

科研促进近化学专业物理化学教学探索与实践

王 群* 王 锐

(哈尔滨工业大学理学院化学系, 哈尔滨 150001)

摘要: 探讨物理化学课程教学与纳米能源材料领域前沿科研成果有机结合的教学模式, 培养学生的创新兴趣、多元化思维及科研素质。全面提高学生的综合能力和独立工作能力, 为其今后从事科学技术研发奠定理论基础。

关键词: 物理化学; 科研成果; 教学探索

中图分类号: O64; G64

Exploration and Practice of Physical Chemistry Teaching Promoted by Scientific Research

WANG Qun* WANG Rui

(Department of Chemistry, School of Science, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China)

Abstract: The combination mode of the physical chemistry course teaching and research achievements is adopted to foster students' innovative interest, the diversified thinking and the scientific research ability. These practices can help the students improve the comprehensive ability and independence in working, which will lay the theoretical foundation for the students to carry out the scientific research in the future.

Key Words: Physical chemistry; Scientific research achievements; Teaching exploration

2014年3月28–30日, 在中国科学院举行的“我国高等化学教育问题及对策”会议上, 厦门大学化学化工学院副院长朱亚先教授针对化学专业课程内容提出“确保基础性、强化系统性、重视前沿交叉性和展现应用性”^[1]。在教学中, 教师可以利用有限的学时, 结合学生专业和现代科学研究的最新研究进展重组课程内容, 改革教学方法, 开展兴趣教学, 培养学生科学的思维方法和创新能力。笔者从事物理化学教学工作近6年, 结合我校工科学生的学习和发展特点, 不断尝试对教学内容、教学方法进行优化。以下是笔者在工科物理化学教学实践中总结的一些经验。

物理化学作为哈尔滨工业大学化学化工、材料、环境、食品、生命等相关专业的平台课程, 是各专业必修的一门基础课。该课程具有概念多、公式多、公式使用条件严格且涉及学科多(如大学化学、大学物理和高等数学)等特点, 同时现代科学研究的最新研究进展丰富了物理化学内容, 与能源化学、材料化学、环境化学等其他化学学科结合日益紧密^[2]。从而也带来了高强度的教学内容(6–8章)与短学时(48学时)之间的矛盾, 既增加了学生的学习难度, 同时也加大了教师的教学难度。如何根据我校工科专业为主的特点, 使物理化学的教与学变得轻松有趣, 是任课教师所追求的目标。

*通讯作者, Email: wangqun5992@hit.edu.cn

基金资助: 哈尔滨工业大学2014年教育科研青年专项(HIT20140119)

在课程体系建设中,坚持“重视基础、突出现代、反映前沿、交叉综合”的原则,选材时要尽量做到内容的广泛性,对那些已经过时的、陈旧落后的部分予以删去,增加一些能反映当代物理化学发展前沿的新知识新理论,将每章内容的基础知识在板书中体现,便于学生记笔记,掌握脉络,并把与之相对应的最新科研热点及前沿问题相联系,通过多媒体图文并茂展示,融汇基础与前沿。近年来能源材料化学和纳米化学蓬勃发展,关于新材料的研究成果和新进展层出不穷,例如光催化材料、太阳能电池、锂离子电池材料、热电材料、压电材料等,很多与物理化学书本中的知识点相关联。如果将二者有机结合,将创新意识渗透到课程教学之中,让学生从本科起就初步接触科学研究,培养科研创新意识,可以为创新人才的培养起到入门作用。通过这样的教学方式,既加深了学生对物化知识的理解又激发了学生的学习热情,可谓“一箭双雕”。

1 热力学第一定律与压电材料

热力学定律的发现是工业革命与技术革命的必然结果。化学热力学的主要理论基础是经典热力学。19世纪中叶,人们在研究热和功转换的基础上,总结出热力学第一定律和热力学第二定律,解决了热能和机械能转换中在量上的守恒和质上的差异^[1]。

在讲述热力学第一定律内容时,说明其实质就是能量守恒与转化定律在热现象领域所具有的特殊形式。自然界的一切物质都具有能量,能量有各种形式,并且可以从一种形式转化为另一种形式。在转化过程中,能量的总量不变。其表达形式有数学和文字表述两种形式。

1850年,德国的克劳修斯(Rudolf Julius Emanuel Clausius, 1822–1888)首先提出了完整的热力学第一定律的数学形式,当系统和环境交换能量时,系统的热力学能就要发生变化:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W \quad (1)$$

如果系统发生了一个微小的变化,则有:

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (2)$$

上边两个式子称为热力学第一定律的数学表达式。

文字表述为:要想制造一种永动机,它既不依靠外界供给能量,本身的能量也不减少,却不断地对外做功,这是不可能的。简化的说法:第一类永动机是不可能造成的。

美国佐治亚理工学院王中林教授在机械应力下产生电压的压电材料这一领域已经努力多年。压电效应指的是对晶体和其他固体材料施加机械压力时产生的某种电荷,通过能量收集系统,从周围环境中收集并转换能量的纳米发电机。它可以收集普遍存在于自然界以及人们日常生活中的机械能(比如人体运动、肌肉收缩、引擎转动等所产生的能量)、震动能(比如声波和超声波产生的能量)、流体能量(比如体液流动、血液流动和动脉收缩产生的能量),并将这些能量转化为电能提供给纳米器件,如传感器、探测器等。他曾说过:“只要能动,就能发电”。

在不久的将来,利用摩擦起电给手机充电或许将成为现实。当你拖着鞋子在地毯上走了一会儿,再碰到金属的时候很可能被电打一下。谁能想到这一现象也许有一天可以被用来为个人电器充电呢。王中林教授的研究团队发明了一款设备,可以把像手机在口袋里摩擦这样的运动转变成给手机电池充电的电源。这是第一次证实摩擦运动有足够的能量为个人电器充电。不久的将来,在走路时、坐立不安时、甚至呼吸时产生的额外能量都可能为医疗植入设备和其他电子元件提供电力^[4]。

2 热力学第二定律与热电材料

随着全球工业化进程的加快,世界能源短缺和枯竭已经成为不容忽视的问题,严重制约着社会长期稳定发展,研究和开发新能源已经成为全球能源发展的趋势。既然热力学第一定律告诉我们能量是守恒的,那为什么又有“能源危机”之说呢?

除了遵守能量守恒定律之外，自然界的过程都有一个固定的方向，违反这个方向就不可能发生。所以热力学第二定律与热力学第一定律一样，是一个与能量有关的普遍规律。热力学第二定律具有多种不同的表述形式，其中最具有代表性的是 Kelvin 和 Clausius 表述。Kelvin 表述为“不可能从单一热源取热使之完全变为功而不产生其他影响”；Clausius 表述为“不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其他变化”。这看似不同的表述形式，却揭示了热力学过程共同的本质特性：自然界的一切实际过程都是不可逆的，或者说一切自发过程都是有方向性的。Clausius 表述反映了热传递这一具体的自发热力学过程的不可逆性或方向性；Kelvin 表述则揭示了热功转化这一具体的自发过程的不可逆性或方向性。只从一个热源吸热，全部转化为功而不引起其他的变化的机器称为第二类永动机。热力学第二定律也可以表述为：第二类永动机不可能实现。说明其实质能量转换也是有方向和限度的，有高级能量和低级能量之分。

热力学第二定律可以用于判断过程的方向和限度，但这个结论一般很难运用。于是人们希望把这个结论变成一个数学表达式，就像热力学第一定律一样用一个数学公式表达出来。为了把热力学第二定律用数学公式表达出来，Clausius 在 1865 年引入了一个状态函数——熵(entropy)，并把它作为判断过程方向共同判据。

$$\Delta S \geq \sum \frac{\delta Q}{T} \text{ 或 } dS \geq \frac{\delta Q_i}{T_{\text{环}}} \quad (3)$$

这个公式称为热力学第二定律的数学表达式。它的含义是：系统的熵变总是大于系统实际过程的热温商(当过程可逆时为等号，不可逆时为不等号)。

生活中有许多耗费能源生成、却又被废弃的热能，例如：汽车尾气、工厂锅炉排放的气体等等，如果能将热能善加利用，即可成为再次使用的能源；电能是最广泛使用的能源形式，但是目前发电的主要形式还是化石能源，这些能源的使用在给我们带来便利的同时，也带来了全球关注的环境问题；现代制冷技术给人们的生活带来了许多便利，但是氟里昂制冷剂所带来的环境问题却不容忽视。热电材料以其独特的性能成为一种很有发展前途的功能材料，它的应用包括温差发电和温差制冷。原理示意图见图 1。

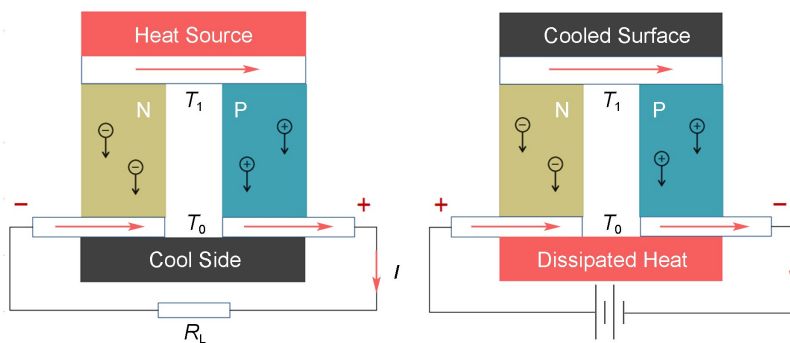


图 1 温差发电和温差制冷原理图

热电材料的工作原理是：在通入电流之后，会产生冷热两端，故既可以用来冷却也可以用来保温。而如果同时在两端接触不同温度时，载流子会集中到一端，形成电压，则会在内部回路形成电流，温差越大产生的电流越强。这就启发了一种新思维：用热电材料接收外界热源来产生电力。这种概念并不是空中楼阁，笔者从事热电能量转换材料研究已经 7 年，在讲到这部分物理化学内容时，在课堂上介绍自己的最新研究成果，并且播放所指导的本科生科技创新项目转化而来的用打火机烧热电材料点燃小灯泡的视频，更直观地展现了能量守恒(热能→电能)及更深刻地加深了学生对热力学

第二定律本质——能量转化方向和限度的认识，即电能可以100%转化为热能，而反之却不行，这也是目前热电材料转化效率仅为10%左右的原因(图2)。

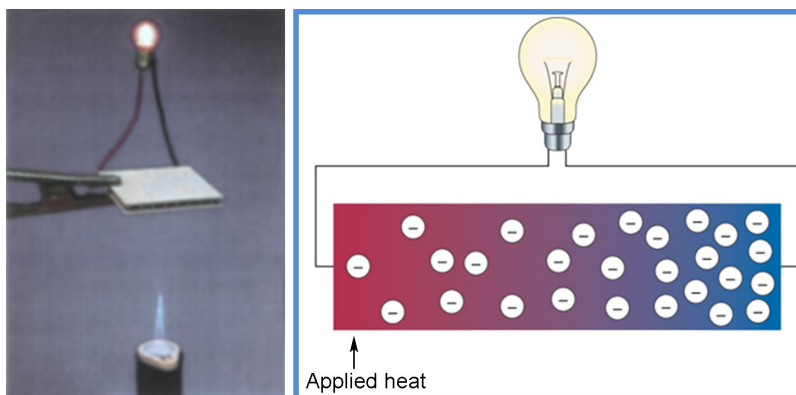


图2 火焰烧热电材料点燃小灯泡及原理图

目前日本和德国都已开发出利用人体体温与外界环境温度差异，进而产生电力来驱动的手表。可以给学生介绍日本精工公司制造的“体温手表”，提出“为什么体温手表离开人体即停止计时?”。另外一个事例是热电发电机——汽车尾气余热回收。典型的汽油发动机冬天产生能量仅约25%用于驱动汽车，近60%的能量通过废热散失掉，其大多数在发动机排气中损失掉。如果用热电发电机替代传统发电机，将这部分热能转化成电能储存在蓄电池内，汽车的燃油经济性将会得到明显的提高，从而减少汽车尾气余热的对大气温室效应的影响(图3)。美国西北大学Kanatidis课题组^[5]在德国《应用化学》上报道，一种有潜力的新材料可使发动机排放的废热转换为电力，从而可使汽车提高行驶里程。目前热电材料效率仅为5%–6%，但基于此热电材料，可以提高效率到11%–14%。长远目标是达到20%。新材料热电装置可以安装在汽车排气管上，和排气管接触的部分为热侧，暴露于空气中的为冷侧，两侧温差可产生电力以返回发动机使用。这种装置同样可应用于大型工业设备，如发电、化学生产和玻璃制造等。

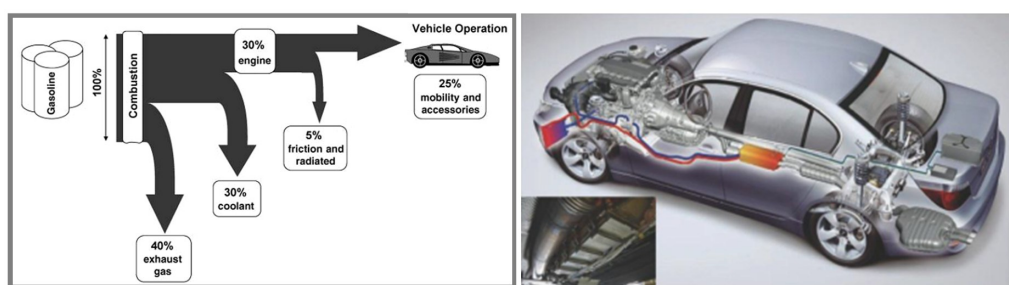


图3 汽油燃烧产生能量损失图和宝马汽车公司采用热电技术回收尾气废热概念车

3 表面化学与仿生材料

液体在固体表面形成液滴的形状取决于各种界面张力的相对大小。当系统达到平衡时，各种界面张力的合力为零。而接触角则是气液界面和固液界面的夹角。

很明显，在平衡时，三个力的合力为零。

$$\begin{aligned}\gamma_{s-g} &= \gamma_{l-s} + \gamma_{l-g} \cos \theta \\ \cos \theta &= \frac{\gamma_{s-g} - \gamma_{l-s}}{\gamma_{g-l}}\end{aligned}\quad (4)$$

上式称为杨氏润湿方程。接触角是由固体、液体、气体三方相互之间的界面张力来决定的。接触角小于90度称为亲水；接触角大于90度则为疏水。如果我们不想让水留在固体表面，就要增大接触角。从能量的角度来看，接触角的形成是减小整个体系总界面能的结果。对于一个疏水的固体表面来说，当表面有微小突起的时候，有一些空气会被“关到”水与固体表面之间，水与固体的接触面积会大大减小，固体表面的接触角会大大增加。

自然界中很多动植物具有疏水表面，使得它们可以具有自清洁作用 and 在水面滑行等特性。在电子显微镜下可观察到荷叶表面就非常的粗糙，其表面布满了大小在几微米到十几微米的突起。如果把这些突起放大，每个突起上还布满了更小的突起，或者说细毛。荷叶的超强疏水性不仅跟表面疏水性有关，还跟这种超微结构有关。荷叶表面的这种超微结构(接触角接近180度)称为“超疏水表面”，水滴接近于球形，可以很自如地滚动。即使叶子上有一些脏东西，也会进入水中被水带走。这样就使荷叶表面具有了“自清洁”的能力。

动物的例子介绍了水黾的疏水性腿。小型水生昆虫水黾被喻为“池塘中的溜冰者”，因为它不仅在水面上滑行，而且还像溜冰运动员一样能在水面上优雅地跳跃和玩耍。它的高明之处是，既不会划破水面，也不会浸湿自己的腿。水黾是如何练就如此水上绝技？中国科学院化学研究所研究员江雷等^[6]在英国《自然》杂志上发表论文，揭开了水黾“水上轻功”的奥秘。水黾的腿均匀地覆盖着一层倾斜度大约为20度的微米级的刚毛，而每一根刚毛又含有纳米级的沟槽，在微米级的刚毛和纳米级的沟槽形成的空间中覆盖着一层空气，这使得它的腿具有超疏水性，与水的接触角高达167.6度，能将空气有效地吸附在这些同一取向的微米刚毛和螺旋状纳米沟槽的缝隙内，在其表面形成一层稳定的气膜，阻碍了水滴的浸润，在宏观上表现出水黾腿的超疏水特性。正是这个原因使水黾的腿即使在水面上压出4.38 mm深的水窝也不会刺穿水面，单腿的最大支撑力为其总体重的15倍，即使在狂风暴雨和急速流动的水流中也不会沉。哈尔滨工业大学潘钦敏教授领导的团队^[7]从水黾腿部的微观“羽毛状”结构获得灵感，开发出一种水中微型机器人，能模仿水黾的水上行走能力。机器人的身体尺寸大约相当于一个二十五美分的硬币，有10条憎水的腿和2条可移动的、由2个微型马达推动的类似于桨的腿，可以很好地完成军事侦察任务、水污染监测和其他应用。研究成果发表在《美国化学会应用材料与界面》杂志上。该发现还可用于新型防水纺织品的生产，甚至使人类的水上行走成为可能。

4 相平衡、胶体化学与纳米材料

第四章相平衡和第七章胶体化学研究块体材料的热力学模型，利用相图确认不同组分下何时获得单相、固溶体或者异质结构。纳米尺度下的材料相变行为、纳米晶稳定相的形成温度与晶粒尺寸之间的依赖关系以及可生成相存在的热力学条件和临界尺寸条件是目前国际前沿课题。纳米晶的相变行为和相稳定性与同成分的粗晶材料相比有明显的差异^[8]。当纳米晶粒尺寸小于一定值时，硫化铅锡(Pb-SnS)粗晶中的高温相(大于900 °C)在纳米晶中可在较低温度下(小于150 °C)稳定存在(图4)。纳米粉末材料的表面原子具有高的活性，极不稳定。当满足一定的热激活条件时，就会通过粒子长大而释放出过剩自由能，因此纳米颗粒的粗化是自发过程，这就是纳米相只在低温下存在的原因。这些内容与学生专业如焊接、材料、航天等相对应，做到教学内容与专业实践相结合，使学生学有所得，学有所用。

实践表明，近年来参与物化教改的学生，普遍感到很有收获，明显增强了学生对专业的兴趣，能将基础知识与生产生活中材料、科学研究的热点问题相联系，提高学生的创新意识、科学探索精神、自主学习能力。当然，这种教学创新还需要进一步研究和实践，不断完善、不断优化、不断拓展。

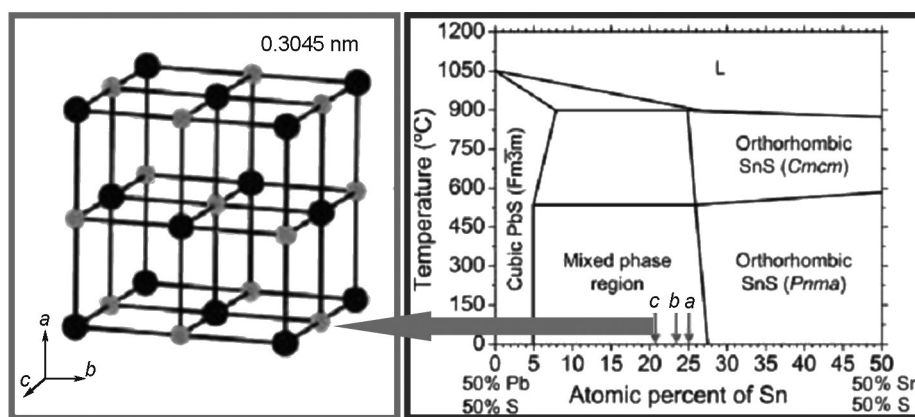


图4 块体相图中存在纳米新相

参 考 文 献

- [1] 袁 梅. 大学化学, **2014**, 29 (2), 83.
- [2] 许秀芳. 大学化学, **2014**, 29 (6), 25.
- [3] 王元星, 侯文华. 大学化学, **2011**, 26 (4), 87.
- [4] Xu, S.; Qin, Y.; Wang, Z. L. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, 5, 366.
- [5] Sootsman, J. R.; Kong, H. J.; Uher, C.; D'Angelo, J. J.; Wu, C.-I.; Hogan, T. P.; Caillat, T.; Kanatzidis, M. G. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2008**, 47, 8618.
- [6] Gao, X. F.; Jiang, L. *Nature* **2004**, 432, 26.
- [7] Zhang, X. B.; Zhao, J.; Zhu, Q.; Chen, N.; Zhang, M. W.; Pan, Q. M. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2011**, 3, 2630.
- [8] Soriano, R. B.; Malliakas, C. D.; Wu, J. S.; Kanatzidis, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 3228.