

计算化学数据与图形在普通化学教学中的运用

林丽榕*, 邓顺柳, 陈小兰, 孔祥建

厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005

摘要: 鉴于近化学类的非化学专业院系较少开设物理化学和结构化学课程, 他们接触到的计算化学知识十分有限, 通过对普通化学教学过程中适当引用一些计算化学的模拟研究内容, 有利于开拓学生的视野, 调动学生学习积极性, 更新普通化学教学内容, 培养大学生的思维能力, 从而提高教学质量。

关键词: 普通化学; 教学; 计算化学

中图分类号: G64; O6

Application of the Data and Graphics of Computational Chemistry into General Chemistry Teaching

LIN Lirong *, DENG Shunliu, CHEN Xiaolan, KONG Xiangjian

College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China.

Abstract: In view of the fact that there are no physical chemistry and structural chemistry courses in most of the non-chemistry department, the knowledge of computational chemistry of the college students is very limited. It is beneficial to quote some simulation research contents of computational chemistry properly in general chemistry teaching process. This will broaden students' vision, promote students' enthusiasm for learning, update the content of general chemistry teaching, cultivate the thinking ability, and finally improve the quality of teaching.

Key Words: General chemistry; Teaching method; Computational chemistry

化学是一门以实验为主发展起来的理论与实践相结合的基础学科。随着计算机科学的高速发展, 大规模的运算被应用到化学领域, 化学不再是纯粹的实验科学, 已成为一门实验、理论与计算相结合的学科^[1]。普通化学是我校面向近化学类理工科学生开设的一门基础化学课。普通化学这门课程涉及知识面广, 包括化学热力学、化学动力学、电化学、溶液化学、原子结构、分子结构、元素化学等诸多化学基本理论和基础知识^[2]。各个高校讲授普通化学的教师针对不同专业特点, 为调动学生学习积极性, 因材施教, 对普通化学课程进行了各种各样的改革, 改进了传统教学模式, 通过教学实践, 不断对课程改革进行探讨。如采用网络和多媒体为基础的先进的教学方法和手段, 将化学前沿的新思想、新发现与各个专业有机结合, 突出学生学习的主体地位, 从而真正达到课程改革的最终目的^[3-5]。教学改革是一项长期的任务, 针对高校学生的特点和现代创新人才培养的要求, 普通化学课堂教学仍然需要不断摸索和完善。

收稿: 2019-01-31; 录用: 2019-03-11; 网络发表: 2019-03-19

*通讯作者, Email: linlr@xmu.edu.cn

基金资助: 厦门大学校级教改项目(201718)

1 提升普通化学课程教学质量的思考

普通化学作为非化学专业学生的第一门基础化学课程,要尽量呈现化学学科全貌,反映学科发展和进步,体现学科交叉,注重加强学生对化学学科的全面认识,了解化学对于人类社会的作用和贡献,强调理论联系实际,体现化学与其他各专业的联系及应用,希望学生在将来的学习和实际生产生活中遇到问题的时候可以运用相应的化学知识解决身边发生的化学现象。有效提升普通化学课程的教学质量,传统的教学内容和教学方式仍需不断地改进和更新,突出教学内容的重点及时效性。教学内容的合理有效设计不仅包括教材所涉及的每一个章节内容、教师的教案设计,还包括教师在课堂上实施教学内容的方式。由于国内教材老旧,更新速度缓慢,最新的科研成果内容很难在教材中体现,我们需要及时更新重组教学内容,将化学学科发展前沿知识引进课堂,教师在教学的同时,可以通过科研获得该领域的前沿知识、最新发展动态和趋势,从而在教学中与时俱进地更新课堂体系,深化教学内容。在实际教学过程中如何完善大学学生的知识结构仍然是普通化学教学工作面临的一项艰巨任务。针对近化学类的非化学专业院系开设的化学课程,化学学院给他们开设的一般化学课程为普通化学、分析化学、有机化学,以及相对应的实验课程,较少开设物理化学和结构化学课程。普通化学课程涉及到化学热力学、动力学、物质结构等一些较为简单的物理化学和结构化学内容,这些内容量大、抽象、复杂,恰恰是大学新生的难点。在教学中,教师多用比喻、实物分子模型或多媒体等方法对分子进行展示和讲解。学生们对化学知识的理解仍停留在记忆层次上,对其深入理解存在困难。

近几年,随着教学体制的改革,我国已不断地将计算化学教学纳入化学课程中。采用计算化学模拟及相关的可视化软件分析,可将抽象的概念表达得更具体,使化学变化的本质与过程更形象地展现在学生眼前。在化学教学中,不少课程采用计算化学的各种软件进行一些简单的计算练习来辅助教学^[6,7]。这不仅可以激发学生学习化学的兴趣,还可以加强学生对化学知识的理解。在普通化学教学中,国外很早就已经重视计算化学在普通化学课程学习中的普及,在世纪之交前后,美国的大学已经把计算化学的内容引入到普通化学的教学中^[8]。为此,我们也尝试在普通化学教学中适当引入一些简单易懂的计算化学内容辅助教学,一方面更新重组教学内容,提高教学质量和效果,另一方面对学生理解抽象概念、反应机理及解释实验现象等方面有很大帮助,而且还可以很好地培养他们的创新与科研能力。

2 提升教学质量实施方法的尝试

2.1 计算化学计算数据在化学热力学章节中的引用

化学热力学部分是普通化学这门课程的一个重要组成部分,本部分理论性强,概念繁多,对概念内涵的理解与把握是这一章学习的关键所在。本部分需要学生掌握内容之一如热力学能/焓/熵和吉布斯自由能等状态函数的概念;对热力学能/焓/熵和吉布斯自由能等状态函数的概念理解与掌握对学好本部分内容极其关键。热力学能/焓/熵和吉布斯自由能均为状态函数,并且认为热力学能/焓/熵和吉布斯自由能的绝对值无法求得。规定在热力学标准态下(100 kPa),在某一确定温度下,由指定单质生成 1 mol 某种物质时的等压热效应用来表示该物质在该温度下的生成焓,用 $\Delta_f H_m^\ominus$ 表示;由指定单质生成 1 mol 某物质的吉布斯自由能变,称该物质的标准生成吉布斯自由能,用 $\Delta_f G_m^\ominus$ 表示;规定在指定温度(一般 298 K)和热力学标准态下指定单质的标准生成焓和标准自由能变为零,才可以求得相应某物质的生成焓和自由能数值。生成焓和自由能数值是一种相对值,有些是实验测定的,有些是间接计算的。在绝对零度时,任何纯净完整晶态物质的熵等于零;热力学第三定律指出在热力学温度 0 K 时,任何纯物质完整晶体的熵值等于 0。某物质从 0 K 到 T K 的熵变就是该物质在 T K 时熵的绝对值,因此在任意温度下,任何物质都有一确定的熵值。教师在讲授这一部分内容时,一般都会给学生查看课本附录中有关物质的生成焓、自由能和熵数据。我们讲授这部分内容时,可以结合当前计算化学的内容,给他们引用有关计算化学获得的焓/自由能和熵数据(见表 1)^[9-11]。随着

计算化学的发展、计算软件的普及和计算机硬件水平的提高,进行较高水平的量化计算成为常态,使得我们能够利用理论计算软件来预测这些数据。引用这些数据时可以适当简单介绍一下有关计算化学的商业软件如基于量子化学的 Gaussian 计算软件,让他们了解计算化学是如何计算得出这些热力学数据。许多学生对计算化学获得的这些数据产生了兴趣,活跃了课堂气氛,有助于提高他们的听课专注力。

表 1 几种单质和化合物的标准生成焓和标准熵数据比较^[9-12]

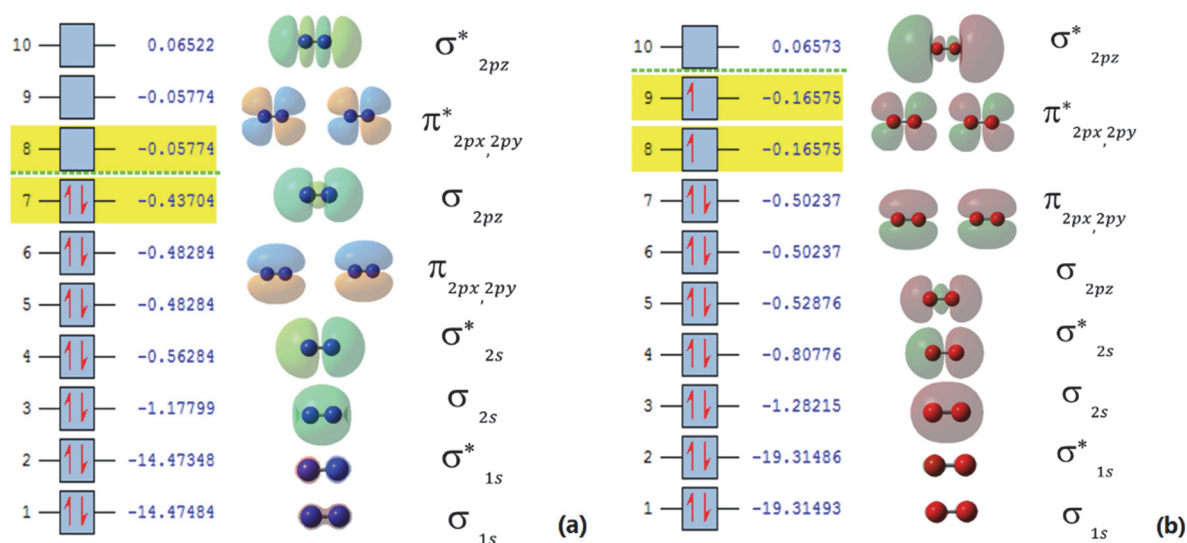
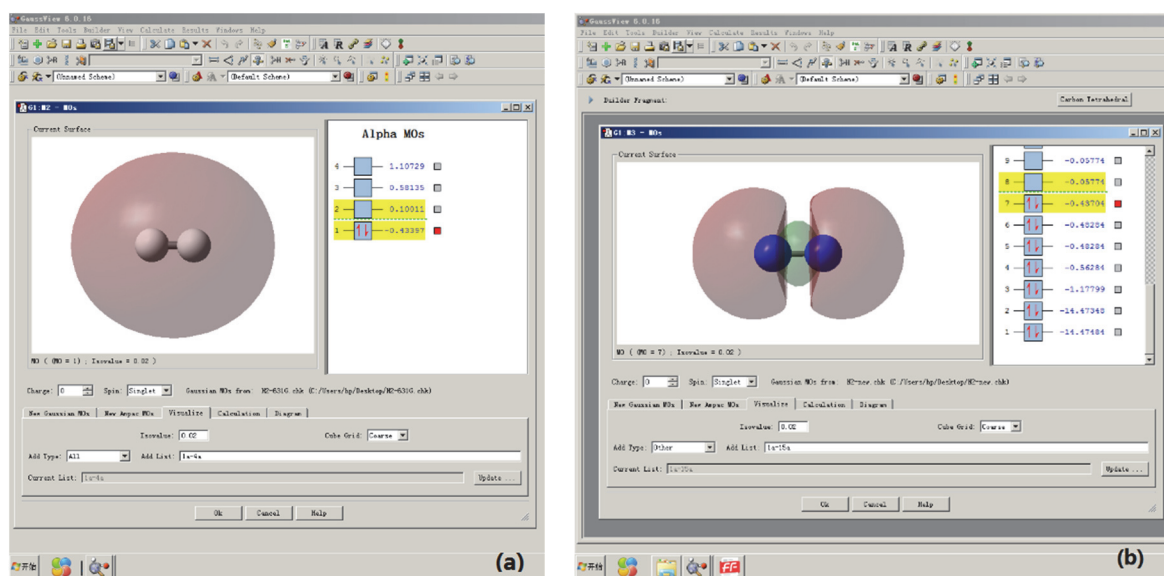
Substance	Experimental (298.15 K)		Calculated (298.15 K)	
	$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
H ₂	0	130.7	—	130
N ₂	0	191.6	—	191.4
F ₂	0	202.8	—	201.9
CO	-110.5	197.7	-117.8	197.3
CO ₂	-393.5	213.8	-404.2	213.6
CH ₄	-74.6	186.4	-77.7	186
HF	-273.3	173.8	-276.7	173.5
HCN	-131.7	201	-131.7	201.4
NH ₃	-45.9	192.8	-45.1	192.7
PH ₃	8.4	210.2	8.4	209.8

2.2 计算化学图形在分子结构章节中的应用

分子结构在普通化学教学中也是一章重点内容。在讲述普通化学分子结构一章时,如何把分子结构以及分子是如何由原子形成的过程讲解清楚,可以把非化学专业的学生短时间内带入微观世界;可以充分激发他们学习化学的兴趣,引起他们学习的好奇心。分子轨道理论是本科生学习的难点;学生对原子轨道组合形成分子轨道、分子轨道形状与能级分布、分子轨道对称性等缺乏直观认识。我们通过量子化学 Gaussian 09 计算软件,计算了 H₂、O₂ 和 N₂ 分子等同核双原子分子的轨道能级图(图 1),可以在课堂上直接用 GaussView 6.0 软件将学生较难理解的内容直观地展现出来,如图 2 所示,直接点击相应的轨道可以直观显示出两个原子轨道重叠形成分子轨道的形状与分子轨道的对称性,可以解释分子轨道成键原则与电子填充原则等分子轨道理论中的重难点;加深了学生对分子轨道理论的理解,激发了学生学习化学的兴趣,从而有效提高了教学质量。需要指出的是,图 1 显示的轨道图形与传统的教科书如《普通化学原理》(华彤文等编,2013 第 4 版),《结构化学基础》(周公度等编,2008 第 4 版)等有所差异,如这里氮分子和氧分子的计算出来的 2p_z 头碰头轨道重叠与传统的价键理论认为的重叠程度有所不同,计算出来的图形说明两核间的电子云比两侧小,中间是个小椭球,两侧各有一个近似的大椭球,这三个球被两个垂直的节面分开,轨道图形具有中心对称特征。这里的轨道图形是用密度泛函理论(是电子密度的函数而不是单电子波函数)计算出来的 Kohn-Sham 轨道,所以输出结果与价键理论所认识的重叠程度有些差别,但不影响我们对原子轨道重叠形成分子轨道及其对称性的认识^[13]。深入的理解,可以在学习结构化学的基础上,结合计算化学进一步探讨。

2.3 其他数据引用

在讲解酸碱电离平衡章节中弱酸的电离常数时,给学生展示通过电离反应的自由能变化计算理论的电离常数值时,我们也引用了计算化学对一些已知弱酸电离常数的预测值^[14],如表 2 所示。许多药物是有机弱酸,药物的电离常数值在药物吸收、分布、代谢和排泄等诸多方面起着非常重要的

图1 N₂ (a)与 O₂ (b)能级(能量单位 Ha)与 Kohn-Sham 轨道图图2 GaussView 6.0 查看 H₂ (a)和 N₂ (b)分子轨道能量与 Kohn-Sham 图形

使用 DFT-B3LYP/6-31+G 计算, 1 Ha = 27.2114 eV = 2625.5 kJ·mol⁻¹ = 627.5 kcal·mol⁻¹

作用, 通过给学生展示计算得到的预测数据与实验值的比较, 让他们进一步领略当前化学研究中计算化学的重要性。对于一些药物的设计, 可以事先预测这些数据与实验结果比较。此外, 在讲解配合物的颜色来源时, 也简单地谈到计算化学也可以预测化合物的颜色。对于简单的有机化合物的颜色预测比较可靠^[15], 虽然 *d* 区配合物的颜色较为复杂, 其颜色涉及“*d* 轨道能级之间的跃迁光谱, 即配体场光谱, 配体至金属离子或金属离子至配体之间的电荷迁移光谱以及配体内部的电子转移光谱”, 但对于某些跃迁比较简单的配合物, 可以通过计算配合物的紫外可见到红外的吸收光谱而较为准确地预测其颜色^[16,17]。

3 结语

总之, 随着计算机软硬件技术和理论化学方法的迅猛发展, 计算化学已成为化学学科的一个新

表 2 部分计算的电离常数与实验值比较^[14]

Molecule	pK_a^{exp}	pK_a^{cal}	ΔpK_a
HCOOH	3.76	3.35	-0.41
CH ₃ COOH	4.76	4.66	-0.10
HOOC-COOH	1.25	1.44	0.19
C ₆ H ₅ COOH	4.19	4.33	0.14
C ₆ H ₅ NH ₂	4.61	4.89	0.28
CH ₃ NH ₂	10.67	10.52	-0.15
C ₆ H ₅ OH	9.98	9.85	-0.13
CH ₃ OH	15.54	15.79	0.25
C ₅ H ₅ N	5.25	5.23	-0.02

分支, 在化学研究中发挥着越来越重要的作用。计算化学中的某些模拟研究, 已经能从分子及量子水平解释实验现象中无法解释的问题, 能对实验中的一些性质或现象总结出一定的规律, 进而对化学实验起到指导及预测作用。已有不少院校增设了面向本科生的计算化学实验课程^[18]。对于非化学类本科生, 他们接触到的计算化学知识十分有限, 如果能在本课程中多引用一些计算化学的模拟研究内容或者通过计算化学的模拟研究对实验中的一些性质或现象总结规律, 有利于开拓学生的视野, 对培养学生的创新思维能力和理论与实践相结合的研究能力可以发挥一定的作用。

参 考 文 献

- [1] 帅志刚. 科学通报, **2018**, 63 (33), 3394.
- [2] 华彤文, 王颖霞, 卞江, 陈景主. 普通化学原理. 第3版. 北京: 北京大学出版社, 2005.
- [3] 胡锴, 蔡苹, 程功臻. 大学化学, **2016**, 31 (7), 20.
- [4] 闫红亮, 王明文, 李新学, 车平, 臧丽坤. 大学化学, **2018**, 33 (4), 7.
- [5] 衡利苹, 王祖彬. 大学化学, **2017**, 32 (2), 29.
- [6] 周玉芬, 杨艳菊, 滕波涛. 大学化学, **2017**, 32 (10), 61.
- [7] 许秀芳. 大学化学, **2016**, 31 (12), 53.
- [8] Feller, S. E.; Dallinger, R. F.; McKinney, P. C. *J. Chem. Edu.* **2004**, 81 (2), 283.
- [9] Ochterski, J. W.; Petersson, G. A.; Wiberg, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117 (45), 11299.
- [10] Watson, L. A. *J. Chem. Edu.* **2002**, 79 (10), 1269.
- [11] Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1997**, 106 (3), 1063.
- [12] Lide, D. R. *CRC Handbook of Chem. & Phys.* 90th ed.; CRC Press Inc.: Boca Raton, 2010; pp 8-40.
- [13] Stowasser, R.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121 (14), 3414.
- [14] Zhang, S.; Baker, J.; Pulay, P. *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114 (1), 425.
- [15] Williams, D. L.; Flaherty, T. J.; Alnasleh, B. K. *J. Chem. Edu.* **2009**, 86 (3), 333.
- [16] Klokishner, S.; Reu, O.; Noack, J.; Schlögl, R.; Trunschke, A. *J. Phys. Chem. A* **2017**, 121 (38), 7157.
- [17] De Souza, L. A.; Soeiro, M.; De Almeida, W. B. *Int. J. Quantum Chem.* **2018**, 118 (23), 25773.
- [18] 王溢磊, 李隽. 大学化学, **2018**, 33 (10), 25.