

计算机模拟在化学理论与实验教学中的应用

康明亮* 韩东梅 GEWIRTZ Océane

(中山大学中法核工程与技术学院, 广东 珠海 519082)

摘要: 借助 PHREEQC 程序, 探讨了计算机模拟在化学理论与实验教学中的应用。对于水溶液中的酸碱中和、络合反应、沉淀溶解平衡以及化学动力学等化学过程, 建立了相应的反应模型。应用这些模型进行教学, 促进了学生对所学知识的理解与掌握, 提高了教学质量, 丰富了现代教学方法, 为培养学生的创新实践能力及建立科学有效的研究方法打下了良好基础。

关键词: 多媒体教学; 化学模拟; PHREEQC 程序; 现代教学方法

中图分类号: G642; O69

Application of Computer Simulation in Theoretical and Laboratory Teaching of Chemistry

KANG Ming-Liang* HAN Dong-Mei GEWIRTZ Océane

(Sino-French Institute of Nuclear Engineering and Technology, Sun Yat-sen University, Zhuhai 519082, Guangdong Province, P. R. China)

Abstract: With the help of PHREEQC program, we introduced the application of computer simulation in theoretical and laboratory teaching of chemistry. Accordingly, reaction models for the chemical process of acid-base neutralization, complexation reaction, precipitation-dissolution equilibrium, and chemical kinetics were established. These models can greatly help the students understand chemistry, improve the teaching quality, enrich modern teaching methodology, develop students' creativity, and establish a scientific and efficient research method.

Key Words: Multimedia teaching; Chemical simulation; PHREEQC program; Modern teaching method

1 前言

化学类课程是高等教育中有关专业的重要教学内容。中山大学中法核工程与技术学院(简称中法核学院)是在教育部和法国相关政府部门的支持下, 引入法国在核能工程师培养上的先进经验、雄厚的科研实力以及产业资源, 致力于培养国际一流的核电及相关产业高级工程技术研发和管理人才的教学科研单位。核化学与放射化学是学院重点发展的学科方向, 开设了多门涉及化学的核心课程。传统的教学模式, 采用的是讲授型教学, 以传授书本的系统知识、培养基本技能为目标, 强调教师的指导作用。该模式存在一定的刻板性, 所学知识较难理解、消化与掌握, 课堂气氛不活跃。法国工程师教育除大班授课外, 还安排了小班教学的导学课, 每位教师至多指导 20 名学生, 对所学的课程进行一定量的习题训练以强化知识的理解与掌握, 过程中要求学生在黑板上讲解习题的解答。导学课注重理

*通讯作者, Email: kangml3@mail.sysu.edu.cn

基金资助: 广东省高等教育教学改革项目(本科类)(45000-18822503); 中山大学教学改革研究资助项目(45000-16300004)

论在实际中的应用, 小班制教学使得学生有更多的机会参与到讨论环节, 学生表现活跃, 在提高学习效率的同时, 有可能提出各种须即时解决的疑难问题。

高等学校本科专业教学改革工作是贯彻国家中长期教育改革发展规划纲要及教育部全面提高高等教育质量工作会议精神的重要举措, 是深化教育教学改革、提高人才培养质量、实现人才培养目标的重要手段。基于此, 本文利用国际上广泛使用的免费化学模拟软件 PHREEQC, 探讨了计算机模拟在化学理论与实验教学中的应用, 为发展新的现代教学方法提供了参考。

2 PHREEQC 程序简介

化学反应模型自 20 世纪 60 年代诞生以来, 已经被广泛应用于地球化学、环境科学等领域的科学研究中^[1-3]。目前, 国际上有 10 多款化学模拟软件, 如 EQ3/6、PHREEQC、CHESS、WATEQ4F 和 GWB 等。PHREEQC 是由美国地质调查局开发的一款水文地球化学模拟软件^[4]。基于质量平衡、电荷平衡和质量作用定律等有关原理, PHREEQC 可进行液相混合、温度变化、溶解和沉淀反应, 固-液间的离子交换、表面络合反应, 定压或定容条件下的气相平衡, 固溶体平衡, 反应进程以及基于弥散和扩散的一维反应迁移等模拟计算。PHREEQC 自带多个热力学数据库, 其中的劳伦斯利弗莫尔数据库 (llnl.dat) 含有大量常规元素及铜系元素的热力学数据。PHREEQC 具有用户友好、数值稳定、兼容、数据格式直观和灵活等特点, 用户可以根据自己的实验数据对使用的热力学数据库进行添加或者更新^[5]。

3 教学组织模式

在中法核学院预科(本科)阶段的溶液化学和化学反应动力学等课程的教学中, 建立了相关化学反应的反应模型, 安排了 4 学时的 PHREEQC 程序讲解及 4 学时的上机操作。而在工程师(研究生)阶段的反应堆循环水化学、铜系元素溶液化学、放射性核素在地质圈与生物圈中的迁移等专业课的教学中, 每门课程均安排了一定学时的计算机上机操作教学内容。

通过引入计算机仿真模拟来教学, 强调了实践在课堂教学中的作用, 改变了传统的单一课本讲授教学模式。学生通过参与互动性的反应模拟来获取化学知识, 有效地解决了教学过程中遇到的各种疑难问题, 提高了学习的积极性和主动性, 促进了对所学知识的理解与应用, 取得了积极的教学效果。同时, 在设置的对应实验课程的教学中, 通过引导学生建立化学反应模型, 实现了实验结果的计算机仿真模拟, 培养了学生创新实践的能力, 并为建立科学有效的研究方法打下了基础。

4 化学反应模型的应用实例

4.1 酸碱滴定反应

酸碱滴定法也称中和法, 是一种利用酸碱反应进行容量分析的方法。用酸作滴定剂可以测定碱, 用碱作滴定剂可以测定酸, 这是一种用途极为广泛的分析方法。终点的确定一般通过酸碱指示剂来实现, 指示剂颜色突变时, 停止滴定。

在酸碱滴定过程中, 以滴定剂加入的量或体积比(或滴定百分数)为横坐标, 以溶液的 pH 为纵坐标作图, 得到酸碱滴定曲线。酸碱滴定是化学类专业的基本教学与实验内容。图 1 为利用 PHREEQC 模拟的 NaOH 滴定不同浓度醋酸的滴定曲线, 该过程是动态的, 学生很容易理解掌握滴定过程中的酸碱缓冲区及滴定突跃区的概念与特点。此外, 计算结果直观地给出了不同浓度醋酸的初始 pH, 并显示了滴定初始阶段 pH 的快速上升(生成的醋酸根一定程度上抑制了醋酸的电离), 为了解并掌握弱酸的电离性质提供了便捷途径。对于其他各种类型的酸碱滴定, PHREEQC 均能建立相应的模型, 在此不详述。

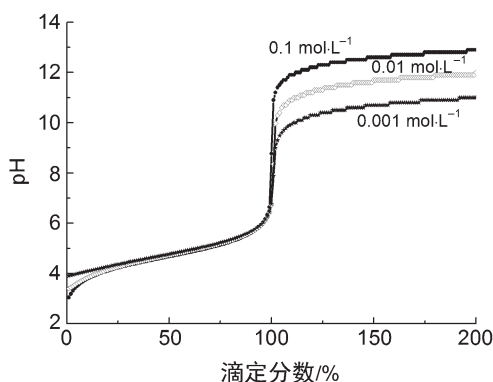


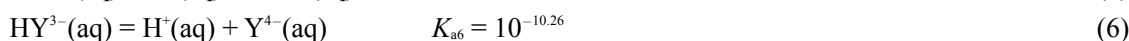
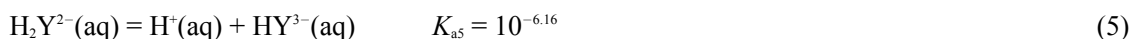
图1 PHREEQC 模拟 NaOH 分别滴定 0.1、0.01 和 0.001 mol·L⁻¹ CH₃COOH 溶液的滴定曲线

4.2 络合反应

分子或者离子与金属离子结合，形成很稳定的新离子的过程就叫络合。以络合反应为基础的滴定分析方法称为络合滴定法，又叫螯合滴定法。络合反应广泛地应用于分析化学的各种分离与测定中，如许多显色剂、萃取剂、沉淀剂、掩蔽剂等都是络合剂，因此，有关络合反应的理论和实践知识，是分析化学的重要内容之一。

EDTA 全称为乙二胺四乙酸(H₄Y)，是一种良好的络合剂，它有 6 个配位原子，形成的络合物叫做螯合物。EDTA 滴定法是化学分析中常用的分析方法，有直接滴定、间接滴定、返滴定和置换滴定，可用于水的总硬度、溶液中多种金属离子含量的测定。

由于 EDTA 在水中的溶解度很小，通常把它制成二钠盐(Na₂H₂Y·2H₂O)。EDTA 相当于六元酸，在水中有六级离解平衡：



依据上述电离或水解反应的平衡常数，传统教材给出了 EDTA 的形态分布随 pH 的变化图(图2)。

然而，由于平衡常数中的每一浓度项事实上是以活度来计算的，尤其是在偏酸性或偏碱性条件下，溶液的离子强度大，此时活度与浓度偏差较大，两个相邻优势形态的分界线 pH 并不等于 pK_a。因

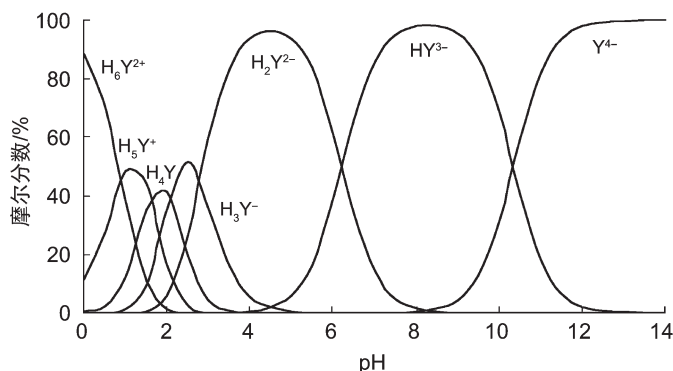


图2 EDTA 随 pH 变化的形态分布图

此,有必要在教学过程中引导学生建立正确的浓度与活度的基本概念。

PHREEQC 允许用户根据自己的数据对使用的热力学数据库进行添加更新,因此我们将上述反应式(1)–式(6)添加至常用的 `llnl.dat` 中。PHREEQC 采用 WATEQ 推广的 Debye-Hückel 公式 $\lg \gamma_i = -\frac{AZ_i^2\sqrt{I}}{1+Ba_i\sqrt{I}} + b_iI$ 计算溶液中各物种的活度系数 γ_i , 公式中参数 A 和 B 在定温下是常数, Z_i 为离子电荷数, I 为溶液的离子强度, a_i 为离子 i 的特征参数, a_i 和 b_i 也称为 Debye-Hückel 参数; 对于未给定 Debye-Hückel 参数的离子, PHREEQC 采用 Davies 公式 $\lg \gamma_i = -AZ_i^2\left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0.3I\right)$ 计算离子活度系数 γ_i ; 对于不带电粒子, 则使用公式 $\lg \gamma_i = 0.1I$ 计算活度系数。图3是使用 PHREEQC 计算的 EDTA 形态分布随 pH 的变化图。由模拟结果来看, 两个相邻形态的优势区分隔线并不是 $\text{pH} = 0.9$ 、 1.6 、 2.0 、 2.67 、 6.16 和 10.26 , 而是更小的 pH。通过图2和图3的直观比较, 可以使学生更容易理解并掌握化学平衡常数及活度的概念。

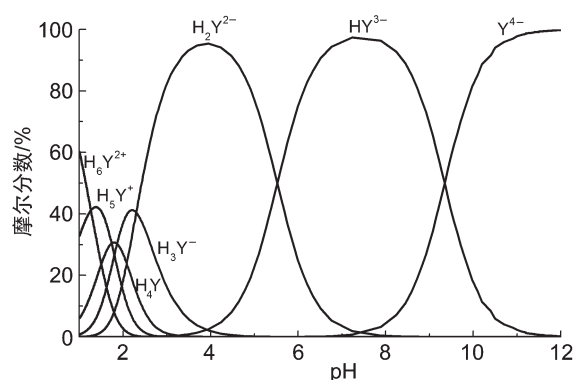


图3 PHREEQC 计算的 EDTA 形态分布随 pH 的变化图

EDTA 极易与金属离子形成 1:1 的螯合物, 与 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 形成配合物的稳定常数 $\lg K$ 分别为 10.7 和 8.7。在 $\text{pH} = 10$ 的 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液中, 以铬黑 T 为指示剂, 用 EDTA 标准溶液滴定溶液中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} , 可以测定水的总硬度及钙镁离子含量, 这是基础化学的实验教学内容。依据这些实验条件(钙镁离子浓度均设为 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)及热力学参数, PHREEQC 可动态模拟整个实验过程(图4)。由于程序可随时改变模拟条件, 以考查不同条件下的实验结果, 因此计算机模拟能很好地辅助化学实

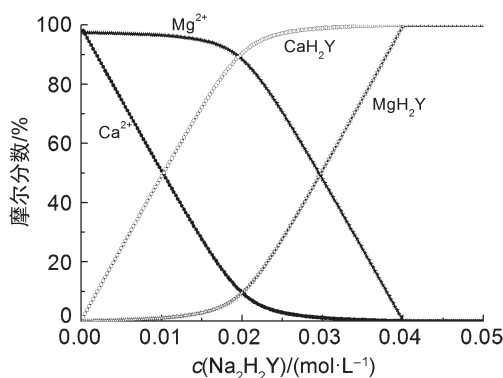


图4 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 体系中同浓度 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 离子与 EDTA 的竞争络合
 $\text{pH} = 10$; $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 的浓度为 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

实验教学。基础化学中其他常见的络合反应, 如 NH_3 滴定 AgNO_3 、 AgNO_3 滴定 CN^- 、 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 滴定 Cl^- 、 $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 对 SCN^- 的络合竞争反应、或 $\text{SCN}^-/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 对 Fe^{3+} 的竞争络合, 也均可利用 PHREEQC 来建立反应模型, 在此不详述。

铜系元素化学是核科学专业的基本教学内容。由于铜系元素(Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm)都有放射性, 且具有元素周期表中罕见的 $5f$ 轨道, 具有较强烈的水解和聚合倾向, 而且这种倾向又因价态不同而有差别, 再加上它们与环境物质的氧化还原、络合和吸附等作用, 构成了一个错综复杂的体系, 给教学与研究带来了一定的难度。因此借助计算机模拟来阐释铜系元素的化学反应历程已成为一个重要选择^[3]。利用 PHREEQC, 图5动态模拟了 Na_2CO_3 的加入量对 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液中铀酰离子(UO_2^{2+})形态分布的影响, 很直观地显示了铀酰离子丰富的配位化学反应, 有效地改善了课本教学的刻板性, 促进了学生对知识的理解与掌握。其他铜系元素的溶液化学行为, 也能借助 PHREEQC 进行模拟计算, 在此不详述。

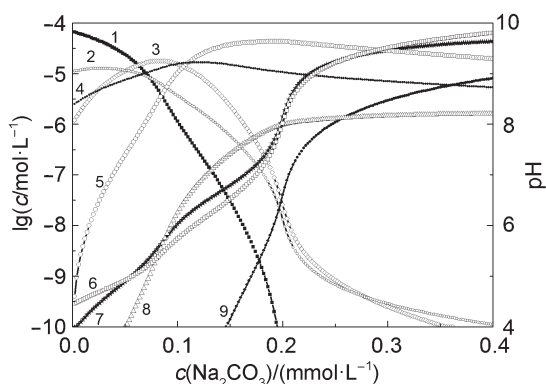


图5 碳酸根对铀酰($0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)形态分布的影响

1- UO_2^{2+} ; 2- UO_2OH^+ ; 3- $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_3^{3-}$; 4- $\text{UO}_2(\text{OH})_2$; 5- $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})^-$; 6-pH; 7- $\text{UO}_2(\text{OH})^-$; 8- $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$; 9- $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$

4.3 沉淀反应

在一定温度下, 将难溶电解质晶体放入水中, 就发生溶解和沉淀两个过程。当溶解和沉淀速率相等时, 便建立了一种动态的多相平衡。沉淀溶解平衡是化学类专业的基本教学内容, 只要涉及到溶液中的沉淀反应, 均可以利用 PHREEQC 建立相应的反应模型。

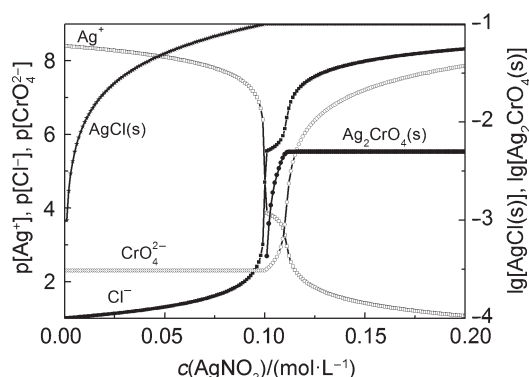
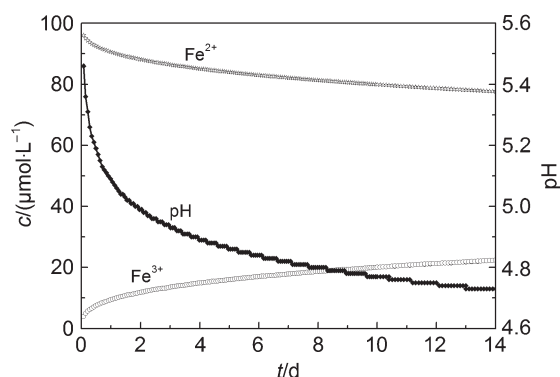
在科研和生产过程中, 经常要利用沉淀反应制取难溶化合物或抑制生成难溶化合物, 以鉴定或分离某些离子。常用的莫尔法(Mohr)是基础化学实验的教学内容, 它是以 K_2CrO_4 为指示剂, AgNO_3 为滴定剂, 在中性或弱碱性($\text{pH} = 6.5-8.5$)溶液中测定卤素元素含量的沉淀滴定法。指示剂用量通常为 $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 出现砖红色的 Ag_2CrO_4 沉淀时, 指示达到滴定终点。图6为 PHREEQC 模拟的滴定过程中各组分含量随 AgNO_3 加入量的变化趋势, 很好地再现了整个实验过程。同样地, 研究者可随时改变实验条件, 以观察实验结果的变化, 实现了无成本的实践教学。

4.4 化学反应动力学

化学反应动力学是物理化学的一个分支, 是研究化学过程进行的速率和反应机理的物理化学分支学科。利用相关动力学与热力学参数, PHREEQC 同样可以模拟动力学反应过程。以 Fe^{2+} 在空气中的氧化为例, 其氧化速率与溶液中的 OH^- 浓度、 Fe^{2+} 浓度及氧气分压的大小有关, 可由下列方程描述^[6]:

$$\frac{dm(\text{Fe}^{2+})}{dt} = -(2.91 \times 10^{-9} + 1.33 \times 10^{12} \cdot a^2(\text{OH}^-) \cdot p(\text{O}_2)) \cdot m(\text{Fe}^{2+})$$

基于以上参数, 图7模拟了 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 FeCl_2 溶液在空气中($p(\text{O}_2) = 2.13 \times 10^4 \text{ Pa}$)的氧化动力学。由图7可见, 初始时刻反应速率较快, 随着反应的进行, 反应物浓度降低, 溶液 pH 持续下降,

图6 莫尔法测定溶液中 Cl^- 的PHREEQC模拟
 $[\text{Cl}^-] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; [\text{CrO}_4^{2-}] = 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$
图7 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ FeCl_2 溶液在空气中的氧化动力学

反应速率逐渐趋近于0。因此,对于水溶液中的化学反应动力学,PHREEQC可有效地模拟反应过程。化学动力学模拟能很好地呈现长时间尺度的化学反应过程,对增进学生对动力学研究意义的理解具有积极作用,同时也能激发学生对科学探索的兴趣。

5 结 语

教育信息化是当前高等教育的发展趋势,推动着高校先进教学理念的发展。运用现代多媒体教学设备及PHREEQC模拟程序,本文建立了水溶液中的酸碱中和、络合反应、沉淀溶解平衡以及化学动力学等化学过程的反应模型。结合这些反应模拟来教学,丰富了现代教学方法,提升了教学质量,同时有利于培养学生的创新实践能力。化学模拟对高校开展的无机化学、分析化学、地球化学、放射化学、环境科学等专业的教学、实验与科研工作均具有一定的参考价值与指导作用。

参 考 文 献

- [1] 康明亮,陈繁荣,吴世军,张 荣,杨永强,王立安. 辐射防护, **2010**, 30 (6), 327.
- [2] 康明亮,陈繁荣,杨永强,吴世军,窦顺梅. 核化学与放射化学, **2010**, 32 (3), 160.
- [3] 蒋美玲,陈 涛,康明亮,王祥云,刘春立. 中国科学: 化学, **2014**, 44 (10), 1508.
- [4] http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/
- [5] 康明亮,蒋美玲,杨颀维,陈繁荣,刘春立. 核化学与放射化学, **2013**, 35 (3), 160.
- [6] Singer, P. C.; Stumm, W. *Science* **1970**, 167, 1121.