以催化应用为纽带链接基础化学 2 课程与多学科交叉融合

张东风*, 鹿现永, 刘大鹏, 朱禹洁

北京航空航天大学化学学院, 北京 100191

摘要: “基础化学2”是面向“基础学科拔尖学生培养计划”大一本科生开设的一门理科专业基础课。针对学生因专业选择余地大容易觉得课程与专业联系不够紧密而学习积极性不高的问题, 提出以元素及其化合物的催化应用为纽带, 寻找合适的切入点, 将化学基础知识与各相关学科研究前沿及工业应用相联系, 建设具有学科交叉特色的基础化学教学体系的建议, 突出培养学生的学科创新思维能力, 体现理论与实践相结合的教学特色。

关键词: 基础化学; 学科交叉融合; 催化应用; 理论与实践

中图分类号: G64; O6

Boosting Interdisciplinary Crossing and Integration of Fundamental Chemistry 2 with Catalytic Application as a Link

Dongfeng Zhang *, Xianrong Lu, Dapeng Liu, Yujie Zhu

School of Chemistry, Beihang University, Beijing 100191, China.

Abstract: Fundamental Chemistry 2 is a fundamental subject facing to the freshmen in the “Top Talent Training Program”. Regarding to the situation that the students are lacking of study enthusiasm owing to the loosely correlation between the course and their interesting specialty, we put forward to construct elemental chemistry teaching system with interdisciplinary-crossing characteristic by linking the chemical elemental knowledge with the hot research topic and practical industrial application, where the catalytic applications of the element and compounds are as pointcuts. The aim is to endow students with creative- and analytical-thinking. The distinct teaching feature is the combination of theory and practice.

Key Words: Fundamental chemistry; Interdisciplinary crossing and integration; Catalytic application; Theory and practice

基础化学教学是大学理工科本科教学的重要组成部分。在北京航空航天大学, “基础化学2”也是面向“基础学科拔尖学生培养计划”大一新生开设的一门理科专业基础课。该计划的学生在大一学习结束后可以在物理、化学、生物等基础学科专业和材料、信息、计算机等工科专业间进行专业选择。课程内容主要为自然界中存在的元素及其化合物的性质及其反应规律, 主要目的在于通过系统学习, 深入理解材料、能源、化工、生命及环境等领域中一些重要现象和反应的本质, 并能够解决相关领域的一些基本问题。从课程特点上来看, “基础化学2”知识点比较繁杂, 教师如果仅仅按照教材内容讲授, 会让学生觉得课程与自己的兴趣专业关系不大, 在学习过程中容易缺乏兴趣, 无法有效实现课程的教学目的。为了开阔学生眼界, 激发学生学习兴趣, 基础化学类课程目前普遍采

收稿: 2021-07-06; 录用: 2021-07-25; 网络发表: 2021-10-21

*通讯作者, Email: dfzhang@buaa.edu.com

基金资助: 北京航空航天大学一流课程建设经费及教改项目

用的方法之一是教师在讲授过程中进行内容扩展,增加学术前沿研究内容,起到了积极的作用^[1,2]。但局限性在于讲解内容比较随机,事例比较零散,缺乏系统性。寻找一个着眼点,将化学基础知识与各相关领域研究前沿联系起来对于学科交叉、科教融合具有重要的意义。

催化以化学学科为基础,与化学、生物、材料、能源及环境等领域广泛交叉。现代人类面临的许多问题,如自然资源和能源的开发及环境污染等问题的解决都部分地依赖于催化过程。无疑,催化正是一个链接化学基础知识与元素及其化合物的工业应用及其前沿科学研究的非常好的纽带。在讲课的过程中,建立系统的催化知识链条,以此为切入点对教学内容进行适当延伸,引入反映行业科研前沿和实际工业应用的案例可以有效激发学生的学习兴趣,拓展学生的学科视野,实现“将化学的基础理论用于解决实际问题的能力加强学科之间的交叉融合”的教学目标。如何在“基础化学2”课程内容的基础上,自然而然地引入相关知识点进行衔接是一个关键问题。

笔者在多年的教学经验基础上,提出几点体会。相关教学切入点、催化知识链条及能力培养目标之间的关系总结如表1所示。

表1 教学切入点、催化知识链条及能力培养目标之间的关系

章节	切入点	催化知识点	教学方式	能力培养目标
硼族元素	缺电子性	(1) 路易斯酸催化	问题式教学	(1) 在对路易斯酸碱反应本质理解的基础上,对反应进行拓展,提高学生的融会贯通能力
	氧化物表面酸碱性	(2) 固体酸催化		(2) 通过对 Al_2O_3 的体相组成和表面组成进行比较,培养学生宏观辨识与微观探析的学科核心素养
碳族元素	沸石分子筛的孔结构特征	(1) 择形催化	案例式教学	(1) 基于对沸石分子筛结构特征的了解,引入其在轻油脱蜡及择形催化等方面的应用,加强学生理论结合实际的能力
		(2) 固体酸催化	专题报告	(2) 通过引入专题报告的教学环节,提高学生的自主学习能力,团队协作能力及分析问题、解决问题能力
氮族元素	氨的工业合成	(1) 氧化还原催化	案例式教学	(1) 通过比较氨合成反应在教材中涉及的反应原理和在实际工业生产过程的区别与联系,培养学生的工业思维
		(2) 催化剂预处理	分组讨论	(2) 通过设置“原料气净化”的课堂分组讨论环节,加强学生利用基础知识解决实际问题的能力
铁铂系元素	过渡金属价电子构型	(1) 电子结构与催化性能	案例式教学	(1) 从过渡金属及化合物的电子结构特征和晶体结构特征入手,引入其在新能源开发和环境污染治理等方面的前沿研究案例,进一步培养学生学以致用能力,增强学生的学科交叉能力和科研思维能力
	络合性	(2) 几何结构与催化性能	专题报告与课堂汇报	

1 从结构出发谈应用

“结构决定性质,性质决定用途”是非常重要的化学学科思维。元素及其化合物在催化领域的应用基础也不例外,是由其结构决定的。因此,在讲到元素及其化合物结构的时候可以自然而然地引入其催化应用。

1.1 路易斯酸碱反应与路易斯酸催化剂

缺电子性是硼族元素及其化合物的一大特征,在学习过程中学生会掌握以下知识点:在B、Al的缺电子化合物如 AlCl_3 、 BF_3 中,由于B、Al存在空的价轨道,因此会作为路易斯酸接受其他元素提供的孤对电子。教材中一般讲述以下反应实例:

教师可以进行一定的延伸,比如让学生思考 AlCl_3 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 之间会发生什么反应。学生在上述知识的基础上很容易回答出:

教师在肯定学生答案的基础上可以进一步讲解, $\text{Cl} \rightarrow \text{Al}$ 键的形成会使 $\text{Cl}-\text{C}$ 键被削弱而发生断裂,继而生成 AlCl_4^- 阴离子和 C_2H_5^+ 阳离子。生成的碳正离子如果遇到其他具有不饱和键的路易斯碱如苯环,会继续发生相互作用,从而实现碳碳成键生成乙基苯阳离子。苯环上与乙基相连的碳原子上一个氢会带着正电荷以 H^+ 的形式离去,总反应式如下所示:

形成的 H^+ 会夺取前述生成的 AlCl_4^- 离子中的 Cl^- ,重新生成 AlCl_3 。然后让学生思考 AlCl_3 在其中所起的作用。由于学生们在“基础化学1”的学习过程中已有一定的催化知识基础,所以部分学生会给出正确答案: AlCl_3 的作用为催化剂。接着教师可以引导学生,如果将这个反应中的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 拓展为其他路易斯碱如卤代烃、烯烃、醇等,将 AlCl_3 拓展为其他的路易斯酸则可以实现广泛的碳碳化合物合成,这类反应称之为傅-克烷基化反应,也是制备各种芳环化合物的重要方法,在生物医药、农药、染料、香料等工业中具有广泛的应用。这不仅让学生巩固并拓展了缺电子化合物的路易斯酸碱反应特性,更重要的是巧妙地建立了理论知识与实际应用之间的联系。

1.2 氧化物表面结构与固体酸催化剂

在讲到主族元素氧化物如氧化铝时,可以向同学们提问,氧化铝中除了氧和铝元素还可能会有什么元素?作为大一的学生,反应肯定是懵的,氧化铝中除了氧和铝怎么可能还会有其他元素呢?同时也会激发学生的好奇心。这时老师可以提示:空气中会有什么成分,它会不会和铝离子或氧离子相互作用呢?同学会想到空气中有水蒸汽,水分子可能会和铝离子或氧离子相互作用。这时老师适时介绍:从宏观上来讲,氧化铝是由氧元素和铝元素组成的,但从微观上来说,由于处在表面的 Al^{3+} 、 O^{2-} 离子的配位数不饱和,存在悬空键,因此会与水分子中的 OH^- 或 H^+ 离子发生配位,在氧化铝表面形成羟基。并请同学试着在纸上画出表面结构。这时老师再提问:在加热的情况下会发生什么呢?当学生画出表面吸附有羟基的氧化铝的结构时可能就会对加热情况下可能发生的反应有一定的预期。这时老师在黑板上写出表面吸附羟基的氧化铝在加热过程中的脱水反应(如图1所示)^[3,4],

图1 Al_2O_3 表面酸碱中心形成示意图

引导学生观察缩水之后氧化铝表面的路易斯酸碱性特征，并与前述路易斯酸催化剂进行关联，进而引申到氧化物表面的酸中心与不饱和烃的加成，告诉学生，生成的碳正离子会通过氢转移、 σ -键旋转、烷基转移、 β 键断裂等过程实现烷烃异构化。这在石化行业发挥了非常重要的作用，比如：石油的催化裂化以获得碳链长度合适的汽油，并通过异构化提高汽油的辛烷值等。同时，通过观察很容易发现 Al_2O_3 的表面既有路易斯酸(L酸)中心，也有布朗斯特酸(B酸)中心。酸位的性质与催化作用也有密切关系。一般来说，大多数酸催化反应在B酸位发生，比如烃类的骨架异构化反应，单独的L酸位是没有活性的。但也有些反应需要L酸位和B酸位的协同作用。如重油的加氢裂化需要L酸位与B酸位在催化剂表面邻近处共存才能发生^[4]。当然，这毕竟不是催化化学课程，主要目的在于建立化合物与实际应用的联系，因此此处对于碳正离子反应规律的讲解不必讲得很全面，举一两个同学比较熟悉、易懂的例子即可。

1.3 沸石分子筛孔结构与择形催化

沸石分子筛也是一类重要的固体酸催化剂。在沸石分子筛一节的教学内容中，一个重要的知识点是其可调节的孔尺寸和孔结构。只有那些大小和形状与分子筛孔道相匹配的分子才能够扩散进入孔道，也只有那些尺寸小于孔道的中间产物可以形成，最终也只有尺寸小于孔道的产物分子能从孔道中脱出。这也正是沸石分子筛具有择形催化作用的结构基础。教师可以以此为切入点在课堂上介绍其在轻油脱蜡及择形催化提高目标产物产率方面的实例和原理。比如，为了提高汽油的辛烷值，须除去其中的正构烷烃，以增加异构烷烃的比例。异构烷烃和正构烷烃在直径上有一定差别，如果选用一种孔径允许正构烷烃通过而异构烷烃不能通过的沸石分子筛，当汽油流经该分子筛填充的反应器时，则异构烷烃直接流出反应器，而正构烷烃进入孔道，在催化剂内表面的活性中心上裂化成小分子气体逸出，从而达到提高异构烷烃比例的目标^[5]。

鉴于沸石分子筛的重要性，在教师课堂引入实例的基础上可以从以下几个方面给学生布置分组专题学习与课堂汇报：1) 沸石分子筛的发展历程；2) 沸石分子筛酸碱性的影响因素及调变；3) 沸石分子筛的离子交换特性及其对催化性能的影响；4) 沸石分子筛孔结构的影响因素及微调手段；5) 沸石分子筛择形催化的内涵及应用等。通过专题学习，一方面拓展学生对沸石分子筛结构及其在催化方面的独特优势的了解，另一方面通过组织学生查阅资料、总结讨论、撰写报告、课堂汇报等多个环节，增强学生的自主学习能力、团队协作能力及分析问题、解决问题的能力。

1.4 过渡金属电子结构与氧化还原催化剂

具有部分填充的 d 轨道是过渡金属的典型结构特征，未填充电子的 d 轨道可以和其他原子或分子的 s 电子或 p 电子发生作用。这也是过渡金属、过渡金属络合物、过渡金属氧化物作为催化剂应用的最根本的化学基础所在。铁系元素和铂系元素在催化领域的应用尤其广泛，在讲到相关元素内容的时候可以对其催化应用进行拓展。比如，众所周知，Fe是合成氨反应的有效催化剂，而Ni、Pd、Pt则一般作为加氢脱氢催化剂。催化剂的选择和所催化的反应之间有什么联系？教师可以从过渡金属的能带结构入手，引导学生建立联系。依据“基础化学1”中学习的能带理论，金属原子在形成金属晶体的过程中进行密堆积，从而轨道发生重叠，原本属于原子的分立的电子能级扩展成为能带。对于过渡金属来说， d 能带和 s 能带会互相重叠， s 能带中的电子向 d 能带流动，能带中的电子填充发生变化，使过渡金属 d 能带中的未成对电子数下降。 d 能带中未被填充电子的能级数目，称之为 d 带空穴。比如，Ni以金属晶体存在时，其 $3d$ 能带填充情况为 $3d^{9.4}$ ，因 $3d$ 中最多可填充10个电子，则Ni的 d 带空穴为0.6。 d 带空穴的数目可以通过磁化率测量。Fe、Co、Ni、Pd、Pt的 d 带空穴数分别为2.2、1.7、0.6、0.55、0.6^[3]。研究表明，当催化剂的 d 带空穴数与反应物分子需要转移的电子数目相近时，具有较好的催化活性。合成氨反应中，最为关键的是 N_2 中 $\text{N}-\text{N}$ 键的活化， $\text{N}-\text{N}$ 键的断裂需要转移3个电子，而 $\text{H}-\text{H}$ 键的断裂只需要转移1个电子。显然Fe的 d 带空穴数与 N_2 活化需要转移的电子数相近，而Ni、Pd、Pt的 d 带空穴数与 H_2 活化所需要转移的电子数相近。这也是为什么Fe对于合成氨反应是有效催化剂，而Ni、Pd、Pt对于加氢脱氢反应有效的根本原因。通过实例的讲解，不仅能够拓展学生的知识面，更重要的是能让学生进一步加强“结构决定性质”的学科思维。

2 从反应入手找差异

“学以致用”是教育的根本。了解教材中的基础知识与其在实际应用中的存在的区别与联系是培养应用型专业技术复合人才的关键环节。在教材中，催化反应仅仅为一个简单的化学反应方程式，催化剂也仅给出了主要成分，而在实际应用中却要复杂得多。比如，为了优化催化性能并满足工业过程的流体力学等需求，催化剂的组成中除了活性组分，往往还要有助催化剂和载体等成分。再比如，催化反应原料可能并不是直接添加催化剂的有效成分，而是在使用之前要进行预处理等步骤。因此，在讲到一些重要却常见的反应时，教师可以对其相应的工业考虑进行简单介绍。通过对比，有意识地培养学生的工业思维。最有代表性的就是铁触媒催化下氨气的合成反应。在教材中，对该过程的描述仅仅是如下一个简单的化学反应方程式：

然而，在实际的工业生产过程中，催化剂的组成却要复杂得多。1) 催化剂的有效成分是铁，然而由于金属铁非常容易氧化，所以在工业生产中并不直接以金属铁作为催化剂投料，而是以磁铁矿(Fe_3O_4)作为原料，通过在使用过程中用 H_2 对 Fe_3O_4 进行还原活化得到。2) 研究表明，铁催化剂的微粒尺寸及暴露晶面与催化活性直接相关。为了防止在高温高压的生产条件下铁微晶的融合长大，在实际的工业生产过程中需要加入适量的 Al_2O_3 ，通过其与部分Fe生成高熔点且难还原的 FeAl_2O_4 对Fe微晶进行物理阻隔，进而阻止其烧结；同时还需要加入一定量的CaO来降低 Al_2O_3 与磁铁矿的熔融温度。3) 如前所述，Fe的d带空穴数小于 N_2 中N—N键断裂所需要转移的电子数。为了进一步提高催化活性还需要降低Fe的电子逸出功，这就需要加入一些电子型的助催化剂比如 K_2O ，与 Al_2O_3 形成 KAlO_2 ，以其 K^+ 向外，造成表面正电场，从而使Fe的电子更容易逸出；而为了使 K^+ 分布更均匀，还需要加入一定量的 SiO_2 作为助催化剂^[3]。4) 原料气中的 N_2 来源于空气，而 H_2 则主要通过在高温下将天然气、石脑油、重质油、煤、焦炭、焦炉气等原料与水蒸汽作用制取。其中含有CO、 CO_2 、 H_2S 等杂质，为了防止催化剂中毒，需要在反应前进行原料气除杂。结合学生在课程学习中对于CO、 CO_2 、 H_2S 等物质性质的了解，设置课堂讨论题“根据所学化学知识，请设计方案对原料气进行净化”。 H_2S 的酸性及还原性、CO的还原性及配位性、 CO_2 的酸性是课堂所学的基础知识点。通过课堂讨论，学生一般会想到将CO氧化成 CO_2 ，然后利用碱性溶液如 Na_2CO_3 溶液吸收 H_2S 和 CO_2 的办法。老师要及时引导：根据应用的场景，采用何种方式将CO氧化成 CO_2 为好？因为 H_2 是本反应重要的原料气，所以将CO通过炽热的 H_2O 蒸汽使其转化成 CO_2 和 H_2 是最为经济、有效的途径。这时，老师可以进一步介绍通过以上步骤处理后，大部分杂质气体被去除，但还有微量的杂质气存在，需要对原料气进行精制，一般采用醋酸二胺合铜(I)溶液进行吸收。其中，CO会通过Cu(I)形成配位键被吸收， CO_2 与 H_2S 则会与溶液中的氨发生中和反应被吸收。通过课堂讨论，不仅使学生了解了合成氨过程原料气的净化技术，还可以对之前所学知识进行回顾。更为重要的是，这是一个理论与实践相结合的典型案例，可以让学生深切感受到课堂上所学的基础知识离我们并不遥远，与实际生产是密切相关的。通过讨论可以增强学生学以致用能力，也可以有效地培养学生分析问题、解决问题的能力。当然，实际的合成氨生产过程中原料气的净化工艺有更为复杂的程序，老师可以将相关资料通过手机课件的形式发给学生，促进学生对知识的接受和延伸。5) 产物氨与原料气 H_2 、 N_2 的分离则涉及到氨气与 N_2 、 H_2 物理性质的差异，这也是本节教学内容的知识点。这同样可以通过设置课堂讨论题的形式让学生加深印象。教师可以引导学生从结构的角寻找三种气体的最大差异，并设计最为简单的分离方案。学生会总结出 N_2 和 H_2 是非极性分子，而 NH_3 是极性分子，且 NH_3 分子之间存在分子间氢键，因此 NH_3 的熔沸点远远高于 N_2 和 H_2 。通过查表可以知道，一个大气压下， NH_3 的液化温度为 $-33.35\text{ }^\circ\text{C}$ ，而 N_2 和 H_2 的临界温度则要低得多(分别为 $-195\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $-252.76\text{ }^\circ\text{C}$)。所以可以通过冷凝法，将温度控制在 $-33.35\text{ }^\circ\text{C}$ — $-195\text{ }^\circ\text{C}$ 之间，将产物 NH_3 从反应气中分离出来。总之，通过对比基础理论原理与实际生产过程的区别与联系，可以使学生对于基础理论在实际中的应用有一个较为全面而深刻的认识，有助于培养学生的工程思维。

3 以前沿导向促融合

能源短缺和环境污染是目前人类社会面临的严峻问题。无论是可持续发展新能源的开发利用还是环境污染的治理都离不开催化过程, 相关领域催化剂的开发是目前国际前沿研究的热点问题, 也是重要的多学科交叉研究阵地。其中, 过渡金属尤其是铂系元素及其化合物在能源转化催化和环境污染治理领域发挥着重要的作用。比如, Pt及其合金目前是质子膜燃料电池阴阳极催化反应性能最为优异的催化剂; 用于汽车尾气处理的三效催化剂的活性成分主要为Pt、Pd、Rh; 过渡金属氧化物和硫化物基材料如TiO₂基、MoS₂基材料在光催化降解有机污染物、CO₂还原等方面表现出优异的性能。在学习到相关章节的内容时, 教师可以在教学过程中适当地引入相关的前沿研究案例。

对于此类开放性课题, 除了教师在课堂适当介绍外, 更适宜开展以学生为主体的专题分组学习。主要由教师确定主题, 由学生按照自己的兴趣进行选题。为了使专题学习更为有效, 教师最好对专题报告的形式和组成做出导向性的要求。比如: 1) 应用背景; 2) 催化原理及其与催化剂结构之间的相互联系; 3) 催化剂的组成及选取依据; 4) 材料的结构和成分分布对催化性能的影响规律; 5) 结论及展望; 6) 收获及存在的疑问。在撰写专题报告的基础上, 选取优秀的案例进行小组课堂汇报答辩。通过专题分组学习, 一方面培养学生的团队协作能力, 增强学生的文献阅读能力和总结归纳能力; 另一方面通过对基础知识与催化应用进行联系, 培养学生学以致用能力, 进一步加深学生“结构决定性质”的学科思维能力。更重要的是, 通过了解化学知识在能源、环境等领域前沿研究中的应用, 可以开阔学生视野, 激发学生学习兴趣, 有效增强学生的学科交叉能力, 为将来的科研选题及科学研究埋下希望的种子。

4 结语

针对基础化学2的课程特点和授课对象的学科背景, 提出以元素及其化合物的结构特征为切入点, 构建以催化应用为纽带的、具有多学科交叉融合特征的基础化学知识体系, 通过掌握物质的结构与应用之间的内在联系, 对比基础原理及其在实际工业应用中的区别与联系, 分析前沿研究领域背后的基础知识, 开阔学生视野, 培养学生的学科思维和工程思维能力, 增强学生的学科交叉和科教融合能力, 为培养创新型拔尖人才做出贡献。

参 考 文 献

- [1] 蔡苹, 胡锴, 罗伟, 程功臻. 大学化学, 2021, 36 (7), 2009059.
- [2] 刘海燕, 代小平, 张瑛, 宋卫余, 张楠. 大学化学, 2021, 36 (7), 2010009.
- [3] 王桂茹. 催化剂与催化作用. 大连: 大连理工大学出版社, 2007.
- [4] 李光兴, 吴广文. 工业催化. 北京: 化学工业出版社, 2017.
- [5] 马晶, 薛娟琴. 工业催化原理及应用. 北京: 冶金工业出版社, 2013.