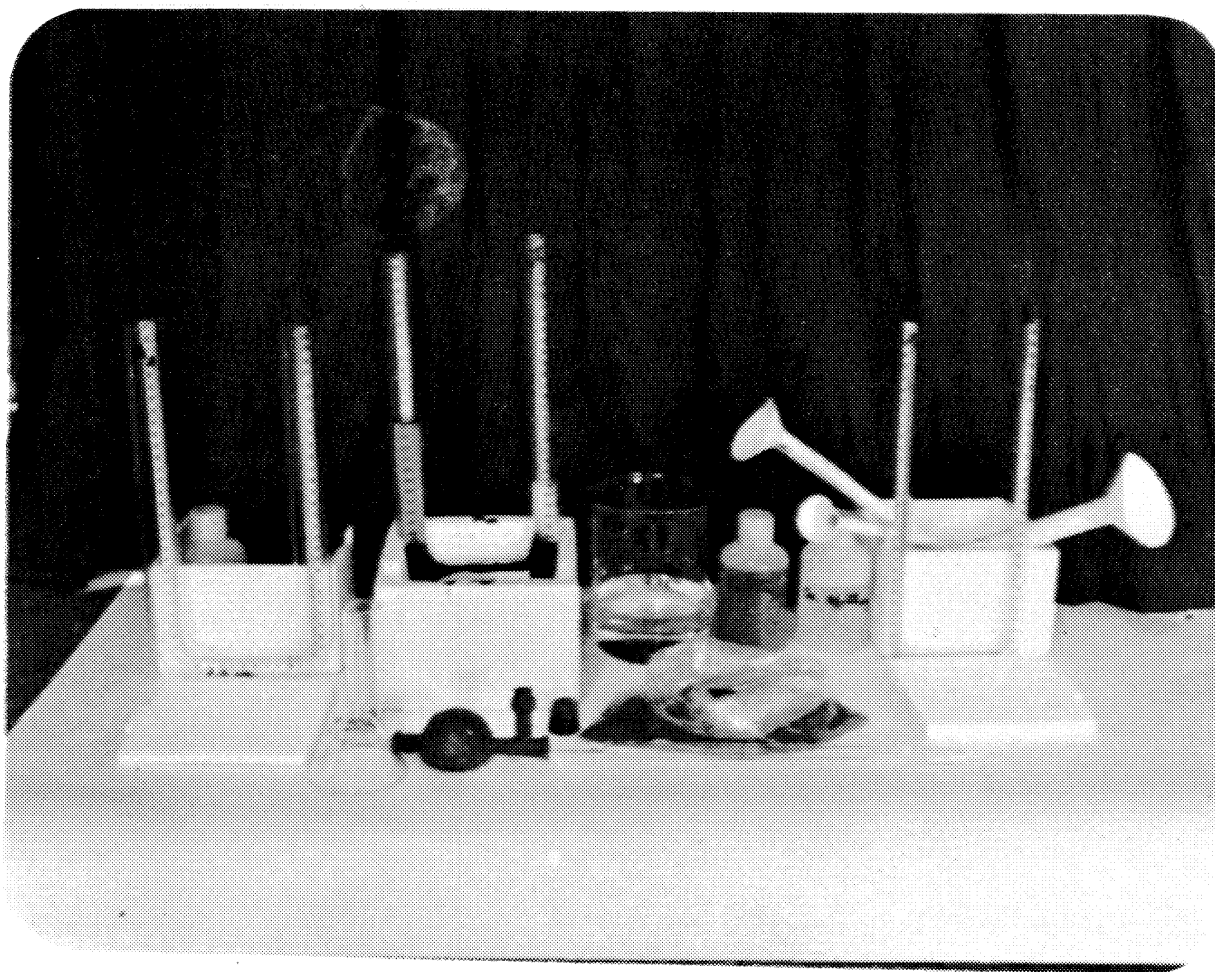


藉土壤以探討滲透平衡定律

高中教師組化學第三名

臺南女子高級中學

作者：葉文鶴



一、前言：

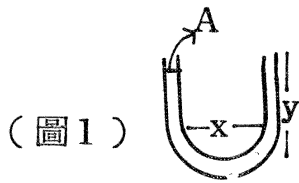
曾經以U型管、半透膜、探討流體之動力現象，界定了滲透壓並體認微觀下的滲透意義。又，由高中地球科學課本關於岩石、土壤中地下水滲流，所提「達西法則」。引起以「化學動力學」統整滲透概念的興趣，於是，以地殼中化性最安定，物理組織易於觀測的土壤為界面。在可逆系中，尋求「滲流速率定律 $V =$

$k \cdot h_o^n$ 」，並延伸得「滲透平衡定律 $K = \frac{h_{of}^n}{h_{or}^m} = \frac{k_r}{k_f}$ 」。

二、計劃：

規律性的尋求，切忌範圍狹小，所以安排：

1 可逆系



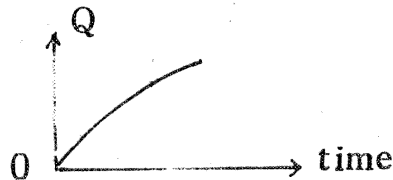
(圖1)

詳如圖 1 所示，分別以 $x = 9.4 \text{ cm}$ 而 $A = 1.1, 3.8, 6.2 \text{ cm}^2$ 之 U 型玻璃管 ($x + 2y = \ell \text{ m}$)，管壁貼以 cm 為單位刻度之標尺為之。

2 界面：收集不同來源之土壤四種。經過漂洗（以去除可能含有之不同污染）烘乾，以篩分析儀（如圖 2，略）分析，比較其物理組織，如表 1、圖 3（附於後）。由圖 3 知，最可能粒徑大小順序為 ${}_3P_0 > {}_2P_0 > {}_4P_0 > {}_1P_0$ 。故，以 ${}_1P_0, {}_4P_0, {}_3P_0, {}_2P_1, {}_3P_1, {}_4P_2$ 為不同長度（厚度）之不同界面。（ $L_1 = 16 \text{ cm}, L_2 = 20 \text{ cm}, L_3 = 24 \text{ cm}$ ）

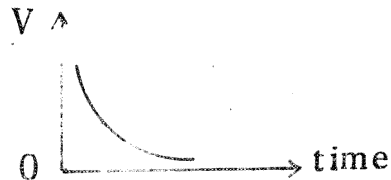
三、觀測：

- 1 裝置如圖 1。
- 2 以 $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ ，使土壤含飽和水。
- 3 一側加塞，另一側注入液體（ $\text{H}_2\text{O}, \text{CuSO}_{4(aq)}, \text{NaCl}_{(aq)}$ ）
- 4 當兩側液柱差為 16 cm ，即去塞並做不同時間 t ，滲流高度 Q 之記錄，如圖 4（附於後）中黑色曲線（共 62 次觀測）。



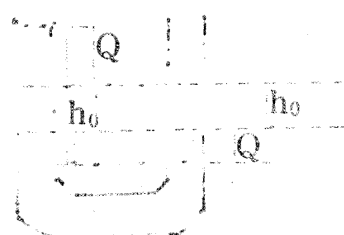
四、資料分析：

1 滲流速率 V ，變化趨勢：由圖 4 諸黑色曲線知

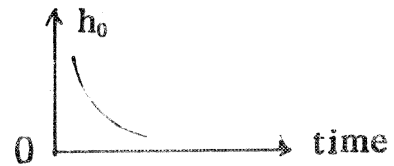


2 滲流初壓 h_0 ，變化趨勢：

(1) 據於裝置如右，分析知滲流 Q 高度後 $h_0 \rightarrow h'_0$ ，且 $h'_0 = h_0 - 2Q$ 。



(2)於圖 4，定出各 t 分鐘之滲流初壓 h_0 ，繪成藍色曲線。



3. 滲流速率 V ，與滲流初壓 h_0 之關係判斷：

綜合分析 1.2，發現 $V = \frac{-dh_0 t}{dt} = k \cdot h_0^n$ 之規律性，命 k 為滲流速率常數， n 為滲流階次 (Order)。故

(1)當 $n = 0$ ，則 $V = -\frac{dh_0 t}{dt} = k \cdot h_0^0 = k$ 即 $-dh_0 t = k \cdot dt$

積分得 $h_0 t = h_0 - k t \dots\dots\dots(a)$

以 $h_0 t = \frac{1}{2} h_0$ 代入(a) 得 $\frac{1}{2} h_0 = h_0 - k t'$

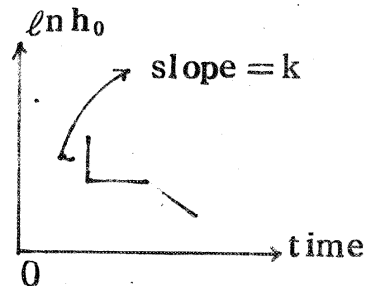
t' 為半衰期，且 $t' = \frac{h_0}{2k} \dots\dots\dots(b)$

(2)當 $n = 1$ ，則 $V = -\frac{dh_0 t}{dt} = k \cdot h_0'$

即 $-\frac{dh_0 t}{h_0} = k \cdot dt$

積分得 $h_0 t = h_0 \cdot e^{-kt} \dots\dots(c)$

即 $\ln h_0 t = \ln h_0 + \ln e^{-kt}$
 $= \ln h_0 - kt \dots\dots(d) \rightarrow$



以 $h_0 t = \frac{1}{2} h_0$ 代入(c)，得 $\frac{1}{2} = e^{-kt'}$

t' 為半衰期，且 $t' = \frac{0.693}{k} \dots\dots\dots(e)$

(3)當 $n = 2$ ，則 $V = -\frac{dh_0 t}{dt} = k \cdot h_0^2$

即 $-\frac{dh_0 t}{h_0^2} = k \cdot dt$



$$\text{積分得 } \frac{1}{h_0 t} = \frac{1}{h_0} + k t \dots\dots\dots(f)$$

$$\text{以 } h_0 t = \frac{1}{2} h_0 \text{ 代入(f) 得 } \frac{2}{h_0} = \frac{1}{h_0} + k t'$$

$$t' \text{ 爲半衰期, 且 } t' = \frac{1}{k \cdot h_0} \dots\dots\dots(g)$$

- (4)於圖 4，藍色曲線，定出半衰期(……)及對應的 h_0 ，分別代入(b)、(c)、(g)記錄於表 2 (附於後)，以推斷 k 、 n 。
- (5)以(d)(f) (初速度法)繪製圖 5、6 證明 $n = 1$ 之滲流。繪製圖 7，以證明 $n = 2$ 之滲流。並求得平均 k 值。(圖附於後)

五、結果與討論：

1 滲流速率定律：

$V = k \cdot h_0^n$ 足以描述任一滲流現象，且由資料顯示，

(1) k 與界面之截面積無關：

因， V 定義爲單位面積，單位時間之滲流量。本實驗都以 $\frac{\text{cm.}}{\text{min.}}$ 度量之。

(2) k 隨界面厚度(L)之增大而減小：

由表 2 中 $k' = k \cdot L$ 知各同種成份之界面，百分偏差爲 $L_3 > L_2 > L_1$ 。

(3) k' 決定於界面之物理織：

(a) k' 之各成份平均百分偏差是： ${}_1P_0 > {}_3P_1 > {}_3P_0 > {}_4P_2 = {}_2P_1 > {}_4P_0$ ，且配合圖 3，知粒徑不均勻、粒徑小爲造成滲流過程中，界面物理組織之不安定使 k' 發生偏差。

(b) k' 在同成份之百分偏差是： $L_3 > L_2 > L_1$ ，知滲流流路越長(界面厚度越大)，則易致物理組織之不安定，而 k' 偏差。

(c) k' 之偏差大者，於滲流過程中出現透過液之混濁。如 ${}_1P_0$ ， ${}_3P_0$ 及 No. 163，No. 166 等。

(4) k 決定於滲流液之性質：

(a) 不同流體通過界面引起不同污染，致改變界面物理組織，減小 k 值。由表 2 中 No. 163, No. 164, No. 165, No. 166, No. 167, No. 168, No. 169, No. 170, No. 171 等分別顯示且反證之。

(b) 不同流體通過界面，難易程度取決於其單位粒子體積與界面孔隙大小之相對性。由表 2 中 No. 163, No. 164, No. 165 所示。（此結論又可以於半透膜之滲透資料佐證之）

(c) 流體濃度增大，則增 k 或削減 k ，端視透過粒子易或難之本性。由表 2 中 No. 163, No. 165 及 No. 166, No. 167, No. 168, No. 169, No. 171 及 No. 172, No. 173, No. 174 等三組所示。（此結論更可供解釋半透膜兩方滲透壓決定於濃度之改變的現象，誠屬舊經驗得新解釋。）

(5) 由本實驗知（表 2 中各對應之 k 、 n 所示） k 越小， n 越大。亦即，凡促使 k 削減之因素必增大 n 。

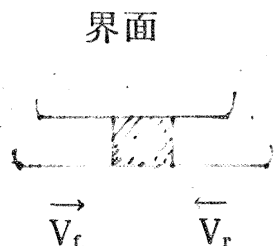
2 滲流平衡定律：

(1) 具備平衡之基本條件：

(a) 恒溫：本實驗諸觀測，皆進行於 $22 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

(b) 可逆系：於 U 型管中，流體之方向性僅決定於壓差，且巨觀下之靜止，即微觀中之正逆兩向速率相等。

$$(2) K = \frac{k_r}{k_f} = \frac{h_{of}^n}{h_{or}^n}$$



k_r ， k_f 為兩向之速率常數； n ， m 為兩向之滲流階次。如左圖，若 $V_r = V_f$ ，則滲透；若 $V_f = V_r$ ，則巨觀下滲流靜止，亦即滲透平衡，故

$$(a) k_r \cdot h_{or}^m = k_f \cdot h_{of}^n \quad \text{即} \quad \frac{k_r}{k_f} = K, \quad K \text{ 名之為滲透平衡常}$$

數。

(b) $K \neq 1$ 則 $h_{of}^n = h_{or}^m$ ，必 $|h_{of}^n - h_{or}^m| = H_0$ ，即前所命名之滲透壓，足見 k 決定 H_0 之唯一因素。

六、結語：

本實驗應可列為物理化學課程中化學動力學之實驗模式。