

## 逆向思维法在普通化学稀溶液沸点升高和凝固点降低教学中的应用

李新学\*

北京科技大学化学系, 北京 100083

**摘要:** 结合普通化学中稀溶液沸点升高和凝固点降低的教学内容, 提出以课程教学为载体, 采用逆向思维法, 培养大学生的质疑精神、辨析能力、自主学习内生动力、创新意识和探索能力。

**关键词:** 沸点升高; 凝固点降低; 逆向思维; 创新能力

**中图分类号:** G64; O6

## The Application of Reverse Thinking in Teaching of Boiling Point Elevation and Freezing Point Depression of Dilute Solutions in General Chemistry

Xinxue Li \*

Department of Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China.

**Abstract:** With the framework of general chemistry, this study proposes integrating the reverse thinking methodology into the curriculum to elucidate the concepts of boiling point elevation and freezing point depression of dilute solutions. This innovative pedagogical approach aims to foster a culture of critical questioning, analytical skills, self-motivation for autonomous learning, creativity, and exploration among university students.

**Key Words:** Boiling point elevation; Freezing point depression; Reverse thinking; Innovation ability

在深入实施科教兴国、人才强国和创新驱动发展战略的新形势下, 如何有效培养大学生的创新思维能力是摆在高等教育工作者面前的重要课题。创新思维能力的培养是一项艰巨复杂的系统工程, 涉及到课程体系设置、校园文化熏陶、社会实践锻炼等人才成长的各个环节和方面。课程作为学生成长的主要载体, 不能仅仅停留在理论和知识的传授上, 必须自觉肩负起创新能力培养的责任。

普通化学是我校面向高工、安全、土木、采矿、矿加、机械等非化学化工专业开设的必修基础课, 在大一上学期开设, 32学时, 学时少, 内容多, 课程进度快, 课程教学具有较大的挑战性。通过编写教材和配套的学习指导, 优化课程内容, 针对不同学科专业开展差异化、工程化、分层次教学, 转换教学模式, 把学生获取知识的过程由传统的灌输模式转变成问题导向型的自主学习模式, 能激发学生的学习兴趣 and 主观能动性, 有意识地培养学生的创新能力, 取得较好的教学效果。本文以稀溶液沸点升高和凝固点降低的教学为例, 谈谈逆向思维法在问题导向型教学中的应用。

普通化学课程一般都包含稀溶液的依数性教学章节, 其内容相对独立, 与日常生活和工业生产

联系紧密，趣味性强，深受学生的喜爱，在阐述其现象和规律时，一般教材上都有非挥发非电解质稀溶液三个限制条件，如果照本宣科，套用公式，学生很容易停留在高中阶段的学习模式上，产生思维定式，不能深究现象背后的化学本质，不利于培养学生发现问题、分析问题和解决问题的能力。在多年的教学过程中，笔者注重利用研究型教学方式培养学生的创新性思维，用逆向思维的方法，提出问题引导学生思索，进而鼓励和激发学生独立的提出问题和质疑，展开多种形式的讨论，让概念在争论中清晰，让思维在质疑中拓展，让独辟蹊径在逆向思维中探寻，主要提出了如下几个方面的问题。

## 1 溶质的挥发性和浓度对溶液蒸气压的影响

在讨论溶液的沸点和凝固点相对于纯溶剂有何变化时，是从讨论溶液的蒸气压变化规律而引入的，对于非挥发性溶质，气液平衡时气相中只有溶剂分子，溶液的蒸气压实质上就是溶剂挥发所产生的气相压力。

为了让学生打开思路，从本质上理解现象，可以反其道而行之给学生提出问题，若溶质是挥发性物质，溶液的蒸气压如何变化？事实上，若溶质是挥发性的物质，则又分成两种情况，以水溶液为例，一种情况是溶质的挥发性比水强，如甲醇、乙醇等，则溶液的蒸气压比同温度下纯溶剂水的蒸气压高；另一种情况是溶质的挥发性比水弱，如丁醇、乙二醇单甲醚等，则溶液的蒸气压比水的蒸气压低。如图1所示。

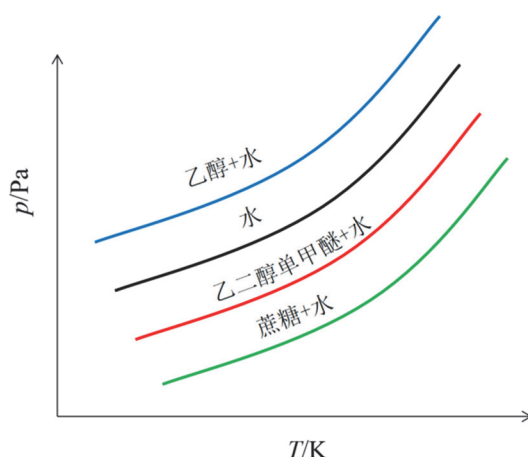


图1 不同挥发性溶质的水溶液蒸气压示意图

对于非挥发性溶质的稀溶液，溶液的蒸气压下降( $\Delta p$ )与溶质的浓度之间用拉乌尔(F. M. Raoult)定律表示，在一定温度下，非挥发性的非电解质稀溶液中溶液(剂)的蒸气压下降与溶质的摩尔分数成正比，其数学表达式为

$$\Delta p = \frac{n_B}{n} \times p_A = x_B p_A \quad (1)$$

式中， $n_B$ 表示溶质B的物质的量， $n_B/n = x_B$ 表示溶质B的摩尔分数， $p_A$ 表示纯溶剂的蒸气压。

该定律是法国物理学家拉乌尔于1887年在实验基础上提出的，它是稀溶液的基本规律之一。

在讲述这个公式时，可以给学生提出一些打破前提条件的问题，比如，为什么要强调稀溶液呢？如果增大溶液的浓度，溶液的蒸气压是否继续下降？如果溶质是电解质呢？带着这样的逆向思维问题，让学生了解拉乌尔定律对于不同的溶液有着不同的适用浓度范围，在溶质的摩尔分数趋近于零的条件下，任何非挥发的非电解质溶液都能严格遵从公式(1)。因为在很稀的溶液中，溶剂分子所受的作用力几乎与纯溶剂中分子的受力情况相同。随着溶质摩尔分数的增大，溶液的蒸气压继续保持

下降的趋势, 只是不符合拉乌尔定律而已。同时, 让学生意识到任何定律都有其适用的前提条件, 也可以联系哲学中关于真理的相对性原理进行课程思政教育。对于电解质而言, 由于电离, 相当于增加了溶质的浓度, 1 mol 强电解质 NaCl 溶解在水中, 产生 1 mol 钠离子和 1 mol 氯离子, 相当于 2 mol 非电解质溶质粒子, 因此, 就具有相当于 2 mol 非电解质溶液所具有的依数性质。对于不能完全解离的弱电解质而言, 其依数性质介于同等浓度的非电解质溶液和强电解质溶液之间。瑞典化学家阿伦尼乌斯(Arrhenius)正是依据电解质溶液依数性和导电性的关系, 于 1887 年提出了电解质的电离学说。透过现象看本质, 让学生真正理解依数性的含义。

## 2 溶液沸点与纯溶剂沸点的关系

沸点是指液体的饱和蒸气压等于外界压力时的温度, 自国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)提出标准态压力是指 100 kPa 以来, 外压为 101.325 kPa 时物质的沸点称为正常沸点, 而外压为 100 kPa 时的沸点称为标准沸点<sup>[1]</sup>。对于纯溶剂而言, 当外界压力一定时, 沸点不变, 直至液体全部气化。对于溶液而言, 根据溶液蒸气压的变化特点, 与纯溶剂相比, 溶液的沸点可能升高, 也可能降低。如图 2 所示, 乙醇溶液的沸点降低, 蔗糖溶液的沸点升高。大部分教材中所讲述的内容只是溶质为非挥发性而溶液沸点升高的情形。而且, 随着溶液的气化, 溶液的组成发生变化, 溶液的沸点也随之发生变化。

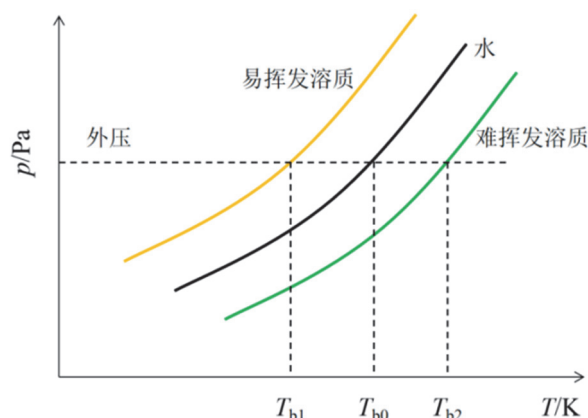


图2 水溶液的沸点变化示意图

对于非挥发性溶质而言, 可以提出溶液沸点是否有固定值的问题引导学生思考, 深化学生的认识。例如, 在实验测定非挥发性溶质溶液的沸点升高时, 随着溶剂的挥发, 溶液的沸点继续升高, 请解释原因。其根本原因在于若溶剂挥发量过大, 溶液的浓度增大, 沸点会一直升高, 因此, 溶液没有固定的沸点, 直到溶液达到饱和, 此后, 若溶剂继续挥发, 则溶质不断析出, 沸点不变。

对于挥发性溶质而言, 若溶质的挥发性比溶剂的挥发性强, 如乙醇水溶液, 则溶液的沸点比纯水的沸点低, 随着溶液的气化, 溶液中乙醇的浓度变小, 溶液沸点升高; 若溶质的挥发性不及溶剂的挥发性强, 如乙二醇醚水溶液, 则溶液的沸点比纯水的沸点高, 随着溶液的气化, 溶液中乙二醇醚的浓度变大, 溶液沸点升高。

接下来的问题是不是可以得出结论, 不论何种溶液, 随着蒸发的进行, 沸点都会升高, 其限度又是什么?

同理, 当溶液的浓度较大时, 由于溶质微粒之间的相互作用不能忽略, 溶质微粒与溶剂分子之间的相互影响显著, 不再严格遵从教材中所述的定量关系公式, 但是浓溶液仍然具有沸点上升的趋势。同时, 可以结合哲学中关于一切事物都是发展的观点, 培养学生用全面、变化和发展的眼光看

问题，打破思维定式。

### 3 溶液凝固点降低的两种讲法辨析

对于溶液凝固点降低的讲解，各类教材中有两种常见的讲法，文献中也有不少争论<sup>[2-6]</sup>，为了方便学生在比较和讨论中加深对相关概念的理解，不妨把各种观点都列出来。

讲法一：蒸气压定义的凝固点，这种观点认为，凝固点是指物质的液相与固相具有相同蒸气压、平衡共存时的温度。如图3所示，OC线是固气平衡线，表示固相表面的分子能够通过蒸发直接变成气相，在一定温度下，固相和它的蒸气(气相)之间最终达到动态平衡，温度一定，固相就具有一定的蒸气压。固相的蒸气压随温度的升高而增大，当温度升高到某一温度时，固相蒸气压与该物质液相蒸气压相等，OC线与气液平衡线OA线相交于O点，固相就与液相建立起动态相平衡，这个温度称为该物质的凝固点(即熔点)  $T_f$  (freezing point)，如图3所示的  $T_{f0}$ ，此时气液固三相处于平衡状态，因此，不少文献指出， $T_{f0}$ 是物质的三相点，作为凝固点是欠妥的。但由于容易理解，不上教材上仍采用这种讲法。

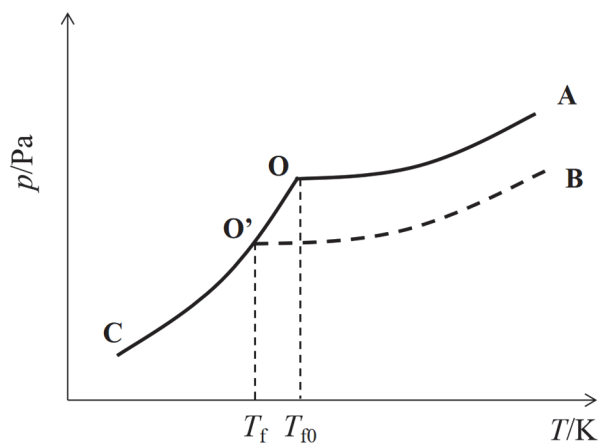


图3 水溶液的凝固点降低示意图

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，溶质存在时，不论其挥发与否，溶液中溶剂的蒸气压必然下降，如图3中的O'B线所示，当温度降至  $T_{f0}$  时，溶液中溶剂的蒸气压低于固态溶剂的蒸气压，溶液不能凝固，只有进一步降低温度至  $T_f$  时，O'B线与OC线相交于O'点，液态溶剂与固态溶剂的蒸气压相等，溶液凝固。这里需要指出两个问题，一是溶液凝固析出的是纯溶剂，二是与固态溶剂平衡的是溶液中溶剂的蒸气分压，而不是总压。一般教材中，通常将溶液蒸气压下降、沸点升高、凝固点降低放在一张图上一起讨论，并强调溶质为非挥发性的限定条件，笼统地讲述溶液的蒸气压与固态溶剂的蒸气压相等时，达到溶液的凝固点，若不特别指明与固态溶剂平衡的是溶液中溶剂的蒸气压，学生就不能真正理解凝固的过程和条件。

在教学过程中，就有学生提出过这样的问题：若溶质易挥发，溶液的蒸气压升高，溶液的沸点降低，溶液的凝固点是否升高呢？这是一个很好的问题，反映出学生对教学内容进行了深入的思考。因此，必须指出，稀溶液的凝固实质上是溶液中溶剂的凝固，无论溶质挥发与否，溶液中溶剂的蒸气压都会下降，溶液的凝固点都会降低，所以就没有要求溶质为非挥发性的前提条件<sup>[7]</sup>。需要指出的是，当溶液凝固析出的是固溶体时，溶液的凝固点也可能升高。

讲法二：固液平衡定义的凝固点，这种观点认为，物质的凝固点是指在一定的压力下固态和液态达到平衡时的温度，以水为例，凝固点是相图上固液平衡线(图4的OD线)上对应压力下的温度，即凝固点随压力的变化而变化，O'E线为溶液的固液平衡线，在101325 Pa条件下纯溶剂的凝固点  $T_{f0}$  是

D点的横坐标值, 溶液的凝固点 $T_f$ 是E点的横坐标值,  $T_{f0}$ 与 $T_f$ 的差值即为凝固点降低值 $\Delta T_{fp}$ , 压力改变后, 凝固点沿固液线发生变化, 凝固点降低值也会随之变化, 但变化不大。

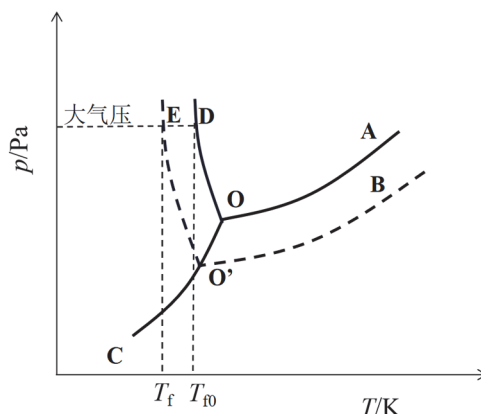


图4 水溶液的凝固点降低示意图

非电解质稀溶液的凝固点降低与溶液的质量摩尔浓度成正比, 其数学表达式为:

$$\Delta T_{fp} = k_{fp} \cdot m \quad (2)$$

式中,  $m$ 为溶液的质量摩尔浓度, 单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $k_{fp}$ 为溶剂的摩尔凝固点降低常数, 单位为 $\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。常数 $k_{fp}$ 取决于溶剂的本性。

对于由纯水、冰和水蒸气组成的单组分系统, 达到气液固三相平衡时称为三相点, 其温度和压力分别是273.16 K和610.1 Pa。若在大气环境下, 水中溶有空气且达到饱和, 此时水的凝固点(冰点)为273.15 K (0 °C)。说明水在101325 Pa大气压力下被空气饱和后, 凝固点降低了0.01K, 三相点与凝固点的概念不同<sup>[8]</sup>。

综上所述, 讲法一把三相点作为凝固点, 从概念上讲是不合理的, 多数文献都提出了异议, 认为讲法二才是严谨的。但从相图上可以看出, 凝固点的最低值就是三相点的温度, 三相点可以看做凝固点的低临界值。这是笔者的看法, 值得商榷, 还请同行指正。

#### 4 课程导入及拓展

溶液的依数性在工业生产和日常生活中应用的实例枚不胜数, 在教学过程中, 可以结合融雪剂、汽车防冻液及海水零度不结冰等现象引出教学知识点, 激发学生的学习兴趣。鼓励学生课后继续寻找实例并交流解释, 增强学以致用、理论联系实际的能力。相关的例子如干燥剂、物质分子量测定、水果在零度时不会冻坏、高压锅、炼油工业上的减压蒸馏、新冠疫情时用盐水漱口治理刀片嗓等。文献<sup>[9]</sup>列举了非常贴近生活的北方冻梨的例子, 北方冬天吃冻梨前, 先将冻梨放入凉水浸泡一段时间, 冻梨表面就会结一层薄冰, 而里边却已经解冻, 原因在于内部的凝固点降低了。此外, 还可以设计一些实验帮助学生加深对有关规律的理解, 例如在实验测定溶液的凝固点降低时, 若溶剂凝固过多, 会有什么现象? 从开始凝固, 直至全部变成固体, 观察过程中温度如何变化? 随着析出固体量的增加, 固相的组成如何变化? 有学生据此分析了冰棍、雪糕、冰淇淋的制作过程所涉及的化学原理。

作为知识拓展, 结合国家的能源发展策略, 给学生介绍了可燃冰, 可燃冰又称天然气水合物(笼形包合物), 是一种类冰状的结晶物质, 可在天然气输气管道里形成, 引起管道堵塞, 也可在海底和陆域的永久冻土带形成, 是受到世界各国广泛关注的新型能源, 具有储量大和清洁的特点。可燃冰形成的条件是低温高压, 可在0 °C以上生成, 0 °C时只需30个大气压即可生成, 超过20 °C便会分解, 海底温度一般保持在2-4 °C, 适合水合物的形成。

根据这些知识, 有学生提出了这样的疑问: 既然溶液的凝固点降低, 而且水的凝固点随压力的增大而降低, 为什么可燃冰可以在零度以上形成?

这个问题提的有深度, 反映出学生的深入思考能力得到了提升。借此, 教师提出如下几个问题让学生查阅相关资料进一步拓展探究能力。

- 1) 冰有多少种晶型?
- 2) 从文献及网络上查阅高压下水的相图, 说明高压对水的凝固点的影响。
- 3) 可燃冰是笼形包合物, 若没有天然气存在, 冰能否形成笼形结构?
- 4) 根据可燃冰的特点, 提出开采可燃冰的技术。

有些问题学术界存在不同的观点, 还没有定论, 且不断有新的发现, 把相关的前沿科技问题提供给学生, 用以激发学生的探索精神。

## 5 结语

总之, 大一学生正处于从高中阶段向大学阶段转换的重要过渡期, 要以课程教学为载体, 引导学生善于思考, 注重培养自主学习能力、辨析和发现问题的能力、创新意识和探究能力。只有具备了质疑精神和发现问题的能力, 才能逐步培养起解决问题的能力, 进而培养创新能力。在这个过程中, 教师的主导和引导作用至关重要, 把学生获取知识的途径由接受理解型转变为敢于质疑型、主动探究型和问题导向型, 巧妙设置一些问题, 鼓励学生积极思考、深入分析、敢于创新, 学会运用逆向思维的方法, 加深对概念的理解, 强化知识的应用, 养成良好的思维习惯, 对学生的终身学习和持续进步必将大有裨益。

## 参 考 文 献

- [1] 崔斌, 李淑妮, 王小芳. 大学化学, **2016**, *31* (5), 65.
- [2] 李曼尼. 大学化学, **1989**, *4* (6), 50.
- [3] 张鸿烈. 安徽大学学报(自然科学版), **1989**, No. 2, 71.
- [4] 曹汉瑾, 李思芽, 王风平. 东北师范大学学报(自然科学版), **1994**, No. 3, 124.
- [5] 乔正平, 龚孟濂, 巢晖. 大学化学, **2019**, *34* (1), 77.
- [6] 李锦瑜, 曾道刚, 木冠南. 云南大学学报, **1984**, No. 3, 117.
- [7] 杨华. 内蒙古教育学院学报, **1994**, No. 4, 35.
- [8] 陈正学. 化学通报, **1960**, No. 1, 46.
- [9] 张三兵, 张莉, 李作鹏. 大学化学, **2022**, *37* (8), 2112075.