

关于凝固点降低的教材编写和教学建议

乔正平*, 龚孟濂, 巢晖*

中山大学化学学院, 广州 510275

摘要: 关于教材中凝固点降低的内容, 存在两种具有分歧的表述方式, 导致了师生在教学和学习过程中的困惑。本文通过图示的方式对凝固点定义的依据予以解析, 提出了教材编写及教学中的一点建议。

关键词: 凝固点; 凝固点降低; 三相点; 依数性

中图分类号: G64; O6

Suggestions on Description of Freezing Point Depression in College Chemistry Textbooks and Teaching Methodology

QIAO Zhengping*, GONG Menglian, CHAO Hui*

School of Chemistry, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, P. R. China.

Abstract: Two different kinds of expressions about freezing point depression were shown in current college chemistry textbooks, leading to the confusion of teachers and students in teaching and learning. Suggestions were put forward with graphic analysis and interpretation of the definition.

Key Words: Freezing point; Freezing point depression; Triple point; Colligative property

关于教材中稀溶液依数性部分的内容, 有关凝固点降低的讨论最多。但至今教材中仍有两种不同编写方法共存, 导致学生学习和教师教学中的障碍和困惑。本文分析了这两种观点, 总结出大学化学、普通化学、无机化学基本原理等大学一年级课程中关于凝固点降低的教材编写和教学建议。

1 凝固点降低的准确表达

我们以水溶液为例解读溶液凝固点降低。如图 1 所示, 实线表示纯水的相图示意图: OA、OB 分别为纯水固-液、气-液平衡线, 气-固线以 O 为起点; 点虚线表示饱和了空气的水溶液的相图示意图: O'A'、O'B' 分别为固-液、气-液平衡线, 气-固线是以 O' 为起点的实线, 与纯水的其中一部分重合; 短线虚线表示任意稀溶液的相图示意图: O''C、O''D 分别为固-液、气-液平衡线, 气-固线是 O'' 为起点的实线, 与纯水的其中一部分重合。

溶剂摩尔分数的变量表示加入溶质后溶液相图的变化情况; p 坐标轴对于气相区表示气压, 对于气-液、气-固平衡线表示液态或固态的蒸气压以及气相压力, 对于固相区和液相区表示作用在固体、液体表面的压力; T 坐标轴表示体系的温度。

收稿: 2018-04-06; 录用: 2018-06-07; 网络发表: 2018-07-06

*通讯作者, Email: cesqzp@mail.sysu.edu.cn; ceschh@mail.sysu.edu.cn

基金资助: 无机化学国家精品课程项目; 广东省精品课程项目

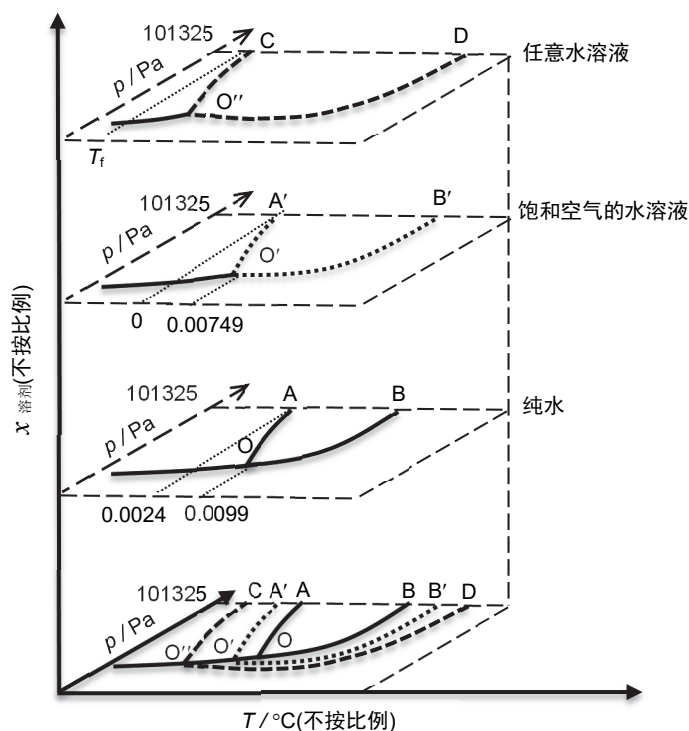


图1 水溶液凝固点降低的示意图

为了强调基本逻辑方法,下面所有关于详细数据的计算,可参看文献^[1,2],这里只阐述基本过程。

1) 实验中测定水的 0 °C 凝固点,事实上是 101325 Pa 作用在液体表面条件下,饱和了空气的水溶液的凝固点,即 A'点对应的温度为 0 °C。

2) 上述饱和空气的水溶液的浓度通过 101325 Pa、0 °C 水中 N₂ 和 O₂ 溶解度(忽略其他气体溶质)计算,利用凝固点降低经验公式($\Delta T_f = k_f m$),可求出 101325 Pa 条件下纯水的凝固点为 0.0024 °C。即 A 点对应的温度为 0.0024 °C。

3) 根据 Clapeyron 方程计算,液面压力由 101325 Pa 降至 611.657 Pa(三相点气压),纯水的凝固点比 0.0024 °C 高 0.00749 °C,即 O 点对应的温度为 0.0099 °C。同理 O'点对应温度为 0.00749 °C(比 0 °C 高 0.00749 °C)。

4) 任意水溶液,溶液浓度大于饱和空气浓度时,三相点 O''温度和 101325 Pa 下凝固点 C 点温度继续降低。

水溶液凝固点降低值指纯水固液平衡线(OA)和溶液固液平衡线(O''C)线上,压力相同的点对应的温度差值。

2 对化学教材的编写建议

目前传统教材中主要有以下两种编写方法。

2.1 蒸气压定义的凝固点

以 Zumdahl 等^[3]的《Chemistry》和 Oxtoby 等^[4]的《Principles of Modern Chemistry》以及文献^[1,5]为代表,这种观点认为物质处于凝固点的特征是固态蒸气压与液态蒸气压相等。因此溶液的凝固点为固态纯溶剂的蒸气压与溶液中溶剂的蒸气压相等时的温度。代表性图示见图 2:纯溶剂的凝固点 T_0 是纯溶剂三相点 O 的横坐标值,溶液的凝固点 T_f 是溶液三相点 O''的横坐标值。凝固点降低值指 T_0 与 T_f 的差值。

微观上是这样解读凝固点降低的：纯溶剂达到凝固点时，固态蒸气压与液态蒸气压相等。加入非挥发性溶质后，到达纯溶剂凝固点条件时，由于溶液中溶剂的蒸气压(即溶液蒸气压)低于纯溶剂蒸气压，所以无法析出固态溶剂。继续降低温度，溶剂固态蒸气压降低速率比溶液快，当固态溶剂的蒸气压与溶液蒸气压相等时，到达溶液凝固点。因此溶液凝固点低于纯溶剂凝固点。

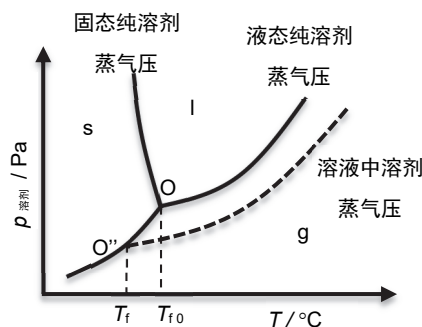


图2 蒸气压定义的凝固点降低示意图

S: 固态; l: 液态; g: 气态

2.2 固液平衡定义的凝固点

这种观点与本文第一部分一致，文献中最早见于 Park 的报道^[2]，我国西北大学高胜利等^[6-9]也有报道。如本文第一部分所示，这种观点认为，物质处于凝固点的特征是固态和液态达到平衡，体系到达凝固点的状态是相图上固-液线上对应的温度和压力。代表性图示见图 3。101325 Pa 条件下纯溶剂的凝固点 T_{f0} 是 A 点的横坐标值，溶液的凝固点 T_f 是 C 点的横坐标值，凝固点降低值指 T_{f0} 与 T_f 的差值。压力改变后，凝固点沿固-液线发生变化，降低值也会随之变化。

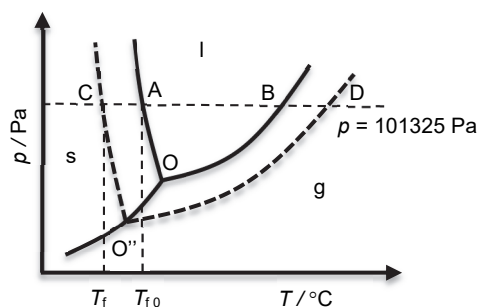


图3 固液平衡定义的凝固点降低示意图

S: 固态; l: 液态; g: 气态

微观上是这样解读凝固点降低的：纯溶剂达到凝固点时，液体的凝结(固体析出)和固体融化达到动态平衡。加入溶质后，由于溶质微粒(分子或离子)的存在，溶剂分子凝结的趋势降低。而无论是溶剂还是溶液，凝固点析出的都是固态溶剂，所以相同温度溶液固态溶剂融化的趋势与纯溶剂的相同。因此，到达纯溶剂的凝固点时，液体凝结趋势低于固体融化趋势，所以此时溶液中不能析出固体。继续降低温度，液体凝结趋势增大，固体融化趋势减小，最终达到固-液平衡，即溶液的凝固点。

2.3 两种观点的对比及教材编写建议

观点 1 错误地将凝固点指向了溶液或溶剂的三相点。纯溶剂的三相点(三相点不一定是气液固三相的平衡点，只要是单一组分的三相平衡，都为三相点。如单斜硫、菱形硫、气态硫三相，两个固相一个气相共存的点。不是本文讨论的重点，不予展开。)是指封闭体系中物质气、液、固三相平

衡共存时的特定温度。三相点只与物质的种类有关,不随外界条件而变化,例如水的三相点:温度为 273.16 K (0.0099 °C),气相压力(或液相蒸气压、固相蒸气压)为 611.657 Pa^[10]。三相点只有一个,而凝固点与压力有关。

观点 2 不够清晰,对于水溶液体系,容易导致纯溶剂凝固点为 0 °C 的模糊认识。

因此本文建议编写教材时,可采用 2.2 节的描述和图示,但要强调以下几点:

1) 采用图 3 解释凝固点降低,并且对纵坐标给予明确的解释:对于气相区表示气压,对于气-液、气-固平衡线表示液态或固态的蒸气压以及气相压力,对于固相区和液相区表示作用在固体与液体表面的压力;

2) 对于水溶液,101325 Pa 下纯溶剂的凝固点取值为 0.0024 °C,而不是 0 °C;

3) 凝固点与溶液浓度有关,也与作用在体系表面上的压力有关;

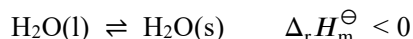
4) 明确提出凝固点降低不需要“非挥发性溶质”的限制条件。

3 教学中的一点建议

综上所述,在大学一年级,学生普遍不懂“相图”的情况下,凝固点降低是较难理解和讲授的概念。不能像物理化学教学中那样引入化学势的讲解方式,只能利用日常生活撒盐除冰、汽车防冻液或工业上精炼 Si 等实际例子,对溶液凝固点降低做定性的引入,然后通过简单的相图(图 2)介绍凝固点降低。

除此之外,授课时也可以从平衡移动原理和 van't Hoff 等温方程的角度阐述。

1) 平衡移动原理。



纯水体系在 101325 Pa 下在 0.0024 °C 达到平衡,向纯水中加入溶质形成水溶液,即 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的浓度降低。根据平衡移动原理,平衡向左移动,冰融化,即在 0.0024 °C 下溶液不能结冰。同时,冰融化会吸收热量,导致温度降低,根据 $\Delta_r H_m^\ominus < 0$ (放热),温度降低给平衡右移(水结冰)的动力。两种趋势同时作用于体系,但随着温度降低,冰融化趋势减弱。最终,两种相反的趋势造成的影响抵消,体系在新的温度点(降低了的凝固点)达到平衡。

2) van't Hoff 等温方程。

根据 van't Hoff 等温方程推导出下面与不同温度平衡常数相关的方程式:

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1)$$

对于纯水体系, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 在平衡常数表达式中为 1,即 $K_1 = 1$;向纯水中加入溶质,体系中 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的摩尔分数小于 1, $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 在平衡常数表达式中依然为 1,即平衡常数 $K_2 > 1$ 。代入式(1)中,推导出 $T_2 < T_1$,即凝固点降低。

此外,还有从熵的角度解读凝固点降低等方法^[11],但比较上述三种讲授方法,用相图方式简单直接,教师容易讲授,学生容易接受。缺点是学生没有绘制相图的实验基础,相图只能作为一个结果直接推送给学生。平衡移动原理和 van't Hoff 等温方程的方式都是从复习前面知识导引,并利用化学平衡的相关理论,而且利用 van't Hoff 等温方程可推导出凝固点降低的经验公式: $\Delta T_f = k_f m$ ^[12]。这对于学生理解平衡理论更有帮助,能够建立“相平衡”与“化学平衡”之间的联系,即相平衡、化学平衡都是热力学平衡的一种体现形式。但对于学生接受起来不如相图方式直接,在课时有限的情况下仍然建议采用相图方式讲授。

4 结语

综上所述,在溶液依数性这部分内容中,由于存在理解上的分歧,凝固点降低是一直在讨论的教研课题。物理化学主要强调如何严密地进行公式推导,而化学实验讨论如何精确测量凝固点降低

值。大学一年级大学化学课程则可把重点放在如何通过理论联系实践使学生认识到溶液凝固点降低的规律, 如何利用经验公式通过凝固点降低的性质测量物质的相对分子质量的内容上。

参 考 文 献

- [1] 崔斌, 李淑妮, 王小芳. 大学化学, **2016**, 31 (5), 65.
- [2] Park, R. C.; Kristol, D. S. *J. Chem. Educ.* **1974**, 51 (10), 658.
- [3] Zumdahl, S. S.; Zumdahl, S. A. *Chemistry*, 8th ed.; Brooks Cole: Belmont, USA, 2010; pp 516.
- [4] Oxtoby, D. W.; Gillis, H. P.; Nachtrieb, N. H. *Principles of Chemistry*, 5th ed.; Thomson Learning, USA, 2002; pp 174.
- [5] 李惠淮. 安徽教育学院学报, **2003**, No. 3, 45.
- [6] 李锦瑜, 曾道刚, 木冠南. 云南大学学报(自然科学版), **1984**, No. 3, 117.
- [7] 曾春, 李绪定. 青海师专学报, **1987**, No. 2, 110.
- [8] 张鸿烈. 安徽大学学报(自然科学版), **1989**, No. 2, 71.
- [9] 高胜利, 陈三平, 谢钢, 杨奇. 大学化学, **2010**, 25 (5), 66.
- [10] Harvey, A. H. Fixed-Point Properties of H₂O and D₂O//*CRC Handbook of Chemistry and Physics*; Haynes, W. M., Lide, D. R., Bruno, T. J., Eds.; 95th ed.; CRC Press: New York, USA, 2014; pp 6–9.
- [11] 邢双喜, 孙文东. 大学化学, **2016**, 31 (12), 83.
- [12] Ball, J.; Cooke, R. C.; Willis, G. *J. Chem. Educ.* **1990**, 67 (8), 676.