

•竞赛园地•

doi: 10.3866/PKU.DXHX201808030

www.dxhx.pku.edu.cn

基于大学生化学实验大赛的无机化学实验教学设计

叶玲^{1,*}, 孙伟海¹, 张海连¹, 吕银云², 董志强², 张春艳², 欧阳小清², 阮婵姿²¹ 华侨大学材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021² 厦门大学化学化工学院, 化学国家级实验教学示范中心, 福建 厦门 361005

摘要: 介绍了福建省第二届大学生化学实验大赛无机化学实验考试的基本情况, 分析了存在的问题。并以大赛试题为案例, 针对存在的问题, 结合翻转课堂模式, 详细设计新的教学方案, 实现真正意义的教学互动, 切实提高实验教学水平。

关键词: 无机化学实验; 翻转课堂; 教学设计

中图分类号: G64; O614

Teaching Design of Inorganic Chemistry Experiment Based on Chemistry Experiment Tournament of Undergraduates

YE Ling^{1,*}, SUN Weihai¹, ZHANG Hailiang¹, LÜ Yinyun², DONG Zhiqiang², ZHANG Chunyan², OUYANG Xiaoqing², RUAN Chanzi²¹ College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, Fujian Province, P. R. China.² National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China.

Abstract: The general information of inorganic chemistry experiment examination for the 2nd chemistry experiment tournament of Fujian undergraduates were introduced. The problems found in the competition were illustrated. Furthermore, based on the test and the existing problems, flipped classroom was used and new teaching modes were designed amply in order to facilitate effective interaction between teaching and learning, and improve laboratory teaching.

Key Words: Inorganic chemistry experiment; Flipped classroom; Instruction design

无机化学实验作为相关专业大学新生的一门必修课, 注重培养学生的基本实验技能、提高学生的综合素质^[1], 目前多数高校主要采用传统的实验教学方法。福建省教育部门为了提高大学生的实验技能, 增强大学生理论与实践相结合的能力, 举办了大学生化学实验竞赛, 每二年一届。本届赛事是第二届, 已于2018年7月23日在华侨大学厦门校区落下帷幕。四大化学的实验比赛中无机化学实验成绩较好, 但也反映出许多问题和不足, 尤其是综合素质方面的问题较为突出, 究其原因与教学方法有关, 因此有必要进行改革。互联网及现代科技的发展催生和促进新的教学方法, 为此, 本文针对大赛存在的问题, 结合翻转课堂模式, 利用现代化教学手段, 尝试设计新的教学方案, 以期实现真正意义的教学互动, 切实提高实验教学水平, 提高大学生的综合能力。

收稿: 2018-08-27; 录用: 2018-10-15; 网络发表: 2018-11-05

*通讯作者, Email: ylj@hqu.edu.cn

基金资助: 福建省本科高校教育教学改革项目(FBJG20180097); 厦门大学教学改革研究项目(JG20180105, JG20180132)

1 实验试题及评分规则

本次大赛无机化学实验试题的命题以考查选手的基本技能及综合能力为宗旨, 在众多的无机化学实验书^[2-6]中选择综合实验: 由锌焙砂制备硫酸锌^[2]作为考题, 并加以优化整合。

1.1 原料的配制

由锌精矿焙烧得到的锌焙砂, 主要成分为 ZnO 。由于其中杂质成分复杂, 用它作为实验大赛的原料, 存在许多不确定因素, 不利于考查选手各方面的能力, 因此改用化学试剂混合模拟锌焙砂。模拟锌焙砂的主要成分为分析纯 ZnO 及少量杂质, 其中 ZnO 占比 95%, 杂质 Fe_2O_3 、 CuO 、 NiO 、 CdO 分别占比 4%、0.5%、0.45%、0.05%。

1.2 实验原理

锌焙砂经过稀硫酸浸取后, ZnO 转变成 ZnSO_4 溶液, 杂质氧化物变成可溶的 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 等离子。其中 Fe^{3+} 可通过调整 pH 生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀过滤除去; 其他杂质离子用 Zn 粉还原为金属单质过滤除去。将净化后的 ZnSO_4 溶液蒸发浓缩, 冷却结晶得到 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶体。

1.3 实验步骤

1.3.1 浸取

称取 10.0 g 锌焙砂, 加入 35 mL $3.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液, 加热搅拌反应约 20 min, 过程注意补水, 减压过滤除去不溶物。

1.3.2 净化

① 除 Fe^{3+} : 在滤液中加入少量 ZnO 调节溶液的酸度到应控制的 pH 范围, 继续加热煮沸至生成絮状的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 常压过滤; ② 除其他杂质离子: 在滤液中加入少量 Zn 粉, 加热反应 15–20 min, 趁热常压过滤。

1.3.3 浓缩结晶

滤液用稀 H_2SO_4 溶液酸化后, 在水浴锅上加热浓缩、冷却结晶, 减压过滤, 称重。

1.3.4 产品检验

取三支试管, 各加入少量产品, 并用少量水溶解, 分别用 KSCN 溶液、氨水和丁二酮肟、 Na_2S 溶液检验 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 等杂质离子是否除尽。

1.4 评分规则

选手的实验技能主要从基本操作、实验结果及综合素质三方面进行评价^[7,8], 大致如表1。每项还有更具体详细的评分规则, 如操作总体评价的6分中含有: ① 操作的熟悉程度(2分); ② 遇到问题能否正确处理(2分); ③ 实验是否超时, 规定时间为4 h, 每超时0.5 h, 扣1分(2分), 等等, 不在此赘述。

2 成绩分析

参加无机化学实验比赛的共有来自13所院校的13名选手。纵观选手表现, 总体水平比上一届有所提高, 能完成实验的全部操作, 最终基本能得到产品, 最高达89分。三大考查部分中基本操作部分相对较好, 但实验完成效果不理想, 综合素质部分成绩最低, 具体如表2。

2.1 基本操作

基本操作的扣分点主要有: ① 常压过滤时的滤纸折叠不规范, 多数选手不懂得润湿滤纸, 并排出空气使滤纸贴紧漏斗内壁; ② 用量筒取试液时, 一些选手直接用滴管从试剂瓶中吸取试液至量筒中; ③ 减压过滤时, 将混合液倒入布氏漏斗时未用玻棒引流。

2.2 实验结果

实验结果的扣分点主要有: ① 多数选手除杂质离子后未检验 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 及 Cd^{2+} 是否除尽, 因而没有对未除尽的离子进行再次除杂操作, 导致最终产品有的不纯; ② 有些选手 ZnO 加入过量, 生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀, 因而最终产品产量低、品质差; ③ 多数选手对实验过程的总体掌控能力较弱,

如：每次过滤时都用大量的水洗涤滤渣。事实上根据给出的 ZnSO_4 溶解度可估算溶液量控制在 40–50 mL 即可，然而选手们加了大量的水，有的溶液总量甚至超过 120 mL。殊不知这是因小失大，既导致蒸发浓缩时耗费了大量时间(多数选手超时 1 h)，同时又引发酸度偏低使 Zn^{2+} 水解、蒸发皿中的溶液量超过 2/3、蒸发浓缩时间不够而产率偏低等一系列问题。

表1 评分规则

内容	操作	分值
基本操作(50 分)	进入实验室穿戴	4
	用量筒量取 35 mL H_2SO_4	4
	加热反应	4
	减压过滤	6
	加入 ZnO 调 pH	4
	加热煮沸生成絮状沉淀	4
	加锌粉，除 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+}	6
	常压过滤	4
	水浴加热浓缩	4
	抽滤、乙醇淋洗	4
	操作总体评价	6
实验结果(18分)	产量	6
	产品检验	8
	产品外观	4
综合素质(32分)	实验现象记录	12
	实验数据记录及处理	10
	分析讨论	10

表 2 成绩分析

考查内容	得分	人数	百分比
基本操作(满分50)	>40 (百分制中80以上)	7	53.8%
	30–40 (百分制中60–80)	6	46.2%
	<30 (百分制中60以下)	0	0%
实验结果(满分18)	>14.4 (百分制中80以上)	3	23.1%
	14.4–10.8 (百分制中60–80)	6	46.2%
	<10.8 (百分制中60以下)	4	30.7%
综合素质(满分32)	>25.6 (百分制中80以上)	2	15.4%
	19.2–25.6 (百分制中60–80)	4	30.8%
	<19.2 (百分制中60以下)	7	53.8%

2.3 综合素质

综合素质部分的考试结果更不容乐观，多数选手记录现象不准确、不完整；产品理论产量计算不正确导致产率计算错误；一些选手在已知 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶度积常数的情况下不会计算除 Fe^{3+}

时该调控的pH范围；还有的不懂用电极电位分析问题。此外，分析讨论停留于表面，如产率偏低，只知道过滤及溶液转移过程的损失，而没有意识到第一步原料没有充分反应，及后续加ZnO时调pH太大也会导致产量减少等。

针对比赛中出现的问题，反思平时的实验教学，其根源在于学生平时实验中没有认真理解实验原理，理论与实验脱离，在教学中常见学生机械地跟着书本的步骤做实验，被动地学习。实验成功了，不知成功的关键点；实验不成功，依然不知错在哪，如此不求甚解地做实验，当然实验技能很难提高。因此实验教学改革势在必行。

3 翻转课堂的教学设计

翻转课堂是近几年国内外高校推崇的一种新型教学模式，它更注重学生课前的学习，使学生成为学习的主体^[9]。对于实验教学课，学生要自己动手操作做实验，理当是学习的主体，因而翻转课堂模式尤其适合实验教学。至于如何让学生的学习主体角色扮演好，这就要求教师充当导演，把“剧本”编排好，并做好各项“演戏”前的准备，然后引导学生进入角色。为此，本文以此次大赛的试题为例，设计了实验教学改革流程(如图1)，并加以详细的说明。

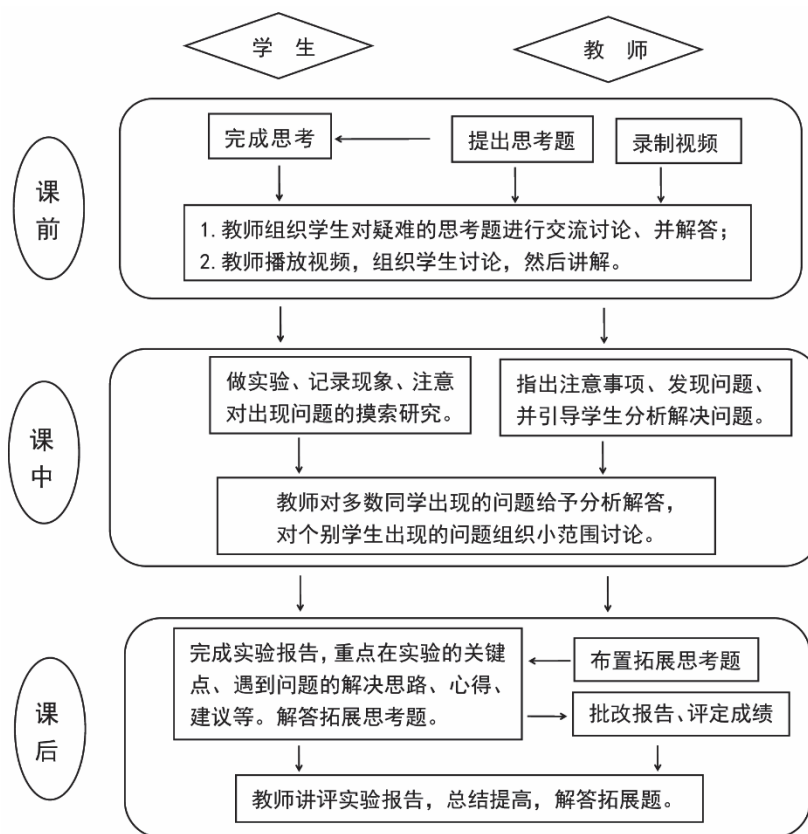


图1 翻转课堂模式的教学流程

3.1 加强课前学习

在传统的实验教学中，学生的预习基本是照抄书本的内容应付了事，而教师因为上课时间有限不可能逐个检查或提问学生，这就养成了学生没有认真预习的习惯。以致于常常出现机械地照搬书本的步骤，理论脱离实践，遇到问题不会分析等一系列问题。翻转课堂的关键点就是让学生在课前真正领会每一实验步骤的原理，避免此类现象发生。

首先教师在课前提出思考题：① 本实验涉及到无机化学的哪些理论知识？请一一对应列举出，并查出可能用到的常数；② 用稀 H_2SO_4 浸取锌焙砂后的溶液，若 Zn^{2+} 的浓度为 $2.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，试计算 Zn^{2+} 开始沉淀时的pH及 Fe^{3+} 完全沉淀时的pH，并说明除 Fe^{3+} 时应控制的pH范围？③ 用Zn粉还原法除去硫酸锌溶液中的 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 时，如果检验 Ni^{2+} 已除尽，从热力学的角度是否可认为 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 也基本除尽，说明理由；④ 产品 ZnSO_4 是否带有结晶水？若有，有几个？多少温度下会失去结晶水？

对于问题①，学生一定会认真地分析每一实验步骤的原理，如，第一步锌焙砂与硫酸反应，学生知道产物是 ZnSO_4 。接着是反应时间问题，根据理论知识可知，影响化学反应速率的因素主要有浓度、温度、催化剂^[10]，本题没有加催化剂，那么浓度和温度是主要影响因素。因此在做实验时会注意控制较高的温度，并且注意补水的量及补水时间；还有除杂质 Fe^{3+} 过程涉及沉淀的生成及分步沉淀问题，学生会去查相关沉淀物的溶度积常数，并进行计算；又如，要加水，补加的水量应是多少才恰当，这就要求学生计算 ZnSO_4 理论产量的数值，再查溶解度，求出要溶解 ZnSO_4 大致需要多少水；再如除其他杂质离子时涉及氧化还原反应及电极电位理论知识，要查相应电对的标准电极电位，等等。

对于问题②，在实验步骤2中学生知道在溶液中加入 ZnO 会生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ，也就是溶液pH将升高，pH升高到一定程度， $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 都会产生沉淀，那么如何控制pH，使 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 完全沉淀、 Zn^{2+} 不产生沉淀？学生会查出 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的溶度积常数，并通过分步沉淀的知识算出pH应控制在2.8–5.6之间。

对于问题③，在除杂质离子 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 及 Cd^{2+} 时，通过加Zn粉，发生氧化还原反应，将杂质离子还原成单质，然后过滤除去。既然是氧化还原反应必定会涉及电极电位，因此学生会查出标准电位^[10]： $\varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.760 \text{ V}$ ， $\varphi^\ominus(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.403 \text{ V}$ ， $\varphi^\ominus(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.257 \text{ V}$ ， $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.342 \text{ V}$ ，利用对角线法则，可判断出，当 Ni^{2+} 除尽时， Cu^{2+} 基本除尽，但不能说明 Cd^{2+} 已除尽，因为从热力学角度来看，Zn对 Cd^{2+} 的还原反应在 Ni^{2+} 之后。

对于问题④，查阅资料^[11]可知常温下析出的晶体是 $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，39–60 °C加热将失去1个结晶水，60 °C以上加热将再失5个结晶水，280 °C以上将失去全部结晶水。

学生若能顺利完成这些实验思考题，实验时就能驾轻就熟。有的学生可能仍然无法与理论知识相结合，可以组织讨论，让能理解的学生说明解答过程，教师再补充完善，通过这样的学习，既能达到预习效果，又能将理论知识与实际紧密结合。

3.2 教学视频的录制与播放

有关实验基本操作的视频可放在网络教学平台上，供学生随时观看。对于本实验，可针对实验的关键点录制重点视频，将关键步骤中不同学生的现象、结果录制下来。在实验前播放，然后组织学生讨论，最后教师统一点评。

重点视频①，录制不同学生第一步锌焙砂与硫酸反应完，过滤后的滤液：有的土黄色澄清、有的浅绿色澄清、有的土黄色混浊。先让学生辨别、讨论哪种现象是正确的，接着教师进行分析。根据晶体场理论， Zn^{2+} 价电子结构中3d轨道全填满，形成水合离子时没有d–d电子跃迁，在可见光区不吸收也不放出能量，故 Zn^{2+} 是无色的^[12]，杂质中Cd元素与Zn同属第II副族，因而 Cd^{2+} 也无色； Fe^{3+} 为红棕色， Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 量很少，分别为浅蓝和浅绿色。由于 Fe^{3+} 的含量占第二位，所以土黄色澄清溶液是对的；浅绿色澄清是由于反应时间不够或酸被稀释造成 Fe_2O_3 没有被浸出；土黄色混浊则是由于减压过滤操作不正确所致。

重点视频②，录制不同学生在加 ZnO 调pH并煮沸生成的絮状沉淀：有的是红棕色絮状沉淀、有的是红棕色细颗粒沉淀、有的是白色沉淀与红棕色絮状的混合物。先由学生观察讨论哪一现象正确，然后由教师解答。显然第一种是正确的，而后两种是错误的，红棕色细颗粒沉淀说明煮沸时间不够；沉淀物中含有白色沉淀说明 ZnO 量加太多了，pH偏高，产生 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀。学生有了这一感性认识，

在实验中加入ZnO将会有的放矢。

因此通过观看视频及听教师的讲解,将进一步提高学生对实验的掌控能力,同时也充分激发了学生做实验的兴趣。

3.3 实验过程

有了上述大量的实验前学习,学生将很乐意迎接挑战,带着跃跃欲试的心情进入实验室,此时教师只须强调一些注意事项,如,酸浸取时要有较高的反应温度,并保证较大的酸浓度;除 Fe^{3+} 时,加ZnO要少量多次,并注意pH试纸的规范使用;为了便于过滤除去 Fe^{3+} ,应将生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体煮成絮状沉淀,才不会堵塞滤纸的毛细孔;每步除去杂质后都要检验杂质离子是否除尽等。

在实验过程中发现学生共性的问题要统一解答纠正,如,为提高产率,许多学生用较多水洗淋滤渣,此时教师应该提醒学生滤渣中的有效成分很少,若要洗,水量一定要少,一般用5–8 mL。若每次过滤都用大量水洗滤渣会使溶液水量偏多,导致后续的蒸发浓缩步骤花费较长时间。又如,在析出晶体后减压过滤时,许多学生为了产率高往往把蒸发皿内液面边缘的固体也一起转移到布氏漏斗中,这时教师要提醒学生,这一部位的反应条件较特殊,与其他部分不一样,可能含有水解产物,也可能含有失去部分结晶水的 ZnSO_4 ,因此这一部分应弃去,否则可能破坏整体产品的纯度。

对于个别学生出现的问题可以通过诱导,启发学生思考,如加ZnO后生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体加热煮沸过程中可能液面会出现少量白色晶体,可以提问学生这是什么?为什么会出现这一现象,下一步该如何操作?又如,如何大致估算蒸发步骤应浓缩至何种程度?对于前一问题只须提示学生,由于连续加热煮沸,液面水分蒸发快,表面会析出晶体,学生便可推测是 ZnSO_4 晶体析出,进而知道要补加水;对于后一问题,可先算出不带结晶水的 ZnSO_4 理论产量为18.8 g,析出时带出7个结晶水重14.7 g,折算为体积约15 mL水,加上还必须留少量水溶解其他溶解度较大的杂质(如 CdSO_4),因此最后蒸发浓缩至剩余20–23 mL水即可。

3.4 实验结果分析及拓展思考

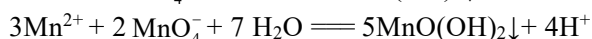
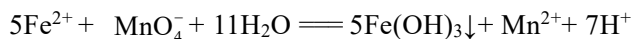
实验结束时将每个学生制得的产品并排摆放:有的是白色粉末、有的是白色块状、有的是白色针状、有的是土黄色块状、有的是浅蓝色粉末等,先让学生分析讨论哪种产品品质最好,然后教师结合理论知识讲解。由于 Zn^{2+} 是无色的,产生的晶体应为白色,因此产品不是白色的是由于杂质未除尽。再分析 ZnSO_4 是在常温下通过冷却溶解度降低后析出晶体的,带有7个结晶水,既然有结晶水,那么晶体可能有较规则的形状,因此针状晶体是最好的,且针越长纯度越高,当然结晶过程用冷水浴快速冷却也可能导致针变短。出现白色块状或粉末状的原因可能有两个:一是部分 Zn^{2+} 水解生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀混在产品中,二是过度蒸发浓缩,导致水分不足,析出的晶体有部分不是带7个结晶水的晶体。通过这样学习,学生会更多地关注产品品质,而不是只追求产量。

由于学生在实验前准备充分,又对每个学生的产品进行了分析,因此学生很清楚地知道自己的实验结果的好坏,写报告时能分析讨论得透彻、有理有据,并且知道做好实验的关键所在。对产品的品质问题也能找出根源,懂得总结实验经验,甚至能提出建设性的意见,总之报告的内容会很充实丰富。

最后,为了进一步培养学生的综合素质,教师布置拓展思考题:① 根据理论计算,加ZnO除 Fe^{3+} 时调溶液的pH在2.8–5.6之间,这个范围较大,实际操作中最好应控制在范围的上限、下限还是中间,为什么?② 若杂质中还有少量的 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 离子,该如何去除?

这些思考题可以引导学生进行更深入的思考和探索,如题①,在做课前预习时学生就知道,pH超过5.6就会产生 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀,而水解是一个吸热过程,由于煮沸可能导致 Zn^{2+} 提前水解,因此上限是不行的,而控制在下限,则可能由于酸性较强, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体难以通过煮沸生成絮状,不利于过滤。因此最好控制在中上限,即pH 5.1左右^[13](可用精密pH试纸检测)。

对于题②,可滴加 KMnO_4 溶液至紫红色刚好退去,此时不仅将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , MnO_4^- 被还原为 Mn^{2+} ,而且过量 MnO_4^- 能与 Mn^{2+} 反应生成碱式氧化锰沉淀^[13,14],反应式如下:



经过反复多次的类似实验教学,相信一定能增强学生理论与实际相结合的能力,提高综合素质。

4 结语

翻转课堂教学模式无疑对学生是很有好处的,与此同时对教师也提出了更高的要求,教师在课前需要做大量的工作,首先应深入细致地了解学生理论水平、实验技能及认知能力;其次应熟悉整个实验的原理及流程,并能抓住实验的关键点、设置思考题;第三要拍摄有代表性的重点视频;第四组织学生讨论,解答思考题及学生的疑问;最后启发学生拓展思维,培养研究探索能力等。然而,完成这些工作仅靠实验课的几个学时是远远不够的,因此还要求学校、教学单位等多方的支持和配合,才能让学生主角演好这场“戏”,才能把真正意义的教学互动落到实处,切实提高实验课的教学水平。

致谢:感谢化学国家级实验教学示范中心(厦门大学)任艳平教授对完成本文提出的宝贵意见和建议。

参 考 文 献

- [1] 王彦沙,刘松艳. 大学化学, **2016**, 31 (4), 17.
- [2] 中山大学等校. 无机化学实验. 第3版(修订版). 北京: 高等教育出版社, 2014: 61–62.
- [3] 高明慧. 无机化学实验. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2011: 93–129.
- [4] 刘晓燕,边清泉,罗娅君,顾声音,杨驰. 无机化学实验. 北京: 科学出版社, 2014: 72–117.
- [5] 南京大学无机及分析化学实验组. 无机及分析化学实验. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2006: 164–175.
- [6] 武汉大学化学与分子科学学院实验中心. 无机化学实验. 第2版. 武汉: 武汉大学出版社, 2012: 265–283.
- [7] 吴韶华,游毅,魏巧华,汤徽,袁耀锋. 大学化学, **2017**, 32 (11), 75.
- [8] 周祖新,王爱民,叶伟林. 大学化学, **2017**, 32 (12), 17.
- [9] 李银涛,李永平,秦志强. 化学教育, **2017**, 38 (18), 26.
- [10] 武汉大学,吉林大学等校. 无机化学(上册). 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2001: 287–306.
- [11] Harzali, H.; Espitalier, F.; Louisnard, O.; Mgaidi, A. *Physics Procedia* **2010**, 3 (1), 965.
- [12] 苏小云,臧祥生. 无机化学. 第3版. 上海: 华东理工大学出版社, 2004: 235–236.
- [13] 邵学俊,董平安,魏益海. 无机化学(下册). 武汉: 武汉大学出版社, 2003: 288–289.
- [14] 陈琳,田俐,周杜林. 实验室研究与探索, **2011**, 30 (6), 33.