

# 高中化學凝固點下降公式推導法之探討

劉燕孝<sup>1\*</sup> 林銘棋<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 臺北市立建國高級中學

<sup>2</sup> 臺北市立麗山高級中學

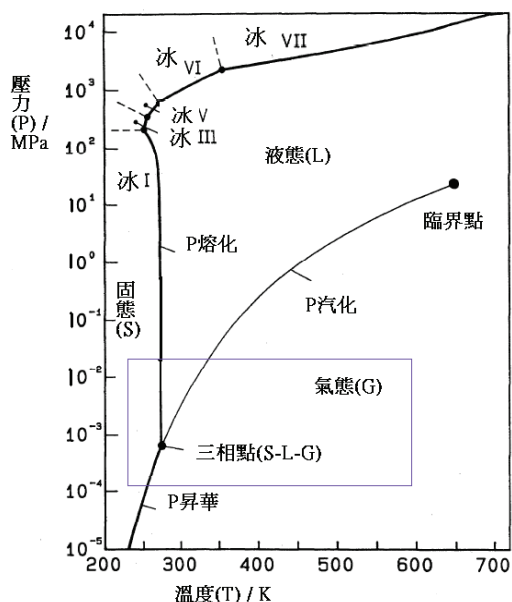
## 壹、引言

沸點上升與凝固點下降(Boiling point elevation & Freezing point depression)現象是高中化學中重要的溶液依數性質(Colligative Property)，教師在教學的實務經驗中亦常需要向學生推導此二式的由來。然而，坊間的教材資料多經由三相圖，也就是透過蒸汽壓變化與溫度變化之關係來推導說明，這樣的推導方式可以粗略的瞭解沸點上升公式的由來，但在教學上接下來會遇到兩個問題，第一，「依此類推」凝固點下降公式時，會發現根本無法以凝固點作圖，僅能用三相點來穿鑿附會。第二，腦筋動得快的同學馬上可以現學現賣，拿前一節的觀念，質疑老師蒸汽壓變化與溫度變化成正比的假設並不合理。因此本文特整理出熱力學的推導法，提供高中教師作為教學參考。

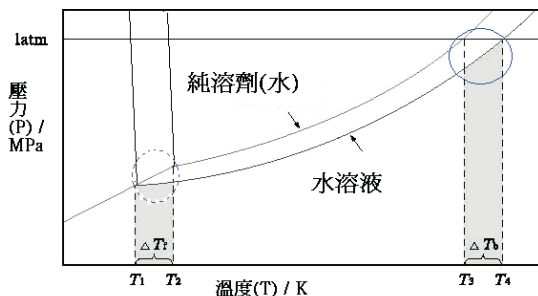
## 貳、三相圖推導法介紹

在高中教學上純水相圖的教學重點，主要在於三條固液、液氣與固氣共存曲線之意義，三相點以及臨界點的介紹等，如圖一。對於更細部的各式冰的結晶態(冰 I~V)不做說明，因此實際高中化

學水溶液教材中介紹的三相圖放大如圖二所示。



圖一、水的三相圖



圖二、水及水溶液的簡化三相圖

\* 為本文通訊作者

圖二中，右側為水的氣-液平衡曲線，亦即沸點曲線。以常壓 1 atm 畫出兩條垂直線，可讀出代表之沸點變化。並由新舊的沸點可圍成一三角形（圖二實線圓圈處），再由三角形可得：

【 $\Delta P \propto \Delta T_b \cdots \cdots \text{A}_1$ 】（即純水的蒸氣壓下降量與沸點變化成正比）

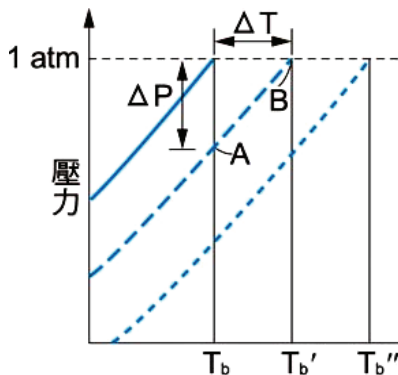
另由拉午耳定律知：溶液中蒸氣壓下降的量( $\Delta P$ )和溶質的莫耳分率( $X_2$ )及溶劑的飽和蒸氣壓( $P^\circ$ )成正比，可推得：

【 $\Delta P \propto X_2 \propto C_m \cdots \cdots \text{B}$ 】（條件：在稀薄溶液中  $n_1 \gg n_2$ ）（ $n_1$  及  $n_2$  分別代表溶劑及溶質的莫耳數）

合併  $\text{A}_1, \text{B}$  可得： $\Delta T \propto C_m$ ，即沸點上升公式  $\Delta T_b = K_b \cdot C_m$ 。

其詳細推導如下，依據拉午耳定律， $\Delta P = X_2 P^\circ$ ，若溶液的濃度很稀薄時，兩種濃度的溶液和純溶劑蒸氣壓的關係圖可表示如圖三，當  $\Delta T_b$  和  $\Delta P$  很小時，代表蒸氣壓的曲線 AB 可以視為一直線，由相似三角形的關係， $\Delta T_b$  和  $\Delta P$  之間有正比的關係： $\Delta T_b = K \Delta P$

將  $\Delta P = X_2 P^\circ$  代入上式



圖三、兩種濃度的溶液和純溶劑蒸氣壓的關係

$$\Delta T_b = K P^\circ X_2$$

由於  $P^\circ$  為定值，若令  $K_b' = K P^\circ$

$$\begin{aligned} \Delta T_b &= K_b' X_2 \\ &= K_b' \left( \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right) \end{aligned}$$

在稀薄溶液中  $n_1 \gg n_2$ ，

所以  $n_1 + n_2 \approx n_1$

$$\frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1}$$

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{W_2/M_2}{W_1/M_1}$$

$$\text{即 } \Delta T_b = K_b' \left( \frac{W_2/M_2}{W_1/M_1} \right)$$

因溶劑的分子量 ( $M_1$ ) 為已知，可將  $K_b$  定義為：

$$K_b = \frac{k_b' M_1}{1000}$$

$$\text{將 } K_b' = \frac{1000 \cdot K_b}{M_1} \text{ 代入}$$

$$\begin{aligned} \text{則 } \Delta T_b &= \frac{1000 \cdot K_b}{M_1} \times \left( \frac{W_2/M_2}{W_1/M_1} \right) \\ &= K_b \times \frac{W_2}{M_2} \times \left( \frac{W_1}{1000} \right) = K_b \cdot m \end{aligned}$$

相同地，凝固點下降的公式，亦可經由類似方法，以拉午耳定律推導出來。

但若要在左側固-液平衡曲線，亦即凝固點曲線，以相同的常壓 1 atm 來讀出代表之凝固點變化，因為左側斜率太大的關係，則無法順利圍成一三角形，變通的方法是放棄常壓的條件，改以新舊的三相點來勉強圍成一個三角形（圖二虛線圓圈處），這樣由三角形可得：

【 $\Delta P \propto \Delta T_f \cdots \boxed{A_2}$ 】(即純冰的蒸汽壓下降量與三相點變化成正比)

再配合 **B** 式可勉強得凝固點下降公式： $\Delta T_f = K_f \cdot C_m$ 。

### 參、熱力學推導法介紹

依下列十個步驟，可順利推導出依數性的沸點上升與凝固點下降兩種公式。但首先，我們應先介紹一下自由能(Gibbs energy)G 與化學勢(Chemical potential) $\mu$ 的概念。

美國物理學家吉布士(Josiah Willard Gibbs)於 1870 年代提出自由能的觀念，在綜合考慮焓、溫度以及亂度等因素下，定壓下物體最大可作之功即為自由能 ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ )，其中 H 為熱焓，S 為熱熵。在自由能的理論基礎上，1873 年吉布士對於相平衡，提出了化學勢 $\mu$ 的觀念，代表一個系統被一個額外粒子遷移入內所產生的能量變化。對  $i$  成分之化學勢以符號 $\mu_i$ 表示，它等於系統的總自由能除以系統內粒子總數  $n_i$ ，故定溫定壓下， $dG = \sum_i \mu_i dn_i$ 。在不同壓力與溫度下，故平衡時物質以最低化學勢的狀態存在。假設於密閉系統中有  $n$  mol 的成分  $i$ ，在相平衡時自液相(l)傳送至固相  $s$ ，在無任何質量進出系統之下，無能量的得失  $dG = -\mu_i^l dn_i + \mu_i^s dn_i = 0$ ，故可得

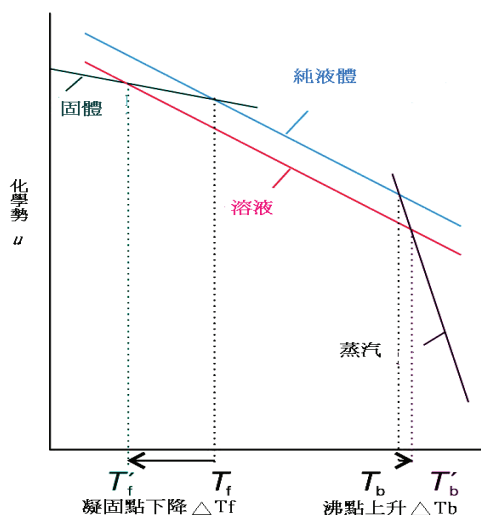
$\mu_i^l = \mu_i^s$ ，即定溫定壓下物質  $i$  於相間達平

衡時，兩相間的化學勢必相等。

(1) 固液平衡時兩者化學勢(Chemical potential)  $\mu_i$  應相等：

$\mu_1^l(T, P, x_1) = \mu_1^s(T, P)$ ，其中， $\mu$  的下標 1 為傳統上對於溶劑之代表，右上角的 l 與 s 分別代表液與固兩種平衡相，T, P 代表當時之溫壓條件， $x_1$  表溶劑所佔的的莫耳分率。

由圖四可看出系統在  $T_b$  以上時，物質化學勢最低的狀態為氣相，故此時物質的穩定相為氣相，然而氣相的化學勢隨溫度下降而上升，當溫度降到  $T_b$  時，液氣相的化學勢相同，此溫度即為熱力學上之沸點。同樣的，當溫度再下降到  $T_f$  時，液相與固相之化學勢交錯，固液相化學勢相等，此時固液相共存，此溫度即為熱力學上之熔點。



圖四、純溶劑與溶液的溫度與化學勢關係圖

然而由圖四亦可知，同溫下溶液之化學勢卻總是比液相為低，由於平衡時物質以最低化學勢的狀態存在，因此根據熱力學就出現了熔點下降與沸點上升之結果。

我們也可簡單的這樣解釋，定壓下，相變化時熱焓（能）的變化量 $\Delta H$  ( $Q_p$ )  $\approx$ 相變化時自由能的變化量 $\Delta G$ ，由於 $\Delta S$ （固-液）變化較小，而 $\Delta S$ （液-氣）變化甚大，故液氣間自由能（以化學勢表示）在一大氣壓下的變化，即圖四所示之化學勢斜率，較固液間大很多。

(2) 還記得高三下電化學中，修正非標準狀態之電位差 $\Delta E$ ，可以聶斯特方程式(Nerst equation) $\Delta E = \Delta E^0 - RT \ln Q$ 換算嗎？受類似因素影響的結果，在溫度  $T$  下，真實溶液之化學勢 $\mu_1^{*l}$  與可由理想溶液亦可修正為：

$$\mu_1^{*l} = \mu_1^l - RT \ln x_1$$

將(1)代入(2)可得：

$$\mu_1^{*l}(T, P) = \mu_1^s(T, P) - RT \ln x_1$$

$$\text{即 } \ln x_1 = \frac{-(\mu_1^{*l}(T, P) - \mu_1^s(T, P))}{RT}$$

(3) 而固液兩者化學勢之差值，可以自由能 $\Delta_{fus}G_m$  表示，故上式可改寫為：

$$\ln x_1 = \frac{-\Delta_{fus}G_m}{RT}$$

(4) 上式中，自由能受溫度影響的變化部分，可由吉布士-黑目合子方程式(Gibbs-Helmholtz equation) 知為：

$$\left[ \frac{d}{dT} \left( \frac{\Delta G}{T} \right) \right]_P = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

代入(3)可得  
(5)  $\frac{d \ln x_1}{dT} = \frac{\Delta_{fus}H_m}{RT^2}$ ，其中 $\Delta_{fus}H_m$  表純溶劑之溶解熱。

(6) 將上式積分可得：

$$\ln x_1 = \frac{\Delta_{fus}H_m}{R} \left( \frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T} \right)$$

莫耳分率並合併可得：

$$(7) \ln(1-x_2) = \frac{\Delta_{fus}H_m}{R} \left( \frac{T-T_f^*}{TT_f^*} \right)$$

以冪級數展開可簡化得 $-x_2$ ，而 $T_f^*-T = \Delta_{fus}T$ ，另 $T_f^* \approx T_f^{*2}$ 。

(8) 代入上式可得：

$$x_2 = \frac{\Delta_{fus}H_m}{R} \cdot \frac{\Delta_{fus}T}{T_f^{*2}}$$

$x_2 = n_2/(n_1+n_2) \approx n_1/n_2$ ，而 $m_2 = n_2/W_1$ ，且 $m_1 = W_1/M_1$ 。

(9) 故 $x_2 \approx m_2 W_1 / W_1 / M_1 = m_2 / M_1$ ，代入上式

$$\text{可得： } \Delta_{fus}T = \left( \frac{M_1 R T_f^{*2}}{\Delta_{fus}H_m} \right) \cdot m_2$$

(10) 令 $K_f = \left( \frac{M_1 R T_f^{*2}}{\Delta_{fus}H_m} \right)$ ，可得： $\Delta_{fus}T =$

$$K_f \cdot m_2$$

## 肆、結語

熱力學的推導方法對於一般高中生

而言，學習難度較高，但可以有效取代傳統高中教學中，容易遇到前述種種缺失的三相圖推導法。當然在一般教學對象與情境下，我們仍可以三相圖法為主，但可基於因材施教的理念，適時加入本（熱力學）法為輔助，除了可以建立更正確的觀念外，由本法所附帶學習到的自由能與化學勢等概念，在其他許多高中化學的內容如蒸汽壓、滲透壓等溶液性質以及化學平衡與電化學等章節中，也可加以應用，作為進階教學之參考。

此外，除了考慮高中實驗室設備之安全性與經濟性，而捨棄變化較明顯之沸點上升實驗外，藉由向學生們介紹本文的推導說明後，再進行凝固點下降實驗，正可帶領學生們將原本觀念較不易理解的凝固點下降部分，將實驗與理論推導完整結合，這足以成為高中化學進階教學的代表實例，學生們也將因此而開拓了學習化學的更高視野。

## 伍、參考文獻

- 郭冠麟、王榮英、陳寶祺(2003)：物理化學。台北市：學富。P.238~ p. 285。  
卓靜哲等(2001)：物理化學。台北市：三民。P.291~ p. 494。  
葉名蒼主編(2008)：高中選修化學（上）教師手冊。台南市：南一。P.58~ p. 80。  
黃長司 黃芳裕 鍾崇燊主編(2008)：高中選修化學（上）教師手冊。台北市：康熹。P.170~ p. 181。  
W. Wagner, A. Saul, and A. Pru .1994. International equations for the pressure along the melting and along the sublimation curve fo ordinary water substance. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 23, (3). 521-524  
John Suchocki(2006). *Concept Chemistry* 3rd edition. Wiley. 25~ 46.  
Martin Silberberg(2008). *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change* (5th ed.). McGraw-Hill Publishing Co. 123-135.  
Hill, Petrucci, Perrry(2004). *General Chemistry* (4th ed.). Pearson Publishing Co. 56-62.