

甲烷与氯气取代反应实验的创新设计*

江 军^{1**} 张 婷² 孙仁泽¹

(1. 常州市第三中学 江苏常州 213017; 2. 江苏省常州高级中学 江苏常州 213003)

摘要 基于甲烷氯代反应的机理, 对物质体系、反应容器、光照条件、实验表征等进行分析, 创新设计甲烷氯代反应实验, 利用数字化实验的压强和温度传感器采集的实验数据为支持, 更直观地多重表征甲烷与氯气发生的“取代”过程, 对于成功实现甲烷氯代反应实验具有指导意义。

关键词 甲烷 取代反应 光化学反应 数字化实验 自制教具 创新设计

DOI: 10.13884/j.1003-3807hxjy.2020080154

1 设计缘由

甲烷和氯气在光照条件下发生取代反应, 是高中化学典型的有机反应, 成功实验有助于学生对“取代反应”概念的认知。图 1 为苏教版新教材^[1]中的实验示意图, 实验方案为: 用一只集气瓶作为反应容器, 用排饱和食盐水法在集气瓶中先后收集 4/5 体积的氯气和 1/5 体积的甲烷气体, 用灯光照射瓶中的混合气体。但实验后发现该方案存在以下不足:

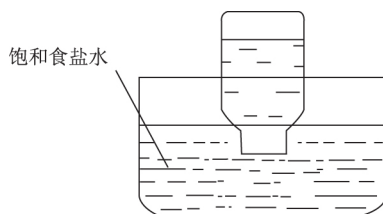


Fig 1 Experimental diagram in the textbook
图 1 教材实验示意图

(1) 集气瓶直径较大, 即使生成了氯化氢气体溶于水, 短时间内气体体积减少引起集气瓶内液面上升并不明显;

(2) 无论教材还是教学中都强调“有油状液滴生成”, 但实验中并未发现此明显现象; 且用排饱和食盐水法在集气瓶中充入氯气和甲烷气体, 集气瓶的内壁难免会留下水滴, 对于预期的特征现象“油状液滴”的观察有干扰;

(3) 为降低氯气的溶解损失选用饱和食盐水, 但玻璃水槽盛放的饱和食盐水用量太大;

(4) 未明确灯光类型、照射时间、灯与集气瓶的距离等实验条件, 实验结果差异较大。

因此, 该实验成为高中化学实验教学中的疑难实验, 也是中学化学教师探究改进的焦点实验。为此, 笔者从取代反应的机理创新设计实验, 利用数字化实验技术监测甲烷氯代反应实验中压强、温度的变化情况, 以此来表征甲烷与氯气发生的“取代”过程。

2 设计思路

2.1 实验原理分析

甲烷和氯气的混合气体在光照下发生取代反应, 甲烷分子里的 4 个氢原子逐步被氯原子取代, 生成一系列甲烷的氯取代物 (CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4) 和氯化氢。甲烷的 4 种氯代产物都不溶于水。常温下, 除 CH_3Cl 为气体外, 其余的氯取代物均为液态。能说明该取代反应的特征现象是: (1) 混合气体黄绿色变浅; (2) 有油状液滴生成; (3) 生成氯化氢气体 (极易溶于水), 溶于水后气体体积明显减少。

2.2 物质体系分析

甲烷的氯代反应是一种自由基反应, 而自由基反应一般在气相或非极性溶剂中进行^[2]。反应体系中如果有氧气或其他杂质存在, 它们能与自由基 ($\text{CH}_3\cdot$) 结合成更为稳定的自由基 ($\text{CH}_3\text{OO}\cdot$), 使反应减慢或停止^[3]。因此, 需要反应物甲烷和氯气是纯净干燥的, 在制取、收集、转移等环节中尽量做到“无氧、无水、无氯化氢”, 即不用排水法收集甲烷、不用排空气法收集氯气, 具体措施如下:

(1) 甲烷的制取。将无水醋酸钠、氢氧化钠和氧化钙按质量比为 6 : 3 : 2^[4] 混合研磨后, 迅速装填于大试管, 加热, 将产生的气体通过装有浓硫酸

* 常州市教育信息化在建项目“高中理科数字实验的应用与创新”(编号: 20024); 江苏省教育科学“十三五”规划 2020 年度重点资助课题“指向高中学科核心素养的大单元教学设计研究”(编号: B-a/2020/02/04)

** 通信联系人, E-mail: sczjiangjun@189.cn

的洗气瓶进行干燥后再收集。

(2) 氯气的制取。用高锰酸钾和浓盐酸在常温下反应制取氯气。因甲烷的氯代反应产物中有 HCl 生成, 为避免干扰, 需将制取的氯气分别通过装有饱和食盐水、浓硫酸的洗气瓶进行除 HCl、干燥后再收集。如用氯酸钾和浓盐酸在常温下反应制取氯气^[5], 应考虑到有许多副反应发生, 得到的氯气含多种杂质, 特别是 ClO_2 和 Cl_2O 极易爆炸^[6], 故不建议用此法。

(3) 气体的收集。为减少气体反应物中混有空气中的氧气等杂质气体, 在收集甲烷、氯气之前, 先至少收集其制取、除杂、干燥等装置的容积之和 1 倍的气体弃去, 之后再收集至塑料注射器 (多班实验教学可收集在橡胶球胆备用)。

2.3 反应容器设计

为使反应容器中充入气体反应物实现“无氧无水”, 就不能用排饱和食盐水法。考虑到压强传感器的使用注意点 (压强传感器的导气管处于氯气中会使压强传感器损坏), 最终自主设计了针筒式气体反应器 (如图 2 所示)。主体是一个圆筒形的玻璃管 (容积约 250 mL), 下端有一个支管口, 上端旋接了带导气管的螺口塑料盖, 中间是可移动的 PE 活塞, 将反应器分隔成反应和测压 2 个空间。反应空间充入气体反应物, 测压空间通过导气管连接压强传感器, 如果反应空间有压强变化则会导致活塞移动, 测压空间的压强就会相应改变, 变化量将被压强传感器监测到。

2.4 光照条件分析

光化反应的发生依靠光活化, 光活化的能量来自光子, 取决于光的波长, 由于光活化分子的数目

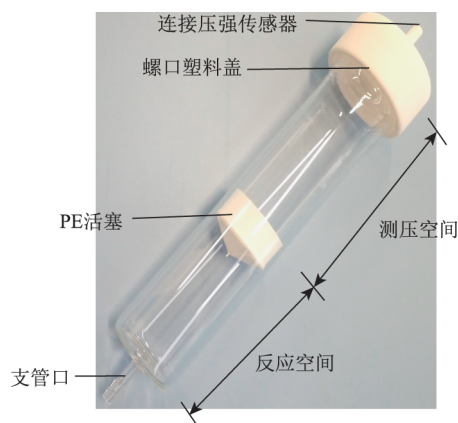


Fig. 2 Self-made needle cylinder gas reactor

图 2 自制针筒式气体反应器

与光的强度成正比, 故在足够强的光源下常温时光化反应可进行^[7]。因此, 选择光源既要考虑其波长 (提供能量), 又要考虑其光强。波长较短的光如紫光 (400~440 nm)、紫外线 (小于 400 nm) 的光源可以有效地把 Cl_2 分子离解成氯自由基。高压汞灯是紫外固化的标准灯, 通电后放电管产生很强的可见光和紫外线, 紫外线照射在荧光泡壳上, 发出大量辐射较强的 365 nm 的长波紫外线^[8]。较多的教师^[9-11]认为 250 W 高压汞灯作为光源的效果较好, 但也指出有热辐射^[12]和发生爆炸的安全隐患^[13]。考虑到甲烷是一种温室气体, 如其受光源的热辐射影响会导致升温, 则需考虑选用冷光源避免此影响。为此, 进行光源热辐射影响的对比实验: 在 60 mL 粗口塑料针筒内充入 50 mL 甲烷, 粗口套上胶帽 (开小孔), 将温度传感器探针从胶帽小孔处插入; 光源距离针筒外壁 1 cm, 持续照射 10 min, 监测温度的变化情况 (见表 1)。

表 1 光源热辐射影响的对比实验

Table 1 Contrast experiment of thermal radiation effect of light source

序号	光源类型	品牌、型号及规格参数	电源类型及电压	温度/℃				
				初始	1 min	3 min	5 min	10 min
1	自镇流高压汞灯	上海亚明, 250 W	220 V	26.2	37.0	45.4	50.6	62.7
2	紫外线高压汞灯	上海铭耀, 250 W	220 V	26.3	26.7	38.0	44.8	55.7
3	LED 强光手电 (强光、散光模式)	GOREAD Y37, 进口 XML-T6 灯珠	锂电池, 3.7 V	28.0	28.0	27.9	27.8	27.9
4	LED 紫光手电 (强光、散光模式)	AloneFire E17, 395 nm+365 nm 双灯	锂电池, 3.7 V	27.0	27.2	27.2	27.2	27.2

实验发现, 2 种高压汞灯都具有非常明显的热辐射, 使甲烷气体升温较高; 2 种 LED 手电的热辐射都不明显, 可以忽略。有教师认为: 气温较低时, 利用灯泡的热幅射或用热毛巾捂烧瓶的背光面, 可以提高混和气体的温度, 有利于该取代反应的进行^[12]。但理论上, 光化反应的活化能来源于

光, 所以光化反应的速率主要取决于光的强度, 而受温度的影响很小, 一般每升高 10 ℃, 速率仅增加 0.1~1 倍。光活化本身丝毫不依赖于温度, 速率随温度的任何增高, 都是由于光活化后, 又继续进行着热反应对温度的敏感^[14]。

综上所述, 结合 LED 强光手电和紫光手电的

对比实验效果, 最终选用 LED 紫光手电, 既能提供反应所需的紫外线, 又能避免热辐射对实验的影响, 且使用简单, 携带方便。但紫外线对人的皮肤、眼睛有伤害, 不能用眼睛直接观察, 故实验中采用遮光布围挡的安全防护措施, 同时用摄像头实时观察。由于光强与距离有关, 距离近, 光强大。经对比实验, LED 紫光手电前端距离反应器外壁约 2 cm, 实验完成的时间 (约 5 min) 能满足课堂教学要求。

2.5 实验表征分析

2.5.1 对生成油状液滴的观察

对于“有油状液滴生成”, 有的实验改进后看到管内壁和液面上出现油状液滴^[15], 但笔者重复实验并未发现此明显现象; 也有教师认为内壁上是油珠还是水珠存在疑问^[9]。观察用排饱和食盐水法收集气体反应物, 集气瓶 (或量筒) 内壁难免会留下水滴, 溶解了氯气的水珠呈现黄绿色, 再经过高压汞灯等灯光照射, 看起来是有些像油状液滴。为了避免实验前容器内壁就有水滴存在, 本实验将纯净干燥的气体反应物充入反应容器, 即气相的反应体系, 如果实验后容器内壁能出现液滴, 即液滴是“从无到有”, 那就很能说明问题了。经过多种实验方案发现, 使用食品保鲜塑料袋 (聚乙烯) 或玻璃针筒作为反应容器, 可以观察到塑料袋或玻璃针筒内壁上有雾状物及油状小液滴附着。

2.5.2 对生成氯化氢气体的检测

对于“生成氯化氢气体”, 有教师将反应后的气体靠近盛浓氨水的试剂瓶口有浓烟产生, 或注入硝酸酸化的硝酸银溶液有白色沉淀产生, 并认为虽然用氯气进行上述实验也会出现相同的现象, 但从颜色上可以区别氯气与氯化氢气体^[16]。笔者用氯气传感器 (量程为 0~20 ppm) 和甲烷传感器 (量程为 0~5% LEL) 检测反应后的剩余气体, 发现甲烷和氯气的含量均超量程, 说明仍然有一定量的甲烷和氯气没有反应完, 只不过氯气含量降低后黄绿色不明显而已。因此, 用紫色石蕊溶液、浓氨水或硝酸银溶液等检验生成氯化氢气体的方法显得不够严谨。

甲烷的氯代反应总体上是气体体积缩小的反应, 但该反应不能进行到底, 生成物主要是氯化氢气体, 生成的 CH_3Cl 常温下是气体, 而 CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 等在常温虽是液体, 但由于生成的量很少, 故反应气体总体积减小不是太大。常用的方法是利用氯化氢与氯气溶解性的巨大差别, 根据

氯化氢极易溶于水引起压强迅速减小的性质, 设计成“液面升高”或“喷泉实验”, 以便达到良好的视觉效果。为了减少氯气的溶解, 通常选用饱和食盐水。考虑到 1 体积的水大约能溶解 500 体积的氯化氢, 所以只需少量的饱和食盐水即可溶解生成的氯化氢。本实验利用胶头滴管的胶帽挤入约 2 mL 饱和食盐水同样造成了压强迅速减小的效果, 且用压强传感器监测体系的压强变化, 能表征反应进行的过程和程度。

2.5.3 对反应放热的测量

有教师观察到实验开始后量筒内的水位会先下降后上升, 认为水位先下降是量筒内气体因反应热而膨胀^[13]。其实, 水位下降只能说明体系压强增大 (或气体体积变大), 并不能直接说明一定是反应热引起, 比如光源的热辐射也会导致气体受热膨胀而使水位下降甚至有气泡冒出的情况, 故本实验采用冷光源再使用温度传感器来监测其反应体系的温度就能表征反应放热的情况了。

3 设计方案

3.1 仪器及药品

仪器: 200 mL 自制针筒式气体反应器 (含 PE 活塞、螺口塑料盖)、LED 紫光手电、止水夹、胶帽、笔记本电脑、数据采集器、压强传感器、温度传感器、摄像头、遮光布、铁架台 (带铁夹)。

药品: 实验前制取 30 mL 纯净干燥的甲烷和 120 mL 氯气充入针筒式气体反应器中、饱和食盐水。

3.2 实验方案

(1) 设置软件, 组装实验装置

①用数据线连接笔记本电脑、数据采集器、压强传感器、温度传感器、摄像头, 打开实验软件, 系统自动识别所接入的传感器, 设置实验软件, 准备记录 $t-p$ 、 $t-\theta$ 曲线。

②如图 3 所示, 针筒式气体反应器下部空间充入 30 mL 甲烷与 120 mL 氯气, 下端管口连接装有饱和食盐水的胶帽, 并用止水夹夹住胶帽, 上部空间通过导气管连接压强传感器。用橡皮筋套在反应器上将温度传感器探针前端与反应空间外壁紧贴。

③将 LED 紫光手电水平夹持在铁夹上, 其前端距离反应器外壁约 2 cm。用遮光布围挡 (区域如虚线所示) 的安全防护措施, 同时用摄像头实时观察。

(2) 开始实验, 采集实验数据

①点击“开始”采集 $t-p$ 、 $t-\theta$ 曲线, 同步录

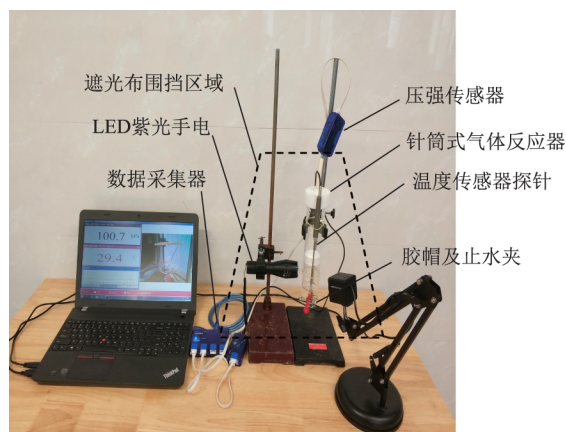


Fig. 3 Experiment device

图 3 实验装置

制实验视频。

②开启 LED 紫光手电(强光、散光模式)照射反应器中的混合气体,观察混合气体的颜色变化、反应器内壁的现象;当压强数值下降后,挤入胶帽内的饱和食盐水,观察实验曲线变化。

4 实验现象与数据分析

实验后观察到反应器内混合气体的黄绿色褪去,说明氯气参与了反应,即甲烷和氯气在光照下发生反应。采集的实验曲线如图 4 所示。分析 $t-\theta$ 曲线可知,温度从开始的 $29.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 逐渐上升至最高值 $32.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($179\sim 220\text{ s}$),说明该反应是放热反应; 220 s 之后温度逐渐下降,可能是因相对较低的环境温度造成热量散失; 265 s 左右温度出现小幅下降,可能是因 260 s 时挤入少量饱和食盐水造成。观察 $t-p$ 曲线,可以分为 3 段分析,第 1 段是压强从开始的 100.7 kPa 快速上升至最高值 107.7 kPa ($103\sim 105\text{ s}$),对应的温度从 $29.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 逐渐上升至 $30.6\text{ }^{\circ}\text{C}$,说明压强的增大可能与温度升高有关;第 3 段在 260 s 时挤入饱和食盐水后压强从 98.9 kPa 快速下降至 310 s 的 87.3 kPa ,而对应的温度几乎不变,说明有气体溶于少量饱和食盐水,即气体的物质的量迅速减小引起压强快速下降。这是什么气体?在反应器中,未反应完的甲烷不溶于水,未反应完的氯气在饱和食盐水中的溶解度比较小,那可能是生成的某种气体?在反应体系中有 C, H, Cl 这 3 种原子,根据可能组成的气体溶解性,可以推测出这应是极易溶于水的氯化氢气体。生成物氯化氢中的氢原子来自于甲烷,甲烷失去 1 个氢原子还会和 1 个氯原子结合,根据氯原子数量的不同,分别会生成了一氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷、四氯甲烷。根据沸点数据可知,二氯甲

烷、三氯甲烷、四氯甲烷常温下是液态,这由约 240 s 时观察到反应器的内壁附着白色雾状物及小液滴得到证实。第 2 段是压强从最高值 107.7 kPa ($103\sim 105\text{ s}$) 逐渐下降至 98.9 kPa ($259\sim 261\text{ s}$),而此时段内温度从 $30.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 逐渐上升至最高值 $32.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($179\sim 220\text{ s}$) 后略微下降至 $30.1\text{ }^{\circ}\text{C}$,说明压强下降的主要原因不是温度变化,而可能是气体的物质的量减小引起压强减小,说明反应向着气体的物质的量减小的方向进行,即生成的二氯甲烷、三氯甲烷、四氯甲烷常温下是液态,引起压强不断下降。

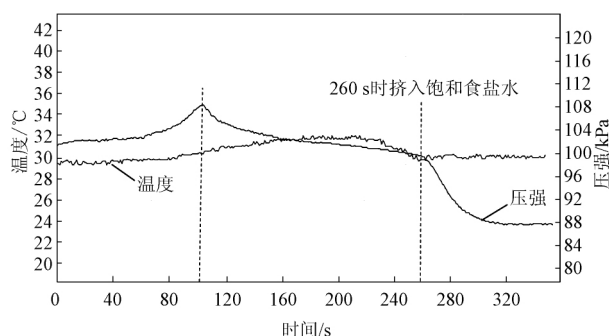


Fig. 4 Pressure and temperature curves during reaction

图 4 甲烷与氯气光照反应中压强、温度变化

5 实验教学意义

(1) 推动甲烷氯代实验教学的创新

基于甲烷氯代反应的机理创新设计本实验,让这一高中化学疑难实验不再疑难,且能很好地满足实验教学的需要,以探究的方式学习,由表及里分析,让抽象的反应显性化,帮助学生认识取代反应及其变化的本质和规律,充分发挥了化学实验促进学生认知的教育功能。

(2) 提升学生的化学核心素养

利用数字化实验技术监测甲烷氯代反应实验中压强的变化情况,结合实验观察到混合气体黄绿色褪去、有雾状物及小液滴生成的现象,推测生成物,以此多重表征甲烷与氯气发生的“取代”过程,使学生真正“看到”取代反应的发生,有利于学生形成科学探究思维,促进了证据推理与模型认知、科学探究与创新意识等化学学科核心素养的发展。

(3) 启发师生的实验创新思维

依据压强传感器不能直接与氯气接触的使用特点,自主设计了针筒式气体反应器,提供了对有腐蚀性气体反应体系进行压强传感器采集信号的解决方案,这样的实验仪器设计能激活师生的创新思维。启发引导学生根据已有知识分析实验曲线,做

出预测和假设,形成科学探究的思维方式。

(4) 体现节约、环保、安全的理念

本实验的成功还得益于针筒式气体反应器良好的密封性,有效防止有毒气体外泄;极大减少了饱和食盐水的用量;采用遮光布围挡避免了紫外线的伤害;尾气处理方便快捷,只需将反应剩余气体注入到 NaOH 溶液中即可;按本实验采用的光源和灯与反应器的距离进行实验安全可靠,多次实验均未发生爆炸情况。整个实验设计体现了节约、环保、安全的理念,对学生的环保意识和安全意识培养很有帮助。

(5) 对于传统实验具有指导意义

掌握了甲烷氯代反应实验的气相反应体系、光照条件、“从无到有”观察油状液滴等实验关键因素,即使不使用数字化实验技术的压强、温度传感器,按本实验方案稍作修改成传统实验(可使用常规的塑料注射器),依然有很好的实验效果。

参 考 文 献

[1] 王祖浩. 普通高中教科书:化学第二册(必修). 南京:江

苏凤凰教育出版社,2020:58

- [2] 徐寿昌. 有机化学. 2 版. 北京:高等教育出版社,1993:33
- [3] 曾昭琼. 有机化学(上册). 4 版. 北京:高等教育出版社,2004:37
- [4] 徐春秀. 江西化工,2011(2):48—51
- [5] 闫生忠,陈琳,王科旺,等. 化学教育(中英文),2018,39(16):21—24
- [6] 王祖浩,吴星. 高中化学教学参考书:化学1(必修). 4 版. 南京:江苏教育出版社,2014:42
- [7] 天津大学物理化学教研室. 物理化学(下册). 4 版. 北京:高等教育出版社,2001:263
- [8] 杨茵. 中学化学教学参考,2016(12):54
- [9] 周存军. 化学教育,2015,36(15):66—68
- [10] 李琼,李永红,姜建文. 化学教育(中英文),2018,39(23):65—70
- [11] 费芳芳. 教育与装备研究,2020(4):49—51
- [12] 王金龙. 化学教学,2006(10):6—8
- [13] 刘怀乐. 教学仪器与实验,2009,25(7):28—30
- [14] 天津大学物理化学教研室. 物理化学(下册). 3 版. 北京:高等教育出版社,1993:352—353
- [15] 刘英杰. 化学教学,2011(1):42—43
- [16] 张荣和. 化学教学,2010(7):17—19

Innovative Design of Methane and Chlorine Substitution Reaction Experiment

JIANG Jun^{1**} ZHANG Ting² SUN Ren-Ze¹

(1. Changzhou No. 3 High School, Changzhou 213017, China;

2. Changzhou Senior High School of Jiangsu Province, Changzhou 213003, China)

Abstract Based on the mechanism for chlorination of methane, this paper analyzed material system, reaction vessel, light conditions and experimental characterization, and then designed methane and chlorine substitution reaction. The research findings were supported in terms of experimental data collected by pressure and temperature sensors in digital experiment to explicitly characterize the “substitution” process of methane and chlorine. The research provides implications to improve the experiment of chlorination of methane.

Keywords methane; substitution reaction; photochemical reaction; digital experiment; self-made teaching materials; experimental innovation design