

在无机化学教学中培养学生的创新思维

张玉荣*, 林森, 袁耀锋

福州大学化学学院, 福州 350108

摘要: 根据无机化学授课对象的特点, 结合无机化学教学心得, 分别以水的电化学稳定窗口、配位化学的发展史及铝离子浓度的测定为例, 讲述了科学研究、化学史、实践与教学内容相结合对提高教学效果、培养学生创新思维的作用。

关键词: 无机化学; 课堂教学; 创新思维

中图分类号: G64; O6

Cultivating Students' Innovative Thinking in Classroom Teaching of Inorganic Chemistry

Yurong Zhang*, Sen Lin, Yaofeng Yuan

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

Abstract: Based on the experience and students' characteristics in teaching inorganic chemistry, this paper takes the electrochemical potential window of water, the development history of coordination chemistry and the determination of aluminum ion concentration as examples to discuss the effects of scientific research, chemistry history and experiments on improving classroom teaching and students' innovative thinking.

Key Words: Inorganic chemistry; Classroom teaching; Innovative thinking

无机化学作为四大化学专业基础课之一, 授课对象是刚通过高考进入大学的新生。很多学生的学习方式仍停留在中学阶段, 不擅于思考, 喜欢通过刷题来巩固课堂知识, 但对所学的知识却未必真正理解, 无法举一反三, 遇到稍微复杂的问题或实际问题更是束手无策。另一方面, 在中学多年“标准答案”的训练下, 思维僵化, 缺乏批判性思维, 很难辩证地分析问题。新高考政策的推行, 使得学生的化学基础参差不齐。再加上有些学生是被调剂到化学专业的, 专业思想不够端正, 学习兴趣不足。以上种种使得无机化学的教学效果不甚理想, 因此要求任课教师必须精心组织教学内容以激发学生的学习兴趣 and 求知欲, 培养学生的创新思维。结合自己的教学心得, 本文将就此从以下三个方面浅谈自己的一些看法。

1 将科学研究与教学内容有机结合

科学研究不断地丰富学科的知识, 也不断地刷新人们的认知边界。若科学研究能与课堂教学内容有机结合, 在提高教学效果的同时, 也能有效地激发学生的学习兴趣, 并培养学生的创新思维。下面以电化学基础中“水的稳定区间”为例来说明科研工作对学生理解相关知识及思维训练的作用。

收稿: 2019-09-25; 录用: 2019-10-16; 网络发表: 2019-10-29

*通讯作者, Email: rongwei@fzu.edu.cn

基金资助: 福州大学一流本科教学改革建设项目; 福州大学化学一流本科教学重点核心课程建设项目; 福州大学第一批思政类“金课”建设项目

1.1 水的电势-pH 图与水的稳定区间

在水溶液体系中, 水的稳定区间与以下两个半反应式有关:



若把 H_2 和 O_2 的分压均当作 $p^\ominus$, 则根据电极电势的 Nernst 公式, 25°C 时上述两电极反应的电极电势与溶液 pH 的关系式如(3)、(4)两式所示。据此可绘出水的电势-pH 图, 即图 1。

$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0.0591 \text{ pH} \quad (3)$$

$$E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 - 0.0591 \text{ pH} \quad (4)$$

图 1 中的(1)、(2)两线分别对应于式(1)、式(2)两个半反应式。(1)、(2)两线间的区域为水的热力学稳定区。实际上由于析氢及析氧的过电位比较大, 通常使得水的动力学稳定区间分别往上和往下移约 0.5 V , 处于(3)、(4)两虚线之间, 这个区间即水的电化学稳定窗口。有鉴于此, 水系单体电池的最大电压被限制在 2.2 V 左右, 使水系电池的能量密度受到限制。

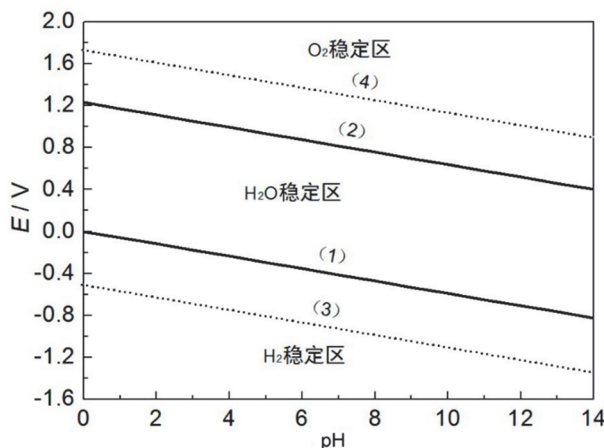


图 1 水的电势-pH 图

1.2 水的稳定区间可以提高吗?

2015 年 Wang 课题组^[1]报道了在 $21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)电解液中, 水的电化学稳定窗口可以达到 3.0 V , 以此溶液为电解液设计的 2.3 V 水系锂离子电池具有优异的循环稳定性。之后该课题组又报道了以锂金属或石墨为负极的 4 V 水系锂离子电池^[2], 在水系电池的研究上取得重要进展。这些研究结果给我们的问题以肯定的回答。

1.3 提高水稳定区间的关键

为何在 $21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 LiTFSI 水溶液中, 水的电化学稳定窗口能达到 3.0 V ? 这是否与讲授的知识相悖呢? 这就需要分析一下有哪些本质因素决定了水的电化学稳定窗口。水的电化学不稳定性是由于水得失电子, 发生氧化还原反应所致。因此若阻断水得失电子的通道便可以让水的动力学稳定窗口得以扩展。这就需要在电极表面加上一层防护罩, 而该防护罩是离子导体而非电子导体, 也就是固体电解质材料。

在较低浓度的 LiTFSI 溶液中, Li^+ 及 TFSI^- 都是水合的, 二者被水分隔。在 $21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 LiTFSI 溶液中, 水变少了, 锂离子溶剂化层的结构发生了很大的变化, 此时每个 Li^+ 的溶剂化层中仅有 2.6 个水分子, 导致 TFSI^- 也进入 Li^+ 的溶剂化层, Li^+ 与 TFSI^- 的相互作用增强, 使得 TFSI^- 的还原电位比自由的 TFSI^- 高出许多, 因此在电池首次充电时, TFSI^- 可以在水发生还原析氢之前先发生还原反应, 在负极表面生成一层稳定的固体电解质保护层 LiF, 从而使水的还原反应受到抑制, 提高了水的稳定窗口。另一方面, 在高浓度的溶液中, 自由的水分子变少了, 水的活性降低, 更难发生析氢、

析氧反应。上述两方面协同作用,终于将水的稳定窗口扩大至 3.0 V^[1]。如果将电解液变为水凝胶来进一步降低水的活性,同时将一层疏水性的高含氟添加剂的胶涂到负极上,阻止水在负极材料上的吸附,并使固体电解质保护层可以在更低电势下形成,就可以制得 4 V 的水系锂离子电池^[2]。

1.4 课堂教学组织

在课堂教学中,我们先讲解水的电势-pH 图,然后抛出问题让学生讨论,接着教师再将最近的科研成果与学生分享,并分析其与课堂内容的辩证关系,课后还可以让有兴趣的学生研读相关文献,了解研究者的思路和方法。

这样的课堂内容一下就拉近了基础知识与实际应用间的距离,让学生认识到看似高大上的科研工作都是基于对基础理论的深刻理解。这些科研工作可以让学生更深刻地认识到热力学稳定性与动力学稳定性的关系、浓溶液与稀溶液中水的行为差异,增进对固体电解质的了解,在开阔视野的同时培养学生的创新思维,对激发学生的学习兴趣也大有裨益。

2 将化学史融入课堂教学

常言道“读史使人明智”,诚然,化学史也一样能启迪心智。通过了解学科发展的过往,明了一个学科从零星发现到理论发展,进而形成一门系统科学的历程,从中洞悉科学研究的思维和方法。因此,在课堂中适时地融入化学史,对创新型人才的培养将起到潜移默化的作用。比如在讲配位化学时,就可以对配位化学的发展历史作简要回顾。

早在人们对配合物进行研究之前,配合物就已被发现,并作为染料或颜料使用,如普鲁士蓝、钴黄及茜素红等。而配位化学作为一个重要的学科分支则始于对 Tassaert 无意间合成的组成为 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 的研究。根据当时的化学键理论,无法解释两种中性分子为何会结合成一种新的稳定化合物。其时,Blomstrand 和 Jørgensen 基于当时的化学键理论提出了链式理论来说明该化合物的成键情况:由于钴的化合价为+3,因此只能与 3 个原子相联;N 原子可以与其他原子联结形成长链,每个 N 原子与 5 个原子相联,与 N 成键的 Cl^- 易于解离。 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 的链式结构如图 2 所示。而 Werner 则用一种创新的观点来解释这个新化合物的成键行为,认为 6 个 NH_3 都与 Co^{3+} 直接键合,3 个 Cl^- 与 Co^{3+} 的键合则比较弱,易于解离,这 3 个 Cl^- 也就是我们现在所谓的外界。Werner 的观点就是现在大家都熟知的配位理论。双方就该类化合物的成键问题争论了数年,直到 1907 年 Werner 合成了 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ 的绿色反式和紫色顺式异构体,Jørgensen 才承认 Werner 配位结构模型的正确性,因为根据链式理论,该离子的链式结构是唯一的^[3]。之后,随着配合物数量的增加及对配合物光学及磁学性能的研究,发展出配合物的价键理论、配位场理论、分子轨道理论,使配位化学成为无机化学的重要分支。

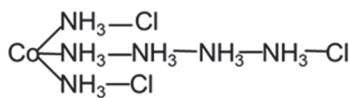


图 2 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 的链式结构

配位化学的发展史展示了人们对未知事物从现象到本质的认知过程,在课堂教学中将这一发展历史娓娓道来,不仅能吸引学生的注意力,也能让学生认识到理论的局限性,从而不迷信权威,也不会教条地对待现有的理论,不强求用现有的理论来解释所有实验现象。这有助于学生在今后的工作和科研中发现新现象,提出新问题,并能以创新的思维来解释现有理论无法解释的现象。

3 理论联系实践

化学是实践性很强的学科,理论联系实践是教与学的重要方法。两者的有机融合既有利于理论

教学,也有利于实践教学。因此在无机化学理论课教学过程中将实验中发现的问题提出来让学生思考和讨论,搭起一座理论与实践的桥梁,对提高学生学以致用能力,乃至培养创新思维都很有帮助。

在给大三学生上综合实验时,发现总是有学生在做配位滴定实验时因酸度控制问题而导致实验失败。因此当课堂教学讲到配合物的酸效应时,我便将铝离子的配位滴定问题作为实例来讨论分析。铝离子由于易水解成一系列多核羟基配合物,与EDTA的配位速度慢,因此采用返滴定法测定溶液中的铝离子含量。具体的实验步骤如下:准确移取待测试液25.00 mL于250 mL锥形瓶中,再准确加入定量且过量的EDTA标准溶液,煮沸5~8 min,冷却。加入3至4滴二甲酚橙指示剂和20 mL 20%六亚甲基四胺溶液,此时溶液应为黄色,若溶液呈紫红色,则用1:3 HCl溶液调节,使溶液刚好变为黄色。把 Zn^{2+} 标准溶液滴入锥形瓶中,用来与多余的EDTA标准溶液配合。当溶液恰由黄色转变为橙色时停止滴定。实验中,总是有学生在配制标准锌离子溶液时,为加快溶解速度加入过量的盐酸,这样做对实验有什么影响呢?

学生在学习配合物这部分内容前已经做了“EDTA溶液的标定”实验,标定EDTA用的正是标准锌离子溶液,指示剂与缓冲体系也与铝离子的测定实验相同,只不过当时标准锌离子溶液是装在锥形瓶中。实验中如果溶解ZnO时加入过多的HCl,只要按步骤进行操作^[4],实验都能成功,只是需消耗较多的氨水来中和过多的HCl。但在铝离子的测定实验中,当锥形瓶中的溶液调至黄色时,溶液的pH约在5到6之间。随着强酸性锌离子标准液的滴入,必定使缓冲液丧失缓冲能力,锥形瓶中待测液的pH将逐渐下降,这一方面增强了EDTA的酸效应,使已与EDTA配合的铝离子解离出来,另一方面也增强了指示剂的酸效应,使指示剂难与锌离子配合,起不到指示作用。因此用返滴定法测铝含量时,若用过量的HCl溶解ZnO,轻则终点突变不明显,测定结果偏低,重则无法判断终点,滴定失败。

通过对这个案例的讨论分析,相信学生们对配合物的酸效应会有更深刻的认识,今后碰到配合物的制备及配位滴定时都会注意控制酸度。再比如讲到Cu(I)简单配合物容易被氧化时,我会将实验“具有异构发光变色的多核铜(I)配合物的制备及铜含量的测定”的制备部分拿出来让学生分析合成时的注意事项及实验细节^[5]。这些真实的案例是课本上没有的,容易提高学生的注意力,调动学生的思考积极性,有利于培养学生提出问题、分析问题和解决问题的能力,为创新型人才的培养奠定良好的基础。

4 结语

无机化学作为化学专业学生最先接触的专业基础课,其教学效果直接影响学生后续课程的学习。作为任课教师,平时应留心收集与教学内容密切相关的素材,丰富教学案例,设计讨论话题。通过课内、课外内容的有机融合,活跃课堂气氛,提高学生的学习兴趣,培养学生的创新思维,提高教学效果,实现教学相长。

参 考 文 献

- [1] Suo, L.; Borodin, O.; Gao, T.; Olguin, M.; Ho, J.; Fan, X.; Luo, C.; Wang, C.; Xu, K. *Science* **2015**, *350*, 938.
- [2] Yang, C.; Chen, J.; Qing, T.; Fan, X.; Sun, W.; von Cresce, A.; Ding, M. S.; Borodin, O.; Vatamanu, J.; Schroeder, M. A.; *et al. Joule* **2017**, *1*, 122.
- [3] Miessler, G. L.; Fischer, P. J.; Tarr, D. A. *Inorganic Chemistry*, 5th ed.; Pearson Education, Inc.: Upper Saddle River, USA, 2014; pp. 313–317.
- [4] 高绍康, 陈建中. 基础化学实验. 北京: 化学工业出版社, 2013: 421–422.
- [5] 张玉荣, 郭钰, 孙瑞卿, 张宁, 汤徽, 袁耀锋, 魏巧华. 大学化学, **2019**, *34* (6), 87.