

說明溶液的凝固點下降

施建輝

國立新竹科學園區實驗高級中學

教育部高中化學學科中心

schemistry0120@gmail.com

■ 教師如何向學生說明「溶液的凝固點下降」？

在「溶液的性質」這一章中有一個小節：「溶液的沸點與凝固點」，主要的概念是「溶液的沸點上升」與「溶液的凝固點下降」，前者比較容易說明，學生在理解上比較沒有問題，但是後者不容易說明清楚，請問有沒有比較好的方式以說明「溶液的凝固點下降」這個概念？此外，某些教科書上特別強調：「溶液的沸點上升」與溶質種類有關，「溶液的凝固點下降」則與溶質種類無關，為什麼？

■ 先談凝固點的定義

答覆內容：此一問題，高中化學的前輩教師薛勝雄老師於 1983 年出版一套「新細說化學」，對「溶液的凝固點下降」已有精闢的解說，本人不敢掠人之美，僅能就薛勝雄老師當年書上解說方式與參考一些資料，將這個問題一步一步解析，給對這部份有需要的老師們參考。解析內容如下：

1. 以水為例，其固相與液相在不同溫度下的蒸氣壓如表 1。

表 1：冰和水在不同溫度下的蒸氣壓

t ($^{\circ}\text{C}$)	4	3	2	1	0	-1	-2	-3	-4
P (Pa· 冰)	--	--	--	--	611	562	517	476	437
P (Pa· 水)	814	758	706	657	611	568	527	490	455

2. 繪製表 1 中冰與水的蒸氣壓與溫度的關係，得到圖 1。

- (1) 水的蒸氣壓曲線為 OA，OB 則為過冷狀態的水，處於不穩定的狀態。
- (2) 冰的蒸氣壓曲線為 OC，OD 則為過熱狀態的冰，亦處於不穩定的狀態。
- (3) 冰的蒸氣壓曲線較水的蒸氣壓曲線陡，表示冰的蒸氣壓受溫度變化的影響較大，這是因為冰和水蒸氣的熵變比水與水蒸氣的熵變大。【註：熵變即亂度變化。】

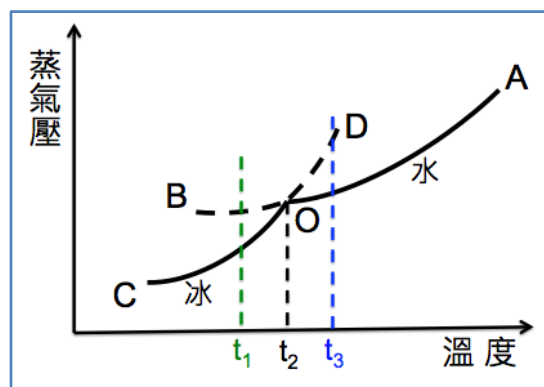


圖 1：純物質在固相和液相的蒸氣壓

(圖片來源：新細說化學，薛勝雄編著，建弘出版社)

3. 圖 2 是凝固點測定裝置的示意圖，用以測定水的凝固點。這是一個密閉系統，其操作方式如下：

- (1) 關閉中間活門，在左方容器加入冰，蓋上玻璃蓋，在右方加入水，蓋上玻璃蓋。
- (2) 以控溫系統將溫度調至 t_1 ，打開活門。從圖 1 可看出，在此一溫度下，水的蒸氣壓大於冰的蒸氣壓，水將以蒸氣的方式移至左側變成冰，最後只剩固、氣兩相，無法達到固液共存的狀態，因此 t_1 非凝固點。
- (3) 將控溫系統溫度調至 t_3 ，打開活門。從圖 1 可看出，在此一溫度下，冰的蒸氣壓大於水的蒸氣壓，冰將以蒸氣的方式移至左側變成水，最後只剩液、氣兩相，也無法達到固液共存的狀態，因此 t_3 也非凝固點。
- (4) 只有將控溫系統溫度調至 t_2 ，打開活門後，因為冰的蒸氣壓等於水的蒸氣壓，冰與水達到平衡狀態，也就是達到固液共存的狀態，所以 t_2 為凝固點。

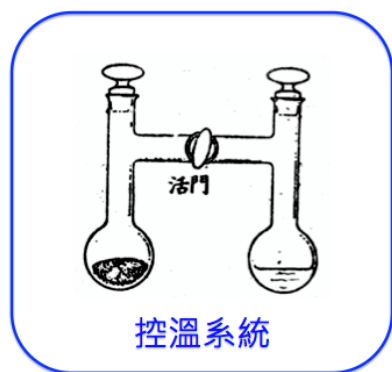


圖 2：凝固點測定儀器示意圖

(圖片來源：新細說化學，薛勝雄編著，建弘出版社)

■ 為何溶液凝固點的會下降？

1. 圖 3 為溶液的蒸氣壓下降曲線圖。取出圖 2 右方容器上方的玻璃蓋，加入某溶質，例如葡萄糖，則右方容器內所存在的是葡萄糖溶液，在前面的章節已經學過：「溶液的蒸氣壓下降」，因此溶液的蒸氣壓從 OA 向下移至如圖 3 之紅色曲線。

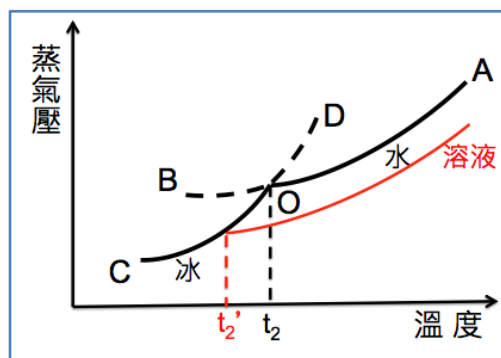


圖 3：溶液的蒸氣壓下降

2. 若控溫系統溫度為 t_2 ，從圖 3 可看出，在此溫度下，冰的蒸氣壓大於溶液的蒸氣壓。
- (1) 打開活門，冰將以蒸氣的方式移至右側變成水，最後只剩液、氣兩相，無法達到固液共存的狀態，所以 t_2 已經不是凝固點。
- (2) 為使冰的蒸氣壓等於水的蒸氣壓，也就是達成固液共存的狀態，必須將溫度降為 t_2' 。
- (3) $t_2' < t_2$ ，可證實溶液的凝固點確實下降了。

■ 為何溶液的沸點上升與溶質種類

有關？而凝固點下降與溶質種類無關？

一、溶液的沸點上升與溶質種類的關係

1. 圖 4 為液體和溶液的沸點與大氣壓力關係的示意圖，其關係說明如下：

- (1) 液體在任何溫度都有能量較高的粒子掙脫其他粒子的束縛變成氣體，此現象稱為汽化或蒸發。
- (2) 若加熱液體，將有更多的粒子汽化，甚至在液體內部形成氣泡。
- (3) 若溫度不夠高，則氣泡的蒸氣壓力太小，無法抵抗大氣壓力，此一氣泡將消失。
- (4) 需加熱到某一溫度 t ，氣泡內蒸氣壓力可抵抗大氣壓力與液體壓力，此一氣泡將上升至液面而逸出。在液面時，氣泡內蒸氣壓至少要等於大氣壓力。
- (5) 此溫度 t 即為該液體的沸點。

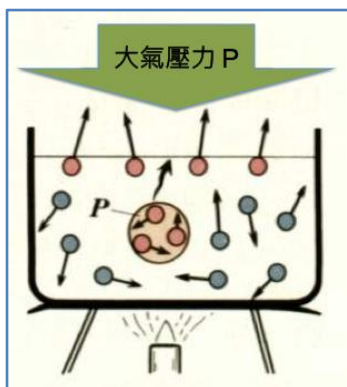


圖 4 液體的沸點與大氣壓力

(圖片來源：化學，野村祐次郎、小林正光合著，數研出版)

2. 若在液體中加入非揮發性溶質，則溶液的蒸氣壓將會下降，也就是說氣泡的蒸氣壓力也會下降且小於大氣壓力，此氣

泡將無法存在，溶液也無法大量汽化，因此沸點不是 t 。此時必須繼續加熱，讓溫度高於 t ，才能再度看到沸騰現象，所以「溶液的沸點上升」了。

3. 若在液體中加入揮發性溶質，則氣泡的蒸氣壓力除了來自原來溶劑的蒸氣壓力，還加上來自揮發性溶質的氣體壓力，總壓力將大於大氣壓力。因此，此溶液在溫度低於 t 時就可看到沸騰現象，以致「溶液的沸點反而下降」了。
4. 由上述 2、3 兩點的不同結果，可得到以下結論：「溶液的沸點與溶質是否具有揮發性有關，也就是溶液的沸點與溶質的種類有關」。

二、溶液的凝固點下降與溶質種類的關係

1. 圖 5 為在 1 大氣壓下，水中加入非揮發性溶質。在圖 5 中最左圖，冰和水在 1 atm、 0°C 下，兩者的蒸氣壓皆為 4.6 mmHg，也就是冰與水達成平衡，此時固液共存，因此 0°C 為水的凝固點 (或冰的熔點)。
2. 當在水中加入非揮發性溶質，例如糖，則溶液的蒸氣壓力將下降，而冰的蒸氣壓不受影響，因此冰的蒸氣壓大於溶液的蒸氣壓，冰將以蒸氣的方式移至糖水中，最後只剩液、氣兩相，無法達到固液共存的狀態，因此 0°C 已經不是凝固點。
3. 在一開始「先談凝固點的定義」2-(3) 這段文字中已經提到「冰的蒸氣壓曲線比水

的蒸氣壓曲線陡」，也就是溫度改變時，冰隨溫度上升其蒸氣壓上升較快，當溫度下降時其蒸氣壓也下降較快。根據這個概念，為使冰的蒸氣壓等於溶液的蒸氣壓，也就是達成固液共存的狀態，必須將溫度下降。在圖 5 的最右方圖中就是以控溫系統調降溫度，依據水的質量與所加溶質莫耳數，當溫度降至 -1.86°C 時，冰塊再度出現，且冰塊不具甜味。也就是說 -1.86°C 是此時溶液的凝固點，可見「溶液的凝固點下降」了。

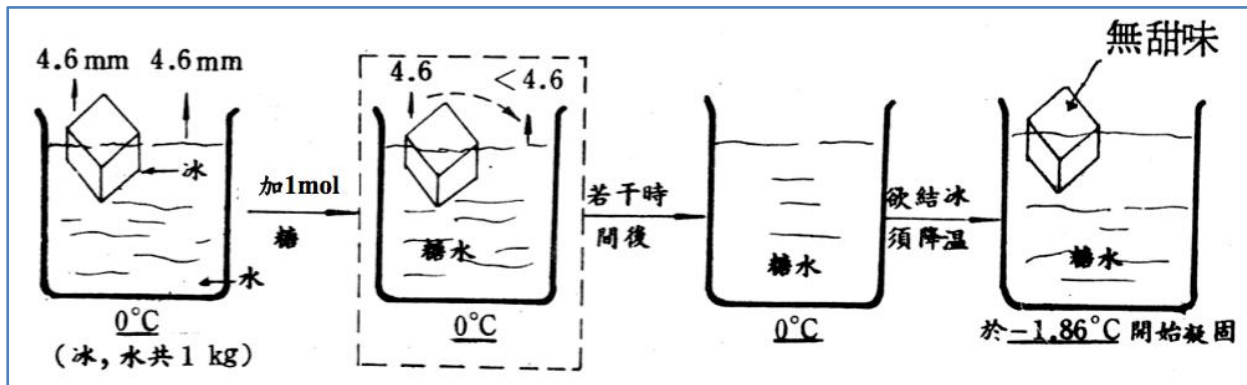


圖 5：在 1 大氣壓下，水中加入非揮發性溶質

(圖片來源：新細說化學，薛勝雄編著，建弘出版社)

4. 圖 6 為在 1 大氣壓下，水中加入揮發性溶質。若在水中加入揮發性溶質，例如乙醇，則密閉容器內將同時存在水與乙醇的蒸氣壓力，但水的蒸氣壓力將比原有純水小，而冰的蒸氣壓不受影響，因此冰的蒸氣壓仍然大於溶液的蒸氣壓，冰仍將以蒸氣的方式移至溶液中，最後只剩液、氣兩相，無法達到固液共存的狀態，

因此 0°C 仍然不是凝固點。

5. 那乙醇蒸氣扮演何種角色？在結晶學中強調晶體只容許與晶核相同的粒子才能附著其上，所以乙醇蒸氣的多寡與冰是否存在無關。這一點在此段文字第 3 點「加糖」中提及「再度出現的冰沒有甜味」，就是這個概念。
6. 同上，為使冰塊再度出現，溫度也必須降至 -1.86°C ， -1.86°C 就是此時溶液的凝固點。可見「溶液的凝固點仍然下降」了，

而且下降的溫度與加入同莫耳數的糖一樣。

7. 由加入糖或乙醇的結果，可得到結論：「溶液的凝固點與溶質是否具有揮發性無關，也就是溶液的沸點與溶質的種類無關」。

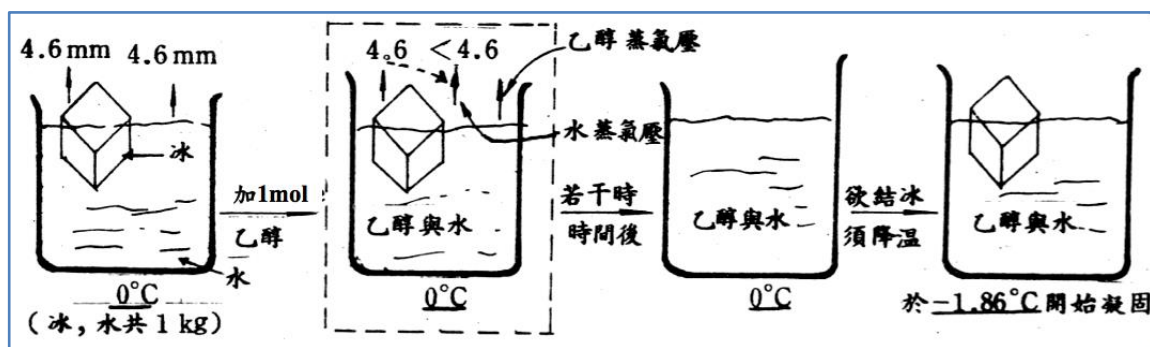


圖 6：在 1 大氣壓下，水中加入揮發性溶質

(圖片來源：新細說化學，薛勝雄編著，建弘出版社)

■ 結語

經過以上剖析，對於「溶液的凝固點下降」應已有充分的資料進行這個章節的教學。教學貴在「說清楚、講明白」，期望在所有高中化學教師彼此切磋下，能讓高中化學教學品質有所提昇。

■ 參考資料

1. 新細說化學 (1983)，薛勝雄編著，建弘出版社。
2. 實用化學手冊 (2001)，實用化學手冊編寫組，科學出版社。
3. 普通化學 (第三版，1993)，浙江大學普通化學教研組編，高等教育出版社。
4. 化學 (1990)，野村祐次郎、小林正光合著，數研出版。