

无机化学中“酸碱解离”教学内容的重构探讨

李淑妮*, 翟全国, 王颖, 袁文玉, 张鹏, 胡满成, 高胜利*

陕西师范大学化学化工学院, 西安 710062

摘要: 依据素质教育中知识-能力-素质有机融合的思想指导, 对《无机化学》酸碱解离内容进行重组, 构建新的课程设计模块。内容重组扩充为5个模块, 包括电解质溶液基础、酸碱理论概述、酸碱强度、弱酸弱碱解离平衡和酸碱滴定与误差基本概念。教学内容的重构在保证基本面知识结构完整的前提下与时俱进, 从专业能力方面促进学生发展。

关键词: 电解质; 酸碱理论; 酸碱平衡; 误差; 课程重组

中图分类号: G64; O6

Exploration of the Reconstruction of “Acid-Base Dissociation” Teaching Content in Inorganic Chemistry

Shuni Li*, Quanguo Zhai, Ying Wang, Wenyu Yuan, Peng Zhang, Mancheng Hu, Shengli Gao*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China.

Abstract: Guided by the idea of an organic integration of knowledge, ability, and quality in quality-oriented education, the acid-base dissociation content in Inorganic Chemistry teaching is reorganized to construct a new curriculum design module. The restructured content expands into 5 modules, including electrolyte solution fundamentals, acid-base theory, acid-base strength, dissociation equilibrium of weak acids and weak bases, and fundamental concepts of acid-base titration and error. The reconstruction of the teaching content is progressive while ensuring a comprehensive foundation of knowledge, aiming to facilitate students' development in terms of professional abilities.

Key Words: Electrolyte; Acid-base theory; Acid-base balance; Error; Curriculum restructuring

酸碱解离平衡一章在基础无机化学中占有很重要的地位, 起开篇叙述与承化学平衡的作用, 因此, 大多数教材都将酸碱平衡放在四大平衡之首。近几十年来, 酸碱反应及其应用发展很快^[1,2]。然而, 目前大多数的无机化学教材中相应的内容体系却无太大变动, 缺乏最新科学研究成果, 体现不出大学课程应有的高阶性、创新性和挑战度^[3]。当今大学需要培养的是具有综合素质较强和理论基础扎实的创新型人才, 我们为此做了一些探索和尝试, 将酸碱解离平衡进行内容重构, 以丰富酸碱平衡的教学内容。

1 重构“酸碱解离平衡”教学内容的探索

对酸碱解离平衡教学内容进行重构的探索, 着眼于专业基本知识的完整性和科学性, 提高学生学以致用能力, 达到养成科学素质的目标。为了使教材内容逻辑结构清晰, 将整个内容整合为5个模块。

收稿: 2023-07-26; 录用: 2023-09-04; 网络发表: 2023-09-14

*通讯作者, Emails: lishuni@snnu.edu.cn (李淑妮); gaoshengli729@126.com (高胜利)

基金资助: “西部高校化学(师范)专业建设虚拟教研室”建设经费

1.1 第1模块为电解质溶液基础

人们对酸碱的认识虽然很早，但早期对酸碱的定义却仅凭感觉、味觉和触觉。直到1884年阿伦尼乌斯(S. A. Arrhenius, 1859–1927)提出电解质电离理论^[4]后，人们才开始逐渐认识酸碱的本质。电解质的行为，尤其是电解质在水溶液中的行为对于理解酸碱的性质就尤其重要。因此，本部分介绍了电解质溶液的基础内容，包括电解质和电解质溶液概念，延伸至离子的溶剂化和离子缔合及其理论；介绍了电解质溶液的活度和活度系数及电导和电导率。初步了解活度和活度系数的意义，对理解电解质溶液的行为有一定的帮助。增加了电解质溶液应用的简介。涉及电解质溶液的范围非常广泛，包括化学、化工、冶金、能源、生物、环保和地质等。对化学反应来说，相对气相或固相中的反应，发生在电解质溶液中的反应更快，更便于控制反应过程。

为了更好地将理论与实际相结合，本节设计了专题——电解质溶液体系活度系数的主要测定方法简介，简单讲解了各种测定方法及其技术。

1.2 第2模块为酸碱理论

这是本章的核心基本点，也是课程设计的重点和难点。在高中学习酸碱电离平衡的基础上，应该在广度和深度上有所扩展。欧拉(G. A. Olah, 1927–2017)^[5]研究极强酸性的非水溶液体系，获得了稳定的碳正离子，这使得超强酸体系受到关注。因此，本部分初步介绍了超强酸的定义、类型和应用。同时，简单介绍了超强碱的知识。

(1) 与传统教材中主要介绍酸碱电离理论、酸碱质子理论和酸碱电子理论不同，本部分详细介绍了酸碱溶剂理论、酸碱氧离子理论和酸碱正负离子理论。各种酸碱理论，各自有其优缺点及其各自的适用范围。

(2) 非水溶剂的结构、酸碱性、强度和溶剂化能力都对酸碱解离平衡影响极大。非水溶剂包括非水质子溶剂、非质子溶剂、离子液体和超临界流体等。pH标度只适用于水溶液。1932年，哈密特(L. P. Hammett, 1894–1987)^[6]提出了一种测定弱碱指示剂在酸性溶液中质子化程度的方法来描述非水溶剂中质子酸的强度。哈密特定义酸度函数 H_0 为：

$$H_0 = \text{p}K_{\text{BH}^+} + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} \quad (1)$$

哈密特酸度函数表达的结果与pH相同。在水溶液中， H_0 相当于pH，因而 H_0 标度可以看作是更一般的pH标度。 H_0 越小，酸度越大； H_0 值越大，碱性越强。

(3) 超强酸(superacid)是比传统的强布朗斯特酸(如硫酸)或路易斯酸(如三氯化铝)更强的酸性体系。1966年，欧拉实验室的研究人员无意中将蜡烛放进溶液 $\text{SbF}_5\text{-HSO}_3\text{F}$ 中，蜡烛竟在室温下被溶解， $\text{SbF}_5\text{-HSO}_3\text{F}$ 被称为“魔酸”(magic acid)。1971年，吉列斯比(R. J. Gillespie, 1924–2021)^[7]提出，超强酸是任何强于100%硫酸的体系，即 $H_0 \leq -11.93$ (表1)。现在人们习惯地将酸强度超过100% H_2SO_4 的酸或酸性介质叫做超酸(或超强酸)，把 $\text{SbF}_5\text{-HSO}_3\text{F}$ (1:1)称作魔酸，其酸强度 $H_0 \leq -20$ 。因此，介绍超强酸的某些概念和一些重要超强酸体系很有必要。

超强酸具有强酸性和很高的介电常数，能使非电解质转变为电解质和使很弱的碱质子化。超强酸可作为饱和碳氢化合物的分解、缩聚、异构化、烷基化等反应的催化剂来使用，它是很强的酸性催化剂，这些反应在室温以下的温度也容易进行。

(4) 同样，碱强度超过强碱(即 $\text{p}K_a > 26$)的碱为超强碱。和超强酸一样，有布朗斯特超强碱和路易斯超强碱。从状态又可分为固体和液体两类超强碱。超强碱的碱强度 H_- 可用下式表示：

$$H_- = \text{p}K_a(\text{HA}) + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (2)$$

碳负离子超强碱在理论上有很大的数量，其中，有机锂试剂是很常用的超强碱。1988年，施洛瑟(M. Schlosser, 1934–2013)^[8]将有机基锂与醇钾混合，所得正丁基钾和叔丁醇锂的混合碱称为施洛瑟超强碱，它能与各种酸性极弱($\text{p}K_a$ 为35–50)的碳氢化合物反应。

表1 液体超强酸的种类和酸强度

液体超强酸(比例)	酸强度 H_0	液体超强酸(比例)	酸强度 H_0
HF	-10.2	FSO ₃ H-SO ₃ (1 : 0.1)	-15.52
BF ₃ -H ₂ O (1 : 1)	-11.4	FSO ₃ H-AsF ₅ (1 : 0.005)	-16.61
H ₂ SO ₄	-11.93	FSO ₃ H-TaF ₅ (1 : 0.2)	-16.7
H ₂ SO ₄ -SO ₃ (1 : 0.2)	-13.41	FSO ₃ H-SbF ₅ (1 : 0.05)	-18.24
HF-SbF ₅ (1 : 0.008)	-13.5	HF-TaF ₅	-18.85
ClSO ₃ H	-13.8	FSO ₃ H-SbF ₅ (1 : 0.1)	-18.94
HF-SbF ₅ (1 : 0.06)	-14.3	FSO ₃ H-SbF ₅ -3SO ₃ (1 : 0.07)	-19.35
H ₂ SO ₄ -SO ₃ (1 : 1)	-14.44	FSO ₃ H-SbF ₅ (1 : 0.2)	-20
FSO ₃ H	-15.07	HF-SbF ₅ (1 : 0.03)	-20.3
HF-SbF ₅ (1 : 0.14)	-15.3	HF-SbF ₅	-24.33

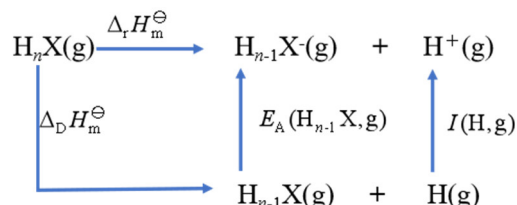
与固体酸研究相比, 固体碱的研究起步较晚, 但应用也很广泛。例如用在烯炔和炔炔的异构化、缩合反应和酯交换反应中。

1.3 第3模块为酸碱强度

质子酸碱理论和电子酸碱理论是目前应用较为广泛的两种理论, 所以这两类酸碱的强度评估是课程设计的重点和难点之一。

(1) 质子酸可以分为氢酸、含氧酸以及水合酸三种。质子酸碱强弱的常用判断方法有: 酸的解离常数; 通过离子势 z/r (z 和 r 分别为阳离子的电荷和半径)来判断含氧酸或氢氧化物的酸碱性; Pauling的半定量法以及徐光宪规则。

(2) 酸强度的热力学讨论。学生已学了热力学基本知识, 因此写出热力学循环, 查找并使用热力学数据可以计算得到物质的酸碱性强弱。这种方法使用范围广, 也应该是处理复杂问题时的一种基本功训练。例如, 对气态二元氢化物 H_nX 的解离, 其热力学循环为:



解离反应的焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$ 由键解离焓 $\Delta_D H_m^\ominus$ 、电子亲和焓 $E_A(H_{n-1}X, g)$ 和H的电离能 $I(H, g)$ 共同决定。因为键的解离和电离所需能量远远大于电子亲和所释放的能量, 所以, 质子酸的气态解离从热力学上说不利的。

同气相解离相比, 水溶液中质子酸解离的热化学循环多了 H_nX , $H_{n-1}X^-$ 和 H^+ 三个物质的水合焓。因为离子水合的过程会放出大量的能量, 所以, 水合焓的影响使HCl在水中的酸式解离成为可能。

(3) 酸强弱的结构讨论。物质的酸碱性与其分子结构是相关的, 因此, 化合物的酸碱性与元素在周期表中的位置密切相关。对于元素的简单氢化物 H_nA (A 可以是B、C、Si、N、P、As、O、S、Se、Te、F、Cl、Br、I), 一般来说, 随着非氢元素共价半径增加, 酸强度增加。对于水合酸, 如 $[M(H_2O)_n]^{n+}$, 酸的强度通常随中心金属离子正电荷的增高和半径的减小而增大^[9]。由于质子更容易从高电荷和小半径的阳离子附近移去, 所以酸性应该随着阳离子电荷增大和半径减小而增高。

(4) 影响质子酸酸性的因素^[10]。对质子酸酸性强度影响的因素很多, 如诱导效应、离域效应(也常称作共振效应)、场效应、溶剂效应、氢键效应等。

(5) 路易斯电子酸碱强度的量度。1963年, 皮尔森(R. G. Pearson, 1919–2022)^[11,12]根据实验观

析实验等都常需缓冲溶液的参与才能正常进行,同时所需要的缓冲液又各有不同。因此,只有掌握缓冲溶液的相关知识及用途,才能正确地根据实际需要选择一定浓度和pH值的缓冲溶液来使用。

(3) 处理复杂体系,即酸碱平衡与沉淀-溶解平衡、氧化还原平衡、配位平衡间的平衡移动计算时,突出多重平衡原理,会使推导过程大为简化。

(4) 增设专题——弱酸解离常数测定方法简介。 K_a 或 K_b 可以通过热力学数据的方法或者实验的方法获得。

1.5 第5模块为酸碱滴定和误差基本概念

作为常规的分析方法,滴定分析法操作简便快速,特别是用仪器检测终点具有灵敏度高、选择性好,准确迅速等优点,具有很大的使用价值。因此,在讲述了酸碱理论、强度、平衡、移动之后,应该增加酸碱滴定知识模块,包括从滴定的可行性、终点误差的计算公式、指示剂的作用原理、突跃范围及影响因素、滴定曲线绘制等方面知识点。这对于学生更为深入了解酸碱解离平衡原理和应用都是必要的。另外,酸碱滴定必然涉及到误差基本概念的介绍。

在化学定量分析中,当依据分析结果进行决策时必须充分了解分析结果本身的质量,也就是根据使用目的确认分析结果的可靠程度。不确定度是一种表征被测量值所处范围的评定,是真值以一定置信概率落在测量平均值附近的一个范围内。因此,了解不确定度与误差的区别以及不确定度评定步骤,进而合理评定出不确定度对于测量与分析来说尤其重要。

2 建议的“酸碱理论及反应”教学内容的重构方案

在前期通过文献检索、梳理及综述工作,从各个化学研究领域的文献中找到能够体现酸碱理论及反应新知识、新思想、新方法的精华内容,充分考虑学生的认知规律及知识的内在逻辑与联系,合理规划本章节内容体系,提出了建议的酸碱理论及反应教学内容的重构方案(表2)。考虑到无机化学是大学一年级学生的专业基础课,学时仍与原有教学相同,讲授中突出酸碱发展的实践成果,建立无机化学与其他学科的联系,拓展学生的视野。

表2 建议的“酸碱理论及反应”教学内容重构方案

模块单元	内容及核心点	讲授设计策略	主要设计特点
1. 电解质溶液基础(线上学习)	内容: 1.1电解质概念; 1.2电解质溶液; 1.3非缔合式电解质理论; 1.4离子缔合; 1.5电解质的活度; 1.6电解质溶液的电导; 1.7离子在溶液中的迁移; 1.8锂电池中的电解质溶液 历史事件回顾1. 电解质溶液体系活度系数的主要测定方法简介 核心点: 基本概念和定义的发展; 电解质溶液的活度及活度系数	通过线上视频的方式学习,以发展史实简明扼要讲解,以酸碱学习中的实例引入活度和活度系数的初步概念	1.以背景问题提示引导学生带着问题学习; 2.精选事例制表、图穿插,有利于阐释概念; 3.精选事例,了解电解质溶液在化学化工以及其他领域的应用。凸显理论与实际相结合,培养科学素养(实践能力、创新能力)
2. 酸碱理论概述(1课时)	内容: 2.1酸碱理论; 2.2非水溶剂简介; 2.3超强酸; 2.4超强碱 核心点: 酸碱理论广度和深度的扩展; 非水溶剂的拉平效应和区分效应; 超强酸碱的定义、类型和应用	线下详讲: 简史导读、明确概念; 以不同实例图解了解超强酸碱的应用	设计酸碱概念-实例导图,例证解析-明确概念-思考题/例题讨论-明晰准确概念; 从历史中凸显科学家的贡献,学习科学家的研究理念和思路
3. 酸碱强度(2课时)	内容: 3.1质子酸的酸性强弱; 3.2影响质子酸酸性的因素; 3.3路易斯电子酸碱强度的量度 核心点: 酸碱强度的评判依据; 酸碱强度的热力学讨论; 酸碱强度的影响因素 软硬酸碱原理的应用	线下详讲: 精选事例制表、图穿插,有利于科学解析和阐释概念 专题讲座: 软硬酸碱原理在各个领域的应用	培养学生建立思维方式、学科体系、学术体系、学科思维 结合已学知识,设问式提出解决方案,提高分析问题和解决问题的能力

(待续)

(续表2)

模块单元	内容及核心点	讲授设计策略	主要设计特点
4. 水溶液中弱酸、弱碱的解离平衡(2课时)	内容: 4.1一元弱酸、弱碱的解离平衡; 4.2一元弱酸弱碱水溶液化学平衡的计算; 4.3同离子效应与盐效应; 4.4酸碱平衡移动; 4.5缓冲溶液; 4.6酸碱指示剂 核心点: H^+ 浓度和 OH^- 浓度计算的准确式、近似式和最简式 历史事件回顾2. 弱酸解离常数测定方法简介	通过习题计算、提问、讨论, 多方面理解溶液中的解离平衡 专题讲座: 结合实验讲解	培养学生的理解力、思考力和判断力以及激发创造能力 各种方法测定 pK_a 的热力学方法或者实验的方法
5. 酸碱滴定和误差基本概念(线上学习)	5.1酸碱滴定分析; 5.2滴定分析中的误差 核心点: 滴定的可行性、终点误差的计算 历史事件回顾3. 分析测试的不确定度简介	通过线上视频的方式学习, 突出无机化学和分析化学之间的联系, 通过实例讲解, 帮助同学理解酸碱平衡; 了解分析测试的不确定度来源及计算方法	培养学生的理解力、思考力和判断力以及激发创造能力; 通过基础课培养学生科研素质

3 结语

通过学习和实践, 对酸碱理论及反应教学内容进行了重构探讨。采取了线上-线下相结合, 专题讲座-学生沙龙-课程考评并行的方法进行课程设计。重构后的总体内容丰富, 能够体现高阶性、创新性和挑战度的要求, 有利于教师备课和学生自主学习。新的模式能体现专业-能力-素质有机融合的教育理念, 有助于提高教学质量, 而且能推进学生参与创新实践活动的兴趣。

参 考 文 献

- [1] Bayat, M.; Gheidari, D. *ChemistrySelect* **2022**, *7* (28), e202200774.
- [2] Abdelgaid, M.; Mpourmpakis, G. *ACS Catal.* **2022**, *12* (8), 4268.
- [3] 吴岩. 建设中国“金课”. *中国大学教学*, **2018**, No. 12, 4.
- [4] Arrhenius, S. *Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes*. Ph. D. Dissertation, Uppsala University, Uppsala, 1884.
- [5] Olah, G. A.; Schlosberg, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90* (10), 2726.
- [6] Hammett, L. P.; Deyrup, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54* (7), 2721.
- [7] Gillespie, R.; Peel, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95* (16), 5173.
- [8] Schlosser, M. *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60* (11), 1627.
- [9] Shriver, D.; Weller, M.; Overton, T.; Rourke, J.; Armstrong, F. A. *Inorganic Chemistry*, 6th ed.; W. H. Freeman and Company: New York, NY, USA, 2014; p. 126.
- [10] 刘绍乾, 王稼国, 钟世安. *大学化学*, **2018**, *33* (4), 57.
- [11] Pearson, R. G. *Science* **1966**, *151* (3707), 172.
- [12] Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85* (22), 3533.
- [13] Hu, H.; He, H.; Zhang, J.; Hou, X.; Wu, P. *Nanoscale* **2018**, *10* (11), 5035.
- [14] Klopman, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90* (2), 223.
- [15] Drago, R. S.; Wayland, B. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87* (16), 3571.
- [16] 戴安邦. *化学通报* **1978**, No. 1, 26.
- [17] Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107* (24), 6801.
- [18] Parr, R. G.; Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105* (26), 7512.
- [19] 王芳, 吕仁庆, 于剑峰, 张志庆. *大学化学*, **2016**, *31* (12), 792.
- [20] 黄一珂, 邱晓航. *大学化学*, **2016**, *31* (11), 45.
- [21] 崔建国. *大学化学*, **1987**, *2* (6), 21.
- [22] 李改枝, 杜清华. *大学化学*, **1996**, *11* (4), 11.