

通过物理化学研讨课培养学生的研究能力 ——以两个连通气泡的变化为例

原弘^{1,*}, 王瑞芳¹, 李蕾¹, 童佳文¹, 杨健¹, 史俊杨¹, 李港¹, 李武客¹, 黄进²

¹ 华中师范大学化学学院, 国家级化学实验教学示范中心(华中师范大学), 武汉 430079

² 西南大学化学化工学院, 重庆 400715

摘要: 在物理化学的“界面与胶体化学”部分, 表面张力、表面自由能和拉普拉斯公式是非常基础的内容, 如何让学生深刻理解、灵活掌握至为重要, 也是该章后续学习的关键。本文以分析两个连通气泡的变化为例, 结合演示实验, 实施研讨式教学, 通过多角度(力学、能量等)、多层次(变化的方向、变化的限度)分析, 巩固学生对表面张力、表面自由能及拉普拉斯公式的理解, 进而与两个连通气球的变化进行类比, 分析两个体系的异同点。通过启发引导, 培养学生运用知识、分析问题的能力, 提高学生综合素质。在物理化学课堂中, 以学生为中心实施基于问题的研讨式教学, 为相关课程的教学提供了参考。

关键词: 物理化学; 研讨课; 气泡实验; 学生能力的培养

中图分类号: G64; O64

Cultivating Students' Research Ability in the Physical Chemistry Seminar

YUAN Hong^{1,*}, WANG Ruifang¹, LI Lei¹, TONG Jiawen¹, YANG Jian¹, SHI Junyang¹, LI Gang¹, LI Wuke¹, HUANG Jin²

¹ National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education, College of Chemistry, Central China Normal University, Wuhan 430079, P. R. China.

² School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, P. R. China.

Abstract: In the physical chemistry course, surface tension, surface free energy, and Young-Laplace equation are the basics in interface and colloidal chemistry. For students, it is the key to understand the above mentioned content for studying the follow-up knowledge. This paper presented the physical chemistry seminar via exploring the changes of two connected bubbles with different sizes. The demonstration experiments were valuable for students to know better surface tension, surface free energy, and Young-Laplace equation. Cultivating students' research abilities to apply knowledge and analyze problems were also based on discussing the similarities and differences between two connected balloon and two connected bubbles. The problem-based seminar on physical chemistry could be significant for the related courses.

Key Words: Physical chemistry; Seminar; Bubble experiment; Cultivating students' ability

物理化学是化学专业学生公认的一门难学课程, 由于一些基本概念和基本理论比较抽象, 仅仅通过教师的课堂讲解和学生的课下自学很难准确把握其本质, 更难达到知识灵活运用水平。研讨

收稿: 2017-12-26; 录用: 2018-02-05; 网络发表: 2018-02-26

*通讯作者, Email: yuanhong@mail.ccnu.edu.cn

基金资助: 物理化学在线开放课程群建设的创新与实践项目(16ZG004-14)

式教学既可发挥教师在教学中的主导作用,又可调动学生在学习过程中的主观能动性。以学生为中心,通过课堂小组研讨和个人展示,使学生易于在争鸣中破解难点、升华认识,激发学生的创造性思维^[1-3]。为了达到研讨课的目的,教师应该抓好两个关键环节。一是研讨主题的选择,起点不能太高,既可以让尽可能多的学生都能参与进来,又能多方面暴露学生对知识点理解的误区,还要能够层层递进,提升学生的思维极限、拓宽学生的认识视界。二是讨论过程的把握,教师要能引导学生科学地思考问题,又要激发学生的表达欲望,还要在讨论推进的过程中保持讨论的建设性和积极性,培养学生批判性思考和发散性思维的能力。综上可知,以研讨课形式开展物理化学的教学应该是满足学生学习要求、提高学生学习效果的重要手段。

在物理化学课程的“界面与胶体化学”部分,表面张力、表面自由能以及拉普拉斯公式等是比较难以理解的内容,也是本章的重点、难点,是学习后续内容(吸附理论、接触角等)的基础。在该部分内容的教学中,经常会以气泡为例,比如“开尔文问题”“水立方的外形设计”等。其中一道比较典型的例题是“试分析两个连通气泡的变化(如图 1a 所示)”,在很多教科书、习题指导及文献中均有所讨论^[4-11],但是这些分析要么不够全面、不够严谨,要么视角重在宏观物理,缺少分子水平的理解与认识,对促进学生学习“物理化学”并掌握其核心思想有所欠缺。近年来,我们尝试在前期学生自学和教师串讲的基础上,以“试分析两个连通气泡的变化”为主题,通过多角度(力学、能量等)、多层次(变化的方向、变化的限度)的分析,巩固学生对基本概念、基本理论的理解与掌握,进而与两个连通气球的变化进行类比,分析两个体系的异同点。通过启发引导,培养学生运用知识、分析问题的能力。下面将以例题分析和教学过程两个部分阐述主题式研讨课的设计、实施,为基于问题的研讨式教学提供参考。

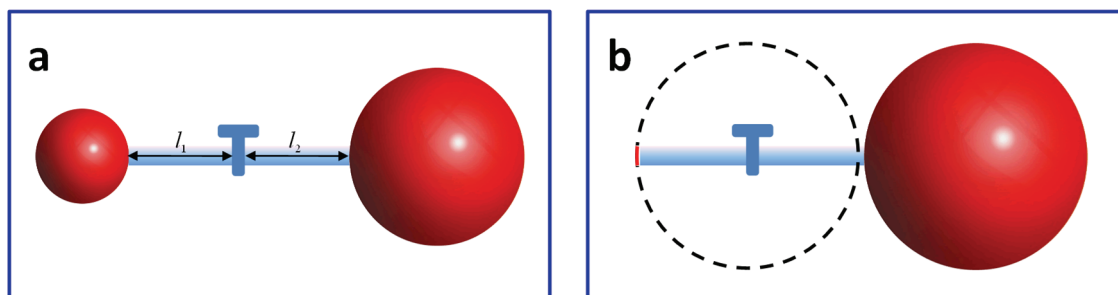


图 1 两个连通气泡变化前(a)后(b)示意图

(a) 左边气泡半径为 r_1 , 右边气泡半径为 r_2 ; (b) 两侧气泡的半径为 r_3 ;

连通两个气泡的细管的内半径为 r_0 , 旋塞到左边端口的长度为 l_1 , 旋塞到右边端口的长度为 l_2

1 解析“两个连通气泡的变化过程”

一般而言,在物理化学的“界面与胶体化学”部分,首先讲界面、表面、比表面等基本概念,该内容比较容易理解,之后将会引出两个非常重要而难以掌握的概念——表面张力与表面自由能,进而推演出表示弯曲表面特性的拉普拉斯公式。为了巩固所学内容并加深理解,通常会布置如下一个典型例题:如图 1a 所示,在中间装有旋塞的细管两端分别有两个大小不同的气泡(又称球形液膜),若打开旋塞连通两个气泡,将会发生什么样的变化?

在课堂教学过程中,可结合演示实验进行分析,实验器材有止水钢丝夹 3 个、泡泡液 20 mL (表面张力大小为 $0.0279 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$,用 Processor Tensiometer K100 仪器(KRÜSS)测得)、T 型玻璃管 2 个(内径为 6.1 mm)、铁架台 1 个、直尺 1 把、橡胶管及气球等。如图 2 所示安装实验装置,可在左、右两管下分别吹出大小不同的气泡进行实验。演示实验过程中需要注意气泡的大小,若小气泡太小,大气泡变化不明显;若大、小气泡均比较大,在连通后大气泡容易破裂。另外,实验时在玻璃管端口不能蘸取太多溶液,以免因重力作用把气泡拉长为明显的椭球形。

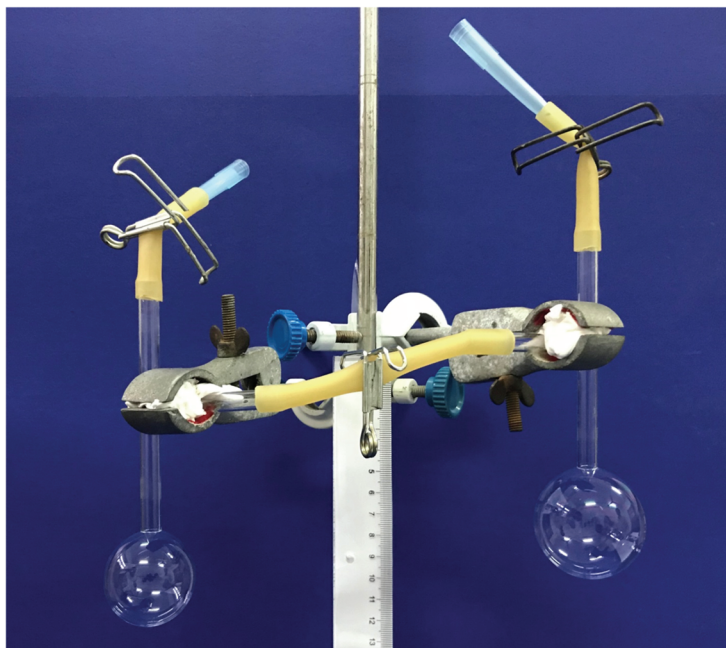


图2 两个连通气泡的简易装置图

1.1 从力学的角度进行分析

对于球形气泡,若其外表面的曲率半径为 $r_{\text{外}}$,内表面的曲率半径为 $r_{\text{内}}$,内外表面的表面张力用 σ 表示,则由拉普拉斯公式可知,其外表面产生一个指向球心的附加压力 Δp ,大小为 $\Delta p = 2\sigma/r_{\text{内外}}$,其内表面也产生一个指向球心的附加压力,大小为 $\Delta p = 2\sigma/r_{\text{内外}}$ 。通常情况下,气泡的壁比较薄,相对于气泡的半径,其壁的厚度可以忽略不计,因此,可近似认为 $r_{\text{内}} = r_{\text{外}}$ 。内外表面共同作用产生的总附加压力为 $\Delta p_{\text{总}} = 2\sigma/r_{\text{内}} + 2\sigma/r_{\text{外}} = 4\sigma/r$,其中 r 表示球形气泡的曲率半径。此时,气泡内的压力为 $p_{\text{总}} = p_0 + 4\sigma/r$,其中 p_0 为大气压力。

1.1.1 变化的方向

利用上述分析并结合图 1a 和图 3a,可知左边小气泡(曲率半径为 r_1)内的总压力为 $p_1 = p_0 + 4\sigma/r_1$,右边大气泡(曲率半径为 r_2)内的总压力为 $p_2 = p_0 + 4\sigma/r_2$ 。假定两个气泡的表面张力近似相等(气泡由同种液体吹制而成),由于 $r_1 < r_2$,故有 $p_1 > p_2$,因此在打开旋塞连通两个气泡后,小气泡将气体压到大气泡中而收缩,同时导致大气泡变大。

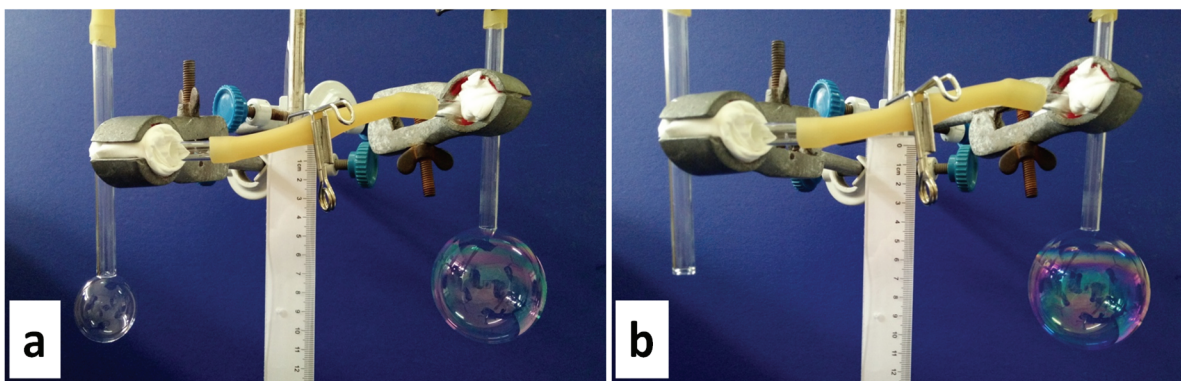


图3 两个连通气泡变化前(a)和变化后(b)的实验效果图

1.1.2 变化的限度

由上可知, 打开旋塞后, 小气泡收缩, 大气泡的半径逐渐增大, 那么, 变化到什么时候为止呢? 实际上, 在变化过程中大、小气泡的曲率半径变化趋势是有明显差异的。对大气泡而言, 其曲率半径单向增加, 附加压力单向减小。对小气泡而言, 其曲率半径先减小, 当小气泡的曲率半径减小到与细管的内半径 r_0 一样时(为半圆球液面)达到最小值, 经过该点之后, 其曲率半径则逐渐增大, 一直增加到其曲率半径与右侧气泡的曲率半径相等时为止, 该过程中其附加压力先增加后减小。最后, 细管两端气泡的曲率半径相等, 即 $r_1' = r_2' = r_3$ (如图 1b、图 3b 所示, r_1' 、 r_2' 为变化后左右两端球面的曲率半径), 两个气泡的附加压力也一样大, 体系达到平衡^[6,9]。

当然, 如果细管两端一边是优弧形的球形气泡, 一边是劣弧形的球形气泡, 或者两边均为劣弧形气泡, 气体可能向左边移动, 也可能向右边移动, 决定于两个弧形液膜的曲率半径, 只是此时两端气泡的半径变化均单向进行, 但最终两侧气泡的曲率半径相等, 压力也相等, 体系达到平衡。

1.2 从整体的角度进行分析

当把两个气泡(气泡近似为球体)和细管作为一个整体来进行分析, 且假定该条件下气体为理想气体, 温度为 T , 则在打开旋塞以前的始态时, 对左边的气体(气体的体积为 V_1 , 摩尔数为 n_1)有:

$$\frac{p_1 V_1}{n_1} = RT, \text{ 其中 } V_1 = \frac{4}{3}\pi r_1^3 + l_1 \times \pi r_0^2, \quad p_1 = \frac{4\sigma}{r_1} + p_0$$

对右边的气体(气体的体积为 V_2 , 摩尔数为 n_2)有:

$$\frac{p_2 V_2}{n_2} = RT, \text{ 其中 } V_2 = \frac{4}{3}\pi r_2^3 + l_2 \times \pi r_0^2, \quad p_2 = \frac{4\sigma}{r_2} + p_0$$

打开旋塞, 体系达到平衡之后的终态(气体的总体积为 V_3 , 总摩尔数为 n_3)时, 有如下关系:

$$\frac{p_3 V_3}{n_3} = RT, \text{ 其中 } V_3 = \frac{4}{3}\pi r_3^3 + (l_1 + l_2) \times \pi r_0^2, \quad p_3 = \frac{4\sigma}{r_3} + p_0$$

变化前后气体摩尔数的关系为 $n_1 + n_2 = n_3$, 通常在变化过程中温度恒定, 若再假定气泡体积变化过程中液膜的表面张力为常数, 则得:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{4\sigma}{r_1} + p_0 \right) \times \left(\frac{4}{3}\pi r_1^3 + l_1 \times \pi r_0^2 \right) + \left(\frac{4\sigma}{r_2} + p_0 \right) \times \left(\frac{4}{3}\pi r_2^3 + l_2 \times \pi r_0^2 \right) \\ &= \left(\frac{4\sigma}{r_3} + p_0 \right) \times \left(\frac{4}{3}\pi r_3^3 + (l_1 + l_2) \times \pi r_0^2 \right) \end{aligned}$$

基于我们的演示实验装置, 在上述变化过程中, 气泡的半径最小为 3.05 mm (决定于细管的内径, 此时气泡为半球形), 依据所测液体的表面张力值算得气泡附加压力最大为 36.5 Pa (一般实验的所用细管的半径不低于 1 mm, 计算得气泡的最大附加压力值为 111.6 Pa), 远远小于大气压力值 101325 Pa, 因此在计算气泡内部的压力时可忽略附加压力, 近似认为变化前后体系中气体的压力等于大气压力, 这样整个计算过程可以直接用大气压力值代替。

$$p_0 \times \left(\frac{4}{3}\pi r_1^3 + l_1 \times \pi r_0^2 \right) + p_0 \times \left(\frac{4}{3}\pi r_2^3 + l_2 \times \pi r_0^2 \right) = p_0 \times \left(\frac{4}{3}\pi r_3^3 + (l_1 + l_2) \times \pi r_0^2 \right)$$

由于体系中气体的压力近似恒定, 总量保持不变, 所以上式可进一步简化为:

$$p_0 \times \frac{4}{3}\pi r_1^3 + p_0 \times \frac{4}{3}\pi r_2^3 = p_0 \times \frac{4}{3}\pi r_3^3$$

则得:

$$r_1^3 + r_2^3 = r_3^3$$

该式即为两个球形气泡合二为一前后其半径之间的量化关系, 即体系变化前后始终态气泡半径的关系, 我们测得两组数据: $r_1 = 1.83 \text{ cm}$, $r_2 = 2.95 \text{ cm}$, $r_3 = 3.25 \text{ cm}$; $r_1 = 2.40 \text{ cm}$, $r_2 = 2.55 \text{ cm}$,

$r_3 = 2.93 \text{ cm}$ 。依据理论值与实验值的偏差 $= \frac{|r_{\text{理}} - r_{\text{实}}|}{r_{\text{理}}} \times 100\%$ ，计算得前后两组数据的偏差分别为 2.5%

和 6.1%，较好地符合上述计算结果。数据偏离的原因在于气泡下端的液滴大小(液体的重力作用使得气泡不为标准球形^[10])以及上述近似计算中忽略的因素。

在符合上述假定条件时，气体中两个气泡(有内外两个表面，分别为凹形表面和凸形表面)融合为一，或者液体中两个气泡(只有一个凹形表面)融合为一将遵循该计量关系，特别是后者更适合表面张力大小恒定的假设。

1.3 从能量的角度进行分析

由上面的分析可以知道，在变化过程中体系的压力近似为 p_0 ，故体系的总体积保持不变。由于体系的温度与组成也保持不变，因此，我们还可以从能量的角度认识该变化过程。

对左边小气泡而言，其表面吉布斯自由能 G 变化可表示为：

$$dG_{T,p,n_B} = \sigma dA = 2 \cdot \sigma \cdot 8\pi r dr$$

其中 A 为气泡的内外表面积之和，两边积分得：

$$\Delta G_{T,p,n_B,1} = \int_{r_1}^{r_1'} \sigma dA = 2 \times 4\pi\sigma \times [(r_1')^2 - (r_1)^2]$$

同理，对右边大气泡，其表面吉布斯自由能 G 变化可表示为：

$$\Delta G_{T,p,n_B,2} = 8\pi\sigma \times [(r_2')^2 - (r_2)^2]$$

同样把两个气泡和细管作为一个整体来进行分析，其总的 Gibbs 自由能变化为：

$$\begin{aligned} \Delta G_{T,p,n_B,\text{总}} &= 8\pi\sigma \times [(r_1')^2 - (r_1)^2] + 8\pi\sigma \times [(r_2')^2 - (r_2)^2] \\ &= 8\pi\sigma \times \{[(r_1')^2 + (r_2')^2] - [(r_1)^2 + (r_2)^2]\} \end{aligned}$$

根据 Gibbs 自由能最小原理，当 $\Delta G_{T,p,n_B,\text{总}}$ 有极小值时体系最稳定。由于 $r_1^3 + r_2^3 = r_3^3$ ，计算机模拟结果

表明，在 r_1' 和 r_2' 相等时有极大值，即细管两端气泡的曲率半径相等，即 $r_1' = r_2' = \sqrt[3]{\frac{r_3^3}{2}}$ ，压力也相等，

两球的面积和为 $\sqrt{2} \cdot 4\pi r_3^2$ ，体系处于平衡态。如对处于该平衡态的体系给予一个小小的扰动，体系就会偏离原来的状态，在细管两端形成一大一小两个半径不等的气泡，进而沿着我们上述分析的变化过程，达到一个新的平衡态(如图 1b 所示)，此时，细管一端为劣弧球面、一端为优弧球面(近球形)，且二者的曲率半径均为 r_3 ，面积总和为 $4\pi r_3^2$ 。应当指出的是，上述推导过程类似于文献^[8,9]，假定变化过程中气泡的面积为完整的球面，实际并非如此，特别是在气泡的大小与细管的内径相当时(左边小气泡从优弧球面接近半球面，进而变为劣弧球面)，空缺部分的面积不可忽略，不能直接用上式进行计算。综上可得气泡变化过程与体系自由能的关系(图 4)，两边气泡均为球形且曲率半径相等时自由能最高，此力学平衡态是“不稳定”的。当细管一端为劣弧形球面、另一端为优弧形球面，并且二者的曲率半径相等时，相当于形成一个完整的球面液膜，为“稳定”的热力学平衡态。与力学上的稳定性类似，当处于“不稳定”的自由能最大的力学平衡态时，体系受到一个微扰将经历上述实验及分析过程达到“稳定”的自由能最小的热力学平衡态^[5]。

如果分别以两端的气泡为单独的分析对象，我们发现每一个气泡均有收缩表面、减小曲率半径的趋势，而实际发生小气泡变小、大气泡变大的变化是由于需要从整体上考虑体系的自由能变化，类似于化学平衡中两个化学反应的耦合，可使得一个本来不能自发进行的化学反应实际发生反应。

由上可知，我们可以从力学、能量等不同角度认识两个连通气泡的变化规律(变化的方向和限度)，但其侧重点仍为热力学视角，实际的变化过程要复杂得多，在实验中可看到变化结束时大气泡明显地抖动，意味着动能与势能的转换，因此，我们要想真正的认识上述变化，还需要从动力学的

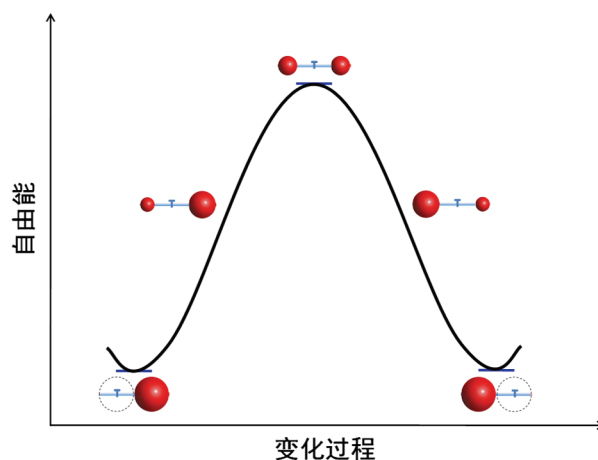


图4 两个连通气球变化过程与体系自由能关系示意图

角度进行考虑, 比如其动力学过程中的速度如何? 表面张力的大小如何变化? 体系内瞬时压力又会怎样? 等等, 其部分动态特征可参考相关文献^[10]。

2 教学过程的设计及实施

学生对基本概念和基本规律的掌握是循序渐进的, 为了准确、系统地理解课程内容, 需要教师在实际教学过程中遵循认知规律进行科学设计, 从基础知识、生活经验出发, 有理有据地启发、引导, 多角度、多层次地分析, 使学生的认识在理性与感性的融合中提升, 在应用知识的过程中培养分析问题、解决问题的能力, 建立科学的思维模式。因此, 我们进行了以下的课堂设计:

第一, 在学习完“界面与胶体化学”部分的基本概念及拉普拉斯方程后, 教师给学生布置典型例题“试分析两个连通气泡的变化(如图 1a 所示)”, 要求学生进行课后研讨, 并在下次课上台讲解, 充分调动学生的主观能动性。

第二, 鼓励学生主动与大家分享自己的思考成果。一般而言, 大部分学生能够利用拉普拉斯公式分析出大气泡变大、小气泡变小, 只有少部分学生凭直觉认为大气泡变小、小气泡变大, 此时让学生在课堂上继续研讨(如果单独考虑两个气泡, 均发生表面收缩的变化, 为什么与实际不符?)直到学生能够利用科学理论正确判断出体系变化的方向。到此为止, 学生的关注点主要在于变化的方向, 还很少有人对变化的限度进行考虑, 说明学生还未很好地建立用物理化学的视角看待世界的变化(既要关注变化的方向, 又要关注变化的限度)。此时, 教师可进一步引导学生分析该体系变化的限度。当然, 个别学习积极性高的学生可能会在课下上网查阅资料, 在课堂上提到关于“连通着的大小气球变化情况”的网络视频^[11], 教师可以问:“连通着的大小气泡”和“连通着的大小气球”一样吗? 此时可布置学生进行课堂演示, 激发学生学习兴趣。

第三, 完成上述分析、研讨之后, 将进行后续课程的学习, 主要内容为开尔文公式和溶液表面的特性, 介绍表面活性剂等。此时需要完成三部分工作: 一是变化的限度。根据力平衡原理推演出最后的状态, 并可分优弧气泡、劣弧气泡和球形气泡几种情况进行解析。对于变化的限度, 学生往往会给出很多答案, 除了两边曲率半径相等外, 还有小气泡变为与细管端面相切的平面, 或者凹形液面, 甚至有气泡在凸面、平面、凹面之间振荡的奇葩答案等。此时需要通过一步步地分析实验演示及视频中的变化细节, 让学生搭建理论与实践之间的桥梁, 培养学生科学分析问题的习惯和能力。二是上述过程中表面张力的变化情况。整个过程中表面张力是否发生变化? 其科学依据是什么? 此时从表面张力的基本概念出发, 深入理解分子间作用力大小对表面张力的决定性影响, 说明吹成稳

定气泡的一些常规要求,并结合表面活性剂在溶液表面的吸附特性解释其可能的变化。对于达到最大表面吸附量的溶液体系,可认为表面张力近似保持恒定,因此,上面“表面张力为常数”的近似是合理的。三是气泡与气球的类比。让学生在课堂上演示实验,结果如图5所示。两者均以弯曲表面产生的附加压力来判断变化的方向,但是实验表明变化的限度有明显差别。对于气泡,液膜为液体,具有流动性,随着气泡半径的变化,液膜厚度变化,但是表面吸附特性不变,关于表面张力的分析合理,并且基本上每次演示实验都可以成功;而对于气球,球膜是组成为高分子材料的固体,其关于拉伸弹性的物理性质占主因^[12],在实验过程中并非每个演示都可以成功,只有两个气球有合适的半径时才能看到明显变化,且其最终状态与曲率半径无关。此时,给学生开一扇面向未来发展的小窗口,告诉他们在后续的高分子物理和高分子化学课程中将会详细介绍这方面的内容。

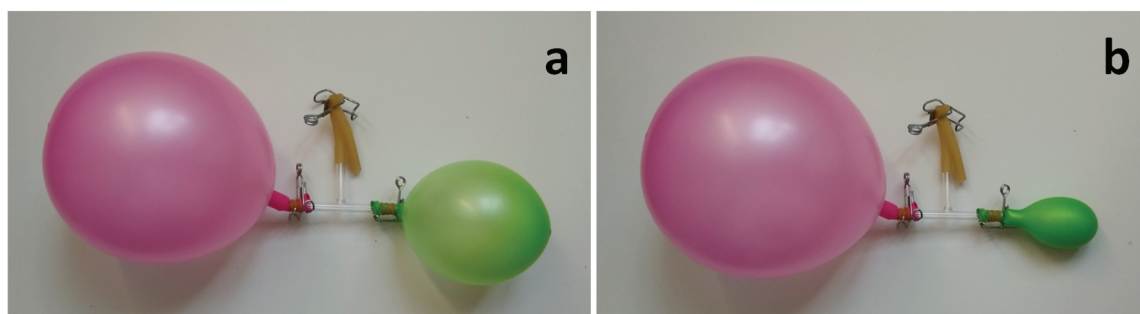


图5 两个连通气球变化前(a)和变化后(b)效果图

第四,课堂总结提升。任何一个实际问题都是非常复杂的,其解决不可能仅仅是一个理论或模型的简单应用,需要多方面思考、多层次分析,只有认识了现象的本质才能更好地认识这个世界。本主题讨论中还可引导学生从“熵变”的层次思考气泡和气球变化过程差异的本质^[4,12]。进一步理解数学演绎和物质世界的实际关系以及理论模型与实验操作的关系。为了解释自然和生活现象,课程学习和科学研究必然会向越来越专业化的方向发展,只有如此,我们对世界的理解才越来越精准、越来越精深。

3 结语

综上,利用一道典型例题,实施研讨式教学进行层层解析,统揽物理化学的诸多知识点,并结合演示实验多角度(力学、能量等)、多层次(变化的方向、变化的限度)认识事物的本质,再与两个连通气球的变化进行类比,巩固学生对表面张力、表面自由能及拉普拉斯公式的理解,也有助于深化对体系的平衡态和稳定性这两个基本概念的认识,通过实施基于问题的研讨式教学,可有效提升学生运用知识、分析问题等综合素质,培养学生批判性思考和发散性思维的能力。本实例也为相关课程的教学提供了参考。

参 考 文 献

- [1] 张树永, 朱亚先. 大学化学, 2017, 32 (1), 9.
- [2] 高盘良. 中国大学教学, 2008, No. 8, 7.
- [3] 原弘, 王运, 马忠华. 大学化学, 2017, 32 (5), 35.
- [4] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 侯文华. 物理化学. 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [5] 万洪文, 詹正坤. 物理化学. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 2010.
- [6] 黑恩成, 史济斌. 物理化学教学与学习指南. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 2015.

-
- [7] 陈良坦, 方智敏. 物理化学学习指导. 厦门: 厦门大学出版社, 2010.
- [8] 沈钟, 赵振国, 王果庭. 胶体与表面化学. 第4版. 北京: 化学工业出版社, 2014.
- [9] 唐玄之, 王琦, 魏良淑, 杨宏伟. 大学物理, **2007**, 26 (10), 20.
- [10] 王云创, 李德尧, 安郁宽, 李向民, 邢娟. 大学物理, **2004**, 23 (5), 33.
- [11] [2018-02-04]. http://v.ifeng.com/video_3841860.shtml.
- [12] 何曼君, 张红东, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理. 第3版. 上海: 复旦大学出版社, 2007.