

1. 教学成果鉴定与推广应用证明

1.1 教学成果鉴定书	2
1.2 教学成果推广应用证明	5
(1) 湖南大学	5
(2) 华南理工大学	6
(3) 华中科技大学	7
(4) 西北大学	8
(5) 福州大学	9
(6) 西北农林科技大学	10
(7) 江南大学	11
(8) 陕西师范大学	12
(9) 山西大学	13
(10) 深圳大学	15
(11) 福建师范大学	16
(12) 河南大学	17
(13) 河南师范大学	18
1.3 虚拟仿真平台应用证明	19
(1) 华侨大学	19
(2) 青海大学	20
(3) 河南工业大学	21
1.4 实验项目收录证明	22
(1) 《“101 计划”基础化学实验》收录证明	22
(2) 厦门大学《大学化学实验》收录证明	29

教 学 成 果 鉴 定 书

成果名称	面向化学拔尖创新人才培养的地方高校实验教学模式探索与实践
成果完成人	臧双全，常俊标，李恺，李朝辉，郝新奇，李艳阳，蒿楠，侯翠红，武杰，宋传君，蓝宇，司雅楠，乔婉贞，陈丽会
成果完成单位	郑州大学
组织鉴定部门	河南省教育厅
鉴定组织名称	“面向化学拔尖创新人才培养的地方高校实验教学模式探索与实践”教学成果鉴定专家组
鉴 定 时 间	2026 年 6 月 29 日

鉴定意见：

2026 年 6 月 29 日，河南省教育厅组织专家组对郑州大学“面向化学拔尖创新人才培养的地方高校实验教学模式探索与实践”教学成果进行了鉴定。专家组听取了成果汇报，审阅了相关材料，经质询与讨论，形成如下意见：

1. 该成果创新了“科研—教学双驱”的个性化动态课程匹配方式。设置贯通大学四年的《科研实训》课程，将实验教学分为“筑实基础”和“模块化提升”两个阶段，按照不同研究方向和能力层次配置课程模块，学生根据科研需求和发展方向，在导师指导下自主选择课程、安排修习时序，实现实验教学供给与个性化科研成长的动态匹配。为破解统一课程供给与拔尖学生差异化发展之间的矛盾提供了有效路径。

2. 该成果构建了“师生共建、创学融通”的常态化资源更新机制。引导学生依托科研实训、学科竞赛和创新实践，参与实验方案、教学软件、实验教具和虚拟仿真资源开发，推动学科前沿、科研成果和数智技术向实验教学转化，并根据教学反馈持续优化实验方案、数据和工具，形成创新成果反哺教学的良性循环。为推动化学实验教学资源常态化更新、增强课程的前沿性和创新性提供了可借鉴的路径。

3. 该成果搭建了“评导协同”的全周期实验教学评价体系。贯通课前准备、课堂教学、课后追踪、课程考核和课程答辩五个环节，依托数智化平台强化过程评价，建立任

课教师、拔尖导师和校内外专家共同参与的多主体评价机制，并将评价结果用于后续课程选择和科研实践指导。为加强对拔尖学生能力特点和创新潜质识别、实施个性化培养提供了有效支撑。

综上所述，该成果理论研究和改革实践成果丰富，特色鲜明，成效显著，在国内居于领先水平，为开展面向化学拔尖创新人才培养的实验教学模式改革发挥了示范引领作用。同意推荐申报国家教学成果奖。

鉴定专家组组长签字：

郭红

鉴定专家组成员签字：

程鹏 杨 纪志成 张世华

张树永 康站平 姜凤 郭红

2016 年 6 月 29 日

组织鉴定部门意见：

盖 章

填写人签字：

2016 年 6 月 30 日



鉴定成员姓名	鉴定组织中担任的职务	工作单位	现从事专业	专业技术职务	职务
郑兰荪	组长	厦门大学	化学	教授，中国科学院院士	原教育部高等学校化学类专业教学指导委员会主任委员
程鹏	成员	南开大学	化学	教授	教育部高等学校大学化学课程教学指导委员会主任委员
裴坚	成员	北京大学	化学	教授	教育部高等学校化学类专业教学指导委员会副主任委员
纪志成	成员	江南大学	自动化	教授	教育部高等学校自动化类专业教学指导委员会副主任
张剑荣	成员	南京大学	化学	教授	教育部高等学校国家级实验教学示范中心联席会化学化工学科组组长
张树永	成员	山东大学	化学	教授	中国高等教育学会理科教育专业委员会常务理事
惠新平	成员	兰州大学	化学	教授	教育部高等学校化学类专业教学指导委员会委员
姜文凤	成员	大连理工大学	化学	教授	国家教学名师，原教育部大学化学课程教学指导委员会委员
郭玉鹏	成员	吉林大学	化学	教授	教育部高等学校化学类专业教学指导委员会委员，全国“拔尖计划”2.0化学方向召集单位联系人

湖南大学化学化工学院

教学成果推广应用证明

郑州大学化学学院聚焦化学拔尖创新人才培养，针对传统实验教学同质化、教研脱节、评价单一等问题，针对课程匹配方式、资源更新机制与效果评价体系进行了系统性改革与创新实践，形成“个性培养、创学融通、闭环评价”的特色实验教学模式。该成果有效破解高校化学实验教学共性难题，精准适配新时代拔尖人才培育需求，创新性与实用性突出，具备很好的示范引领与推广应用价值。

依托与郑州大学化学学院良好的教研协作基础，我院重点借鉴成果中“师生共建、创学融通”的资源更新机制，将该成果中的“机器合成 Chemputer 技术”等创新实验项目，应用于《综合化学》核心实验课程体系，有效丰富了创新型实验教学内容，显著提升了一流本科实验教学的前沿性与育人实效性，为我院一流学科建设与化学人才培养质量提质增效提供了很好的借鉴作用，特此证明。

湖南大学化学化工学院

2026年6月29日



成果应用证明

成果名称	面向化学拔尖创新人才培养的地方高校实验教学模式探索与实践
应用单位	华南理工大学材料科学与工程学院

华南理工大学材料科学与工程学院始终高度重视本科实验教学质量提升，持续探索适应拔尖创新人才培养需求的实验教学体系。从 2024 年起，通过借鉴郑州大学化学学院实验教学改革成果，促进了我院实验教学内容的更新。通过借鉴“水杨醛希夫碱的合成、表征及其聚集诱导发光性能”实验，将聚集诱导发光这一学科前沿成功引入本科教学，该实验既培养了学生的实验设计能力和实验操作能力，又具有良好的思政效果。通过学习聚集诱导发光这一由中国科学家提出的前沿科学理论，促进了其对学科热爱，加强了对科学研究的兴趣，学生反响积极。随后，我们积极向郑州大学成果团队学习，拟进一步引入其基于视觉识别技术开发的系列 AI 化学实验，进一步丰富本院拔尖学生培养所急需的实验科研课程内容。

综上，郑州大学“面向化学拔尖创新人才培养的地方高校实验教学模式探索与实践”产生的实验教学成果对华南理工大学本科化学实验教产生了积极的促进作用，具有良好的推广应用价值。

华南理工大学材料科学与工程学院

2026 年 1 月 12 日

成果应用证明

成果名称	面向化学拔尖创新人才培养的地方高校实验教学模式探索与实践
应用单位	华中科技大学化学与化工学院

郑州大学化学学院紧扣地方高校拔尖创新人才培养的痛点，通过重塑实验课程架构、强化科研与教学双向赋能以及完善综合评价机制等方面深化改革，形成了“个性培养、创学融通、闭环评价”的实验教学新模式。该模式的探索和实践期间，该院在拔尖人才培养质量、前沿实验课程体系完善、师生创学融通等方面得到显著增强。

华中科技大学化学与化工学院与郑州大学化学学院长期在拔尖人才培养、教育改革以及学科建设等方面开展探讨和交流，在创新人才培养模式和改革方向上有着高度的一致性。该成果提出了多项切中拔尖创新人才培养关键的改革措施，特别是打破传统固定教学时序，提出构建“分层次”的实验教学体系，建立将前沿科研成果（如先进材料合成、大型仪器操作技能等）转化为本科生探究实验的常态化机制，以及推行“五位一体”的综合评价策略。这些举措为我系进一步提高实验教学质量、优化高阶创新拔尖人才的培养路径提供了很好的借鉴，并取得了良好的应用效果，特此证明。

华中科技大学化学与化工学院

2025年11月20日



附件 4

教学成果校外推广应用及效果证明

成果名称：面向地方高校化学类创新人才培养的实验教学体系构建与实践		
成果应用单位：西北大学		
面向对象及受益人数	□教师	6
	□学生	120
成果应用效果（应用后所取得的成效、应用前后对比等） 优秀实验能力是化学类人才必须具备的基本能力，也是化学类创新人才培养的关键。郑州大学化学学院构建了“四层次、三阶段、两重点、一突出”的特色实验教学体系，并广泛应用于各个专业的化学类实验教学课程中，取得了良好的效果。 2021 年，我校组队参加了由郑州大学化学学院举办的“全国大学生化学实验邀请赛”，与郑州大学同仁进行了经验交流和成果分享。我校针对相关成果进行了借鉴参考，部分特色实验项目被应用于我校化学专业的本科综合化学实验教学中。该成果的全过程实验考核方法对我校化学专业本科人才培养具有重要的参考价值，部分促进了我校化学专业实验课程建设改革。 二级单位负责人签字：刘涛（盖章） （学校盖章） 2024年8月2日		

成果应用证明

成果名称	面向化学拔尖创新人才培养的地方高校实验教学模式探索与实践
应用单位	福州大学化学学院

福州大学和郑州大学同属地方高校，福州大学化学学院与郑州大学化学学院生源结构相似，在实验教学领域面临着许多相似的问题，尤其是如何使实验课程安排适配拔尖创新人才成长需要，成为两院共性的问题。

针对该问题，郑州大学“面向化学拔尖创新人才培养的地方高校实验教学模式探索与实践”成果给出了具有良好借鉴意义的解决方案。通过将进阶实验课程进行模块化，自由调整课程时序，实现动态课程匹配，既可以满足培养方案要求，又可以促进学生的个性化发展需要。通过借鉴该方案，促进了我院实验教学改革，提升了拔尖创新人才培养质量，解决了实验教学培养同质化，与科研提升不同步的问题。

福州大学化学学院

2025年8月16日

化学学院

3501210049010

附件 4

教学成果校外推广应用及效果证明

成果名称：面向地方高校化学类创新人才培养的实验教学体系构建与实践		
成果应用单位：西北农林科技大学		
面向对象及受益人数	☐ 教师	
	☒ 学生	22 人
成果应用效果（应用后所取得的成效、应用前后对比等） 优秀实验能力是化学类人才必须具备的基本能力，也是化学类创新人才培养的关键。郑州大学化学学院构建了“四层次、三阶段、两重点、一突出”的特色实验教学体系，并广泛应用于各个专业的化学类实验教学课程中，取得了良好的效果。 2021 年，我校国际学生组队参加了由郑州大学化学学院举办的“全国大学生化学实验邀请赛”，与郑州大学同仁进行了经验交流和成果分享。我校对该成果进行了借鉴参考，部分特色实验项目被应用于我校化学专业的实验教学中。该成果的全过程实验考核方法对我校化学专业人才培养具有重要的参考价值，促进了我校化学专业课程建设改革。  (学校盖章) 2024 年 7 月 30 日		

注：推广应用及效果证明须加盖学校公章。

附件 4

教学成果校外推广应用及效果证明

成果名称：面向地方高校化学类创新人才培养的实验教学体系构建与实践		
成果应用单位：江南大学		
面向对象及受益人数	☐ 教师	150
	☐ 学生	1500
成果应用效果（应用后所取得的成效、应用前后对比等） 郑州大学化学学院开发的化学实验教学体系具有鲜明的特色，体现了化学作为一门中心学科对其他专业的支撑，对地方高校化学类以及理、工、医创新人才的培养具有良好的借鉴意义。 在我校的化学类课程实验教学中，借鉴了该成果的课程改革措施、实验教学案例及考核方式，丰富了我校化学类实验课程的内容，提升了教学质量。通过借鉴该成果，学生参与科研实验和学科竞赛的积极性增加，多人发表高水平论文并获得国家级和省级奖励，学生的科研潜力和创新能力得以激发。 二级单位负责人签字：  (盖章) (学校盖章) 2024年 7月 30 日		

注：推广应用及效果证明须加盖学校公章。

教学成果应用证明

成果名称：面向化学拔尖创新人才培养的地方高校实验教学模式探索与实践

应用单位：陕西师范大学

应用情况：教务处

化学化工学院在化学笃学班、创新实验班及师范生实验教学中，参考了郑州大学“面向化学拔尖创新人才培养的地方高校实验教学模式探索与实践”的部分做法。结合学院自身培养特点，将教师科研中的实验方法、仪器技术和研究案例适度引入本科实验教学，鼓励学生参与实验方案改进、数据处理和数字化资源制作。同时，在实验室轮转、科研训练和课程答辩中，加强教师对学生兴趣特长和发展方向的指导，使实验课程与后续科研训练、教师教育实践衔接得更加紧密。

上述做法丰富了研究型、创新型实验教学内容，也为不同类型学生提供了更有针对性的实践机会。学生在实验设计、数字技术应用和成果表达等方面的能力得到锻炼，在全国大学生化学实验创新设计大赛中获得优异成绩。相关经验对我院统筹化学拔尖学生科研能力培养和师范生实验教学能力训练起到了积极作用。

陕西师范大学

2026年5月6日



山西大学化学化工学院

School of Chemistry and Chemical Engineering Shanxi University

山西·太原 030006

Taiyuan, Shanxi 030006, P.R.China

Tel: +86-351-7010588

Fax: +86-351-7011688

<http://www.sxu.edu.cn>

E-mail: huaxue@sxu.edu.cn

教学成果应用证明

近年来,我校化学化工学院结合化学国家级实验教学示范中心建设,借鉴郑州大学相关教学成果,重点吸收科研反哺教学、师生协同创新和前沿技术融入实验教学等做法。在原有“基础—综合—创新”实验课程体系基础上,进一步推动教师科研成果、区域产业问题和数字技术转化为本科实验项目,并将实验课程、科研训练与学科竞赛有机衔接,为学生开展自主探究和创新实践创造了更好条件。

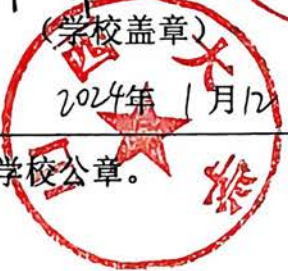
相关做法促进了实验教学内容持续更新,增强了学生参与科研训练和实验创新的积极性。近年来,我校学生在全国大学生化学实验创新设计大赛中连续取得突出成绩,数字化实验设计、科研成果科普转化和原创实验开发能力不断提升。实践表明,该成果对我校深化科教融汇、推进实验教学数字化改革、提升学生实践创新能力具有积极的借鉴作用。

山西大学化学化工学院

2025年6月11日

附件 4

教学成果校外推广应用及效果证明

成果名称：面向地方高校化学类创新人才培养的实验教学体系构建与实践		
成果应用单位：山西大学		
面向对象及受益人数	☐ 教师	150
	☐ 学生	1600
成果应用效果（应用后所取得的成效、应用前后对比等） 地方高校在化学实验教学过程中面临的生源质量参差、教学投入不足等普遍性问题长期困扰着教学质量的提升。郑州大学化学学院从课程体系、教学方法、评价模式等方面构建的实验教学体系有效解决了以上问题，其提出的多种做法对于提升化学类人才创新能力培养具有重要的借鉴意义。 我校化学化工学院通过借鉴本项目的课程设置的考核方式，提升了本科人才培养质量。本项目所涉及的“无机化学实验”、“综合化学实验”中的优秀实验案例应用于我校本科实验教学中，产生了良好的育人效果。此外，我校化学化工学院借鉴了本成果建立的全周期实验教学考核机制，有效提升了实验教学考核效果。 二级单位负责人签字：  （盖章）  （学校盖章）  2024年 1 月 12 日		

注：推广应用及效果证明须加盖学校公章。

成果应用证明

成果名称	面向化学拔尖创新人才培养的地方高校实验教学模式探索与实践
应用单位	深圳大学材料学院
在基础学科拔尖人才培养工作中，地方高校受学缘结构、师资条件和办学基础的影响，在实验教学工作时难以做到个性化培养、因材施教。深圳大学在开设相关实验课程时，也受到实验项目内容陈旧、挑战性不足的困扰，难以满足拔尖创新人才培养的需要。 通过借鉴郑州大学“面向化学拔尖创新人才培养的地方高校实验教学模式探索与实践”成果中提出的“师生共建、创学融通”的常态化资源更新机制，调动了广大师生创学融通的学习热情。通过采用该成果开发的“水杨醛希夫碱的合成、表征及其聚集诱导发光性能”等教学实验，有效解决掉了我校化学拔尖创新人才培养工作中所面临内容陈旧、挑战性不足的问题。学生实验设计能力得到了显著提升，并扩展了前沿科技视野。  深圳大学材料学院 2025 年 11 月 20 日	

教学成果校外推广应用及效果证明

成果名称：面向化学拔尖创新人才培养的地方高校实验教学模式探索与实践

成果应用单位：福建师范大学

成果应用效果：

福建师范大学自 2021 年起，积极引入并实践郑州大学化学学院特色实验教学模式。该模式针对地方高校实验教学中价值引领薄弱、内容更新滞后、能力培养单一等共性难题，提出了一套系统化的解决方案。

在具体应用中，重点借鉴了其“创学融通”的资源更新机制，推动实验教学创新由教师主导向学生主导、师生协同转变。要求教师引导学生对接学科前沿进展、凝练科学问题，把握思政方向，推动教学项目“从科研中来，到实践中去”。要求学生在科研实训或学科竞赛的过程中，发挥主观能动性和创新潜力，将形成科创成果反哺教学。通过该模式，我们依托学校优势学科，将多项科研成果转化为本科创新实验项目，并组织学生参与“挑战杯”等赛事，显著提升了学生解决复杂问题的能力。

该成果在我校应用以来，化学类相关专业学生的实验基本功更加扎实，在省级以上学科竞赛中的获奖数量及考研录取率均稳步提升。该成果理念先进，对推动我校化学实验教学内涵式发展具有重要的示范引领作用。

单位负责人签字：

杨文福



2024 年 7 月 1 日



河南大學
Henan University

教学成果应用证明

我校化学与分子科学学院在推进明德实验班优化和林伯襄实验班建设过程中,参考了郑州大学“面向化学拔尖创新人才培养的地方高校实验教学模式探索与实践”成果。学院结合“2+2+N”本博贯通培养安排,调整不同阶段的实验教学内容,在加强基础训练的同时,根据学生兴趣和科研方向设置研究型实验与创新实践任务,推动实验课程、科研训练和后续深造相互衔接。学院还从科研团队和科研平台中遴选适合本科教学的研究方法与案例,充实实验项目,增强课程内容的前沿性。

这些做法为实验班学生提供了更具选择性的学习和科研实践空间,学生进入科研团队、参与创新项目和开展自主实验设计的积极性有所提高。学院学生在第五届全国大学生化学实验创新设计大赛中获全国二等奖,实验创新和成果表达能力得到较好体现。郑州大学相关成果为我校完善化学拔尖人才培养方案、加强科研资源与实验教学衔接提供了有益参考。



明伦校区: 河南省开封市明伦街85号
金明校区: 河南省开封市金明大道
郑州校区: 河南省郑州市郑东新区明理路北段379号

电话: 0371-22868833
[Http://www.henu.edu.cn](http://www.henu.edu.cn)

河南师范大学

中华人民共和国河南省
新乡市建设东路46号
邮政编码: 453007



Henan Normal University

46 Jianshe Road E.,
Xinxiang, Henan 453007
The People's Republic of China

教学成果推广应用证明

郑州大学化学学院创新构建的“个性培养、创学融通、闭环评价”化学实验教学模式具有鲜明特色,对化学拔尖创新人才的培养具有重要支撑作用,对地方高校化学在创新人才培养方面的教学实践具有良好的借鉴意义。

近年来,我院积极借鉴该成果的课程改革理念、教学案例及全周期评价机制,将“科研—教学双驱”个性化动态课程匹配方式融入实验教学,推动科研与教学融合,优化课程体系与教学组织,提升课程综合性与挑战度,促进了学生科研训练与创新实践能力协同发展,人才培养质量得以持续提升。

实践表明,该成果理念先进、体系完善、成效显著,具有良好的示范推广价值,对我院深化实验教学改革、提升拔尖创新人才培养质量具有重要借鉴意义,特此证明。



河南师范大学

2026年6月0日

郑州大学化学虚拟仿真实验教学平台使用反馈

2022年3月，福建泉州爆发新冠疫情，我校泉州校区实施封闭管理2月余久，理论课的教学任务可通过线上方式完成，但实验教学一直无法正常开展。感谢郑州大学国家级化学虚拟仿真实验中心，为我院免费提供化学虚拟仿真实验教学平台使用账号60个，帮助我们顺利完成了2021级药学本科生《有机化学实验》课程实验部分的剩余内容，现将我院组织及使用平台课程资源的相关情况及感悟总结如下：

通过该虚拟仿真平台，我院2021级药学本科生59人学习了《有机化学实验》课程中，包括乙酸乙酯的制备、甲基橙的制备、从茶叶中提取咖啡因等在内的实验操作。使用老师和学生一致认为课程资源新颖、内容丰富，课程知识学习情景代入感强，体验感十足，一定程度上改变了线上课堂教学的枯燥乏味。特别是操作提示和演示很详细，一步步教会大家实验及仪器操作，帮助性很大。

最后，感谢郑州大学国家级化学虚拟实验教学中心对我院实验教学提供的支持与帮助！



情况属实！
2022.10.9

郑州大学化学虚拟仿真实验教学平台使用反馈

2022年4月，西宁爆发新冠疫情，学校实施封闭管理2月余久，理论课的教学任务可通过线上方式完成，但实验教学一直无法开展。感谢郑州大学国家级化学虚拟仿真实验教学中心，为我中心免费提供化学虚拟仿真实验教学平台使用账号30个，帮助我们顺利完成了研究生及本科生《仪器分析》课程实验部分的剩余内容。现将我中心组织及使用平台课程资源的相关情况及感悟总结如下：

通过该虚拟仿真平台，我院2021级研究生14人学习了《现代仪器分析方法及实验》课程中，包括红外、气质联用、XRD等在内的6种大型仪器的操作；2019级应化、化工、环境专业本科生约280人次观看了老师通过平台进行的HPLC、气质联用、XRD等虚拟实验演示讲解，其中应化专业学生90余人次，轮流登录平台进行了虚拟实验操作。使用老师和学生一致认为课程资源新颖，内容丰富，课程知识学习更有情境代入感，游戏体验感十足，一定程度上改变了线上课堂教学的枯燥乏味。特别是操作提示和演示很详细，一步步教会大家大型仪器的操作，帮助性很大。

最后，感谢郑州大学国家级化学虚拟仿真实验教学中心对我中心仪器分析实验教学提供的帮助！

青海大学化工学院化学教学中心

2022年6月25日

郑州大学化学虚拟仿真实验教学平台使用证明

2021年10月，受到新冠疫情影响，河南工业大学实施封闭管理，线下化学实验教学工作全面陷入停滞。为了克服疫情影响，我院采用郑州大学化学学院提供的虚拟仿真实验教学平台，开展了《无机化学实验》、《有机化学实验》、《分析化学实验》等课程的线上授课工作，2020级、2021级化学专业、应用化学专业、化学工程专业学生800余人进行了学习。

郑州大学化学虚拟仿真实验教学平台实验内容丰富，开放性强。通过郑州大学提供的免费账号，学生登录后即可在网上进行实验预习、实验操作和课程考核全过程学习，了解实验仪器结构和使用方法，掌握实验原理和安全注意事项。该平台在疫情期间的免费开放和共享，有效弥补了实验教学环节的空缺，降低了教学成本和安全风险。

河南工业大学化学化工学院

2022年10月11日





“101 计划”核心教材
化学领域

基础化学实验

顾 问 郑兰荪

主 编 张剑荣 章文伟 邓顺柳 李维红 任艳平
李一峻 李厚金 淳 远 马 荔

中国教育出版传媒集团
高等教育出版社

前言

根据“教育部高等教育司关于做好基础学科相关领域本科教育教学改革试点工作(系列‘101计划’)的通知”(教高司函[2022]12号)精神,为着力培养基础学科拔尖创新人才,助力我国在2035年建成世界重要人才中心和创新高地,于2023年4月启动化学“101计划”。中山大学高松院士牵头,成立化学“101计划”专家组,进行“总体谋划,全面指导”。希望通过课程改革“小切口”带动解决基础研究人才培养“大问题”,实现化学学科高等教育改革创新发展的“强突破”。为此,专家组规划建设了12门核心课程,它们是:普通化学、无机化学、有机化学、分析化学、物理化学、结构化学、高分子化学与物理、化学生物学、基础化学实验、合成化学实验、化学测量学实验、化学生物学实验。通过核心课程建设,推动一流核心教材与教案、核心实践项目、核心师资团队的建设,全面探索和实践化学领域人才培养的新理念、新内容、新模式,引领带动高等化学人才培养质量的整体提升。

“基础化学实验”课程建设的指导专家是化学“101计划”专家组成员郑兰荪院士(厦门大学),牵头高校为南京大学、南开大学和上海交通大学,牵头专家为张剑荣教授(南京大学)。30所化学拔尖学生培养计划2.0基地建设高校和部分重点院校共同参与建设。

本课程是培养化学基础研究创新人才的入门实验课程。通过本课程学习,激发学生做化学实验的兴趣,使学生学习后能够具备继续后续化学课程学习和从事化学研究的基本实验素养,并可以达到:(1)掌握物质制备、组成测定、结构分析、性质表征的基本实验知识、操作技能和实验技术(包括相应的实验安全防护),并能够灵活运用;(2)具备能够运用科学思维与方法进行化学研究的意识和初步能力,逐步养成独立思考的习惯;(3)树立和培养学生实事求是、求真务实、不畏困难、勇于探索的科学品德和精神,为培养具备国际竞争力的高素质化学创新人才筑好扎实基础。

本课程以化学“101计划”专家组提出的“总体思路”为指导思想,通过守正创新,实现传承和发展,即守正“三基”实验训练,通过融入科学前沿、现代信息技术与学习方式等核心要素,创新“实验内容、教学方法和教学手段”,立德树人,为培养化学基础研究创新人才打下基础。

本课程分为6个知识模块和50个知识点。6个知识模块分别为实验

室安全与防护、基本操作、合成与制备、分离与纯化、测量与表征技术和仪器设备与软件等,如图1所示。设计必修内容为4学分,128学时,开设32个(4小时)或16个(8小时)实验。指定选修或选修内容为2学分,64学时。本课程建议开设时间是本科一年级的上、下两个学期。与课程相应的教材内容分为两大部分:第一部分是基础知识与基本实验技能,介绍实验室安全与防护、化学实验基本操作、常用仪器设备与使用方法、实验结果的处理等;第二部分是实验部分,共选编了35个经典实验,20个前沿和特色实验。通过以合成和测量为载体的单元实验或小综合实验,服务于基础单元操作学习、基本技能训练,或成为合成化学实验、化学测量学实验等后续课程必需的先导学习内容。

在实验项目编排上,每一类实验设计2~3个不同项目,分为经典实验内容载体、前沿实验内容载体或特色教学内容载体,例如:实验甲设计为大家公认的经典实验内容载体,实验甲A则设计为与实验甲教学目标类似的前沿实验内容载体或特色实验内容载体,供大家选用和有序过渡;在前沿和特色实验内容方面,有(1)从原子(实验6-10)、超分子(实验7-5B)、原子团簇(实验7-5C)、纳米晶体(实验7-7,7-8)到宏观晶体等一系列不同尺度物质的制备、结构或性质的实验内容;(2)强调了“物质构效关系”的实验内容,如:过渡金属配合物配位数变化或配体取代导致的溶剂/热致变色效应(实验7-5)、稀土发光配合物的长寿命荧光性质(实验7-5A)、自旋转换材料的热致变色性质(实验7-5D)、共轭有机极性分子在不同极性分子溶剂中的溶致变色效应(实验7-6B);(3)反映最新的科技成就、研究热点或重大应用突破的实验内容,如与太阳能(风能)制氢储能并再转化为电能的实验(实验8-1)。

为了使大家更好地理解实验内容、组织实验教学、完成教学任务,达到教学目标,本教材还另外编写了主要实验项目的教案,也将结集出版。

化学实验基本操作、基本技术、常用仪器设备与使用方法等内容是基础化学实验课程的重要组成部分,为了使大家在教学中有所参照,本教材也将配套出版:(1)《无机化学实验操作规范建议》;(2)《分析化学实验操作规范建议》;(3)《有机化学实验操作规范建议》;(4)《物理化学实验操作规范建议》。这里所说的规范是指约定俗成或明文规定的标准。化学实验操作规范对通用化学实验技术作出规定,具有如下特点:(1)操作科学合理、高效且兼顾美感;(2)安全风险最低、成功率最高;(3)任何受训练的人按照该要求操作都能够成功达到目标。制定化学实验操作建议规范,可以规范实验教学、提高实验效率、减少安全风险和生命财产损失、保护学生并树立良好的工作形象,提高法律法规意识。

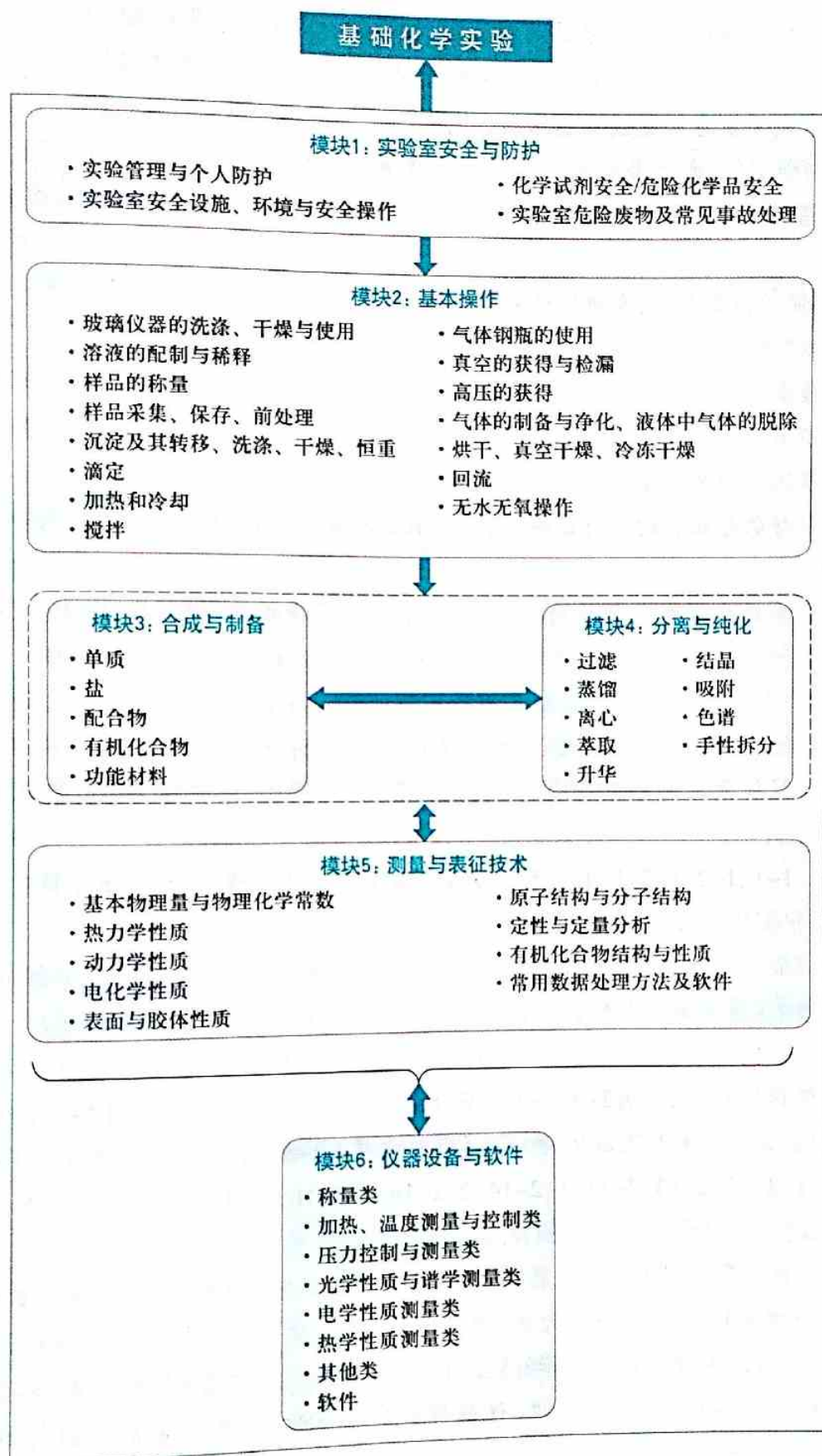


图1 基础化学实验课程知识模块关系图

核心师资团队建设是课程和教材建设的根本。为了切实提升教师的教育教学水平,本课程成立了课程提升组,由大连大学孟长功教授牵头,南京大学俞寿云教授负责实施,欧阳津(北京师范大学)、杨屹(北京化工大学)、杨立(上海交通大学)、刘阳(南开大学)和俞寿云教授在全国30所拔尖2.0基地高校范围内,具体组织实验教学典型案例课堂观察学习活动,同时,鼓励各被观察的典型案例采取直播、录播等手段提高课堂观察的教师参与度,促进校际交流,有效地提升教学质量。

“课程质量评价标准”是为教师提供评价课程建设质量的参考依据,本课程也成立了“课程质量评价标准”建设组,由山东大学张树永教授、大连理工大学姜文凤教授负责制定课程质量的评价原则、方法和指标,以促进课程质量的持续改进和提高,确保学生能够接受优质的教学服务。

与课程相应的教材建设由化学“101计划”专家组成员、教育部化学类专业教学指导委员会主任郑兰荪院士负责总指导,教育部化学类专业教学指导委员会副主任孟长功教授、委员张树永教授指导,张剑荣、章文伟、邓顺柳和李维红教授总体策划了教材编写,包括制定教材大纲、规划内容、筛选实验项目、组织评审、修改书稿等。教材编写具体分工如下:

绪论,负责人:章文伟(南京大学)、张剑荣(南京大学)

第一章 实验室安全与防护,负责人:马荔(上海交通大学)、张剑荣(南京大学)

1-1、1-2、1-3、1-4、1-5,马荔(上海交通大学)、杨玲(北京大学)、朱平平(中国科学技术大学)

第二章 化学实验基本操作,负责人:任艳平(厦门大学)、李厚金(中山大学)、张剑荣(南京大学)

2-1-1,曾秀琼(浙江大学)、李厚金(中山大学);2-1-2、2-1-3、2-5,曾秀琼(浙江大学);2-2、2-3、2-6,任艳平(厦门大学);2-4、2-14-4,赵发琼(武汉大学);2-7、2-9,李一峻(南开大学);2-8,胡锴(武汉大学);2-10、2-11、2-12、2-13、2-14-1、2-14-2、2-14-3、2-16,李厚金(中山大学);2-15周金梅(厦门大学)、李厚金(中山大学)

第三章 常用仪器设备与使用方法,负责人:李厚金(中山大学)、溥远(南京大学)、任艳平(厦门大学)、李一峻(南开大学)、张剑荣(南京大学)

3-1,李一峻(南开大学);3-2-1、3-2-2、3-2-3,范勇(吉林大学);3-2-4、3-2-5、3-2-6、3-2-9、3-3,任艳平(厦门大学);3-2-7、3-8、3-11-2、3-11-3,李厚金(中山大学);3-2-8,袁汝明(厦门大学);3-2-10、3-2-11,曾秀琼(浙江大学);3-2-12,李婉(中国科学技术大学);3-5、3-11-1,赵发琼(武汉大学);3-6、3-9,溥远(南京大学);3-7、3-10,刘永梅(复旦大学);

3-11-4, 苏海峰(厦门大学)、邓顺柳(厦门大学)

第四章 实验结果的处理, 负责人: 李一峻(南开大学)

4-1、4-2、4-3, 李一峻(南开大学)

第五章、第六章、第七章、第八章 负责人: 章文伟(南京大学)、邓顺柳(厦门大学)、李维红(北京大学)、李厚金(中山大学)、淳远(南京大学)、张剑荣(南京大学)

第五章 基本操作实验

实验 5-1、实验 5-2、实验 5-5、实验 5-5A、实验 5-5C, 李维红(北京大学); 实验 5-1A, 李婉(中国科学技术大学); 实验 5-2A, 章文伟(南京大学); 实验 5-2B, 胡锴(武汉大学); 实验 5-3、实验 5-3A、实验 5-6、实验 5-7、实验 5-8、实验 5-8A、实验 5-8B, 李厚金(中山大学); 实验 5-4, 李一峻(南开大学); 实验 5-5B, 朱志伟(北京大学); 实验 5-5D, 赵华绒(浙江大学); 实验 5-8C, 谢小敏(上海交通大学)

第六章 化学原理与测量实验

实验 6-1、实验 6-4A、实验 6-5, 李维红(北京大学); 实验 6-1A、实验 6-1B, 邓顺柳(厦门大学); 实验 6-2、实验 6-3、实验 6-4、实验 6-5A、实验 6-7, 章文伟(南京大学); 实验 6-2A、实验 6-6, 淳远(南京大学); 实验 6-6A, 刘永梅(复旦大学)、淳远(南京大学); 实验 6-8, 刘永梅(复旦大学); 实验 6-9, 朱万春(吉林大学); 实验 6-10, 许新华(同济大学)

第七章 制备、表征与性质测试实验

实验 7-1、实验 7-8、实验 7-9, 邓顺柳(厦门大学); 实验 7-2、实验 7-7, 王翊如(厦门大学); 实验 7-3、实验 7-4, 章文伟(南京大学); 实验 7-5, 任艳平(厦门大学); 实验 7-5A, 石梅(复旦大学); 实验 7-5B, 王秀云(大连理工大学); 实验 7-5C, 李恺(郑州大学); 实验 7-5D, 邱晓航(南开大学); 实验 7-6, 李厚金(中山大学); 实验 7-6A, 张慧君、周金梅(厦门大学); 实验 7-7A, 王海媛(天津大学); 实验 7-8A, 袁廷、范楼珍(北京师范大学)

第八章 特色实验

实验 8-1, 刘亚菲(同济大学); 实验 8-2, 胡锴(武汉大学); 实验 8-3, 马云飞(华东理工大学); 实验 8-4, 姚奇志、李娇、刘红瑜、李玲玲(中国科学技术大学)

陈六平教授(中山大学)审阅了第一章、吴琳副教授(南京大学)审阅了李厚金编写的有机部分及相应仪器设备内容、陈六平和张树永教授审阅了淳远编写的物化部分及相应仪器设备内容、张剑荣和章文伟教授审阅了任艳平负责的无机部分及相应仪器设备内容、李维红教授审阅了李一峻负责的分析部分及相应仪器设备内容、邓顺柳教授审阅了李维红和章文伟编写

的实验、章文伟教授审阅了邓顺柳、王细如、任范平编写的实验,20个前沿和特色实验由李维红、章文伟和张剑荣教授审阅。全书最后由张剑荣、章文伟、邓顺柳和李维红教授修改定稿。

本课程是一门化学“101计划”专家组规划的全新实验课程。为了建设这门课程,建立了课程虚拟教研室、教材和教案编写组、化学实验操作规范编写组、课堂提升计划工作组、课程质量评价标准建设组,除全国30所化学拔尖学生培养计划2.0基地建设高校外,部分兄弟高校(如苏州大学施建林、赵彦教授,山西大学赵俊生教授)也参与了这门课程的建设。在此感谢所有参与化学“101计划”基础化学实验课程的建设者。在本书出版之际,还要感谢化学“101计划”、南京大学、南开大学和上海交通大学的支持,感谢高等教育出版社各级领导和编辑对本书出版的大力支持。

由于化学“101计划”建设周期短,加上编者知识水平所限,疏漏和不当之处,恳请读者批评指正,以便重印再版之际可以进一步修改提高。

编者

2024年10月

高等学校教材

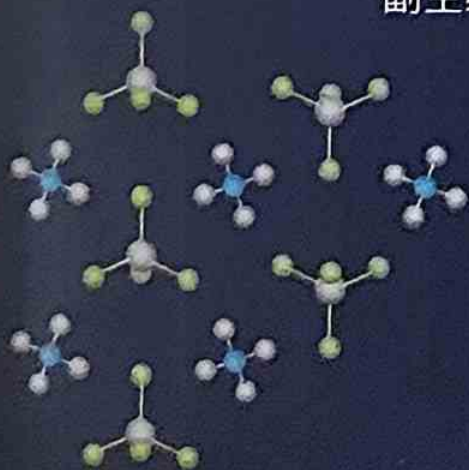
大学化学实验

Experiments of College Chemistry

厦门大学化学化工学院

主 编 任艳平 王翊如

副主编 邓顺柳 黎 朝 连 伟



中国教育出版传媒集团
高等教育出版社

浓度 NaCl 溶液的密度不同,并所用 NaCl 溶液的浓度也不一定准确,在实际处理数据时,就用水的密度代替 NaCl 溶液的密度。

(5) 相对误差计算公式为

$$\text{相对误差} = \frac{\text{测定值}(x_i) - \text{真实值}(x_i)}{\text{真实值}(x_i)} \times 100\%$$

(6) 阿伏伽德罗常数的每次实验测定值,其误差在 $\pm 5\%$ 以内为合格,否则为不合格。

(7) 作为电极的 Cu 片和螺圈状 Cu 线可重复使用。

五、思考题

(1) 整个电解过程中,为什么要维持电流恒定?

(2) 为什么电解液的 pH 要为 12? 如果电解液的 pH 低于 3,会对 Cu_2O 的制备产生什么影响?

(3) 制备 Cu_2O 的方法有哪些? Cu_2O 具有哪些性质?

(4) 如何测量 H_2 压力? 在计算 H_2 压力时,为什么要用大气压力减去同温度下水的饱和蒸气压与量气管中水柱高度产生的压力?

(5) 为什么要将 Cu 线的裸露部分卷成螺圈状,并应全部插入量气管的倒口中?

(6) 在计算 H_2 压力时,要减去量气管中液柱产生的压力。在实验时要量取量气管中液柱高度以及将液柱高度(cm)换算成 Pa(严格来说,要用 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液的密度计算)都比较麻烦,那么,如何改进实验装置,像测定 Mg 的摩尔质量实验一样,使量气管内外气体压力一样?

六、参考文献

陆根土,王中庸.无机化学实验教学指导.2版.北京:高等教育出版社,1992.

七、助学导学内容

霍宣竹,刘乙熹,吴其宇,等.“电解法制备 Cu_2O 及量气法测定阿伏伽德罗常数”一体化实验及其实施结果与讨论——向全国不同层次高校的大一学生推荐一个微实验,大学化学,2024,39(3):302—307.



实验 13 聚集诱导发光铜(I)碘簇合物 $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{BINAP})_2$ 的合成及其在构筑长余辉发光材料中的应用

一、预习要点

(1) 聚集诱导发光(aggregation-induced emission, AIE)。

(2) 簇合物及其制备方法以及铜碘簇合物的合成原理和方法。

(3) 光致发光与长余辉发光现象及其原理。

二、实验原理

聚集诱导发光(aggregation-induced emission, AIE)是指某一类含有特殊结构的分子,其在溶液分散状态下无光致发光性能而在聚集状态或固体状态下具有强烈光致发光性能的一种化学现象。如本实验中合成得到的铜(I)碘簇合物 $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{BINAP})_2$,其固体具有强烈的发光性能,而其二氯甲烷溶液没有发光性能。AIE现象由我国科学家唐本忠院士于2001年首先发现并报道,历经20多年的发展,具有AIE性能的分子已被广泛应用于有机光电材料、荧光探针、生物成像、过程监测等诸多领域,成为国际公认的化学科学研究的前沿热点之一。

金属原子簇合物简称金属簇合物,是由几个乃至上千个原子、分子或离子通过物理或化学结合力组成的相对稳定的微观聚集体,其物理和化学性质随所含原子数目变化而变化,是介于原子、分子与宏观固体物质之间的物质结构的新层次。金属簇合物包括含有配体的金属簇合物和不含配体的金属“裸簇”(称为金属团簇,如金属超微粒)。对于金属簇合物的设计、制备和性能研究,也是当今无机化学研究的前沿热点之一。

含有配体的金属簇合物,如由其他配体稳定的 $\text{Cu}(\text{I})$ 和 I^- 相连组成的铜碘簇合物,其中 $\text{Cu}(\text{I})$ 具有 d^{10} 满壳层电子结构,常常表现出优异的发光性能。 I^- 作为桥联配体与 $\text{Cu}(\text{I})$ 配合形成结构各异的铜碘簇分子,如图3-10所示。

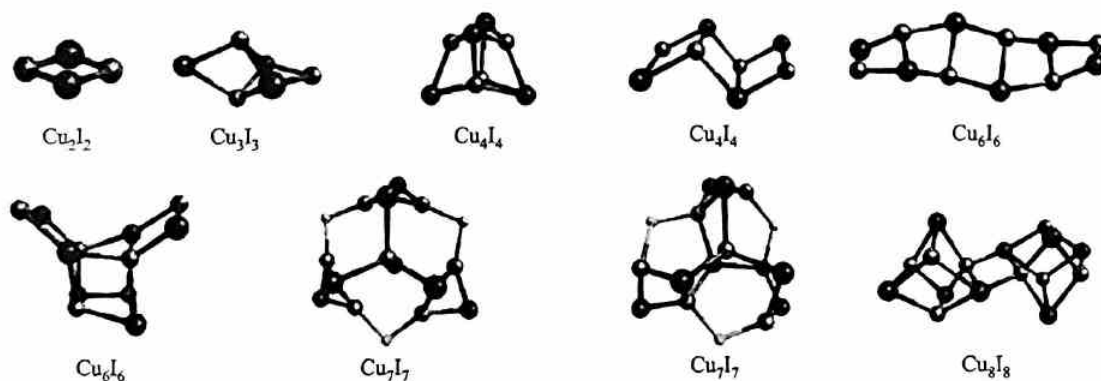
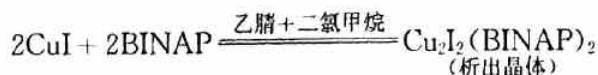


图3-10 几种铜碘簇的核心结构图(略去其他配体)

本实验内容主要包括:①合成一种具有聚集诱导发光特性的双膦配体保护的铜碘簇合物,了解其配位结构和晶体结构;②将该簇合物掺杂于三苯基膦基质中,得到一种具有长余辉发光特性的复合材料;③试验铜碘簇合物及其在二氯甲烷溶液的光致发光性质及掺杂复合材料的光致发光及长余辉发光性质,认识和学习光致发光及长余辉发光的现象及机理。其内容概要如图3-11所示。

1. 铜碘簇合物 $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{BINAP})_2$ 的合成与结构

本实验中,以乙腈和二氯甲烷作为反应介质,通过2,2'-双(二苯基膦基)-1,1'-联萘[2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthalene, BINAP]配体与 CuI 作用,得到具有 Cu_2I_2 核心的铜碘簇合物 $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{BINAP})_2$ 。有关反应式为



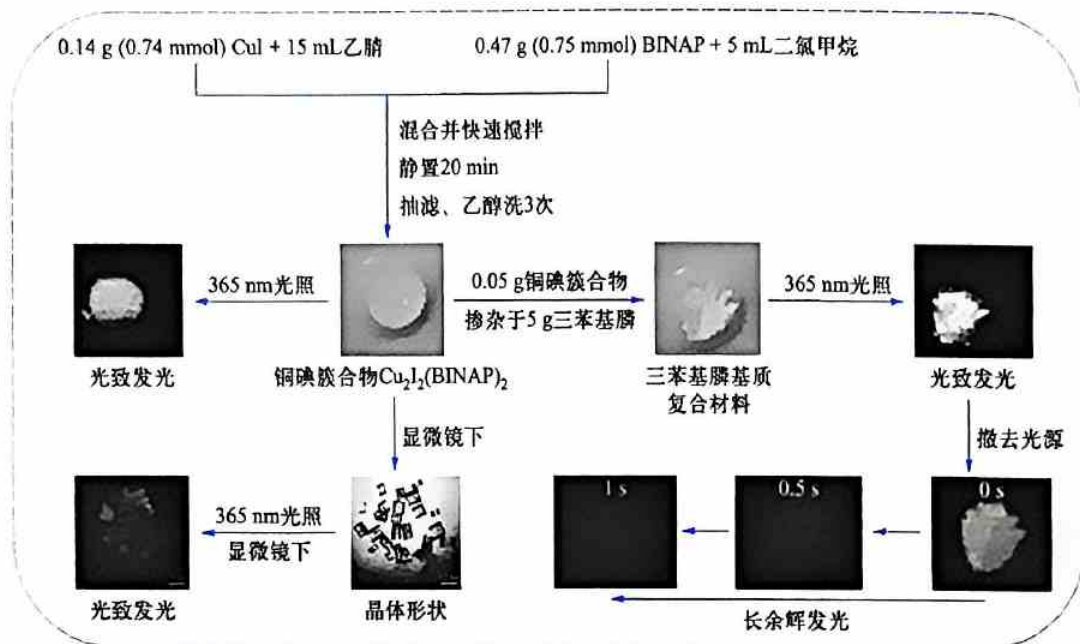


图 3-11 聚集诱导发光铜(I)碘簇合物 $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{BINAP})_2$ 的合成及其在构筑长余辉发光材料中的应用实验内容概要图

在所给定的制备条件下得到的产物为黄色晶体,可通过 X 射线单晶衍射测定该簇合物的结构。文献报道,所合成的铜碘簇合物为六方晶系,其晶胞参数如表 3-4 所示,其配位结构如图 3-12 所示,其分子核心(Cu_2I_2)结构如图 3-10 所示。

表 3-4 铜碘簇合物 $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{BINAP})_2$ 的晶胞参数

化学式	$\text{C}_{88}\text{H}_{64}\text{Cu}_2\text{I}_2\text{P}_4$
分子量	1626.28
晶系	六方晶系
空间群	$P6_3$
$a=b/\text{\AA}^\oplus$	25.9178
$c/\text{\AA}$	18.7907
$\alpha=\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	120
晶胞体积/ $\text{\AA}^3$	10931.3
晶体密度/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.48217

① $1 \text{\AA}=10^{-10} \text{m}$ 。

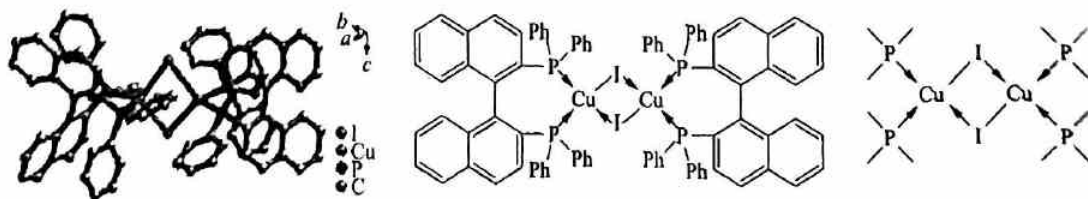


图 3-12 铜碘簇合物 $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{BINAP})_2$ 的配位结构图

从图 3-12 可以看出, Cu(I) 采用 sp^3 杂化方式, 两个 I^- 作为桥联配体将两个 Cu(I) 连接起来, 形成一个 Cu_2I_2 的核心, 每个 BINAP 配体中两个 P 原子的孤对电子填入 Cu(I) 的 sp^3 杂化轨道中, 与两个 I^- 形成四面体结构。

2. 铜碘簇合物掺杂于三苯基膦基质中的复合材料制备

在一定量三苯基膦(作为基质)中加入很少量铜碘簇合物的过程称为掺杂, 所得到的混合物称为复合材料。其目的是在三苯基膦基质中引入“三苯基膦-铜碘配合物”离子对发光中心, 促进长余辉发光产生。

按照质量比 100:1 称取三苯基膦与铜碘簇合物, 以乙醇为介质, 并于 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中加热搅拌, 使两种物质充分混合后, 自然冷却至室温, 得到铜碘簇合物掺杂于三苯基膦基质中的复合材料。

3. 铜碘簇合物 $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{BINAP})_2$ 的光致发光

分子的光致发光过程可以用雅布朗斯基发光能级图(图 3-13)进行说明。

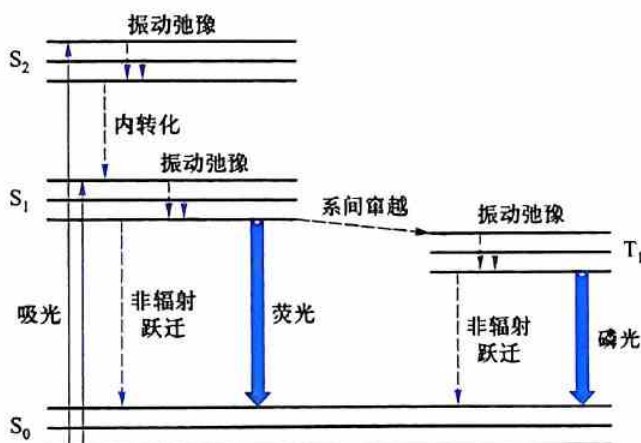


图 3-13 雅布朗斯基发光能级示意图

在分子吸收光的过程中, 光子将能量转移给分子, 使得分子中的电子从较低的能级跃迁至较高能级, 形成激发态分子。电子从分子的第一激发单重态(S_1)回到基态(S_0)的过程中, 会产生辐射跃迁(即荧光)和非辐射跃迁。非辐射跃迁则伴随着振动松弛、内转化等过程, 导致激发态能量以热能的形式传递给周围介质。具有 AIE 特性的分子由于其特殊的分子结构, 在聚集状态下可以有效限制非辐射跃迁的发生, 得到较高的发光效率。除了以上过程, 少数分子在激发态还可以通过系间窜越过程, 将激发态电子转移至第一激发三重态(T_1), 从该状态回到基态时产生的发光, 即为磷光。磷光相对于荧光来说具有较长的发光寿命。

4. 铜碘簇掺杂的三苯基膦的长余辉发光

长余辉发光是一种特殊的光致发光, 指的是在光源激发下, 材料发出可见光的同时, 将获得的部分光能储存起来, 在激发停止后, 继续以光的形式将储存的能量缓慢释放出来的现象。具有长余辉发光性能的材料多为磷光材料。由于激发态自旋禁阻及三线态对水、氧、温度等因素敏感的原因, 多数物质难以表现出磷光特性, 而在室温下、空气中能表现出长余辉发光的材料则更是难得。如何使物质具有长余辉发光性能, 开发其在印刷防伪、应急显示、时间分辨成像等领域的应用, 成为当今化学研究的前沿热点之一。

在本实验中,将铜碘簇合物掺杂于三苯基膦固体基质中,通过形成“三苯基膦—铜碘配合物”离子对发光中心,如图 3-14 所示,促进三苯基膦发生系间窜越,产生具有超长寿命的长余辉发光,其肉眼可见的延迟发光可达数秒甚至数十秒。实际上,其相关机理较为复杂。

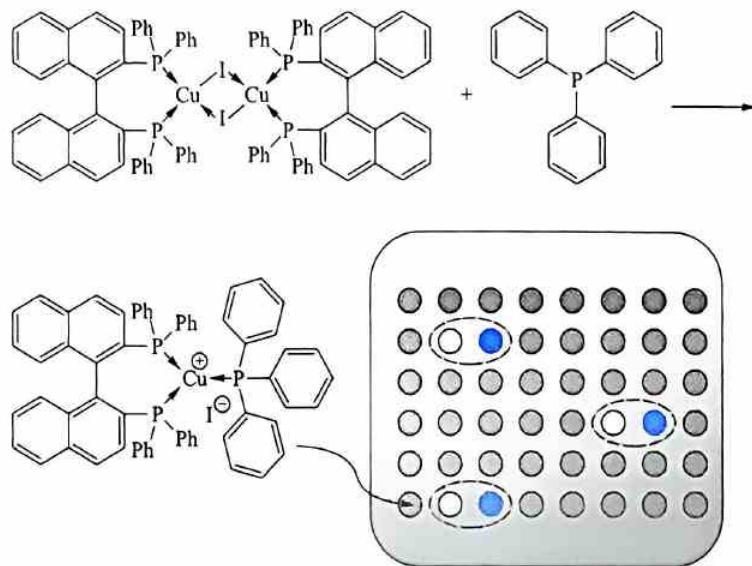


图 3-14 铜碘簇合物 $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{BINAP})_2$ 掺杂的三苯基膦长余辉发光产生的机理示意图

三、实验内容

1. 铜碘簇合物 $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{BINAP})_2$ 的合成

称取 0.14 g (0.74 mmol) CuI 固体于 50 mL 锥形瓶中,加入 15 mL 乙腈,搅拌至溶解完全;另称取 0.47 g (0.75 mmol) BINAP 固体于 50 mL 锥形瓶中,加入 5 mL 二氯甲烷,搅拌至溶解完全(规范操作:搭建回流装置,电磁搅拌至溶解完全)。将两种溶液迅速混合并快速搅拌均匀后,室温下静置 20 min 使反应完全,显微镜下可以观察到溶液中逐渐出现黄色块状晶体(显微结晶反应)。抽滤,用 30 mL 乙醇洗涤晶体三次,将晶体转至已称量的表面皿中,再利用显微镜观察所得试样的均一度及晶体的形貌。将所得晶体放入 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 10 min,称量,计算产率。

2. 铜碘簇合物掺杂于三苯基膦基质中的复合材料制备

称取 5 g (19 mmol) 三苯基膦于 50 mL 锥形瓶中,加入 15 mL 乙醇和 0.05 g (0.03 mmol) 铜碘簇晶体,于 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中加热搅拌 15 min 至固体完全溶解。自然冷却至室温,有晶体析出,显微镜下可以观察晶体的生长过程及晶体的形貌。抽滤,得到铜碘簇合物掺杂的三苯基膦复合材料。

3. 铜碘簇合物 $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{BINAP})_2$ 及铜碘簇合物掺杂的三苯基膦复合材料的发光现象

(1) 分别将铜碘簇合物及其二氯甲烷溶液、铜碘簇合物掺杂的三苯基膦置于点滴板上,用 365 nm 紫外手电筒照射试样,观察试样的发光情况;关掉紫外手电筒,观察对比试样的发光情况,解释光致发光和长余辉发光的区别与联系。

(2) 同样用 365 nm 的紫外手电筒分别照射 BINAP , CuI 和三苯基膦固体,观察现象。关掉紫外手电筒,继续观察情况。

4. 延伸实验——合成不同形貌的铜碘簇合物

可两人一组,分别采取扰动(搅拌使反应完全)和不扰动(静置 20 min 使反应完全)的方法制备铜碘簇合物。通过对比,可以更加直观地考察不同合成条件对产物形貌的影响。

5. 拓展实验

(1) 测定铜碘簇合物 $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{BINAP})_2$ 的 XRD 图谱,并与用其 X 射线单晶结构分析数据模拟的 XRD 图谱进行比较,进一步分析铜碘簇合物的组成和纯度。

(2) 用原子吸收光谱法测定铜碘簇合物中 $\text{Cu}(\text{I})$ 含量,分析铜碘簇合物的组成和纯度。

(3) BINAP 有 R 和 S 两种不同构型。因此,理论上来说,利用不同 BINAP 配体合成的铜碘簇合物将有三种不同的旋光异构体。根据文献报道,用消旋的 BINAP 配体合成的铜碘簇为立方晶体,与本实验采用单一手性 BINAP 所得的六方晶体不同。可引导学生讨论和实践有关内容。

四、注意事项

(1) 使用紫外手电筒时,应避免紫外光照射眼睛和皮肤。

(2) 要得到形貌优良的铜碘簇合物 $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{BINAP})_2$ 晶体,需注意以下六点:

① 盛放反应物固体的容器要干燥,否则残留的水会影响反应物在有机溶剂乙腈和二氯甲烷中的溶解性。

② 二氯甲烷的沸点为 $40\text{ }^\circ\text{C}$,挥发性强。所以,用二氯甲烷作溶剂溶解配体 BINAP 时,应加回流装置。

③ CuI 和 BINAP 应完全溶解后再进行混合,如果溶解不完全,会导致在晶体生长过程中产生包覆现象,降低产物纯度,或者产生晶体颗粒大小不一的簇合物产物。

④ 铜碘簇合物的溶解性较差,容易在溶液中快速析出,因此须迅速将两种反应物溶液进行混合并快速搅拌均匀,避免反应物局部过浓,析出大颗粒的粉末产物。

⑤ 在静置过程中,不要扰动反应体系,以得到形貌良好的晶体。

⑥ 本实验采用的 BINAP 配体为单一手性的 BINAP 配体(R 或 S 皆可)。若采用外消旋 BINAP 配体,则无法得到六方晶体,这主要是手性和外消旋配体的溶解性不同导致的。

(3) 实验中用到乙腈、二氯甲烷和乙醇等挥发性溶剂及 BINAP 和三苯基膦有机化合物,注意其使用规范和有机废液的分类回收。

五、思考题

(1) 举例说明什么是金属簇合物。金属簇合物有哪些分类。

(2) 什么是光致发光和长余辉发光? 什么是磷光?

(3) 根据表 3-4 所给出的晶胞参数,如分子量和晶体密度等数据,计算每个晶胞中所含有的铜碘簇合物分子的个数。

六、参考文献

[1] Troyano J, Zamora F, Delgado S. Copper(I)-iodide cluster structures as functional and processable platform materials. *Chem Soc Rev*, 2021, 50: 4606.

[2] Liang Xiao, Luo Xufeng, Yan Zhiping, et al. Organic long persistent luminescence

through in situ generation of cuprous(I) ion pairs in ionic solids. Angew Chem Int Ed, 2021, 60: 24437.

七、助学导学内容

- (1) 第三届全国大学生化学实验创新大赛, 选手作品之一——实验视频。
- (2) 第三届全国大学生化学实验创新大赛, 选手作品之一——演示文稿。
- (3) 曾芃誉、白冰、兰佳琦, 等. 一种聚集诱导发光(AIE)铜碘簇合物的合成及其在构筑长余辉发光材料中的应用. 大学化学, 2023, 38(4): 207–215.
- (4) 李恺, 何占航, 李中军, 等. 以“聚集诱导发光(AIE)”理论为载体开展化学类课程思政建设的研究与实践. 大学化学, 2021, 36(3): 253–257.



(1)



(2)



(3)



(4)

实验 14 黄色 Cu(II) 配合物的小量固相合成及其热致变色现象

一、预习要点

- (1) 热致变色现象及热致变色材料。
- (2) 可逆热致变色材料及其应用。
- (3) 配位化学的晶体场理论。
- (4) 热致变色配合物的变色原理。



教学课件

二、实验原理

有些材料在温度高于或低于某个特定温度区间会发生颜色变化, 这种材料被称为热致变色材料(thermochromic materials), 简称热色材料, 也叫温致变色材料。热致变色材料的热变色性主要分为两类, 即化合物的颜色能够随温度升降, 能反复发生颜色变化的称为可逆热致变色, 而温度变化时只能发生一次颜色变化的称为不可逆热致变色。

目前, 科学家们已在无机物、有机物、聚合物及液晶等各类化合物中发现大量具有热致变色特性的物质, 人们通过肉眼即可观察到这些物质的颜色变化。热色材料按组成材料的物质种类可分为热致变色无机材料(如碘化物、配合物等)和热致变色有机材料(如螺吡喃、荧光类衍生物、聚噻吩、液晶类材料等)。

热致变色材料最初被用作示温材料。将其涂布在一些无法用普通温度计或热电偶测温的特殊场合的物体表面(如机器部件过热温度检测), 根据其颜色变化指示温度及温度分布。20 世纪 80 年代以来, 可逆热致变色材料作为一类具有颜色记忆功能的智能型材料已广泛用于日常生活的各个领域, 如热敏染料、变色釉瓷(如变色水杯、工艺品等)、防伪材料(如防伪商标、保密文件使用的变色墨水)等。随着新型热致变色材料的开发, 其应用也逐

样可以减少灼烧和称量的次数。

(6) 绝不可将热的坩埚直接放在玻璃滴定台(会炸裂)和实验台面上(会烫伤起泡而损坏),而应放在白瓷板上。

五、思考题

(1) 试样溶液为什么要用 HCl 溶液酸化? 若 HCl 溶液加入太多会有什么影响? 可以用 HNO_3 溶液酸化吗? 为什么?

(2) 怎样用沉淀理论来解释本实验中的沉淀条件?

(3) 如果在 BaSO_4 沉淀中包夹 BaCl_2 , 则将使测定结果偏高还是偏低?

(4) 试拟出用沉淀重量法测定可溶性钡盐中 Ba^{2+} 含量的实验步骤。测定 SO_4^{2-} 时, 沉淀剂 BaCl_2 溶液过量 20%~25%; 测定 Ba^{2+} 时, 沉淀剂稀 H_2SO_4 溶液可过量多少? 为什么?

实验 59 热镀锌钢构件酸洗废液资源回收 ——从热镀锌钢构件酸洗废液中回收盐酸和 氯化亚铁及其纯度分析

一、预习要点

- (1) 从热镀锌钢构件酸洗废液中回收盐酸和氯化亚铁的原理及其测定方法。
- (2) 标定盐酸的基准物质及指示剂。
- (3) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法测 Fe^{2+} 的原理和方法。
- (4) 电感耦合等离子体发射光谱仪(inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP-OES)测定金属离子含量的原理和方法。



教学课件

二、实验原理

热镀锌(hot-dip galvanizing)也叫热浸镀锌,是钢铁、铸铁构件等浸入熔融的锌液中获得金属覆盖层的一种防腐方式,也是延缓钢铁腐蚀的重要手段之一。在钢构件镀锌之前需要用盐酸对钢构件表面进行前处理,即酸洗工艺,需将钢构件表面浸蚀在盐酸中,以除去钢构件表面上的铁锈和氧化膜。钢铁在盐酸中酸洗时产生 FeCl_3 和 FeCl_2 。酸洗件一般严重生锈的很少,因此,酸洗液中主要含有 FeCl_2 。随着酸洗液中 FeCl_2 的增多,酸洗液中 HCl 浓度逐渐降低,其腐蚀效率逐渐降低直至失效。失效的酸洗液的主要成分为 FeCl_2 、残余盐酸,如果不处理而直接排放,将会严重污染环境。

热镀锌工艺酸洗废液处理方法很多。在实验室,通过蒸馏法使溶液中挥发性的溶质 HCl 和水一起蒸发,冷凝后形成高品质盐酸;随着溶液体积的减小,溶液中不挥发的溶质 Fe^{2+} 的浓度增加,形成 FeCl_2 过饱和溶液,冷却后则有 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体析出,达到溶液中挥发性溶质与不挥发溶质的分离。

可用酸碱滴定法测定所回收盐酸的总量;用氧化还原滴定的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法测定 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 产物中 Fe^{2+} 的含量;用目视比色法测定 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 产物中 Fe^{3+} 的含量;用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 产物中 Zn^{2+} 的含量。

实验室现有热镀锌钢构件酸洗废液 100 mL(大约含有 0.25 mol HCl, 50 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及 2 g ZnCl_2), 根据表 6-5 所给出的有关化合物的溶解度数据和图 6-6 所示的水和盐酸的 $T-x$ 关系及其他提示, 设计详细的实验方案, 完善实验步骤, 将所给酸洗废液中的盐酸与无机盐分离, 获取可返回酸洗的盐酸, 确定回收盐酸的总量; 回收废液中的 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 并尽可能保证纯度, 同时表征其有效纯度。

表 6-5 有关化合物在水中的溶解度(g/100 g 水)

温度 $^{\circ}\text{C}$	0	10	20	30	40	60	80	100
FeCl_2	49.7	59.0	62.5	66.7	70.0	78.3	88.7	94.9
ZnCl_2	342	363	395	437	452	488	541	614

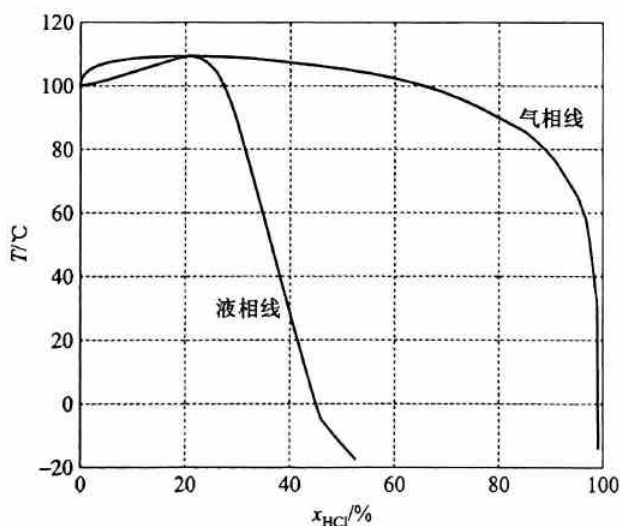


图 6-6 水和盐酸的 $T-x$ 关系示意图

三、实验内容

1. 蒸馏回收盐酸、分离氯化亚铁粗产物

按图 6-7 所示, 搭建蒸馏装置, 磁力搅拌下用甘油浴加热至 150°C 左右。收集馏出的盐酸, 待有溶液馏出时开始计时。注意根据酸洗废液成分估算馏出液的体积, 适时停止加热, 不要蒸干。蒸馏瓶中的残余物用冰水浴冷却后抽滤, 称量粗产物质量。并记录蒸馏时间、馏出液体时加热器的温度、馏出液体积及固态粗产物质量。

2. 回收盐酸总量的测定

将冷凝管和接收瓶中的盐酸定量转至 250 mL 容量瓶中定容; 以 1% 甲基橙作指示剂, 用无水 Na_2CO_3 作基准物质标定所得盐酸的浓度, 平行标定三份。计算所标定盐酸的浓度及其平均值和平均相对偏差, 并计算回收盐酸的总量。

3. 粗产物 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的重结晶

称取 20 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 粗产物于烧杯中, 加入 0.2 g Fe 粉, 再加入 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液, 采取适当操作使 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体析出。将晶体分离出来并尽量抽干, 称量。记录所加

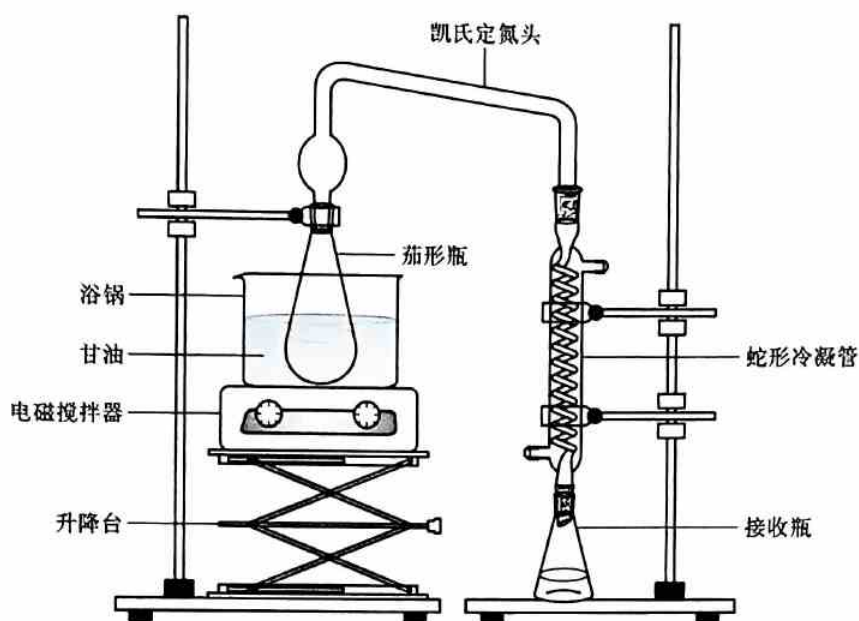


图 6-7 蒸馏回收盐酸的装置示意图

入 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液的体积、得到的晶体质量及回收的滤液体积。

4. 重结晶试样中 Fe^{3+} 含量的测定

称取 0.5 g 重结晶后的试样于 25 mL 比色管中,加入 1 mL $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液和 1 mL 25% KSCN 溶液使之溶解,用冷的无 O_2 纯水稀释至刻度,摇匀,与标准色阶对比,以确定产物的等级。记录称取试样的质量及产物等级(以 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 表示)。

标准色阶由实验室准备。I、II 和 III 级试剂色阶中 Fe^{3+} 的含量分别为 $0.02 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.04 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.08 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

5. 重结晶试样中 Fe^{2+} 含量的测定

(1) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液的配制。配制 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液 250 mL , 计算所要称取的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 基准物质的质量及 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的准确浓度。

(2) Fe^{2+} 含量的测定。用减量称量法准确称取 1.2 g 重结晶后的试样于 100 mL 烧杯中,加入 40 mL $1:1 \text{ H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$ 混合酸溶解,将溶液定量转至 100 mL 容量瓶中,用纯水稀释至刻度,充分摇匀,备用。

移取 25.00 mL 上述试样溶液于锥形瓶中,加入 $3\sim 5$ 滴 0.5% 二苯胺磺酸钠指示剂,用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定至溶液呈紫色且 30 s 不褪色,即为终点,平行测定三份。记录滴定体积,计算 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 纯度及平均相对偏差。

6. 重结晶试样中 Zn^{2+} 含量的测定

准确称取 0.5 g 重结晶后的试样于 50 mL 烧杯中,加入少量 HCl 溶液和超纯水完全溶解,然后将溶液定量转至容量瓶中,用超纯水定容。通过 ICP-OES 测定试样中 Zn^{2+} 的含量。

四、注意事项

(1) 蒸馏酸洗废液时不能蒸干。

- (2) 含铁废液、含铬废液及其他废液要分类回收。
 (3) 产物 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和蒸馏的盐酸要回收。

五、思考题

- (1) 蒸馏回收盐酸时,能否将溶液蒸干? 请阐明原因。
 (2) 用什么称量方法称量无水 Na_2CO_3 基准物质?
 (3) 写出用无水 Na_2CO_3 标定盐酸的反应式。
 (4) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定 Fe^{2+} 时加入 $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_3\text{PO}_4$ 混合酸的作用是什么?
 (5) 能否选用氧化还原滴定的 KMnO_4 法测定 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 产物中 Fe^{2+} 的含量?
 (6) 写出 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法测定重结晶产物中 Fe^{2+} 含量的有关反应式。

六、参考文献

- [1] 第12届全国大学生化学实验邀请赛无机及分析化学实验试题,2021年。
 [2] 黄利华,李恺,余旻,等. 第12届全国大学生化学实验邀请赛无机及分析化学实验试题解析. 大学化学,2022,37(2):2109117.

实验60 三氯化六氨合钴(III)的制备、成分鉴定及组成测定

钴的配合物为数众多,如 Co^{2+} 与 SCN^- 和 NO_3^- 分别形成配位数为4和配位数为8的配合离子 $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ 和 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ (NO_3^- 为双齿螯合配体)等,以及配位数为6的 Co(III) 配合离子,如 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 和 $[\text{Co}(\text{en})]^{3+}$ 等。

从图6-8所示的相关标准电极电势可以看出,二价钴盐比三价钴盐稳定,但 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 比 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 稳定,用空气或 H_2O_2 可直接氧化 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 而制取 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 。

氯化钴(III)的氨合物有许多种,如三氯化六氨合钴(III) ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, 橙黄色晶体), 三氯化五氨一水合钴(III) ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$, 砖红色晶体), 二氯化一氨五氨合钴(III) ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, 紫红色晶体)等。它们的制备条件各不相同,如在没有活性炭时主要制得的是 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$, 而有活性炭作催化剂时主要制得的是 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 。

本系列实验就是在水溶液中用活性炭作催化剂,在 CoCl_2 及过量 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4Cl 存在的体系中,用 H_2O_2 作氧化剂制备 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$; 并对给定条件下得到的配合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 进行成分鉴定和组成测定,其内容概要如图6-9所示。

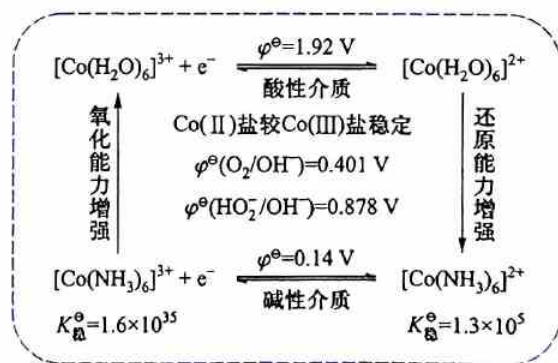


图6-8 有关电对的标准电极电势