

以“N₂分子的结构与性质”为例谈元素化学课堂教学的设计

陈咏梅*, 周云山, 王桂荣, 金鑫

北京化工大学理学院, 北京 100029

摘要: 以“N₂分子的结构与性质”为例说明元素化学课堂教学中的具体做法, 教师引导学生复习化学键理论解释氮气分子结构与其化学性质之间的关系, 组织学生以分组方式讨论光化学污染、工业合成氨等实际生产生活问题中的化学原理, 由教师主讲化学模拟固氮的研究思路, 而鼓励学生以报告形式展示热化学、电化学等氮活化科研课题的进展情况。

关键词: 元素化学; 课堂教学; 氮气; 合成氨

中图分类号: G64; O6

Taking “the Structure and Properties of N₂ Molecule” as an Example to Discuss the Design of Classroom Teaching of Elementary Chemistry

CHEN Yongmei*, ZHOU Yunshan, WANG Guirong, JIN Xin

Faculty of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, P. R. China.

Abstract: Taking “the structure and properties of N₂ molecule” as an example, this paper illustrates the concrete methods in the classroom teaching of elementary chemistry, including closely correlating the molecular structure of nitrogen gas to its chemical properties, introducing the chemical principles involved in photochemical pollution, industrial synthetic ammonia and other practical problems raised in industrial production and normal life, and guiding students to present the reviews in the topics on nitrogen fixation and nitrogen activation.

Key Words: Elementary chemistry; Classroom teaching; Nitrogen gas; Ammonia synthesis

元素化学, 包括元素周期表中 108 种元素的单质及化合物结构和性质, 是高等院校化学类专业必修专业基础课内容。元素化学一般作为无机化学或基础化学课程的一部分, 放在大学一年级; 也有部分学校作为专业课, 在高年级单独设课, 教学学时数从 20–36 学时不等。从教学内容上看, 元素化学大多是物理化学性质和客观现象的罗列, 虽然有不少对实验现象总结的规律性, 但能够上升到理论的只是凤毛麟角。加上高中化学教学改革的冲击, 大学一年级学生对元素化学的大多数内容“似曾相识”, 失去了听课的兴趣。因此, 元素化学的课堂教学常常出现“教师不知该怎么讲, 而学生只是关心考试怎么考”的困境^[1]。

化学专业基础课教学在应用化学专业创新人才培养中有着不可替代的重要作用。如何能够有效组织课堂教学内容吸引学生的注意力? 如何能够鼓励学生积极主动地参与到课堂讨论中来? 如何能够在基础课教学中实现创新人才培养的目标? 这一系列问题都是值得高等院校化学基础课教师认真思考的问题。本文以“N₂分子结构与性质”为例, 介绍作者面向应用化学专业一年级学生开展元

收稿: 2018-09-25; 录用: 2018-11-01; 网络发表: 2018-11-09

*通讯作者, Email: chenym@mail.buct.edu.cn

基金资助: 北京化工大学化学类拔尖创新人才培养一流教学团队建设项目

素化学课堂教学的内容组织、教学方法及教学效果。

1 授课对象及课程概况

应用化学专业的人才培养目标是培养理论基础扎实、知识结构合理、有创新意识和实践能力、综合素质高,能将化学基础理论知识与科研实践和生产实际相结合,能进行化学基础和应用性研究、科技开发和科技管理的理工融合型应用化学创新人才^[2]。无机化学课程作为应用化学专业的专业核心课之一,共 96 学时,分设在一年级上下两个学期(均为 48 学时)。无机化学 I 主要讲授原子结构、分子结构、化学热力学、化学平衡等;无机化学 II 主要讲授氧化还原、配位化学和元素化学,其中元素化学授课学时为 24 学时。

为了更好地发挥化学基础课教学在应用化学专业创新人才培养中的作用,元素化学教学内容的组织应遵循以下几个原则:一是“结构决定性质”,利用分子结构解释说明单质和化合物的性质;二是“理论联系实际”,利用热力学基本原理解释说明不同的化学反应;三是“引入科研思维方式”,利用科学史和科研过程中的真实案例使学生感受科研过程、培养创新意识。以下具体说明“N₂分子结构与性质”(1 学时)的教学内容组织与实施方式。

2 课堂教学的内容组织与实施方式

2.1 教师引导复习化学键理论形成 N₂ 分子结构模型

教学过程从复习已有知识引入。由教师引导学生复习 N 原子结构,并分别利用价键理论、分子轨道理论及路易斯结构式等相关化学键理论说明 N 原子结合形成 N₂ 分子的过程。既复习了已经学过的基本知识和理论,又在头脑中形成 N₂ 分子结构模型。

2.1.1 价键理论

N 元素位于元素周期表第二周期第 IIIA 族,以能级表示的 N 原子核外电子分布式 $1s^2 2s^2 2p^3$,以价层轨道电子分布式以及 $2p$ 轨道空间伸展方向示意图可以清晰地表示 3 个单电子分别占据 3 个 $2p$ 轨道的情形。基于价键理论,两个 N 原子中分别被单电子占据的 $2p_x$ 原子轨道以“头碰头”方式相互重叠,形成 1 个 σ 键;同时两个原子中分别被单电子占据的 $2p_y$ 原子轨道以“肩并肩”方式相互重叠,形成 1 个 π 键,同理两个分别被单电子占据的 $2p_z$ 原子轨道也形成了 1 个 π 键。这样使学生形成清晰的叁键概念。

2.1.2 分子轨道理论

将 N₂ 分子中 14 个电子全部填入氮分子轨道能级分布图,刚好填满成键轨道,因而可以计算出键级为 3,从而得出与价键理论相同的结论,即 N₂ 分子形成共价叁键的事实。此外,引导学生注意 N₂ 分子中最低空轨道(LUMO)与最高占据轨道(HOMO)的能级差较小,为本节后续利用分子轨道理论解释 N₂ 分子配合物中 $d-p$ 反馈 π 配键的形成埋下伏笔。

2.1.3 路易斯结构式

要求学生依据路易斯结构式的书写规则,正确地写出 N₂ 分子的路易斯结构式: $\text{N}\equiv\text{N}:$ 。引导学生注意氮气分子中两个氮原子周围各有一对孤对电子,而氮气分子可以分别利用这些孤对电子或 π 键电子对参与配位键的形成,分别称为氮分子的“端式”或“桥式”配位。当氮分子作为配体时,命名为“双氮(dinitrogen)”。

2.2 组织学生分组讨论氮气分子性质

有关氮气性质的内容大部分都是大一学生比较熟知的,课堂教学的重点在于探讨性质与其结构之间的密切联系,因此可以组织学生分组对以下论题进行讨论。

2.2.1 氮气在什么情形下可以作为保护气?

氮气分子中 $\text{N}\equiv\text{N}$ 叁键的键能为 $946 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,打开第一个键也需要 $546 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,意味着氮气分子非常稳定,在一般情况下不会发生断键(不发生化学反应)。这就是高中生背得滚瓜烂熟的“氮气可

以作为保护气”。但是,在大学阶段必须培养学生严谨的科学思维习惯,实际上“氮气可以作为保护气”的结论仅仅限于“氮气不参与该研究体系反应(表现化学惰性)”。其间可以引导学生注意一些实验事实,例如有镁和钾金属存在时,在点燃条件下就可以生成金属氮化物。也就是说,在进行镁合金炼制时,就不能选用氮气作为保护气。

在此,教师可以继续引申解释说:此时金属钾或镁起到了 N_2 分子活化催化剂的作用,也就是钾或镁的外层电子注入到 N_2 分子的反键轨道上,从而促使 N_2 分子发生还原反应。这部分内容可以与后续氮分子活化的内容相互呼应。

2.2.2 光化学污染中的化学热力学问题

普通市民已在各类新闻媒体中听说过“光化学污染”这个名词,高中化学也介绍了光化学污染问题是由于汽车尾气排放的氮氧化物(NO_x)造成的,并且给出如式(1)所示的化学方程式



引导学生关注该反应的热力学数据,该反应在常温常压(298 K, 100 kPa)条件下的标准反应焓变和标准反应自由能变皆为正值($\Delta_r H_m^\ominus = +181 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_r G_m^\ominus = +194 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。学生根据已经学过的化学热力学知识可判断式(1)所示的反应在常温常压条件下为热力学非自发过程,也可以由学生自主计算出转为自发反应的条件。值得一提的是,自然界中只有在闪电雷雨等极端条件下,空气中的氮气和氧气才会发生反应生成 NO ;而人类社会,也只有在汽车发动机和高温燃烧炉等环境下氮气才会转化为氮氧化物。

在此,有必要提醒学生对待任何问题都要有科学的态度,虽然目前社会各方面都非常重视环保问题,但绝对不可“人云亦云”,要脚踏实地调研问题的根源,找到解决问题的关键。此外,将氮氧化物污染防治作为专题布置给学生进行课外文献检索作业^[3]。

2.2.3 合成氨工艺及氮分子活化课题研究

学生在高中阶段就已经理解了合成氨反应对人类生存发展的重要意义,也知道了工业合成氨需要“高温、高压、催化剂”的苛刻条件。进入大学阶段的学习,就有必要引导学生思考为什么一定需要这么苛刻的条件,是否有可能在相对容易的条件下完成合成氨反应?有关合成氨的话题,在课堂上组织学生在反应热力学(化学原理)、工业合成氨工艺(实际应用)和寻求新的氮活化途径(科学研究)三个层次上展开讨论。



首先,引导学生自主根据热力学数据进行计算。如式(2)所示的氮气和氢气合成氨反应在常温常压(298 K, 100 kPa)条件下的标准反应焓变和标准反应自由能变皆为负值($\Delta_r H_m^\ominus = -138 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_r G_m^\ominus = -49.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),也就是说合成氨反应与上述 NO 生成反应不同,这是一个热力学自发反应过程。那么,为什么人工合成氨需要苛刻的条件才能进行呢?这是由于 N_2 分子中化学键极其稳定, N_2 分子解离是合成氨过程中的决速步骤,即反应活化能需要克服约 $946 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的能垒。

其次,由教师介绍合成氨相关的发展史。德国物理化学家弗里兹·哈伯(Fritz Haber, 1868–1934)于 1909 年就发明了利用氮气和氢气直接合成氨的方法。德国化学工程专家卡尔·博施(Carl Bosch, 1874–1940)随后率领研究团队尝试了 2500 多个配方、经过 6500 多次试验,找到了 Fe_3O_4 和 K_2O 及 Al_2O_3 的混合物为催化剂,并攻克了高压气体反应器的设计难题,终于在 1913 年建立了世界上第一座工业合成氨工厂。哈伯和博施两位科学家因此分别荣获了 1918 年和 1931 年诺贝尔化学奖,该工艺过程也被后人命名为哈伯-博施(Haber-Bosch)工艺过程。直到 20 世纪 70 年代末期,德国科学家格哈德·埃特(Gerhard Ertl)利用多种现代表面科学研究手段解释了合成氨反应机理,从而荣获了 2007 年诺贝尔化学奖^[4]。至此,与工业合成氨工艺有关的科学研究前后三次获得诺贝尔奖,也成就了科学史上的一段佳话。

这段历史生动地表述了“先有实践再有理论”的事实,借此可告诫学生不必盲目迷信教科书上的理论。科学史的许多实例告诉我们,所谓的“理论”不过是现阶段对实验事实最“客观”的表述,

随着新的数据、新的现象不断出现,原有的理论将不断被更新。我们应抱着批判的态度对待基础知识和基本理论的学习。

在此,教师还可以继续引申介绍界/表面催化基本原理。埃特尔利用 X 射线光电子能谱(XPS)、俄歇电子能谱(AES)、紫外光电子能谱(UPS)等多种现代表面科学研究技术,确定了吸附在催化剂表面的氮原子是反应活性物种,吸附氮原子逐步加氢最终生成氨分子。利用多种谱学技术鉴定了反应过程中全部的反应中间物种,并给出了反应的势能图。这些研究成果解释了为什么哈伯-博施工艺过程必须在高温高压(400 °C, 30 MPa)条件下进行:在 400 °C 条件下混合氧化物中的 Fe_3O_4 在 K_2O 的作用下被还原为 $\alpha\text{-Fe}$,正是氮气分子在铁原子表面的吸附使得解离能由原来的 $946 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 降低至仅 $21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。也就是说,高温使得催化剂发挥作用,而温度升高又使得放热的合成氨平衡向反应物方向移动;工业上为了提高氮气的转化率,因而不得不施加高压。

最后,教师可以顺势引导学生关注科技发展前沿问题。哈伯-博施合成氨工艺即使已经成功运行了百余年,仍然存在着诸多问题^[5]:氮气的单程转化率只有 15%左右;氢源来自于水煤气,需要大量燃煤并产生了大量的 CO_2 。因此,科学工作者正在寻求更加绿色节能的氮活化途径,目前已经形成了多个课题研究方向,如:化学模拟生物固氮^[6],以及热化学法^[7]、光化学法^[8]、电化学法氮还原^[9]等。

其中的化学模拟生物固氮课题符合“向自然学习”的科研思路,值得教师在课堂上细讲。研究者已揭示固氮菌具有多个金属活性中心,这些活性中心可以使 N_2 分子作为配体参与配位。在形成配位键时,氮气分子的端基孤对电子进入中心原子空的杂化轨道形成 σ 型配位键,同时中心原子的 d 电子进入到 N_2 分子空的反键轨道中形成 π 型反馈配位键,后者对于双氮配合物起到了良好的稳定作用。这些研究成果对化学模拟生物固氮催化剂(过渡金属配合物)的设计具有重要的指导作用。

其他氮活化研究思路可采用以学生为中心的方式组织课堂讨论,比如:先安排学生查阅相关文献,再进行 PPT 展示与讲解。这些研究课题是目前科学研究前沿问题,不断有新的研究论文发表,学生对此参与度极高。

3 结语

元素化学是无机化学的精髓,在无机化学课程教学中也必须得到足够的重视。在教学过程中,首先,应遵循承前启后的教学规律,复习已经学过的原子结构、分子结构知识,使学生理解结构-性质间内在联系;其次,教师可适时引入科学史或科研经历中的真实案例,使学生了解化学基本原理在生产实践中的应用,深入体会科研过程中的失败与成功;最后,教师应因势利导,使学生关注国计民生的重大需求、了解科技前沿研究热点。这些做法有助于发挥化学基础课教学对化学类创新人才培养的作用。

参 考 文 献

- [1] 谢钢,杨奇,陈三平,高胜利. 大学化学, **2012**, 52 (7), 36.
- [2] 杨屹,陈咏梅,白守礼,许家喜,李蕾,李保山. 中国大学教学, **2013**, No. 7, 15.
- [3] 鲍雷. 环境科学与管理, **2016**, 41 (3), 58.
- [4] 朱玉军,王香凤,王巧玲. 化学教育, **2007**, No. 11, 3.
- [5] 刘化章. 化工进展, **2013**, 32 (9), 1995.
- [6] 王友绍,李季伦. 自然科学进展, **2000**, 10 (6), 481.
- [7] Michalsky, R.; Avram, A. M.; Peterson, B. A.; Pfromm, P. H.; Peterson, A. A. *Chem. Sci.* **2015**, No. 6, 3965.
- [8] Brown, K. A.; Harris, D. F.; Wilker, M. B.; Rasmussen, A.; Khadka, N.; Hamby, H.; Keable, S.; Dukovic, G.; Peters, J. W.; Seefeldt, L. C.; King, P. W. *Science* **2016**, No. 352, 448.
- [9] Shipman, M. A.; Symes, M. D. *Cata. Today* **2017**, No. 286, 57.