

ИСТОРИЧЕСКОТО РАЗВИТИЕ НА ИДЕИТЕ ЗА ХИМИЧНА ОБРАТИМОСТ И ХИМИЧНО РАВНОВЕСИЕ – ОСНОВА ЗА ПРЕПОДАВАНЕТО И ИЗУЧАВАНЕТО ИМ

К. Атанасов, А. Генджова

Софийски университет „Св. Климент Охридски“

Резюме. Химичното равновесие е ключово понятие в обучението по химия както в средното училище, така и в университета. Но преподаването и изучаването му се свързват с трудности, които могат да се отнесат и към въвеждането на конкретни исторически мнения. В настоящото изследването се прави преглед на историческото развитие на основни понятия, свързани с химичното равновесие, а именно: реакции, непротичащи докрай; химична обратимост; равновесна константа и динамика на химичното равновесие. Разглеждат се възможностите за приложението на тази част от историята на химията в учебен контекст с оглед на: по-пълното разбиране на съдържанието и природата на науката; използване на методи на обучение, развиващи ученическото мислене; подобряване на разбирането на учителите за трудностите и погрешните схващания на учениците.

Keywords: history of chemistry; chemistry education; reversibility; chemical equilibrium

Въведение

Химичното равновесие е една от основните идеи в химията, около която се организират и обясняват други, като: разтворимост, дисоциация, киселинно-основни взаимодействия, окислително-редукционни процеси и др. Ето защо разбирането и прилагането на знанията за химично равновесие са от особена важност за изучаващите химия както в гимназиалния етап на обучение, така и във висшето училище. Преподаването на тази тема се оказва трудно и учителите би трябвало да вземат предвид както предпоставките за изучаването ѝ, така и наличните знания на учениците (Quílez & Solaz, 1995; Quílez, 2004).

За обяснението на химичното равновесие в химията се използват модели, основани на термодинамиката и химичната кинетика (Van Driel & Gräber, 2002; Atkins & de Paula, 2006; Brown et al., 2012). За разбирането му са важни пред-

ставите за: реакция, непротичаща докрай; химическа обратимост; динамика на химичното равновесие и равновесна константа (Van Driel et al. 1998; Van Driel & Gräber, 2002; Quílez, 2004; 2008). Реакцията протича в определена степен или не протича докрай (incomplete reaction), ако след достатъчно време за протичането ѝ в реакционната смес се установява измеримо количество от поне от едно от изходните вещества (Campbell, 1966). Обратимостта (reversibility) на един химичен процес се свързва с възможността при определени условия да се извърши превръщане на продуктите в изходни вещества. За обратимите химични реакции е характерно състояние на химично равновесие (chemical equilibrium). Химично равновесие е състоянието на химичната система, в което присъстват както реагенти, така и продукти, като техните концентрации не се променят с времето, затова няма видимо изменение в свойствата на системата (Atkins & de Paula, 2006). Въпреки че химичното равновесие изглежда статично на макроскопско ниво, то е динамично на субмикроскопско ниво. Извършват се две противоположни реакции с еднакви скорости (Brown et al., 2012) или с равни вероятности (Silverberg, 2015), така че съставът на системата не се променя. Състоянието на химично равновесие се характеризира количествено с величината равновесна константа. Както математическото мислене, така и молекулната динамика са ключови теоретични инструменти за обяснение на равновесните реакции (Quílez, 2008). По този начин химичното равновесие отразява специфичната природа на химията и включва различните нива на представяне и мислене според известния химичен триплет – макроскопско, субмикроскопско и символно.

Историческо развитие на представите за химична обратимост и химично равновесие

Еволюцията на представите за химична обратимост и химично равновесие ще бъде разгледана в следната историческа последователност: (1) идеята за избирателния афинитет, отнасяща се за реакции, протичащи докрай и са необратими; (2) идеята за „химическо действие“ – за реакции, които не протичат докрай и са обратими, статичен характер на химичното равновесие; (3) представата за динамичния характер на химичното равновесие от гледна точка на молекулната кинетика; (4) термодинамичен подход към химичното равновесие.

Развитие на идеята за избирателния афинитет за протичащи докрай и необратими реакции

Първите обяснения на реактивоспособността на веществата са свързани с представата за „афинитета“. През 1250 г. немският философ Алберт Велики (1200 – 1280) въвежда афинитета като понятие, изразяващо склонността на веществата да взаимодействат. Според него колкото е по-голям афинитетът (сходството, подобие или „роднинството“) между две тела, толкова е

по-голяма склонността им да реагират помежду си (Partington, 1960; Weller, 1999; Quílez, 2009). Бойл и Нютон развиват идеята за избирателния афинитет (Partington, 1960; Thims, 2007). Бойл иска да освободи идеята за афинитета от антропоморфизма, използван за обяснение на привличането на веществата (Thims, 2007). През 1730 г. Нютон се опитва да даде теоретично обяснение на причините, поради които някои вещества реагират помежду си. Той предполага, че в химията има сили, подобни на гравитационните, които се проявяват на много малки разстояния и зависят от вида на взаимодействащите вещества. Така Нютон въвежда механистичния поглед върху химията (Quílez, 2004) и се счита за един от създателите на теорията за афинитета (Thims, 2007). Вследствие на тази представа учените от XVIII век, като Бюфон, Гитон де Морво и Бергман, приемат афинитета в химията за гравитационно привличане, което частично се изменя поради малкия размер на частиците на реагиращите вещества. Така под влиянието на парадигмата на Нютон или поради необходимостта от систематизиране на познатите химични отнасяния химиците започват да съставят таблици на афинитетите (Quílez, 2009; Partington, 1960). Първата такава таблица съставя френският лекар и химик Етиен Франсоа Жофроа (1672 – 1731) през 1718 г. (фиг. 1).

Таблицата се състои от шестнайсет колони, всяка от които се отнася за определено вещество, отбелязано в началото на колоната със знак или символ. Под всеки знак са изброени вещества по намаляващ афинитет, с които реагира веществото, за което се отнася определената колона. Нейното предназначение е да се обясни какво се случва в дадена реакционна смес, съставена от няколко вещества, и да се предвиди резултатът от взаимодействието между веществата (Grapí, 2011). През 1587 г. шотландският лекар и химик Уилям Кълън (1710 – 1790) използва таблицата на Жофроа и записва първото химично уравнение на химично заместване с реакционна стрелка (\rightarrow) за изразяване на избирателното афинитетно предпочитание (силата на афинитета) на реагиращите вещества (Thims, 2007). По-късно таблицата на афинитетите е прецизирана и разширена за други вещества, като най-значим принос има шведският химик Торберн Олаф Бергман (1735 – 1784) (Weller, 1999; Thims, 2007; Quílez, 2009; Grapí, 2011). Бергман смята, че всички химични реакции протичат докрай, извършват се само в една посока и върху силата на афинитетите не може да се влияе. Затова той счита, че резултатите за малкото на брой реакции, които се отклоняват от неговите твърдения, се дължат на неточни измервания. Бергман вярва, че следващо по-прецизно провеждане на тези процеси ще даде възможност на химиците да подредят всички реакции в ред според афинитетите на веществата (Partington, 1960; Quílez,

2009). Така в края на XVIII в. концепцията за афинитета се затвърдява като ясна и логична система за обяснение на химичните реакции. Приема се, че афинитетът е присъщо и неизменно свойство на веществата и се проявява избирателно. Според тази концептуална рамка химичната обратимост е теоретично забранена. Смята се за невъзможно реакция, чиято посока е определена от относителния ред на афинитетите, да бъде предизвикана да протече в обратната посока (Quílez, 2009).

Развитие на идеята за „химичното действие“ за непротичащи докрай и обратими реакции: статичен характер на химичното равновесие.

Наличието на непротичащи докрай и обратими реакции е известно на химиците от XVIII век. Обяснение за тях дава френският химик Клод Луи Бертоле (1748 – 1822) в трудовете *Recherches sur les lois affinités chimiques* (1801) и *Essai de Statique Chimique* (1803). Идеите на Бертоле се зараждат през 1798 г., когато придружава войските на Наполеон в Египет. Ученият трябва да изготви оценка на солени езера, разположени в пустинята, под морското равнище, обградени от бял плътен налеп от кристална сода ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Наблюденията на Бертоле го провокират да обясни процеса на изкристализиране на содата. Той знаел, че реакцията $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{NaCl}$ протича докрай в лабораторни условия. В солените езера, където солената вода е в непрекъснат контакт с намиращите се под нея варовикови скали, изглежда че реакцията протича и в противоположна посока (Quílez, 2004; Weller, 1999; Treptow, 1980). Такова обръщане на посоката на реакцията е в противоречие с приетата доктрина на избирателния афинитет. Бертоле обяснява явлението с присъстващите в големи количества натриев хлорид и калциев карбонат и непрекъснатото отстраняване на продуктите. В действителност натриевият карбонат образува налеп по краищата на езерото, а разтвореният калциев хлорид се просмуква в почвата (Weller, 1999). Неочакваното явление, наблюдавано при солените езера, води Бертоле до заключението, че освен афинитета трябва да се вземе предвид и количеството на веществата, защото то може да обърне хода на реакцията. Той доказва и чрез други реакции, че избирателният афинитет не е безусловна, постоянна сила, която винаги определя изхода на процесите (Quílez, 2006). Бертоле е първият учен, който твърди, че някои реакции са обратими в зависимост от количеството на изходните вещества или продуктите. Той счита, че коя и да е реакция на заместване или на обмен не протича докрай, а има състояние на равновесие между противоположни афинитетни сили. При равновесие изходните вещества, съществуват заедно с продуктите на реакцията (Quílez, 2004; Quílez, 2009).

Равновесното състояние е аналогично на механичното – статично. Идеята за „химичното действие“ е тенденцията две вещества да формират нова комбинация, която се проявява както според относителния им афинитет, така и спрямо пропорционалните им количества (Quilez, 2004; 2009; Grapi, 2011). Идеите на Бертоле не са особено популярни сред съвременниците му, които са приели теорията на избирателните афинитети и не разбират идеите му (Partington, 1960; Weller, 1999).

Максимилиан Гулдберг (1836 – 1902) и Петер Вааге (1833 – 1900) са двама норвежки учени, които използват идеите на Бертоле за обратими химични реакции и публикуват своя *Закон за действие на масите* на норвежки език през 1864 г. Първоначално трудът им не намира отзвук сред научната общност, затова по-късно те публикуват резултатите си и на френски *Études sur les Affinités Chimiques* (1867). Гулдберг и Вааге използват механиката като основа на своята работа и се насочват към измерване на химичния афинитет или т.нар. от тях „химични сили“. Те допускат, че химичните сили не са пропорционални на количествата на участващите вещества, а на „активните им маси“, т.е. концентрациите им. Активната маса на всяко вещество се повдига на степен, която се определя експериментално (Van Driel & Gräber, 2002; Toshev, 2013). Гулдберг и Вааге извеждат математичното уравнение за химично равновесие, като използват силовия подход – баланс между две „химични сили“ (Toshev, 1996; 2011). За реакцията $A + B = A' + B'$ те изразяват афинитета (силата за реакцията), протичаща от ляво надясно, като произведението $k.p.q$, където k е афинитетен коефициент, а p и q са активните маси (концентрации) на A и B . По подобен начин се изразява и афинитетът (силата за реакцията), протичаща от дясно наляво – $k'.p'.q'$, където k' е афинитетен коефициент, а p' и q' са активните маси (концентрации) на A' и B' . Когато двете сили са в равновесие, следва, че $k.p.q = k'.p'.q'$. Оттук следва, че *законът за действие на масите*

придобива вида $K = \frac{k}{k'} = \frac{p'.q'}{p.q}$, където K се нарича *равновесна константа*

(Toshev & Peteva, 2011; Trpshev, 2013). В равновесието силите, движещи правата реакция, трябва да бъдат равни на силите, движещи обратната реакция. Това е *първият математичен израз за химично равновесие*. Въпреки че това наистина е първото уравнение, което се приближава математически до това, което днес наричаме равновесна константа, трябва да се отбележи, че степенните показатели са определени емпирично и нямат връзка със стехиометрията (Van Driel & Gräber, 2002; Quilez, 2009).

↶	⊖	⊙	⊕	▽	⊖	⊕	SM	♁	♂	♁	♀	☾	♂	♁	▽
⊖	♁	♂	♁	⊕	⊕	⊕	⊕	⊖	⊖	☾	♂	♁	♂	♁	♁
⊕	♁	♀	⊖	⊕	⊕	⊕	⊕	♂	☾	♀	PC	♀	♂	♂	⊖
▽	♀	♁	⊕	⊕	⊕	⊕	♀	♁							
SM	☾	♂	▽		♁		♁	♁	♀						
	♂	☾	♂		♁		☾	♁							
			♀				♁	♁							
			☾				♂								
	⊖						⊖								

- | | | | |
|-----------------------|---------------------------|-----------------------|-------------------------------|
| ↶ Esprits acides. | ▽ Terre absorbante. | ♁ Cuiivre. | ♁ Soufre mineral. [Principe. |
| ⊖ Acide du sel marin. | ♁ Substances metalliques. | ♂ Fer. | ♁ Principe huileux ou Soufre |
| ⊕ Acide nitreux. | ♁ Mercure. | ♁ Plomb. | ♁ Esprit de vinaigre. |
| ♁ Acide vitriolique. | ♁ Regule d'Antimoine. | ♁ Etain. | ☾ Eau. |
| ⊖ Sel alcali fixe. | ♁ Or. | ♁ Zinc | ⊖ Sel. [dents |
| ⊕ Sel alcali volatil. | ♁ Argent. | ♁ Pierre Calaminaire. | ♁ Esprit de vin et Esprits ar |

Фигура 1. Таблица на афинитетите на Жофроа (Grapic, 2011)

Развитие на идеята за динамичния характер на химичното равновесие от гледна точка на молекулната кинетика

От средата на XIX в. има последователни усилия за обясняване на обратните реакции и химичното равновесие чрез кинетични подходи.

За пръв път английският химик Александър Уилямсън (1824 – 1904), изучавайки образуване на етери, предлага микроскопски модел (1850), при който динамичното равновесие е резултат от две противоположни реакции с равни скорости и затова няма нетна промяна в количеството на участващите вещества (MacDonald, 1976).

Австрийският физик Леополд Пфаундлер (1839 – 1920) прави опит (1867) да обясни молекулните промени в равновесно състояние като резултат от удари между молекулите в рамките на кинетичната теория на газовете. Той е първият учен, който дава верни обяснения за частичната дисоциация при газовете, като предполага, че при постоянна температура и налягане равни количества молекули се разпадат и рекомбинират чрез удари. Оттук следва, че при дадена температура не всички молекули имат еднаква кинетична енергия и

малка част от ударите между тях са ефективни, т.е. водят до химична реакция. Обясненията му се считат за най-важната качествена молекулно-кинетична обосновка, предугаждаща голяма част от концептуалната основа на модерната химична кинетика (Quílez, 2006; 2009; Jensen, 2009; Califano, 2012).

Гулдберг и Вааге публикуват статия (Guldberg & Waage, 1879), в която разискват скоростите на реакции в права и обратна посока. Те извеждат следното уравнение за скоростта на правата реакция: $v = \frac{dx}{dt} = k(p - x)^a \cdot (q - x)^b$, където v е скоростта на реакцията, x е количеството на веществото, превърнано се за единица време t , а k е константа, която зависи от температурата и природата на веществата. По подобен начин те представят и уравнение за скоростта на обратната реакция. Скоростта на нетната реакция счита като разлика от двете скорости: $v_{\text{net}} = v_{\text{права}} - v_{\text{обратна}}$. По този начин се дефинира като условие за равновесие, че скоростта на нетната (макро-) реакцията е нула $v_{\text{net}} = 0$. (Quílez, 2009). Редица автори считат, че Гулдберг и Вааге нямат особен принос по отношение на кинетиката. Според MacDonald (1976) най-ценно е експерименталното доказателство, което дават, че при реакция, непротичаща докрай, може да се достигне до равновесие, като се подходи от двете страни. За Quílez (2009) основният им принос е идеята да се взема предвид концентрацията, а не количеството (масата) на участващите вещества, като се отчита появата на обратна реакция.

Теоретично обяснение на уравненията на Гулдберг и Вааге дава Якоб Вант Хоф (1852 – 1911). Вант Хоф насочва вниманието си към въпроса как се достига състоянието на химично равновесие. По този начин той разглежда не статичния анализ на сили, а динамиката на скоростите на обратимите реакции. Кинетичният подход на Вант Хоф при извеждането на равновесната константа е описан през 1884 г. в книгата *Études de dynamique chimique* (Quílez, 2006). Изходна точка в неговата работа е идеята, че равновесието трябва да се възприема като резултат на два процеса, които протичат с една и съща скорост в противоположни посоки (Van't Hoff, 1884). Този кинетичен подход му помага да изведе математичното уравнение за равновесната константа като отношение на скоростните константи на правата и обратната реакции (Toshev & Peteva, 2011). Според Вант Хоф „Изследването на равновесието дава стойностите на концентрациите на системите, участващи в него, а следователно и стойността на отношението между скоростните константи k_1 и k_2 , което отсега нататък ще се означава с буквата K и се нарича *равновесна константа*. Зато-

ва: $\frac{C_2^{n_2}}{C_1^{n_1}} = \frac{k_1}{k_2} = K$ “ (Van't Hoff, 1884). Вант Хоф въвежда и символа D в хи-

мичните уравнения. Той установява, че старият символ – знакът за равенство, е подвеждащ и неточен. Новият символ отразява вникването на Вант Хоф в динамичната природа на химичното равновесие и факта, че в състояние на равновесие се извършват химични реакции с равни скорости в две противоположни посоки (Jensen, 2005; Quílez, 2009). Така концепцията за динамичното равновесие се въвежда въз основа на формализма на химичното равновесие. Преходът от знака за равенство към двупосочни стрелки е не само въпрос на избор, но и концептуална стъпка напред (Alvarez, 2011).

През втората половина на XIX в. има постепенен напредък в обяснението на химичното равновесие, основаващ се на микроскопски и кинетични съображения. Въпреки че чрез кинетичния подход (след Пфаундлер и Вант Хоф) има все по-ясна представа за качествената и количествената страна на динамичното химично равновесие, феноменът на химическата реактивоспособност, а именно движещите сили отвъд афинитета, все още е загадка. Томсън (1826 – 1908) счита, че топлината, отделена от химичната реакция, е мярка за тази движеща сила, но същевременно има и реакции, при които се поглъща топлина (MacDonald, 1976). Развитието на термодинамиката и прилагането на нейните принципи в химията идват, за да осветят този проблем.

Прилагане на принципите на термодинамиката към химичното равновесие

След като Рудолф Клаузиус (1822 – 1888) въвежда понятието ентропия (1865) и формулира втория принцип на термодинамиката, Аугуст Хорстман (1842 – 1929) е първият учен, който ги използва за решаване на химични проблеми през 1872 – 1873 г. Хорстман прилага ентропийния принцип към химичната дисоциация и дава първото, макар и непълно термодинамично обяснение на закона на Гулберг и Вааге от 1864 г. Хорстман твърди, че една система е в химично равновесие, когато нейната ентропия е максимална, като посочва, че системата се стреми към по-стабилно състояние. Той прави извода, че степента на дисоциацията (реакцията) зависи от ентропията или от фактори, които влияят върху ентропията – температура, налягане, количество на реагиращите вещества (Van Driel & Gräber, 2002; Thims, 2007; Quílez, 2006; 2009).

Количествени формулировки на химичното равновесие от гледна точка на термодинамиката са направени по-късно от Вант Хоф и Гибс (Van Driel & Gräber, 2002). През 1876 г. Уилърд Гибс (1839–1903) в книгата си „За равновесието на хетерогенните вещества“, представя две функции на състоянието, важни за интерпретирането на енергията на системи при постоянно налягане и температура: енталпията и наличната енергия, на-

речена по-късно свободна енергия. Свободната енергия измерва максималната работа, която може да бъде извършена от системата при постоянно налягане и температура. Гибс показва, че минимумът ѝ е условие за равновесие на системата. От свободната енергия може да се определи дали е благоприятно да реагират веществата (Thims, 2007). По-късно, през 1882 г. Хелмхолц въвежда термина свободна енергия и функцията A , която носи името му и има същата роля като енергията на Гибс, но за система при постоянна температура и обем (Thims, 2007).

Вант Хоф (Van't Hoff, 1884) прави количествени формулировки на химичното равновесие въз основа на енергетичния фактор, на база на първия и втория термодинамичен принцип (Van Driel & Gräber, 2002). Той разширява идеите на Хорстман и извежда формула, определяща зависимостта на равновесната константа от температурата, а именно $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$. В тази работа Вант Хоф дава една от първите термодинамични трактовки на афинитета (след Хелмхолц, 1882). Той определя афинитета като максималната външна работа, извършвана от химичната реакция при постоянна температура и обем. Вант Хоф се счита за отговорен за повечето идеи и зависимости в настоящия модел на химичното равновесие (Quílez, 2009). Той формулира принципа на подвижното равновесие: „При постоянен обем всяко равновесие между различни условия на веществото (системи) се измества при понижаване на температурата, към тази система, при образуване, на която се отделя топлина“ (Van't Hoff, 1884). Скоро след това през 1884 г. Льо Шаталие (1850 – 1936) адаптира принципа на Вант Хоф, предлагайки просто правило, чиято цел е да предвижда „изместването на химичното равновесие“ (т.е. изменението на състава на равновесната смес) при промяна в температурата, налягането или концентрацията (Quílez, 2006; 2009).

Така представата за афинитета се заменя с идеята за свободната енергия като движеща сила на химичната реакция. В края на XIX в. се счита, че една система е в състояние на динамично равновесие, когато има минимална стойност на свободната енергия и когато правата и обратната реакция протичат с еднакви скорости.

Приложение на историята на химичното равновесие в обучението

Направени многобройни изследвания показват, че прилагането и интегрирането на историята на науката може да служи като продуктивен инструмент за природонаучно обучение (Bybee et al., 1991; Jenkins, 1994; Matthews, 1994; Monk & Osborne, 1997). Използването на историята на химичното равновесие в учебен контекст може да стане в няколко аспекта.

За по-пълно разбиране на съдържанието на предмета

Историческото развитие на химията дава обяснения за процесите на възникване и развитие на химичните понятия и представи. То се фокусира върху възникването на проблемите и как те са решени, т.е. дава отговор на важния епистемологичен въпрос „Как знаем?“ (Quilez, 2008). Чрез историята учителите могат да получат знания за еволюцията в смисъла на основните понятия и представи и да се подпомогне разбирането им. Например чрез анализ на „времева линия“, показваща хронологията на научните открития, свързани с химичната обратимост и химичното равновесие, учителите могат да направят заключения за тенденциите в развитието им: от статичното към динамичното им тълкуване и от качественото към количественото им определяне. Тези тенденции могат да бъдат приложени от тях в училище, когато преподават учебното съдържание. Тази перспектива създава основа за по-добро концептуално разбиране от учителите на основни научни идеи, свързани с обратимостта и равновесието. Така те по-ясно могат да разкрият на учениците си основните понятия, закономерности и теории, връзките между тях и тенденциите в развитието им.

За по-добро разбиране на природата на науката

Историята на химията помага за развитието на учителските и ученическите представи за природата на науката. Значителен брой теоретични разработки твърдят, че историята на науката може да служи като продуктивен инструмент за подобряване разбирането на природата на науката в различен контекст (Abd-El-Khalick & Lederman, 2000; Irwin, 2000; Lin & Chen 2002; Monk & Osborne, 1997; Campanario, 2002; Kim & Irving, 2010). Тя подобрява обучението на учителите, като им помага да развият по-богато и автентично разбиране за науката и нейното място в обществото (Bybee et al., 1991; Matthews, 1994; Kim & Irving, 2010). В учебните програми за обучение на учители трябва да се заложи на задълбочено знание на химията, което да включва историята и философията на химията, а не само да се акцентира върху нейното педагогическо съдържание. Този историко-философски контекст ще позволи на учителите да разберат, а по-късно и да покажат на учениците си различни аспекти на природата на научното знание. Например такива са различните проблеми, теоретични рамки, начини на тълкуване на резултати, смислови значения на основните понятия и представи, ограничения на модели, спорни въпроси и др. (Quilez, 2008).

Науката цели получаване на знания под формата на понятия, закони и теории. Тя се характеризира със системно събиране на информация чрез преки и непреки наблюдения и тестването ѝ чрез научни методи. Но научните идеи подлежат на промяна, защото новите наблюдения могат да оспорят приетите теории (Mooge, 1993; AAAS, 1993). В този смисъл, историческата еволюция на представите за афинитета може да бъде използвана за солидна основа за

научна аргументация на учениците, като се разгледат доказателствата „за“ и „против“ всеки модел.

Дори най-престижните учени понякога отказват да приемат новите теории, въпреки че има достатъчно доказателства, убедили останалата част от колегите им. В дългосрочен план, теориите се оценяват според резултатите им. Когато учен има нова, по-добра версия, обясняваща по-пълно дадено явление или отговаряща на по-важни въпроси от предишната версия, то новата постепенно заема своето място. Различните значения на понятията афинитет, обратимост, динамичност илюстрират необходимостта от постигане на съгласие между учените за определенията, принципите, законите и теориите.

В своята работа учените се концентрират върху получаване на точни данни чрез наблюдения и измервания, но тези резултати невинаги отговарят на очакванията им. Често учените не се отказват от теорията си въпреки отклоненията, които получават при изследването си. Такъв пример е проучването на Бергман за допълване на таблицата на афинитетите. То показва, че експерименталните резултати са важни, но по-важна е теорията, в рамките на която те се провеждат и се тълкуват.

Понякога в научното развитие е възможно едновременно съществуване на взаимно отричащи се теории. Например теорията на Бергман и тази на Бертоле съществуват заедно много години. Широкото приемане на идеите на Бергман сред съвременниците на Бертоле подсказва, че теорията за избирателните афинитети се запазва в продължение на няколко десетилетия като теоретична подкрепа в експерименталните изследвания (Grapı, 2001).

Характерна особеност на науката е, че тя е социална дейност. Развитието на идеите за афинитета зависи от социално-икономическите условия, в които са живели химиците навремето. Изучаването на историческите условия, при които работи Бертоле, е пример за този факт (Weller 1999; Grapı, 2001).

Важно е учениците да разберат, че развитието на науката е резултат от усилията на много хора от различни нации. Чрез историческата еволюция на понятието афинитет може да се опровергае мнението, че химиците работят сами и без връзка с всеки друг. Понятията, разгледани в това проучване, са резултат от работата на мнозина учени, повечето от които са съвременници.

Поради социалната природа на науката разпространението на научна информация е от решаващо значение за нейния напредък. Затова комуникацията между учените е важна. Когато те представят своите открития и теории в статии в научни списания, те информират другите за работата си, подлагат идеите си на професионална критика, а също така се стремят да останат в крак с научните разработки по света.

Достоверността на научните идеи и теории често се определят от способността им да намерят връзки между явления, които преди са изглеждали несвързани. Теориите не само трябва да дават отговори на известни вече на-

блюдения, те трябва също така да предвиждат и отговорите за наблюдения, които не са били обект на изследване при формулирането им, т.е. теориите трябва да имат прогностична сила (Moore, 1993; AAAS, 1993). От термодинамична гледна точка, понятието химично равновесие е тясно свързано с представата за промяната на свободната енергия, която съпътства изследваната реакция. От стойността на енергията на Гибс може да се прогнозира дали реакцията е възможна (или не) при дадените условия и състава на равновесната смес (позицията на равновесието).

За развитието на научното знание са особено важни въображението и творчеството. Пример за това е способността на Вант Хоф да синтезира части на знанието, като използва традициите, и същевременно да развива научните идеи по нов начин.

Химията е научна област, която изисква високо ниво на организация и класификация. Класификацията и номенклатурата на веществата играят роля в организиране на съществуващите фактически знания. Те са необходима предварителна стъпка към теоретичната работа. Така таблиците на афинитета са предшественици на съвременните таблици, в които киселините и основите се подреждат според силата им, и на тези, които отчитат намаляващата относителна редукционна активност на веществата.

Всички горепосочени епистемологични въпроси могат да помогнат на учениците да видят науката химия като колективна дейност, която се изгражда чрез консенсус на научната общност, а не чрез работа в изолация на големи учени.

Разбирането на ученическите идеи, трудности и погрешни схващания и тяхната устойчивост към промяна

Monk & Osborne (1997) дават три причини за значението на историята на науката по отношение на концептуалното разбиране на науката от учениците: историческото мислене често е сходно на ученическото мислене; днешните научни идеи често са били силно оспорвани преди по подобни причини, които предлагат учениците; контрастът между мисленето тогава и сега насочва вниманието върху природата на науката и начина на достигането до настоящите представи. Така историята на науката помага на учителите да оценят трудностите при ученето и погрешните схващания на учениците си (Bybee et al., 1991; Matthews, 1994; Kim & Irving, 2010). Историческата възстановка на представите, свързани с обратимост и равновесие, подготвя и по своеобразен начин предупреждава учителите за трудностите в развитието на науката и концептуалната промяна. Някои от недоразуменията на учащите се за химическо равновесие са паралелни на идеите на XIX век (Grapl, 1992; Niaz, 1995; Van Driel et al., 1998).

Познаването на историята на химията може да помогне на учителите да разбират по-добре трудностите и погрешните схващания на учениците. Учи-

телите могат да използват развитието на представите за обратимост и химичното равновесие, за да насърчават концептуалните промени у учениците си. Учениците с помощта на учителите могат да поставят под съмнение ранните модели на химична реакция, а в крайна сметка – и собствените си представи. По този начин учителите имат допълнителни концептуални средства за разбиране на ученическите идеи. Те имат възможност да използват качествено аргументи и дейности, с които да насърчават създаването на когнитивен конфликт и да улесняват концептуалната промяна на учениците си.

Историческото измерение може да се използва, за да се покаже, че дори известни и всепризнати учени могат да грешат. Според Campanario (2002): „Епизодите на съпротива срещу концептуалната промяна в науката ясно показват, че дори и известни учени могат да се объркат. Знаейки тези факти, може да се сведе до минимум въздействието на негативните емоции, след като учениците открият, че и те неволно са имали погрешни схващания и вярвания“.

Дава се възможност за нови предизвикателства в час и се развиват умения за мислене и за критично мислене на учениците

Използването на историята на науката в обучението може да стане по два начина: чрез допълващ (add-on) и чрез интегриран подход. При допълващия подход първо се преподава научното съдържание, а след това се допълва с историята на науката. При интегрирания подход историята на науката е включена в преподаването и изучаването на предмета (Matthews, 1994). За интегриране на историята на науката в обучението могат да се използват лекции, възпроизвеждане на исторически експерименти, ролеви игри, исторически дебати, четене и интерпретиране на оригинални данни или статии, работа с времеви карти и др. Според Abd-El-Khalick & Lederman (2000) влиянието на историята на науката върху представите на учащите се може да се реализира главно чрез акценти върху противоречията, проучването и еволюцията на научните идеи.

Процесът на противоречията се отнася до противоречиви научни открития, които изразяват същността на научните експерименти, психологическите и социалните характеристики на природните науки. Например противоречие се съдържа във въпроса: „Защо реакцията „спира“, когато все още има реагенти в съда на реакцията?“. Т.е. как можем да обясним равновесното състояние? При това трябва да се подберат примери, които могат не само да допринесат за разбиране на първоначалните идеи на учениците, но и да подобрят опорните им знания чрез концептуално мислене (Wandersee et al., 1994). Чрез мотивационни въпроси може да се привлече вниманието на учениците и да се осигури подходяща среда за развитието на идеите им. След въвеждането на равновесния закон може да се обясни равновесното състояние от кинетична гледна точка, като се отчитат основните макроскопски характеристики на

процеса.

Процесът на проучването се фокусира върху взаимодействието на научните идеи със социалните и културните условия през цялата им история. Например въз основа на проучване на химичното равновесие могат да се разработят исторически казуси (Lin & Chen 2002). При тях трябва да се вземат предвид езиковото ниво на учениците, теорията на обучението, алтернативните концепции, темата и контекстът на обучение (DeBerg, 2003). Освен че помагат да се решат горепосочените проблеми с историята, историческите проучвания могат да мотивират учениците да научат повече за химията и химиците.

За прилагане на идеята за еволюцията на химичните представи за обратимост и равновесие може да се използва пресъздаване на химични експерименти от XIX в. със соли на преходни метали: хром, желязо, кобалт и мед (Van Driel et al., 1998; Quilez, 2008). Еволюцията на научните идеи за равновесието може да бъде реализирана с помощта на симулации и аналогии (Van Driel et al., 1998). Въпреки че някои автори са критични към някои симулации (Van Driel & Graef 2002), има такива интерактивни компютърни симулации и равновесни игри, които се отнасят до погрешните схващания на учениците и им помагат за правилното изграждане на ключовите концепции за химично равновесие (Quilez, 2008).

По-ясна оценка на някои съвременни образователни дебати, които ангажират преподавателите по химия и са свързани с учебните програми и учебниците

Разглеждането на идеите за химична обратимост и химично равновесие в исторически план насочва и към представянето на тези понятия в съвременните български учебници и учебни програми. Въпросите тук са много и предстои да бъдат намерени отговорите им. Например как да се развие цялостна представа на учениците за обратимите химични реакции и за химичното равновесие чрез разглеждането им на макро-, микро- и символно ниво? Ще продължава ли законът за действие на масите да бъде представян погрешно като закон на химичната кинетика, или ще намери мястото си като закон на химичната термодинамика (Toshev, 1996; 2011)? Традиционното кинетично въвеждане на химичното равновесие има редица недостатъци (Johnstone et al. 1977; Otero, 1985; Hackling & Garnett, 1985; Quilez, 2008). Термодинамичният подход е по-прецизен, но не е лесен за разбиране от учениците (Banerjee & Power, 1991; Banerjee 1995; Van Driel & Gräber, 2002). Какъв подход да се използва за въвеждане на химичното равновесие – кинетичен или термодинамичен? В каква последователност ще се разгледат темите, свързани с химичното равновесие? Разгледаната историческа последователност в развитието на идеите за химичното равновесие би могла да стои в основата на методиката на неговото изучаване (Quilez, 2008). При това учениците могат да се опитат да видят про-

тивопоставянето на конкурентните теории и начините, по които новите превъзможват недостатъците на предишните. По този начин учениците ще бъдат ангажирани в процеси на създаване, оценяване, преразглеждане и подобрене на модели и ще разберат по-задълбочено идеите, свързани с химичното равновесие.

Заклучение

Историческото изследване на развитието на химията дава обяснения за процесите, включващи възникването и развитието на химични концепции (фокусира се върху възникването на проблеми и как те са решени), т.е. дава отговор на важния епистемологичен въпрос „Как знаем?“. Еволюцията на идеята за химичното равновесие може да спомогне за по-пълно разбиране за съдържанието и за природата на науката. Използването на историята на науката в часовете по химия може да ги направи по-предизвикателни и да подобри уменията за мислене на учениците. Чрез нея може да се помогне на учителите да оценят трудностите и устойчивостта на погрешните схващания на учениците си, както и да допринесе за по-ясната им оценка на съвременни образователни проблеми.

REFERENCES

- AAAS [American Association for the Advancement of Science]. (1993). *Benchmarks for science literacy: project 2061*. New York: Oxford University Press.
- Abd-El-Khalick, F. & Lederman, N. G. (2000). The influence of history of science courses on students' views of nature of science. *J. Res. Sci. Teaching*, 37, 1057 – 1095.
- Alvarez, S. (2011). Chemistry: a panoply of arrows. *Angew. Chem.*, 51, 590 – 600.
- Atkins, P.W. & De Paula, J. (2006). *Physical chemistry*. New York: Freeman.
- Banerjee, A.C. (1991). Misconceptions of students and teachers in chemical equilibrium. *Int. J. Sci. Educ.*, 13, 487 – 494
- Banerjee, A.C. & Power, C.N. (1991). The development of modules for teaching of chemical equilibrium. *Int. J. Sci. Educ.*, 13, 355 – 362.
- Brown, T.E., LeMay, H.E., Bursten, B.E., Murphy, C., Woodward, P. & Stoltzfus, M.E. (2012). *Chemistry: the central science*. Boston: Pearson Prentice Hall.
- Bybee, R.W., Powell, J.C., Ellis, J.D., Giese, J.R., Parisi, L. & Singleton, L. (1991). Integrating the history and nature of science and

- technology in science and social studies curriculum. *Sci. Educ.*, 75, 143 – 155.
- Califano, S. (2012). *Pathways to modern chemical physics*. Berlin: Springer.
- Campanario, J.M. (2002). The parallelism between scientists' and students' resistance to new scientific ideas. *Int. J. Sci. Educ.*, 24, 1095 – 1110.
- Campbell, A. (1966). *Why do chemical reactions occur*. Englewood Cliffs: Prentice Hall.
- De Berg, K.C. (2003). *The development of the theory of* electrolytic dissociation: a case study of a scientific controversy and the changing nature of chemistry. *Sci. & Educ.*, 12, 397 – 419.**
- Grapí, P. (2011). The role of chemistry textbooks and teaching institutions in France at the beginning of the nineteenth century in the controversy about Berthollet's chemical affinities (pp. 55 – 70). In: Witje, R. & P. Heering (Eds.). *Learning by doing: experiments and instruments in the history of teaching*. Stuttgart: Franz Steiner.
- Guldberg, C.M., & Waage, P. (1879). Über die chemische Affinität. *J. Prakt. Chemie*, 19, 69 – 114.
- Hackling, M.W. & Garnett, P.J. (1985). Misconceptions of chemical equilibrium. *Eur. J. Sci. Educ.*, 7, 205 – 214.
- Irwin, A.R. (2000). Historical case studies: teaching the nature of science in context. *Sci. Educ.*, 84, 5 – 26.
- Jenkins, E.W. (1994). HPS and school science education: remediation or reconstruction. *Int. J. Sci. Educ.* 16, 613 – 623.
- Jensen, W.B. (2005). The symbolism of chemical equations. *J. Chem. Educ.*, 82, 1461.
- Jensen, W.B. (2009). August Horstmann and the origins of chemical thermodynamics. *Bull. Hist. Chem.*, 34, 83 – 91.
- Johnstone, A.H., MacDonald, J.J. & Webb, G. (1977). Misconceptions in school thermodynamics. *Phys. Educ.*, 12, 248.
- Kim, S.Y. & Irving K.E. (2010). History of science as an instructional context: student learning in genetics and nature of science. *Sci. & Educ.* 19, 187 – 215.
- Lin, H.-s. & Chen, C.-C. (2002). Promoting preservice chemistry teachers' understanding about the nature of science through history. *J. Res. Sci. Teaching*, 39, 773 – 792.
- MacDonald, J. (1976). *Chemical equilibrium and its conceptual difficulties: MSc thesis*. Glasgow: Glasgow University.
- Matthews, M.R. (1994). *Science teaching: the role of history and philosophy of science*. New York: Routledge.
- Monk, M. & Osborne, J. (1997). Placing the history and philosophy of sci-

- ence on the curriculum: a model for the development of pedagogy. *Sci. Educ.*, 81, 405 – 424.
- Moore, J. (1993). *Science as a way of knowing: the foundation of modern biology*. Cambridge: Harvard University Press.
- Otero, J.C. (1985). Assimilation problems in traditional representations of scientific knowledge. *Eur. J. Sci. Educ.*, 7, 361 – 369.
- Partington, J.R. (1960). *A short history of chemistry*. New York: Macmillan.
- Quílez, J. (2004). Changes in concentration and in partial pressure in chemical equilibria: students' and teachers' misunderstandings. *Chem. Educ. Res. & Pract.*, 5, 281 – 300.
- Quílez, J. (2006). The role of theories in early studies of chemical equilibria. *Bull. Hist. Chem.*, 31, 45 – 57.
- Quílez, J. (2008). Theories in the evolution of chemical equilibrium (pp. 695-708). In: Bartomeu-Sánchez, J.R., Burns, D.T. & Van Tiggelen, B. (Eds.). *Neighbours and territories: the evolving identity of chemistry*. Louvain-la-neuve: Mémosciences.
- Quílez, J. (2009). From chemical forces to chemical rates: a historical/philosophical foundation for the teaching of chemical equilibrium. *Sci. & Educ.*, 18, 1203 – 1251.
- Quílez, J. & Solaz, J.J. (1995). Students' and teachers' misapplication of Le Chatelier's principle. *J. Res. Sci. Teaching*, 32, 939 – 957.
- Silverberg, L.J. (2015). Are the concepts of dynamic equilibrium and the thermodynamic criteria for spontaneity, nonspontaneity, and equilibrium compatible. *J. Chem. Educ.*, 92, 655 – 659.
- Thims, L. (2007). *Human chemistry*. Morrisville: Lulu.
- Toshev, B.V. (1996). Methodological remarks on the chemistry high-school curriculum: mass action law. *Chemistry*, 5(2), 28 – 31.
- Toshev, B.V. (2013). Remarks on the school chemistry in Bulgaria: chemical thermodynamics and chemical equilibrium. *Chemistry*, 22, 369 – 379 [In Bulgarian].
- Treptow, R.S. (1980). Le Chatelier principle. *J. Chem. Educ.*, 57, 417 – 420.
- Toshev, B.V. & Peteva, Z. (2011). Avoiding misunderstandings in school teaching by acquainting with historical texts: mass action law. *Chemistry*, 20, 266 – 276.
- Van Driel, J.H., De Vos, W., Verloop, N. & Dekkers, H. (1998). Developing secondary students' conceptions of chemical reactions: the introduction of chemical equilibrium. *Int. J. Sci. Educ.*, 20, 379 – 392.
- Van Driel, J.H. & Gräber, W. (2002). The teaching and learning of chemical equilibrium (pp. 271-292). In: Gilbert, J.K., de Jong, O., Treagust, D.F. & van Driel, J.H. (Eds.). *Chemical education: towards research-based practice*. Dordrecht: Kluwer.

Van't Hoff, J.H. (1884). *Études de dynamique chimique*. Amsterdam: F. Muller & Co.

Wandersee, J.H., Mintzes, J.J. & Novak, J. D. (1994). *Research on alternative conceptions in science (pp. 177 – 210)*. In: Gabel, D.L. (Ed.) *Handbook of research on science teaching and learning*. New York: Prentice Hall.

Weller, S.W. (1999). Napoleon Bonaparte, French scientists, chemical equilibrium, and mass action. *Bull. Hist. Chem.*, 24, 61 – 65.

HISTORICAL DEVELOPMENT OF THE CONCEPTIONS OF REVERSIBILITY AND CHEMICAL EQUILIBRIUM – A BASE FOR THEIR TEACHING AND LEARNING

Abstract. Chemical equilibrium is a key conception in chemistry education both at high school and university. The teaching and learning of chemical equilibrium are associated with difficulties which can be related to the introduction of specific historical views. In the present research a review of the historical development of key conceptions, related to chemical equilibrium, is conducted, namely – incomplete reactions, reversibility, equilibrium constant and dynamics. The possibilities of applying that part of the history of chemistry in teaching context are discussed for better understanding of the contents and nature of science; for using teaching methods, which develop students' thinking and improving the understanding of teachers of students' difficulties and misconceptions.

✉ **Mr. Kiril Atanassov, PhD student**

Research Laboratory on Chemistry Education and History and Philosophy of Chemistry
Sofia University
1, James Bourchier Blvd.
1164 Sofia, Bulgaria
E-mail: kiril_atanassov@abv.bg

✉ **Dr. Alexandria Gendjova**

Research Laboratory on Chemistry Education and History and Philosophy of Chemistry
Sofia University
1, James Bourchier Blvd.
1164 Sofia, Bulgaria
E-mail: agendjova@chem.uni-sofia.bg