

ОСОБЕННОСТИ ПРЕПОДАВАНИЯ ХИМИИ В ФИЗИЧЕСКОМ ВУЗЕ

Глаголева М.А., Ананьева Е.А.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (НИЯУ МИФИ), г. Москва, e-mail: mag905@yandex.ru

Обсуждается проблема укрепления междисциплинарных связей при изложении курса общей химии для бакалавров и магистров в физическом вузе. Отмечено, что знание тенденций изменения электроотрицательности и радиусов атомов полезно при определении возможности образования твердых растворов и точечных дефектов (по Френкелю, по Шоттки) в кристаллах. Важнейшие химические закономерности, относящиеся к состоянию равновесия и к кинетике реакций, проиллюстрированы примерами квазихимических реакций между дефектами в кристаллах, анализ которых позволяет оценивать влияние препаративных факторов на физические свойства твердых тел. Проведена аналогия между допущениями, используемыми при расчете равновесного состава растворов электролитов, и методами, используемыми в химии твердого тела для расчета равновесных концентраций дефектов (метод Шоттки-Вагнера, метод Броуэра). Предложено рассматривать кинетику сложных реакций на примере кинетики затухания электронной рекомбинационной люминесценции. Отмечена целесообразность увязывания кинетики окисления металлов с электрофизическими свойствами продуктов окисления.

Ключевые слова: преподавание химии, междисциплинарные связи, мотивация к обучению, квазихимические реакции, закон действующих масс, кинетика химических реакций.

FEATURES OF CHEMISTRY TEACHING IN PHYSICAL HIGH SCHOOL

Glagoleva M.A., Ananyeva E.A.

National Research Nuclear University MEPHI (Moscow Engineering Physics Institute) (MEPHI), Moscow, e-mail: mag905@yandex.ru

The problem of interdisciplinary connections strengthening is discussed at the presentation of general chemistry training course for bachelors and masters in physical high school. It is noticed that information on the trend in electronegativity and atomic radii is useful to determine the possibility of formation of solid state solutions and point defects (by Frenkel, by Schottky) in crystals. Basic chemical laws associated with equilibrium state and kinetics of chemical reactions are illustrated by examples of quasichemical reactions between defects in the crystals which analysis allows to estimate the influence of preparative factors on physical properties of solids. The analogy between the assumptions used for calculation of equilibrium content of electrolyte solutions, and the methods used in solid state chemistry for calculation of equilibrium concentration of defects (Schottky-Wagner method, Brauer method) is spent. It is offered to consider the kinetics of complex chemical reactions as an example of kinetics of e-recombination luminescence. The expediency of coordination kinetics of metals oxidation with electrophysical properties of oxidation products is noted.

Keywords: the teaching of chemistry, interdisciplinary connections, motivation to training, quasichemical reactions, the law of mass action, kinetics of chemical reactions.

Преподавание химии в физических вузах всегда отличалось спецификой, связанной с традиционным неприятием химии студентами-физиками. Это явление имеет, на наш взгляд, две причины. Первая – это представление о возможности сведения химии к физике, то есть рассмотрение основных законов химии как проекцию законов физики на химические явления. Обсуждение этого вопроса, в том числе и с позиции принципа дополнительности Н. Бора, приведено в работах [1,7]. Вторая причина основана на мнении о том, что химия не пригодится будущим физикам в дальнейшей работе, так как востребована будет только информация о свойствах конкретного вещества, с которым придется иметь дело в

физическом эксперименте, а эту информацию можно при необходимости почерпнуть из справочников. Однако следует отметить, что только наличие более глубоких и системных знаний о химии позволяет прогнозировать поведение веществ в условиях эксперимента и видеть на несколько шагов дальше, а, значит, увеличивает шансы решить задачу.

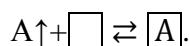
Однако даже если не рассматривать этот полезный результат, смысл преподавания химии в физическом вузе определяется целесообразностью использования химической методологии и при изучении специальных дисциплин. Особенно полезен, на наш взгляд, такой подход при изучении физики твердого тела, тесно связанной с химией твердого тела. Так, рассмотрение законов химии на примерах процессов, протекающих в твердом теле и составляющих предмет химии твердого тела (ХТТ), позволит впоследствии специалистам-физикам в полной мере использовать достоинства и своеобразие методологии химической науки в своей профессиональной деятельности.

Химическая связь. Раздел, посвященный химической связи, тесно связан с изучением вопроса об электроотрицательности. На наш взгляд, при изучении этого вопроса в курсе общей химии полезно уделить внимание шкале Сандерсона [3], для которой электроотрицательность равна отношению электронной плотности в атоме к той плотности, которую следовало бы ожидать для него, исходя из линейной экстраполяции плотности атомов инертных газов. Показательным примером использования модели Сандерсона является объяснение факта различия агрегатных состояний CO_2 и SiO_2 . Целесообразно также ознакомление аудитории с методом Музера-Пирсона, согласно которому ковалентность связи в кристаллах определяется значениями главных квантовых чисел атомов, входящих в состав соединения, и разностью их электроотрицательностей. Так, на соответствующей диаграмме все соединения типа АВ разделяются на группы сфалерита, вюрцита, NaCl и CsCl [3]. Последнее важно, поскольку одним из условий образования неограниченного ряда твердых растворов, наряду с малым различием радиусов частиц, является наличие у обоих компонентов одинаковых кристаллических решеток.

Наконец, важна информация о тенденциях изменения электроотрицательности и размера частиц в зависимости от физических величин, а именно: заряда ядра, заряда иона, типа атомной орбитали и, соответственно, от расположения элементов в периодической таблице. Это позволяет сделать вывод не только о возможности образования твердых растворов, но и о типах точечных (примесных и собственных) дефектов, преимущественно образующихся в кристалле. Поскольку их природа и концентрация непосредственно связаны с физическими свойствами кристаллов, целесообразно ознакомить аудиторию с некоторыми типами разупорядочения (дефекты по Френкелю, дефекты по Шоттки) [6].

Закон действующих масс. В физике при изучении вопроса о равновесии точечных дефектов в кристаллах, безусловно, опираются на специальные методы, однако известно, что использование закона действующих масс, традиционно используемого в химии, оказывается весьма полезным при анализе влияния различных препаративных факторов на физические свойства кристаллов. Здесь существует аналогия со способами рассмотрения проблем, изучаемых термодинамикой. Например, для того чтобы рассчитать равновесный состав системы реагирующих реальных газов, необходимо знание зависимости химического потенциала от давления. Для решения этой проблемы Ван-дер-Ваальсом было выведено уравнение состояния реального газа. Однако оно содержало эмпирические параметры, а его использование привело бы к громоздкому уравнению для химического потенциала. Параллельно Льюисом был предложен метод активностей, основанный на том, что для химического потенциала реального газа было использовано такое же по форме уравнение, что и для идеального газа, с той лишь разницей, что газ характеризовали не давлением, а летучестью. Ван-дер-Ваальс отмечал некоторую теоретическую слабость такого подхода [2], однако с практической точки зрения метод оказался продуктивным. Аналогичным образом, метод Шоттки и Вагнера, по которому точечные дефекты рассматриваются как частицы, все превращения которых могут быть описаны при помощи квазихимических реакций [9], имеет практическую ценность благодаря своей простоте, поэтому при изучении равновесия в курсе неорганической химии целесообразно рассматривать и такие реакции тоже.

В качестве иллюстрации можно рассмотреть вывод уравнения изотермы адсорбции Лэнгмюра. Этот вывод основан на представлении о взаимодействии частиц, находящихся в газовой фазе, с центрами адсорбции на поверхности, являющейся относительно центров адсорбции однородной, а также на ряде других допущений. Если обозначить адсорбирующиеся частицы как А, центры адсорбции как \square , а частицу, адсорбированную на центре, как \square_A , то адсорбцию можно представить квазихимическим уравнением:



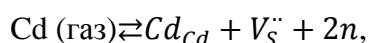
Применение к этому уравнению ЗДМ при учете, что в сумме число свободных и занятых центров есть величина постоянная, определяющая максимальную адсорбцию Γ_{\max} , непосредственно приводит к уравнению Лэнгмюра.

Аналогичным образом, можно прояснить на первый взгляд достаточно сложную связь между физическими свойствами кристаллов (например, электропроводностью) и условиями термообработки. Здесь следует отметить высказывание Эйнштейна «Как это чудесно, когда тебе открывается единая природа комплекса явлений, которые при непосредственном восприятии кажутся совершенно независимыми друг от друга» [5].

При решении соответствующей задачи составляют квазихимические реакции взаимодействия дефектов, дополняя их уравнением электронейтральности кристалла, что позволяет оценить изменение концентрации дефектов в зависимости от препаративных факторов. Можно предположить существование нескольких вариантов разупорядочения в конкретном твердом теле, вывести для каждого варианта зависимость физических характеристик от препаративных факторов и, сопоставив эти зависимости с экспериментальными данными, сделать вывод о природе точечных дефектов и взаимодействиях между ними в кристалле. Простейшим примером является интерпретация факта о зависимости электропроводности кристаллов CdS от давления кадмия, в парах которого производится термообработка сульфида [4]. Так, результаты измерения электропроводности и эффекта Холла показали, что концентрация свободных электронов в CdS пропорциональна корню кубическому из давления паров кадмия:

$$n \sim p_{Cd}^{1/3}.$$

Если сравнить эту зависимость с теоретически ожидаемой при разных механизмах компенсации заряда, то предпочтение следует отдать следующему уравнению:



где Cd_{Cd} – катион кадмия в узле подрешетки кадмия, $V_S^{\cdot\cdot}$ – вакансия в подрешетке серы, имеющая эффективный положительный заряд, n – свободный электрон. Уравнение ЗДМ для этого случая может быть представлено следующим образом:

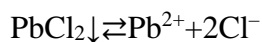
$$K = \frac{[V_S^{\cdot\cdot}]n^2}{p_{Cd}}.$$

Учитывая, что стехиометрические коэффициенты при $V_S^{\cdot\cdot}$ и n относятся как 2:1, а также пренебрегая другими источниками образования этих дефектов, можно считать, что:

$$n \approx 2[V_S^{\cdot\cdot}],$$

откуда и вытекает соответствующая зависимость между проводимостью и давлением.

Здесь следует отметить аналогию с расчетом растворимости малорастворимых соединений. Например, для случая равновесия в системе «осадок – раствор»



соответствующие выкладки приводят к уравнению:

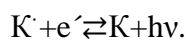
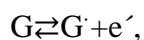
$$C_{Pb^{2+}} = (PP_{PbCl_2}/4)^{1/3}.$$

Важно отметить, что для того, чтобы делать выводы о природе дефектов в этом случае не требуется проведения каких-либо сложных расчетов, то есть появляется возможность, используя химическую методологию, объяснять закономерности физических процессов. Подобный метод исследования нобелевский лауреат в области физики Р. Фейнман охарактеризовал так [8]: «Чтобы узнать, как расположены атомы в какой-нибудь невероятно

сложной молекуле, химик смотрит, что будет, если смешать два разных вещества. Да физик ни о чем не поверит, что химик, описывая расположение атомов, понимает, о чем говорит. Но вот ... появился физический метод, который позволяет разглядывать молекулу ... и описывать расположение атомов не по цвету раствора, а по измерению расстояний между атомами. И что же? Оказалось, что химики почти никогда не ошибаются».

Следует также отметить, что в целях упрощения системы уравнений ЗДМ для кристалла используют метод Броуэра, состоящий в аппроксимации полного уравнения электронейтральности двумя его наибольшими слагаемыми, характеризующими концентрацию положительно и отрицательно заряженных дефектов [6]. Здесь просматривается аналогия с такими задачами, решаемыми на семинарских занятиях по курсу общей химии, как определение pH водного раствора смеси сильной и слабой кислот или pH буферного раствора, расчет концентрации комплексообразователя в водном растворе комплексной соли, содержащий сильный электролит с одноименным ионом, или расчет растворимости малорастворимых соединений в подобном растворе.

Кинетика. Использование квазихимических реакций полезно и при рассмотрении раздела «Химическая кинетика». Так, например, целесообразно отметить вывод уравнения, описывающего кинетику затухания люминесценции. [4]. Известно, что люминесценция кристалла продолжается в течение некоторого времени после прекращения его возбуждения. В случае электронной рекомбинационной люминесценции это может быть объяснено тем, что электроны, которые должны рекомбинировать с ионизованными центрами свечения с излучением кванта света, могут быть захвачены какими-либо дефектами (например, вакансиями, обладающими эффективным положительным зарядом). Поэтому для того, чтобы произошла рекомбинация, электрон должен быть предварительно освобожден из такой ловушки. Соответствующие процессы могут быть описаны следующими квазихимическими уравнениями:



где G – заполненная ловушка, G^{\cdot} – незанятая ловушка, e^{\prime} – свободный электрон; K^{\cdot} – ионизированный центр свечения. Если вероятность захвата электрона ловушкой меньше, чем вероятность рекомбинации, затухание люминесценции будет протекать как квазимолекулярный процесс, скорость которого определяется скоростью высвобождения электрона из ловушки. Напротив, если лимитирующей стадией является рекомбинация электрона и ионизированного центра свечения, кинетика затухания должна соответствовать законам бимолекулярной реакции и определяться концентрацией свободных

электронов и ионизированных центров свечения. В первом случае, затухание будет носить экспоненциальный характер, а во втором – гиперболический.

Полезным представляется рассмотрение кривых термовысвечивания люминофоров [4]. Известно, что если длительно возбуждать свечение люминофора при температуре кипения азота, ловушки окажутся заполненными, так как средняя кинетическая энергия при этих условиях меньше глубины ловушки. При прекращении возбуждения свечение люминофора прекращается, однако если такой люминофор начать постепенно нагревать, то при достижении температуры, соответствующей глубине ловушки, наблюдается термостимулированная люминесценция. Этот пример полезен при изучении энергии активации и обсуждении вопроса о том, почему водород и кислород непосредственно не образуют воду при комнатной температуре, хотя такая реакция термодинамически возможна.

В разделе, посвященном химической кинетике, целесообразно особо упомянуть окисление металлов в свете теории Вагнера, дополненной теорией Мотта [10], поскольку взаимосвязь скорости химической реакции с типом и величиной электропроводности продукта реакции (оксида) вызывает интерес аудитории. В соответствии с этой теорией в процессе окисления металла через оксидную пленку диффундируют не нейтральные атомы, а ионы и электроны. В силу этого скорость реакции окисления лимитируется либо электронной, либо ионной электропроводностью в зависимости от преобладающей в оксиде проводимости. Последнее важно в связи с решением материаловедческих задач в специальных курсах, поскольку позволяет предвидеть, почему одни легирующие присадки повышают, а другие понижают устойчивость металлов к окислению. В случае очень тонких слоев, электроны могут проникать через слой оксида благодаря туннельному эффекту, обуславливая создание в тонком слое сильного электрического поля, увеличивающего скорость миграции положительных ионов металла через оксид. В случае очень тонких слоев скорость дрейфа ионов описывается не пропорциональной, а экспоненциальной зависимостью, и она столь велика, что лимитирующей стадией процесса окисления становится реакция на поверхности металл-оксид.

Заключение. Таким образом, вышеизложенное позволяет сделать вывод, что знание основных закономерностей и методологии курса общей химии полезно при изучении специальных дисциплин студентами-физиками. С учетом этого представляется целесообразным для формирования у аудитории представления о существовании единого комплекса взаимосвязанных дисциплин иллюстрировать изучаемые в химии законы на примерах не только химических, но и квазихимических реакций, широко используемых в химии твердого тела. Это способствовало бы укреплению междисциплинарных связей и повышению мотивации к обучению.

Список литературы

1. Ананьева Е. А., Наговицына О. А., Сергиевский В. В. О взаимосвязи химии и физики: принцип дополнительности // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 3; URL: <http://www.science-education.ru/pdf/2014/3/811.pdf>.
2. Ван-дер-Ваальс И. Д., Констамм Ф. Курс термостатики. – М., 1936. – С. 7.
3. Вест А. Химия твердого тела: Теория и приложения. – М., 1988. Т. 1. – С. 354-356, 368-370.
4. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. – М.: Высшая школа, 1982. – С. 23, 86-87, 121, 220.
5. Зелиг К. Альберт Эйнштейн. – М.: Атомиздат, 1966. – С. 5.
6. Креггер Ф. Химия несовершенных кристаллов. – М.: Мир, 1969. – С. 305-309, 240-241.
7. Разработка технологии установления междисциплинарных связей в общем образовании / Б. Г. Киселев, В. В. Сергиевский, И. С. Вербин и др. // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 5; URL: www.science-education.ru/105-6871.
8. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэнде М. Фейнмановские лекции по физике. – М., 1967. – С. 34.
9. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. – М., 1962. Т. 1. – С. 20-26, 30-31.
10. Химия твердого состояния / под ред. В. Гарнера. – М., 1961. – С. 446-486.

Рецензенты:

Кузнецов В.В., д.х.н., профессор, зав. кафедрой федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», г. Москва;

Якушин В.Л., д.ф.-м.н., старший научный сотрудник, профессор кафедры физических проблем материаловедения федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский ядерный университет (НИЯУ МИФИ)», г. Москва.