

- Учебно съдържание, планове и програми •
- Curriculum Matters •

ЗАБЛУДИ В УЧИЛИЩНИЯ КУРС ПО ХИМИЯ – МОЖЕ ЛИ АНАЛИЗЪТ НА ИСТОРИЧЕСКИ ТЕКСТОВЕ ДА ПОМОГНЕ ЗА ТЯХНОТО ПРЕОДОЛЯВАНЕ: ЗАКОН ЗА ДЕЙСТВИЕ НА МАСИТЕ

Б. В. ТОШЕВ, Златина ПЕТЕВА
Софийски университет „Св. Климент Охридски“

Резюме. В учебниците по химия за средното училище винаги е имало грешни или недостатъчно прецизни понятия и твърдения. Анализът на грешките и недоразуменията в учебната литература е от голямо значение, защото това, което се научи грешно в ранните етапи на обучението по химия, обикновено не подлежи на промяна или преоценка в късните образователни етапи или в следващата професионална практика. Типичен пример е представянето на основното кинетично уравнение — концентрационната зависимост на скоростта на химичната реакция като закон за действие на масите. Това е груба грешка, защото законът за действие на масите е закон на химичната термодинамика, а кинетичното уравнение за скоростта на реакцията е основен постулат на химичната кинетика. Смесването на термодинамика с кинетика е методично неоправдано и може да има редица вредни последствия. Тази статия възпроизвежда извода на закона за действие на масите така, както е описан от неговите автори и така, както е възпроизвеждан в ранната химическа учебна литература. Този извод има методични достойнства, които са коментирани в настоящата статия.

Keywords: chemical equilibrium, misunderstandings in chemistry, mass action law, Harry Clary Jones, Gutenberg teaching method

Увод

Ако веществата A и B могат да взаимодействат по уравнението



то при дадена температура това ще става със скорост v

$$v = kC_A C_B, \quad (2)$$

където C_A и C_B са концентрациите на веществата A и B , а k е скоростната константа.

Няма химик, който да не познава тази формула. Поколения ученици и химици в ранните етапи на химическата си подготовка са учени да казват, че тази формула изразява законът за действие на масите, открит от Гулдберг и Вааге през 1864 г. Това обаче не е законът за действие на масите. *Законът за действие на масите* е закон на химичната термодинамика, който се отнася до равновесието в химическите системи. Следователно, в него времето не е физичен фактор и скоростта на реакцията не може да присъства в него. Ако вместо (1) запишем



Тогава законът за действие на масите ще се изрази чрез формулата за равновесната константа K_C , в която участват равновесните концентрации на веществата A , B , C и D :

$$K_C = C_C^0 C_D^0 / C_A^0 C_B^0 \quad (4)$$

Концентрационната зависимост на скоростта на химичната реакция е *основен постулат на химичната кинетика*. Смесването на химичната термодинамика с химичната кинетика е методично неоправдано и може да бъде източник на сериозни недоразумения и грешни представи.

Обстоятелствата около тази заблуда в училищната химия и възможностите за нейното преодоляване са разгледани в настоящата статия.

Химичното равновесие

Вярно е, че законът за действие на масите (4) може да се получи чрез приравняване на скоростите на правата и обратната реакция по уравнение (3), когато при достатъчно големи времена моментните концентрации на реагиращите вещества приемат постоянни стойности $C_i \rightarrow C_i^0$ и в системата се установява химично равновесие. Това обаче не е оригиналният извод на този закон (норвежките публикации на Гулдберг и Вааге са трудно достъпни за съвременния читател, но една по-късна публикация на тези автори, съдържаща извода на закона за действие на масите може лесно да се намери дори в България в библиотеката на Химическия факултет на Софийския университет [1]). 'Кинетичният' извод на закона за действие на ма-

сите принадлежи на Вант Хоф [2]. От този извод следва, че равновесната константа K_c е отношението на скоростните константи на правата и обратната реакция. Понеже равновесният състав на реакционната смес се определя с аналитични методи сравнително лесно при дадената температура, равновесната константа K_c може да се смята за известна. Скоростни константи в химичната кинетика обаче се определят трудно. Тогава 'кинетичният' извод на закона за действие на масите по Вант Хоф трябва да се разбира по следния начин — при позната равновесна константа се полагат грижи за определяне на една скоростна константа; тогава другата скоростна константа може да бъде просто изчислена без да се налага провеждането на допълнителни кинетични експерименти.

В продължение на десетилетия обаче в учебната литература 'кинетичният' извод на закона за действие на масите не се тълкува по този начин, а се приписва на Гулдберг и Вааге, което води до грешни интерпретации и непрецизни разсъждения относно характера на химичното равновесие.

Ето един пример от съвременен учебник по химия за 10. клас на средното училище (профилирана подготовка) [3]:¹⁾

„За първи път зависимостта на скоростта на химичните реакции от концентрацията на реагиращите вещества е установена в средата на XIX век от К. Гулдберг и П. Вааге. Тя е известна като закон за действие на масите.... Законът за действие на масите гласи: *Скоростта на химичната реакция е пропорционална на произведението от моларните²⁾ концентрации на реагиращите вещества, повдигнати на степен, равна на броя на молекулите, с които тези вещества участват в реакцията*“ (с. 29).

„Състояние, при което скоростите на правата и обратната реакции се изравняват, а концентрациите на всички участващи вещества се запазват постоянни при дадени условия, се нарича химично равновесие. ... Химичното равновесие е динамично... Химичното равновесие е подвижно.“ (с. 52-53).

В съгласие с направените в началото на тази статия бележки посочените по-горе твърдения или са грешни или са заблуждаващи. Смесването на химичната термодинамика с химичната кинетика е неоправдано от дидактична гледна точка. С формулите на химичната термодинамика може да се прецени дали няма термодинамична забрана за дадена химична реакция и да се намерят условията за химично равновесие в химическата система. Това няма отношение към скоростите на химичната реакция, които се изучават в химичната кинетика.

Строго казано към химичното равновесие могат да се прилагат два алтернативни подхода — силов и енергетичен. Според термодинамичните

представи химическото равновесие изисква минимум на свободната енергия (енергията на Гибс, G — за реакции, които протичат при постоянна температура и налягане — хомогенни газови реакции или енергията на Хелмхолц, F — за реакции, които протичат при постоянна температура и обем — най-често реакции в разтвор). В този смисъл равновесната константа отговаря на минимума на свободната енергия. Тогава 'изместване на химичното равновесие' с промяна на равновесния реакционен състав се случва, когато минимумът на свободната енергия променя своята позиция в енергетичната карта на химичната система — това се случва единствено при промяна на температурата. Ако при дадена температура настъпят промени в реакционния състав (например отделя се утайка или газ, които напускат реакционната смес), мястото на минимума на свободната енергия не се променя — просто химичната система се отклонява от равновесното си състояние и понеже химичното равновесие е *устойчиво* (минимум, а не максимум на енергията), системата трябва да се върне в зададеното от температурата равновесно състояние, което естествено става при друг равновесен реакционен състав. Очевидно в тези случаи не може да се говори за 'изместване на химичното равновесие' при промени в концентрациите или налягането. Впрочем принципът на Льо Шателие-Браун изразява точно факта, че химичното равновесие е устойчиво [5].

От такава гледна точка понятия като 'динамично равновесие' и 'подвижно равновесие' са вътрешно протоворечиви, а разсъжденията за 'изместване на химичното равновесие' са обременени с неточности, криещи следващи заблуди (вж. напр. с. 56-60 в [3]).

Заблудите в училищната химия

Изобилието на грешки, неточности, заблуди, неистини, недоразумения (misconceptions, misunderstandings) в учебната документация за средното училище — учебници, учебни помагала и нормативни документи, е сериозен проблем. Освен неблагоприятията с химичното равновесие, за които иде реч тук, има и други примери, някои от които вече са описани в литературата [6,7]. Разбира се този проблем освен български е и световен. Неотдавна Naukes публикува в *Химия* [8] статия с красноречивото заглавие „Защо преподаваме неистини“. В тази статия са изброени голям брой неистини — неверни факти, които намират място в американските учебници по химия. За част от тях се знае, че не са верни, но традиционно те намират място във всеки следващ учебник. Лазаров [9] обяснява (и оправдава) тази ситуация с четири причини: 1) неистина се появява, когато не знаем истината; 2) когато истината е трудна за нивото на подготовка на учениците; 3) след като има неистини в световната учебна литература защо да няма таки-

ва и в нашите учебници; 4) има истини, които не са съществени за възприемането на представата или понятието. От друга страна знанията, по мнението на Лазаров [9], се изграждат по спирала — в приказките преобладават неистините, после идва научно-популярното ниво, което не трябва да постави ученика в затруднено положение, т.е. в първите етапи на обучението знанията могат да бъдат оскъдни и неточни, едва накрая идва ред на точните представи. Има логика в тези разсъждения, но от психологията на образованието се знае, че най-трайни са най-ранните знания и ако те са погрешни в по-късната възраст поправката им е трудна или невъзможна.

Несъмнено устойчивото появяване на едни и същи неистини в учебниците има просто обяснение. В съдържателен план учебниците рядко търпят радикални промени. Техните автори се влияят от сходни учебници, които преценяват като сполучливи и успешни. С годините първоизточниците се отдалечават във времето и постепенно потъват в забрава. Авторите модифицират вторичните преразкази на материята и ако при тях са допуснати грешки, те намират място и в техните учебни материали. Ярък пример е именно разглежданата тук тема за химичното равновесие. Още през 1996 г. бе показано, че оригиналният извод на закона за действие на масите се различава съществено от 'кинетичния' извод на Вант Хоф. Истината за закона за действие на масите по Гулдберг и Вааге бе изчистена от пепелта на забравата и нейните дидактични достоинства бяха внимателно коментирани [10]. Това обаче не намери отзвук в съвременната химическа учебна литература като се изключи един единствен учебник по химия, който обаче вече не е в употреба [11].

За да се провери истинността на такава теза, ще потърсим как е представян закон за действие на масите в учебници, отдалечени от нашето време, но близки по време с първоизточника — оригиналните изследвания на Гулдберг и Вааге. Подходящ учебник за такава справка е учебникът на Хари Клари Джоунс „Принципи на неорганичната химия“ (1903) [12].

Кой е Хари Клари Джоунс?

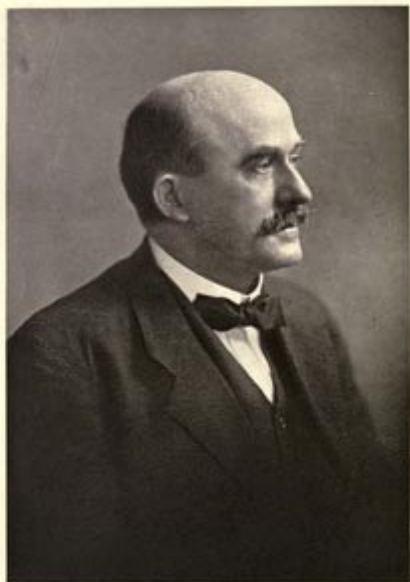
Хари Клари Джоунс (Harry Clary Jones) е между първопроходците на физикохимията в Съединените щати. Той е роден на 11 ноември 1865 г. в Нови Лондон, Мериленд в семейство на фермери. Влечението да отглежда плодни дървета не го е напускало през целия му относително кратък живот — починал е едва 50-годишен на 9 април 1916 г. в Балтимор, Мериленд.

Интересът му към природните науки е възникнал след прочитането на една от прочутите научно-популярни книги на Тиндал. Въпреки не особено добрата си предварителна подготовка, но изпълнен с ентузиазъм, Джоунс е станал студент в университета Джон Хопкинс, където след 2-годишно

обучение е получил бакалавърска степен по химия през 1882 г. Докторската му степен е от 1894 г.

Интересите на Джоунс към физикохимията са го отвели в Европа, където е получил възможност да работи с най-прочутите по това време физикохимици — Вилхелм Оствалд в Лайпциг, Сванте Арениус в Стокхолм и Якоб Хенрик Вант Хоф в Амстердам.

В 1894 г. Хари Джоунс се е върнал в Америка, за да стане инструктор по физикохимия в родния си университет. Той е получил там професорска позиция през 1903 г., а година по-рано е свързал живота си с Хариета Брукс (Harriet Brooks), от стара Балтиморска фамилия.



H. C. Jones

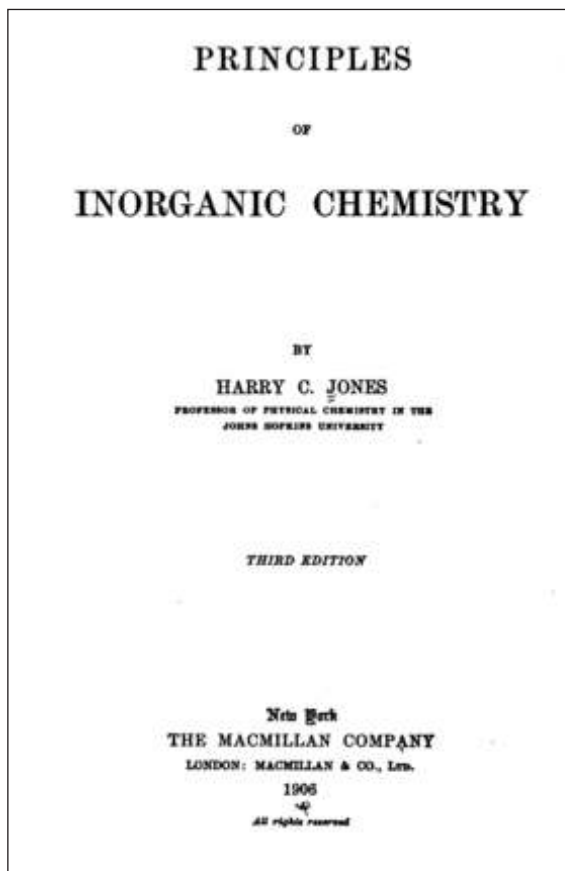
Научните изследвания на д-р Джоунс, силно повлияни от престоя му в Стокхолм при Арениус, са главно в областта на физикохимията на разтворите с прецизни измервания на техните основни характеристики — разтворимост, адсорбция, повърхностно напрежение, електропроводност, взаимодействия на разтвореното вещество с разтворителя.

Пълната библиография на трудовете на Хари Клари Джоунс включва 155 журнални статии и 12 книги, повечето от които в няколко издания. Тази библиография е поместена в книгата „Природата на разтвора“, посмъртно издание от 1917 г. [13]. Смята се, че между тези книги най-известна е „Елементи на физикохимията“ [14] (1902 г.) [руски превод: 1911 г.; италиански

превод: 1912 г.]. В книгата [14] има и вълнуващи бележки от редактора Е. Emmet Reid, известен професор-органик, описващи необикновените качества на проф. Джоунс — феноменална работоспособност, завладяващ ентузиазъм и неутолимо желание за творчество в лабораторията и на писмената маса: „Работата беше неговото призвание, неговата почивка, неговият дълг, неговото развлечение, неговият живот, неговата смърт“ (с. vii).

Джоунс за закона на Гулдберг и Вааге

Прегледът на голям брой англоезични учебници по химия от края на XIX и началото на XX век показва, че в най-автентичен и ясен вид идеите на Гулдберг и Вааге за химичното равновесие са изложени в книгата на Хари Клари Джоунс „Принципи на неорганичната химия“ [12].



Ето с някои съкращения инструктивният текст на Джоунс, който в голямата си част се приписва на Гулдберг и Вааге:

Нека допуснем, че две вещества, A и B , са трансформирани в други две вещества, C и D ; и при същите условия веществата C и D се превръщат в A и B . Нито формирането на C и D , нито реформирането на A и B , е пълно и в края на реакцията в реакционната смес има четири вещества, A , B , C и D . Силата, която причинява образуването на C и D е в равновесие със силата, която причинява образуването на A и B . Силата, която причинява образуването на C и D , нараства пропорционално с масите (кон-

центрациите) на веществата A и B , а коефициентът на пропорционалност е афинитетният коефициент K_1 . Ние научихме от нашите експерименти, че силата е пропорционална на произведението на активните маси (по съвременните представи — концентрации) на веществата A и B :

$$Force = K_1 C_A C_B \quad (5)$$

Нека активните маси на веществата C и D са C_C и C_D , съответно, а афинитетният коефициент за реакцията $C + D = A + B$ е K_2 . Тогава за този случай, аналогично на (5), пишем:

$$Force = K_2 C_C C_D \quad (6)$$

Когато силата (6) се изравни със силата (5), химичното равновесие е факт:

$$K_1 C_A^0 C_B^0 = K_2 C_C^0 C_D^0 \quad (7)$$

Тогава законът за действие на масите на Гулдберг и Вааге се получава във вида (K е равновесната константа, която е отношение на двата афинитетни коефициенти K_1 и K_2 ; поотделно тези величини са неизвестни, но тяхното частно е експериментално определяема величина):

$$K = K_1 / K_2 = C_C^0 C_D^0 / C_A^0 C_B^0 \quad (8)$$

Сега величината K се нарича равновесна константа.

Обсъждане

Дидактичните достойнства на този незаслужено забравен [15] извод на закона за действие на масите изглеждат очевидни [10]. След като силата на гравитационното взаимодействие по закона на Нютон (1665 г.) при дадено разстояние между телата е пропорционална на произведението от техните маси, а силата на електростатичното взаимодействие на електрически натоварени частици по закона на Кулон (1885 г.) при дадено разстояние между частиците е пропорционална на произведението от техните заряди, тогава защо силата на химично взаимодействие, която се проявява в химичните реакции, да не бъде пропорционална на произведението от активните маси, с които веществата участват в химичната реакция. Осъзнаването на този факт, което е възможно дори в началните етапи на химическото образование, дава на обучаваните усещането за общност на природните закони. От друга страна законът за действие на масите и представата за химично равновесие естествено следват от факта, че при равновесие 'действието' и 'противодействието' взаимно се компенсират (трети закон на механиката). Този начин за въвеждане на представата за равновесие се приема с лекота от обучаваните. Дори има индикации, че даже при сегашния начин на въвеждане на равновесието чрез приравняване на скоростите на правата и обратната реакции, тази манипулация се приема от учениците именно като 'действието' е равно на 'противодействието' [16].

Урочната форма на преподаване (лекция на основата на определен учебник) често не постига целта си. Съществува т.н. „гутенбергов метод на преподаване“, предложен от Lambert [17]. Този метод се препоръчва във висшето образование, но той с успех би могло да се приложи и в училище.

Методът е дал положителни резултати в курс по органична химия, в който са участвали 150 студенти. Лекторът избира един или повече учебници и за всяка тема иска предварително запознаване на студентите с нея. Тогава лекция по тази тема всъщност няма, а в определеното време студентите, насочвани от лектора, обсъждат прочетенето, правят своите бележки, а лекторът поставя нужните акценти. Отбелязани са три предимства на този метод на преподаване: всички студенти са активно въввлечени в процеса на обучение; студентите сами избират бързината, с която ще следват лекционния материал, като пропуските при малката бързина се компенсират от дискусиите в клас; усвояването на материала е трайно, защото той не се предлага на студентите в големи порции, а обучението е стъпка по стъпка.

Несъмнено гутенберговият метод на преподаване може да даде положителни резултати и при търсенето на грешки и заблуди в използваната от учителите учебна литература. Например би могло учителят да поиска от учениците предварително да се запознаят с темата „химично равновесие“, използвайки учебника, от който учат (примерно [3]). От учениците се иска още запознаване с това, което пише по темата в някакъв исторически текст (например [12]). Тогава в клас (а това може да бъде и извънкласно занимание) учениците сравняват и обсъждат прочетените текстове, а учителят контролира тази дискусия и поставя нужните акценти. Такова разширение на гутенберговия метод на преподаване може да се окаже ефективен инструмент в търсене и анализиране на съществуващите в училищната химия грешки, неточности и заблуждения (misconceptions, misunderstandings). Разбира се такава методика може да се прилага от учители, които са се освободили от мисълта, че учебниците предлагат абсолютни истини и ролята на учителя е да намери начините тези истини да достигнат до учениците. Развитие на критичното мислене на учителите май е тема, която още чака своето подробно описание.

Заключение

В тази статия се прави пореден опит да се върнат към живот оригиналните идеи на Гулдберг и Вааге относно химичното равновесие и закона за действие на масите. В съвременната учебна литература има редица грешки, недоразумения, заблуди, непрецизни формулировки на термини и понятия. Проследяването на появяването им в историческите текстове може да бъде добър инструмент за разбиране на тяхната природа и причините за възникването им. Това може да подсказва и възможностите за тяхното преодоляване.

БЕЛЕЖКИ

1. Учебникът е избран случайно; посочените в текста примери не са единични и и могат да се открият с леки модификации в голям брой български и други учебници за средното училище и в курсовете по обща химия в ранните етапи на университетското образование.

2. И терминът 'моларен' е неправилен от граматична гледна точка и не следва да се използва в този вид [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Guldberg, C.M., P. Waage.** Ueber die chemische Affinität. *J. prakt. Chem.* **19**, 69-114 (1879).
2. **van't Hoff, J.H.** *Etudes de dynamique chimique.* F. Muller & Co., Amsterdam, 1884; *Избранные труды по химии. Очерки по химической динамике.* Наука, Москва, 1984.
3. **Нейков, Г.Д., Л.А. Николова, С.Т. Бенева, Л.Д. Овчарова, С.Й. Караиванов.** *Химия и опазване на околната среда. Учебник за 10. клас профилирана подготовка.* Булвест 2000, София, 2007.
4. **Toshev, B.V.** Grammatical and Terminological Remarks: Molen (Bulg.), Not Molaren (Bulg.). *Chemistry* **18**, 163-166 (2009) [In Bulgarian].
5. **Münster, A.** *Chemische Thermodynamik.* Akademie Verlag, Berlin, 1990.
6. **Тошев, Б.В.** Методични бележки върху учебното съдържание по химия в средното училище. 2. Закон на Хес. *Химия* **4**(1), 1-7 (1995).
7. **Toshev, B.V.** Chemistry Curriculum in the Bulgarian Secondary School: Errors or Misunderstandings. *Chemistry* **11**, 447-452 (2002) [In Bulgarian].
8. **Hawkes, S.J.** Why We Teach Untruths. *Chemistry* **15**, 83-85 (2006).
9. **Лазаров, Д.** Защо учим учениците на неистини. *Химия* **15**, 163-170 (2006).
10. **Тошев, Б.В.** Методични бележки върху учебното съдържание по химия в средното училище. 3. Закон за действие на масите. *Химия* **5**(2), 28-31 (1996).
11. **Тошев, Б.В., К. Костадинов, С. Караиванов, Л. Боянова, А. Софрониева, М. Дочева, Р. Дойчинова.** *Химия за 11. клас на средното общообразователно училище.* Просвета, София, 1991.
12. **Jones, H.C.** *Principles of Inorganic Chemistry.* Macmillan, New York, 1903.
13. **Jones, H.C.** *The Nature of Solution.* D. Van Nostrand Co., New York, 1917.
14. **Jones, H.C.** *The Elements of Physical Chemistry.* Macmillan, London, 1902.
15. **Quilez, J.** From Chemical Forces to Chemical Rates. A Historical/Philosophical Foundation for the Teaching of Chemical Equilibrium. *Science & Education* **18**, 1203-1251 (2009).
16. **Niaz, M.** Chemical Equilibrium and Newton's Third Law of Motion: Ontogeny/Phylogeny Revisited. *Interchange* **26**, 19-22 (1995).
17. **Lambert, F.L.** Effective Teaching of Organic Chemistry. *J. Chem. Educ.* **40**, 173-174 (1963).

AVOIDING MISUNDERSTANDINGS IN SCHOOL TEACHING BY ACQUAINTING WITH HISTORICAL TEXTS: MASS ACTION LAW

Abstract. There have always been incorrect or imprecise concepts and claims in school chemistry textbooks. The analysis of errors and misconceptions in the academic literature is important because what is being taught wrong in the early stages of training in chemistry, not subject to change or reassessment in the late stages of education or professional practice. A typical example is the presentation of the basic kinetic equation – concentration dependence of the rate of chemical reaction, as the law of mass action. This is a mistake because the law of mass action is a law of chemical thermodynamics, while the concentration dependence of the rate of chemical reaction is the basic postulate of chemical kinetics. This article reproduces the original derivation of the law of mass action, as has been presented in a book (1903) by Harry Clary Jones. This approach to the chemical equilibrium has advantages commented in details in the present paper.

✉ **Professor B.V. Toshev** (corresponding author)
Department of Physical Chemistry,
University of Sofia,
1 James Bourchier Blvd.
1164 Sofia, BULGARIA,
E-Mail: toshev@chem.uni-sofia.bg

Mrs. Zlatina Veselinova Peteva, DEd student,
Research Laboratory on Chemistry Education
and History and Philosophy of Chemistry,
University of Sofia,
1 James Bourchier Blvd.,
1164 Sofia, BULGARIA
E-Mail: goldmailus@yahoo.com