

Методические особенности изучения вопросов химической кинетики в школьном курсе химии

*И. С. Борисевич, старший преподаватель кафедры химии
Витебского государственного университета имени П. М. Машерова,
Е. Я. Аршанский, доктор педагогических наук, профессор кафедры химии
Витебского государственного университета имени П. М. Машерова*

В школьном курсе химии вопросы, связанные со скоростью химических реакций и зависимостью скорости реакции от различных факторов, рассматриваются в теме «Химические реакции» в X классе.

Понятие о скорости химической реакции в учебнике даётся только применительно к гомогенным реакциям. С нашей точки зрения, этого недостаточно. У учащихся следует сформировать знания о скорости реакции применительно к гетерогенным процессам и обратить их внимание на особенностях протекания гетерогенных реакций. Целесообразность этого обосновывает и тот факт, что при изучении данной темы учебной программой предполагаются демонстрации именно гетерогенных процессов.

Материал может быть изложен следующим образом. Допустим, у нас протекает гомогенная реакция — реагирующие вещества находятся в одинаковом агрегатном состоянии. Скорость такой химической реакции можно рассчитать по следующей формуле:

$$v = \frac{n_1 - n_2}{V \cdot t} \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3 \cdot \text{С}} \right],$$

где v — скорость химической реакции, n_1 — количество вещества до начала реакции, n_2 — количество вещества после реакции, V — объём реакционной системы, t — время протекания реакции.

Итак, скорость гомогенной реакции определяется количеством вещества, прореагировавшего или образовавшегося в единицу времени в единице объёма системы.

Несколько иначе обстоят дела с гетерогенными процессами — в тех случаях, когда реагирующие вещества находятся в разных агрегатных состояниях или оба вещества жидкие, но не смешиваются между собой, так как практически нерастворимы друг в друге. В

таких системах имеется граница раздела фаз и скорость гетерогенной реакции можно выразить следующей формулой:

$$v = \frac{n_1 - n_2}{S \cdot t} \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2 \cdot \text{С}} \right],$$

где v — скорость химической реакции, n_1 — количество вещества до начала реакции, n_2 — количество вещества после реакции, S — площадь взаимодействия реагирующих веществ, t — время протекания реакции.

Следовательно, скорость гетерогенной реакции определяется количеством вещества, прореагировавшего или образовавшегося в единицу времени на единице поверхности раздела фаз.

Любой гетерогенный процесс состоит из следующих стадий: 1) диффузия реагентов к реакционной зоне, находящейся на поверхности раздела фаз; 2) активированная адсорбция частиц реагентов на поверхности раздела фаз; 3) химическое превращение адсорбированных частиц в продукты реакции; 4) десорбция образовавшихся продуктов реакции; 5) диффузия продуктов реакции из реакционной зоны.

Записывая математическое выражение закона действующих масс, важно отметить, что концентрации веществ в кинетическом уравнении берутся в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам только в том случае, если реакция гомогенная, простая, протекает в полном соответствии со стехиометрическим уравнением и проводится при близких концентрациях исходных веществ. Во всех других случаях, в частности для гетерогенных процессов, значения степеней при концентрациях веществ не совпадают со стехиометрическими коэффициентами. Объясняется этот факт в вузовском курсе физической химии. Необходимо обратить внимание, что константа скорости зависит от двух факторов: природы реагирующих веществ и температуры.

По этой теме предусмотрено 2 демонстрационных опыта: зависимость скорости реакции от площади соприкосновения реагирующих веществ, каталитическое и некаталитическое разложение перекиси водорода. В первом случае берут две пробирки. В них наливают равный объём соляной кислоты с массовой долей 10 %. В первую пробирку помещают растёртый в порошок кусочек мела; во вторую пробирку — приблизительно равный по массе целый кусочек мела или мрамора. Более активно углекислый газ выделяется в случае с раздробленным мелом, следовательно, там больше площадь соприкосновения с кислотой. Во втором случае в химический стакан с раствором пероксида водорода добавляют немного оксида марганца(IV). Наблюдается бурное вспенивание жидкости в результате выделения кислорода. Таким образом, при проведении этих опытов изучается влияние на скорость реакции только двух факторов: площади соприкосновения реагирующих веществ и наличия катализатора.

Для более глубокого понимания учащимися материала о влиянии различных факторов на скорость реакции необходимо расширить соответствующий демонстрационный эксперимент. Для его проведения потребуется штатив, на котором закреплены два одинаковых сосуда Ландольта (если их нет, то можно использовать пробирки). Каждый из этих сосудов закрыт пробкой с изогнутой газоотводной трубкой, которая, в свою очередь, соединена резиновым переходником с ещё одной изогнутой газоотводной трубкой. Кроме того, необходимы два одинаковых химических стакана, две пробирки и спиртовка. Схема прибора представлена на рисунке 1.

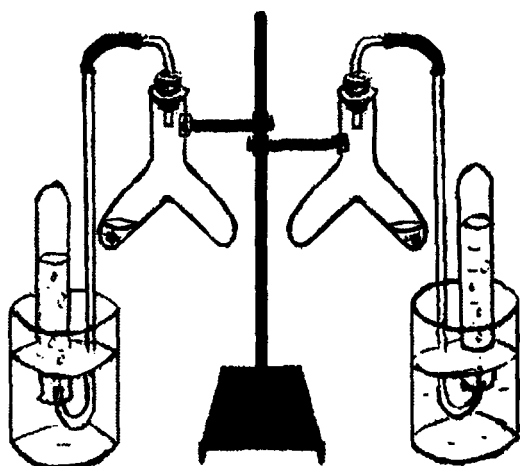


Рисунок 1 — Опыты по зависимости скорости химической реакции от различных факторов

В сосудах одновременно проводятся несколько опытов. О скорости реакции судят по объёму выделившегося газа. Обратите внимание, что масса твёрдых веществ, объёмы приливаемых жидких веществ, концентрации кислот (опыт 3) должны быть одинаковыми.

Опыт 1. Зависимость скорости химической реакции от концентрации: а) $Zn + HCl$ (0,1 моль/дм³); б) $Zn + HCl$ (0,05 моль/дм³).

Сравнив результаты опытов, делают вывод, что в случае а) объём выделившегося водорода больше, следовательно, чем выше концентрация реагирующих веществ, тем быстрее скорость реакции.

Опыт 2. Зависимость скорости химической реакции от природы веществ: а) $Zn + HCl$; б) $Zn + CH_3COOH$.

Сравнив результаты опытов, делают вывод, что в случае с соляной кислотой объём выделившегося водорода больше, следовательно, на скорость реакции влияет природа реагирующих веществ.

Опыт 3. Зависимость скорости химической реакции от поверхности соприкосновения: а) $Zn + HCl$ (0,1 моль/дм³); б) Zn (наполовину покрытый парафином) + HCl (0,1 моль/дм³).

Сравнив результаты опытов, делают вывод, что в случае б) объём выделившегося водорода меньше, скорость реакции ниже, так как меньше площадь соприкосновения реагирующих веществ.

Опыт 4. Зависимость скорости химической реакции от катализатора: а) $Zn + HCl$ (2 : 1); б) $Zn + HCl$ (2 : 1) + уротропин.

Сравнив результаты опытов, делают вывод, что в случае б) объём выделившегося водорода меньше, скорость реакции ниже, так как уротропин является ингибитором, т. е. веществом, которое замедляет химическую реакцию.

Опыт 5. Зависимость скорости химической реакции от температуры: а) $CuO + HCl$ (без нагревания); б) $CuO + HCl$ (при нагревании).

Сравнив результаты опытов, делают вывод, что в случае а) скорость реакции ниже, т. е. повышение температуры ускоряет данную реакцию.

При постановке эксперимента можно использовать другие реакции. Возможно проведение опытов в двух одинаковых химических стаканах, расположенных на чашах техномехимических весов (кроме опыта по зависимости скорости от температуры). О скорости в данном случае судят по изменению массы

стаканов с реагентами. Если скорость реакции выше, то масса стакана будет меньше.

В этой теме имеется также следующий лабораторный опыт: исследование влияния температуры и концентрации кислоты на скорость взаимодействия цинка (железа) и соляной кислоты. В ходе него выполняются два исследования. В пробирку помещают гранулу цинка, приливают небольшой объём соляной кислоты с молярной концентрацией растворённого вещества $0,1 \text{ моль/дм}^3$. Затем приливают в пробирку столько воды, чтобы объём раствора увеличился в два раза. Сравнивают интенсивность выделения водорода и делают вывод о влиянии концентрации кислоты на скорость химической реакции. Далее пробирку нагревают и по увеличению интенсивности выделения водорода судят о влиянии температуры на скорость реакции.

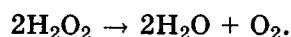
Данные опыты позволяют качественно оценить влияние различных факторов на скорость реакции.

На факультативных занятиях, во внеклассной работе и в ходе организуемой в большинстве школ исследовательской деятельности учащихся можно провести эксперимент и дать количественную оценку изменения скорости реакции под влиянием различных факторов.

Тему исследовательской работы школьников можно сформулировать как изучение скорости разложения пероксида водорода газометрическим методом.

Применение пероксида водорода во многих технологических процессах, а также в медицине, биологических системах и других областях основывается на его окислительных свойствах.

Наиболее характерный для пероксида водорода экзотермический распад в кислой среде может быть представлен уравнением:



Данный процесс идёт со значительной скоростью в присутствии веществ, способных окисляться выделяющимся кислородом. Катализаторами здесь могут быть ионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , смешанные катализаторы: $\text{CuSO}_4 + \text{MoO}_4^{2-}$, $\text{CuSO}_4 + \text{NiSO}_4$ и многие другие. За ходом реакции наблюдают по измерениям объёма выделившегося кислорода через различные промежутки времени от начала реакции (газометрический метод). Поскольку все реагенты в данном случае находятся в водном растворе (одна фаза), эти реакции могут служить примером гомогенной каталитической реакции. Реакция гетероген-

ного катализа идёт при добавлении твёрдых веществ: металлов (Co, Cu, Ni и др.) и оксидов (MnO_2 , Al_2O_3 и др.).

Цель данной работы состоит в изучении влияния различных катализаторов, взятых в водных растворах с различной концентрацией, а также температуры на скорость разложения пероксида водорода.

Для проведения работы необходимо следующее оборудование: газометр, секундомер, барометр, термометр, стакан объёмом $500\text{--}1000 \text{ см}^3$.

Следует приготовить такие реактивы: растворы пероксида водорода (H_2O_2) разной концентрации и растворы катализаторов (CuSO_4 , FeSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) также разной концентрации. В качестве катализаторов можно использовать и твёрдые вещества Co, Cu, Ni, MnO_2 , Al_2O_3 .

Работа выполняется в следующей последовательности.

1. Подготовка газометра к работе.

Используемый в работе газометр состоит из двух сообщающихся сосудов (рисунок 2). Один из них представляет собой градуированный цилиндр (2), второй — уравнивающий цилиндр (3). Оба цилиндра закреплены в штативах. Градуированный цилиндр закрыт пробкой с трёхходовым краном (6). Кран соединён гибкой трубкой через стеклянный переходник с пробкой (5), которая закрывает реакционный сосуд (1). Реакционный сосуд погружён в термостат (4) — стакан, в который налита вода определённой температуры. Газометр используется для изучения скорости любых реакций, в которых происходит выделение газообразного вещества.

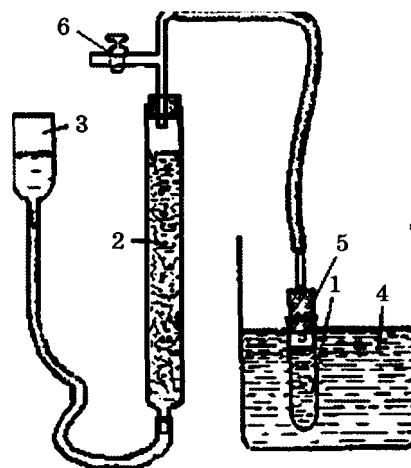


Рисунок 2 — Самодельный газометр:
1 — реакционный сосуд; 2 — градуированный цилиндр;
3 — уравнивающий цилиндр; 4 — термостат;
5 — резиновая пробка; 6 — кран

Если нет готового газометра, его можно сделать самим. В качестве градуированного цилиндра возьмите бюретку без крана, если нет подходящего уравнительного сосуда, используйте вместо него химическую воронку. Соедините их между собой гибкой трубкой. Верхнюю часть бюретки закройте пробкой с трёхходовым краном, который также с помощью гибкой трубки через стеклянный переходник с пробкой соедините с реакционным сосудом (пробиркой).

При открытом на атмосферу кране 6 газометр наполняют подкрашенной водой так, чтобы в градуированном цилиндре 2 её уровень находился бы на нулевом делении. Уравнительный цилиндр 3 при этом должен быть почти пустым. В обоих цилиндрах вода должна подняться на одинаковый уровень (по закону сообщающихся сосудов).

2. Проверка газометра на герметичность.

Для этого плотно вставляют пробку 5 в реакционный сосуд 1. Кран 6 закрывают, соединив, таким образом, реакционный сосуд с градуированным цилиндром 2, и опускают уравнительный цилиндр 3 на 15–20 см ниже его первоначального положения. При опускании уравнительного цилиндра 3 уровень воды в градуированном цилиндре 2 несколько понизится. Если через 1–2 минуты дальнейшего понижения не будет, то прибор герметичен. Если прибор не герметичен, надо выявить причину и устранить её — проверить надёжность всех соединений.

После проверки герметичности прибора уравнительный цилиндр 3 поднимают в первоначальное положение, отсоединяют реакционный сосуд и устанавливают уровень воды в градуированном цилиндре 2 на нулевом делении.

3. **Определение скорости реакции.**
Термостат 4, роль которого выполняет стакан, заполняют водой определённой температуры. Реакционный сосуд 1, наполненный раствором катализатора заданным объёмом и концентрацией, помещают в термостат.

После термостатирования (5–10 минут) в сосуд 1 вливают определённый объём пероксида водорода известной концентрации, раствор тщательно перемешивают и сосуд закрывают пробкой 5 при открытом на атмосферу кране 6.

Переключением крана 6 соединяют сосуд 1 и бюретку 2, включают секундомер. Каждое следующее измерение объёма в момент времени τ производят при одинаковых уровнях жидкости в бюретке и уравнительном сосуде. В начале реакции, когда скорость процесса велика, измерения проводят через 2 минуты, затем интервалы могут быть увеличены до 5 минут (чем выше температура, тем меньше время между измерениями).

Для дальнейших расчётов и построения графиков необходимо выполнить 6–12 измерений. Полученные данные заносят в таблицу 1. Аналогичным образом исследуют скорость разложения пероксида водорода при изменении температуры проведения опыта, концентрации пероксида водорода при изменении природы катализатора или его концентрации. Данные также заносят в таблицу 1.

Данные также заносят в таблицу 1.

Данные также заносят в таблицу 1.

Таблица 1 — Сводные результаты по изучению зависимости скорости реакции от различных факторов

№ измерения	Время измерения t , мин	Объём выделившегося газа в момент времени V_{τ} , см ³	Объём выделившегося газа (н.у.) $V_{n(\tau)}$, см ³	Скорость реакции v , см ³ /мин	$V_{\infty} - V_{n(\tau)}$	$\ln(V_{\infty} - V_{n(\tau)})$
1	2	3	4	5	6	7
<i>Разложение 3%-ного раствора пероксида водорода в присутствии 0,05M раствора $K_2Cr_2O_7$ при температуре 15 °C</i>						
1						
2						
...						
<i>Разложение 3%-ного раствора пероксида водорода в присутствии 0,05M раствора $K_2Cr_2O_7$ при температуре 25 °C</i>						
1						
2						
...						

1	2	3	4	5	6	7
<i>Разложение 6%-ного раствора пероксида водорода в присутствии 0,05М раствора K₂Cr₂O₇ при температуре 15 °С</i>						
1						
2						
<i>Разложение 6%-ного раствора пероксида водорода в присутствии 0,05М раствора K₂Cr₂O₇ при температуре 25 °С</i>						
1						
2						

4. Выполнение расчётов:

а) для более точных расчётов объём выделившегося газа в каждый момент времени (V_t) приводят к нормальным условиям (н. у.). При этом температуру газа и раствора считают равными температуре окружающего воздуха

(комнатная температура). Атмосферное давление измеряют с помощью барометра. Давление газа определяют по формуле: $P = P_{\text{атм}} - P_{\text{H}_2\text{O}}$, где $P_{\text{H}_2\text{O}}$ — давление насыщенного водяного пара над раствором, кПа; оно может быть условно равно давлению пара над водой (таблица 2).

Таблица 2 — Давление насыщенного пара воды при различных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	15	16	17	18	19	20
$P, \text{мм рт.ст.}$	12,79	13,63	14,53	15,48	16,48	17,53
$t, ^\circ\text{C}$	21	22	23	24	25	26
$P, \text{мм рт.ст.}$	18,65	19,83	21,07	22,38	23,76	25,21

Объём газа, приведённый к нормальным условиям в каждый момент времени, вычисляют по формуле:

$$V_{n(t)} = \frac{273 \cdot (P_{\text{атм}} - P_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot V_t}{(273 + t) \cdot 760},$$

где t — температура во время проведения опыта, °С. Данные заносят в таблицу 1;

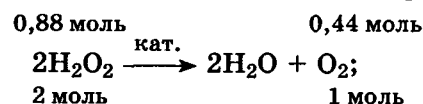
Пример. Какой объём кислорода выделится при полном разложении пероксида водорода объёмом 5 см³ с массовой долей 6% и плотностью 1,0204 г/см³ (таблица 3)?

Дано:

$V_{\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 5 \text{ см}^3,$
 $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,06 \text{ (6 \%)},$
 $\rho_{\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 1,0204 \text{ г/см}^3.$
 $V(\text{O}_2) - ?$

Решение:

1. Составляем уравнение реакции разложения пероксида водорода:



2. Для решения задачи используем формулы: $m = \rho \cdot V;$

$$w(\text{в-ва}) = \frac{m(\text{в-ва})}{m(\text{р-ра})}; n = \frac{m}{M}; V = n \cdot V_m;$$

3. Вычисляем массу и количество вещества пероксида водорода:

$$m_{\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{O}_2) = \rho_{\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot V_{\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 1,0204 \text{ г/см}^3 \cdot 5 \text{ см}^3 = 5,102 \text{ г},$$

$$m(\text{H}_2\text{O}_2) = m_{\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot w(\text{H}_2\text{O}_2) = 5,102 \text{ г} \cdot 0,06 = 0,3 \text{ г},$$

$$M_r(\text{H}_2\text{O}_2) = 2A_r(\text{H}) + 2A_r(\text{O}) = 2 + 32 = 34,$$

$$M(\text{H}_2\text{O}_2) = 34 \text{ г/моль},$$

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{m(\text{H}_2\text{O}_2)}{M(\text{H}_2\text{O}_2)} = \frac{0,3 \text{ г}}{34 \text{ г/моль}} = 0,009 \text{ моль};$$

4. Определяем количество и объём получившегося кислорода:

$$n(\text{O}_2) = \frac{1}{2} n(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,0045 \text{ моль},$$

$$V(\text{O}_2) = n(\text{O}_2) \cdot V_m = 0,0045 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ дм}^3/\text{моль} = 0,1 \text{ дм}^3 (100 \text{ см}^3).$$

Ответ: при полном разложении пероксида водорода выделится 100 см³ кислорода;

Таблица 3 — Зависимость плотности пероксида водорода от концентрации при 18 °С

w, %	1	2	4	6	8	10	12	14	16
$\rho_{\text{H}_2\text{O}_2}$, г/дм ³	1002,2	1009,8	1013,1	1020,4	1027,7	1035,1	1042,5	1049,9	1057,4
w, %	18	20	22	24	26	28	30	35	40
$\rho_{\text{H}_2\text{O}_2}$, г/дм ³	1064,9	1072,5	1080,2	1088,0	1095,0	1104,0	1112,2	1132,7	1153,6

г) зная теоретический объём кислорода (V_∞), выделившийся при полном разложении пероксида водорода, находят разницу между этой величиной и объёмом кислорода, выделившемся в момент времени τ . Данные заносят в таблицу 1.

5. Построение графика для нахождения скорости реакции. Строят график зависимости разности объёмов кислорода от времени ($V_\infty - V_{\text{H}(\tau)} = f(\tau)$) (рисунок 3). Скорость реакции определяют следующим образом. Проводят касательные к кинетической кривой в двух точках, как показано на рисунке 3. Величины тангенсов углов α_1 и α_2 определяют значение мгновенной скорости при $\tau \rightarrow 0$. Средняя скорость химической реакции равна:

$$v = \frac{\Delta y}{\Delta x}, \text{ где } \Delta x \text{ — отрезок } ab; \Delta y \text{ — отрезок } cd.$$

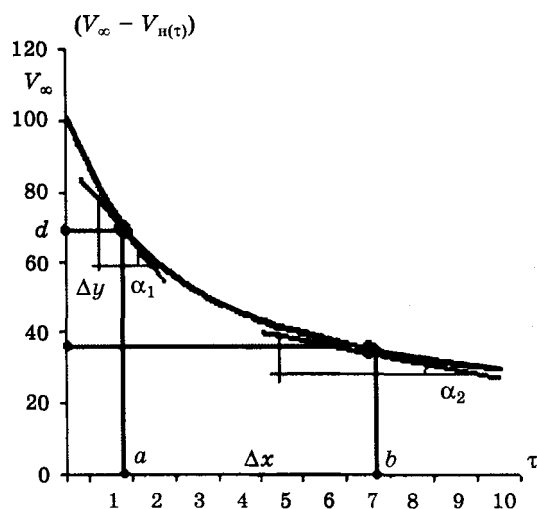


Рисунок 3 — Возможный вид графика для нахождения средней скорости реакции

6. Построение графика для нахождения константы скорости реакции. Строят график в координатах $(\ln(V_\infty - V_{\text{H}(\tau)})) = f(\tau)$ (рисунок 4).

Константа скорости химической реакции равна: $k = tg\beta = \frac{\Delta y}{\Delta x}$.

Размерность константы в данном случае мин⁻¹.

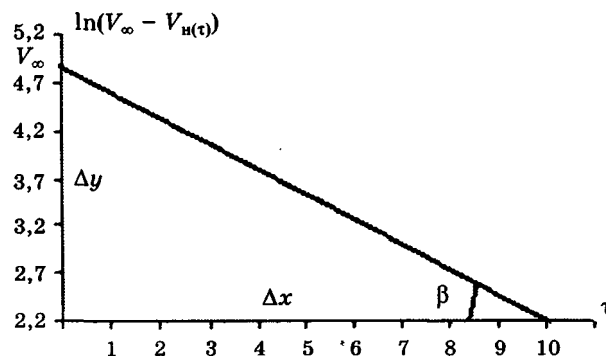


Рисунок 4 — Возможный вид графика для нахождения константы скорости реакции

Построение графиков осуществляют с помощью компьютера в программе Microsoft Word или Microsoft Excel (вкладка *Диаграмма*).

По полученным расчётным и графическим данным учащиеся судят о влиянии на скорость химической реакции таких факторов, как концентрация исходного вещества, природа и концентрация катализатора, температура.

Таким образом, отдельные вопросы физической химии, изучаемые в школьном курсе, могут более глубоко рассматриваться во внеклассной работе и при организации исследовательской деятельности школьников по химии. Это способствует углублению знаний учащихся по химии, формированию познавательного интереса к предмету и установлению прямой и обратной связи в системе «урок — внеклассная работа — исследовательская деятельность школьников».