

图形表示在无机及分析化学教学中的应用

罗树常^{1,2,*} 陈雅洁³ 吴 坤⁴ 郑鹏飞¹ 曾 造¹
曾兵芳¹ 赵高禹¹ 赵 军¹⁽¹⁾贵州工程应用技术学院化学工程学院, 贵州 毕节 551700; ⁽²⁾贵州省化学化工实验教学示范中心, 贵州 毕节 551700;⁽³⁾贵州工程应用技术学院经济与管理学院, 贵州 毕节 551700; ⁽⁴⁾贵州师范学院化学与生命科学学院, 贵阳 550018)

摘要: 将无机及分析化学课程中常见的一些图例进行归类总结, 并对作图原理及应用做相应介绍, 使复杂理论知识得以简化, 贴近实际, 注重知识的灵活运用。提高学生学习的积极性和主动性, 以期学生对无机及分析化学课程有整体认识, 能综合运用所学知识, 为物理化学等课程的学习提供一定参考。

关键词: 吉布斯自由能-氧化态图; 线性相关图; 多中心键; Ellingham图

中图分类号: G64; O61; O642

Application of Graphical Representation in Inorganic and Analytical Chemistry Teaching

LUO Shu-Chang^{1,2,*} CHEN Ya-Jie³ WU Kun⁴ ZHENG Peng-Fei¹ ZENG Zao¹
ZENG Bing-Fang¹ ZHAO Gao-Yu¹ ZHAO Jun¹⁽¹⁾School of Chemical Engineering, Guizhou University of Engineering Science, Bijie 551700, Guizhou Province, P. R. China;⁽²⁾The Experiment Education Model Center of the Chemistry and Chemical Engineering of Guizhou Province, Bijie 551700,Guizhou Province, P. R. China; ⁽³⁾School of Economics and Management, Guizhou University of Engineering Science,Bijie 551700, Guizhou Province, P. R. China; ⁽⁴⁾School of Chemistry and Life Science, Guizhou Education University,

Guiyang 550018, P. R. China)

Abstract: Common illustrations in inorganic and analytical chemistry course were summarized and catalogued in this paper. Mapping principles and applications were accordingly introduced focusing on flexible use and simplification of the knowledge. The purpose was to improve students' learning enthusiasm and initiative, in hopes that they can have an overall understanding and integrated use of knowledge in the course, and also provide a reference for the study of physical chemistry course.

Key Words: The Gibbs free energy-oxidation diagram; Linear correlation diagram; Multicenter bond; Ellingham diagram

无机及分析化学课程融合了无机化学和分析化学课程的基本原理和基础理论知识, 无机化学部分主要以物质结构、化学热力学、化学动力学、物质聚集状态为主, 分析化学部分主要以基础分析理论——四大平衡理论为主。课程中涉及的知识点多、内容复杂。2015年程春英等^[1]利用思维导图法将化学平衡相关理论知识联系起来, 有利于学生理解和掌握化学平衡基础理论和核心内容。2014年罗树

*通讯作者, Email: luosc@gues.edu.cn

基金资助: 贵州省教育科学规划青年课题(2014C026); 贵州省教育科学规划一般课题(2015B211); 贵州工程应用技术学院教学改革与
研究项目(JG2015009、JG2015004); 贵州省物理化学系列课程教学团队资助

常等^[2,3]把无机化学元素部分的教学以物质转化关联图形式表示出来,辅助讲解重要化合物以及吉布斯自由能-氧化态图的制作和应用,使元素部分的教学更加严密,同时也巩固了电化学基础等相关内容,取得了较好的教学效果。2013年罗树常等^[4]对分子轨道理论教学做了相应探索,将分子轨道和组成分子轨道的原子轨道表示出来,使授课内容更加形象化,便于学生理解和掌握,同时也巩固了原子结构部分的相关知识。大学一年级学生对知识的掌握不牢固,缺乏系统性,对图形表达比较陌生,而化工企业生产控制多以图形表达,形象直观、简化理论知识、操作性强。以图的形式把无机及分析化学课程的相关内容表达出来,以期无机及分析化学、无机化学、基础化学、物理化学等课程的教学提供一定参考。

1 吉布斯自由能关联图

在无机化学、无机及分析化学、物理化学等课程的学习中,吉布斯自由能是一个非常重要的物理量,可用于判断化学反应及体系自发进行的方向。熟练掌握吉布斯自由能关联图的绘制和应用,可为后续课程的学习打下坚实的基础。

1.1 吉布斯自由能-氧化态图

吉布斯自由能-氧化态图($\Delta_f G_m^\ominus$ - n 图)的绘制是以单质为基准,由单质氧化为各氧化态时吉布斯自由能变化值对氧化态作图得到的^[5,6](图1)。此图可应用于以下几个方面:

(1) 判断水溶液中各物质的稳定性。

在化学反应过程中,吉布斯自由能变 $\Delta_f G_m^\ominus$ 的数值越大,反应自发进行的趋势越小; $\Delta_f G_m^\ominus$ 的数值越小,反应自发进行的趋势越大,反应进行得越彻底^[2,3]。由图1可知,在没有外界干预下,Fe(II)处于曲线的最下方,是铁的最稳定形式。在酸性介质中,处于曲线最上方的是 FeO_4^{2-} ,说明 FeO_4^{2-} 离子不稳定,具有强氧化性,易于发生氧化还原反应。而在碱性介质中,由单质铁生成 FeO_4^{2-} 离子的 $\Delta_f G_m^\ominus < 0$,说明 FeO_4^{2-} 离子能稳定存在于强碱性介质中。

(2) 预测物种间氧化还原能力的强弱及发生歧化反应的可能性。

在 $\Delta_f G_m^\ominus$ - n 图中,任意两点连线的斜率代表两端物种组成的氧化还原电对的标准电极电势

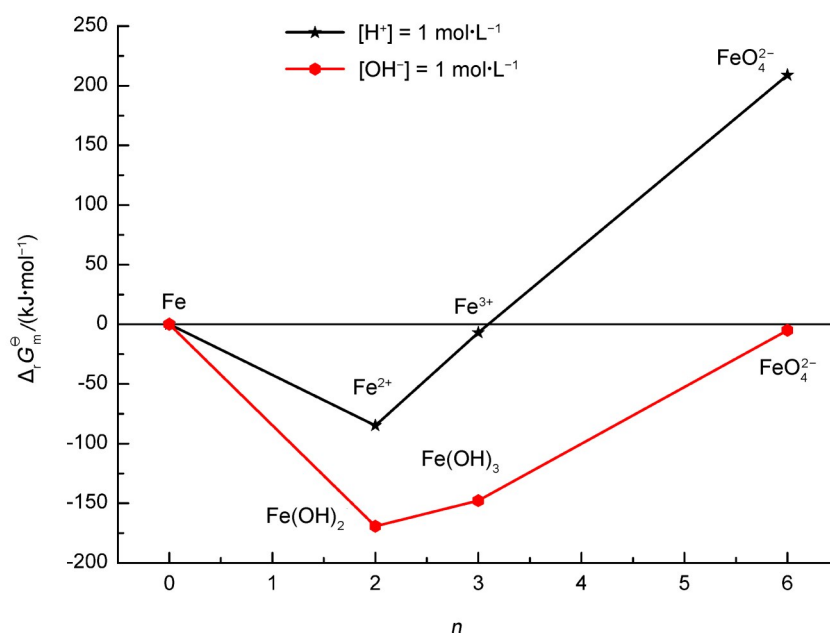


图1 吉布斯自由能-氧化态图

($\varphi_{\text{Ox/Red}}^{\ominus}$)。斜率越大, $\varphi_{\text{Ox/Red}}^{\ominus}$ 数值越大, 氧化态的氧化能力越强^[2,3]; $\varphi_{\text{Ox/Red}}^{\ominus}$ 数值越小, 其还原态的还原能力越强^[2,3]。由于 FeO_4^{2-} 离子与正三价铁组成的电对, 在酸性介质下的斜率大于碱性介质, 说明 FeO_4^{2-} 离子在酸性介质中氧化性强, 而在碱性介质中氧化性弱。在碱性介质中, 使用氧化性较强的氧化剂即可将 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 氧化成正六价的 FeO_4^{2-} 离子。

在 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ - n 图中, 任意三点相连, 若中间物种处于连线的上方, 则中间物种不稳定, 可发生歧化反应生成两端的物质; 若处于连线下方, 则中间物种能够稳定存在, 两端的物质可发生居中反应得到中间物种。如在酸性介质下, Fe^{2+} 处于 Fe 和 Fe^{3+} 连线的下方, 则 Fe 和 Fe^{3+} 不能共存于酸性介质中, 两者相遇立即发生反应生成 Fe^{2+} 。

通过 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ - n 图的绘制及应用的学习, 让学生掌握未知电对电极电势的计算方法。学会利用 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ - n 图判断物质的氧化能力或还原能力强弱、判断反应进行的方向及发生歧化反应的可能性, 加深了学生对课本知识的理解。

1.2 吉布斯自由能-温度图

吉布斯自由能-温度图($\Delta_r G_m^{\ominus}$ - T 图)又称 Ellingham 图, 如图2所示。它是冶金过程中应用较广的一类图, 它反映的是金属与氧气反应生成金属氧化物时吉布斯自由能 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 随温度 T 的变化曲线。其中曲线(1)、(2)、(3)分别代表 C 与 O_2 反应生成 CO 、 C 与 O_2 反应生成 CO_2 、 CO 与 O_2 反应生成 CO_2 时吉布斯自由能随温度的变化曲线^[7]。由于 C 与 O_2 反应生成 CO_2 , 反应前后气体分子数目相等, 其 $\Delta_r S_m^{\ominus} \approx 0$ 。根据公式 $\Delta_r G_m^{\ominus} = \Delta_r H_m^{\ominus} - T\Delta_r S_m^{\ominus}$ 可知, $\Delta_r G_m^{\ominus} \approx \Delta_r H_m^{\ominus}$, 即 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 随温度的变化很小, 曲线(2)在图中基本上是一条水平线。

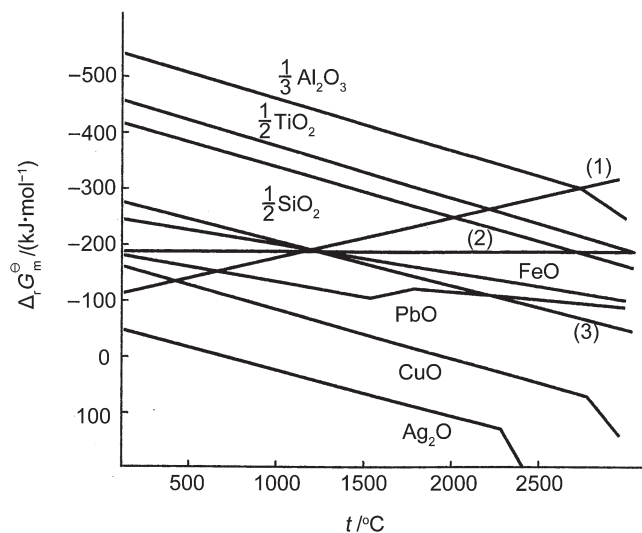
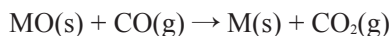
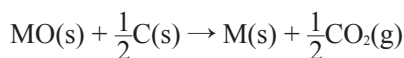
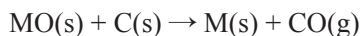


图2 Ellingham 图^[8]

在冶金过程中, 大多使用焦炭或一氧化碳还原金属氧化物(MO), 发生的反应如下:



由图2可知, 当MO线在曲线(1)、(2)、(3)的下方时, 还原金属氧化物的反应 $\Delta_r G_m^{\ominus} < 0$, 能够使用相应的还原剂将金属氧化物还原为金属单质^[7]。若 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ - T 图上的直线斜率突然发生变化(即 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ - T 图

出现转折), 说明在升温过程中金属氧化物的晶型发生了改变或金属氧化物发生了相变。在冶金过程中, 可使用此图查找合适的还原剂和反应温度等条件, 使得复杂的理论知识得以简化, 使用更加简便、直观。

2 线性相关图

在无机化学、无机及分析化学课程的学习过程中, 涉及到的线性关系图较多, 通过图形表示可以把难于理解的知识形象化, 便于学生理解和掌握。

2.1 $\ln k-1/T$ 图

化学反应速率常数 k 与温度的关系可由阿伦尼乌斯公式表示, 即 $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$ 。等式两边同时取对数可得 $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$, 对于同一反应, 指前因子 A 和活化能 E_a 是常数, $\ln k$ 与温度的倒数呈线性关系, 如图 3(a) 所示, 直线的斜率为 $-\frac{E_a}{R}$ 。通过实验测量不同温度下反应的速率常数 k , 就可以测量出化学反应的活化能 E_a 。

2.2 $\ln K^\ominus-1/T$ 图

对于一个化学反应, 改变反应物或生成物的浓度、加入催化剂等会使化学平衡移动, 但不影响其平衡常数。但温度改变会使平衡常数发生改变, 进一步影响化学平衡。当温度变化不大时, 可将 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 视为常数^[8]。由公式 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus = -RT\ln K^\ominus$ 可推导出:

$$\ln K^\ominus = \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{R} - \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT}$$

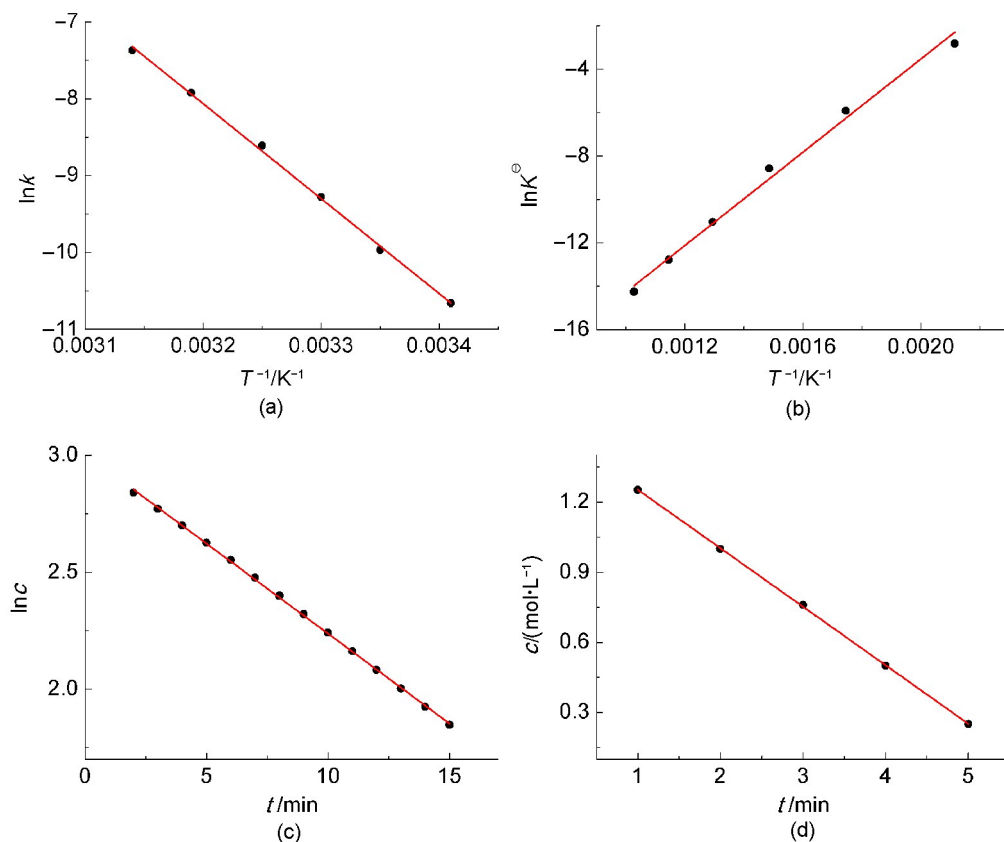


图3 线性相关图

即 $\ln K^\ominus$ 与温度的倒数呈线性关系, 如图 3(b) 所示, 直线的斜率为 $-\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R}$ [7]。通过实验测量不同温度下化学反应的平衡常数, 以 $\ln K^\ominus$ 为纵坐标, $1/T$ 为横坐标作图, 得到直线的斜率, 即可求得反应的焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$, 从截距可求解出反应的熵变。

2.3 $\ln c$ - t 图

对于一级反应或准一级反应, 速率方程微分形式为 $r = -\frac{dc}{dt} = k_1 t$, 其积分形式为 $\ln c = -k_1 t + \text{常数}$ [7]。以浓度的对数对反应时间作图得一直线(图 3(c)), 其斜率即为一级反应的速率常数 k_1 , 半衰期 $t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k_1}$ 。由此可知, 不管反应物起始浓度多大, 反应物浓度减少一半所用时间均相同。

2.4 c - t 图

对于零级反应, 反应速率方程微分形式为 $r = -\frac{dc}{dt} = k_0$, 其积分形式为 $c = k_0 t + \text{常数}$ [7]。以浓度对反应时间作图得到一条直线, 如图 3(d) 所示, 其斜率即为一级反应的速率常数 k_0 , 半衰期 $t_{\frac{1}{2}} = \frac{c_0}{2k_0}$ 。反应物浓度减少一半所需时间与反应物的起始浓度 c_0 成正比, 即反应物的起始浓度越大, 反应所需时间越长。

通过此类线性相关图形的绘制和应用, 可将无机及分析化学中的化学热力学、化学动力学、元素化学等知识点联系起来。这样有利于学生更好地掌握相关内容, 为以后物理化学、物理化学实验等课程的学习打下坚实基础; 同时也使教学内容生动化、形象化、更加贴近化工生产过程; 利于启发学生思维, 使其积极主动地参与到教学实践中来。

3 其 他

硼原子的价电子构型为 $2s^2 2p^1$, 由于价电子数为 3, 价轨道的数目为 4 (1 个 $2s$ 和 3 个 $2p$ 轨道), 价电子数比价轨道数少, 是缺电子原子 [8]。在形成氢化物乙硼烷时, 2 个硼原子共用 2 个氢, 形成 2 个 3 中心 2 电子 (3c-2e) 的硼氢桥键。在 MP2/6-311++g** 水平下采用 Gaussian 09 软件 [9] 对乙硼烷分子进行结构优化, 拓扑分析使用 Multiwfn 软件 [10] 进行, 键径图采用 Multiwfn 软件显示(图 4)。

从图 4 可以看出, 2 个硼原子间形成化学键的路径为 $B1-H4-B2$ 和 $B1-H3-B2$, 说明在乙硼烷中硼与硼之间没有形成化学键。而中间的氢原子 $H3$ 、 $H4$ 与两边的硼原子 $B1$ 、 $B2$ 共用 2 个电子形成了化学键, 但这种化学键不同于 2 个原子共用电子对形成的 σ 键, 也不同于 π 键, 这种通过中间桥联原子共用电子对形成的化学键叫多中心键。在硼元素形成的氢化物中, 常见多中心键主要包含以下 3 类。

- (1) 3c-2e 硼氢桥键: 是由 $B-H-B$ 3 个原子共用 2 个电子形成的, 如图 4 和图 5(a) 所示。
- (2) 3c-2e 开式硼硼桥键: 是由 $B-B-B$ 3 个原子共用 2 个电子形成的, 如图 5(b) 所示。
- (3) 3c-2e 闭式硼硼桥键: 是由 $B-B-B$ 3 个原子共用 2 个电子形成的, 如图 5(c) 所示。

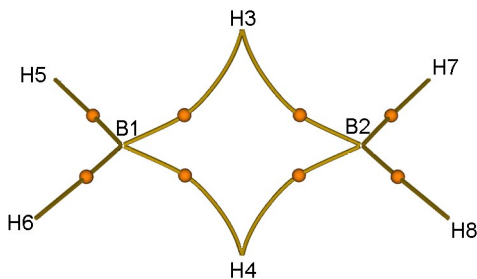


图 4 乙硼烷键径图

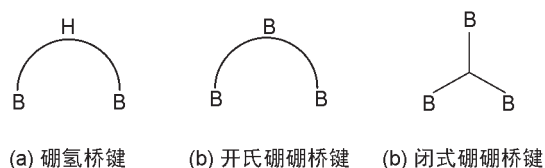


图5 硼烷中的多中心键

将学生不易理解的多中心键用图表达出来, 形象直观, 便于学生理解, 利于提高教学质量。同时也让学生了解物质结构和化学键类型的多样性, 激发学生的学习兴趣。

4 结 语

(1) 通过图形表示把无机及分析化学部分内容有效地展现出来, 使得知识内容更加形象、直观, 复杂的知识简化, 同时结合后续课程的学习进行讲解, 为后续课程的学习打下坚实基础。

(2) 图形表示也符合工程实际, 简化理论知识, 注重实际应用, 对培养学生的工程思维也具有积极的作用。

(3) 通过教学尝试, 使学生所学知识更加系统化, 提高了学生学习的效率和积极性, 教学效果较好。

参 考 文 献

- [1] 程春英, 木合塔尔·吐尔洪, 阿里木江·艾拜都拉, 尹学博. 化学教育, **2015**, 36 (22), 15.
- [2] 罗树常. 化学教育, **2014**, 35 (24), 17.
- [3] 罗树常, 郑鹏飞. 化学教育, **2014**, 35 (22), 16.
- [4] 罗树常, 郑鹏飞, 吴其俊, 刘 红. 广东化工, **2013**, 40 (20), 69.
- [5] 武汉大学, 吉林大学, 曹锡章, 宋天佑, 王杏乔. 无机化学. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 1994: 974.
- [6] 吉林大学, 武汉大学, 南开大学, 宋天佑, 徐家宁, 程功臻, 史苏华. 无机化学. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 2010: 446.
- [7] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 侯文华. 物理化学. 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2005: 361.
- [8] 贾之慎, 张仕勇. 无机及分析化学. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 2008: 25.
- [9] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; *et al.* Gaussian 09, Revision B.01; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, 2010.
- [10] Lu, T.; Chen, F. W. *J. Comp. Chem.* **2012**, 33, 580.