

如何在经典实验教学中突出“新意”

张来英, 陈良坦, 李海燕

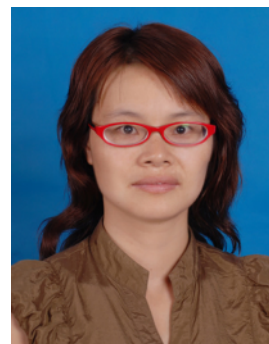
(厦门大学 化学化工学院 福建 厦门 361005)

摘要: 以一个经典的基础物理化学实验——“酸催化蔗糖水解反应”为例, 浅谈如何通过丰富实验内容, 帮助学生辩证区分在传统实验方法中, 近似处理的合理性及限制条件; 设计新实验方法, 提高实验的效率; 引入新的广谱性实验技术, 使学生进一步理解化学热力学和动力学之间的联系, 拓展学习思路、强化实验技术、培养创新意识, 开发并引导学生了解和利用新的实验技术更好地进行科学研究。在传统实验教学中突出“新意”, 激发学生追求、尝试创新的兴趣与热情, 鼓舞学生自己动手设计、改进实验, 引入“新”内容, 从而培养其创新意识与能力。

关键词: 物理化学实验; 酸催化; 蔗糖水解

中图分类号: G 642 文献标志码: A

文章编号: 1006-7167(2015)06-0179-03



Introducing New Ideas in the Traditional Experiment Teaching

ZHANG Lai-ying, CHEN Liang-tan, LI Hai-yan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University 361005, China)

Abstract: Taking a classic physical chemistry experiment “the hydrolysis of sucrose catalyzed by acid” as an example, the paper discusses how to enrich experiment contents, help students dialectical distinguish in traditional experiment method, the rationality of the approximate treatment and constraints. It designs a new experimental method to improve the efficiency of the experiment; By introducing a new broad spectrum experiment technology, the students are more interesting in experiment and can further understand the relationship between chemical thermodynamics and kinetics, expand the study thinking, strengthen experiment technology, cultivate creative consciousness, develop and guide students to understand and take advantage of new experimental technology for scientific research better. Highlighting the “new” in the traditional experimental teaching can inspire students’ interest and enthusiasm to pursuit, and to innovation, encourage students to oneself start work design, improvement of the experiment, the introduction of “new” content also cultivate students’ innovation consciousness and ability.

Key words: physical chemistry experiment; acid catalysis; hydrolysis of sucrose

0 引言

在全球性竞争日益激烈的今天, 创新是一个民族的灵魂已成为国人的共识。在高校的教学改革中, 创新教育、研究性教学的提法也屡见不鲜。但创新能力

的提高绝非是一蹴而就的, 而应当贯穿于所有的教学过程特别是基础课教学中。因此, 研究和倡导以开发学生的创造力为主要目标的创意性基础实验教学具有十分重要的意义。

1 引入新内容

蔗糖的酸催化水解^[1-7]是一个十分经典的动力学实验, 目前国内外几乎所有物理化学实验教材中仍然将其作为一个典型的一级反应(严格讲, 应是准一级反应)验证试验, 且在实验原理、实验方法的叙述方

收稿日期: 2015-01-19

基金项目: 国家基础科学人才培养基金项目资助(J1210014)

作者简介: 张来英(1975-), 女, 福建永定人, 硕士, 工程师, 主要研究物理化学实验教学和热力学及胶体化学。

Tel.: 18959281378; E-mail: wuzhly@xmu.edu.cn

面,几乎如出一辙,都是以作图求表观速率系数 k_{app} 并改变温度求得活化能 E_a 。经典的实验只是让学生理解如何求 k_{app} 和 E_a ,但 k_{app} 值与氢离子浓度和对应的反应级数有关。因此,在实验中增加求氢离子反应级数的内容十分必要,可以给学生更多的信息,以了解该反应的机理。

酸催化条件下的蔗糖水解的速率方程:

$$r = (k_0 + k_{H^+} [H^+]^n) [A] = k_{app} [A] \quad (1)$$

式中: k_0 为无酸存在时的水解速率系数; k_{H^+} 为对应于酸催化的水解速率系数; k_{app} 为酸存在下,由实验测得的表观速率系数; n 为对应于酸的反应级数; $[A]$ 为蔗糖浓度。

在一定温度下,改变酸度,测定 k_{app} ; 作 $k_{app} - [H^+]$ 图,外推至 $[H^+] = 0$ 求得 k_0 ; 以 $\ln(k_{app} - k_0) - \ln[H^+]$ 作图,从斜率求 n ,截距求 k_{H^+} 。

通过下式,

$$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = -k_{app}t + \ln(\alpha_0 - \alpha_\infty) \quad (2)$$

作 $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) - t$ 图,从直线斜率可得 k_{app} 。

以上方法要测得 α_∞ , 实验时间需 3 h 以上。可否不必求 α_∞ 而得到相应的氢离子反应级数?

由于酸催化的蔗糖转化,当氢离子浓度在较小值范围内(如 $0.1 \sim 0.5 \text{ mol/m}^3$) 且蔗糖的初始浓度较大时,反应的初始阶段,溶液的旋光度 α 与反应时间成线性关系:

$$\alpha_t = \alpha_0 - ct \quad (3)$$

将式(3)代入式(2)得:

$$\ln\left(\frac{\alpha_t - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty}\right) = \ln\left(\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty - ct}{\alpha_0 - \alpha_\infty}\right) = -k_{app}t \quad (4)$$

$$\ln\left(1 - \frac{c}{\alpha_0 - \alpha_\infty}t\right) = -k_{app}t = -k_{H^+} [H^+]^n \cdot t \quad (5)$$

由于 $\frac{ct}{\alpha_0 - \alpha_\infty} \ll 1$ ($\alpha_\infty < 0$),

$$\ln\left(1 - \frac{c}{\alpha_0 - \alpha_\infty}t\right) = -\frac{c}{\alpha_0 - \alpha_\infty}t \quad (6)$$

即

$$\frac{c}{\alpha_0 - \alpha_\infty} = k_{H^+} [H^+]^n \quad (7)$$

在相同温度下,同一蔗糖浓度 ($\alpha_0 - \alpha_\infty$) 为常数,因此

$$\ln \frac{c_2}{c_1} = n \ln \frac{[H^+]_2}{[H^+]_1} \quad (8)$$

$$n = \frac{\ln c_2 / c_1}{\ln [H^+]_2 / [H^+]_1} \quad (9)$$

若保持两次测量时温度和蔗糖的初始浓度相同,则可通过改变氢离子浓度,测定不同酸度下实验初期 ($0 \sim 10 \text{ min}$) 的 α_t , 以 α_t 对 t 作图得一直线,从其直线斜率可得 c_2, c_1 , 最后将 $c_2, c_1, [H^+]_2, [H^+]_1$ 代入式(9)可求得 n 。

分别测定两个不同温度对应于同一酸度下的 k 值或半衰期,可由下式求得表观活化能:

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{t_1(1)}{t_2(2)} \quad (10)$$

通过比较 k_{app} 与 k_{H^+} , 可以非常直观地给出 H^+ 在反应中对表观速率系数的贡献,从而加深学生对“准反应级数”和“表观速率系数”更深刻的理解。这不仅丰富了实验内容,而且可帮助学生辩证区分在传统实验方法中,近似处理的合理性及限制条件。

另外,实验课教学计划时数有限,如何在有限的实验课时里让学生掌握更深更全面的实验内容、方法和技术,提高实验教学的效率,显得尤为重要。而上述新的实验内容的引入,必然带来实验时间的增加,如何平衡实验的总时间,值得研究。

2 采用新方法

作为一个经典的动力学实验,蔗糖的酸催化转化主要采用等温条件下测定 α_t 随时间 t 的变化。这种方法需要时间长,学生很难在实验规定时间内获得足够的数据以求得活化能(一般只能以二点法求 E_a)

采用非等温法,由于可在同一样品同一初始浓度下,采用相同的时间起点并以恒速升温(程序升温)以测得相同的宏观动力学量,进而可克服等温法实验时间长、数据少、误差较大的缺点。现将非等温法介绍如下:

对具有下列速率方程的反应

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n \quad (11)$$

将 k 的表示式即阿累尼乌斯公式代入式(11)得:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} [A]^n \quad (12)$$

当 $n = 1$,

$$-\frac{d[A]}{[A]} = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} dt, \quad -\frac{d[A]}{[A]dT} = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} dt/dT \quad (13)$$

$$\text{令 } \beta = \frac{dT}{dt} \text{ 则 } \frac{d \ln\left(\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}\right)}{dT} = \frac{k_0}{\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

$$\ln\left[-\frac{d \ln(\alpha_t - \alpha_\infty)}{dT}\right] = \ln \frac{k_0}{\beta} - \frac{E_a}{RT} \quad (14)$$

采用非等温法,可使学生在 1 h 内(实验时间可通过调节恒速升温速率控制)获得较多的实验数据,从而可求得较准确的 E_a, k_0 值。同时,还可避免酸浓度的变化引起的误差。

3 使用新技术

在物理化学实验中,热力学实验和动力学实验一般是相对独立的,这是因为热力学主要研究平衡的规

律和性质,而动力学则主要研究速率的规律和性质。但是,两者间是有关联的,如可借助于动力学的方法测量燃烧过程中出现的自由基的生成热,或用量热的方法测量化学反应过程的动力学参数^[8-15]。

采用 TAMair 微量量热计测定蔗糖水解反应过程中的热焓变化来确定该反应的速率系数和其他动力学参数。

用于求一级反应速率系数的热动力学方程^[16]为:

$$F(t) = \frac{Q_{\infty} - Q_{\text{前}} - \Lambda \Delta}{Q_{\infty}} = \frac{x}{c_0} = \exp[-k_1 t] \quad (15)$$

式中: $Q_{\text{前}}$ 为热谱曲线中 t 时刻的热效应; Q_{∞} 为反应过程的总热效应; Δ 为经校正后的 t 时热谱峰(谷)的大小; Λ 为热容系数 s 。 Q_{∞} 、 $Q_{\text{前}}$ 、 Δ 、 t 均可从热谱曲线上得到。

求 Λ 的方法: 从反应结束到热谱曲线回到基线的热谱曲线段内,取不同时间的 $Q_{\text{后}}$ 对 Δ 作图,其直线斜率即为 Λ 。

因此,只要求得热容常数 Λ 则可求得反应的速率系数。若测定各不同温度下的 k 值,可进一步求得表观活化能 E_a 。

由于该实验技术是非破坏性的,且对反应物及溶剂的性质、电学性质及光谱性质没有任何特殊的要求,用常规动力学方法较难处理的反应体系诸如聚合反应、胶束催化等都适用,是一种广谱性的实验技术,而且量热技术有实验方便、结果准确度较高等优越性。

4 结 语

对一个传统经典的实验,通过丰富其实验内容,改进实验方法和引进新技术等创意手段的引入,可使学生进一步理解化学热力学与化学动力学之间的联系,拓展学习思路、强化实验技术、培养创新意识,开发并引导学生了解和利用新的实验技术更好地进行科学研

究。激发学生追求、尝试创新的兴趣与热情,鼓舞学生自己动手设计、改进实验,引入“新”内容,从而培养其创新意识与能力。

参考文献(References):

- [1] 韩国彬. 物理化学实验[M]. 厦门: 厦门大学出版社, 2010.
- [2] 复旦大学. 物理化学实验[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004.
- [3] 武汉大学化学与分子科学学院实验中心. 物理化学实验[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 2004.
- [4] 东北师范大学等校. 物理化学实验[M]. 北京: 高等教育出版社, 1982.
- [5] 孙尔康, 徐维清, 邱金恒. 物理化学实验[M]. 南京: 南京大学出版社, 1998.
- [6] 傅献彩, 沈文霞, 姚天杨. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990.
- [7] 孙世刚. 物理化学[M]. 厦门: 厦门大学出版社, 2008.
- [8] 曾宪诚, 张元勤. 化学反应热力学理论与方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [9] 陈家玮, 鲍征宇. 量热学 & 热动力学研究进展概况[J]. 地质通报, 2007, 26(12): 1564-1568.
- [10] 陈良坦. 用非等温法测定蔗糖水解的动力学参数[J]. 实验室研究与探索, 1996(2): 40-41.
- [11] Wilson R J, Reezer A E, Mitchell J C. A kinetic study of the oxidation of L-ascorbic acid (Vitamin C) in solution using an isothermal microcalorimeter[J]. Thermochimica Acta, 1995, 264(1/2): 27-40.
- [12] de Rivera M R, Socorro F. Flow microcalorimetry and thermokinetics of Liquid mixtures[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2007, 87(2): 591-594.
- [13] 胡新根, 林瑞森, 宗汉兴. 苯甲酸乙酯皂化反应的溶剂效应和活化热动力学性质研究[J]. 化学学报, 1996, 54(11): 1060-1064.
- [14] 张洪林. 钙、镁离子对淀粉酶催化激活作用的热动力学[J]. 物理化学学报, 2002, 18(12): 1125-1128.
- [15] 朱建裕, 刘义, 胡岳华, 等. 极端嗜盐古生菌启动子序列缺失突变的微量热研究[J]. 化学学报, 2006, 64(6): 508-514.
- [16] 王尊本. 综合化学实验[M]. 北京: 科学出版社, 2007.

· 名人名言 ·

古之立大事者, 不惟有超世之才, 亦必有坚忍不拔之志。

——苏轼