

· 师生笔谈 ·

doi: 10.3866/PKU.DXHX201706024

www.dxhx.pku.edu.cn

从铁钉表面镀铜浅谈低年级学生科研思维培养

郝仕油* 赵国良

(浙江师范大学行知学院, 浙江 金华 321004)

摘要: 以铁钉表面镀铜为例, 从 Cu^{2+} 直接氧化 Fe 实验中发现: 铜镀层凸凹不平、易脱落。基于该问题, 引导学生进行文献查阅, 对问题进行分析, 然后设计相关实验方案, 进行实验操作, 从而解决问题: 获得表面均匀的铜镀层。通过问题发现、问题分析、文献资料查阅、实验方案设计、问题解决的思路培养低年级学生科研思维。

关键词: 铁钉; 表面镀铜; 科研思维; 培养

中图分类号: G642; O6

Scientific Research Thinking Cultivation of Junior Students Based on Copper Plated on the Iron Nail Surface

HAO Shi-You* ZHAO Guo-Liang

(Xingzhi College, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, Zhejiang Province, P. R. China)

Abstract: Taking copper plated on the surface of iron nail as an example, the problems of uneven copper coating and easy falling off from the iron surface were discovered based on the direct redox reaction of Cu^{2+} and Fe . On the basis of these problems, the students reviewed literatures, analyzed the problems, designed related experimental schemes, and performed experimental operations under the guidance of tutors, the problems were resolved and a uniform copper coating surface was obtained. Via the considerations of the problem discovery, problem analysis, literature review, experimental design, and problem resolving, junior students' scientific research thinking were cultivated.

Key Words: Iron nail; Surface copper plating; Scientific research thinking; Cultivation

化学是一门实用性和创造性极强的中心学科, 因为它迅速发展过程中, 为相关学科(如材料、物理、环境等学科)的建立或发展提供了重要物质基础^[1]。化学也是一门实践性很强的学科, 因为绝大多数理论是从实践中产生, 并不断接受实践检验, 逐渐完善而成的。实验是化学实践的基本手段, 所以在化学教学及教学改革中不可或缺^[2,3]。

为了培养大学生创新精神和实践能力, 提升大学生国际视野和社会责任感, 并积极推进相关专业领域教育、教学改革, 各级教育主管部门及相关机构组织并实施了相应化学竞赛(如浙江省大学生化学竞赛、全国性“挑战杯”化学竞赛)。这些竞赛设置的宗旨是通过综合考查学生发现问题、提出问题、分析问题、解决问题及阐释结果的能力, 检验学生科研创新能力。目前, 参与相关竞赛的主体是

*通讯作者, Email: sky54@zjnu.cn

基金资助: 浙江省高等教育课堂改革项目(kg20160567); 浙江师范大学基础化学教学团队项目

大二和大三学生,但他们平时课业较重,除了极少数学生提前进入专业实验室进行相关实验工作外,绝大多数都没有科研训练经历,所以他们面对这些竞赛时就束手无策,只能是老师怎么说他们就怎么做,毫无主动性和创新性可言。因此,提前在实验课堂上开展相关科研训练十分必要。

基于以上问题,我们在大一第二学期对无机化学实验内容进行调整,增加科研思维训练的相关内容,旨在激发大一学生科研兴趣、训练研究思维、培养科研素质,为相关竞赛、毕业论文及今后深造做好铺垫。本文以铁钉表面镀铜为例,介绍低年级学生科研思维培养的一些做法及思考。

1 问题产生

查阅教材可知,电对 Fe^{2+}/Fe 的 $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\ominus} = -0.4089 \text{ V}$,电对 Cu^{2+}/Cu 的 $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\ominus} = 0.3394 \text{ V}^{[4]}$ 。据氧化-还原原理可知,若以 Cu^{2+}/Cu 电对为正极, Fe^{2+}/Fe 电对为负极组成原电池,其电动势为 0.7483 V ,所以容易发生下列反应:



据式(1)可知,铜离子易在金属铁表面沉积,从而对铁进行镀层。据此,我们引导学生把铁钉放入硫酸铜溶液中,并静置一段时间。结果发现,大量铜在铁钉表面析出,但表面凹凸不平,且易脱落,因此不符合镀层要求。此时,指导教师应及时提问学生:是什么原因造成这样的结果,有什么办法可以解决该问题?让学生带着问题进行思考,并进行相关文献查阅。

2 问题分析

通过文献调研及分析,部分学生提出造成铜镀层凹凸不平的原因是 Cu^{2+} 沉积速度过快所致。那么,是什么因素使 Cu^{2+} 沉积速度过快呢?在指导教师引导下对该问题进行分析:据电动势($E_{\text{MF}}^{\ominus}$)与化学平衡常数($K^{\ominus}$)关系(式(2))可知,式(1)的标准电动势为 0.7483 V ,其标准平衡常数为 $10^{25.28}$;在标准状态下,该反应正向反应程度非常大,因此驱动力也很大,在 Cu^{2+} 浓度较高时,反应速率较大,易导致 Cu^{2+} 在铁钉表面沉积不均匀。

$$\lg K^{\ominus} = nE_{\text{MF}}^{\ominus}/0.0592 \quad (2)$$

式中 n 为电子转移数。

那么,采用什么办法可降低反应速率呢?此时,让学生再次查阅相关文献,并记录相关结果。

3 问题解决

通过阅读教材可知^[5],式(1)的速率方程为: $v = \kappa C_{\text{Cu}^{2+}}^{\alpha}$,其中 α 为反应级数。据速率方程式可知,降低 Cu^{2+} 浓度及温度可降低反应速率,同时可降低电动势,使镀铜效果提高。降低电动势的方法有降低正极电极电势和提高负极电极电势。式(1)是由 Fe^{2+}/Fe 电对为负极、 Cu^{2+}/Cu 电对为正极组成,据Nernst方程(式(3)和(4))可知,降低溶液中 Cu^{2+} 浓度或增加 Fe^{2+} 浓度,都可降低式(1)的电动势。

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\ominus} + (0.059 \lg [\text{Cu}^{2+}])/n \quad (3)$$

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\ominus} + (0.059 \lg [\text{Fe}^{2+}])/n \quad (4)$$

式中 n 为电子转移数。

经学生讨论后,决定采用降低 Cu^{2+} 浓度来降低正极电极电势,从而降低电动势,因为 Fe^{2+} 易被空气中的氧气氧化为 Fe^{3+} ,而不易控制其浓度。据此,学生利用不同浓度的 CuSO_4 溶液(0.1 、 0.05 、 0.01 、 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)对铁钉进行镀层,结果发现,随着 CuSO_4 溶液浓度不断降低,镀层均匀度不断提高,与上述分析一致。然而,即使 CuSO_4 溶液浓度极低(如 $0.0005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),铁钉表面镀层均匀度还不够理想,且有一定程度的疏松,铁钉表面发黑(可能与铜析出量较少有关)。那么,能否寻找其他方

法,即可获得均匀镀层的铜,又可使铜稳定地覆盖在铁钉表面呢?此时,要求学生再次查阅专业文献,寻求相应解决办法。

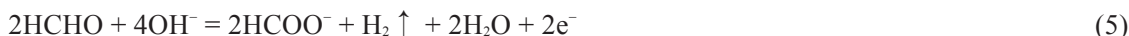
通过文献调研可知,要想铜稳定、均匀镀在其他物质表面,必须使用稳定剂^[6];除了铜盐(如氯化铜、硫酸铜、硝酸铜等)外,镀铜液还需有配位剂、碱(氢氧化钠)、还原剂(如甲醛、次磷酸钠、乙醛酸等)和添加剂(如加速剂、表面活性剂)等^[7]。基于上述分析,在教师指导下,学生在硫酸铜溶液中添加酒石酸钾钠、柠檬酸钠、氢氧化钠和甲醛,形成混合溶液。用上述混合溶液对铁钉进行镀层,结果证明铜能够均匀、稳定地镀在铁钉表面,详见图1(反应物配比详见下文)。



图1 采用混合溶液对铁钉表面镀铜结果示意图

电子版为彩色

通过结果对比可知,利用混合液对铁钉表面镀铜效果明显好于单纯用硫酸铜溶液与铁钉反应。学生既兴奋,又好奇:一方面通过自己的努力,取得了一定成效;另一方面,对混合液镀铜机理还不清楚。此时,指导教师应及时引导学生对实验现象进行相应分析,让他们回去再查阅配位平衡、氧化-还原平衡相关知识,对相应现象进行分析。通过理论复习与文献调研可知,混合液中酒石酸钾钠、柠檬酸钠是配位剂,与 Cu^{2+} 发生配位作用,确保铜离子在化学镀铜溶液的碱性环境中(混合液中含氢氧化钠)仍能均匀分散而不产生沉降,起到稳定镀液的作用,同时增大铜离子的还原过程极化,细化金属沉积层晶粒^[8]。据式(1)可知,Fe在反应中起还原作用,那么在混合液中是否不需要加入还原性物质甲醛呢?通过对照实验可知,若不加入甲醛,反应前期在铁钉表面会有部分铜析出,但镀层厚度较薄,且较疏松。可能原因是铜覆盖在铁钉表面,防止 Cu^{2+} 进一步被还原,因而镀层较薄。导致疏松的可能原因是 Cu^{2+} 与Fe直接反应产物(铜)为粉末状,相互间结合力较弱,所以排列不紧凑。以上实验结果证明甲醛在铁钉表面镀铜中起重要作用。经文献查阅可知^[9],以甲醛为还原剂(详见式(5)),可使 Cu^{2+} 还原为铜单质,并沉积在铁钉表面。



甲醛加入后,可使铜不断沉积在铁钉表面;为什么可使铜镀层变均匀呢?在文献[9]的启发下,有学生认为先沉积在铁钉表面的铜颗粒(主要由 Cu^{2+} 与Fe反应而来)起结晶中心作用,把后沉积的铜(主要由甲醛还原所致)不断晶化成规整而均匀的铜镀层。

为了获得更好的镀铜效果,指导教师此时应引导学生进行思考:本实验中影响镀铜效率的因素是什么?据以上分析并经分组讨论,学生认为反应物浓度、反应体系pH是主要影响因素。据此,再让学生自行设计实验,考查相关因素对镀铜效率的影响。实验结果表明,当在0.2 g硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、0.44 g酒石酸钾钠、0.15 g柠檬酸钠、0.28 g氢氧化钠的混合物中加入13 mL水,搅拌溶解,再加入0.5 mL 37%的甲醛,形成混合溶液,以此混合液为镀液,对铁钉进行镀层,镀层时间为20 min,所得镀铜效果较好(图1)。此外,对配位剂酒石酸钾钠和柠檬酸钠的作用进行了研究,结果表明,以酒石酸钾钠为主配位剂、柠檬酸钠为辅配位剂,镀铜效果较好,证明酒石酸钾钠的配位效果较好,与相关研究结果一致^[10]。

4 讨论与思考

基于上述多次实验,要求学生提交实验报告:阐述实验过程及相应现象,特别突出每次问题产生及相应解决办法的书写,并在报告中谈谈自己对实验的进一步思考。在批阅完实验报告后,与部分学

生代表(因为实验和资料查阅过程通过分组方式进行,每4人一组)进行讨论。在讨论中,我们问学生对这种实验方式有什么感想?他们一致认为,该实验过程完全颠覆了传统实验方式:变以往的被动实验为主动实验,变以往教师要我学为我自己要学,极大地提高了学习积极性;以前是根据参考书的实验操作步骤及指导教师的讲解进行实验,现在是在发现问题的基础上,通过查阅文献、寻找可能的解决方案,对产生的问题进行解答,如果不行,则再次查找文献及参考书目,直至问题解决。有的学生说他们组的实验真可谓一波三折,反复了好多次:文献查阅、方案设计、预实验、实验、问题产生、文献查阅、实验、新问题产生、文献查阅、实验……,才有较理想的实验结果。基于以上学生感想,我们指出,以上就是科学研究过程,那么你们该如何进行科学研究呢?经过激烈讨论,他们认为:首先要有实际问题,根据问题进行文献查阅,设计实验方案,对问题进行解决,一次不行,再来第二次,第三次,……,直至问题解决。在指导教师引导下,认为合理的科研思维应是:实践操作→问题产生→问题分析→文献查阅→方案设计→实验→新问题产生→新问题分析→文献查阅→方案设计→实验→……→问题解决。

在实验报告中,大部分学生认为在铁钉表面镀铜可采用不同原材料(如 CuCl_2 为铜离子源,EDTA为主配位剂,柠檬酸钠为辅配位剂,以次磷酸钠为还原剂),与现有实验进行对比,分析相关原因。此外,对影响镀铜效率的相关因素(如加料方式:滴加、分批加入、一次性加入,铁钉铁含量,溶剂类型等)进行了探讨。虽然有些提法还不成熟,但说明他们具有开拓精神,具备一定的科研意识。只要加强训练与引导,假以时日,会有所提升。

当问及学生文献来源时,他们说一般来自百度及相关教学参考书,导致专业文献获得率极低,对一些问题理解不到位。问及原因,很多学生说是没学过文献检索课,所以不会使用数据库,因而找不到专业文献。因此,建议低年级学生应及早(大一第一学期或第二学期前半段)开设文献检索课,为此类实验课程及相关科研项目开展奠定基础。

5 结 语

以 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为铜离子源,酒石酸钾钠为主配位剂,柠檬酸钠为辅配位剂,甲醛为还原剂,对铁钉表面进行镀铜。通过研究相关物质及其配比在镀铜中的作用,寻求理想镀铜液,获得表面均匀的铜镀层。利用发现问题、分析问题、查阅文献资料、设计实验方案、解决问题的实验思路训练学生进行相关实验,培养他们的科学研究思维,使学生知道怎样开展科研工作,激发他们理论学习热情。

参 考 文 献

- [1] 赵新华. 无机化学实验. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2014: 1.
- [2] 胡 锴, 刘欲文, 陶海燕, 龚淑玲, 程功臻. 大学化学, **2014**, 29 (5), 10.
- [3] 周雷激, 吕家斌, 陈美玲, 林金华, 摇申琳, 生吉萍. 大学化学, **2012**, 27 (1), 27.
- [4] 大连理工大学无机化学教研室. 无机化学. 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2006: 695.
- [5] 王荣耕. 无机化学. 第1版. 上海: 同济大学出版社, 2016: 70.
- [6] 孔德龙, 谢金平, 范小玲, 肖 宁, 黎德育, 李 宁. 电镀与精饰, **2014**, 36 (3), 5.
- [7] 郑雅杰, 邹伟红, 易丹青, 龚竹青, 李新海. 材料导报, **2005**, 19 (9), 76.
- [8] 卢建红, 焦汉东, 焦树强. 电镀与涂饰, **2016**, 35 (13), 105.
- [9] 朱绒霞. 大学化学, **2011**, 26 (3), 68.
- [10] 肖友军, 许永章. 表面技术, **2012**, 41 (5), 102.