

2012 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

編號：140009

作品名稱

侷限空間對水溶液莫耳熔點常數之影響

得獎獎項

大會獎：四等獎

作者姓名：吳維傑、謝庭豐

就讀學校：臺北市立建國高級中學

指導教師：陳洋元、朱正明

關鍵字：超冷水、奈米孔洞、熔點下降常數

作者簡介



我叫做吳維傑，生於台北市文山區，家中有爸爸、媽媽、姐姐、哥哥四位家人。曾就讀興大幼稚園、東湖幼稚園、萬興幼稚園、及建國中學。

從小就樂於學習，勇於嘗試各種不同的技藝，比方說圍棋學到了五段，而鋼琴也通過了八級檢定。小學五年級時和同學共同做了一份科展，因而燃起了對科學探索的熱情。國中時曾試圖參加科學奧林匹亞，雖然成績不甚理想，但卻奠定了我對自然的熱忱。

升高中的那年暑假，參加了建中物理研究社主辦的暑期營，在其中與各校學生進行了物理的交流，也操作了不少有趣的實驗，而發現自己對物理的喜好，並加入了物理研究社。高中考上了建中數理資優班，可以說是人生的一個轉捩點。數資班裡每個人都必須要進行一項專題，並在二年級時都會向他校發表研究的結

果。專題研究課程依科別分成了五組，而我則選擇了最有興趣的物理！

在物理專題的研究中，學習到了科學研究的精神，及物理實驗的方法。而與組員謝庭豐的合作中，也學習到了如何與人互助合作，共同完成一份專題。實驗室中，學長姐不時給予我們建議，提醒我們實驗室應注意之事項，教授也時常對我們是實驗內容予以指正。

接著我和我的夥伴即將報名國際科展，在國際間發光發熱，讓四處插滿台灣的國旗！希望在未來，我們能以物理改變世界！！！！



我叫謝庭豐，於 1993 年 10 月 5 日誕生在一個平凡且美好的家庭，家中有奶奶、爸爸、媽媽、姑姑、一個弟弟和妹妹。家中我排行老大，扮演著照顧弟弟妹妹的角色。從小，父母親就以良好的言教和身教教育我們，並採用民主式的方法來教育我們，讓我們在當中培養健全的自我判斷力，而能夠獨立自主，不會優柔寡斷、猶豫不決。

小學時，我熱愛運動，個性也活潑開朗。在班上我能和同學們玩成一片，帶動班上氣氛，是班上開心果。國中時，我擔任過副班長和風紀股長，也當選過班級的優良學生。在國中畢業典禮上，更拿到市長獎的殊榮。但在國中第一次基測時，我考的不慎理想，而且報考建國中學的科學班也未能如願。但我不放棄，屢敗屢戰，繼續努力，最後有幸考上了第一志願——建國中學。

從小，我對數理方面就有極大的興趣，也對實驗和研究有高度的熱誠。小學時有嘗試參加科展，卻因組員理念不和而不了了之。但我並不因此而灰心，仍對數理保持一定的關注，最後去嘗試建中的數理資優班，而幸運得入選。

在高中的三年，希望能在科學方面能夠有更近一步的了解，且對物理有相當的興趣，因而和組員吳維傑一同作專題，未來也希望能夠從事研究相關的工作，對人類有所貢獻。

摘要

依據拉午耳定律，在稀薄溶液的條件下，其熔點下降溫度 ΔT 恆與溶質之重量莫耳濃度 C_m 成正比，亦即 $\Delta T = k_f C_m$ ， k_f 被定義為莫耳熔點下降常數。又前人實驗出，純水熔點亦會因侷限在孔洞中而下降，稱超冷水。探討論文後發現熔點下降量與孔徑有 $T_p(R) - T_0 = -\frac{C_{GT}}{R}$ with $C_{GT} = \frac{2T_0(Y_{WS}-Y_{WL})v}{\Delta h_{SL}}$ 之關係，我們便思考水溶

液在空間侷限下是否也會有類似現象？於是我們將不同濃度的葡萄糖水溶液置於孔洞中測量其熔點。實驗發現葡萄糖水溶液在固定的孔洞中，熔點亦隨溶質之莫耳濃度上升而下降，符合拉午耳定律。改變孔徑的大小，進一步發現莫耳熔點下降常數 k 會隨著孔徑縮小而增大。顯然水溶液的熔點可同時受到空間侷限與溶質的莫耳濃度所影響，因此加入葡萄糖後，水溶液除遵循拉午耳定律的影響外，又使其熔點進一步下降。如何將拉午耳定律從單純的溶質的莫耳濃度函數，推導含蓋侷限空間 R 因子的通一公式，亦即更廣義的拉午耳定律： $\Delta T = k(R) \times C_m$ 是本計劃的主要目標。

Abstract

Raoult's Law indicates that the decrease in the melting point of a low-concentrated solution is proportional to its molality. Former researches concluded that when H₂O is confined in a nano-scaled space, its melting point also drops. We wish to find out if Raoult's Law applies to a confined solution, therefore we placed glucose aquatic solutions of different concentrations in confined conditions and measured their melting points. We discover that when the diameter of the capillary tube in which our solutions are placed remains the same, the extent of melting-point depression is proportional to the solution's molality, so we can get a fixed cryoscopic constant. Nonetheless, as the diameter lessens, its cryoscopic constant increases. From Gibbs-Thomason equation

$$T_p(R) - T_0 = -\frac{C_{GT}}{R} \text{ with } C_{GT} = \frac{2T_0(\gamma_{WS}-\gamma_{WL})v}{\Delta h_{SL}} \text{ we can get the relation between}$$

melting-point and diameter. In consequence, we attempt to combine Raoult's Law and Gibbs-Thomason equation and find out the generalized Raoult's Law $\Delta T = k(R) \times C_m$, and fit the relation between cryoscopic constant (k) and diameter (R) to our results.

目錄

摘要.....	v
Abstract.....	vi
內文	
一、前言.....	2
(一)、研究動機	
(二)、研究目的及研究問題	
二、研究方法與過程.....	3
(一)、實驗流程	
(二)、器材準備	
(三)、實驗器材	
(四)、相關理論	
(五)、困難	
三、研究結果與討論.....	9
(一)、研究結果	
(二)、討論	
四、結論.....	14
五、應用.....	14
六、未來展望.....	14
七、參考資料.....	15

侷限空間對水溶液莫耳熔點常數之影響

一、前言

(一)、研究動機

在微小的奈米世界中，許多物理現象和巨觀世界有很大的不同。前人實驗證明出純水在奈米孔洞的侷限下，熔點會降低。而在化學課，得知水溶液的熔點會隨溶質濃度的不同而改變。這點不禁令人思考，水溶液在孔洞的侷限空間下，是否有相同現象?若有，其差異又如何?於是我們著手探討不同莫耳濃度的水溶液，在奈米侷限空間中，熔點在不同孔徑下與水溶液溶質莫耳濃度的關係。

(二)、研究目的及研究問題

- 1、在奈米孔洞中，純水的熔點是否會下降。
- 2、測出不同濃度的葡萄糖水溶液在固定孔徑中熔點的下降幅度。
- 3、改變孔徑大小重複(二)的實驗。
- 4、推導出水溶液在各種孔徑下的莫耳熔點常數。
- 5、探討其後的物理關係與機制。

二、 研究方法與過程

(一)、 實驗流程

- 1、 利用 AAO(陽極氧化鋁)技術製作出 20nm、60nm 的奈米孔洞。
- 2、 配置各濃度的水溶液(以葡萄糖為溶質)。
- 3、 將水(水溶液)利用超音波隔水震入孔洞中。
- 4、 高壓空氣垂直下吹以去除表面的水，並且切片壓錠。
- 5、 放入 DSC 示差掃描熱卡計中，測量其比熱變化。
- 6、 利用比熱變化找出其相變溫度。

(二)、 器材準備 (置備 AAO)

- 1、 將鋁片固定在導電的銅片 (圖一) 上並將之密封，
以避免電解液與做為電極的銅片反應。



(圖一)導電銅片外觀

- 2、 將之以特定濃度的酸液進行電解反應，以拋光表面。

拋光液 H_3PO_4 47.68 ml + H_2SO_4 43.951 ml + H_2O 40 ml

- 3、 以特定濃度的酸液：

60 nm: 11.346 ml 草酸($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) + 300 ml DI 水

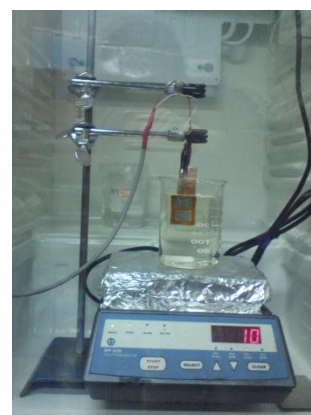
20 nm: 21 ml H_2SO_4 + 264 ml DI 水

進行第一次反應(圖二)：

60 nm: 40 V，2 小時

20 nm: 15 V，1 小時

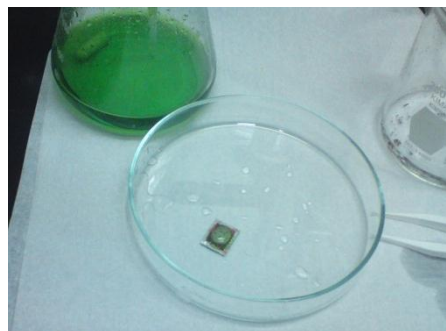
- 4、 以 0.3M 的 NaOH 與之反應 1 至 3 分鐘，以使表面更加平整。



(圖二)AAO 電解

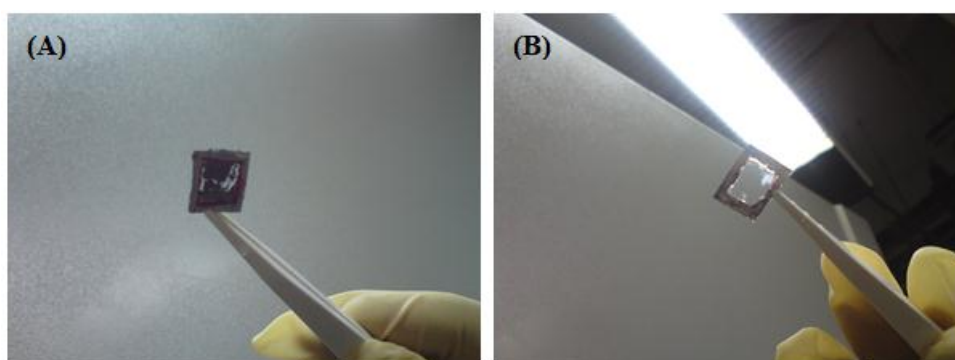
5、再以特定濃度的酸液（同第一次反應），進行第二次反應（60 nm:40 V，20 小時；20 nm:15 V，15 小時）。

6、將反應完成的 AAO 取下，再以 CuCl_2 與背面未反應完全的 Al 反應，留下我們所需的 AlO_3 （圖三）。



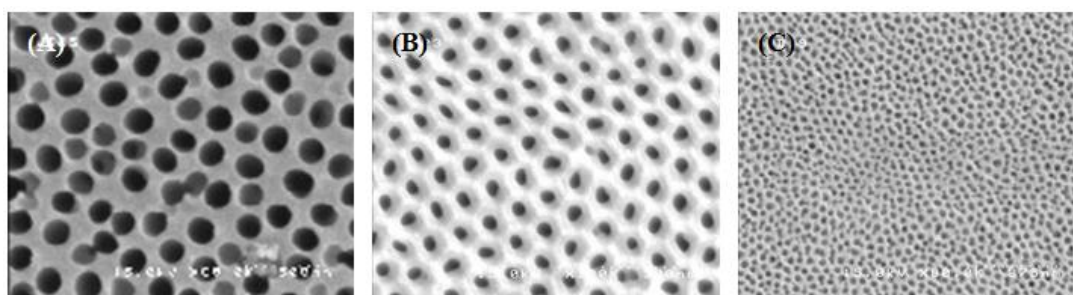
(圖三) 以 CuCl_2 與背面未反應

7、下圖為未吃背（A）與吃背後（圖 B）的 AAO，右圖中的半透明部份為 AAO：



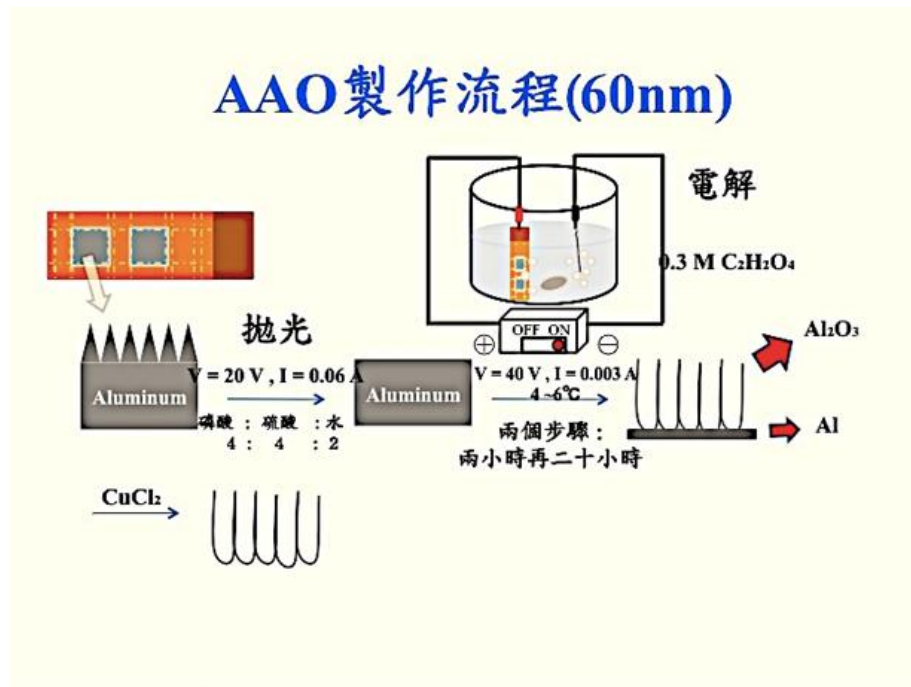
(圖四) (A)背部的 Al 尚未完全反應 (B)背部的 Al 完全反應

8、將做好的 AAO 以 SEM 拍攝：



(圖五)SEM 照攝下 AAO 模板 (A)200 nm (B)60 nm (C)20 nm

9、將上述步驟繪製成流程圖，如下：



(圖六)AAO 製作流程(以 60nm 為例)

(三)、實驗器材 (DSC)

1、用途：測量樣品之比熱



(圖七)DSC

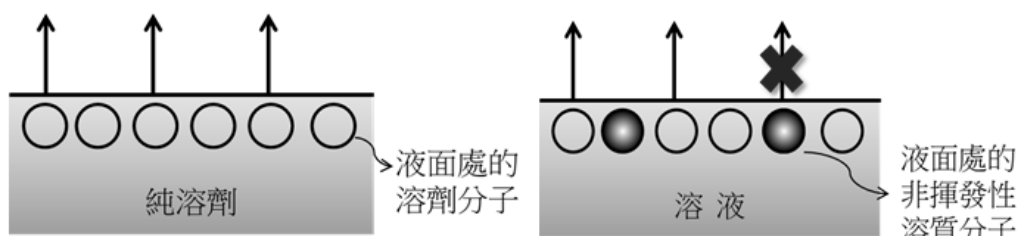
2、做法：

- A、利用液態氮調節樣品之溫度
- B、先將樣品降溫使其低於待測溫度
- C、固定樣品升溫速率，測量單位溫度區間所需熱量。
- D、利用 $\Delta H = ms\Delta t$ 算出各單位區間之比熱
- E、繪出比熱-溫度關係圖

3、由於融化會需要一個相變熱，使得比熱在那個溫度區間內會大幅上升，而我們以其最高點所對應之溫度作為其相變溫度，也就是熔點。

(四)、相關理論—拉午耳定律

1、由非揮發性的非電解質所形成的溶液，位在液面的溶劑分子有一部分被非揮發性的溶質分子所取代，使得蒸發機率變小，溶液的蒸氣壓小於純溶劑的蒸氣壓。



(圖八)為拉午耳定律示意圖

2、而位在液面的溶質分子數=液面分子數×溶質的莫耳分率，即 $\Delta P = P_0 \times X_{\text{質}}$ 。

A、因是稀薄溶液，故 $n_{\text{質}} \ll n_{\text{劑}}$

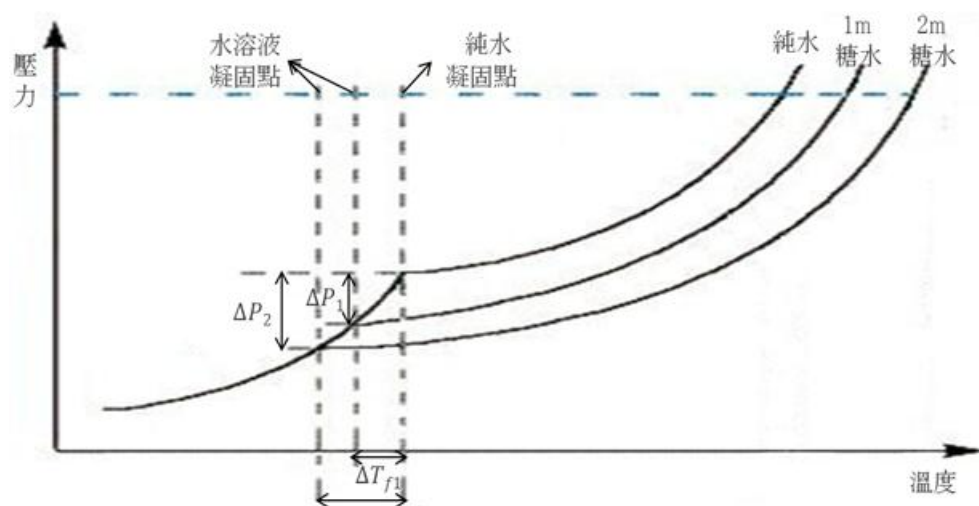
$$\Rightarrow \Delta P = P_0 \times X_{\text{質}} \approx P_0 \times \frac{n_{\text{質}}}{n_{\text{劑}}}$$

$$\Rightarrow \Delta P \approx P_0 \times C_{m_{\text{質}}} \times \frac{F_{\text{劑}}}{1000} \left\{ \begin{array}{l} C_m: \text{重量莫耳濃度} \\ F: \text{式量} \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow \Delta P \propto C_{m_{\text{質}}}$$

B、而溶液的凝固點是在「固態溶劑的蒸氣壓」與「溶液中溶劑的蒸氣壓」相等時的溫度。

C、經由實驗加以比較：



(圖九)實驗證明圖

因為是稀薄溶液，故曲線中的一小段可視為線段

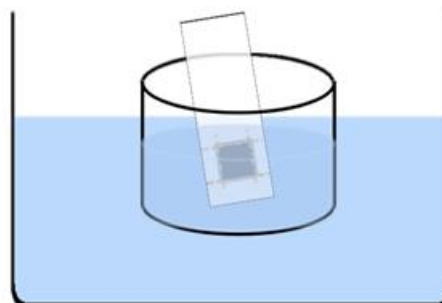
$$\Rightarrow \frac{\Delta T_{f1}}{\Delta P_1} = \frac{\Delta T_{f2}}{\Delta P_2}, \text{ 得 } \Delta T_f \propto \Delta P$$

綜合以上兩點得 $\Delta T_f \propto \Delta P \propto C_m$

可表示為： $\Delta T_f = K_f \times C_m$

(五)、困難

- 1、當我們將水震入 AAO 時，我們需將 AAO 浸泡在水中在隔水震動，而當我們將之取出，要切片壓錠時，AAO 表面將會會有水分殘留在孔洞外。由於孔洞中的含水量極微小，表面的水將會對實驗結果有很大的影響，所以我們必須將表面的水分去除以減少實驗誤差。



(圖十)震水示意圖

2、 解決方法

我們嘗試了許多方法如下：

A、 以無塵紙擦拭表面

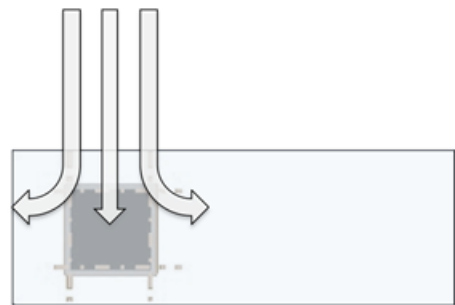
由於水分子間有較強的鍵結，所以我們擦拭表面的水時，我們將會把孔洞中的水吸出孔洞，一併被無塵紙吸附。所以此方法不可行。

B、 將表面結冰後，待表面的冰微融時將之擦拭掉：

當我們將表面的水結冰，我們可慢慢將表面結冰的水，慢慢擦拭，直到表面的冰全部融化而被無塵紙吸收。雖然此方法可行，但當我們擦拭表面所剩餘的微少量的冰時，極容易將孔洞中的水一併吸出，而使得孔洞中沒有水殘留，所以此方發雖然可行但仍不是最佳的方法。

C、 高壓空氣垂直下吹：

我們利用高壓空氣垂直下吹，將表面的水利用空氣的壓力將之吹散，而孔洞中的水將會因為空氣壓力所造成的下壓力，而抵消表面水移動的拉力。此方法可以使表面的水去除而孔洞中的水仍在孔洞中，因此最後採用此方法。



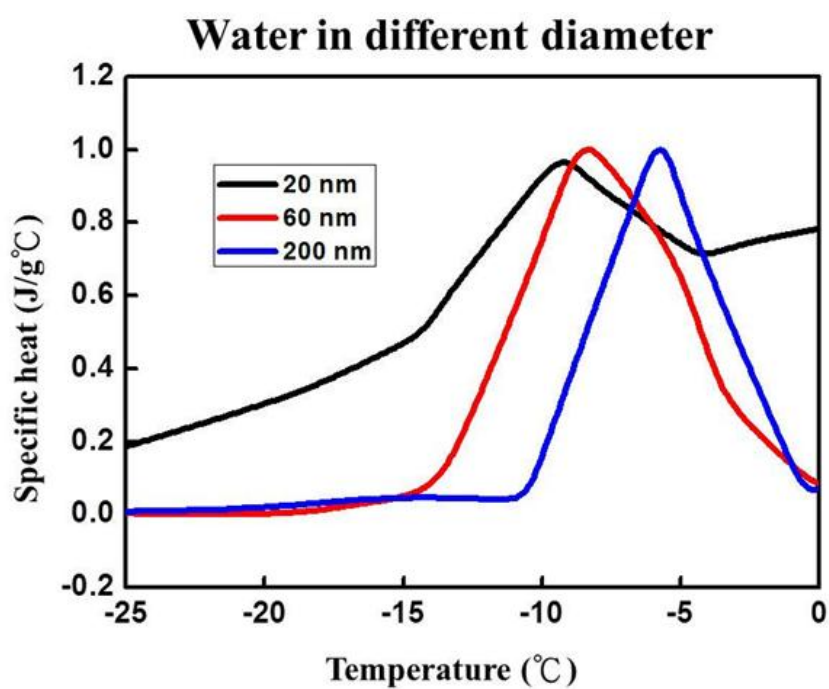
(圖十一)
高壓空氣垂直下吹示意圖

三、研究結果與討論

(一)、研究結果

1、證實水在孔洞中熔點會下降：

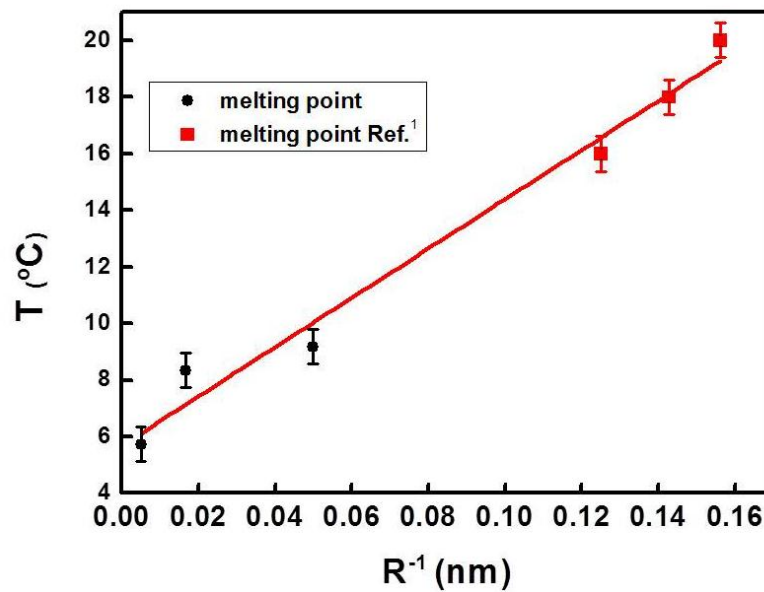
A、水在孔洞的侷限下，熔點會下降，且孔徑愈小，熔點下降愈多：



(圖十二) 不同孔徑下的熔點溫度:

20 nm:-9.18 °C ; 60 nm:-8.12 °C ; 200 nm:-5.73 °C , n=3 .

B、分析：

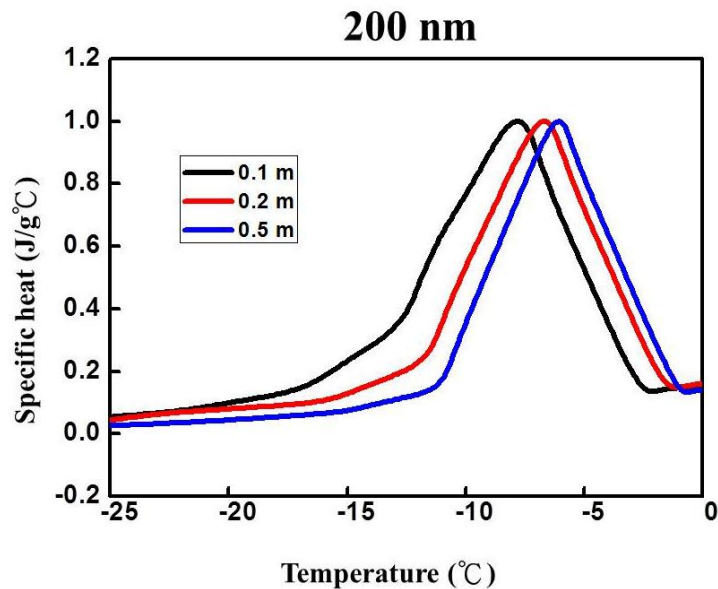


(圖十三)水在孔洞中與正常尺度下的熔點溫度差，前三點為參考前人的實驗資料¹ (6.5 nm: 20°C; 7.0 nm:18°C; 8.0 nm:16°C)，後三點(20 nm:-9.18 °C; 60 nm:-8.12 °C ; 200 nm:-5.73 °C)為我們所測得的實驗資料，n=3。

將孔徑取對數與熔點溫度繪製成(圖七)，可以觀察到：隨孔徑的減小，熔點會下降的較多。熔點下降溫度大致與孔徑的倒數呈正相關

2、不同濃度水溶液的熔點變化：

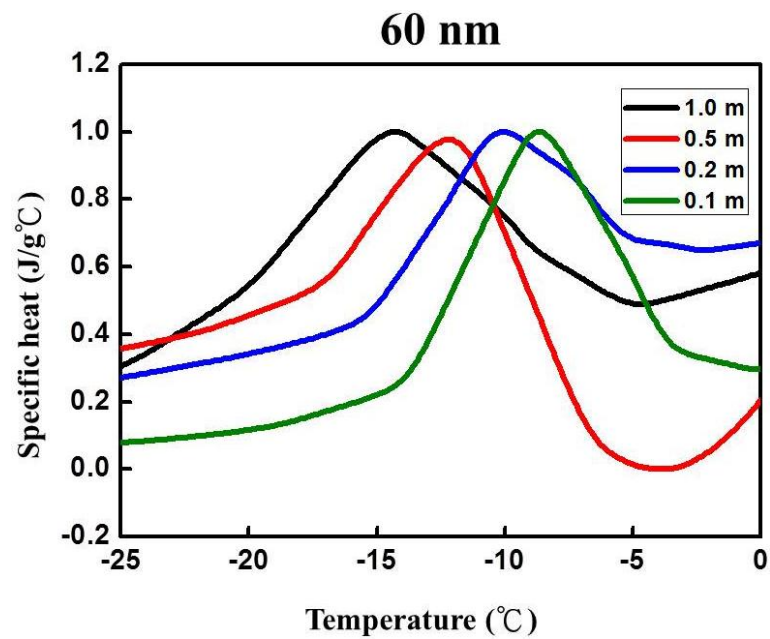
A、200 nm 孔徑 AAO：



濃度(m)	0.1	0.2	0.5	1.0
熔點(°C)	-6.06	-6.67	-7.80	-

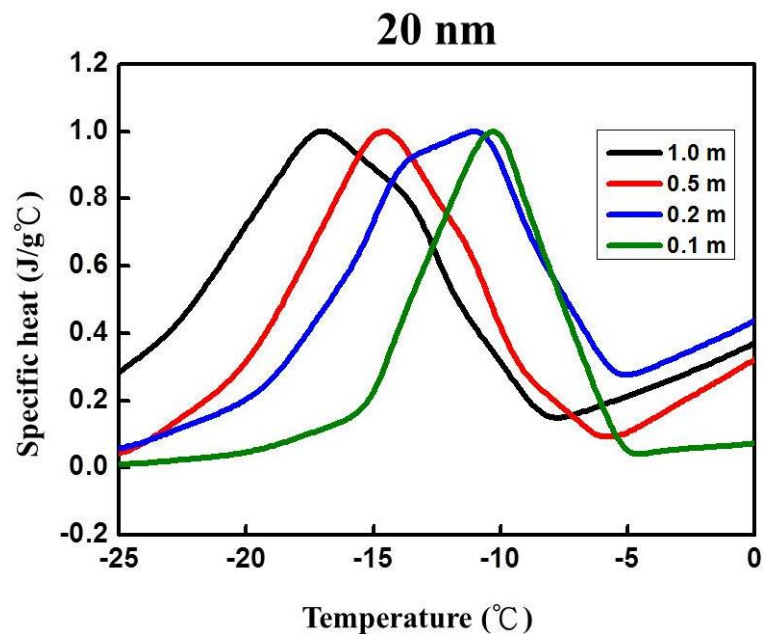
(圖十四)在 200 孔徑下不同濃度(0.1 m、0.2m、0.5 m)的葡萄糖水溶液熔點變化關係，n=3。

B、60 nm 孔徑 AAO：



(圖十五)在 60 孔徑下不同濃度(0.1 m、0.2m、0.5 m、1.0 m)的葡萄糖水溶液熔點變化關係，n=3。

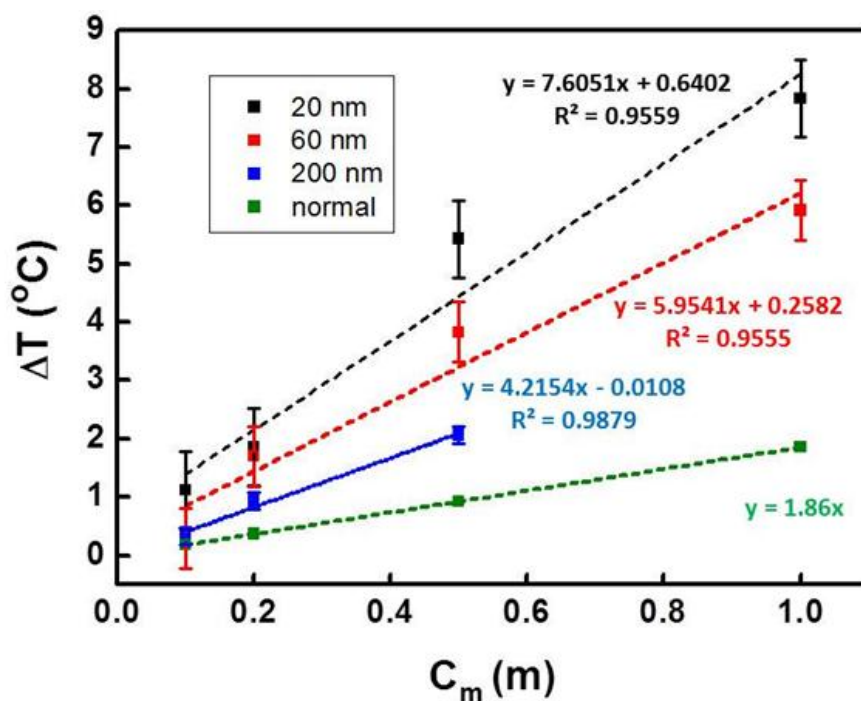
C、20 nm 孔徑 AAO：



(圖十六)在 20 孔徑下不同濃度(0.1 m、0.2m、0.5 m、1.0 m)的葡萄糖水溶液熔點變化關係，n=3。

(二)、討論

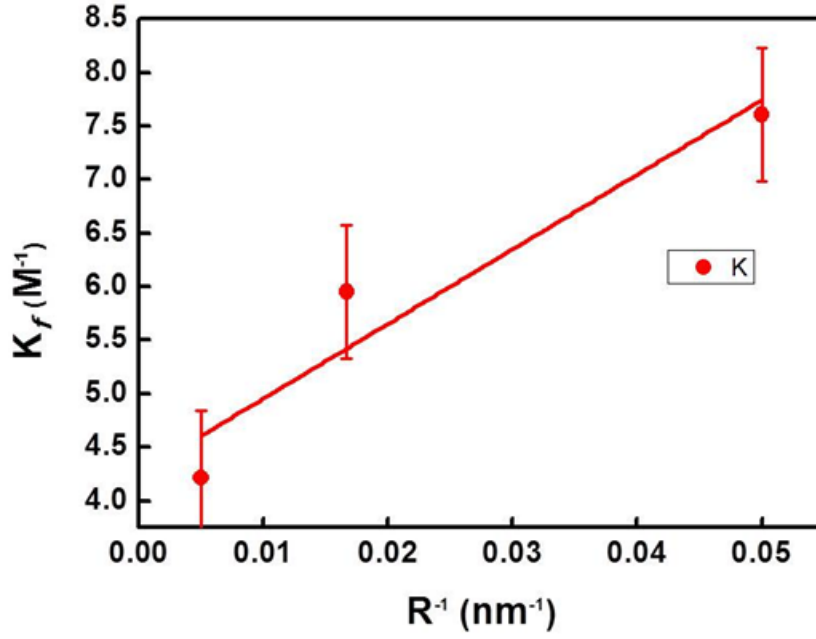
- 根據拉午耳定律，溶液之熔點下降溫度與溶質濃度成正比，且兩者間之常數僅與溶劑種類有關。但比照我們所做出之數據，熔點下降常數是會隨著孔徑大小的不同而改變，我們將熔點下降常數與孔徑關係做成下圖：



(圖十七) 水溶液熔點溫度與純水熔點溫度差值對溶質莫耳濃度(k)作圖。n=3

- 我們將 200 nm、60 nm、20 nm 和正常尺度下，水的熔點下降常數，整理成下表：

	正常尺度	200 nm	60 nm	20 nm
熔點下降常數(k)	1.86	4.22	5.95	7.61



(圖十八)為孔徑倒數(R^{-1})對熔點下降常數(k)作圖， $n=3$ 。

水溶液在奈米孔洞中，熔點除受到拉午耳定律的影響外，亦受到與孔洞壁間之作用。我們將拉午耳定律與 Gibbs-Thomson 公式結合，得出以下公式：

$$T_p - T_o = - \left[\left(1 - \frac{2(\gamma_{WS} - \gamma_{WL})v}{R\Delta h_{SL}} \right) k_f C_m + \frac{2T_o(\gamma_{WS} - \gamma_{WL})v}{R\Delta h_{SL}} \right] \text{ (其中 } T_o \text{ 為純水在正常尺度}$$

下之熔點， k_f 為正常尺度下的溶點下降常數)。

將純水於孔洞內之熔點帶入後發現 $\frac{2(\gamma_{WS} - \gamma_{WL})v}{R\Delta h_{SL}} \ll 1$ ，因此我們將其省略後得到

$$T_p - T_o = - \left[k_f C_m + \frac{2T_o(\gamma_{WS} - \gamma_{WL})v}{R\Delta h_{SL}} \right]。$$

對照我們的實驗數據(圖十七)後，發現熔點下降溫度與重量莫耳濃度成線性關係，於是我們推測 $\frac{2T_o(\gamma_{WS} - \gamma_{WL})v}{R\Delta h_{SL}} = \frac{T_R}{R} + \frac{k_R C_m}{R}$ (其中 T_R 為純水於孔洞內之熔點，

k_R 為常數)，由此可得到修正後的熔點下降常數 $k = k_f + \frac{k_R}{R}$ ，。將數據中之 k 與

R^{-1} 作圖(圖十八)後，求得水在 AAO 孔洞中 k_R 為 69.63 ± 10.241 。

四、 結論

- (一)、 水在奈米孔洞的侷限下，熔點將會下降。
- (二)、 熔點下降常數，隨孔徑的減小而增加。
- (三)、 水熔點的下降是由拉午耳定律和 Gibbs-Thomson 公式
- (四)、 共同影響。
- (五)、 修正溶液於侷限空間中之熔點下降常數
- (六)、 且水在陽極氧化鋁板孔 洞中之 $k_R = 69.63 \pm 10.241$

五、 應用

- (一)、 可在奈米尺度下，進行低溫液態實驗，而不會因結冰而引響實驗結果。
- (二)、 利用奈米孔洞，在其加入電解質水溶液，製作出低溫鹽橋，使電池可在較低溫的環境下，進行反應。

六、 未來展望

- (一)、 採用分子量不同之溶質進行實驗，找出其熔點下降常數，並加以比較，看溶質大小在微觀的奈米尺度下，對水的熔點是否有影響。
- (二)、 採用不同孔徑進行實驗，驗證不同孔徑的熔點下降常數。

七、 參考資料

- [1] Gerhard H. Findenegg, Susanne Jähnert, Dilek Akcakayiran, and Andreas Schreiber
“Freezing and Melting of Water Confined in Silica Nanopores”
- [2] Dazhi Liu, Yang Zhang, Chia-Cheng Chen, Chung-Yuan Mou, Peter H. Poole, and
Sow-Hsin Chen “Observation of the density minimum in deeply supercooled
confined water” Proc. Natl. Acad. Sci. 2007, 104, 9570-9574
- [3] Liu, C. Y., Datta, A., and Wang, Y. L., “Ordered anodic alumina nanochannels on
focused-ion-beam-prepatterned aluminum surfaces”, Appl. Phys. Lett. 78, 120
(2001).
- [4] Yu-Da Pan, Specific Heat Studies on the Water Confined In Mesopore’s Zeolite

評語

使用精密的儀器設備進行莫耳熔點隨液滴大小的變化，量測器材的準備及製作有其一定的複雜度，必須在設備完善的實驗室中方能完成，過程中，具有研究精神，在資料數據的量上可再改善，例如：可再多做幾組不同液滴大小的數據，如此對於理論模型的驗證、探討及修正會更有幫助。