

关于铜族元素的教学

朱国贤* 谢木标 石晓波 陈 静 潘荣楷

(岭南师范学院化学化工学院, 广东 湛江 524048)

摘要: 针对铜族元素这一章节的知识特点, 对本章教学内容、教学方法等方面的改革进行了详细分析, 以增强学生学习化学的兴趣, 让学生更好地掌握元素化学知识, 提高课堂教学质量。

关键词: 铜族元素; 教学; 教学改革

中图分类号: O61; G64

On the Teaching of Copper Group Elements

ZHU Guo-Xian* XIE Mu-Biao SHI Xiao-Bo CHEN Jing PAN Rong-Kai

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Lingnan Normal University, Zhanjiang 524048,
Guangdong Province, P. R. China)

Abstract: In this paper, according to the knowledge characteristics of the copper group elements, the reform of the teaching contents and teaching methodology has been analyzed in detail in order to enhance students' interest in learning chemistry, make students master the chemical knowledge, and improve the teaching quality.

Key Words: Copper group elements; Teaching; Teaching reform

铜族元素包括铜、银、金3个元素, 属于周期系中第一副族(IB), 位于元素周期表中的 ds 区。从最外电子层来看, 它们和碱金属一样, 都只有一个电子。从理论上说, 二者的化学性质应具有相似性, 但事实上两族元素的性质有较大差别^[1], 在教学上常把铜族元素与碱金属元素进行对比。针对如何讲授好铜族元素, 笔者在此介绍对铜族元素这一章节教学改革中的一些做法和经验。

岭南师范学院化学化工学院设有化学、应用化学、制药工程、食品科学与工程4个本科专业, 每届毕业生约330多人。多年来, 学院坚持以学生为本, 提高课堂教学质量, 注重因材施教, 讲究灵活多变的教学方法, 不断深化教学改革, 并取得了良好的教学效果。自2006年以来, 已有350多名学生考取了中国科学院、中山大学、厦门大学、华南理工大学、湖南大学等高等院校的研究生, 考研录取率一直保持全校第一。无机化学是化学化工学院学生考研的主干课程, 且连续十届考研学生中有相当一部分学生报考无机化学方向, 这无疑是对无机化学课程教学改革的最好阐释。

1 讲透铜族元素的通性

关于铜族元素通性的教学, 相当一部份教师不太重视, 认为该节学生基本上能看懂, 不必要深入讲授, 让学生自学, 或者是作简单介绍。但实际上这节内容对本章起到提纲挈领的作用。《无机化

*通讯作者, Email: zhugxian@163.com

基金资助: 2014年广东省教育厅质量工程无机化学精品视频公开课

学》^[1]教材中给出了关于铜族元素基本性质的很有意义的的数据。例如,铜的第二电离能数值较大(1970 kJ·mol⁻¹),但铜的二价离子水化能的负值更大(-2121 kJ·mol⁻¹),这说明铜在水溶液中的稳定氧化态是+2。又如从价电子结构 $(n-1)d^{10}ns^1$ 分析,铜族元素与碱金属元素最外电子层结构相同,都只有一个电子,但是次外层电子数不同,铜族元素为18电子构型,而碱金属为8电子构型。由于18电子层结构对核的屏蔽效应比8电子构型小得多,导致铜族元素的有效核电荷较大,对最外层s电子的吸引力比碱金属强得多。因此,与同周期的碱金属相比,铜族元素的原子半径较小,第一电离能较高,金属活泼性远小于碱金属。而且从升华能、第一电离能和M⁺水化能计算整个过程的总热效应,从总能量看, $M(s) \rightarrow M^+(aq)$ 所需的总能量按铜、银、金顺序越来越大,可以推出单质形成M⁺(aq)的活性依次降低,与碱金属的变化规律相反。

分析铜族元素的电子层结构,铜族元素的 $(n-1)d$ 电子可以部分参与成键,因而铜族元素表现出多种氧化态。由于18电子结构的离子具有很强的极化力和明显的变形性,所以铜族元素一方面易形成共价化合物,另一方面由于它们离子的d、s、p轨道能量相差不大,能级较低的空轨道较多,所以铜族元素容易形成配合物。

通过对铜族元素通性的剖析,让学生对本族元素有一个基本的认识,大体上掌握铜族元素的性质:铜族元素的金属活泼性较差,远小于同周期的碱金属;铜族元素呈现多种氧化态,易形成共价化合物和配合物。

2 巧讲铜族元素的单质

2.1 从元素的应用讲清铜族元素的物理性质

铜族元素有着神奇的魔力,它稀少、珍贵,长期作为货币金属进行流通,可用作金融储备以及首饰制作,尤其是金。该族元素具有良好的抗腐蚀性和延展性,而且具有独特的金属光泽(黄金、白银、紫铜)。

在今天电子工业和家用电器很发达的时代里,铜正在被广泛地用于制作导电、导热器材。这利用了铜独特的导电性能,是铝所不能代替的。铜元素能与多种金属形成合金,黄铜(60% Cu、40% Zn)、青铜(80% Cu、15% Sn、5% Zn)、白铜(50%–70% Cu、13%–15% Ni、13%–25% Zn)是大众所熟悉的合金,合金的形成大大改变了铜的金属性能。

通过对铜族元素用途的阐述,可归纳该元素的物理性质:具有特征颜色,优良的延展性、导电性、传热性。这种教学方法既生动又有趣,能加深学生对铜族元素物理性质的认识,大大提高了学生的学习积极性。

2.2 着重讲明铜单质的特殊化学性质

铜族元素的化学性质比较稳定,化学活泼性从Cu至Au依次降低。众所周知,铜能与硝酸、热浓硫酸等氧化性酸作用,不与稀盐酸或稀硫酸作用,这是中学阶段非常熟悉的铜的化学性质。然而在有空气存在时,铜可缓慢溶解于稀酸中;铜还可溶于热的浓盐酸中生成配酸(H₂[CuCl₄])放出氢气;在含有CO₂的潮湿空气中铜表面会慢慢生成一层绿色的铜锈(Cu₂(OH)₂CO₃)。通过对铜单质特殊化学性质的讲解,既活跃了课堂气氛又可增加课堂教学的趣味性,让学生加深对铜单质化学性质的理解和掌握。

3 重点讲解铜族元素的重要化合物

本节内容是本章的重点,内容丰富多彩,然而教学内容繁多复杂,规律性、系统性不强,学生学习时不容易掌握重点,难以理解和记忆。我们在讲授该节时应把握如下几方面。

3.1 详细讲解典型化合物,突出重点

本节涉及的化合物众多,不可能面面俱到,要有的放矢,选择典型的化合物作详细讲解。在氧化

态为+1的化合物中，着重讲解 Cu_2O 和 CuX ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)的制备。对于 Cu_2O ，最典型的制备方法是用糖还原新配制的氢氧化铜溶液，生成红色的 Cu_2O ，这个反应还有特殊的应用，在分析化学中可利用这个反应测定醛，在医学上又用此反应检查糖尿病。对于 CuX ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)，可选择适当的还原剂(如 SO_2 、 SnCl_2 、 Cu 、 I^- 等)还原 CuX_2 而制得。最为关注的是 CuI 的制备，由 Cu^{2+} 和 I^- 直接反应制得： $\text{CuSO}_4 + 4\text{KI} = 2\text{CuI}\downarrow + \text{I}_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4$ 。生成的 I_2 可用硫代硫酸钠除去： $\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaI}$ 。由于这个反应定量而速度快，分析化学中常用此反应(碘量法)测定 Cu^{2+} 的含量。通过典型化合物的讲解，起到以点带面的作用，使学生更容易掌握化合物的性质。

Cu(II) 与 Cu(I) 的相互转化也是这节的教学重点，从铜的元素电势图可知， Cu^+ 不稳定，易歧化： $2\text{Cu}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$ ，例如： $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ 。然而有还原剂存在或生成 Cu(I) 的难溶物或配离子时，上述反应逆向进行，例如： $2\text{CuCl}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{CuCl}\downarrow (\text{白色}) + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$ ， $\text{CuCl}_2 + \text{Cu} + 2\text{HCl}(\text{浓}) = 2\text{H}[\text{CuCl}_2]$ (无色)。也就是说，在水溶液中： Cu(II) 比 Cu(I) 稳定性高，在有配合剂、沉淀剂存在时， Cu(I) 稳定性提高。通过对重点知识的讲解，让学生更能把握重点和难点知识。

硫酸铜也很有趣， $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为蓝色、味苦固体，俗称为胆矾或蓝矾，是重要的试剂和杀菌剂。 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的结构如图1所示，有4个水分子为配位水分子，第5个水分子以氢键与2个水分子和硫酸根结合。硫酸铜与氨水反应中，中间产物被误认为先生成 Cu(OH)_2 沉淀，事实上先生成碱式硫酸铜沉淀 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$ ，再溶于过量的氨水： $2\text{CuSO}_4 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4\downarrow$ (浅蓝)， $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4 + 8\text{NH}_3 = 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{OH}^-$ 。这些知识点，是在中学没有接触过的，对大一学生而言是“新”知识。若教师在课堂上能讲深讲透，有助于提高学生的学习兴趣。

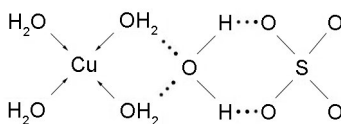


图1 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的结构

3.2 教授学生科学记忆化学反应方程式

该节涉及的化学反应方程式很多，也很复杂，许多反应的产物往往难以确定，规律性不强，使学生觉得元素化学的内容繁、多、乱，学生记忆方程式困难，这无疑给学生学习带来了很大的困难。因此教师在授课时，首先要把方程式的反应物、反应条件、反应产物进行讲解。例如： $3\text{Cu}_2\text{S} + 16\text{HNO}_3(\text{热, 浓}) = 6\text{Cu(NO}_3)_2 + 3\text{S}\downarrow + 4\text{NO}\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ ，硫化亚铜可溶于热、浓硝酸中，生成硝酸铜、硫单质、一氧化氮和水。再把反应式内涵进一步讲解， Cu_2S 不溶于稀盐酸，也不溶于浓盐酸，但可溶于热浓硝酸。同时要分析该反应式的配平，该反应是氧化还原反应，氧化剂、还原剂、氧化剂产物、还原剂产物、得失电子总数等均要讲明。还要讲明该反应的用途：在分析化学中用作硫化物的沉淀、分离和提纯。另外归纳和类比也是常见的讲授方法，如 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的受热分解： $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $2\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{CuCl}_2 + 2\text{HCl}\uparrow$ 。这是两种完全不同的分解反应，反应产物形式迥然不同，这两个反应可归纳在一起作类比讲授。又如铜和银与硝酸、热浓硫酸反应也同样用归纳、类比讲授。通过这样的讲解，让学生能深入理解化学反应方程式，使学生觉得方程式乱而有序，使学生不再“怕”学方程式，有助于学生记忆反应式，有助于提高学生对化学学习的兴趣。

3.3 授课时穿插课后习题和考研内容

一个完整章节的授课应包含课后习题和相关的考研内容，这有助于学生对知识点的理解与掌握。表1为部分讲课内容与相关的习题，讲课时按讲课顺序把问题提出后，着重引导学生去积极思考

表1 铜的讲课内容与习题

讲课内容	习题	简答
铜的电势图	Cu(II)在水溶液中比Cu(I)更稳定, Ag(I)比较稳定, Au易于形成+III氧化态化合物, 这些现象的原因是什么?	从 $\varphi_{\text{右}}^{\ominus} > \varphi_{\text{左}}^{\ominus}$ 进行判断
单质的化学性质	(1) 为什么铜器在潮湿空气中慢慢生成一层绿色的铜锈? (2) 为什么银器年久变黑? (3) 为什么不可用铜器盛氨水?	(1) $2\text{Cu} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$ (绿色) (2) $4\text{Ag} + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ (3) $4\text{Cu} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 8\text{NH}_3 = 4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + 4\text{OH}^-$
CuX的制备	为什么当SO ₂ 通入CuSO ₄ 与NaCl浓溶液中时析出白色沉淀?	$2\text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{CuCl}_2 \downarrow (\text{白色}) + 3\text{SO}_4^{2-} + 2\text{Na}^+ + 4\text{H}^+$
氯化铜(CuCl ₂)	在CuCl ₂ 浓溶液中逐渐加水稀释时, 为什么溶液颜色由黄绿色经绿色而变为蓝色?	CuCl ₂ 溶液随 $c(\text{Cl}^-)$ 不同而呈不同颜色 $\text{CuCl}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2] (\text{绿色}) + 2\text{Cl}^-$ $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2] + 2\text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} (\text{蓝色}) + 2\text{Cl}^-$
CuCl ₂ ·2H ₂ O受热分解	如何制备无水CuCl ₂ ?	$2\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \triangleq \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2 + 2\text{HCl} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
硫酸铜性质	为什么硫酸铜可以检验乙醚、乙醇等有机溶剂中的微量水分?	无水硫酸铜是白色粉末, 不溶于乙醇和乙醚, 具有很强的吸水性而显出特征的蓝色
Cu ²⁺ 、Cu的性质	铁能使Cu ²⁺ 还原, 铜能使Fe ³⁺ 还原, 这两件事有无矛盾?	从 $\varphi^{\ominus}$ 值解释: $\varphi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$; $\varphi^{\ominus}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$; $\varphi^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$
硝酸铜的性质	为了充分利用硝酸, 应当采用浓硝酸还是稀硝酸?	$\text{Cu} + 4\text{HNO}_3(\text{浓}) = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3(\text{稀}) = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$
硝酸银的性质	在AgNO ₃ 产品中的往往含有杂质硝酸铜, 怎样除去杂质?	可根据Cu(NO ₃) ₂ 、AgNO ₃ 的热分解温度的不同进行分离 硝酸银的热分解温度是713 K, 而硝酸铜的热分解温度是473 K

问题, 并努力指导学生运用所学知识解决问题, 最后由教师给予适当的指导和解释。

在课堂上能见缝插针地讲些考研内容, 可以提高学生考研热情, 又有助于提高学生对重点知识的掌握。例如, 在讲到Cu₂O性质时, Cu₂O溶于NH₃, 先形成无色[Cu(NH₃)₂]⁺, [Cu(NH₃)₂]⁺在空气中不稳定, 立即被氧化为蓝色的[Cu(NH₃)₄]²⁺, 利用这种性质可除去气体中的氧, 方程式为: $\text{Cu}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ (\text{无色, 不稳定}) + 2\text{OH}^-$, $4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{O}_2 + 8\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} (\text{蓝色}) + 4\text{OH}^-$ 。又如铜器在潮湿空气中慢慢被CO₂腐蚀; 铜单质溶于氨水; 金溶于王水; 热分解CuCl₂·2H₂O时得不到无水CuCl₂; CuCl₂浓溶液中逐渐加水稀释时, 溶液颜色的变化; CuCl₂与硫代硫酸盐反应生成Cu₂S的氧化还原反应(反应式: $2\text{Cu}^{2+} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{S} \downarrow + \text{S} \downarrow + 2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$); Ag⁺分别与S₂O₃²⁻(少量)和S₂O₃²⁻(过量)的反应等等。这些均是考研常考的知识点, 若在上课时能讲透这些知识点, 有助于提高学生对化学的学习和研究的兴趣, 也有助于提高学生在考研中取得良好成绩。

4 结 语

在无机化学铜族元素的教学过程中, 通过上述三个方面的教学尝试, 极大地提高了学生对化学的学习热情, 很好地培养了学生的自学能力、独立思考能力和创新能力, 同时也提高了学生对考研的兴趣, 教学效果也有了显著提高。但是教学质量的提高和人才培养任重道远, 还需要坚持不懈地努力, 继续探索, 继续改进, 继续完善教学方法。

参 考 文 献

- [1] 北京师范大学, 华中师范大学, 南京师范大学无机化学教研室. 无机化学. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2003.