

元素化学课堂教学的设计：碳的结构与性能及其应用

魏明灯*, 魏巧华

福州大学化学学院, 福州 350108

摘要: 以“碳的结构与性能及其应用”为例说明元素化学课堂教学中的方法, 引导学生在复习碳元素的结构与性质的基础上, 组织学生开展课堂讨论, 引导学生对不断涌现的新型碳材料的关注和兴趣。同时, 分组讨论碳氧化物的结构与化学性质之间关系及其有效利用, 即模拟光合作用实现CO₂的光催化还原和基于费托合成实现CO为原料制备燃料, 鼓励和推进学生开展碳材料及其应用的本科生科研训练, 实现课堂知识与科学研究衔接。

关键词: 元素化学; 课堂教学; 结构; 性能; 应用; 教学改革

中图分类号: G64; O6

Design of Classroom Teaching in Inorganic Chemistry: Structure and Properties of Carbon Element and Its Applications

Mingdeng Wei *, Qiaohua Wei

College of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350108, P. R. China.

Abstract: Taking “the structure and properties as well as applications for carbon element” as an example, this paper illustrates the concrete methods in the classroom teaching of elementary chemistry. Based on understanding the structure and properties of carbon element for students, the discussion was executed in classroom, and the attention on new carbon materials will be focused. At the same time, the relationships among the structure, chemical performance and applications for carbon oxides have been discussed in detail, especially, CO₂ reduction by photocatalytic reaction and synthetic fuels from CO by Fischer–Tropsch reaction have been introduced as examples for utilization of carbon oxides. Finally, the present researches on carbon materials and their applications in our college have been introduced and the students have also been encouraged to execute “Students Research Training Program, SRTP” in the carbon materials related institutes, and the classroom knowledge and scientific research have been linked closely.

Key Words: Element chemistry; Classroom teaching; Structure; Performance; Application; Teaching reform

无机化学是大学化学的第一门重要的基础专业课, 它可分为化学原理和元素化学。其中元素化学是无机化学的重要组成部分, 它与一些社会公众熟知的材料如石墨烯等密切相关。由于元素化学的内容庞杂, 教学内容大多围绕着介绍物理、化学性质和客观现象, 导致知识点较分散, 系统梳理较为困难。如何吸引学生注意力, 使其关注和学习元素化学一直是无机化学教学领域中的一个焦点。同时, 作为我校“一流学科”建设的化学专业理科基地班毕业生, 大多数将报考研究生继续深造。因此, 元素化学的课堂教学内容和效果直接影响他们未来的职业选择。

收稿: 2019-06-30; 录用: 2019-08-12; 网络发表: 2019-08-29

*通讯作者, Email: wei-mingdeng@fzu.edu.cn

基金资助: 福州大学第10批高等教育教学改革工程项目(50010852); 2018年福州大学一流本科教学改革建设项目

本文以“碳的结构与性能及其应用”为例,介绍面向化学专业理科基地班一年级学生开展的元素化学课堂教学原则、教学内容和教学方法。

1 授课对象及课程概况

化学专业理科基地班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,能进行化学基础科学研究的创新型人才^[1]。

无机化学课程作为化学专业理科基地班的核心课之一,分设在一年级上下两个学期。无机化学 I (48 学时),主要讲授原子结构、化学键与分子结构、化学热力学、化学反应速率、化学平衡、溶液和氧化还原反应等;无机化学 II (64 学时),主要讲授配位化学和元素化学,其中元素化学授课学时为 32 学时。为了更好地发挥化学基础课教学在化学专业理科基地班创新人才培养中的作用,元素化学教学内容的设计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“性质决定应用”,通过介绍元素化学相关的最新应用研究进展,培养学生系统掌握元素和化合物性质的能力以及培养学生的科研兴趣和创新意识。以下具体说明“碳的结构与性能及其应用”(6 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 课堂教学引导

教学过程从社会关注热点——“石墨烯电池”开始,引导学生对社会热点的认识,并纠正所谓的“石墨烯电池”是属于偷换概念。同时,播放彩色动画课件展示二维结构石墨烯^[2],引导学生直观地认识石墨烯结构及其与石墨的关系;石墨烯纳米片卷曲形成一维管状结构,引导学生认识碳纳米管^[3],了解其发现及其与石墨烯不同的性质,并列表比较它们之间的差异。最后,点出无论是石墨烯还是碳纳米管,碳原子是它们的基本构成单元。继续播放课件介绍石墨烯和同素异形体 C₆₀ 的发现及其发现者获诺贝尔奖的过程^[4]。进一步,引导学生对碳材料在未来科学领域重要性的认识,即 21 世纪是碳的世纪,而 20 世纪是硅的世界,从而引入本课程教学内容。

2.1.1 碳元素的结构与性能

碳在元素周期表中位于 IVA 族,原子最外层电子数为 4。以能级表示的碳原子核外最外层电子分布为 $2s^2 2p^2$,呈现-4 到+4 等多种化学价态。因此,碳元素可以形成单键、双键和三键等多种化学键态,构造出多种多样的单质。目前发现碳的同素异形体有数十种,如金刚石、石墨、无定形碳、碳纳米管、单层石墨烯、石墨炔以及 C₆₀、C₇₀ 等各种形态的巴基球。同时,碳除了以 sp^3 杂化轨道相互结合形成金刚石或者与其他原子结合形成化合物如 CH₄、C₂H₆ 和 CCl₄ 等,还可以 sp^2 或 sp 杂化轨道成键,形成多种多样的共价化合物。特别强调的是,金刚石中每个碳原子都以 sp^3 杂化轨道与另外 4 个碳原子构成正四面体,而石墨晶体中碳原子以 sp^2 杂化轨道和相连的 3 个碳原子形成六角平面的网状结构。前者碳原子之间靠共价键结合,成为世界上最坚硬的矿物质,并由于所有价电子都参与成键,没有自由电子而不导电;后者的层间结合则是微弱的范德华力,容易剥离形成单层碳原子的石墨烯,成为世界上最薄也是最坚韧的纳米材料,并且一个未参与 sp^2 杂化的 p 轨道上未成对电子可以在同层中形成离域大 π 键,并可以在碳原子平面层中自由活动导致层向的导电导热性能良好。很显然,结构决定了性质。

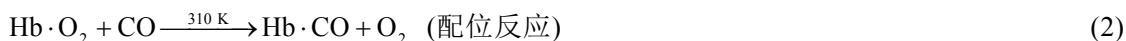
另一方面,碳原子簇被发现是碳元素的第三种晶体形态,分子式 C_{*n*} (*n* < 200)。其中, C₆₀ 分子具有球形结构,60 个 C 原子构成近似足球形状的 32 面体,相当于截角二十面体,即由 12 个正五边形和 20 个正六边形组成。C 原子以 sp^2 杂化轨道与相邻三个碳原子连接,剩余的 p 轨道在 C₆₀ 的外围和腔内形成离域大 π 键。因此, C₆₀ 具有超导特性。实际上,把 C₆₀ 这个“足球”当中“剖开”,中间塞进 10 个原子,就形成了 C₇₀。如果不断地打开“足球”塞进碳原子,直到最终许多碳原子形

成了一个长长的管子——这就是碳纳米管；如果将单壁碳纳米管沿着轴向“剪开”并铺平，就形成了单层石墨烯；如果将单层石墨烯层层“堆垒”，则形成层状结构的石墨。

2.1.2 碳氧化物的结构和化学性质

碳氧化物中 C—O 之间存在三种化学键，即 C—O 单键(键长 148 pm)、C=O 双键(键长 124 pm)和 C≡O 叁键(键长 112.8 pm)。但是，CO₂ 是直线型的非极性分子，其 C—O 键键长为 116 pm，介于 C=O 和 C≡O 之间，存在着 2 个离域 π 键(Π_3^4)，因此其键能大。另一方面，根据分子轨道理论，CO 分子轨道表达式为 $[(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2]$ ，电子自氧向碳回馈，碳氧间保持叁键形式。因而，CO 键能大、键长短、偶极矩小。

在学生理解并掌握碳氧化物结构的基础上，引导学生对比学习 CO 和 CO₂ 的化学特性。CO 具有还原性，是金属冶金的重要还原剂。同时 CO 配位作用强，能与许多过渡金属生成羰基配合物，如 Fe(CO)₅、Co₂(CO)₈ 等。通过课堂提问，引导学生理解煤气中毒原因是 CO 与血红蛋白(Hb)中的 Fe(II)配位能力比 O₂ 与 Fe(II)的配位能力强，使 Hb 失去结合 O₂ 能力，导致组织缺氧而产生急性中毒，引导学生书写如下的反应方程式：



与 CO 不同，CO₂ 可以溶于水，生成的少量碳酸解离度较高，还可以与 Ca(OH)₂ 反应生成 CaCO₃。通过虚拟仿真实验演示 CO₂ 既可用于灭火，又可用于金属镁条助燃，引导学生用辩证的观点分析讨论 CO₂ 不助燃现象。CO₂ 气体在灭火时通过隔绝燃烧物体的表面与空气接触，降低可燃物周围或防护空间内的氧浓度，产生窒息作用而灭火。但二氧化碳从储存容器中喷出时，会由液体迅速汽化成气体，而从周围吸收部分热量，起到冷却的作用。但是，金属镁条可在 CO₂ 中点燃，实质是 CO₂ 和 Mg 发生反应，引导学生写出相应的反应方程式(式 3)，说明 CO₂ 不助燃是相对的。课堂中提问学生，导致全球气候变暖的原因？引导学生自觉节能减排和低碳生活。同时，播放课件介绍目前世界上 CO₂ 固定方面的研究进展。例如，日本海洋研究开发机构在海底 2000–4000 m 的煤层中封存 CO₂，以期几十或几百年后形成由生物起源的地下碳氢化合物；本学院能源与环境光催化国家重点实验室利用光催化反应还原 CO₂ 以制备醇或者烯烃。



2.2 组织学生分组讨论碳氧化物的有效利用问题

有关碳氧化物的性质大部分都是大一学生比较熟悉的，课堂教学着重于探讨性质与应用之间的联系，将组织学生分组对以下论题进行讨论。

2.2.1 CO₂ 光催化还原反应机理

基于植物的光合作用的启示，利用光催化剂还原 CO₂^[5]，使其转换成有商业价值的化学品。如图 1 所示，在光照下催化剂的价带电子被激活并产生跃迁到导带上，相应地在价带上留下一个空穴，由于导带上电子具有还原性，与吸附在催化剂表面的 CO₂ 反应生成碳氢化合物，而留在价带上的空穴氧化水生成 O₂，实现了光催化反应循环。

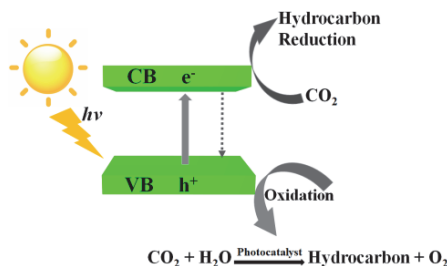
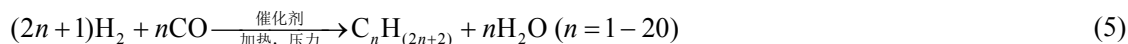


图 1 光催化还原 CO₂ 的机理图

2.2.2 基于费托合成的课题研究

我国石油矿产贫乏, 而煤炭储量丰富。实现煤变油, 既可以减少煤炭消耗导致的环境污染, 又能够保障国家能源安全。实际上, 基于费托合成反应间接实现煤变油在世界上已有成熟的工艺^[6], 其涉及的主要反应如下:



利用课件介绍费托合成的历史和现状。费托合成是以合成气(CO 和 H₂ 的混合气体)为原料在催化剂和适当条件下合成液态的烃或碳氢化合物, 由德国化学家弗朗兹·费歇尔和汉斯·托罗普施于 1925 年开发的。虽然以煤为原料通过费托合成法制取的轻质发动机燃料, 在经济上还难以与石油产品竞争, 但是, 对于煤炭资源丰富而石油资源贫缺的国家或地区解决燃料需求, 费托合成法还是可行的。例如, 南非因长期实施种族隔离政策而受到国际石油禁运, 却通过费托合成解决其国内燃料供应问题。这对严重依赖石油进口的中国来说, 也有借鉴作用。2016 年, 神华宁煤集团完成 400 万吨/年煤制油项目建设, 成为国内首个煤炭间接液化示范项目, 也是目前世界石油化工及煤化工领域一次性投资建设规模最大的项目。

最后, 教师可以顺势引导学生关注科技发展前沿问题。值得一提的是, 我国在费托合成的基础科学研究方面也取得突破。费托合成产物在理论上受 Anderson-Schulz-Flory(ASF; 产物分布规律)分布的限制, 即产物中汽油成分的选择性不超过 40%。近期, 中国科学院大连化学物理研究所^[7]通过部分还原的金属氧化物和分子筛耦合的纳米复合双功能催化剂, 使合成气化学中 CO 活化与 C—C 偶联这两个关键步骤有效分离, 实现了烃类产物中汽油的选择性高达 77%, 打破了 ASF 分布的理论限制。在此, 教师借此机会介绍本学院在费托合成研究方面的进展, 鼓励他们进入实验室开展本科生科研训练。同时, 告诫学生所谓的“理论”是当时条件下实验结果的最“客观”表述, 不必盲目迷信。然而, 随着催化新材料的出现, 原有的理论将不可避免地被更新。因此, 我们不应该被课本上的理论所束缚, 而应不断地探索和挑战, 实现颠覆性的突破。实际上, 讲解以上内容之前, 可以安排学生查阅相关文献, 了解国内外有关费托合成的最新进展, 激发学生参与热情, 活跃课堂气氛。

3 结语

元素化学是无机化学的重要组成部分, 在无机化学课程教学中应被重点关注。在课堂教学过程中, 首先从已经学过的原子结构、分子结构等化学理论入手授课, 以便学生容易理解结构与性质之间的内在联系; 其次, 授课教师适时插入相关元素的科学发展史以及科学研究最新进展的真实案例, 让学生深刻理解和掌握元素和化合物性质及其应用; 最后, 教师应因势利导, 使学生关注所学的知识对国计民生重大需求的影响, 并激发他们对科学的热情和启发他们的科技创新意识。以上这些做法将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, 从而推动科技创新型强国的建设。

参 考 文 献

- [1] 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.
- [2] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, *306*, 666.
- [3] Iijima, S. *Nature* **1991**, *354*, 56.
- [4] Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, *318*, 162.
- [5] Fu, Y. H.; Sun, D. R.; Chen, Y. J.; Huang, R. K.; Ding, Z. X.; Fu, X. Z.; Li, Z. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3364.
- [6] Wei, M. D.; Okabe, K.; Arakawa H.; Teraoka, Y. *New J. Chem.* **2002**, *26*, 20.
- [7] Li, N.; Jiao, F.; Pan, X. L.; Chen, Y. X.; Feng, J. Y.; Li, G.; Bao, X. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 7400.