

固基础、强应用的无机合成化学课程教学设计

李亚娟, 桑商斌, 陈万松, 陈立妙, 李娟, 刘又年, 黄健涵*

中南大学化学化工学院, 长沙 410083

摘要: 无机合成化学是中南大学应用化学专业的专业核心课, 具有知识点多、内容复杂、难度大等特点。近年来, 通过理性的教学设计, 以合成反应原理(化学热力学和化学动力学)为主线, 进行合成设计、合成方法、合成技术的贯通, 搭建了由线到面、由面到体的知识框架, 教学中融入合成化学的最新研究进展及教师自己的科研成果, 以国家科技发展和环境保护的迫切需求、科技民族使命感自豪感等课程思政内容为主线贯穿全课程, 实现了基础理论扎实、专业知识丰富、有责任有担当的应用化学专业人才的培养目标。

关键词: 无机合成化学; 教学设计; 合成原理

中图分类号: G64; O6

Teaching Design of Inorganic Synthetic Chemistry: Building on a Strong Foundation for Emphasizing Application

Yajuan Li, Shangbin Sang, Wansong Chen, Limiao Chen, Juan Li, Younian Liu, Jianhan Huang*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China.

Abstract: "Inorganic synthetic chemistry" is a core course in the applied chemistry program at Central South University, characterized by its complexity, comprehensive content, and high level of difficulty. In recent years, we have developed a rational teaching design that emphasizes the principles of synthesis reactions (chemical thermodynamics and kinetics). Our approach integrates synthetic design, methods, and technologies into a cohesive framework, progressing from fundamental principles to practical applications. We incorporate the latest research advancements and the faculty's own research achievements, aligning with national priorities in scientific development and environmental protection. Throughout the course, we emphasize the critical importance of ethics and responsibility in scientific practice, fostering a sense of national mission and pride in technological innovation. This integrated approach aims to cultivate graduates with a solid theoretical foundation, comprehensive professional knowledge, and a strong sense of duty in the field of applied chemistry.

Key Words: Inorganic synthetic chemistry; Teaching design; Synthesis principle

无机合成化学是中南大学应用化学专业的专业核心课^[1-5], 在我校已开设多年, 目前很多高校也开设了该课程。从科学发展的角度来看, 合成化学是化学学科的核心, 也是应用化学学科的重点, 国家自然科学基金委化学科学部设置了合成化学处。无机合成化学主要研究无机化合物合成的规律和方法, 包括与合成有关的各种理论, 其主要任务是合成新的无机化合物和改进现有的合成方法与技术。通过本课程的学习, 可使学生掌握合成反应原理, 弄清楚无机合成化学的研究方法和技术。

收稿: 2024-05-10; 录用: 2024-07-03; 网络发表: 2024-11-12

*通讯作者, Email: jianhanhuang@csu.edu.cn

基金资助: 国家一流本科专业建设点(教高厅函[2021]7号); 湖南省学位与研究生教学改革研究项目(2023JGSZ007); 中南大学线下金课建设项目(2022); 中南大学教育教学改革研究项目(2024jy024); 湖南省普通本科高校教学改革研究项目(202401000318)

课程的基本内容包括合成反应原理、合成路线设计与合成方法、合成技术、典型无机化合物的合成、复杂分子的合成以及纳米材料的制备等，重点是合成反应原理、合成路线设计与合成方法、合成技术以及典型无机化合物的合成。难点是知识点多、内容复杂、学习难度大。

我校的无机合成化学对大学三年级的本科生开课，共32学时。学生刚结束理论性很强的基础课程的学习^[6-10]，无机合成化学是从基础课程到专业课程的桥梁和纽带。在以往教学中往往忽视了这一点，教学中只讲专业知识，不强调专业知识背后的基础理论，给学生造成了一种错觉，认为专业知识是一些分散的经验的集合，课程学习只要背背文字结论即可，对课程的重视程度低。导致学生对后续专业课学习的积极性不高，学生培养质量不高。因此，确立以凸显基础理论在专业领域的应用为教学设计目标，教学中将物理化学的热力学、动力学、电化学和表面化学的基础理论与无机合成化学的基本原理紧密结合，教学中通过一系列基础理论解读合成方法的案例，将分散的知识用一根理论线串联起来，使得无机合成化学形成一个紧密的整体。通过理性的教学设计，一方面夯实学生的理论基础，另一方面强化学生对基础理论知识的运用，激发学生的学习兴趣。

1 无机合成化学教学设计总思路

针对课程的内容多、涉及的知识点多、记忆困难等特点，课程教学以合成反应原理(化学热力学和化学动力学)为主线，通过合成设计、合成方法、合成技术的贯通，搭建了由点到线、由线到面的知识框架，重难点内容重点讲解，在课堂上采用启发式、讨论式教学，并适当介绍当前合成化学的最新研究进展及教师自己的科研成果，全线贯穿课程思政。课程总教学设计思路如图1所示。



图1 课程总教学设计思路图

2 各章具体教学设计

2.1 绪论

以吸引学生的学习兴趣和重点，上好第一课。宏观上讲解无机合成化学的研究意义、研究对象、基本内容、发展和展望。策略上进行以下教学设计(图2):

1) 结合无机合成化学的最新前沿成果提高学生兴趣，如2022年诺贝尔化学奖——点击和生物正交化学，点击化学的意义在于简化了构建复杂分子的过程，本质上是合成化学方法的新突破。

2) 结合国家的重大战略，增强学生的使命感，如中国的光伏产业世界第一，其中高纯硅需要无机合成化学；神舟十四号载人飞船发射成功，建成了国家太空实验室，其中航天器需要的特种高强度、耐高温材料离不开无机合成化学；攻克卡脖子的芯片也同样需要无机合成化学。

3) 让学生了解国内外无机合成化学研究动态，参加线上学术会议，展示我校应用化学专业老师

课题组研究方向, 鼓励感兴趣的学生尽早加入课题组, 进行科学研究。

- 4) 介绍我校图书馆中英文参考文献数据库的检索方法, 以最专业的方式培养最严谨的学生。
- 5) 介绍学院的大型仪器平台, 为无机化学的发展提供支撑, 提升学生对本专业的自信心。



图2 无机合成化学绪论课教学设计思路示意图

2.2 无机合成化学原理

合成反应的问题从理论上讲, 就是反应的热力学和反应的动力学两方面的问题。讲解策略是从化学合成的角度总结化学热力学和化学动力学的理论知识, 提炼出课程主线。

- 1) 热力学方面主要总结合成反应能否进行的判据。

没有非体积功, 等温等压的条件下使用反应的吉布斯自由能变作为判据; 没有非体积功, 等温等容的条件下使用反应的亥姆霍兹自由能变作为判据。

强调各判据使用的条件, 而不能一概而论。在使用反应的标准摩尔吉布斯自由能变估计反应方向时注意, 反应的标准摩尔吉布斯自由能变在 $0-40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间时, 反应的方向是无法预测的, 需要考虑参与反应各物质浓度具体计算。另外非 298.15 K 下的反应的标准摩尔吉布斯自由能变需要具体计算后再估计反应的方向。教学设计思路如图3所示。

通过以下四个实例讲解热力学在合成化学中的应用。

实例一: 高温反应容器——坩埚材质的选择;

实例二: 绿色合成;

实例三: 稀有气体化合物的合成与纯化;

实例四: 反应的耦合。

- 2) 动力学方面主要总结根据反应的速率方程控制合成反应速率。

控制合成反应速率的前提必须是反应可以自发进行。否则合成反应的动力学研究没有意义。控制合成反应的速率 r 的依据是反应的速率方程(一般满足式(1)):

$$r = kc_1^{n_1} c_2^{n_2} \cdots c_B^{n_B} \quad (1)$$

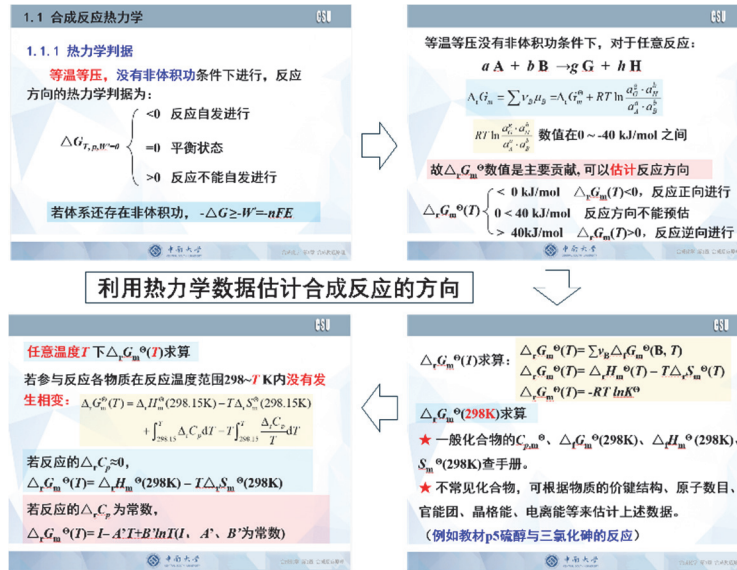


图3 合成化学原理热力学教学设计思路示意图

而其中的反应速率常数 $k = A \exp(-E_a/RT)$ ，即影响反应速率的因素主要是浓度、温度、溶剂和催化剂等，由速率方程可以看出，温度主要通过改变速率常数 k 来影响反应速率，比浓度的影响大得多。催化剂对反应速率的影响主要通过改变活化能 E_a 和频率因子 A 来实现，其影响程度和温度影响的程度具有相同的数量级，但具有选择性。溶剂也是通过改变速率常数 k 来影响反应速率，但在合成中溶剂作为反应介质主要担当是传质和便于生产过程的连续化。因此，合成反应速率的控制主要是寻找合适的催化剂、溶剂和反应温度的控制。需要重点突破催化的基本原理，以及溶剂的基本性质和选择；介绍配位催化和相转移催化等经典的催化反应；非水溶剂中的合成。以超临界流体、非水溶剂中的合成高纯硅的重要原料硅烷等最新的前沿合成实例作为点睛之笔。控制反应温度、催化剂和溶剂选择是贯穿合成化学的主线，在课程后续各章节各种合成方法、各种物质合成的具体实例中都围绕这条主线展开讨论。教学设计思路如图4所示。

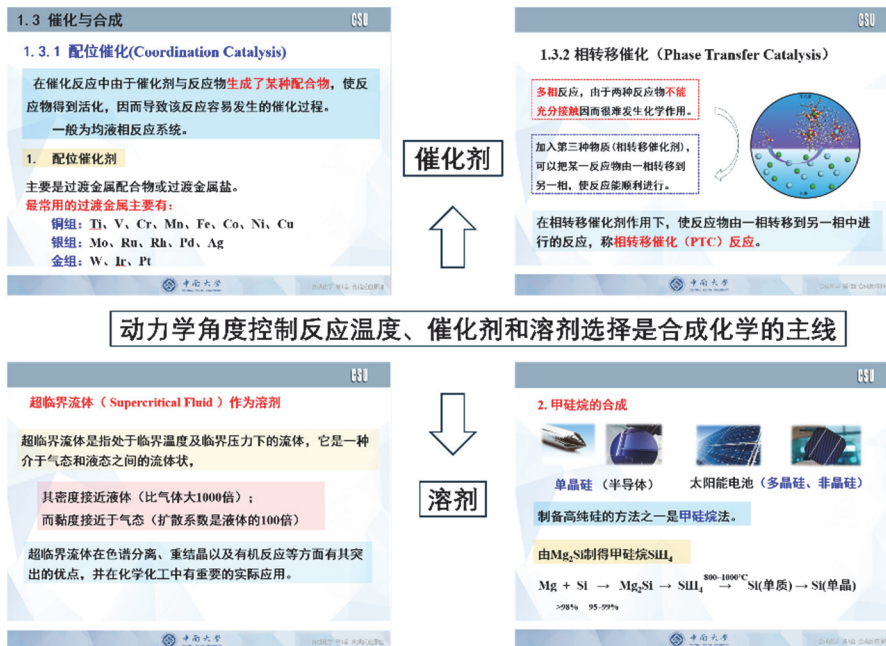


图4 合成化学原理动力学教学设计思路示意图

2.3 无机合成技术

以热力学上合成反应能自发进行为前提，围绕合成反应速率控制的主线，讲解各合成技术的原理和应用实例，实现由线到面的教学设计。结合应用化学专业课题的前沿方向介绍各合成技术的应用实例。以实物和实例展示让学生尽早熟悉实验室的仪器设备。丰富学生的合成技术专业知 识，提升学生动手实验的自信心。实例讲解过程中同时介绍固体材料形貌和结构表征的常用设备：扫描电镜(SEM)，透射电镜(TEM)，热重(TG)，X射线衍射(XRD)等。让学生了解大型仪器，打好科研基础，实现知识由面到体发展。

1) 高温和高压技术

从热力学的角度，高温可使低温下不自发进行的合成反应自发进行；从动力学的角度，高温使反应速率常数增大，反应速度加快。同时，高温使反应物分子的平动、转动和振动等能量加剧，分子初始能量提高，反应的活化能降低，反应速率提高。总体来说，高温使反应热活化。高压合成是利用外加的高压力(压力超过 1×10^9 Pa)，使物质产生多型相转变或者使不同物质间发生化合反应，而得到新相、新化合物或新材料^[11]。一般来说由于施加在物质上的高压卸掉以后，大多数物质的结构和行为将产生可逆的变化，从而失去其在高压原位状态下的结构和性质。因此，通常的高压合成实验大多都采用高压和高温两种条件共同作用的高压高温合成法。这样，经卸压降温以后的高压高温合成产物在常压常温条件下仍然能够保持其在高压高温状态时所具有的特殊结构和性能。超高压已不仅仅是一种实验手段或者极端条件，更是独立于温度和化学组成之外的第三个物理学参量。

本节重点讲解高温设备、高温测量、高温反应容器、高压的产生、压力的测量、高压对物质基本形态的影响、高压对无机化学反应的影响、高压对无机化合物晶体结构和电子结构的影响等具体技术、理论原理和高温、高压反应实例。教学设计思路如图5所示。



图5 高温高压合成教学设计思路示意图

2) 低温和真空技术

低温技术的发展为挥发性物质及新型无机功能材料的合成开辟了新途径。从热力学的角度，低温使一些本来自发进行的合成反应不能自发进行，因此，低温下副反应比较少；从动力学的角度，低温使反应速度降低，因此，低温下的反应往往需要光照来激发反应。重点讲解实现低温冷浴和真空设备等具体技术，介绍低温合成实例。教学设计思路如图6所示。



图6 低温合成教学设计思路示意图

3) 电解合成

电解合成是比较经典的合成方法，在冶金、有机合成等领域有广泛应用。对材料纯度要求很高的原子能、宇航、半导体等科学技术，电解法有独特之处。从热力学的角度，电极反应 $aA + bB + ze \rightarrow xX + yY$ ，可采用能斯特方程(式(2))，计算可逆电极电势，可在理论上预测电极上可能发生的化学反应，通过控制电解池中物质种类及其浓度、温度来控制 ϕ_r ，

$$\phi_r = \phi^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_X^x a_Y^y}{a_A^a a_B^b} \quad (2)$$

从动力学的角度，根据下列电极的极化方程来控制电极上反应的速度、纯度以及电流效率。

$$\phi_{\text{阴}} = \phi_r - \eta_{\text{阴}} = \phi^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_X^x a_Y^y}{a_A^a a_B^b} - \eta_{\text{阴}} \quad (3)$$

$$\phi_{\text{阳}} = \phi_r + \eta_{\text{阳}} = \phi^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_X^x a_Y^y}{a_A^a a_B^b} + \eta_{\text{阳}} \quad (4)$$

阴极上存在多个可能的电极反应时， $\phi_{\text{阴}}$ (依据式(3)计算)正者优先反应；阳极上存在多个可能的电极反应时， $\phi_{\text{阳}}$ (依据式(4)计算)最负者优先反应；超电势 $\eta_{\text{阴}}$ 和 $\eta_{\text{阳}}$ 均随电流密度(电极反应速率)的增大而增大，受电解池的电阻、传质速度、电极反应电子传递速度的影响。

在电解合成的理论主线——热力学和动力学的基础上，围绕理论主线，介绍电解的设备及电解系统的设计考量，设备有实验室的小型设备到工厂的大型电解设备。从电解合成的发展角度介绍水溶液中的电解合成、非水溶液中的电解合成、混溶剂中的电解合成等三个方面的实例。

4) 光化学合成、微波合成和激光合成

光化学合成、微波合成和激光合成都是通过电磁波辐照的方式进行化学合成的，区别在于使用的电磁波段不同。光化学合成用200–700 nm的电磁波；微波用0.1 mm–1 m的电磁波；激光用10–

1000 nm的电磁波。因此，它们激发反应的方式也不一样。光化学合成的光波能量高，可使反应分子的价电子发生跃迁，得到反应活性高的激发态。微波主要用于加剧分子的转动和平动，短时间内使系统极性介质快速升温，属于反应分子的热活化。激光激发根据波段的不同，可以是电子跃迁活化，也可以是热活化，均具有高亮度、单色性、方向性等特点，可实现可控的微区辐照，如光刻机生产芯片，这是其他两种方法不能实现的。光化学合成对系统温度要求不高，可中低温下进行反应，微波合成和激光合成一般反应区域可达到很高的温度。

这部分内容讲解的策略是比较法，热力学和动力学的主线不变，反应都需要特殊的设备。尤其激光合成是我们国家当前被卡脖子的芯片加工过程的关键部分，需要重点讲解。站在国家科技发展需求的角度，分析怎样利用所学专业知 识，解决科技难题，提升学生的使命感和学习热情。教学设计思路如图7所示。

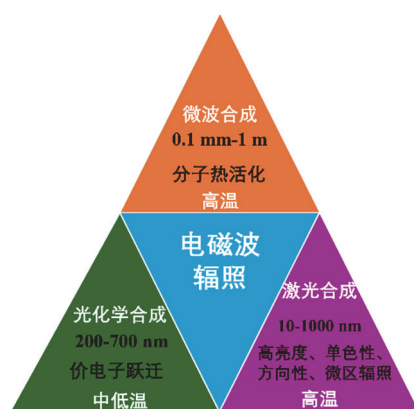


图7 光化学合成、微波合成和激光合成教学设计思路示意图

5) 等离子体技术与水热溶剂热合成

等离子体技术和水热溶剂热合成在讲解时可进行对比。它们的相似之处是反应介质处于高活性的状态。等离子体技术是对反应介质施加高强度电弧或射频放电使其发生电离，反应介质是类似气体的流体，系统压力不高，可实现上万度的极高温。而水热溶剂热利用溶剂处于高温高压的超临界状态，介质的状态接近液体，反应装置为了保持高压往往是密闭的，系统温度在100–1000 °C之间。由于系统温度和压力的特殊性，从热力学角度来说，系统可进行很多常温常压下难以进行的新 型反应。从动力学角度来说，高温和高活性的反应介质导致两种方法均具有较快的反应速度。

确切地说，等离子体技术温度可以达到 2×10^4 K的极高温，属于上述1)部分所述的高温合成(大于1000 K)。水热与溶剂热合成中的高压(一般在1–100 MPa之间)是相较于常压而言的，与1)部分提及的高压合成(压力超过 1×10^9 Pa)相对比，水热与溶剂热合成的压力要低很多。

教学设计思路如图8所示。

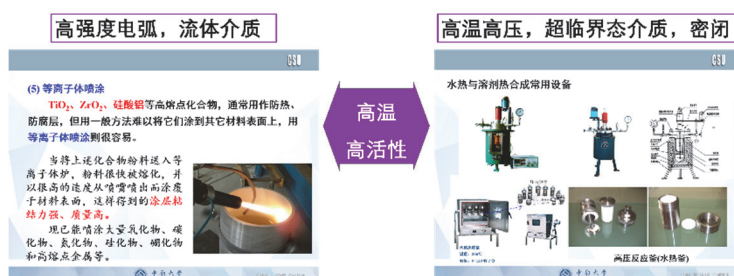


图8 等离子体技术和水热溶剂热合成教学设计思路示意图

2.4 典型无机化合物的合成

这部分内容是从合成物质的化学组成的角度讲合成化学。包括单质、氧化物、氢化物、酸和碱、含氧酸盐、无水金属卤化物和配位化合物。以反应实例为切入点，以反应的热力学和动力学分析为主线，深度剖析实现反应的装置和技术，以工业化生产和科学前沿介绍为点睛之笔，使用由点到线、由线到面、由面到体的策略讲解知识点。主要介绍以下内容：1) 单质部分结合锂电池，突出介绍金属锂；2) 氧化物在陶瓷、催化、光电和储能等众多领域都有广泛的应用，该部分布置作业，要求学生查阅英文文献，综述二氧化锰作为锌电池正极材料的合成方法、形貌和性能。锻炼学生查阅文献和分析总结的专业能力；3) 氢化物部分增加介绍氢能和储氢合金；4) 配合物部分增加配位聚合物组装化学的介绍。

2.5 新型无机材料的合成

从科学前沿出发，系统介绍金属有机框架(MOFs)、簇化合物、非化学计量化合物、先进陶瓷、纳米材料以及无机膜等新型无机材料的合成方法。

以上的无机新材料体现了现代科技的发展要求材料具有功能化、纳米化、集成化的特点，发展快，文献多。MOFs属于配位聚合物，是配位网络化学的一个子集^[12]。MOFs作为一种功能性的晶体材料，在气体存储和分离、药物负载与传递、催化和能源等领域有广泛应用。MOFs的研究主要围绕新型结构设计合成、常规性能研究、可控形貌的MOFs及衍生材料。因此，关于MOFs的教学内容，重点讲解MOFs的合成和特点、MOFs及复合物的合成与应用、MOFs衍生物的合成及应用。非化学计量化合物的合成重点讲解材料的结构与性能的关系；先进陶瓷的前提是纳米陶瓷粉末的制备，这在合成技术以及经典化合物的合成部分都有介绍，重点突破陶瓷粉末制备的成型和烧结。纳米材料是当前科研的热点之一，讲解策略是在介绍纳米的概念基础上，从一维、二维和三维的三个维度分别介绍纳米材料的结构特点，全面了解各维度纳米材料的合成方法。教学设计思路如图9所示。

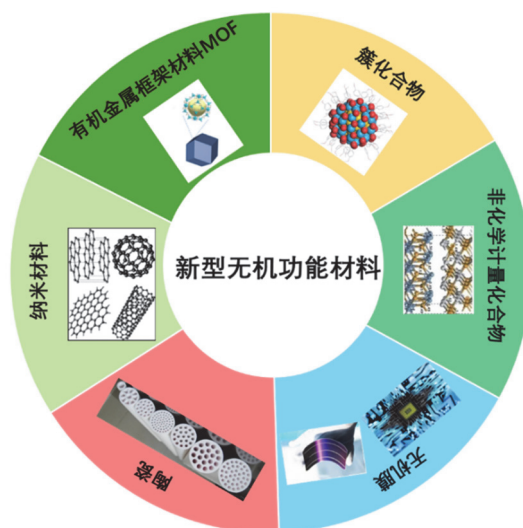


图9 新型无机材料的合成教学设计思路示意图

3 结语

该教学设计已经在我校应用化学专业的无机合成化学教学中实施了三年。第一年，本教学设计只在应用化学专业5个班中的2个班进行了试点。期末考试中，试卷着重考察利用化学热力学和动力学分析合成方法的特点和合成设计，特意设计某些题目，要求有详细的计算过程，评分细则量化具体。试卷分析表明，采用本教学设计的2个班相关试题的满分得分率达84%，没有采用本教学设计的3个班仅72%，说明学生更重视基础理论的应用。总体来说，试点班级期末卷面平均成绩要高出另外

3个班2分。由于试点效果显著,第二和第三年,应用化学专业5个班全面实施了本教学设计。三年来,学生学习得心应手,在后续专业课中,尤其是毕业论文设计中更注重专业实验的基础理论分析,专业能力得到了有效提升,实现了基础理论扎实、专业知识丰富、有责任有担当的应用化学专业人才的培养。

参 考 文 献

- [1] 厉江华,唐俊涛,梅梅,陈万松,陈立妙,周发,黄健涵,刘又年. *大学化学*, **2022**, *37* (12), 2112001.
- [2] 黄健涵,陈立妙,曾冬铭,李亚娟,桑商斌,潘春跃,王海燕,唐俊涛,宋相志,王一凡. *大学化学*, **2021**, *36* (11), 2105022.
- [3] 黄健涵,陈立妙,李亚娟,王海燕,唐俊涛,桑商斌,潘春跃,宋相志,罗一鸣,刘又年. *大学化学*, **2021**, *36* (11), 2104015.
- [4] 陈立妙,李亚娟,周发,厉江华,李嘉伟,刘又年,黄健涵. *大学化学*, **2023**, *38* (3), 119.
- [5] 邓留,厉江华,陈立妙,李嘉伟,周发,唐俊涛,刘又年,黄健涵. *大学化学*, **2023**, *38* (3), 131.
- [6] 邓留,黄健涵,陈立妙,阳明辉,刘又年. *大学化学*, **2021**, *36* (9), 2107013.
- [7] 王玉枝,杨屹,魏琴,李攻科,张文清,曹秋娥,郑成斌,薛冰纯,羊小海,吴朝阳. *大学化学*, **2023**, *38* (1), 8.
- [8] 张树永. *中国大学教学*, **2023**, No. 10, 8.
- [9] 张树永,戚明颖,宋爱新,李英,牛林,苑世领,郝京诚. *大学化学*, **2021**, *36* (1), 2008024.
- [10] 张树永,侯文华,刘俊吉,王新平,万坚,原弘,孙宏伟,姚加,王志勇,纪敏. *大学化学*, **2023**, *38* (6), 115.
- [11] 徐如人,庞文琴,霍启升. *无机合成与制备化学*. 北京:高等教育出版社,2009.
- [12] 徐强,庞欢,邹如强,朱起龙. *纳米MOF及其复合物和衍生物*. 北京:科学出版社,2021.