

•教学研究与管理•

doi: 10.3866/PKU.DXHX202301043

www.dxhx.pku.edu.cn

分析化学理论与实践的融合教学策略 ——以配位滴定为例

韦源青*

南京中医药大学药学院, 南京 210023

摘要: 以配位滴定的理论与实验教学为例, 基于问题驱动教学法(PBL)教学法, 探讨理论与实践相融合的教学策略, 培养学生的核心学习能力。

关键词: 分析化学; 配位滴定; 建构主义; 问题驱动教学法

中图分类号: G64; O6

Integrating Instruction Strategy of Theory and Practice in Analytical Chemistry: Taking Complexometric Titration as an Example

Yuanqing Wei *

School of Pharmacy, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China.

Abstract: Taking the theory and laboratory instruction of complexometric titration as an example, the integration of instruction strategy of theory and practice is discussed to cultivate students' core learning ability based on problem-based learning (PBL).

Key Words: Analytical chemistry; Complexometric titration; Constructivism; Problem-based learning

许多本科毕业生尽管完成了学位授予所需的全部课程, 但仍缺乏对不同类别信息之间联系的认知^[1]。笔者在以南京中医药大学药学院学生为样本的抽样调查中, 发现尽管90%的学生知晓实验原理, 但仍有68%的学生很难梳理出原理与实验的深层联系, 这其中有更多的学生认为实验教学仅是锻炼实验操作的培训。相比于事实本身, 事实之间的联系更为重要。这个问题影响到学生后续的生产实践活动, 而解决这个问题的关键在于培养学生的核心学习能力。现在“以学生为中心”的教育理念的实质也是以提高学生的能力为中心^[2], 学习迁移能力是核心能力之一, 布鲁纳把学习迁移分为具体知识的特殊迁移和态度、方法及原理的一般迁移, 因此笔者认为学生在学习特定知识的同时也应不断提升自身的学习及应用能力, 即基于理论的应用能力^[3]。本文拟就本科分析化学课程的教学实践与案例, 对如何在教学过程中融入培养学生基于理论的应用能力进行探讨。

1 理论与实践的融合教学

分析化学是研究物质的组成和结构, 确定物质在不同状态和演变过程中化学成分、含量和时空

收稿: 2023-01-31; 录用: 2023-02-27; 网络发表: 2023-03-08

*通讯作者, Email: wei_yuanqing@njucm.edu.cn

基金资助: 江苏省高校品牌专业建设工程资助项目(PPZY2015A070); 南京中医药大学2022年度本科教育教学改革研究课题重大项目(NZYJG2022002)

分布的测量科学,因此分析化学的理论与实验实践是密不可分的^[4]。然而在实际的教学过程中,理论课更注重一般性的规律,而实验课则更注重具体的操作技术。诚然,这可以归因于理论教材的通用性,但在事实上造成了理论与实践的割裂,学生在完成教学实验时,更多的是知道书本上的操作方法可以完成实验,很少去思考没有解释的操作原理。即使学生能够出色地完成实验,得到漂亮的数据,但这样的结果仅完成了知识与技巧的传递,没有培养学生的核心学习能力。笔者认为,理论课应更多地以对应的实验为例进行阐述,这就要求教师需要预先对课程包含的实验进行解构,尽可能地将细节分散在理论案例中,学生在理论课程的学习过程中就能体会到理论是如何联系实践的,从而进一步完成后续的知识迁移。

一般高校授课安排往往是先理论、后实验的教学顺序,其原因在于有了一定的理论基础作指导,所对应的实践课程或者实验操作会变得更加轻松、更有方向和更具意义^[5];也有实验与理论相结合的授课方式,这可以充分发挥学生的主体作用,把教学的重点放在引导学生理论联系实际上^[6]。教学有法,但无定法,要做到因材施教,不仅要考虑到学生的专业与基础水平,同时也要考虑到行业对需求人才能力的期望。对于认知能力较强的学生,先理论、后实验的教学安排往往能更高效地完成教学任务;而对于认知能力一般的学生,实验与理论结合,或者先实验、后理论的教学方式则更符合理论源于实践的认知过程。

学生明确教学目标后,通过实验操作,能更好地知觉具体事物,知道“是这样”,但是不清楚“为什么”。此时,教师应适当引导学生主动探索,激发学生内部学习动机,在理论课上帮助学生理解事物的特点和联系并形成概念,这种联系不局限于实验与理论的联系,更可以包含不同课程之间的联系^[7]。比如在多元弱酸滴定的实验中,学生能够很容易地观察到酚酞在待测液中由无色转变为淡粉色的现象,基于该现象,理论课中进一步阐释滴定终点与计量点的关系、终点误差、准确滴定的判据等知识点,甚至可以进一步结合有机化学阐释变色的原因,为后续仪器分析的基本理论做好铺垫。

配位滴定是分析化学中相对较难的内容,下面将基于该部分内容作为理论与实践融合教学的案例进行探讨。

2 教学过程及讨论

2.1 EDTA标定、水硬度测定实验中的疏漏点

水硬度是水质评价的重要指标,测定水硬度可为确定用水质量和进行水的处理提供依据,化学分析法测定水硬度具有准确度高、经济方便等优势,因此EDTA标准溶液的配制与标定及水硬度的测定往往成为配位滴定章节的常用配套实验^[8]。由于课时限制,高校一般会提前准备好实验所需配制的溶液,如标准溶液、指示剂等,这在事实上减少了学生对各物质性状的观察和理解,除了在对应的理论课给予适当延伸外,实验准备流程也可进行适当修改。

EDTA (H_4Y)是白色粉末状固体,由于是内盐在水中溶解度不高,室温下约 $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($0.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$),不满足应用要求,而 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解度较高,室温下约 $111 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$),满足EDTA标准溶液的浓度要求。为提高学生的实验操作能力,EDTA标准溶液可由学生提前共同配制。

若以 ZnO 为基准物质对EDTA标准溶液进行标定,指示剂可选择铬黑T (Eriochrome Black T, EBT)或者二甲酚橙,这是由于 ZnY 足够稳定,在辅助络合剂的帮助下配位滴定的适宜酸度较宽($\text{pH} = 4\sim 11$);但测定水硬度时,由于 MgY 并不稳定,必须在弱碱性($\text{pH} = 10$)的溶液中滴定,指示剂一般选择铬黑T。如果标定和滴定实验选择不同指示剂方法,同时配制溶液的水中含有少量其他金属离子,由于某些金属离子在不同 pH 条件下与EDTA的反应情况不同从而引入测定误差。在相同方法下标定和测定则可以消除该误差,因此,标定和测定在实际操作中都选择铬黑T指示剂法。

铬黑T是黑色粉末,易溶于水和乙醇等溶剂,实验中铬黑T指示液由三乙醇胺作为溶剂配制,三乙醇胺的碱性可满足铬黑T的显色范围($6.3 < \text{pH} < 11.6$),其还原性可防止铬黑T的氧化聚合,因此能

有较长保存期,指示液中另加乙醇可降低三乙醇胺的黏度。在滴定实验中,三乙醇胺可以掩蔽微量干扰离子 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 对铬黑T指示剂的封闭作用。

盐酸溶液、氨试液与氨性缓冲溶液是实验中调节和稳定体系pH的重要试剂,关系到滴定主反应的进行,但是这些试剂的添加并不需要精密称量,因此可以指导学生对溶液体系进行估算,如各组分浓度、副反应系数、条件平衡常数等。学生进行估算训练可以提升实验设计能力,从而构建学科整体观。

2.2 基于实验问题的PBL

PBL (Problem-based learning, 问题驱动教学法)是以问题为焦点、学生根据对问题的讨论为主体、教师主导问题的讨论为教学方法,从提高教学实用性的角度来调动学生学习积极性^[9]。PBL模式下的问题设计应基于学生的兴趣和需求,实验中的各种现象、操作及问题正是引发学生兴趣与需求的良好媒介。笔者设计了如下问题,在理论教学之前发布给学生思考,并在课程中或者讲授完毕后进行探讨。

EDTA标准溶液配制与标定及水硬度测定的实验中:

- (1) 滴定过程的主反应是什么?如何得知待测物质的量?
- (2) 滴定操作何时停止?此时是化学计量点吗?滴定误差如何产生?
- (3) 描述铬黑T指示剂的显色原理及过程。为什么测定水硬度时有时需加入少量Mg-EDTA络合物?
- (4) 三乙醇胺在配位滴定中有哪些作用?本次实验中将铬黑T溶于三乙醇胺的具体作用是什么?为什么分析时间控制在5 min内为宜?
- (5) 标定实验中 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液的具体作用有哪些?它们会因与 Zn^{2+} 的配位影响标定实验的进行吗?
- (6) 标定与滴定实验的适宜酸度分别是多少?为何水硬度测定实验需要在 $\text{pH} = 10$ 的条件下进行?

问题(1):通过直接提问实验的理论基础强化理论与实践融合的教学目的,如果学生只笼统地回答配位反应是不够的,需要进一步引导将答案具体化。在标定过程中是 Zn^{2+} 和EDTA的配位反应,在水硬度测定中是 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和EDTA的配位反应;通过EDTA及其螯合物的结构特征使学生理解该配位反应的计量比是1:1,并进一步通过化学方程式定量。

问题(2):强化滴定终点和计量点的差异和关联。滴定终点是实践性的,计量点是理论性的,在实验操作中学生能理解化学分析更容易达到滴定终点而不是计量点,准确把握滴定终点是实验操作成功的关键因素之一,然而定量时用的是终点而不是计量点的量,因此才产生滴定误差。该问题可根据实际学情进一步拓展,如误差公式的推导、 pM_{sp} 与 pM_{ep} 相对pH的变化关系等,并进一步拓展如何寻找理论上的最佳pH,即实验上的误差最小点的pH。

问题(3):需要学生在滴定前、终点前、终点时和终点后分别对待测溶液体系中的主成分及指示剂状态进行分析,深入理解实验中观察到的颜色及其变化所代表的溶液状态或者反应过程。基于此,进一步理解 pM_{ep} 在颜色变化方面的内涵。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 与铬黑T形成的配合物 $\lg K$ 分别为5.4和7.0, CaEBT的稳定性较弱, MgEBT的稳定性较强,如果待测水样中 Mg^{2+} 很少,指示剂的颜色变化就可能不显著,加入MgEDTA后与EBT形成复合指示剂,可指导学生参照乙二酸二乙胺合铜-吡啶偶氮萘酚(CuY-PAN)的复合指示剂原理解释加入MgEDTA后的显色过程。

问题(4):三乙醇胺的分子结构和性质关系紧密。小分子量的多羟基化合物增加了分子间氢键的形成,从而在宏观上体现出粘稠液体的性状;N原子的孤对电子赋予其碱性与配位性能,因此三乙醇胺可作为缓冲剂、掩蔽剂、辅助络合剂在配位滴定中使用。三乙醇胺的还原性主要来源于三价氮和羟甲基,因此在指示液中可以一定程度地防止铬黑T的氧化,而在滴定体系中,三乙醇胺浓度大幅降低,铬黑T指示剂在光照、空气中长时间暴露容易发生氧化,从而影响终点的判断。学生在一个个实

例中逐步理解“结构决定性质，性质决定用途”，在体会到理论确实能指导实践后，可以更自然地学以致用。

问题(5): 缓冲溶液作为酸碱滴定中的重要内容学生都已经掌握，在实验中由于使用盐酸溶液溶解ZnO以及氨试液调节pH，溶液体系中实际上已经存在氨性缓冲溶液。借此可引导学生通过缓冲容量估算并解释额外添加高浓度氨性缓冲溶液的原因，这也是培养学生实验设计能力的重要环节之一。此外，由于 Zn^{2+} 和氨分子容易形成多级配合物，通过副反应系数、条件平衡常数等的计算理解复杂溶液的状态，论证氨分子在标定实验中辅助络合剂的作用，借此训练学生整体性思维和对复杂问题的简化能力。

问题(6): 酸度控制源于准确滴定的要求，在实践中是需要多方面综合考虑的问题，一般流程为通过满足最低 $\lg K'_{\text{MY}}$ 的 $\alpha_{\text{Y}(\text{H})}$ 算得对应的最低pH，再通过开始产生氢氧化物沉淀的最低 $[\text{OH}^-]$ 算得对应的最高pH。标定实验中 Zn^{2+} 比较特殊，氨作为辅助络合剂可以防止其水解，因此具有较宽的适宜酸度，在酸性条件下可使用二甲酚橙或者CuY-PAN，在碱性条件下可使用铬黑T作为指示剂，并注意在选定指示剂后综合考虑指示剂本身的适宜pH。通过 $\lg K'_{\text{ZnY}}$ 对pH的作图可发现在氨存在的情况下， $\lg K'_{\text{ZnY}}$ 曲线在pH = 10附近具有平台，意味着主反应稳定。水硬度测定中，氨性缓冲溶液不再具有辅助络合剂的功效，对适宜酸度的计算则更为简单。

2.3 理论课程授课纲要

不同教材^[10,11]对配位滴定的章节划分略有不同，但授课安排仍应遵循认知规律与科学逻辑。如图1所示，授课纲要中展示了配位滴定章节理论讲授的一般流程，同时标注了可结合的实验内容。

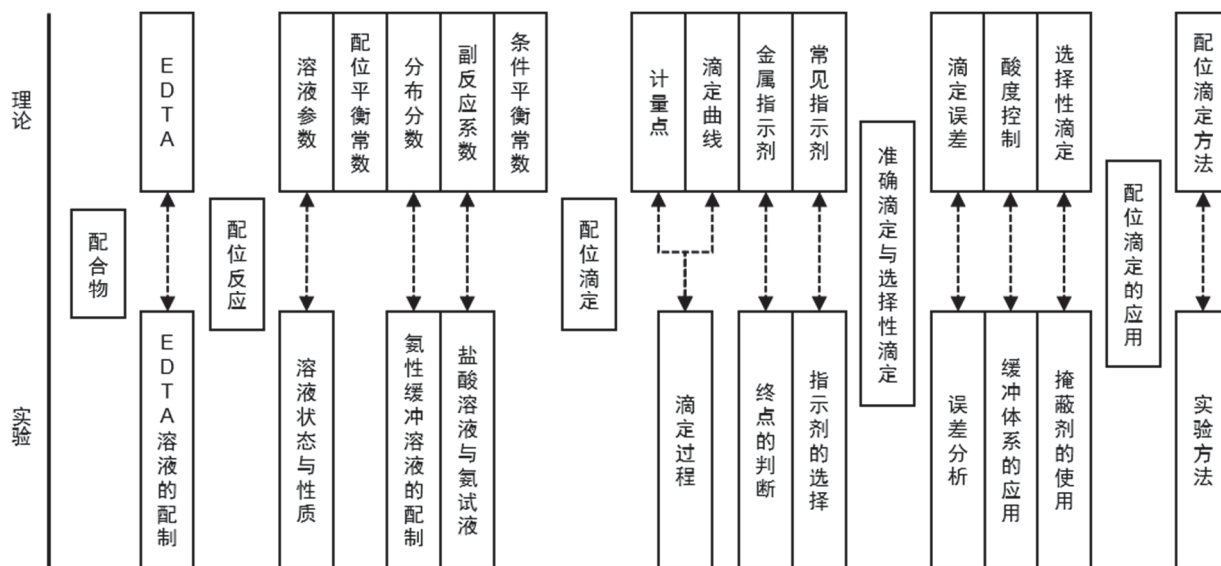


图1 配位滴定章节授课纲要

1) 配合物。无机化学中已经学过相关内容，因此可以作为课程导入快速引出EDTA及其配合物的结构、性质，同时结合其溶解性讨论EDTA标准溶液的配制方法与过程。

2) 配位反应。主要包含配位反应的平衡常数、分布分数、副反应系数及条件平衡常数，这些溶液参数反映了滴定过程中的溶液状态和性质。在配位平衡常数中引入累积稳定常数后，即可用公式表达出配合物各形态的分布分数，此前在酸碱滴定中详述过由酸平衡常数表达的分布分数公式，在实验中，氨性缓冲溶液的配制方法可以用两种方式计算其中各组分的分布分数，学生在计算过程中更容易理解这两种方式是等价的。副反应系数与条件平衡常数的计算一直是配位滴定的难点，在标定实验中， Zn^{2+} 溶液经氨试液调节pH，讨论 $\alpha_{\text{Zn}(\text{OH})}$ 与 $\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)}$ 如何随着pH变化，是以实践中产生的问

题为案例的教学方法, 这为学生学习复杂理论提供了更明确的学习目的与动机, 期间可插入2.2节PBL问题(1)的讨论。

3) 配位滴定。该部分内容本身与实验结合较为紧密, 非常适合展现从实践中抽象为理论的过程。配位滴定的过程是用滴定剂Y滴加至待测溶液M中, 因此可以用M的浓度对添加滴定剂Y的量作图得到滴定曲线。同时, 滴定剂Y的量与溶液体系中的滴定百分数具有线性关系, 用滴定百分数作为横坐标替换滴定剂Y的量可重新得到更具一般性的滴定曲线。根据学生的掌握情况, 可适当地拓展, 指导学生推导出 pM' 与滴定百分数的关系式, 并结合溶液实际状态描述滴定百分数在0%、100%、200%等特殊点的内涵。结合滴定过程与滴定曲线, 以实验中使用的金属指示剂铬黑T为案例阐释指示剂原理, 此时仍应阐明滴定终点与计量点的关系和差异。以标定实验的两种指示剂方法为例, 讨论指示剂的选择原则, 并简单介绍常用的金属指示剂, 期间可插入2.2节PBL问题(2)、(3)的讨论。

4) 准确滴定与选择性滴定。可仿照酸碱滴定中的误差分析, 由滴定曲线中计量点与终点的差异引入配位滴定误差的概念及表达式, 结合对滴定误差的要求及人眼的分辨能力, 推导出准确滴定的判据式。基于准确滴定的判据, 推导出 $\lg K'_{\text{MY}}$ 与 $\alpha_{\text{Y(H)}}$ 的关系式, 引出最高酸度的概念, 由金属离子的水解引出最低酸度, 并进一步结合缓冲体系的应用阐明如何控制滴定体系的pH。同样可以根据准确滴定的判据推导出分步滴定的判据, 同时介绍分步滴定的其他措施, 并以由水硬度测定中钙镁含量的分别检测为例进行讨论。之后可插入2.2节PBL问题(4)、(5)、(6)的讨论。

5) 配位滴定的应用。经过前期讨论, 学生很容易理解水硬度测定是直接滴定法, 但对其他配位滴定方法不熟悉, 在举例的时候, 需要阐明待测物与滴定剂直接存在的问题, 如何利用物质性质解决这些问题, 从而采用不同的滴定方法。

2.4 教学实施与效果

由于PBL对学生课前学习要求较高, 为提高课堂教学效率, 应告知学生在课前5分钟进行测验, 以章节内出现的重要事实性知识点进行考查, 形式为判断和选择为主。大多数高校在配位滴定章节分配6学时课程, 引入基于实验问题的PBL讨论势必占用部分课时。一些与实验问题相关性不大的内容可作为指导性自学内容, 如铜氨配合物的分布分数、平均配位数等; 一些在水硬度测定中没有使用的试剂可以略讲, 如二甲酚橙、PAN、CuY-PAN指示剂等; 还有一些拓展性内容可针对有需求的学生进行课外指导, 如最佳酸度的确定、控制酸度进行选择性滴定的可行性判断等。原本的例题可作为课后作业的一部分, 同时鼓励学生用课上讨论的实验设计方法进行实验设计练习。对实验设计能力的考核方式可采取课程报告、方案设计乃至开卷考试等形式。笔者在课程结束后进行了针对融合教学的问卷调查, 调查对象为生物制药专业学生104人(实验组, 采用融合教学), 食品专业学生92人(对照组, 不采用融合教学), 问卷包含药品中碳酸钙含量检测的实验设计及自我评价。实验设计调查显示, 实验组中12%的学生具备较好的实验设计能力, 49%的学生初步掌握实验设计能力, 对照组中6%的学生具备较好的实验设计能力, 44%的学生初步掌握实验设计能力。自我评价调查显示, 实验组的学生认为课程中以下能力获得了锻炼: 逻辑(89%)、计算(88%)、认知(94%)、自学(86%)、实验设计(87%)、实验操作(96%); 对照组的学生认为课程中以下能力获得了锻炼: 逻辑(93%)、计算(87%)、认知(90%)、自学(81%)、实验设计(82%)、实验操作(91%)。基于此, 理论与实践的融合教学策略在客观与主观上均对学生能力培养起到一定提升作用。

3 结语

授人以鱼不如授人以渔, 对于学生而言, 掌握一门学科的知识可能在一段时间内受用, 而掌握学习的方法则终身受益。利用实践与理论融合的授课方式, 帮助学生掌握分析化学原理, 连通科学原理与实验实践, 构建认知体系, 提升学习、探索与创新能力, 在做中学, 学以致用。

参 考 文 献

- [1] 郭祥群. 大学化学, **2017**, 32 (8), 4.
- [2] 郑宏, 胡小平. 集美大学学报(教育科学版), **2022**, 23 (1), 59.
- [3] 唐小兰, 刘英菊. 大学化学, **2016**, 31 (7), 34.
- [4] 尚晓娜, 韩生, 晏金灿, 唐意红, 张素霞, 蔺华林, 李原婷. 广州化工, **2022**, 50 (10), 176.
- [5] 刘全勇, 王耀, 赵学航. 高等理科教育, **2016**, No. 5, 84.
- [6] 赵丹华. 中国科教创新导刊, **2014**, No. 2, 103.
- [7] 柳玉英, 王平, 王粤博, 刘青, 蔺红桃, 张天, 范慧清. 实验室研究与探索, **2018**, 37 (4), 217.
- [8] 池玉梅. 分析化学实验. 第2版. 北京: 中国医药科技出版社, 2018: 52-55.
- [9] 张召香, 张飞, 王卫, 林洁华. 化学教育(中英文), **2020**, 41 (10), 35.
- [10] 潘祖亭. 分析化学教程. 第1版. 北京: 科学出版社, 2019: 91-117.
- [11] 张梅. 分析化学. 第1版. 北京: 中国医药科技出版社, 2020: 119-142.