 转化率/%	甲醇选择性/%
543	Cat. 1	12.3	42.3
543	Cat. 2	10.9	72.7
553	Cat. 1	15.3	39.1
553	Cat. 2	12.0	71.6

甲醇选择性:转化的 CO<sub>2</sub> 中生成甲醇的百分比已知:

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>

②H<sub>2</sub>O (l) = H<sub>2</sub>O (g); ΔH<sub>3</sub> = 44.0 kJ · mol<sup>-1</sup>

请回答(不考虑温度对 ΔH 的影响):

(1) 反应 I 的平衡常数表达式 K = \_\_\_\_; 反应 II 的 ΔH<sub>2</sub> = \_\_\_\_ kJ · mol<sup>-1</sup>。

(2) 有利于提高 CO<sub>2</sub> 转化为 CH<sub>3</sub>OH 平衡转化率的措施有 \_\_\_\_。

- A. 使用催化剂 Cat. 1
- B. 使用催化剂 Cat. 2
- C. 降低反应温度
- D. 投料比不变, 增加反应物的浓度
- E. 增大 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 的初始投料比

(3) 表中实验数据表明, 在相同温度下不同的催化剂对 CO<sub>2</sub> 转化成 CH<sub>3</sub>OH 的选择性有显著的影响, 其原因是 \_\_\_\_。

(4) 在图 5 中分别画出反应 I 在无催化剂、有 Cat. 1 和有 Cat. 2 三种情况下“反应过程 - 能量”示意图(完成图见图 6)。

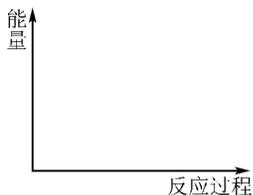


图 5

解析 本题重点解析与催化剂相关的(3)、

(4):

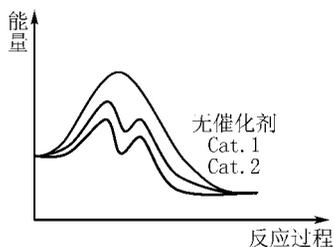


图 6

(3) 催化剂不改变平衡的移动, 不改变平衡转化率, 而表中数据转化率在相同条件下有区别, 引起了学生认知冲突, 要意识到此时反应未达到平衡, 同时不同的催化剂对反应 I 的催化能力不同, 因而在该时刻下对甲醇选择性有影响。

(4) 定位于催化剂的选择性, 即某种催化剂只对某个特定的反应起催化作用, 并不是对所有的反应都起催化作用。

不同的催化剂对反应 I 的催化能力不同, 由表格数据可知, 相同温度下使用 Cat. 2 反应 I 甲醇选择性更高。据此可判断 Cat. 2 催化效果更好, 因此, Cat. 2 降低反应所需活化能程度更大。解题时还需要注意甲醇选择性与催化剂的选择性内涵不同。

答案: (1)  $\frac{c(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{CO}_2) \cdot c^3(\text{H}_2)}$ ; +41.2

(2) CD

(3) 表中数据表明此时反应未达到平衡, 不同的催化剂对反应 I 的催化能力不同, 因而在该时刻下对甲醇选择性有影响。

(4) 见解析

近年来高考化学关于催化剂内容的试题已由简单的概念判断转变为将定性问题定量化, 结论问题过程化, 宏观问题微观化等, 通过图文、表格、流程、实验数据等多种信息呈现, 注重对化学核心素养的考查, 教学中要注意挖掘催化剂相关概念的内涵和外延, 促进学生认识发展, 建构知识体系, 形成解题能力与化学素养, 提高备考的针对性和有效性。

注: 本文系湖南省教育科学“十三五”规划课题《基于微信公众平台的高中化学微课程资源设计与应用》的阶段成果。

(收稿日期: 2018 - 02 - 10)