

基于大单元学习的高三化学反应原理专题复习*

——催化剂和反应调控

郑玉海^{1**} 褚幼萍²

(1. 天津市第四中学 天津 300211; 2. 浙江省苍南中学 浙江温州 325800)

摘要 根据学情诊断确定了以“催化剂和反应调控”为主题的高三大单元复习; 结合课标与高考要求勾勒出“催化剂”的认知发展进阶图式, 以此为教学目标组织了 3 个微专题: “探寻催化剂, 重现反应历程”“走进微观世界——化学反应机理”“化学反应选择性与催化剂活性”。每个微专题都精选试题案例, 设计问题链外显思维轨迹, 评价学习变化结果, 以引导形成正确的方法策略和认知模型, 进而能够系统全面和微观本质地认识“催化剂”的相关内容。

关键词 大单元教学 微专题 催化剂 反应调控 高三复习

DOI: 10.13884/j.1003-3807hxjy.2022100065

单元教学设计是推动课堂转型的一个支点^[1], 它通常以特定的大主题或大任务为中心, 对学习内容进行分析、整合、重组和开发, 能统筹规划和科学设计教学目标、情境、活动和评价等一系列要素, 能充分体现“大课程”和“大概念”的教学理念。高三单元教学的任务是将零散碎片化的知识进行关联整合, 对粗浅表层的记忆进行深入本质的剖析以形成系统化、结构化的认知图式, 便于记忆与迁移, 转化为解决实际问题的学科能力, 达成精准高效的复习。

1 大单元教学主题的确定

“催化剂”作为“工业的宠儿”和“高考的热点”, 它在教材中的笔墨不多且分散, 难以整理成知识网络, 容易造成系统性认知的缺失, 因此, 学生在解决实际问题时就会出现无从入手或是难以调用认知角度的困境。调查表明学生对高考中的“催化剂”(及其相关的“反应调控”)认识浅表、应用有限。针对这样的考点, 教师就十分有必要进行整合性地复习, 即采用基于大单元视域下微专题的教学策略, 引导学生建构完整的思维模型。本文基于这样的背景确立了以“催化剂和反应调控”为主题的单元复习教学。

1.1 教材分析

图 1 对分散在鲁科版新教材《化学反应原理(选择性必修 1)》^[2]中多处的“催化剂”栏目进行简要地梳理, 既有显性信息: 催化剂具有高效性和选择性; 催化剂不改变平衡常数和转化率……又有需要挖掘的学科内涵: 催化剂对速率的影响程度大于温度对速率的影响, 故在工业生产中能降低能耗;

如何基于催化剂的活性考虑温度的选择和原料的净化等工业措施……另外, 在高三复习教学时还有必要拓展教材的深广度, 如: 将“Cl₂·催化 O₃ 分解的‘双峰’图像”的具体案例抽提为“催化剂参与反应历程中会生成特定中间体”的一般规律; 帮助学生建构催化剂是如何通过化合价或组成变化表现出催化功能、失去活性和再生循环的认知模型……

1.2 课程标准及高考要求

1.2.1 解构课程目标

根据新课标^[3]要求, 学生需要通过具体案例认识催化剂是如何参与反应, 进而证实化学反应是有历程的和催化剂改变了反应历程, 降低了活化能; 通过真实复杂历程的观察归纳得出催化剂具有选择性和一定活性, 从而能讨论化学反应条件的选择和优化, 能结合温度、浓度、压强和催化剂对化学反应速率的影响规律来解释生产、生活、实验室中的实际问题。

1.2.2 解读高考要求

高考试题命题特点是以工业真实情境和学术探究情境为背景, 常以图像为载体, 从微观视角入手解决“催化剂选择与使用、反应历程分析与判断、催化剂的活性与选择性、催化剂与产率和转化率的关系”等实际问题, 涉及化学反应机理和化学反应动力学知识, 考查理解与辨析、归纳与论证等关键能力和微观探析、平衡思想、证据推理与模型认知等核心素养。由于考查角度较新颖, 故难度较大, 学生的得分率较低。

1.3 学情分析

通过日常学习评价教师可以诊断出学生对催化

* 天津市教育学会教育科研课题“高中化学学科核心素养培育策略的研究”(课题编号: KT-[十四五]-003-GH-2133)

** 通信联系人, E-mail: ZYhai1968@163.com

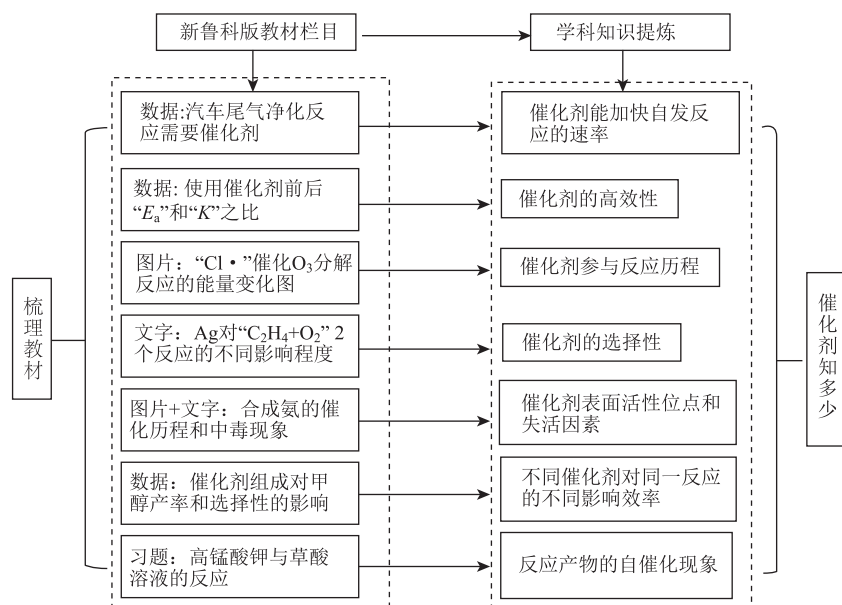
Fig. 1 Catalyst related columns in textbooks of *Chemical Reaction Principles* published by Shandong Science and Technology Press

图 1 鲁科版《化学反应原理》的催化剂相关栏目

剂的认知是处于哪个阶段, 本文结合高考要求将它分为 3 个阶段 (图 2)。根据评价反馈, 学生在以下知识方面存在不足: ①如何在隐含信息中识别出某一成分具有催化性能? ②如何分析催化反应的能垒图和依据能垒图书写历程中的反应式? ③如何理解催化剂对物质“转化率”和“产率”的影响? ④如何根据信息判断催化剂失活或表征其失活的微观机理? ⑤如何从微观结构的角度理解催化剂具有

选择性? ⑥如何根据曲线变化辨识究竟是用动力学因素 (催化剂的影响) 还是热力学影响 (平衡的移动) 作为答题角度? ⑦如何推断反应变化是由于多重因素影响而不是单一要素的结果? 归纳起来, 学生对“催化剂”的认识误区有: “停留在表层认识, 缺乏本质理解”“宏观层面考虑多, 微观细节关注少”“简单理想模式的思维定式, 难以洞悉复杂多重因素”等, 这些问题的存在就会使后期的思维提升产生瓶颈。

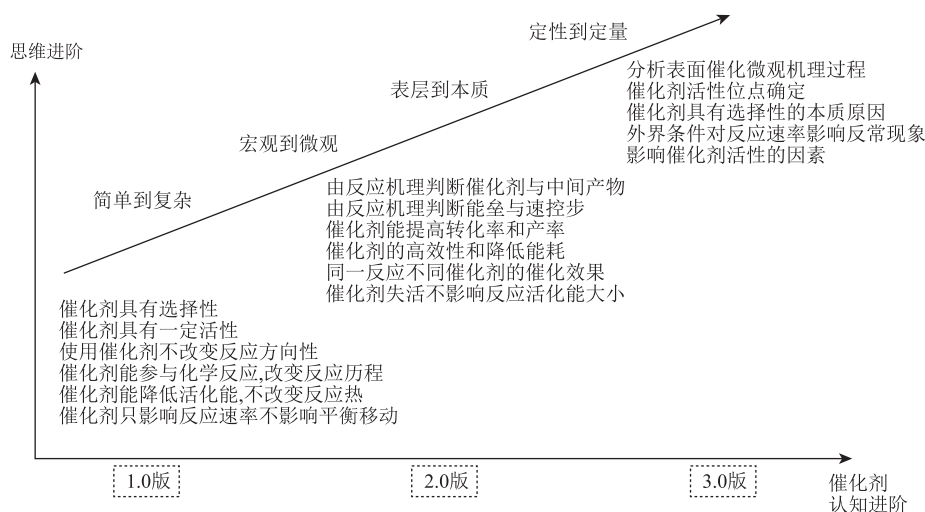


Fig. 2 A tool version for diagnosing the three cognitive development stages of “catalyst”

图 2 诊断“催化剂”3个认知发展阶段的工具版本

2 单元整体框架及教学目标

图 3 是“催化剂和反应调控”的单元整体设计框架。

“大概念”由于其具有高度概括性、统摄性和迁移应用价值^[4-5], 而能将碎片化的具体知识结构

化, 促进各维度的内容功能化和素养化, 形成一般思路和方法^[6]。整个单元教学是基于“化学反应是有条件和可调控的”大概念视角下的基本观念和学科理解的认识, 安排课时内容主要是以图 2 的认知进阶图式为学情依据。

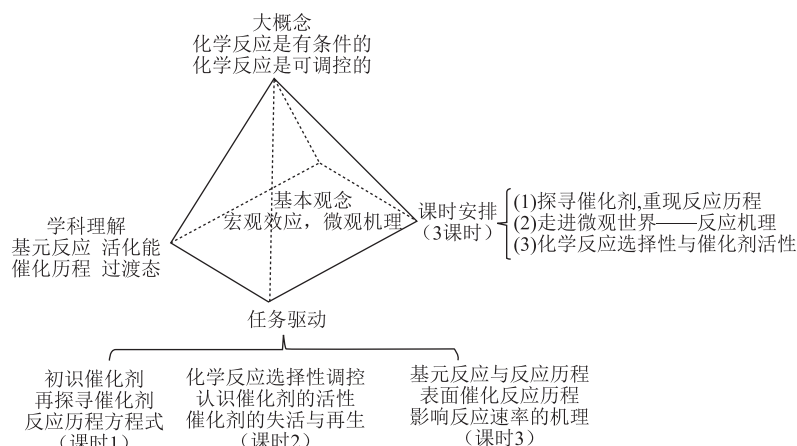


Fig. 3 Overall unit design framework of "catalyst and reaction regulation"

图 3 “催化剂和反应调控”单元整体设计框架

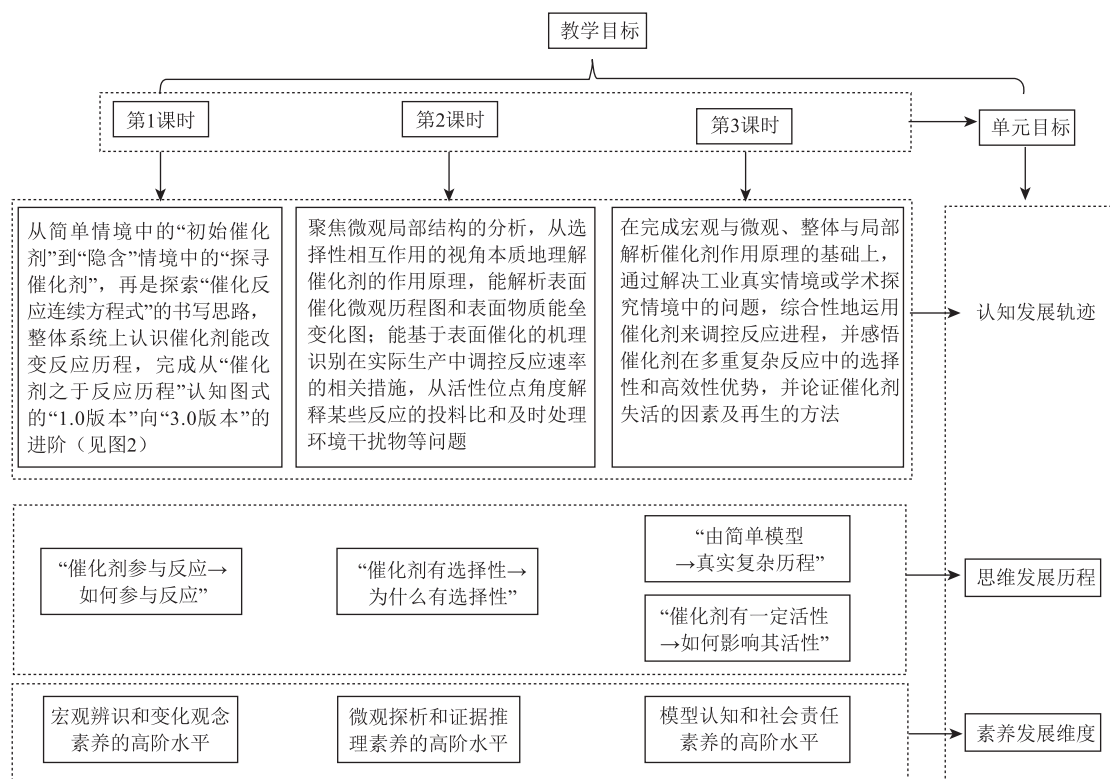


Fig. 4 Unit objectives and lesson objectives

图 4 单元目标和课时目标

单元目标统筹规划了课时教学的完成进度,使得每个课时的目标呈现阶段性和结构性,学习任务能兼顾到层次性和发展性,从而体现出整体与局部协调一致的紧密关系,见图 4。

3 课时教学设计及认知目标

3.1 第 1 课时 (表 1)

第 1 课时主要让学生形成“催化剂之于反应历程”的整体轮廓,内容安排注重教材栏目与高考试题的衔接,意在探测和巩固学生已有认知基础,核心任务是组织学生梳理知识并学习用建构思维模型的方式去整合高考疑难知识点的复习。

3.2 第 2 课时 (表 2)

第 2 课时的重点是引导学生扭转错误认知方式,推进思维的深度,突破认知盲点,经历信息和策略的获得及应用,完成对催化剂认知进阶的第一次转型升级。

3.3 第 3 课时 (表 3)

第 3 课时的学习内容凸显基于整体理解和全局思想去解决具体问题,跟踪评价学生能否运用必备知识和关键能力梳理答题思路,更加开放自主地组织学生建构认知模型以呈现学习发展变化轨迹,同时也助推对“催化剂”的认知进阶向最高层级发展。

表 1 “探寻催化剂, 重现反应历程”的微专题

Table 1 Micro topic of “exploring catalyst and reproducing reaction process”

任务线	情境线	问题线	认知目标
初识 催化剂	(1) O ₂ 辅助的 Al-CO ₂ 电池工作原理图	(1) O ₂ 的作用? 电池总反应式	理解: 催化剂改变反应历程; 催化剂降低活化能; 催化剂加快反应速率; 均相催化时, 催化剂浓度越大反应速率越快; 判断催化剂方法“失而复得”; 书写催化历程方程式可利用方程式相减; 催化剂在反应前后质量和化学性质不变
	(2) 含少量 I ⁻ 的 H ₂ O ₂ 溶液分解机理	(2) I ⁻ 的作用? $c(I^-)$ 与 $v(H_2O_2)$ 的关系	
	(3) 不同金属离子时纯 H ₂ O ₂ 的分解率	(3) 降低 E_a 最多的离子? 选择贮运 H ₂ O ₂ 的容器材质为	
	(4) ZnFe ₂ O ₄ 催化 H ₂ , CO, CO ₂ 和 H ₂ S 反应	(4) 书写总反应式和催化机理的反应式为	
再探寻 催化剂	(1) 某羧酸与盐酸反应体系中, 转化率随时间变化表	(1) 减小盐酸浓度, 速率减慢但平衡产率不变的原因	推理: 催化剂不影响平衡转化率; 突然加快是催化剂标志; 催化剂还存在自催化过程
	(2) 高硫煤还原磷石膏, 温度变化、5%CaCl ₂ 对转化率的影响	(2) CaCl ₂ 的作用? 温度高于 1 200 °C 时无论有无 CaCl ₂ , 转化率趋于相同的原因	
	(3) 基于 Al ₂ O ₃ 载体的碳基化学链合成氨示意图和模拟反应路径图	(3) 一定时间内持续收集到氨气, 但溶液 pH 几乎不变的原因? 路径 1 能垒低的原因? 15 min 后速率突然加快的原因是	
反应历程方程式书写	焦炭催化 NO 还原反应的反应历程	补充缺失的 2 条反应式	创造: 反应历程方程式书写新思路: 连续反应为“物质的传递”过程

表 2 走进微观世界——“化学反应机理”的微专题

Table 2 Entering the micro world: the micro topic of “chemical reaction mechanism”

任务线	情境线	问题线	认知目标
认识催化 反应历程	(1) 催化历程的能量变化图	(1) 如何计算有/无催化剂基元反应活化能和反应热? (2) 如何计算催化反应历程中每一步反应活化能和反应热? (3) 催化反应历程中决速步是哪步	理解: 催化剂对 E_a 与 ΔH 的影响及图形表征; 决速步和微粒吸附难易的微观辨识; 催化历程图中能垒的计算
	(2) 催化甲烷制备甲醇的物种能垒	(1) 判断在催化剂表面吸附微粒难易的方法是什么? (2) 如何计算该反应的能垒	
	(3) 催化 C ₁₀ H ₁₈ 脱氢连锁反应产率随时间变化图	(1) 催化剂主要影响哪一步反应速率? (2) 如何绘制两步反应的能量变化图	
认识表面 催化反应 历程	(1) 合成氨反应的历程图	(1) 合成氨催化历程分几步进行? (2) 哪一步是决速步? (3) 合成氨工业为什么要 N ₂ 过量? (4) 分离出氨气, 为什么会加快反应速率	推理: 从微观角度领悟投料比的调控; 用速率方程论证液氨分离的原因; 从结构角度认识催化剂的高度选择性; 从活性位点思辨催化剂的选择性和催化效率
	(2) 资料卡片: 活性位点	催化剂活性结构与反应物的匹配关系	
	(3) “S-In” 电催化还原 CO ₂ 为 HCOOH	(1) 什么是活性位点? (2) 如何产生选择性? 哪种微粒通过活性位点, 后生成了什么? (3) 催化还原 CO ₂ 有几个历程, 最大能垒是哪一步? (4) 活性位点吸附的原子是什么? (5) 最容易吸附的又是哪种原子	
基于表面 催化机理 理解外界 条件如何 影响速率	合成氨催化剂表面物种变化图	(1) 催化剂表面吸附的原子是什么? (2) H ₂ 过多可能会造成什么问题	创造: 多重因素综合作用时分析主要因素的思维模型; 分析气流对转化率影响的思维模型; 压强增大, 气体反应速率一定增大吗
	丙烷氧化制丙烯的转化率和产率随温度变化图	(1) 反应速率受哪些因素影响? (2) 谁是主要因素? (3) 根据图像结果, 如何选择最适宜的温度	
	不同催化剂分解氨气的转化率随温度变化曲线	(1) 判断活化能最小的催化剂是哪一种? (2) 气流大小不同对应的转化率变化趋势	
	三元催化剂处理汽车尾气	一定温度时增大压强反应速率下降的原因是什么	

表 3 化学反应选择性与催化剂活性的微专题

Table 3 Micro topics of chemical reaction selectivity and catalyst activity

任务线	情境线	问题线	认知目标
化学反应选择性调控	(1) I_2 催化氯苯生成 2 种二氯苯反应	(1) 提高邻二氯苯比例的措施是什么	理解： 催化剂调控平行反应的机理（降低活化能或调节温度）；催化剂对“转化率”的影响（非平衡态）；催化剂的催化能力与接触面积有关（非平衡态）；催化剂对不同反应的不同催化能力（与结构有关）；选择性膜可以调控反应的方向
	(2) CO_2 催化加氢合成二甲醚主副反应	(2) 不改变时间和温度，一定能提高二甲醚选择性的措施	
	(3) 丙烷氧化脱氢法制丙烯	(3) 由转化率和产率随时间变化图，提高丙烯选择性的措施有哪些	
	(4) 催化氢化 CO_2 的 2 条平行反应	(4) 分析不同催化剂对甲醇的选择性有显著影响的原因	
	(5) $CO_2 + C_2H_6$ 制 C_2H_4 的多条竞争反应	(5) 由表分析主要产物及判断依据；采用选择性膜后从具体反应变化说明 C_2H_6 转化率增大的原因	
认识催化剂的活性	(1) 催化丙烯成丙烯腈	(1) 后期产率随温度上升降低的原因	推理： 温度变化造成催化剂失活；催化剂失活后反应活化能不变；由不同催化剂下不同反应的 E_a 推断反应速率的变化规律；温度对不同 E_a 的反应影响程度不同
	(2) CH_4-CO_2 催化重整时 2 种催化剂下积碳/消碳反应的 E_a 值	(2) 由表分析判断这 2 种反应随温度升高 K 和 v 的变化	
催化剂失活与再生	(1) 空间站回收利用 CO_2 的物质转化图	(1) 催化剂效果随时间下降的原因	创造： 催化剂的中毒机理（吸附或反应）；催化剂的催化和失活历程；催化剂的再生历程
	(2) 苯催化加氢制备环己烷	(2) 当 H_2 有杂质产率会降低的原因	
	(3) 甲烷催化重整机理图	(3) 从化合价角度说明铜催化剂的催化机理和失活原因	
	(4) 铜铁复合催化剂活化过二硫酸钠反应	(4) 描述催化剂如何参与反应及再生机理	

4 课时教学片段展示

下面从每个课时中选择某一环节片段作为典例，说明如何在微专题中针对学生的疑难点设置问题链，外显思维轨迹，纠正原有的认知错误，并在反思总结中内化方法策略或思维模型。

4.1 第 1 课时：“探寻催化剂，重现反应历程”

环节-初始“催化剂”

【展示试题】

（2021 年重庆新高考适应性考试-17 节选）内酯可以通过有机羧酸异构化制得。某羧酸 A 在 0.2 mol/L 盐酸中转化为内酯 B 的反应可表示为 $A(aq) \rightleftharpoons B(aq)$ ，忽略反应前后溶液体积变化。一定温度下，当 A 的起始浓度为 a mol/L 时，A

的转化率随时间的变化如表 4 所示：

表 4 A 的转化率随时间的变化

Table 4 Change in conversion rate of A over time

t/min	0	21	36	50	65	80	100	∞
A 的转化率/%	0	13.3	20.0	27.8	33.0	40.0	45.0	75.0

研究发现，其他条件不变时，减小盐酸的浓度，反应速率减慢，但平衡时 B 的含量不变，原因是_____。

【答案】盐酸是催化剂，能改变反应速率但不影响化学平衡。

以天津市某一重点中学的 2 个班级学生（90 人）作为统计对象（下同），答题情况见图 5。

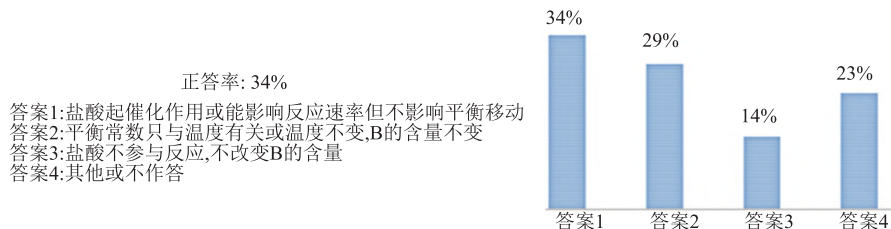


Fig. 5 Statistics of students' answers to "identify catalysts"

图 5 学生“识别催化剂”的答题情况统计

数据反馈出大多数学生在考试中未能调用“催化剂”作为答题角度。针对这么低的正答比例，课堂上应该如何设置问题引导学生梳理出正确的解题思路呢？可设计如下 4 个核心问题：

【问题 1】该反应的方程式是什么？盐酸有参与吗？

【学生】 $A(aq) \rightleftharpoons B(aq)$ ，盐酸不参与反应。

【问题 2】为什么选择在盐酸中完成？它的可能作用是什么？

【学生】有可能作溶剂或者作催化剂，但是反应物是有机物，不太可能用盐酸作溶剂，那更可能是作催化剂。

【问题 3】为什么减小了盐酸浓度，反应速率会减慢？

【学生】盐酸的浓度影响催化效果，从而影响到反应速率。

【问题 4】为什么速率减慢，但平衡时 B 的含量却不变？

【学生】催化剂只影响反应速率，不影响平衡产率？

【反思】通过本题，你对识别催化剂及其作用

有什么新思考？

【学生】①可通过观察某物质是否出现在总反应式中来判断它的可能作用；②在均相反应体系中催化剂的浓度大小会影响到反应速率，但不影响最终平衡时的产率。

4.2 第 2 课时：走进微观世界——“化学反应机理”环节—认识表面催化反应历程

【展示试题】

(2021 年福建省部分地市质量检测节选) 我国科学家用 S-In 催化剂电催化还原 CO_2 制甲酸的机理如图 6-a 所示，其中吸附在催化剂表面的原子用“*”标注。

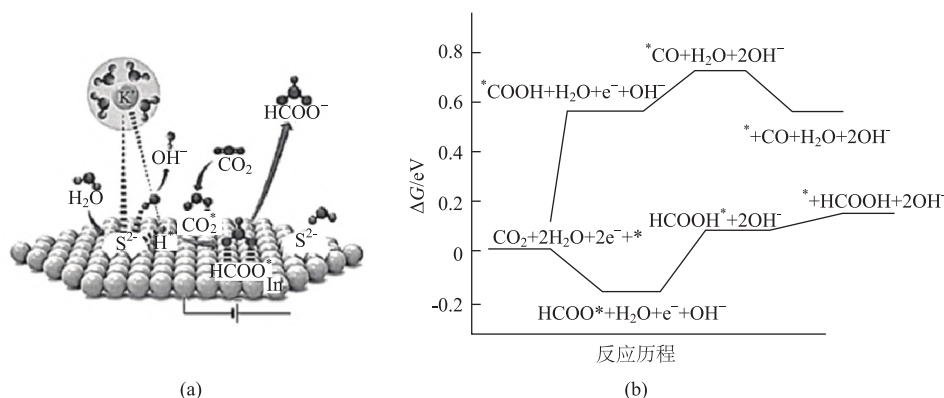


Fig. 6 Mechanism and reaction course of electrocatalytic reduction of CO_2 to formic acid over S-In catalyst

图 6 S-In 催化剂电催化还原 CO_2 制甲酸的机理与反应历程

①图 6-a 中，催化剂 S^{2-} 活性位点在催化过程中的作用是_____。

②图 6-b 为催化还原 CO_2 的反应历程图。其中，生成甲酸的决速步骤的电极反应式为____，从反应能垒或吸附位点角度分析该催化剂对生成甲酸具有高选择性的原因：_____。

【答案】①活化水分子。

② $\text{HCOO}^* + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{HCOOH}^* + \text{OH}^-$ ； CO_2 生成 CO 的能垒大大高于生成 HCOOH 的能垒或吸附位点为 C 的能垒大大高于吸附位点为 O 的能垒。

学生答题情况统计见图 7-1、图 7-2、图 7-3。

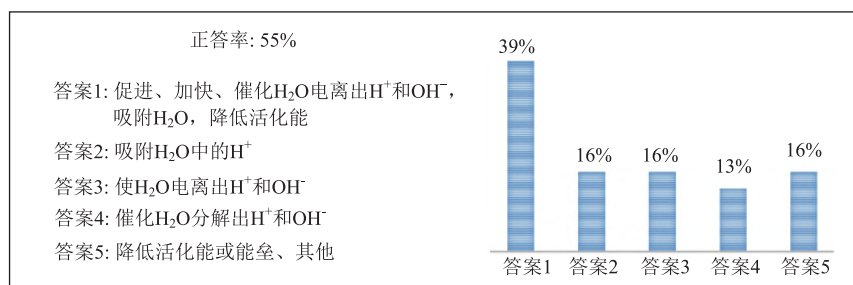


Fig. 7-1 Statistics of answers ①

图 7-1 ①答题情况统计

本题涉及了“催化剂、活性位点、决速步骤、能垒、选择性”等核心知识。而学生的作答情况暴露出对催化剂的“活性位点”及由它产生的选择性结果欠缺认知，也就是学生对表面催化反应历程的微观机理认识不足。这就需要一方面

给学生补充“催化剂活性位点”的知识，另一方面需要通过教学培养学生获取信息的能力，吸收学习题干信息中催化剂的微观作用过程，建构新的认知模型。

【资料卡片】活性位点

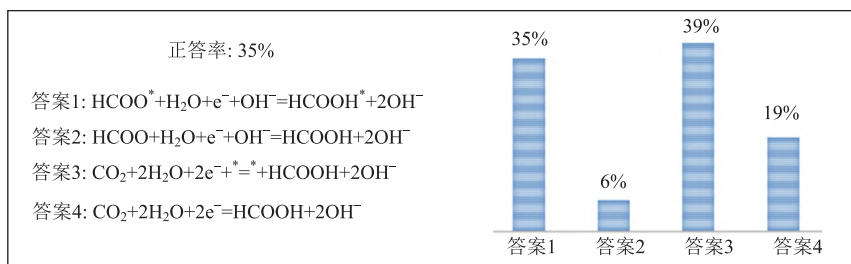


Fig. 7-2 Statistics of the first blank answer ②

图 7-2 ②第 1 空答题情况统计

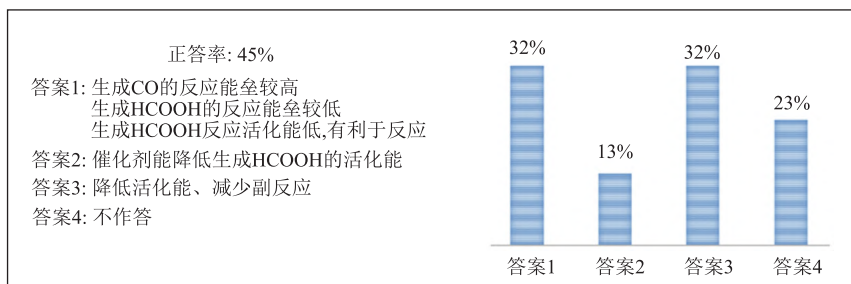


Fig. 7-3 Statistics of the second blank answer ②

图 7-3 ②第 2 空答题情况统计

Taylor 和活性中心理论

1920 年左右, H. S Taylor 发现在催化剂表面的角、裂纹等不连续的地方会发生优先吸附。他认为这些位点的催化活性会比平坦表面的高, 这就是“活性中心”与“活性结构”概念的起源。1940 年代中期, Balandin 提出所谓的“多位理论 (Multiplet theory)”, 即催化剂的活性取决于表面上几个空间合适的原子与反应分子的合适匹配。

结合资料卡片重新分析上述试题, 并回答下列问题:

【问题 1】由试题中的图 6-a 知, 哪种微粒经过活性位点表面后又发生了什么反应?

【学生】 H_2O 经过活性位点表面后解离成“ H^+ ”和“ OH^- ”。

【问题 2】由试题中的图 6-b 知, 催化还原 CO_2 有几个历程? 最大能垒是哪一步? 决速步呢?

【学生】催化还原 CO_2 为 HCOOH 共有 3 步, 第 1 步能量降低, 为吸附过程, 第 2 步为能垒最大处, 故应为决速步。

【问题 3】由能垒图分析, 为什么催化剂对甲酸的选择性更高?

【学生】催化 CO_2 生成 HCOOH 比生成 CO 的能垒要低得多, 故生成 HCOOH 反应的选择性更高。

【问题 4】由图 6-b 可知, 活性位点更容易吸附的又是哪种原子? 会产生什么结果?

【学生】活性位点吸附“C”的能垒大大高于吸附“O”的能垒, 故更易完成“ $\text{CO}_2 \rightarrow \text{HCOOH}$ ”的反应。

【梳理】结合本题从微观视角阐述催化剂是如何产生高选择性的?

【学生】从表面活性位点对某种微粒的吸附作用开始产生选择性; 对不同反应活化能的不同影响程度进一步实现了选择催化。

【模型建构】本节课中哪些外界因素通过什么方式影响着催化剂对反应速率的调控? 请尝试建构思维模型。

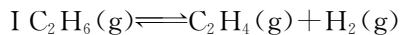
学生展示成果可见图 8。

4.3 第 3 课时: 化学反应选择性与催化剂活性

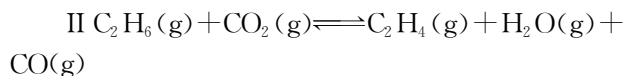
4.3.1 环节 1-化学反应选择性调控

【展示试题】

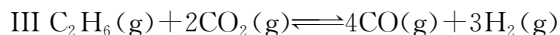
(2020 年浙江省 7 月份高考-29 节选) 研究 CO_2 氧化 C_2H_6 制 C_2H_4 对资源综合利用有重要意义。相关的主要化学反应有:



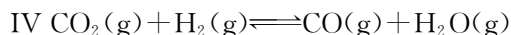
$$\Delta H_1 = 136 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_2 = 177 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_3 = 430 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_4 = 41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

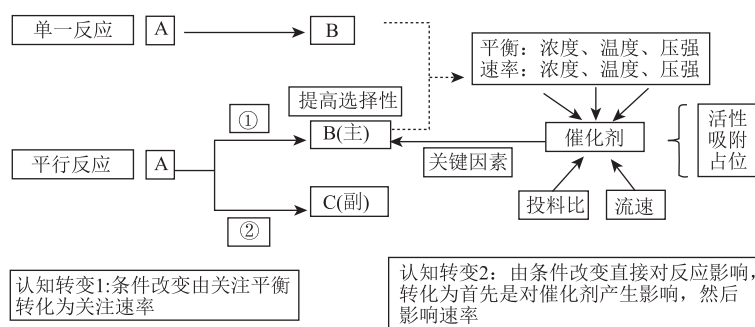


Fig. 8 Model construction of chemical reaction regulation

图 8 对化学反应调控的模型建构

① CO_2 和 C_2H_6 按物质的量之比 1:1 投料, 在 923 K 和保持总压恒定的条件下研究催化剂 X 对“ CO_2 氧化 C_2H_6 制 C_2H_4 ”的影响, 所得实验数据如表 5 所示:

表 5 实验数据
Table 5 Experimental data

催化剂	C_2H_6 转化率/%	CO_2 转化率/%	C_2H_4 产率/%
催化剂 X	19.0	37.6	3.3

结合具体反应分析, 在催化剂 X 作用下, CO_2 氧化 C_2H_6 的主要产物是_____, 判断依据是_____。(C_2H_4 的产率低, 说明催化剂 X 有利于提高反应 III 的速率)

② 采用选择性膜技术 (可选择性地让某气体通过而离开体系) 可提高 C_2H_4 的选择性 (生成 C_2H_4 的物质的量与消耗 C_2H_6 的物质的量之比)。在 773 K 时, 乙烷的平衡转化率为 9.1%。保持温度和其他实验条件不变, 采用选择性膜技术, 乙烷转化率可提高到 11.0%。结合具体反应说明乙烷转化率增大的原因是_____。

【答案】① CO ; C_2H_4 的产率低, 说明催化剂 X 有利于提高反应 III 的速率。

② 选择性膜吸附 C_2H_4 , 促进反应 II 的平衡正向移动。

测试发现第②题错误率较高, 答题情况统计见图 9。

试题以工业生产情境为背景, 考查转化率和选

择性学科知识, 主要运用理解与辨析、分析与推测、归纳与论证的关键能力。第②题是基于第①题目标产物的产率较低背景下采用选择性膜调控多重反应的结果, 需要学生全局地思考体系中所有平衡的变化。“选择性膜技术”只是一个载体, 涉及的实际问题仍是化学反应的选择性调控。测评结果说明部分学生未能从题干中获取到关键信息或者是未能将该关键信息转化为论述思路, 暴露出证据推理素养仍处于低阶水平。因此, 教学中需要精心设置问题链, 引导学生提炼出关键信息, 并训练精准规范作答。

【问题 1】与 C_2H_6 转化率相关的有哪些反应?

【学生】反应 I, II, III。

【问题 2】与 C_2H_4 相关的有哪些反应?

【学生】反应 I, II。

【问题 3】选择性膜能吸收哪种气体? 这会对哪些反应产生怎样的影响?

【学生】选择性膜能吸收乙烯, 会使反应 I, II 的平衡正向移动。

【问题 4】就本题而言, 哪个反应是需要重点调节的目标反应? 本题如何作答更合理?

【学生】反应 II 是主反应, 因此, 重点写出选择性膜对反应 II 的平衡产率的作用。

【问题 5】结合所学知识, 你认为影响化学选择性的因素有哪些? 如何用反应原理来解释这些影响? 请尝试绘制思维导图。

【总结】学生为主体绘制的认知模型见图 10。

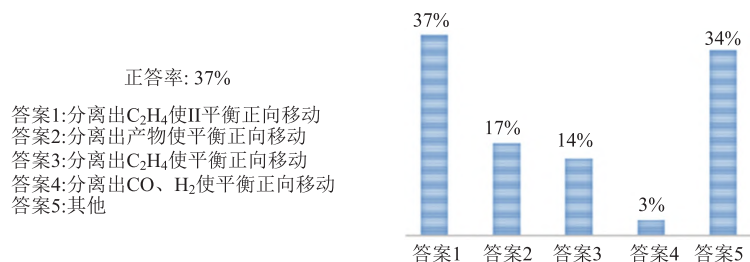


Fig. 9 Statistics of students' answers to question ② "selective membrane"

图 9 学生分析第②题“选择性膜”的答题情况统计

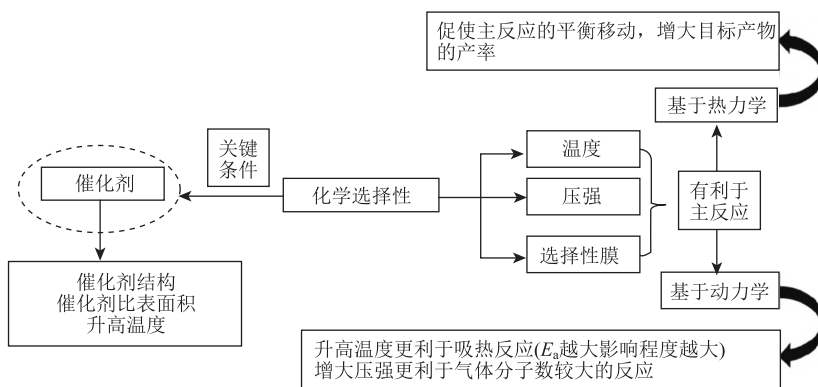


Fig. 10 Cognitive model of "chemical selectivity" regulation

图 10 “化学选择性”调控的认知模型

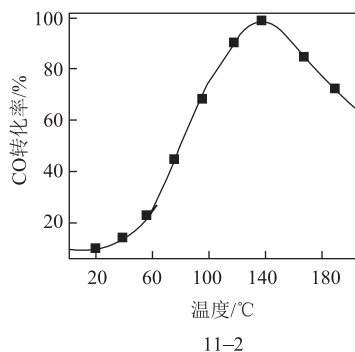
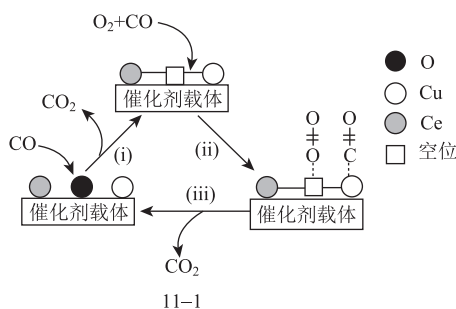
4.3.2 环节 2—催化剂“失活”与“再生”

【展示试题】

(2021 年江苏高考-18 节选) 甲烷是重要的资源, 通过下列过程可实现由甲烷到氢气的转化。

甲烷 $\rightarrow$ 重整 $\rightarrow$ CO 转化 $\rightarrow$ 催化氧化 $\rightarrow$ 氢气
利用铜-铈氧化物 ($x\text{CuO} \cdot y\text{CeO}_2$, Ce 是活泼

金属) 催化氧化可除去 H_2 中少量 CO, 催化氧化过程中 Cu、Ce 的化合物均发生变化, 可能机理如图 11-1 所示。 $n(\text{CO}) : n(\text{O}_2) : n(\text{H}_2) : n(\text{N}_2) = 1 : 1 : 49 : 49$ 的混合气体以一定流速通过装有 $x\text{CuO} \cdot y\text{CeO}_2$ 催化剂的反应器, CO 的转化率随温度变化的曲线如图 11-2 所示。

Fig. 11 Mechanism and CO conversion of copper cerium oxide catalytic oxidation for removing a small amount of CO from H_2 图 11 铜-铈氧化物催化氧化除去 H_2 中少量 CO 机理与 CO 转化率

① Ce 基态原子核外电子排布式为 $[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$, 图 11-1 所示机理的步骤 (i) 中, Cu、Ce 元素化合价发生的变化为_____;

② 当催化氧化温度超过 150°C 时, 催化剂的催化活性下降, 其可能原因是_____。

【答案】① 铜的化合价由 +2 价变为 +1 价, 铈的化合价由 +4 价变为 +3 价; ② 高温下, Cu^{+2} 或 Cu^{+1} 被 H_2 还原为金属 Cu。

学生作答暴露出来的典型问题除了无从入手外, 第①题主要还有 2 类误区: (1) 忽略信息, 直接根据自己经验写出化合价变化: $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$; $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{2+}$; (2) 学生不能通过观察图 11-1 的步骤 (i) 推测出 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$; $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ 的动态变化; 第②题也有 2 类认知盲点: (1) 许多学生没有辨识出混合气体的成分对催化剂活性的多重影响; (2) 学生无法通过图 11-1 的催化机理推断

出吸附 CO 并催化其断键的实质位点是 Cu 元素。由此可以判断本题的困难主要是由于学生分析推理和归纳论证等高阶思维能力较弱造成的。对部分学生的访谈调查结果是: 对“升温使催化剂失活”只有笼统的宏观印象, 对“由于化合价变化 (或具体反应机理) 而造成催化剂失活”等微观机理感觉很陌生。这也直接影响了他们的作答结果。由此, 在微专题中把该学情信息转化为教学资源, 设计了如下的问题链:

【问题 1】通常情况下, 温度升高造成催化剂失活的原因是什么?

【学生】可能是表面结构被破坏或是高温催化剂被反应。

【问题 2】观察本题中图 11-1 的步骤 i, 判断 2 种金属化合价的变化情况。

(在学生没有思路时, 提示: 关注图 11-1 中 3 种元素的连接方式)

【学生】从“ $\text{Ce}^{4+}\text{-O-Cu}^{2+}$ ”到“ Ce-空位-Cu ”可以分析出每一种金属元素化合价应该下降“1”，即变成“ $\text{Ce}^{3+}\text{-空位-Cu}^{+}$ ”。

【追问】原本作答时没有判断出化合价变化的原因是什么？

【学生】没有仔细观察图中的信息直接凭经验写；没有从图中3种元素的连接方式分析出“ Ce^{4+} ”和“ Cu^{2+} ”都是下降“1”。

【问题3】继续观察本题图11-1中的步骤ii，分析催化氧化CO的活性位点在哪里？

【学生】在“ Cu^{+} ”处，它吸附了CO并催化其断键。

【问题4】再请结合步骤iii，说明“ Cu^{2+} ”是如何再生的。

【学生】随着 O_2 在空位处吸附并断键，CO在“ Cu^{+} ”处也发生断键，2者生成了 CO_2 ，另一个“O”插入了“ $\text{Ce}^{3+}\text{-空位-Cu}^{+}$ ”的空位中，“Ce”和“Cu”恢复原来价态，完成催化剂再生。

【问题5】书写步骤i和步骤iii的方程式，说明催化剂是如何参与反应历程的。

【学生】“ $\text{CO} + \text{Ce}^{4+}\text{-O-Cu}^{2+} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{Ce}^{3+}\text{-空位-Cu}^{+}$ ”；“ $\text{Ce}^{3+}\text{-空位-Cu}^{+} + \text{CO} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{Ce}^{4+}\text{-O-Cu}^{2+}$ ”

【问题6】结合图片和反应式，推断若使催化剂失活，关键是破坏什么位点？

【学生】没有“ Cu^{2+} ”就不能生成“ Cu^{+} ”，就不能催化CO断键，因此，消耗了“ Cu^{2+} ”和“ Cu^{+} ”就会失去催化功能。

【问题7】现在请根据题干信息推测升温过程中催化作用受阻的可能原因。

【学生】根据催化剂作用机理，一种可能是 O_2 不够无法把 Cu^{+} 重新氧化为 Cu^{2+} ，但是根据 $2\text{CO} \sim 2\text{Cu} \sim \text{O}_2$ 的比例， O_2 是足够的；一种就是 H_2 过量，让“ Cu^{2+} ”和“ Cu^{+} ”都转变成Cu，从而失去了活性位点。观察题目中混合气体的比例，应是后面这种情况。

【追问】原本作答时为什么没有判断出催化剂失效的原因？

【学生】不善于分析催化剂的作用和失活机理，因此无法关联到混合气体对催化剂的活性产生的多重影响。

【问题8】根据本题信息，思考如何保证催化剂能再生？

【学生】为了生成CuO，需要保证混合气体中 O_2 的适当比例以完成步骤iii的转化，同时还要维持适宜温度和压强，有利于“CO”与催化剂的吸附、反应及脱附，以保证足够的活性位点。

【总结】通过本题你对催化剂的作用、失活和再生机理有什么新的认识？

【学生】外界物质、温度都有可能影响催化剂的活性；化合价的变化是催化剂起作用的关键所在，而反应历程中活性微粒的无法再生是使催化剂失活的原因；温度、压强和物质都会影响催化作用和再生反应的维持。

【模型建构】通过本课时的学习，请构建出催化剂的活性与反应速率的调控关系。展示成果见图12：

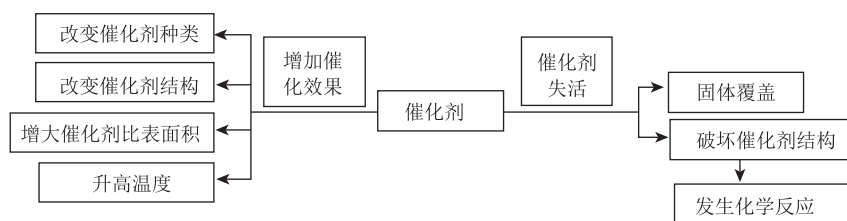


Fig. 12 Cognitive model of catalyst activity

图12 催化剂的活性认知模型

5 教学效果与教学反思

5.1 教学效果

通过本单元教学的实践，达成了以下3个方面的实效：

(1) 知识层面，学生学会了梳理以大概概念“催化剂”为中心的知识网络图式，关联起零散碎片化的知识，明晰它们之间的内在关联，形成了整体认识，扭转死记硬背和机械应用的复习模式。

(2) 能力层面，训练了从微观、定量的认知角度去理解催化剂的选择性和高效性，学会了在复杂

情境和多重因素中归纳与论证催化剂的关键作用及其活性问题，纠正了在反应历程和微观机理中原本存在的疑难认知和固有误区，形成了在问题解决中抽提思维模型的方法策略，加强了知识迁移能力。

(3) 观念层面，改变了浅层孤立的思维方式，树立了深入系统的分析模式，形成了用动态变化、微观本质的眼光看待工业生产调控中多重因素的相互作用和解决问题时要厘清主次矛盾的分析思路，从证据推理和模型认知等核心素养进阶发展的角度突破对高考试题中“催化剂”的思维瓶颈。

5.2 教学反思

(1) 精准诊断学情凸显学生主体

本文中的教学素材内容均选自学生真实存在的思维障碍,每个试题都是先经过测试后收集汇总学生的答题情况,然后针对典型的盲区,以问题导引来驱动教学活动,外显学生思维轨迹,并留足空间让他们自主整理方法思路或建构认知模型。当学生亲身体验后才会认识深刻,对知识内容、学科能力和学科素养理解透彻,实现了学生主体。

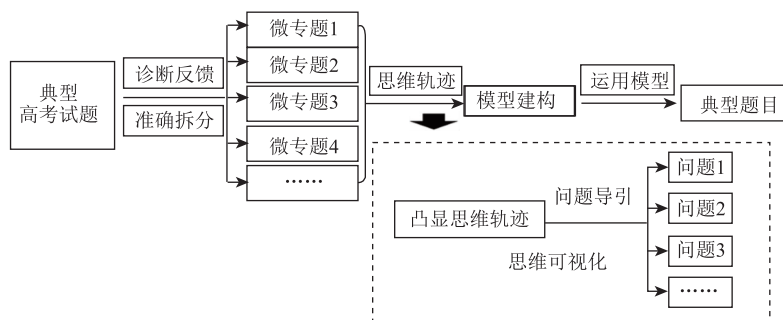


Fig. 13 Micro topic review strategies from the perspective of large units

图 13 大单元视域下微专题复习策略

(3) 教、学、评一体化保障复习的成果

教师在深谙高考试题考查要求的基础上准确地将进阶任务拆解细化为对应的学习任务,做到科学把握复习教学的方向。其次,课内外精选试题素材,尤其是借助高考题创设情境素材与核心问题作为学业评价的任务指标是必要的保障。最后,整理和记录学生的认知变化轨迹,并依此规划下一步的教学内容以形成有效反馈和良性循环,汇总出复习教学的最终成果。

(2) 大单元教学突破学习认知进阶

本单元的学习目标是由教师依据课程标准、中国高考评价体系 and 教材栏目要求而勾勒出“催化剂”的认知结构进阶图式,然后借助典型试题来诊断学生的真实水平,明晰学情与进阶图式的差距。凭借大单元教学在层次性、结构性和发展性等方面的优势设计微专题的复习思路,教师组织相应的学习路径,促成学生认知进阶向着目标方向发展。通过多次单元教学后也形成了如图 13 的“微专题”复习策略:

参 考 文 献

- [1] 钟启泉. 教育发展研究, 2015, 35 (24): 1—5
- [2] 王磊, 陈光巨. 普通高中教科书: 化学反应原理 (化学选择性必修 1). 济南: 山东科学技术出版社, 2019: 50, 73, 78, 80, 85, 89
- [3] 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). 北京: 人民教育出版社, 2020: 31, 33, 67
- [4] 王磊. 课程·教材·教法, 2022, 42 (8): 47—54
- [5] 胡久华, 褚童, 王静波, 等. 化学教育 (中英文), 2022, 43 (9): 6—14
- [6] 王晶. 化学教育 (中英文), 2022, 43 (17): 19—23

Special Review of Chemical Reaction Principle Based on Large Unit Learning: Catalyst and Reaction Regulation

ZHENG Yu-Hai^{1**} CHU You-Ping²

(1. Tianjin No. 4 Middle School, Tianjin 300211, China; 2. Cangnan Middle School, Wenzhou 325800, China)

Abstract Based on the diagnosis of learning situation, a large unit review with the theme of “catalyst and reaction regulation” was designed; in combination with the curriculum standard and the requirements of the college entrance examination, the advanced schema of cognitive development of “catalyst” was outlined, and three micro topics were organized with this as the teaching goal: “exploring catalyst and reproducing reaction process”, “entering the micro world: chemical reaction mechanism”, and “chemical reaction selectivity and catalytic agent activity”. Each micro topic selected test question cases, designed an explicit thinking path of the problem chain, evaluated the results of learning changes, so as to guide the formation of correct methods, strategies and cognitive models, and complete the systematic, comprehensive and micro essential understanding of the relevant content of the “catalyst”.

Keywords large unit teaching; micro topic; catalyst; reaction regulation; senior 3 review