

# 第十屆旺宏科學獎

## 成果報告書

參賽編號：SA10-513

作品名稱：測量液體擴散係數之創新及濃  
度對其影響之探討

姓名：陳律蓁

關鍵字：擴散、濃度、液體

## 摘要

將水加入溶液上方，將造成溶質向上擴散，這期間造成濃度和濃度梯度的變化。我們使用簡易的實驗儀器，利用高中物理所學的折射定律，將實驗結果推算出不同時間各位置的濃度和梯度變化。

一般書上所寫，大多假設濃度梯度成鐘型曲線分佈的簡單模型來描述擴散過程，但只能用在擴散係數為定值的情況，從實驗或參考資料顯示，擴散係數會隨濃度而變，書上的模型雖簡單，只適在極稀濃度溶液。溶液的濃度大小直接影響到溶質的擴散行為，因此擴散現象經常呈現非高斯之分佈，我們捨棄簡單的理論假設，以我們自己設計的實驗來分析溶液在較

高濃度時的「非高斯型擴散」，直接測量並計算不同濃度下的擴散速率、擴散係數。並比較分子水溶液、強電解質、弱電解質的差異，並討論簡單模型可能的缺失。

研究分子擴散行為的理論未完全建立，所以擴散目前屬於半實驗的科學，此實驗設計與分析方式可提供作為擴散理論發展的參考。

## 壹、研究動機

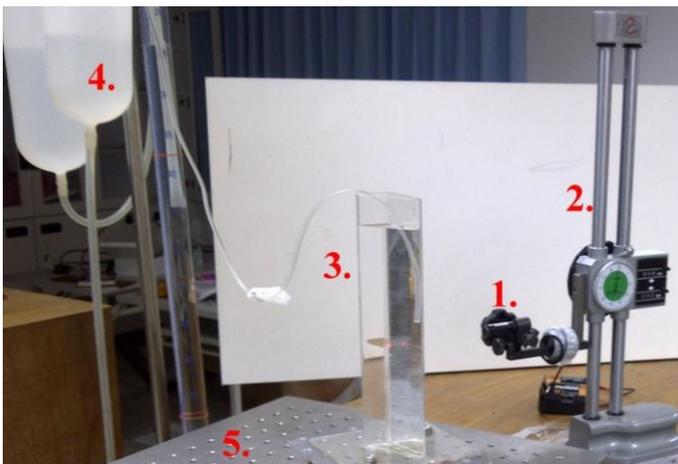
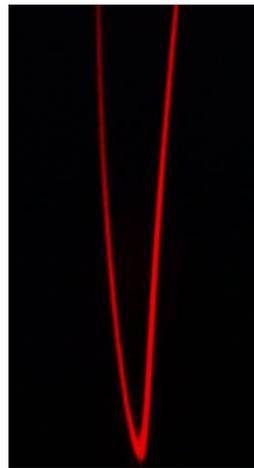
國中就做過溶液的折射實驗，當時就知道濃度會影響折射，升上高中後，很好奇若濃度不均時會如何？因此我們做了一個小實驗，把雷射光照射在兩層不同濃度的溶液中，實驗結果發現光線除了向下偏折還散開，而且雷射由下往上移動，但投影在牆上的光竟然反向而向下移動，我們覺得這現象很有趣決定深入研究。

## 貳、研究目的

1. 在實驗一中，測量不同溶液在各種濃度時的折射率，建立其換算關係式。
2. 在實驗二中，我們設計簡易的折射實驗，配合詳細推導，可測量不同時間下：
  - (1) 溶液各位置(z)對濃度(C)的關係。
  - (2) 溶液各位置(z)對濃度梯度(dC/dz)的關係。
3. 在實驗三中，我們發現在測量較大梯度時，結果會出現誤差，經不斷的思索後發現，原來雷射光向下偏折時，折射平面亦轉動。我們考慮**折射平面旋轉**以修正我們的理論，使實驗結果更準確。
4. 在實驗四中，已知 Fick 第二定律  $\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$  (D 為擴散係數，t 為時間)，我們從書上查到，D 為定值時，其解為  $\frac{\partial C}{\partial z} = \frac{C_0}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-z^2/4Dt}$  (C<sub>0</sub>：原溶液濃度)，我們設計的實驗可測出  $\frac{\partial C}{\partial z}$ 、z、t，即可求得擴散係數 D。但發現 D 非定值。
5. 因在實驗四得知 D 可能非定值，因此在實驗五中，我們放棄上述簡單的模型，以實驗的結果自行推導出公式，在此實驗中我們可算出 3mm 寬的雷射光束中，在不同時間下的單位面積的分子數，藉此可知溶質的擴散速度。
6. 實驗六中，我們利用實驗五的方法，直接測得單位時間單位面積的分子數(J)、以及濃度梯度( $\frac{\partial C}{\partial z}$ )，再根據 Fick 第一定律  $J = -D \frac{\partial C}{\partial z}$ ，即可得擴散係數 D。並比較分子水溶液、強電解質、弱電解質的差異。
7. 在前一個實驗中知，擴散係數 D 會隨濃度而變，我們為了更了解濃度對 D 的影響，我們設計了實驗七。利用質量連續和 Fick 第一定律，我們可得  $\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial D}{\partial C} \left( \frac{\partial C}{\partial z} \right)^2 + D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$ ，並利用界面處  $\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0$ ，再由實驗測得  $\frac{\partial C}{\partial t}$ 、 $\frac{\partial C}{\partial z}$ ，即知擴散係數隨濃度之變化率  $\frac{\partial D}{\partial C}$ ，直接了解濃度對擴散係數之影響程度。

### 參、研究設備及器材

- 1.紅光雷射
- 2.升降台(最小刻度 0.01mm)
- 3.稜鏡型三角柱容器(30° -60° -90° )
- 4.點滴(加水用)
- 5.光學台
- 6.方格紙 (當作屏幕，方便測量光點位置)



### 肆、研究過程與方法

#### 【實驗一】：使用三角柱容器，測量各種溶液不同濃度的折射率

(一)目的：測量不同溶液在各種濃度時的折射率，建立其換算關係式。

(二)原理：

1. 光通過三角柱容器內之液體而產生折射現象
2. 溶液濃度不同而影響折射率不同
3. 利用下列的公式，換算出折射率

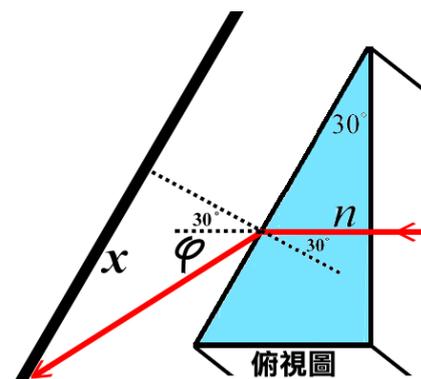
公式：
$$n = \cos \varphi + \left( \frac{\sin \varphi}{\tan 30^\circ} \right)$$

【證明】：

$$n_1 \sin 30^\circ = n_2 \sin(\varphi + 30^\circ) \quad ; \quad n_1 \text{ 為液體折射率 } n ; \quad n_2 \text{ 為空氣折射率 } 1$$

可得液體的折射率

$$n = \frac{\sin(\varphi + 30^\circ)}{\sin 30^\circ} = \frac{(\sin 30^\circ \cos \varphi + \cos 30^\circ \sin \varphi)}{\sin 30^\circ} = \cos \varphi + \left( \frac{\sin \varphi}{\tan 30^\circ} \right)$$

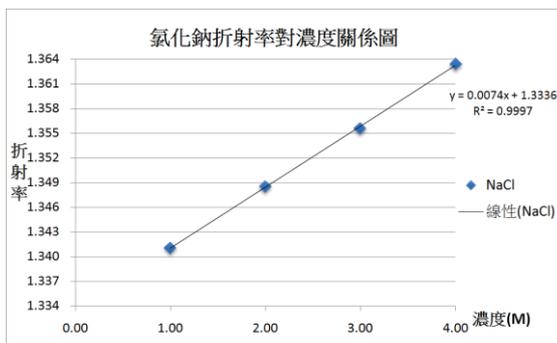


### (三)實驗步驟：

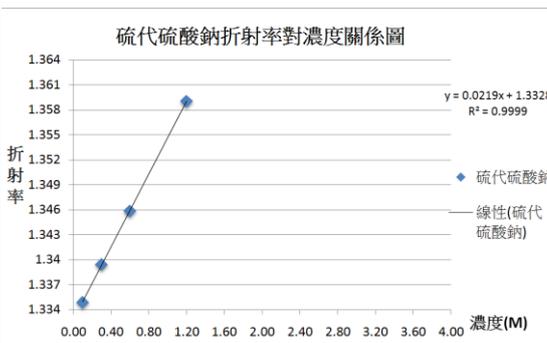
1. 將各溶液倒入容器中，再將雷射光通過三角柱容器內的溶液產生折射
2. 容器另一側放置屏幕，測量折射後的牆上光點側位移  $x$
3. 利用上述公式，換算出折射率

### (四)實驗數據：

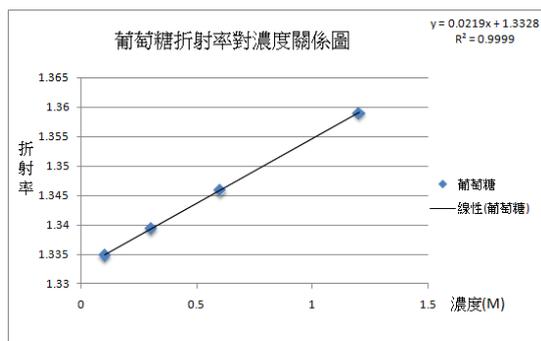
#### 1.氯化鈉之濃度與折射率關係



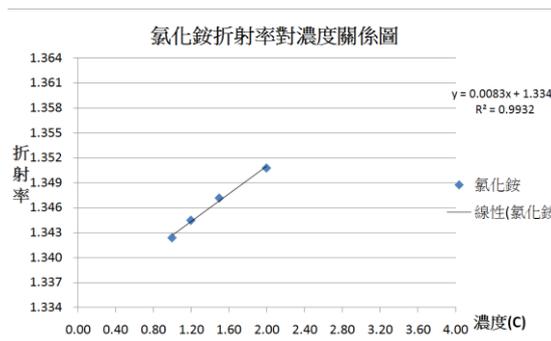
#### 2.硫代硫酸鈉之濃度與折射率關係



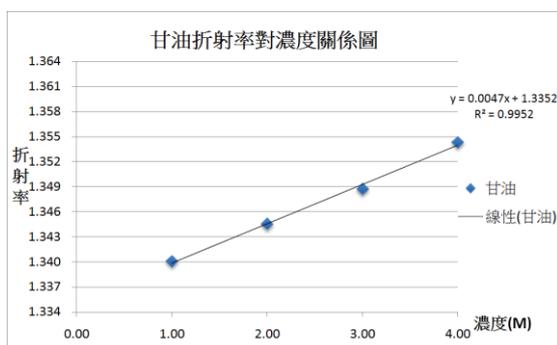
#### 3.葡萄糖之濃度與折射率關係



#### 4.氯化銨之濃度與折射率關係



#### 5.甘油之濃度與折射率關係



### (五)討論：

改變溶液濃度導致折射率改變，得知同一種溶液的不同濃度之折射率不同。

在實驗一中我們建立了，各種溶液在不同濃度時其折射率之經驗公式。

### (五)討論：

改變溶液濃度導致折射率改變，得知同一種溶液的不同濃度之折射率不同。在實驗一中我們建立了，各種溶液在不同濃度時其折射率之經驗公式。

## 【實驗二】：測量濃度與濃度梯度

(一)目的：測量經不同時間下：

1. 溶液各位置(z)對濃度(C)的關係。
2. 溶液各位置(z)對濃度梯度(dC/dz)的關係。

(二)原理：

1. 利用雷射光水平方向偏折算出折射率：

$$n_N \sin 30^\circ = 1 \times \sin \alpha \quad \text{可得} \quad n_1 + \Delta n = 2 \times \frac{x}{\sqrt{x^2 + L^2}} \dots (1)$$

2. 利用雷射光鉛直方向偏折出折射率梯度：

$$n_1 \sin 90^\circ = (n_1 + \Delta n) \sin \theta_N \dots (2)$$

$$(n_1 + \Delta n) \sin(90^\circ - \theta_N) = 1 \times \sin \beta \dots (3)$$

(2)式平方+(3)式平方：

$$\text{得} \quad (n_1 + \Delta n)^2 = n_1^2 + \sin^2 \beta$$

$$\Rightarrow n_1^2 + 2n_1 \Delta n = n_1^2 + \left( \frac{y}{\sqrt{L^2 + x^2 + y^2}} \right)^2$$

$$\text{故知} \quad n_1 \Delta n = \frac{y^2}{2(L^2 + x^2 + y^2)} \dots (4)$$

3. 由畢氏定理知

$$R^2 = \ell^2 + (R - \Delta z)^2 \quad \Rightarrow \quad R \Delta z = \frac{\ell^2}{2} \dots (5)$$

4. 將(2)式÷(3)式得  $\tan \theta_N = \frac{n_1}{\sin \beta}$

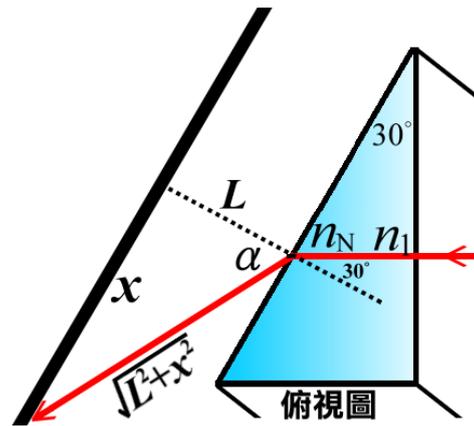
$$\Rightarrow \frac{R - \Delta z}{\ell} = \frac{n_1}{\frac{y}{\sqrt{L^2 + x^2 + y^2}}} \quad (R \gg \Delta z) \quad \text{可得} \quad \frac{n_1}{R} = \frac{y}{\ell \sqrt{L^2 + x^2 + y^2}} \dots (6)$$

5. 將(4)式÷(5)式，再結合(6)式得

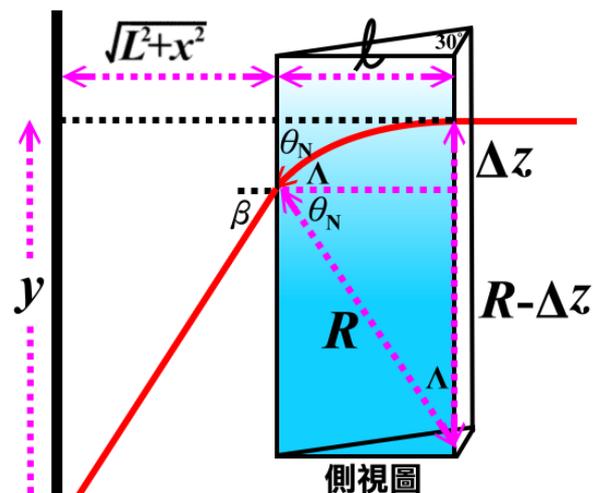
$$\text{折射率梯度} \quad \frac{\Delta n}{\Delta z} = \frac{y}{\ell \sqrt{L^2 + x^2 + y^2}} \dots (7)$$

6. 將(1)式平方，再將(4)式代入，可得

$$\text{折射率} \quad n_1 = \sqrt{\frac{4x^2}{L^2 + x^2} - \frac{y^2}{L^2 + x^2 + y^2}} \dots (8)$$



溶液因濃度梯度，由上到下折射率漸增，令雷射光射入處之溶液折射率為  $n_1$ ，出容器處溶液折射率為  $n_N = n_1 + \Delta n$ 。



光在溶液內走的水平位移  $\ell$ ，向下偏移量為  $\Delta z$ ， $R$  為光路徑之曲率半徑。圖中  $\Delta z \ll y$ 。

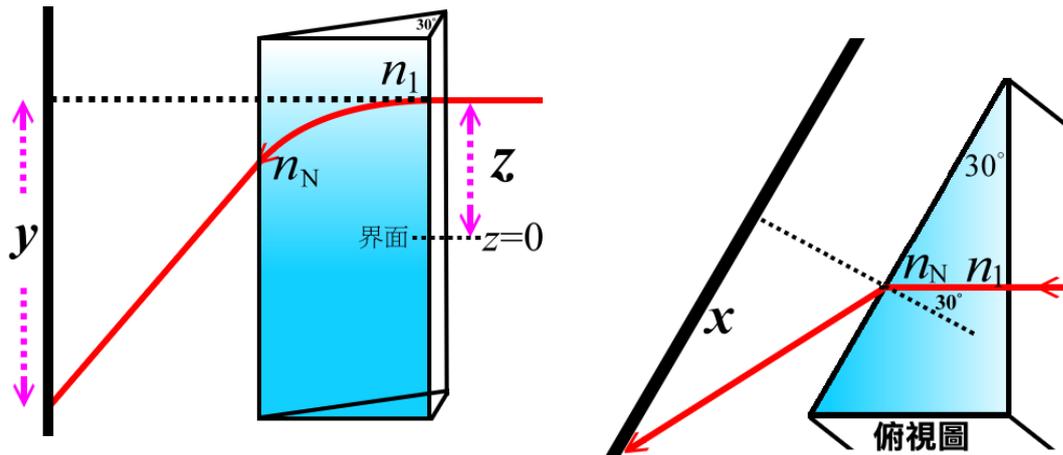
(三)實驗步驟：

1. 使用稜鏡型容器，倒入濃度均勻的溶液，之後以點滴極緩慢的加入水，避免擾動介面，令界面位置為  $z=0$ ，液面上  $z>0$ ，液面下  $z<0$ 。
2. 雷射光置於升降台上，自容器底部逐漸上升，光產生偏折投射於屏上，記錄光線不同的入射位置  $z$  時，光投射在屏上之  $x$ 、 $y$  值。

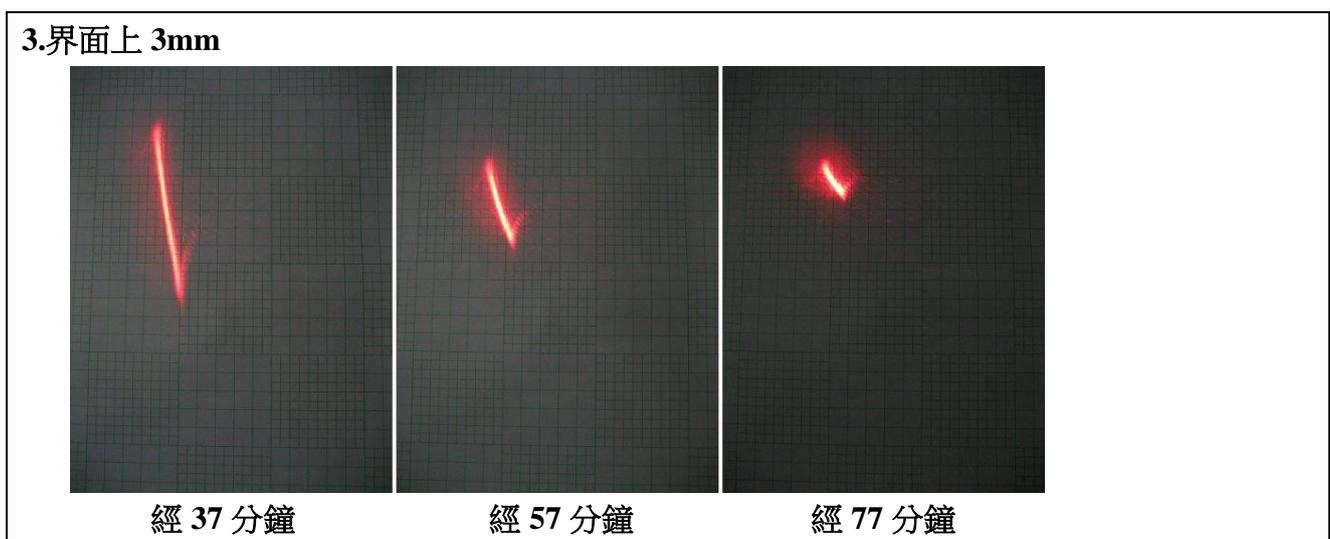
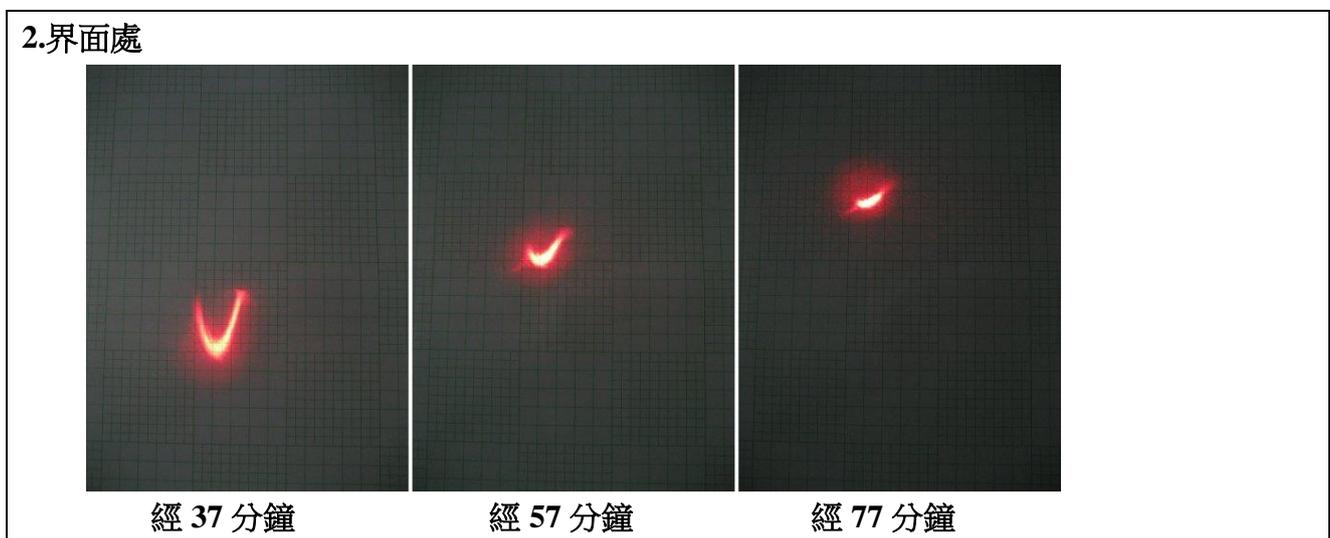
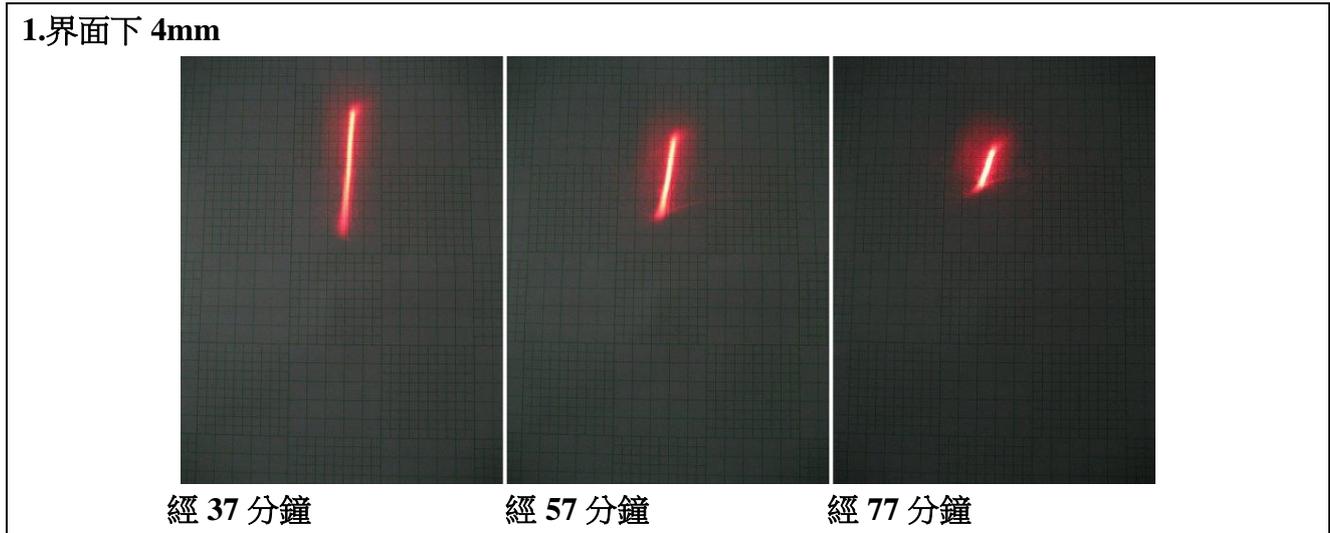
3. 利用公式(7)  $\frac{\Delta n}{\Delta z} = \frac{y}{l\sqrt{L^2+x^2+y^2}}$ ，及公式(8)  $n_1 = \sqrt{\frac{4x^2}{L^2+x^2} - \frac{y^2}{L^2+x^2+y^2}}$

結合實驗一的結果，可知容器內各點溶液的濃度及濃度梯度。

4. 過一段時間後，再重複上述步驟。

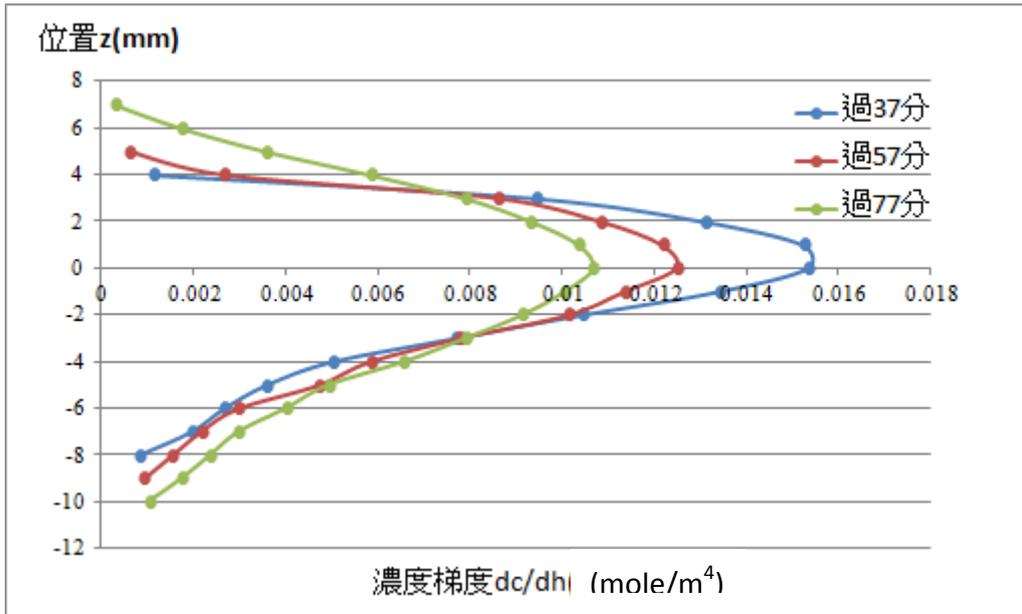


(四)實驗照片：

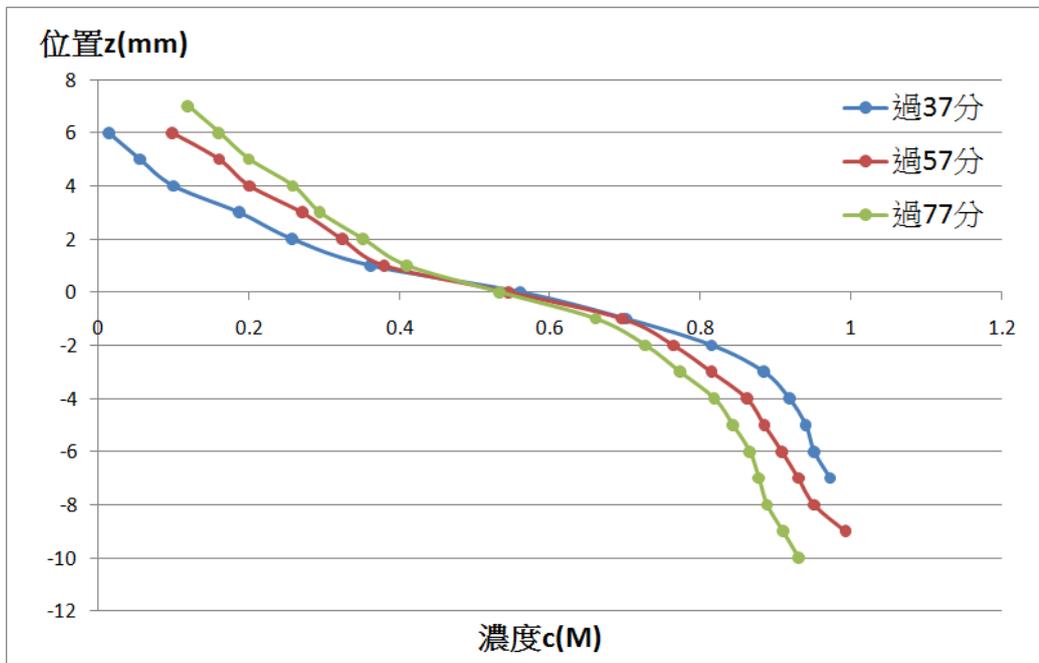


(五)實驗數據：

氯化銨水溶液不同位置的濃度梯度圖：



氯化銨水溶液不同位置的濃度圖：



(六)討論：

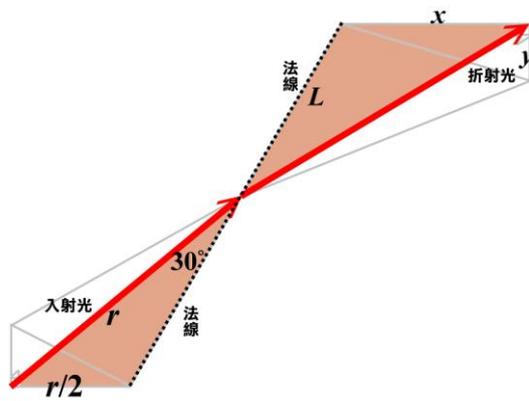
- 1.在本實驗過程中，當濃度梯度極大時測量數據，會出現誤差，所以本實驗皆在濃度梯度較小時再進行測量。
- 2.極大濃度梯度時出現誤差，經不斷的思索後發現，原來雷射光向下偏折時，折射平面亦轉動。我們考慮折射平面旋轉以修正我們的理論，使實驗結果更準確。推導結果在實驗三中呈現。

### 【實驗三】：折射平面旋轉

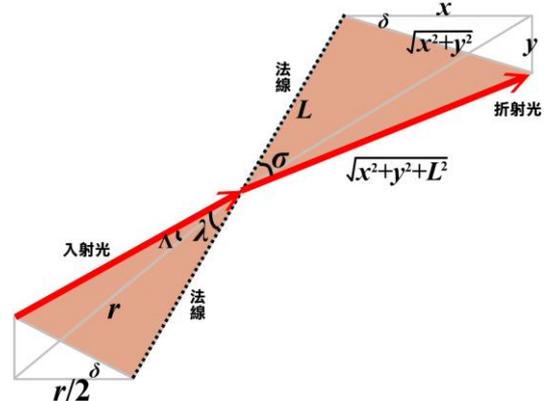
(一)目的：考慮折射平面旋轉修正實驗二理論，並再重做實驗

(二)原理：

根據折射定律：入射光線、折射光線、法線三者必共平面，也就是說，若入射光線向下偏折，將造成折射平面旋轉  $\delta$ 。



↑y=0 或極小時，折射平面為水平。



↑y 較大時，折射平面旋轉  $\delta$  角。

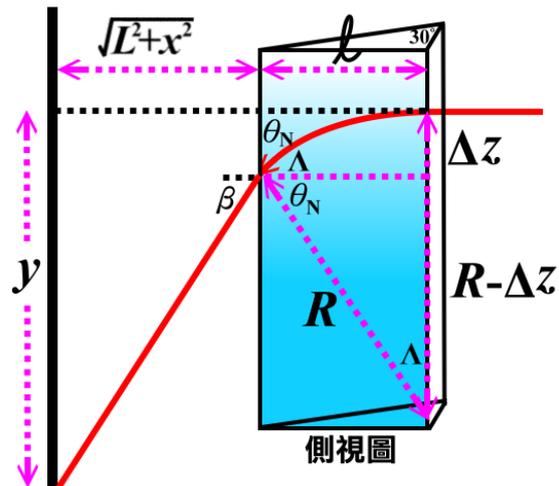
1.  $\cos \lambda = \cos 30^\circ \cos \Lambda \dots\dots(9)$

$$\frac{r}{2} \tan \delta = r \tan \Lambda \Rightarrow \frac{1}{2} \times \frac{y}{x} = \tan \Lambda \dots\dots(10)$$

$$(9) \text{ 代入 } (10) \Rightarrow \cos \lambda = \frac{\sqrt{3}}{2} \times \frac{2x}{\sqrt{4x^2 + y^2}} \dots\dots(11)$$

2. 司乃耳定律  $n_N \sin \lambda = 1 \times \sin \sigma$

$$\Rightarrow (n_1 + \Delta n) \sin \lambda = 1 \times \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{\sqrt{L^2 + x^2 + y^2}} \dots\dots(12)$$



3.  $n_1 \sin 90^\circ = n_N \sin \theta_N = (n_1 + \Delta n) \cos \Lambda = (n_1 + \Delta n) \frac{\cos \lambda}{\cos 30^\circ} \dots\dots(13)$

$$n_1 \sin 90^\circ = (n_1 + \Delta n) \frac{R - \Delta Z}{R} = n_1 + \Delta n - n_1 \frac{\Delta Z}{R} \quad \therefore \frac{\Delta n}{n_1} = \frac{\Delta Z}{R} \dots\dots(14)$$

$$(13) \Rightarrow (n_1 + \Delta n) \cos \lambda = \frac{\sqrt{3}}{2} n_1 \dots\dots(15)$$

(12)式平方+(15)式平方 可得：

$$(n_1 + \Delta n)^2 \frac{4x^2}{4x^2 + y^2} = n_1^2 \Rightarrow 1 + 2 \frac{\Delta n}{n_1} = 1 + \frac{y^2}{4x^2} \Rightarrow \frac{\Delta n}{n_1} = \frac{y^2}{8x^2} \dots\dots(16)$$

4. 畢氏定理  $R^2 = (R - \Delta Z)^2 + \ell^2 = R^2 - 2R\Delta Z + \ell^2 \Rightarrow R\Delta Z = \frac{\ell^2}{2} \dots\dots(17)$

5. (14) = (16)  $\therefore \frac{\Delta Z}{R} = \frac{y^2}{8x^2}$  .....(18)

又(17)  $\times$  (18)  $\Rightarrow \Delta Z = \frac{y\ell}{4x}$  .....(19)

(19)代入(17)  $\Rightarrow R = \frac{2x\ell}{y}$

6. (12)式平方+(15)式平方 可得： $(n_1 + \Delta n)^2 = \frac{3}{4}n_1^2 + \frac{x^2 + y^2}{L^2 + x^2 + y^2}$

$\Rightarrow \frac{1}{4}n_1^2 + 2n_1\Delta n = \frac{x^2 + y^2}{L^2 + x^2 + y^2}$  .....(20)

(16)代入(20)中： $\frac{1}{4}n_1^2 + 2n_1\left(\frac{y^2}{8x^2}n_1\right) = \frac{x^2 + y^2}{L^2 + x^2 + y^2}$  得  $n_1 = \frac{2x}{\sqrt{L^2 + x^2 + y^2}}$  .....(21)

$\therefore \Delta n = \frac{y^2}{8x^2} \left( \frac{2x}{\sqrt{L^2 + x^2 + y^2}} \right) = \frac{y^2}{4x^2\sqrt{L^2 + x^2 + y^2}}$  .....(22)

將(22)式 $\div$ (19)式可得 折射率梯度  $\frac{\Delta n}{\Delta Z} = \frac{y}{\ell\sqrt{L^2 + x^2 + y^2}}$  .....(23)

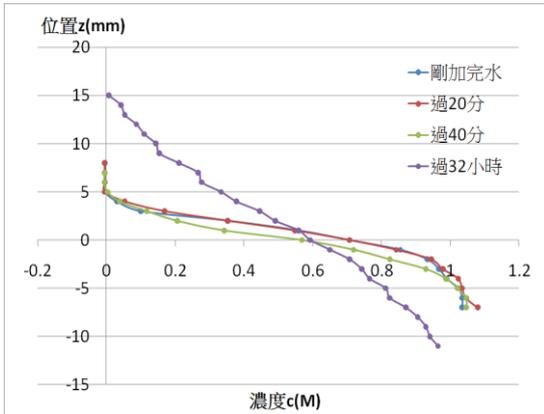
(三)實驗步驟：

使用推出來的公式(21)  $n_1 = \frac{2x}{\sqrt{L^2 + x^2 + y^2}}$ 、(23)  $\frac{\Delta n}{\Delta Z} = \frac{y}{\ell\sqrt{L^2 + x^2 + y^2}}$ ，

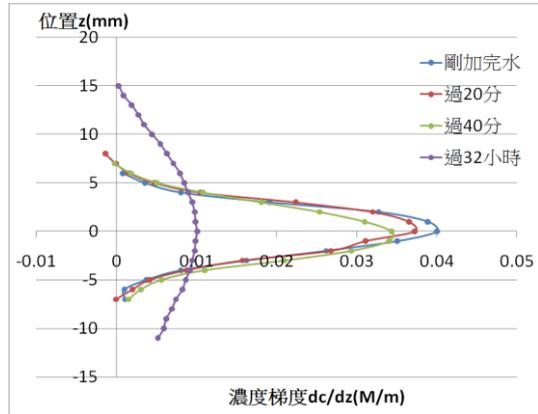
實驗步驟同實驗二。

(四)實驗數據：

1.葡萄糖水溶液：

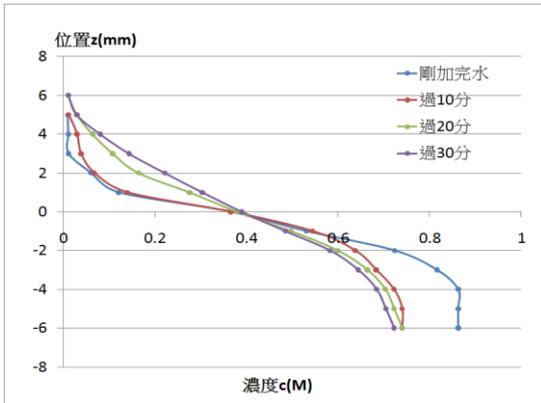


濃度對位置圖

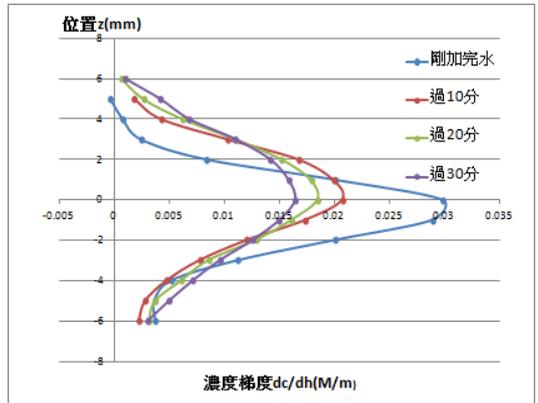


濃度梯度對位置圖

2.氯化鈉水溶液：

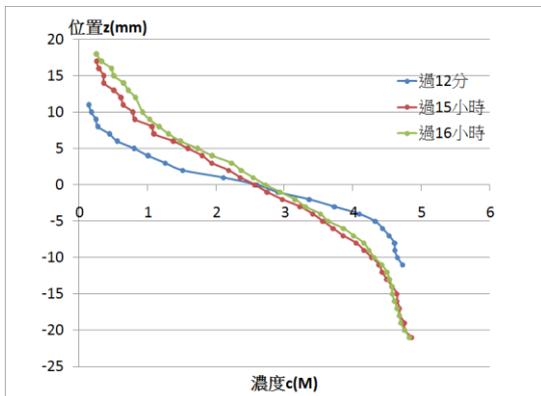


濃度對位置圖

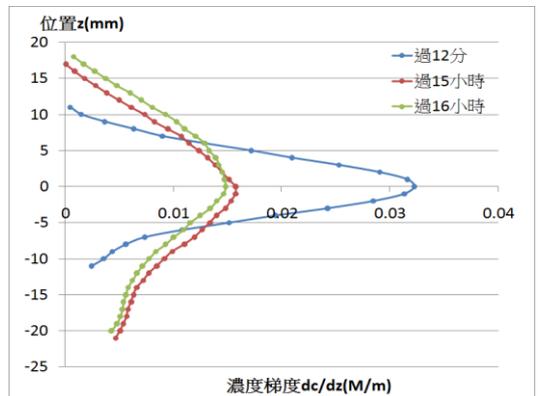


濃度梯度對位置圖

3.甘油水溶液：



濃度對位置圖



濃度梯度對位置圖

### (五)討論：

- 1.我們考慮折射平面旋轉後，再重作實驗二，發現在濃度梯度較小時，實驗結果差別極小，所以實驗二的結果是正確的。
- 2.比較公式(7)和公式(23)，兩者完全相同。但公式(8)和公式(21)卻有差別，表示是否考慮折射平面旋轉將影響計算濃度，但不影響濃度梯度計算結果。而且從(8)、(21)中可看出，若  $y$  極小可忽略，則(8)、(21)兩式相等，亦符合實驗結果。
- 3.總結實驗二、三中，我們作了分子水溶液(葡萄糖、甘油)和強電解質(氯化鈉、氯化銨)水溶液比較：
  - (1)葡萄糖擴散過程中，其濃度梯度圖、濃度圖較對稱，濃度梯度圖較接近鐘型曲線。
  - (2)氯化鈉擴散過程中，其濃度梯度圖、濃度圖較不對稱。
  - (3)氯化銨擴散過程中，其濃度梯度圖、濃度圖較不對稱現象又較氯化鈉明顯。
  - (4)甘油因黏滯性較大，很明顯的不對稱。

## 【實驗四】：利用簡單理論模型測量擴散係數

(一)目的：使用書上所寫之公式，測量擴散係數。

(二)原理：

已知 Fick 第二定律  $\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$  (D 為擴散係數，t 為時間)，我們從書上查得其解

為  $\frac{\partial C}{\partial z} = \frac{C_0}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-z^2/4Dt}$  ( $C_0$  為原溶液濃度)，詳細證明請見【附錄】

但此方程式的解乃建立在簡單的假設上：

(1)D 和濃度無關、

(2)濃度梯度為鐘型曲線的高斯分佈、

(3)初始條件 t=0 時，界面上(z>0)濃度 C = 0，界面下(z<0)濃度 C = C<sub>0</sub>

我們的實驗可測出  $\frac{\partial C}{\partial z}$ 、z、t，即可求得擴散係數 D。

(三)實驗步驟：

1. 使用稜鏡型容器，倒入濃度均勻的溶液，之後以點滴極緩慢的加入水，避免擾動介面，令界面位置為 z=0，液面上 z>0，液面下 z<0。
2. 將雷射光固定入射至界面位置(z=0)，記錄不同時間的 x、y 值

3. 利用公式(23)  $\frac{\Delta n}{\Delta Z} = \frac{y}{l\sqrt{L^2 + x^2 + y^2}}$ ，及公式(21)  $n_1 = \frac{2x}{\sqrt{L^2 + x^2 + y^2}}$

結合實驗一的結果，可知容器內界面位置的濃度及濃度梯度。

4. 過一段時間後，再重複上述步驟。

(四)實驗數據：

1.甘油(30%)：

實驗時間 (分)	濃度梯度 dC/dz (mole/m <sup>4</sup> )	擴散係數 D (m <sup>2</sup> /s)
30	14.7×10 <sup>5</sup>	4.38×10 <sup>-10</sup>
40	12.9×10 <sup>5</sup>	4.29×10 <sup>-10</sup>
50	11.8×10 <sup>5</sup>	4.06×10 <sup>-10</sup>
60	10.8×10 <sup>5</sup>	4.08×10 <sup>-10</sup>
90	8.59×10 <sup>5</sup>	4.33×10 <sup>-10</sup>
555	2.49×10 <sup>5</sup>	8.35×10 <sup>-10</sup>

## 2. 氯化鈉(1M) :

實驗時間 (分)	濃度梯度 $dC/dz$ (mole/m <sup>4</sup> )	擴散係數 $D$ (m <sup>2</sup> /s)
15	$3.00 \times 10^5$	$9.80 \times 10^{-10}$
25	$2.19 \times 10^5$	$11.0 \times 10^{-10}$
35	$1.78 \times 10^5$	$11.9 \times 10^{-10}$
45	$1.55 \times 10^5$	$12.2 \times 10^{-10}$
50	$1.47 \times 10^5$	$12.1 \times 10^{-10}$
55	$1.39 \times 10^5$	$12.4 \times 10^{-10}$
60	$1.35 \times 10^5$	$12.0 \times 10^{-10}$
65	$1.26 \times 10^5$	$12.7 \times 10^{-10}$
70	$1.19 \times 10^5$	$13.2 \times 10^{-10}$

## 3. 氯化銨(1M) :

實驗時間 (分)	濃度梯度 $dC/dz$ (mole/m <sup>4</sup> )	擴散係數 $D$ (m <sup>2</sup> /s)
40	$3.83 \times 10^5$	$2.25 \times 10^{-10}$
50	$3.35 \times 10^5$	$2.35 \times 10^{-10}$
60	$3.10 \times 10^5$	$2.30 \times 10^{-10}$
70	$2.85 \times 10^5$	$2.33 \times 10^{-10}$
80	$2.68 \times 10^5$	$2.31 \times 10^{-10}$
90	$2.51 \times 10^5$	$2.33 \times 10^{-10}$
100	$2.38 \times 10^5$	$2.34 \times 10^{-10}$
110	$2.33 \times 10^5$	$2.20 \times 10^{-10}$
120	$2.18 \times 10^5$	$2.32 \times 10^{-10}$
130	$2.08 \times 10^5$	$2.34 \times 10^{-10}$
140	$2.01 \times 10^5$	$2.33 \times 10^{-10}$
1140	$0.65 \times 10^5$	$2.69 \times 10^{-10}$

### (五)討論：

1. 由實驗二可知甘油的梯度分佈並非呈現鐘型曲線分佈，且甘油的擴散係數會隨濃度而有變化，所以其實不適用於此理論模型。
2. 根據我們查參考書籍的結果，擴散係數和莫耳導電度有關，氯化鈉和氯化銨都是強電解質，濃度越低，莫耳導電度越高，相對的擴散係數越大，由實驗結果可知，隨時間經過，濃度漸低，則氯化鈉、氯化銨的擴散係數都漸變大。

## 【實驗五】：測量並計算溶質在溶劑中的擴散

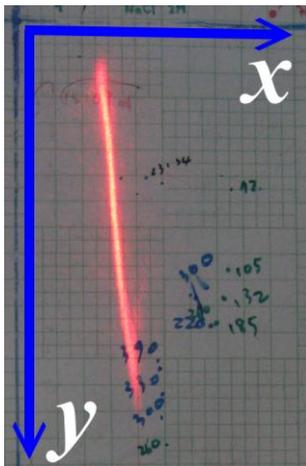
### (一)目的：

我們放棄上述簡單的模型，自行推導出公式計算出，實驗中 3mm 寬的雷射光束中，在不同時間時的單位面積的分子數，藉此可知溶質的擴散速度。

### (二)原理：

雷射光(直徑 3mm)水平射入有濃度梯度的液體中，因雷射光束上下緣折射率梯度不同，則向下偏折的程度不同，所以投影在屏上的光點會變成一條線。

↓投影在屏幕上的光



↓光束在溶液中散開



$x$  主要和濃度有關， $y$  主要和濃度梯度有關。所以我們由上圖知，若我們取液體局部位置 (3mm)，由實驗我們可知濃度與濃度梯度成線性關係：

$$\frac{\partial C}{\partial z} = mC + k \dots (24) \quad \text{其解為 } C = ae^{mz} - \frac{k}{m} \dots (25) \quad \text{且 } \frac{\partial C}{\partial z} = mae^{mz} \dots (26),$$

我們將(25)式積分，可求出高度差 3mm 內單位面積莫耳數

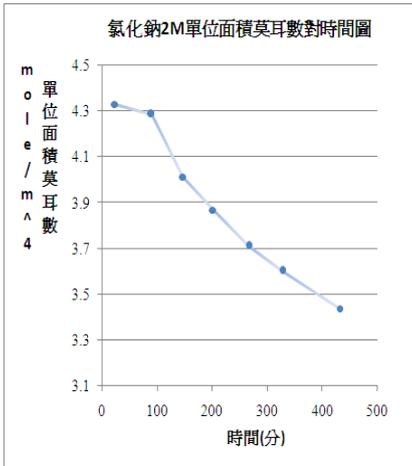
$$\begin{aligned} \frac{N}{A} &= \int_z^{z+\Delta z} C dz = \int_z^{z+\Delta z} \left( ae^{mz} - \frac{k}{m} \right) dz = \frac{a}{m} e^{mz} - \frac{k}{m} z \Big|_z^{z+\Delta z} \\ &= \frac{a}{m} \left( e^{m(z+\Delta z)} - e^{mz} \right) - \frac{k}{m} (\Delta z) \dots (27) \end{aligned}$$

### (三)實驗步驟：

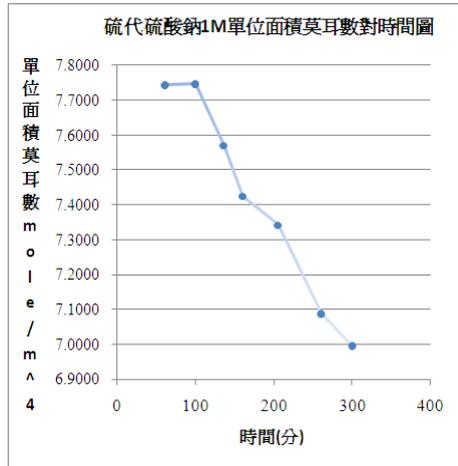
1. 將雷射固定打在液體的某位置，將雷射下端定為  $z$ ，則上端為  $z+\Delta z$ 。
2. 我們可以利用測量雷射上、下緣的  $x$ 、 $y$  值，可推得兩點的濃度與濃度梯度，再代(24)式中便可得  $m$ 、 $k$  值，將  $m$ 、 $k$  值代入(25)式中可得  $a$  值，利用(26)式便可得雷射光束所照範圍內的單位面積莫耳數( $N/A$ )。
- 3 過一段時間後，再重複上述步驟，經計算後可得到固定位置的濃度對時間關係、單位面積莫耳數( $N/A$ )對時間的關係、以及濃度梯度對時間關係。

(四)實驗數據：

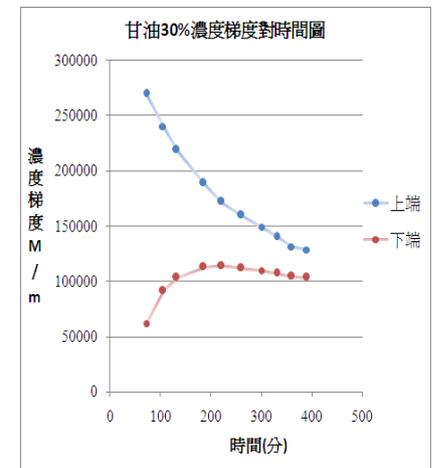
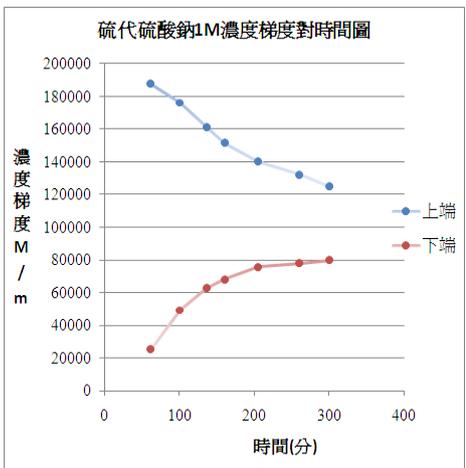
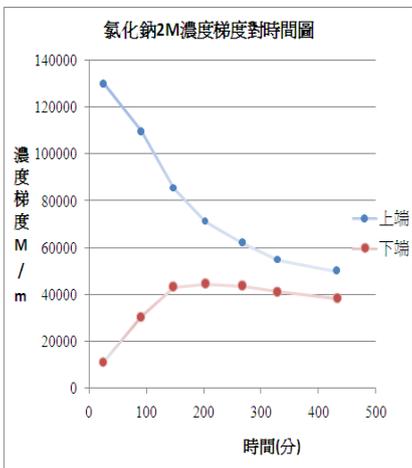
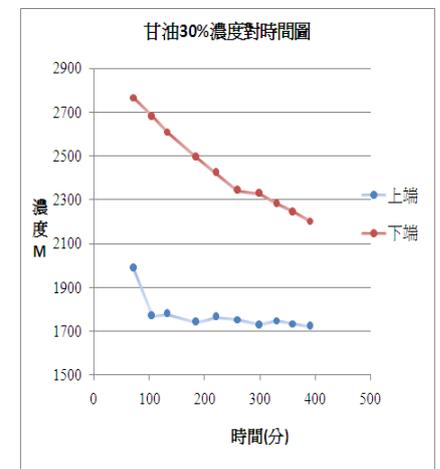
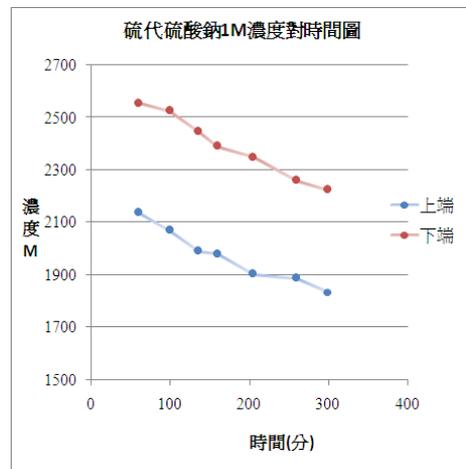
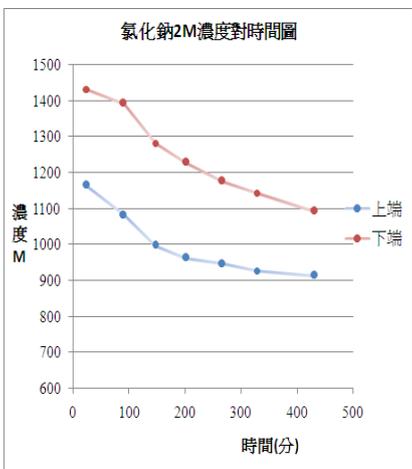
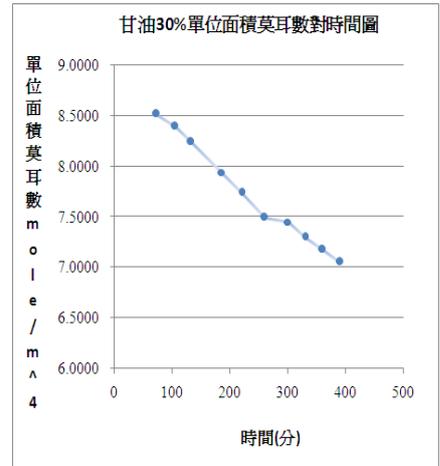
1.氯化鈉：



2.硫代硫酸鈉：



3.甘油：



(五)討論：

- 1.此實驗的設計，可令我們可直接知道，溶液在固定某點位置的擴散變化。
- 2.我們可從實驗結果的圖中發現，分子水溶液所呈現出的單位面積莫耳數對時間圖的曲線比起強電解質（氯化鈉、硫代硫酸鈉）所呈現的較接近線性。

## 【實驗六】：測量並計算溶液的擴散係數

(一) 目的：直接測量單位時間通過某面積分子數(J)、濃度梯度  $\frac{\partial C}{\partial z}$ ，便可知其擴散係數 D。

(二) 原理：

由實驗五中，我們可知單位面積莫耳數(N/A)對時間的關係，便可知 J 值；

利用公式(23)  $\frac{\Delta n}{\Delta Z} = \frac{y}{\ell\sqrt{L^2 + x^2 + y^2}}$ ，再結合實驗一的結果，可以求得濃度梯度  $\frac{\partial C}{\partial z}$ 。

再根據 Fick 第一定律： $J = -D \frac{\partial C}{\partial z}$ ，可得擴散係數 D。

(三) 實驗步驟：

1. 將雷射固定打在液體的某位置，將雷射下端定為 z，則上端為 z+Δz。
2. 我們可以利用測量雷射上、下緣的 x、y 值，可推得兩點的濃度與濃度梯度  $\frac{\partial C}{\partial z}$ ，再利用實驗五的分析方式可得單位面積莫耳數(N/A)對時間的關係，以此得到即可測得 J。
3. 將 J 除以濃度梯度即可得擴散係數 D。

(四) 實驗數據：

氯化鈉(2M)：

時間 min	濃度梯度 mole/m <sup>4</sup>	單位時間內通過 某面積的分子數 J mole/(s · m <sup>2</sup> )	擴散係數 D m <sup>2</sup> /s
24	8.36×10 <sup>4</sup>	-8.80×10 <sup>-5</sup>	10.51×10 <sup>-10</sup>
90	7.02×10 <sup>4</sup>	-7.95×10 <sup>-5</sup>	11.32×10 <sup>-10</sup>
147	3.43×10 <sup>4</sup>	-4.41×10 <sup>-5</sup>	12.86×10 <sup>-10</sup>
202	3.09×10 <sup>4</sup>	-3.99×10 <sup>-5</sup>	12.88×10 <sup>-10</sup>
267	2.17×10 <sup>4</sup>	-2.94×10 <sup>-5</sup>	13.56×10 <sup>-10</sup>
328	1.82×10 <sup>4</sup>	-2.64×10 <sup>-5</sup>	14.50×10 <sup>-10</sup>

(五) 討論：

1. 我們原想測量弱電解質(例如甲酸、醋酸)的擴散係數，但實驗數次後仍失敗，乃因弱電解質在不同濃度下，其解離程度不同，換而言之，不同濃度下，成份不同，故無法測量。
2. 氯化鈉屬強電解質，加入水後可視為完全解離；當濃度越小，正負離子間距離越遠，引力相對較小，所以濃度隨時間減少，反而使擴散係數增加。

## 【實驗七】：研究濃度對擴散係數的影響

(一)目的：測量並計算出不同濃度時的 $\frac{\partial D}{\partial C}$ ，了解濃度對擴散係數之影響

(二)原理：

在前一個實驗中知，擴散係數  $D$  會隨濃度而變，我們為了更了解濃度對  $D$  的影響，

我們設計了實驗七。將 Fick 第一定律  $J = -D \frac{\partial C}{\partial z}$  代入連續方程式  $\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial z}$ ，我們可得

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial D}{\partial C} \left( \frac{\partial C}{\partial z} \right)^2 + D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$$

，利用界面處  $\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0$ ，經實驗測得濃度時變率  $\frac{\partial C}{\partial t}$ 、濃度梯度  $\frac{\partial C}{\partial z}$ ，

即知擴散係數隨濃度之變化率  $\frac{\partial D}{\partial C}$ ，直接了解濃度對擴散係數之影響程度。

(三)實驗步驟：

- 1.使用稜鏡型容器，倒入濃度均勻的溶液，之後以點滴極緩慢的加入水，避免擾動介面，令界面位置為  $z=0$ ，液面上  $z>0$ ，液面下  $z<0$ 。
- 2.將雷射光固定入射至界面位置( $z=0$ )，記錄不同時間的  $x$ 、 $y$  值。

3.利用公式(23)  $\frac{\Delta n}{\Delta Z} = \frac{y}{l\sqrt{L^2 + x^2 + y^2}}$ ，及公式(21)  $n_1 = \frac{2x}{\sqrt{L^2 + x^2 + y^2}}$

結合實驗一的結果，可知容器內界面位置的濃度及濃度梯度。

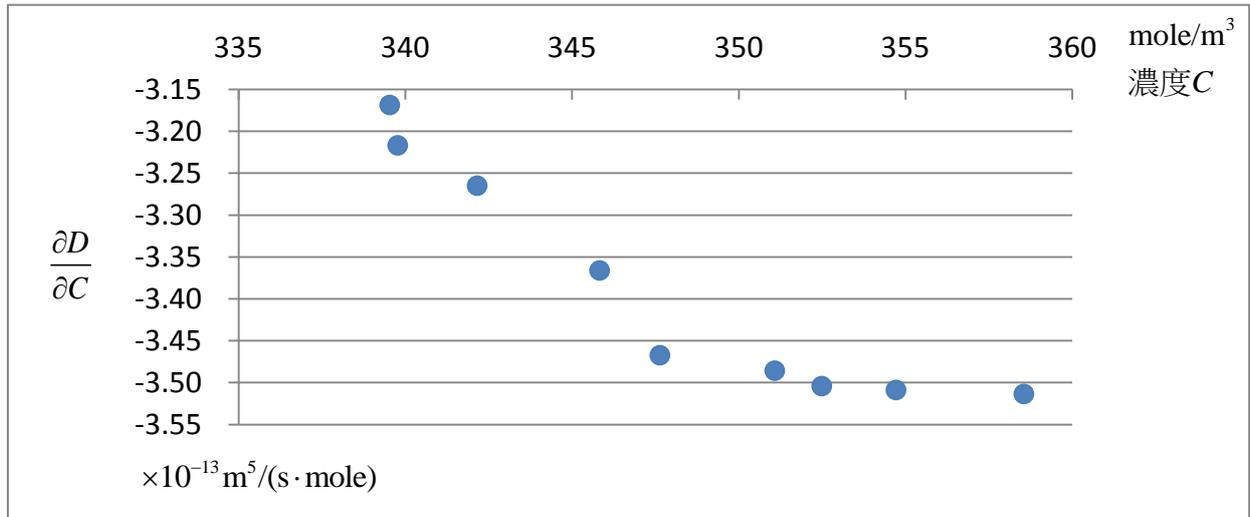
4.記錄濃度對時間變化率( $\frac{\partial C}{\partial t}$ )，再測得濃度梯度  $\frac{\partial C}{\partial z}$  代入方程式中，即可得擴散係數隨濃度之

變化率  $\frac{\partial D}{\partial C}$ 。

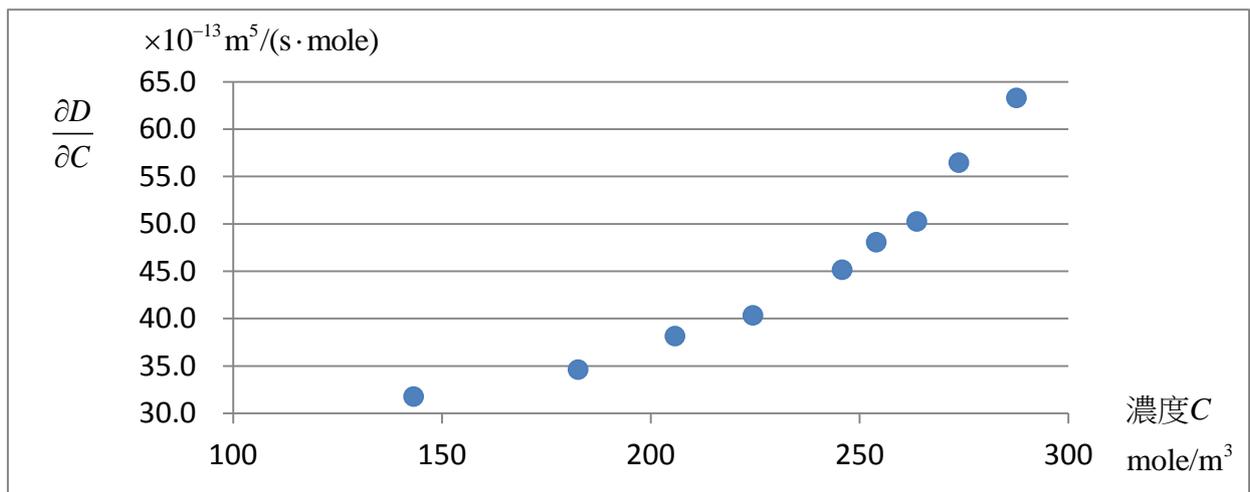
5.過一段時間後，再重複上述步驟。

(四)實驗數據：

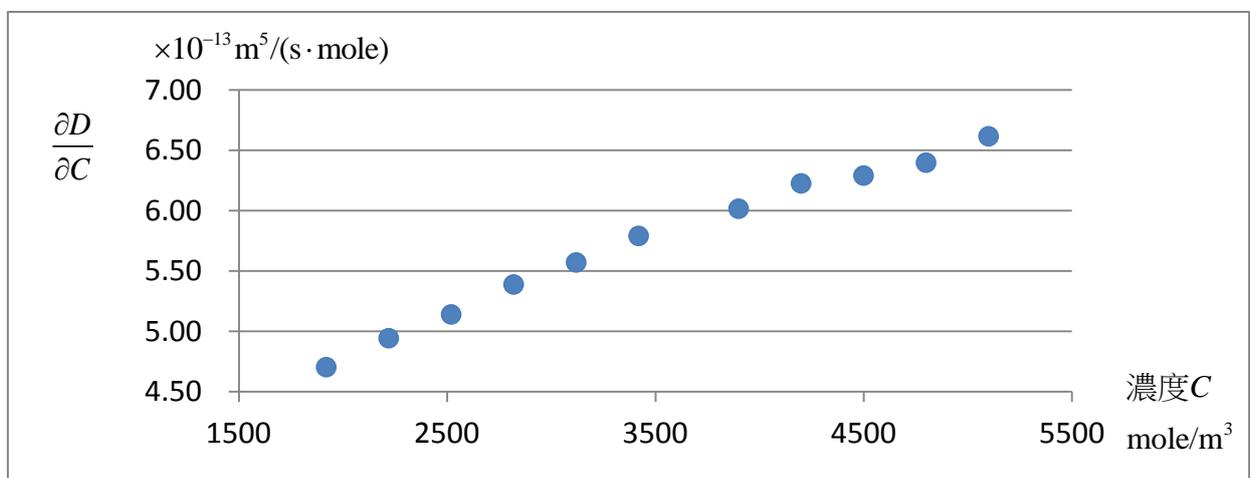
1.氯化鈉  $\frac{\partial D}{\partial C}$  對  $C$  之關係圖：



2.葡萄糖  $\frac{\partial D}{\partial C}$  對濃度  $C$  之關係圖：



3.甘油  $\frac{\partial D}{\partial C}$  對  $C$  之關係圖：



### (五)討論：

1. 我們利用界面處  $\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0 \therefore \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial D}{\partial C} \left( \frac{\partial C}{\partial z} \right)^2$ ，可求得  $\frac{\partial D}{\partial C}$ ，直接看出濃度對擴散係數之影響。
2. 實驗結果顯示，**氯化鈉**  $\frac{\partial D}{\partial C} < 0$ ，即表示濃度增加，其擴散係數 **D** 反而減少。而且隨著濃度越大時，其濃度對擴散係數之影響越大，反之；若較稀薄的溶液，相對影響較小。
3. 實驗結果顯示，**葡萄糖**和**甘油**的  $\frac{\partial D}{\partial C} > 0$ ，即表示濃度增加，其擴散係數 **D** 也隨之增加，葡萄糖和甘油皆有羥基(OH)，會與  $H_2O$  分子間產生氫鍵，較高濃度時的葡萄糖或甘油會有更多機會被水拉走，所以濃度相對較大時，會使擴散係數增加。
4. **氯化鈉**和水之間並無氫鍵，其濃度越高，正負離子間距離越近，引力相對較大，所以濃度增加反而使擴散係數減少。
5. 透過本實驗，我們可以直接了解濃度對擴散係數的影響，當  $\frac{\partial D}{\partial C}$  越小，則 **D** 越接近定值，此時較接近書上簡單的理論，濃度梯度成高斯分佈；反之  $\frac{\partial D}{\partial C}$  越大，呈現非高斯擴散。
6.  $\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial D}{\partial C} \left( \frac{\partial C}{\partial z} \right)^2 + D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$  中，若 **D** 為定值則  $\frac{\partial D}{\partial C} = 0$ ，即為  $\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$  (Fick's 第二定律)。

我們分析方式及實驗的結果可以用來修正 Fick 第二定律。

## 伍、結論

1. 在實驗一中，我們建立了不同溶液在各種濃度時與折射率的關係式，知折射率和濃度呈線性關係。
2. 在實驗二中，我們利用簡易的實驗，只需測量雷射水平偏移  $x$  及鉛直偏移  $y$ ，即可得到溶液各位置( $z$ )的濃度( $C$ )及濃度梯度( $dC/dz$ )，但只限於濃度梯度低的溶液。
3. 在實驗三，我們成功的利用折射平面旋轉這個想法，解決了實驗二中，我們無法測量高濃度梯度溶液的難題。而且讓理論更接近真實的狀況。

4. 在實驗四中，已知 Fick 第二定律  $\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$  ( $D$  為擴散係數， $t$  為時間)，其解為

$$\frac{\partial C}{\partial z} = \frac{C_0}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-z^2/4Dt} \quad (C_0: \text{原溶液濃度}), \text{ 我們 d 實驗可測出 } \frac{\partial C}{\partial z}、z、t, \text{ 即可求得擴散係}$$

數  $D$ 。但此方程式的解乃建立在簡單的假設上：

(1)  $D$  和濃度無關

(2) 濃度梯度為鐘型曲線的高斯分佈

(3) 初始條件  $t=0$  時，界面上( $z>0$ )濃度  $C=0$ ，界面下( $z<0$ )濃度  $C=C_0$

此簡單的模型適用於部分種類的溶液或濃度極稀薄時，部分溶液例如甘油，使用此式會將會產生誤差。

5. 在實驗五中，因為有上述的缺陷，我們放棄了簡單的模型，試著以我們自己的實驗結果所推出來的公式，直接測量出了在 3mm 射光束中，在不同時間的單位面積的分子數，亦可推出擴散的速度。
6. 在實驗六中，我們知道氯化鈉屬為強電解質，其莫耳導電度會隨濃度增加而下降，擴散係數亦隨之減少，反之，若濃度漸減，則擴散係數亦漸增。
7. 在實驗七中，我們設計實驗測量  $\frac{\partial D}{\partial C}$ ，可直接了解濃度對擴散係數之影響；實驗結果知，氯化鈉是強電解質，濃度越高，其擴散係數越小，所以  $\frac{\partial D}{\partial C} < 0$ ；甘油或葡萄糖和水之間有氫鍵，濃度越高，被水拉走的機率越大，故擴散係數越大，所以  $\frac{\partial D}{\partial C} > 0$ 。因此在擴散係數的計算上，濃度是不可或缺的影響因素。
8. 一般書上，為了簡單起見，假設  $D$  為定值，很類似理想氣體的假設，忽略分子間作用力，亦是不考慮濃度造成的影響。 $\frac{\partial D}{\partial C}$  越小，則  $D$  越接近定值，此時較接近書上簡單的理論，濃度梯度成高斯分佈；反之  $\frac{\partial D}{\partial C}$  越大，即如果實驗二呈現，液體為「非高斯擴散」。

## 陸、附錄

物質通常自化勢較高區域自發擴散至化勢較低區域，而化勢梯度為物質擴散之推動力(driving force)。擴散之推動力常用濃度梯度  $dc/dx$  表示，由 Fick 第一定律得，物質於單位時間內通過擴散方向垂直平面單位面積之  $J$  與該物質之負濃度梯度成比例，可表示為  $J = -D\left(\frac{dc}{dx}\right)$

上式中，比例常數  $D$  為溶質之擴散係數，單位時間通過單位面積之通量  $J$  用  $\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$  表示，濃度梯度用  $\text{mol m}^{-4}$  表示時，擴散係數  $D$  之單位為  $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ 。

若擴散係數  $D$  與濃度無關，即亦與距離無關，則上式可改寫成  $\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ ，此即為所謂 Fick 第二定律。

上式由邊界條件：  $t=0$  時對於  $x > 0$ (液面下)， $c = c_0$  及對於  $x < 0$ (液面上)， $c = 0$ ； $t > 0$  時對於  $x \rightarrow \infty$ ， $c \rightarrow c_0$ ，及對於  $x \rightarrow -\infty$ ， $c \rightarrow 0$ ，可解得以位置  $x$  與時間  $t$  的函數表示之濃度  $c(x,t)$  為  $c = \frac{c_0}{2} \left\{ 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\beta^2} d\beta \right\}$ ，左式中，括弧內之第二項為 Gaussian 誤差函數。

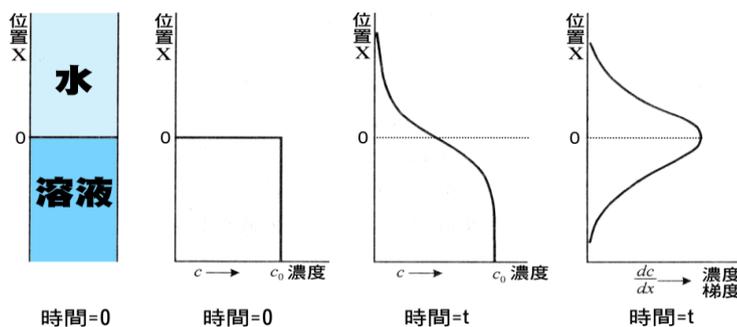
上式對  $x$  偏微分可得如所式曲線，為  $\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{c_0}{2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\partial}{\partial x} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\beta^2} d\beta = \frac{c_0}{\sqrt{\pi}} \frac{\partial}{\partial x} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\beta^2} d\beta$

設  $\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \beta$ ，則  $dx = 2\sqrt{Dt}d\beta$  於是上式右邊之微分項可寫為

$$\frac{\partial}{\partial x} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\beta^2} d\beta = \frac{\partial}{\partial \beta} \int_0^{\beta} e^{-\beta^2} d\beta \frac{\partial \beta}{\partial x} = \int_0^{\beta} \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta^2} d\beta \frac{\partial \beta}{\partial x} = e^{-\beta^2} \cdot \frac{1}{2\sqrt{Dt}} = e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \cdot \frac{1}{2\sqrt{Dt}}$$

上式代入式，可得  $\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{c_0}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{2\sqrt{Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} = \frac{c_0}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt}$

函數稱為  $y$  之正規或然率函數(normal probability founction)。此鐘型或然率曲線(bell-shaped probability curve)，稱為 Gaussian 曲線。



均勻截面積之槽內原始明顯界面之擴散

## 參考資料

一、【普通高級中學基礎物理(一)全一冊】

出版: 康熹文化

二、【電化學的原理及應用 PRINCIPLES AND APPLICATIONS OF ELECTROCHEMISTRY】

原著: D. R. Crow 譯者: 黃進益

出版: 高立圖書

三、【物理化學 PHYSICAL CHEMISTRY】

原著: LAIDLER/MEISER 合譯: 郭冠麟、王榮英、陳寶祺

出版: 學富文化

四、【物理化學 Physical Chemistry】

編著: 黃定加、黃玲媛、黃玲惠

出版: 高立圖書

五、中華民國第42屆科展得獎專輯高中物理科

【利用雷射光的偏折測量擴散係數】

作者: 劉惟中、陳奕豪、陳瑋智、陳柏瑞

六、臺灣 2004 年國際科學展覽會專輯高中物理科

【利用雷射光實驗研究液的折射率梯度】

作者: 許力權

七、臺灣 2010 年國際科學展覽會專輯高中物理科

【簡易方法測量擴散係數】

作者: 黃宇晟