

中華民國第 55 屆中小學科學展覽會
作品說明書

高中組 物理科

第三名

040101

層層有序

學校名稱：國立新竹高級中學

作者： 高二 王政傑 高二 吳柄宣	指導老師： 魏伯安
-------------------------	--------------

關鍵詞：擴散、波茲曼分布

摘要

沉澱於液體底部的溶質擴散後，在鉛直面上會呈現濃度不均的現象。本研究利用雷射光折射後的偏移量特性，來觀察溶液經擴散後濃度對高度的關係。我們觀察 30 天內六種溶質在不同擴散條件的濃度分布。實驗結果顯示：(1)不同溶質間存在著類似的擴散模式；(2)擴散模式劃分為兩類。為探討上述兩種擴散模式，我們修正擴散理論並用以比對實驗結果，發現公式中溶質的擴散係數亦分為有無離子團兩類，有離子團的溶質擴散係數較小，無離子團的溶質擴散係數較大。因此我們進而提出分群理論，以解釋為何擴散係數分兩種。最後，為了得到更長時間的濃度分佈情形，我們利用擴散理論的推論結果和實驗測得的擴散係數做數值模擬，得到千萬年以後的濃度分佈，並發現其最終態為波茲曼分佈。

壹、研究動機

某次化學實驗結束以後，匆忙的離開實驗室留下未處理的硫酸銅水溶液。然而這個意外，使得靜置於實驗室的硫酸銅溶液驚訝了下次進實驗室的我們(圖(1))。硫酸銅從底部深藍到頂部的無色使我們感到意外，就常理會認為溶液應該會溶解硫酸銅直到飽和溶液，而不是有濃度與高度特殊的分布關係。這個令人意外的結果引發我們的興趣，便開始了溶質在溶液中的濃度分布研究。



圖(1) 硫酸銅的擴散

貳、研究目的

1. 觀察同種溶質在不同時間擴散，濃度與高度之分佈情形。
2. 觀察不同溶質在相同時間擴散，濃度與高度之分佈情形。
3. 提出模型解釋擴散的模式分為兩群現象。
4. 測量擴散係數，並以數值模擬推測長時間的濃度分布情形。

參、研究設備器材



圖(2) 實驗儀器圖

儀器：大三稜管 5 個(60° - 60° - 60°)、小三稜管 1 個(60° - 60° - 60°)、玻璃棒、綠光雷射筆、雷射水平儀、尺、量角器、分度吸量管。

溶質：NaCl、KCl、KNO₃、Urea(尿素, NH₄CONH₄)、Na₂SO₄、Na₂CO₃、MgCl₂、純水。

肆、研究過程與結果

一、前置實驗一：測量濃度與偏移量的關係

(一) 實驗原理

1. 折射率與偏移量的關係 (此處僅附簡單推導，詳細見附錄)

由於無法直接測量濃度的大小，因此我們決定利用光的折射現象。我們設計了一根三稜管，而圖 3、4 中的三角形即為三稜管的俯視圖。

將平行光束射入裝有液體的三稜管中，可以得到以下結果：

(a) 如圖(3)，設入射角 α ，折射角 β ，液體折射率 n ，則：

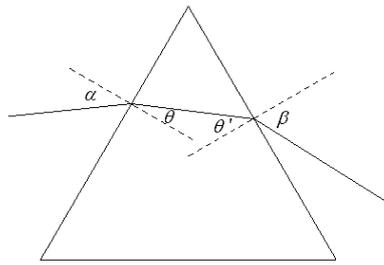
$$\sin\alpha = n\sin\theta$$

$$n\sin\theta' = \sin\beta$$

$$\theta' = 90 - (180^\circ - 60^\circ - (90^\circ - \theta)) = 60^\circ - \theta$$

整理可得

$$\sin\beta = \sin 60^\circ \sqrt{n^2 - \sin^2\alpha} - \sin\alpha \cos 60^\circ$$

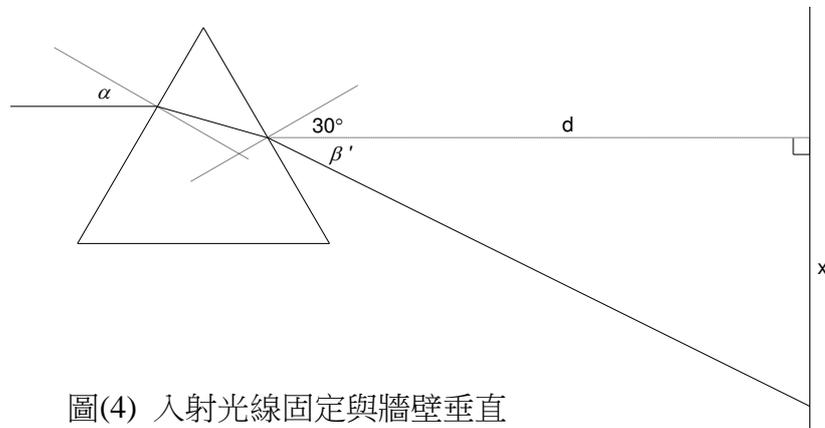


圖(3) 光束射入裝有液體三稜管

(b) 如圖(4)，入射光線固定與牆壁垂直。設三角形底邊垂直牆壁，折射光線與水平線夾角為 β' ，偏移量 x ，三角形與牆壁距離 d ，則：

$$\beta' = \beta - 30^\circ$$

$$x = d \tan\beta'$$



圖(4) 入射光線固定與牆壁垂直

由(a)、(b)可知：

$$x = d \tan(\sin^{-1}(\sin 60^\circ \sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha} - \sin \alpha \cos 60^\circ) - \alpha)$$

或

$$n = \sqrt{\left(\frac{\sin(\tan^{-1}(\frac{x}{d}) + \alpha) + \sin \alpha \cos 60^\circ}{\sin 60^\circ}\right)^2 + \sin^2 \alpha} \quad (\text{公式 1})$$

此即溶液折射率對雷射光偏移量的關係式。

2. 濃度與折射率關係

測量已知濃度溶液的折射率，做出足夠樣本數後可求出其濃度與折射率之經驗方程式。在接下來的實驗我們便可由測量折射率來反推未知溶液之濃度。

(二) 實驗步驟

1. 將三稜管與牆壁取適當距離並記錄其距離，並固定雷射筆所產生的點光源以 60 度入射三稜管。
2. 在三稜管放置純水後，利用電子秤取定量溶質並倒入三稜管。計算溶液莫爾濃度後，測量牆面偏移量。
3. 利用上述推導公式 1 求得折射率後，將折射率與莫爾濃度換算出該溶質濃度與折射率的經驗方程式。

(三) 實驗結果

換算折射率與已知莫爾濃度後，我們發現濃度與折射率有高度線性關係(圖(5))。因此我們在往後的實驗都以直線方程式作為經驗方程式之模型。

各溶質莫爾濃度對折射率的經驗關係式：

$$\text{NaCl} : C_M = 135.1n - 179.7$$

$$\text{KCl} : C_M = 129.5n - 172.2$$

$$\text{KNO}_3 : C_M = 127.4n - 169.5$$

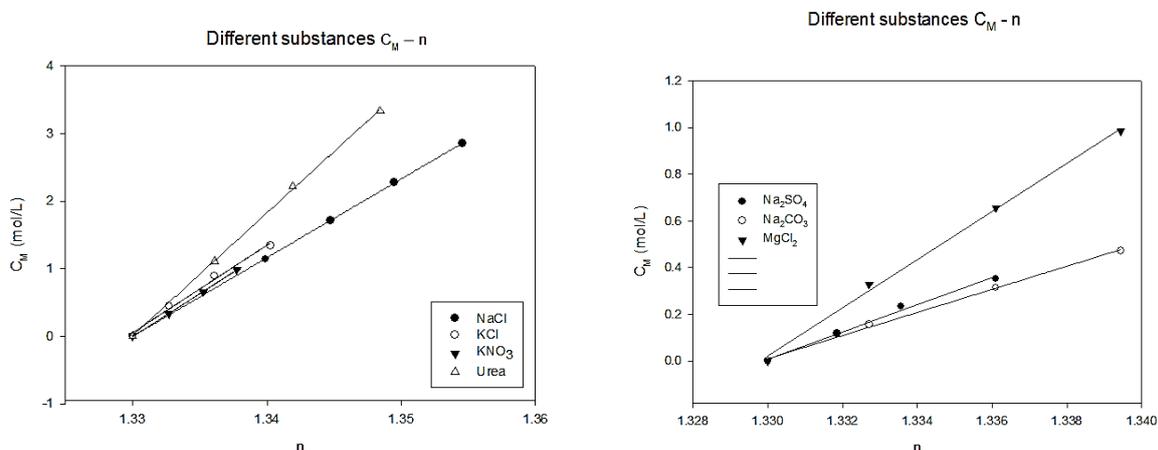
$$\text{Urea} : C_M = 181.6n - 241.6$$

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 : C_M = 58.20n - 77.40$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 : C_M = 49.46n - 65.78$$

$$\text{MgCl}_2 : C_M = 58.20n - 77.40$$

(公式 2)



圖(5) 不同溶質折射率與濃度關係

二、前置實驗二、不同高度之水柱對 NaCl 分布的影響

(一) 實驗原理：同實驗一。

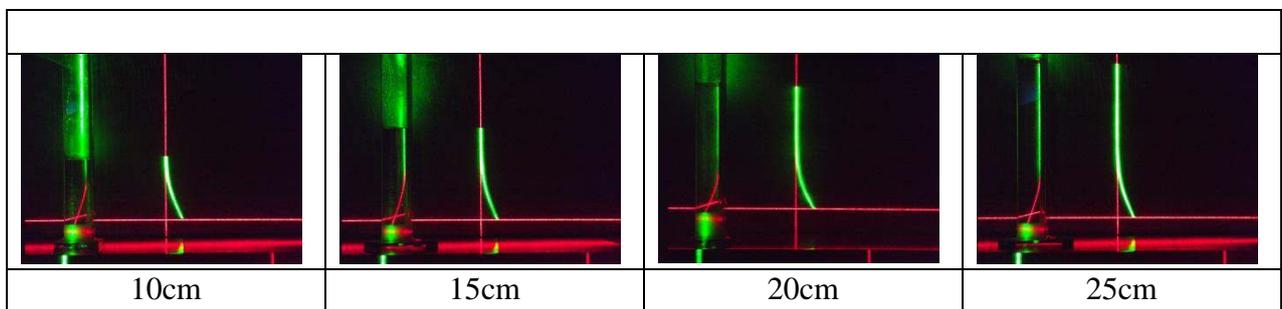
(二) 實驗器材：同實驗一。

(三) 實驗步驟：

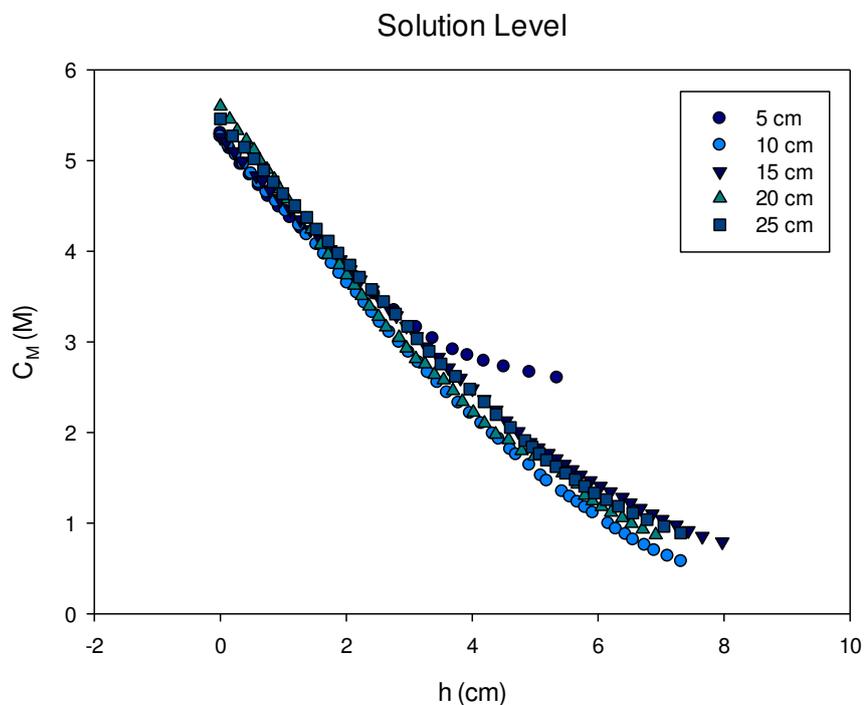
1. 取 5 個三稜管放入適量的 NaCl，分別以分度吸量管緩慢注入 5、10、15、20、25cm 之水柱。
2. 將三稜管以包鮮膜封口後置於恆溫槽中靜置約 7 天，使之自然擴散。
3. 7 天後取出並重複實驗一之測量步驟。

(四) 實驗結果：

圖(6)顯示不同水柱高度下擴散情形，並將數據繪成圖(7)。觀察發現，液面的邊界會影響濃度分布(5cm)，而液面高度不會影響到濃度分布。因此在往後的實驗我們就以溶液 20cm 為實驗方法，且三稜管上端可以視為無邊界。



圖(6) NaCl 在不同水柱高度下擴散



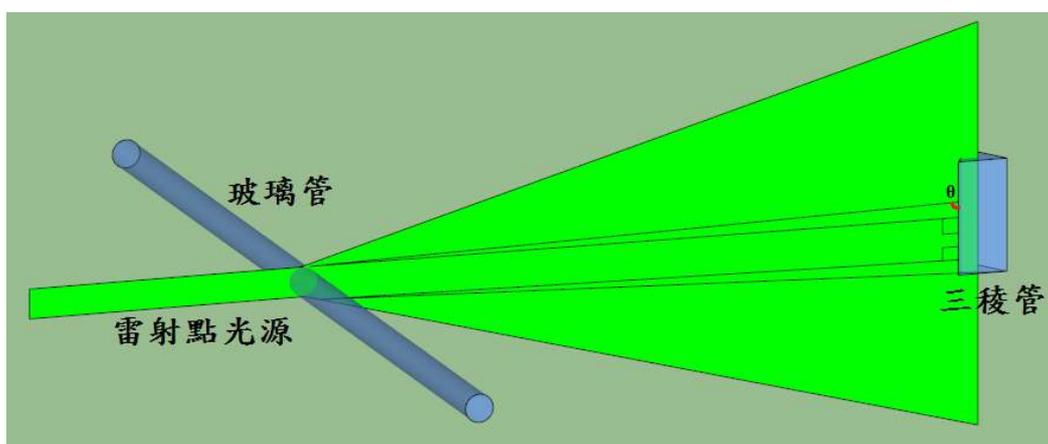
圖(7) NaCl 在不同水柱高度下擴散曲線

三、實驗一、測量各溶質在不同時間之濃度分布

(一) 實驗器材

1. 線光源的產生

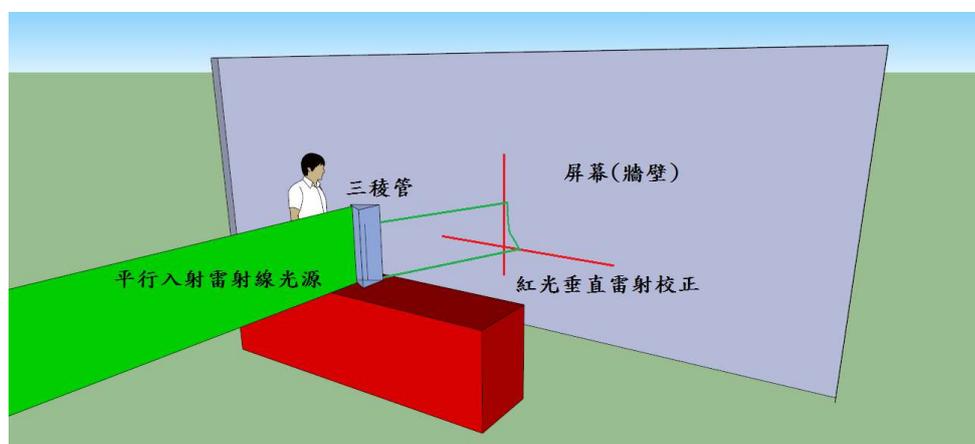
由實驗原理可以知道，可利用偏移量測得到某一高度的莫爾濃度。但若要測量整管未知濃度溶液的折射率必定要一點一點的利用雷射光檢測，因此我們利用雷射筆點光源透過玻璃棒以後產生的線光源(圖(8))照射三稜管。然而產生的線光源不一定為平行光，光線與三稜管壁在鉛直的方向會夾 θ 角，而此夾角將會影響到屏幕上的偏移量。若將玻璃棒與三稜管距離拉遠(本實驗距離約 20m)即可將入射三稜管的光線視為平行光而在鉛直方向上垂直入射管壁。



圖(8) 雷射光經過玻璃管形成散狀光源例圖

2. 實驗架構

入射的平行光透過三稜管折射後會在屏幕上(牆壁)呈現一條綠色的雷射光曲線。我們以紅光雷射水平儀校準垂直，確保三稜管與地面、牆壁皆互相垂直(圖(9))。最後我們再利用相機中的垂直軸與雷射水平儀對齊，即可拍下準確的偏移曲線圖以進行分析。



圖(9) 實驗架構示意圖

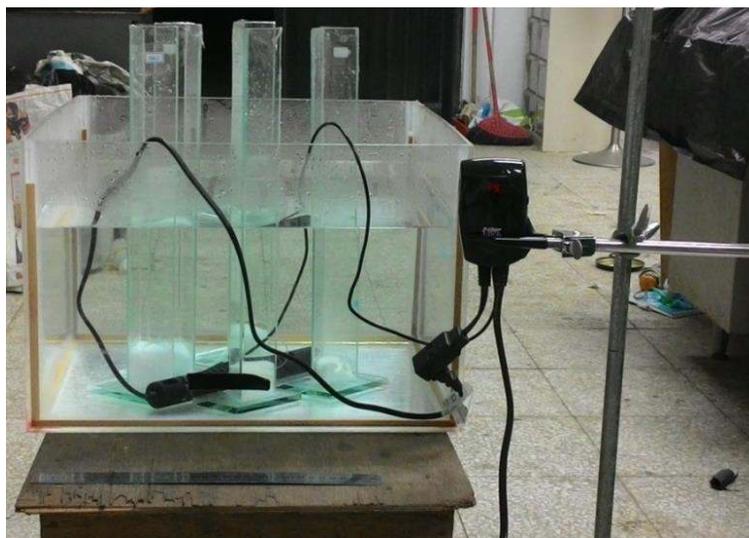
(二) 實驗步驟

1. 取適量乾燥溶質置於三稜管底部，並以分度吸量管沿著管壁緩慢的注入 20cm 高之水柱(約 400ml)的純水。注入純水以後以保鮮膜封口，以免蒸發影響實驗(圖(10))。若以水管直接加水沖入三稜管，會將溶質衝上頂部，導致溶質並非從最底部開始往上擴散。我們將此實驗方法稱為溶質簡單擴散(即在無任何外力下影響擴散)。



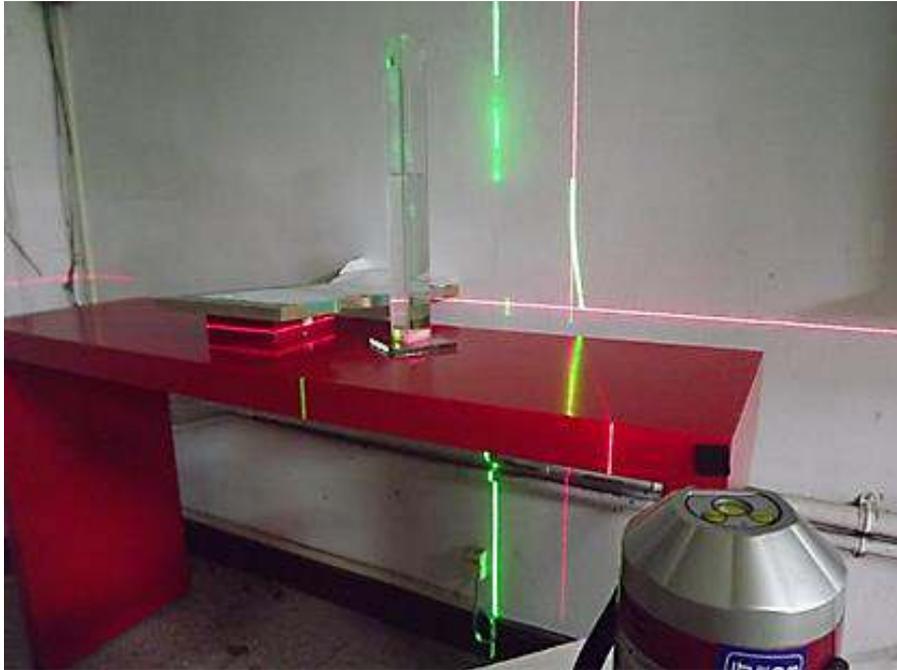
圖(10) 分度吸量管沿管壁注入純水

2. 將三稜管放置於自製的恆溫槽(圖(11))當中，並以恆溫控制器控制約 27°C，使三稜管在恆溫下進行簡單擴散。



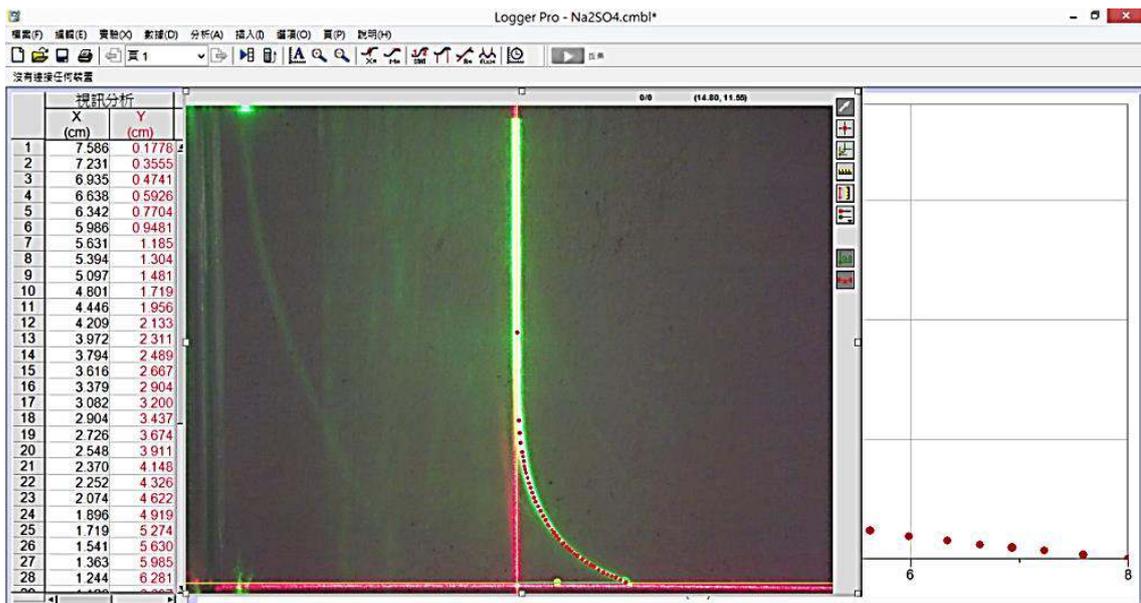
圖(11) 恆溫槽與三稜管

- 每 24 小時進行一次測量。從恆溫槽緩慢地將三稜管移至桌面上，並以木板固定角度(60°)與和牆壁間的距離。利用平行光照射三稜管，折射後投影在牆壁上。利用紅光雷射水平儀對齊投影於牆壁上的曲線，以相機拍攝曲線(圖(12))。



圖(12) 實驗架構圖

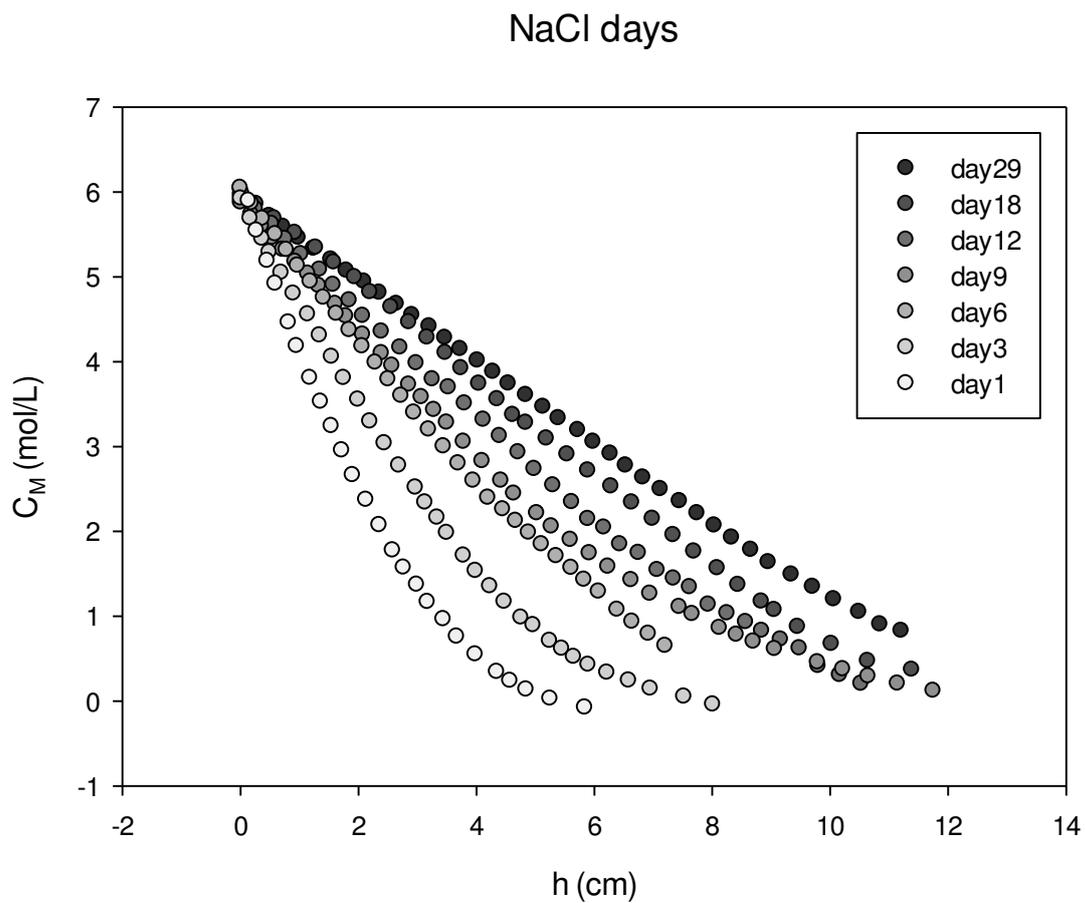
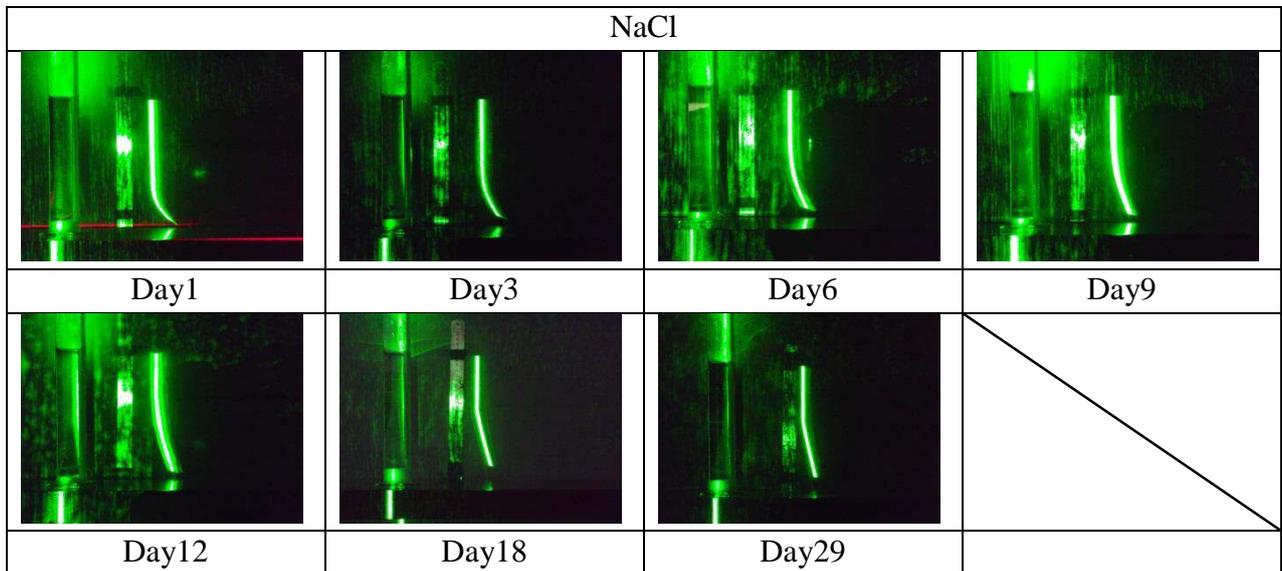
- 使用分析軟體 Logger-Pro 分析照片，如圖(13)。利用軟體的點去擬合綠光的雷射曲線，每張照片約使用 50 個點，最後再加上比例尺，即可得到高度與偏移量的關係(X,Y)。最後，將偏移量利用公式 1 和 2 轉換成莫耳濃度，即可獲得濃度分布。



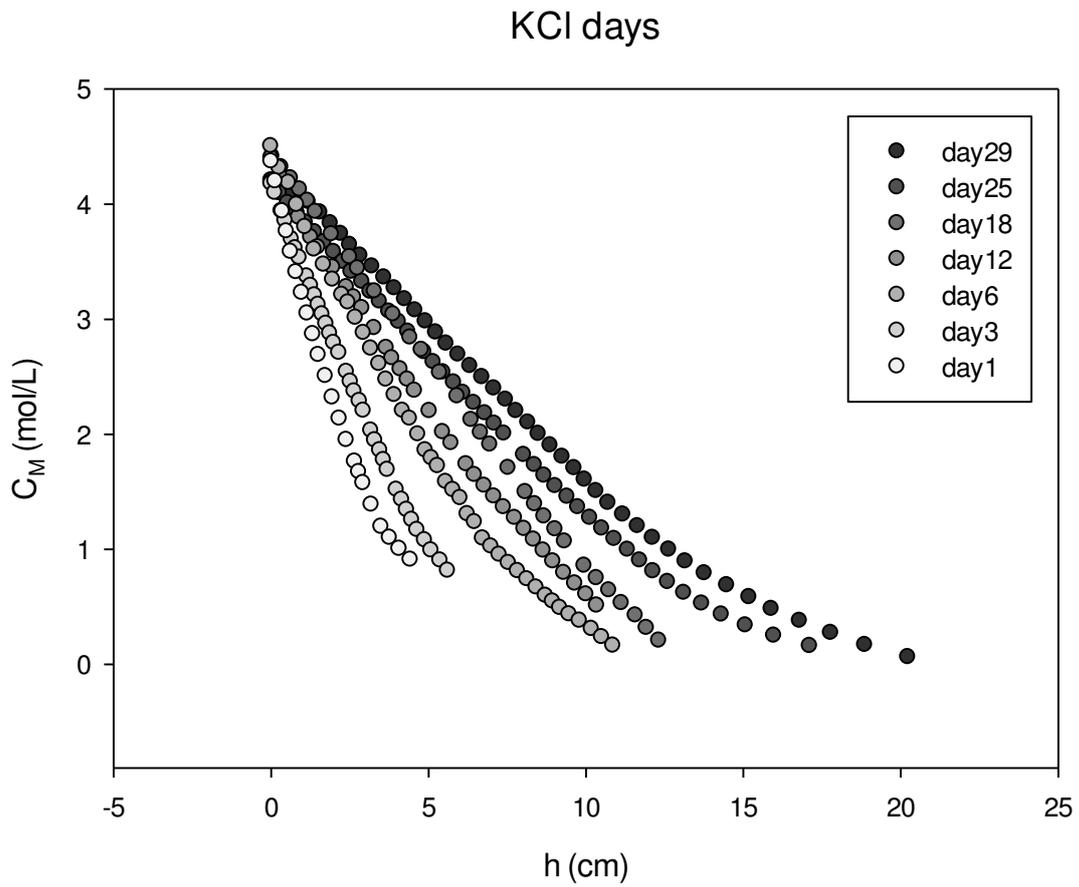
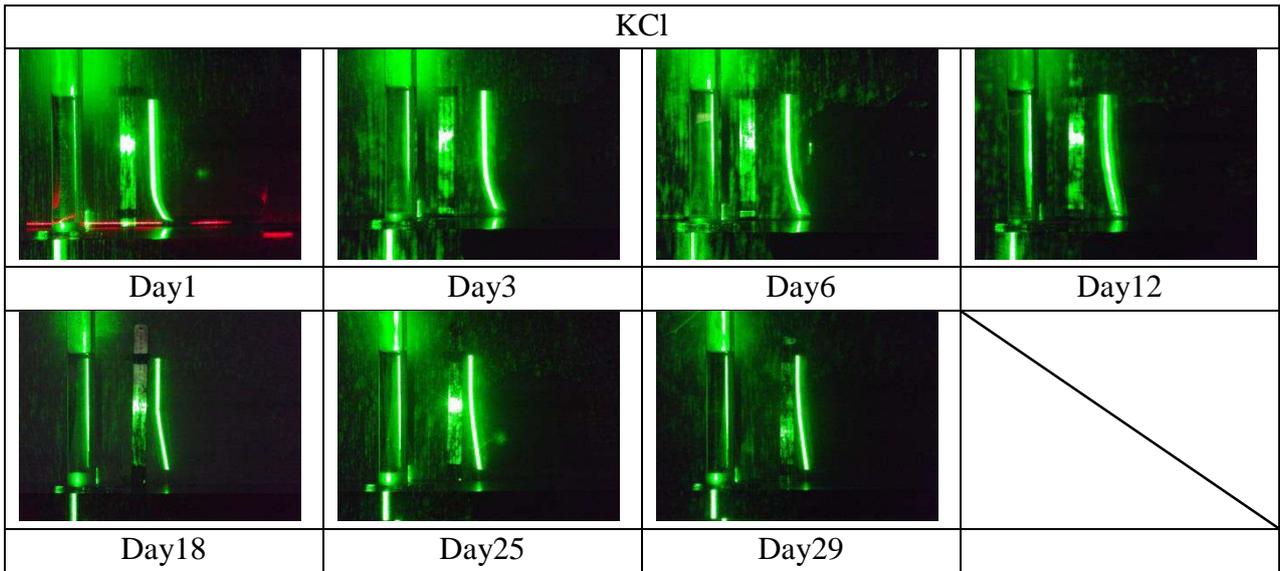
圖(13) Logger-Pro 分析軟體介面

(三) 實驗結果

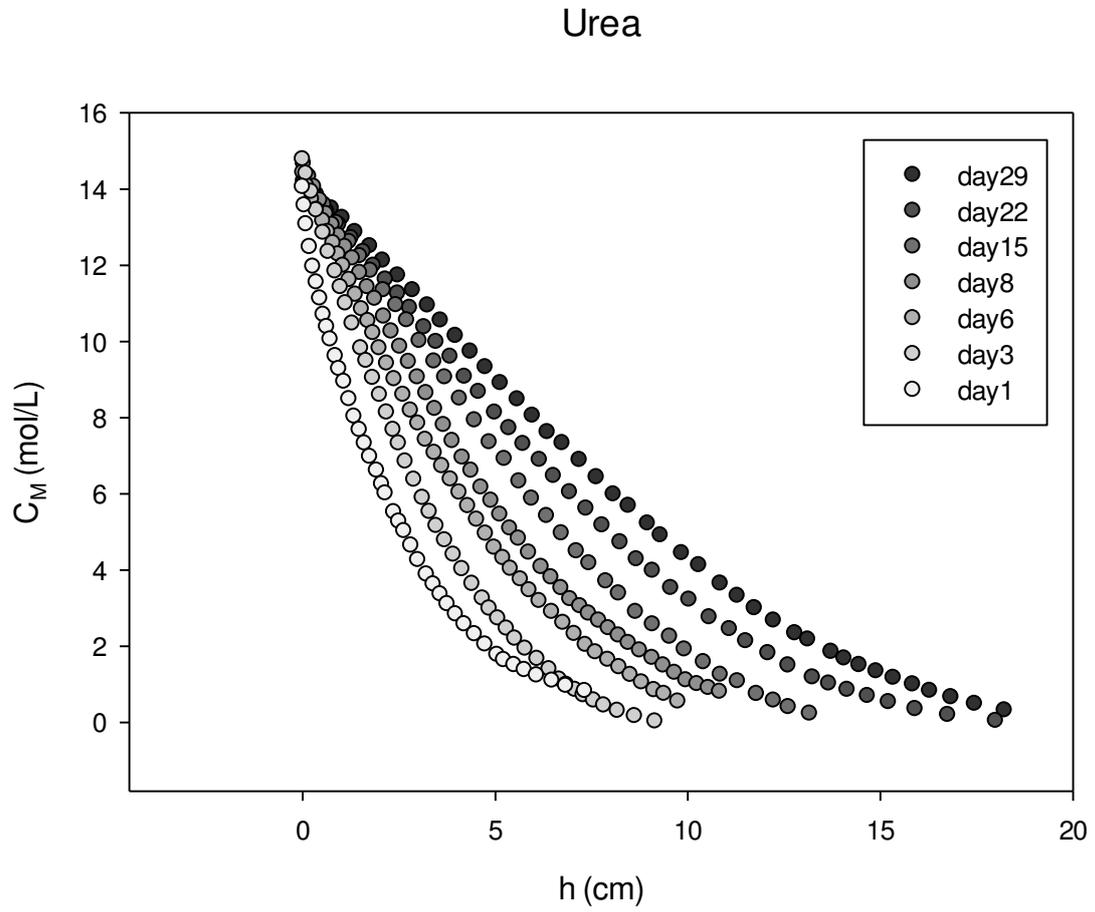
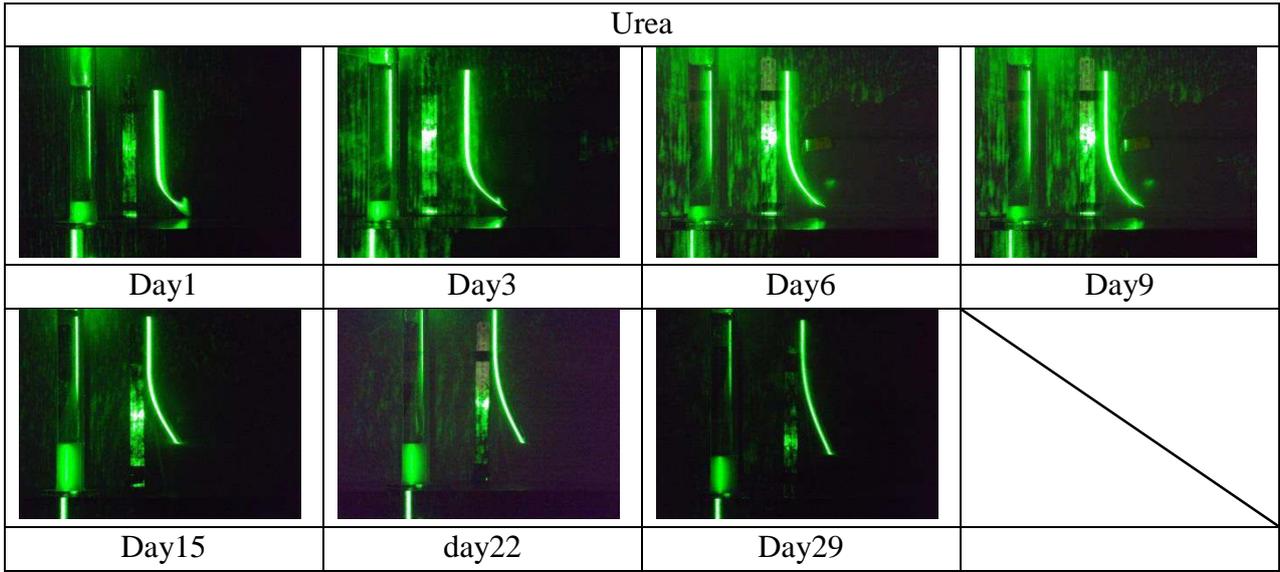
實驗結果整理如下圖，比較各子圖可知：濃度分布會隨時間改變，且剛開始擴散時，曲線分布較疏，代表擴散速度較快；之後，曲線分布較密，代表擴散速度較慢。



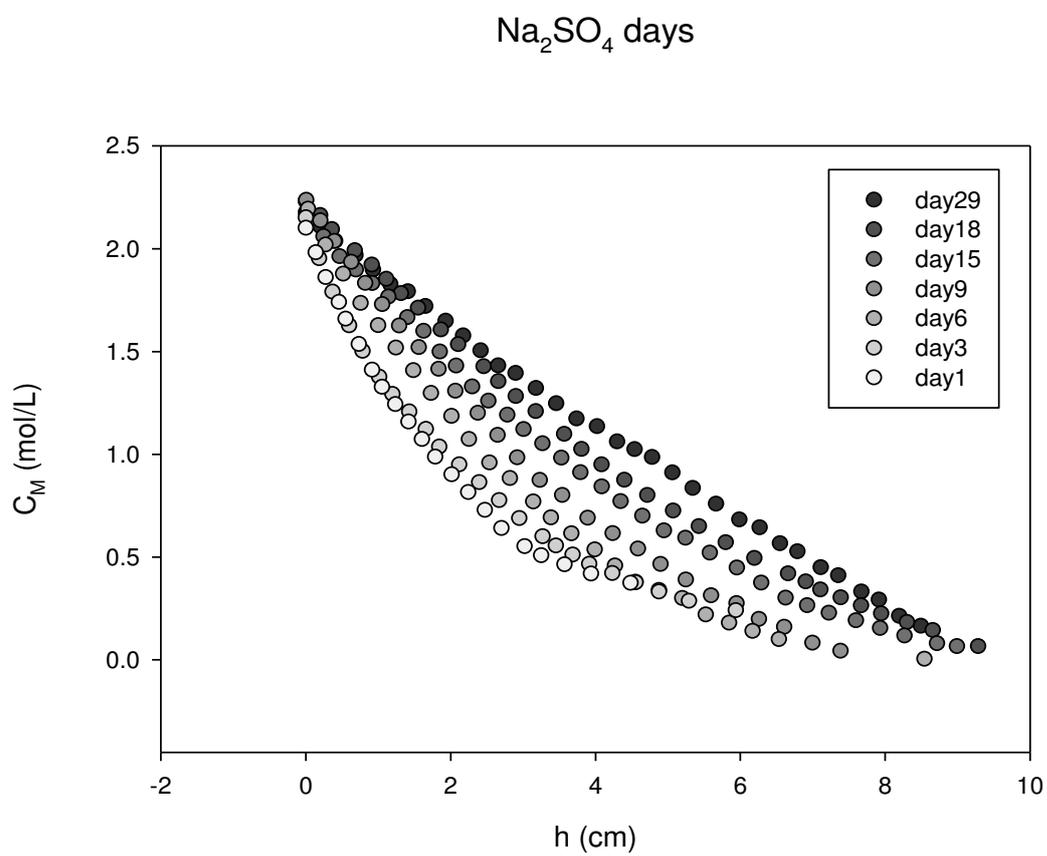
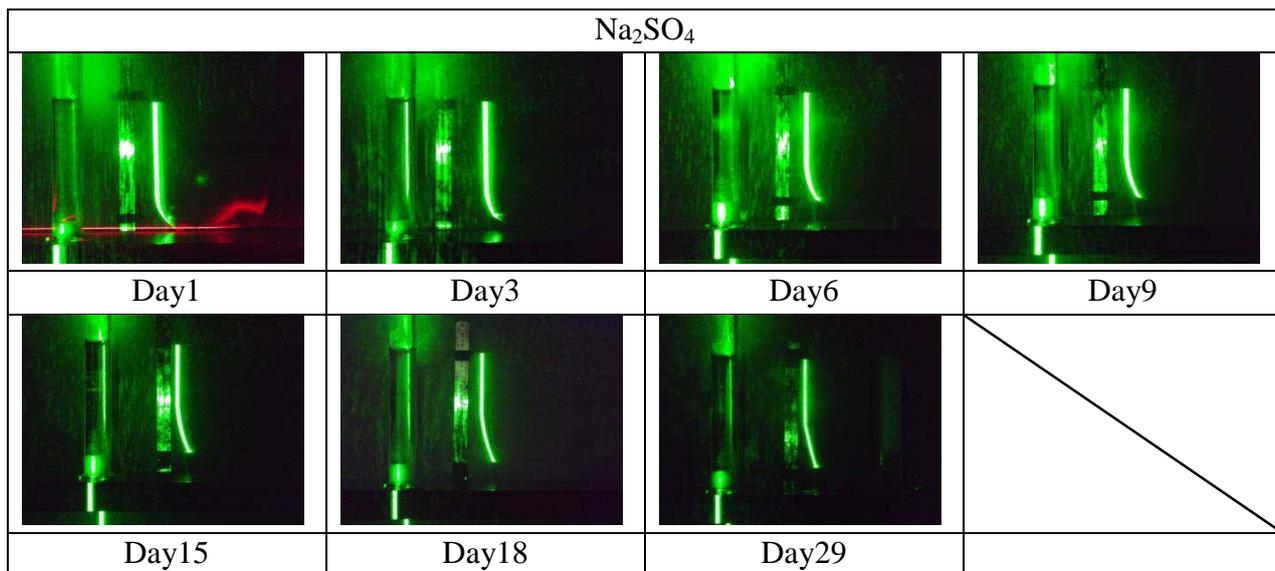
圖(14a) NaCl 濃度分布與時間



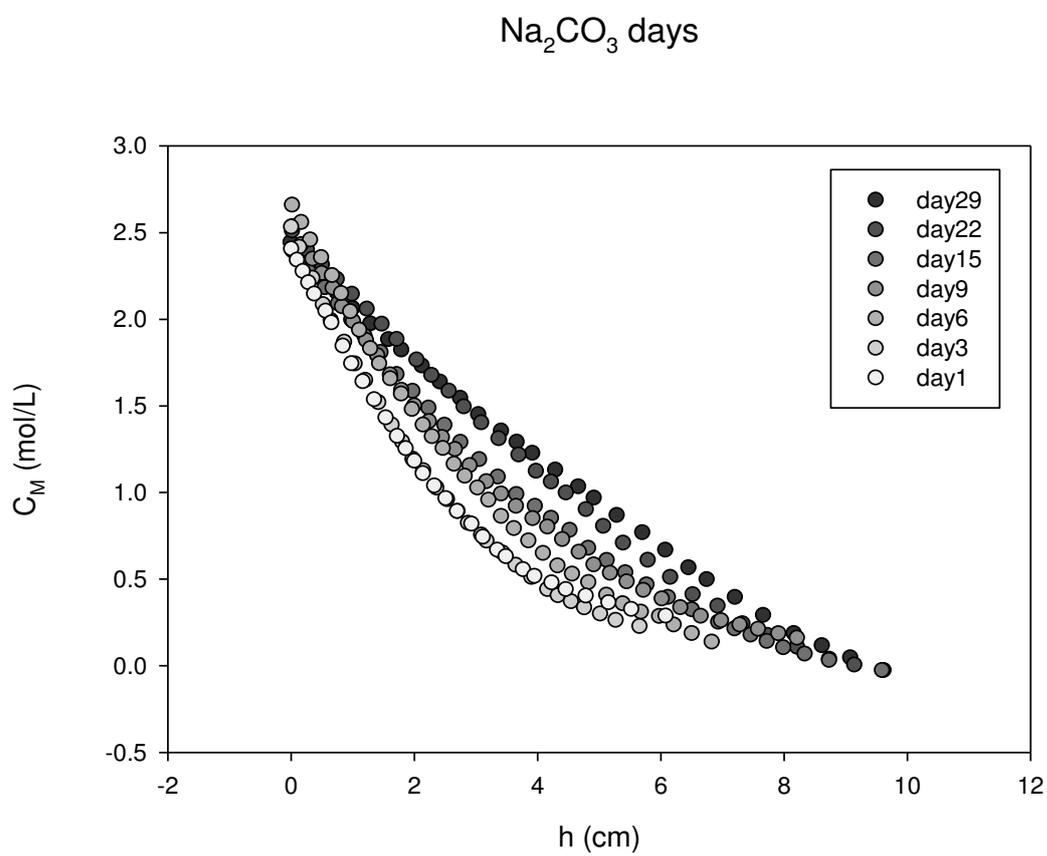
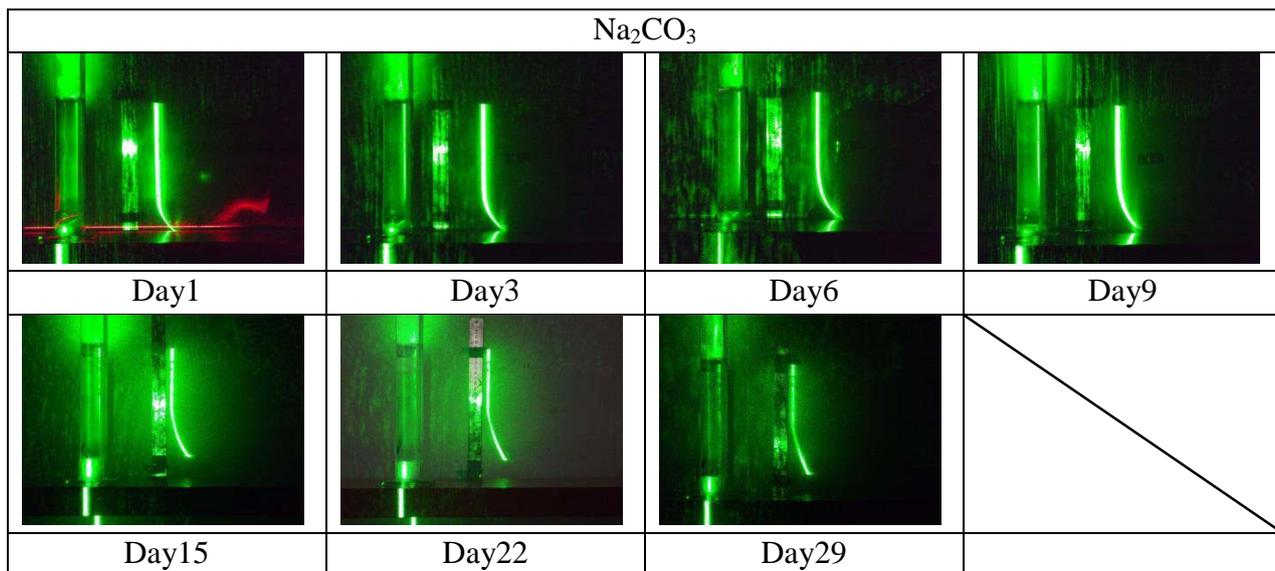
圖(14b) KCl 濃度分布與時間

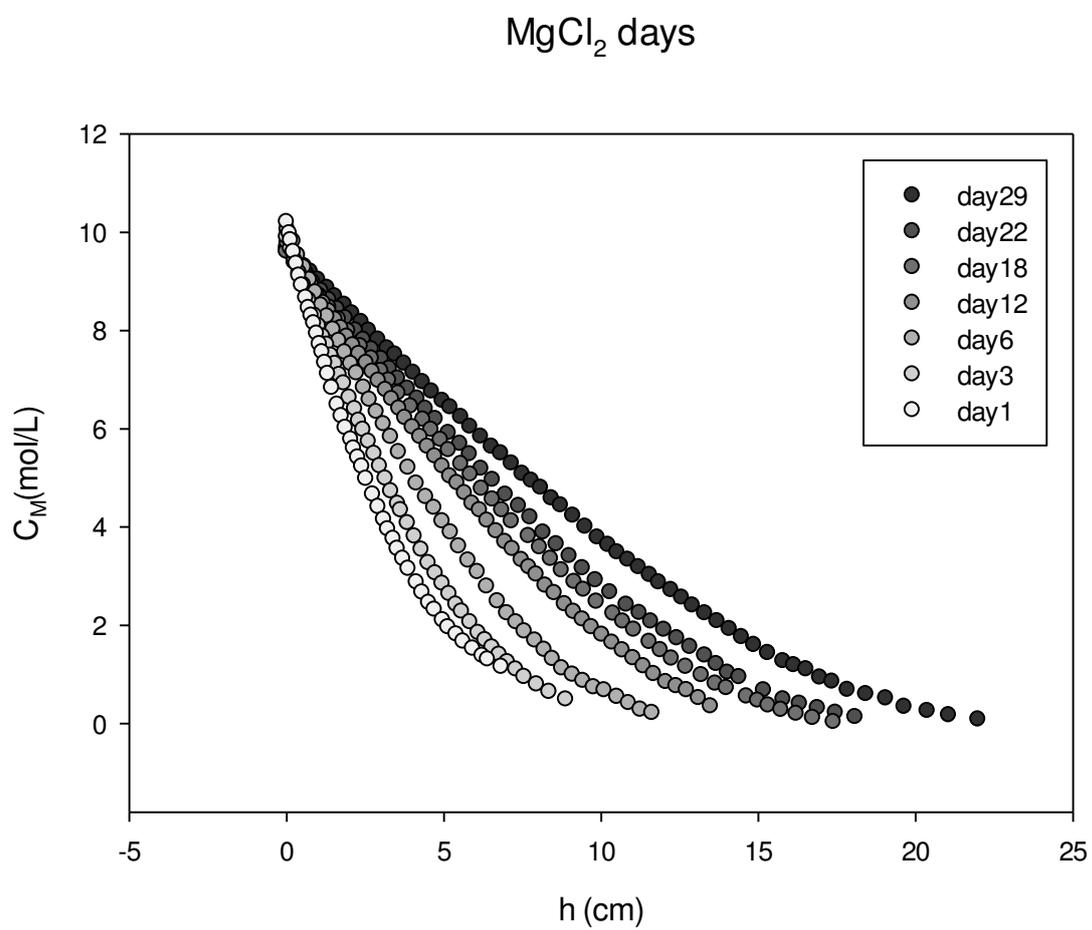
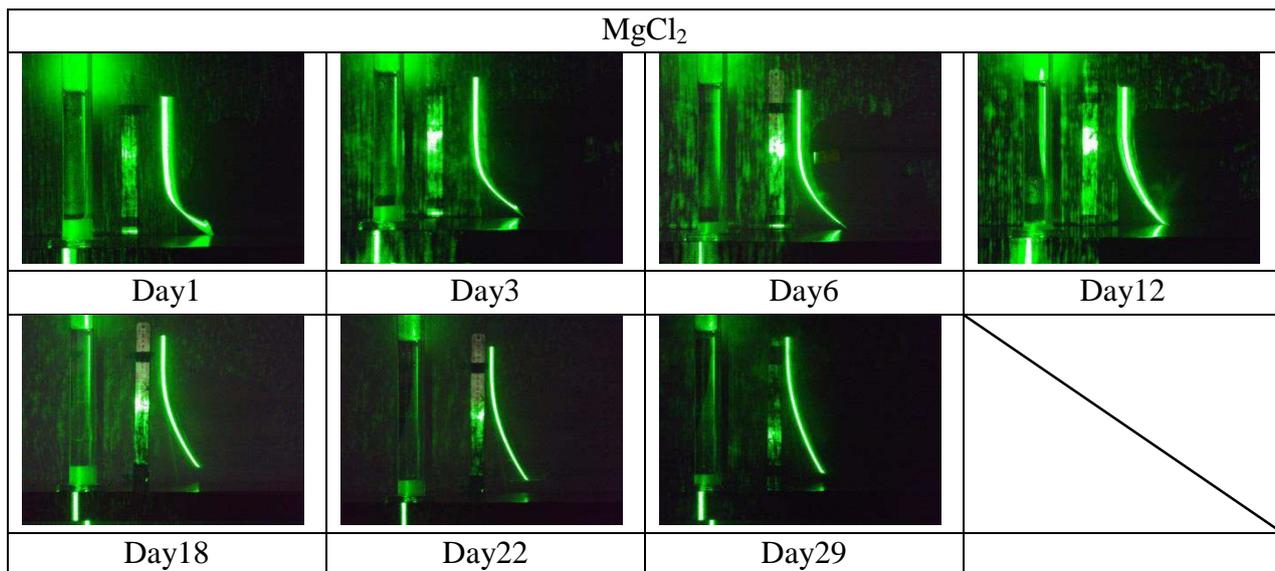


圖(14c) Urea 濃度分布與時間



圖(14d) Na_2SO_4 濃度分布與時間





圖(14f) $MgCl_2$ 濃度分布與時間

四、實驗二、測量背景濃度為 2M 情形下之濃度分布

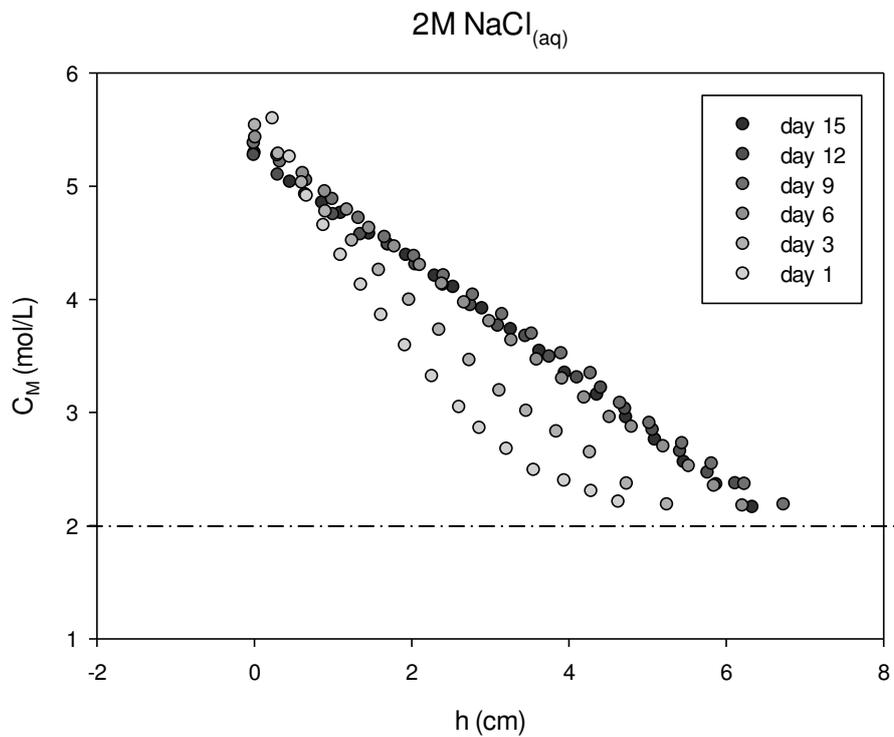
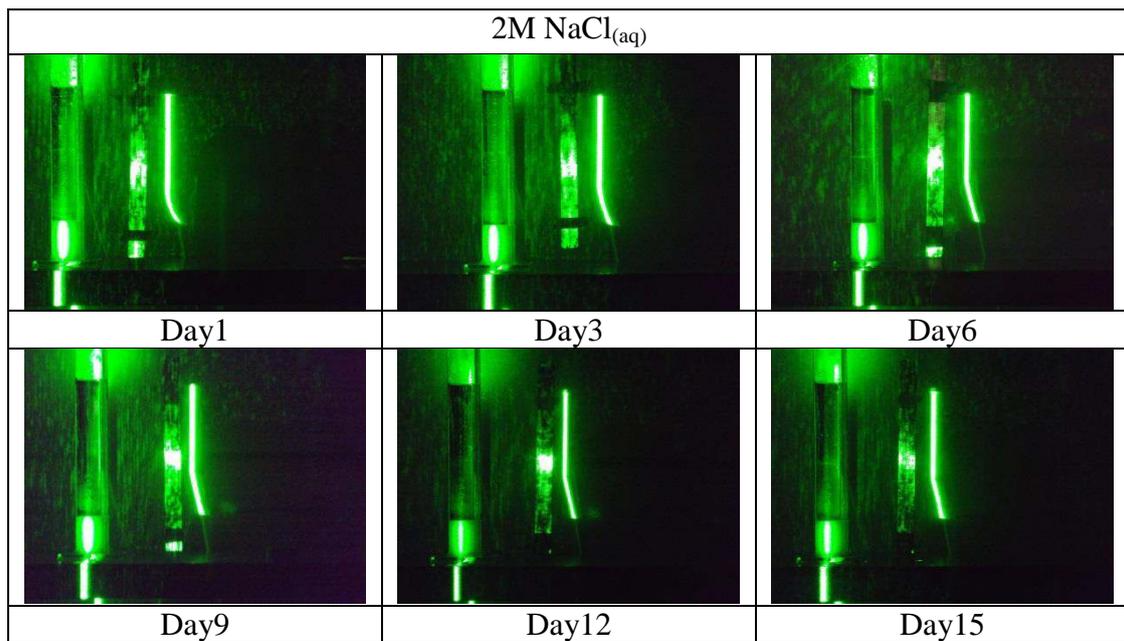
(一) 實驗原理：同實驗一。

(二) 實驗器材：同實驗一。

(三) 實驗步驟：

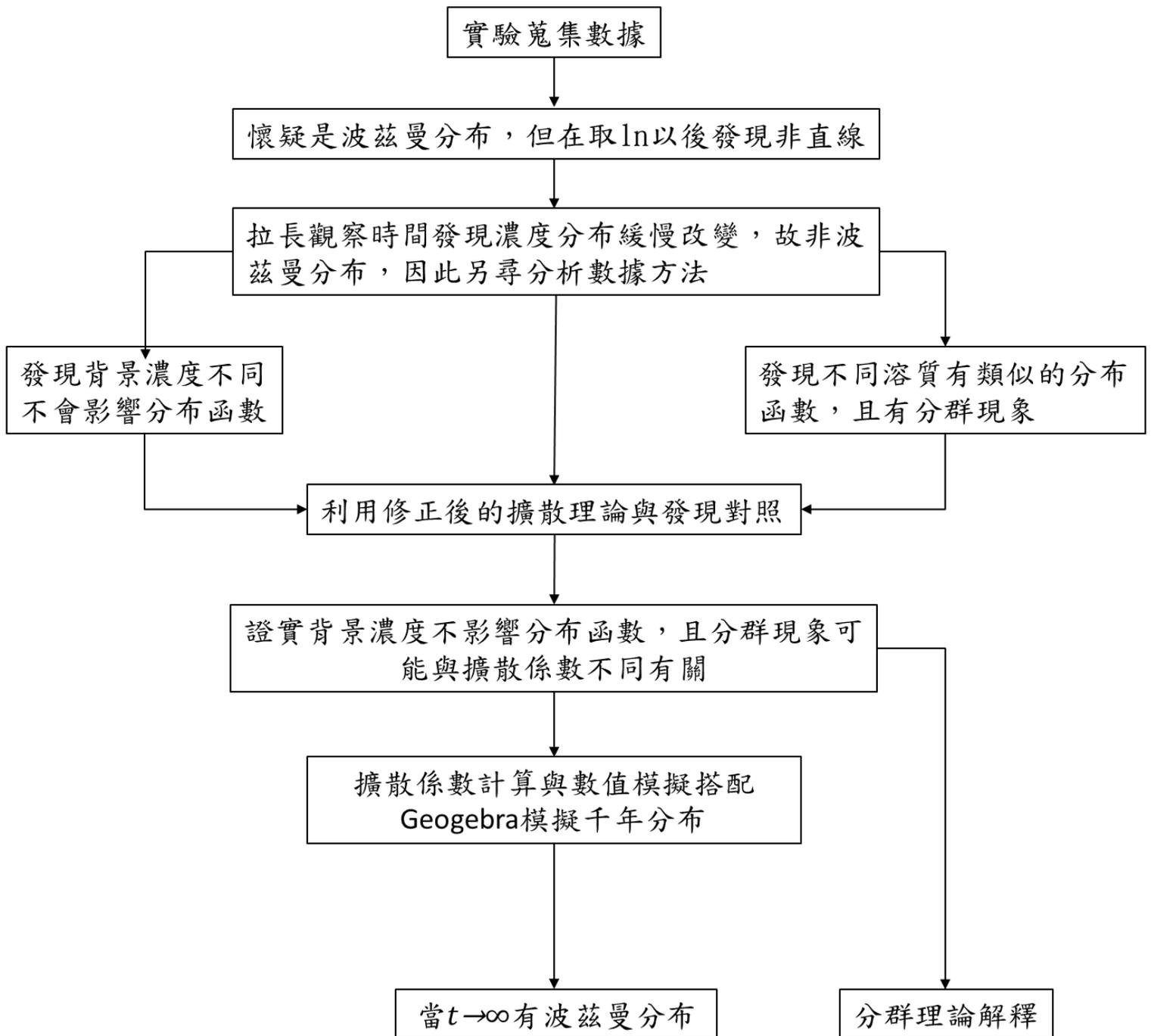
1. 取三稜管放入適量的 NaCl，以分度吸量管緩慢注入 20cm 之 2M NaCl 水溶液。
2. 將三稜管以包鮮膜封口後置於恆溫槽中，使之自然擴散。
3. 每 24 小時進行一次測量。

(四) 實驗結果：



圖(15) 2M 情形下之濃度分布與時間

伍、討論

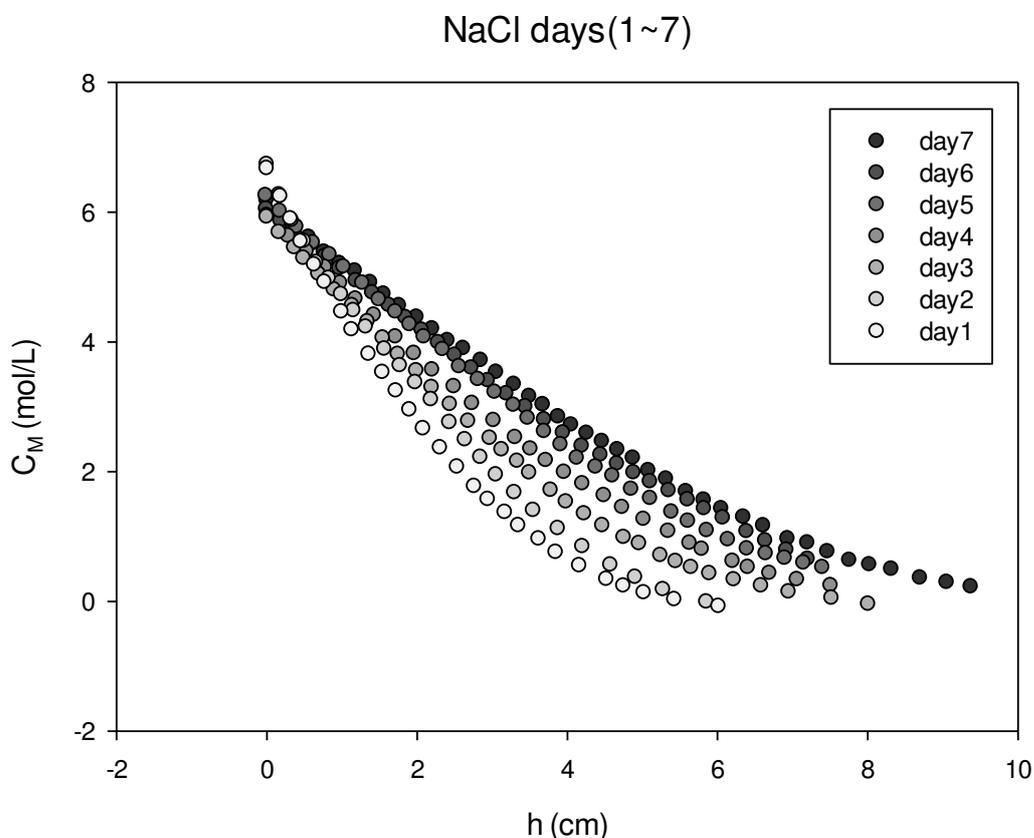


圖(16) 分析流程

上圖為本項討論的架構與步驟，藉由觀察、猜測、修正理論、提出新理論，來歸納我們實驗當中得到的數據。

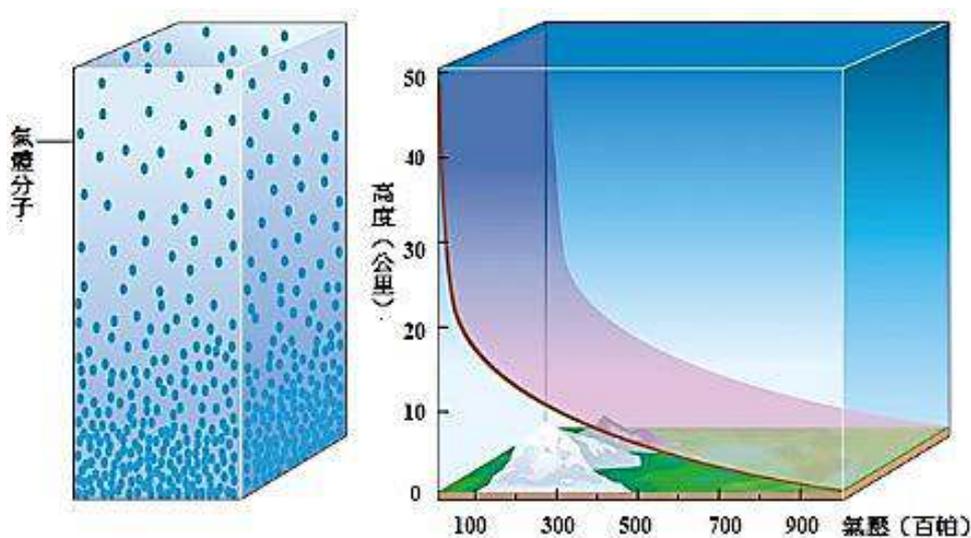
一、猜測濃度分布為波茲曼分布

由實驗一中我們得到不同溶質在不同天數的濃度分布情形，而在實驗完成前我們只觀察了 1~7 天的濃度分布情形如下(圖(17))。



圖(17) NaCl 1~7 日濃度分布

由此濃度分布可以發現，濃度分布隨者時間增長逐漸趨近於一穩定分布曲線，且此曲線類似指數函數。因此我們猜測，溶質粒子在水溶液中的分布情形會如同大氣分子在大氣中的分布模型，為一波茲曼分布(圖(18))。



圖(18)大氣壓力波茲曼分布

在實驗一溶質與溶液的系統當中，我們試著使用滲透壓來推導溶質粒子在水溶液中穩定時的分布情形。

由滲透壓公式

$$P = iRT\rho$$

即

$$dP = iRTd\rho$$

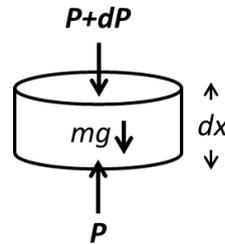
P = 壓力

ρ = 濃度

R = 氣體常數

T = 絕對溫度

i = 凡特夫因子



此時考慮一截面積為 A ，高度為 dx 的水團如上圖。液柱頂部壓力為 $P + dP$ ，底部壓力為 P ，水團質量 $mg = \rho(A dx)g$ 。若濃度分布情形為一穩定態，則各高度的水團皆為靜力平衡則有

$$A(P + dP) + (dm)g = AP$$

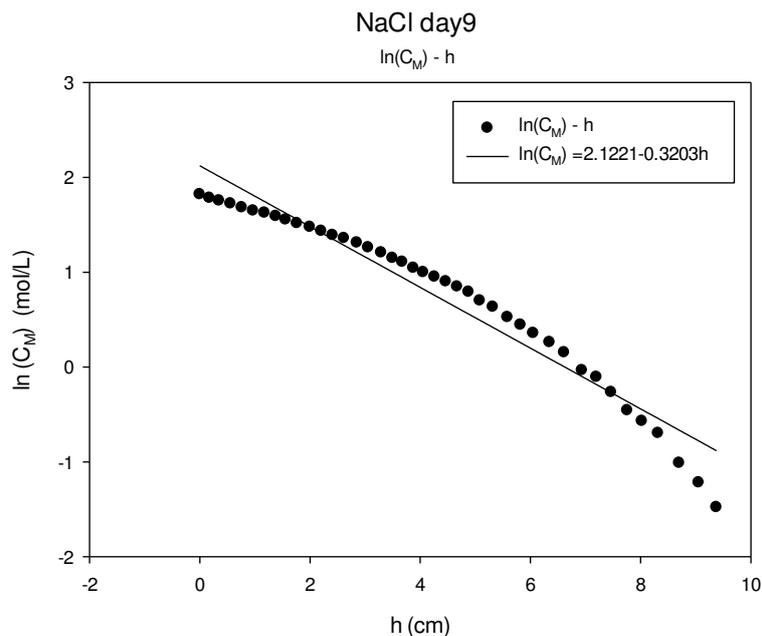
$$A dp = -(dm)g$$

$$A(iRTd\rho) = -(A\rho dx)g$$

$$\int_{\rho_0}^{\rho} \frac{d\rho}{\rho} = \int_0^x -\frac{g}{iRT} dx$$

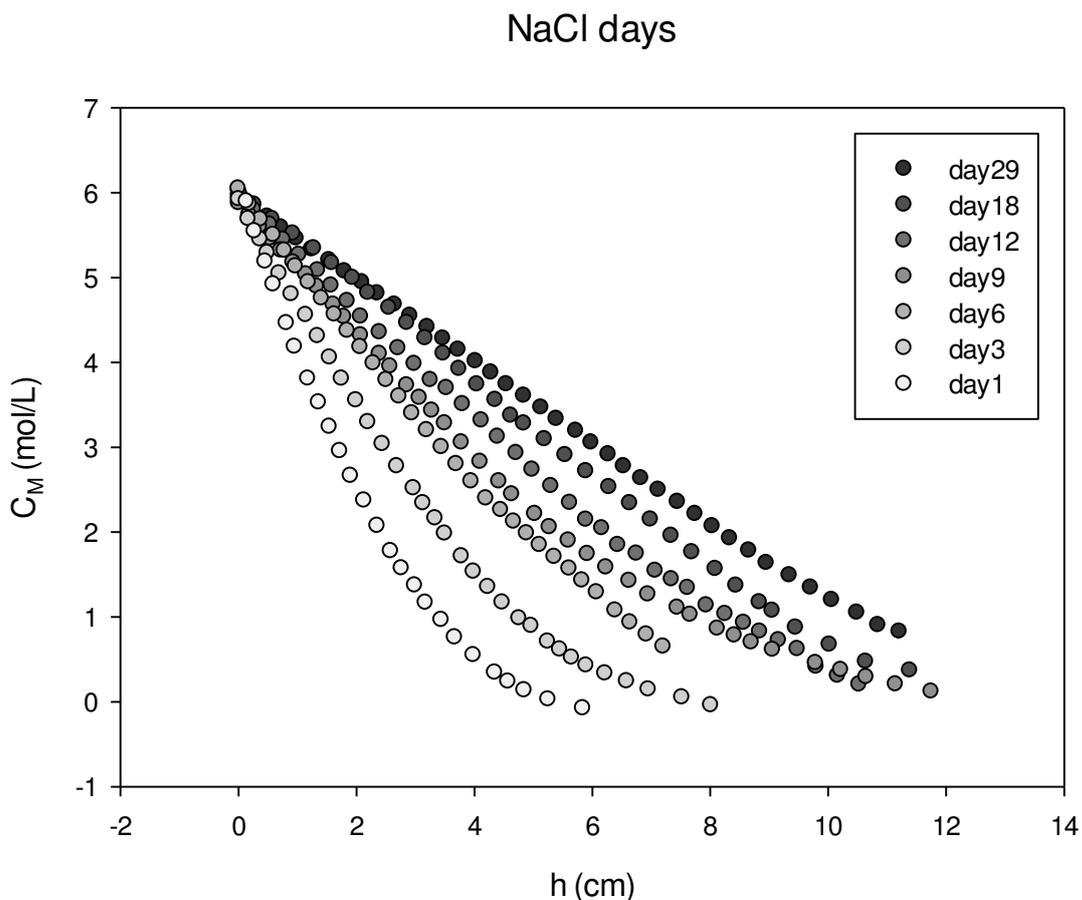
$$\rho = \rho_0 e^{-\frac{g}{iRT} x}$$

因此我們將濃度分布圖處理得到 $\ln(C_M) - h$ (如下圖)，可以明顯觀察到 $\ln(C_M) - h$ 並非一條直線，而呈現一個開口向下的曲線。



圖(19) NaCl day9 $\ln(C_M) - h$

為了得到更完整的濃度分布情形，我們將觀察時間從 1 周拉長至 1 個月，更能觀察濃度分布與時間的變化關係。



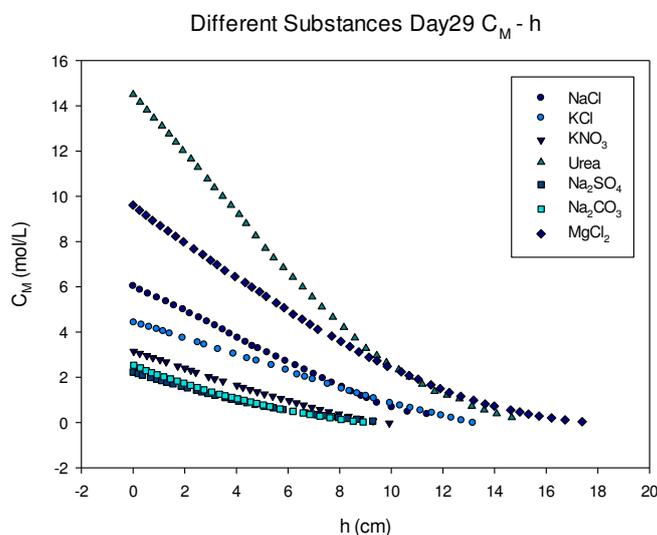
圖(20) NaCl 1~29 日濃度分布

由此圖可以發現在第 9 天濃度分布情形並非不再改變的穩定態，仍然會隨時間緩慢的變化，再加上圖(19)所觀察到 $\ln(C_M) - h$ 並非一條直線，故我們證明此時的濃度分布並不是波茲曼分布。

二、分析不同溶質的擴散模式、以及不同背景濃度對濃度分布的影響

(一) 實驗一數據處理：比較不同溶質的濃度分布

下圖是各種溶質在第29天時，濃度對高度的分布圖。由於各溶質的溶解度不同，因此其底部處的濃度皆不相同(圖(21))，故無法直接比較。

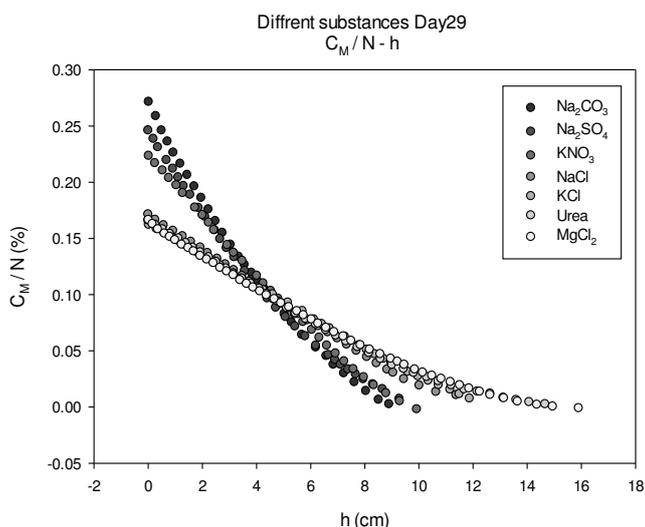


圖(21) 不同溶質 29 天的濃度分布

為了消除溶解度的差異，我們將濃度分布除以總粒子數 $N = \int_0^{\infty} n(x)dx$ ，如下式：

$$\frac{n(x)}{\int_0^{\infty} n(x)dx} = f(x)$$

$f(x)$ 的物理意義是：於 x 處的粒子數所佔總粒子數的比例。我們稱 $f(x)$ 為分布函數。

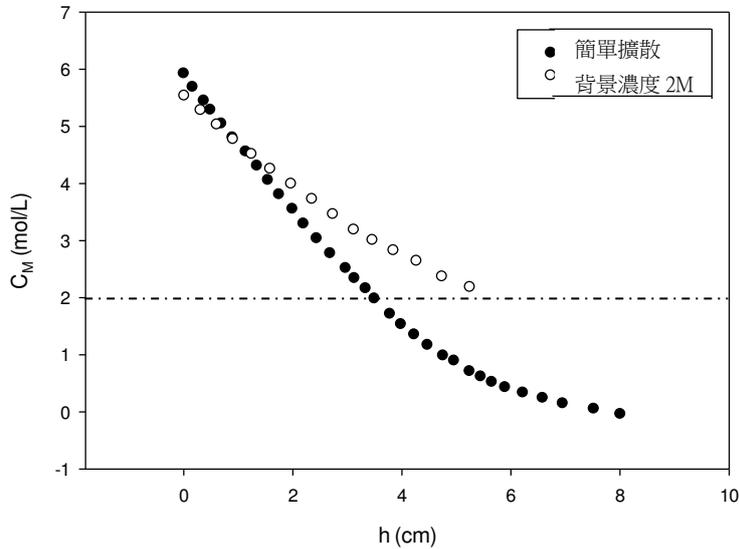


圖(22) 不同溶質 $f(x) - h$

由圖(22)我們發現分布函數有分群的現象，有離子團的溶質(Na_2SO_4 、 KNO_3 等)的分布函數較靠近底部，而無離子團的粒子(NaCl 、 KCl 等)的分布函數則靠近頂部。

(二) 實驗二數據處理：背景濃度對實驗的影響

我們將實驗二(背景濃度 2M)與實驗一(背景濃度為零)，當中 NaCl 濃度分布的數據做疊圖，得到圖(23)。

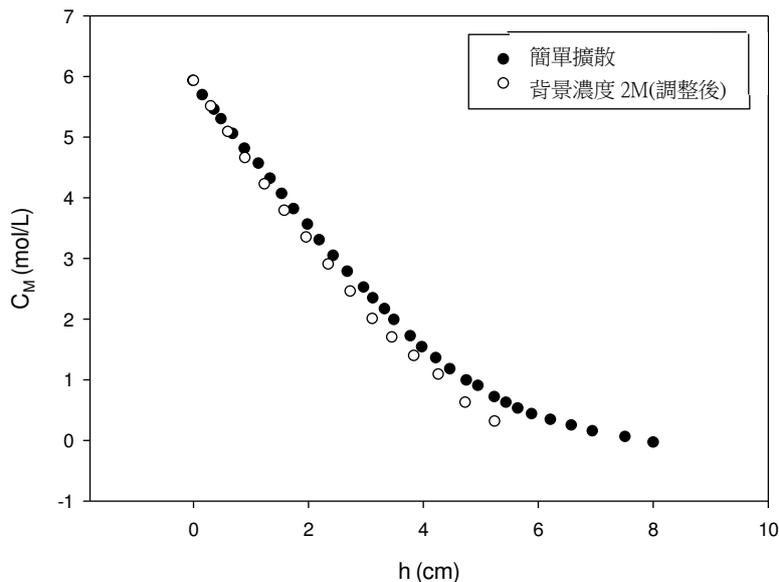


圖(23) NaCl 在簡單擴散與背景濃度 2M Day3 濃度分布

我們猜測背景濃度的影響，僅是將原本的濃度分布平移 2M，其修正後的分布函數仍然相同。為了驗證我們的假設，我們將背景濃度 2M 做以下數據調整：

$$C'_M = f'(x) = n_0 \times \left(\frac{f(x) - 2}{n_0 - 2} \right)$$

$f(x)$ = 原始濃度分布； n_0 = 簡單擴散底部濃度



圖(24) 將圖(23)做比例調整

經以上處理後，證明了我們的猜測：背景濃度的影響，僅是將原本的濃度分布平移而已，經過修正以後不同背景濃度其分布函數皆相同 (圖(24))。

三、修正的擴散方程式

(一) 修正擴散方程式

我們使用擴散理論為基礎，來解釋前述的現象。在僅考慮粒子熱運動而不考慮重力的狀況下，濃度分布可由菲克定律描述：

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2} \quad (\text{公式 3})$$

其中 $n(x, t)$ 為粒子在高度 x ，時間為 t 的數目密度， D 為擴散係數

然而在本實驗當中，我們需考慮重力對鉛直擴散的影響，則其方程式可修正為：

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2} + b \frac{\partial n(x, t)}{\partial x} \quad (\text{公式 4})$$

(詳細推導見附錄)

η 為黏滯係數

$$b = \frac{1}{6\pi\eta a} V(\rho - \rho_0)g$$

a 為粒子半徑

V 為粒子體積

g 為重力加速度

ρ 為粒子的質量密度

ρ_0 為液體的質量密度

雖然本實驗的實際情況可能更複雜，也許還需要考慮到更多的作用(如庫倫力)，但我們決定先用上式，對實驗做近似模型嘗試。而上式也滿足實驗二中的發現：背景濃度不會影響擴散模式。

再加上以下條件：

下端濃度恆為定值

$$n(x = 0, t) = n_0$$

上端濃度恆為零(前置實驗二)

$$n(x \rightarrow \infty, t) = 0$$

開始時除下端點外，其他處濃度為 0

$$n(x \neq \infty, t = 0) = 0$$

我們得其解為：

$$n(x, t) = n_0 \left[1 + \frac{1}{2} e^{\left(\frac{-bx}{D}\right)} \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x - bt}{\sqrt{4Dt}} \right) - \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{-(x + bt)}{\sqrt{4Dt}} \right) \right] \quad (\text{公式 5})$$

上式中之 $\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-z^2} dz$ ，為互補誤差函數。

而水溶液中粒子總數為

$$\int_0^\infty n(x) dx = n_0 \sqrt{\frac{4Dt}{\pi}}$$

四、確認修正的擴散方程式的正確性

我們必須處理實驗數據，與理論式比較，才能確認所使用的理論模型，是本實驗的良好近似。

(一) b 值估計

$$\eta = 1.14 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s} ; a = 10 \text{ \AA} ;$$

$$\rho_0 = \frac{1000 \text{ kg}}{\text{m}^3} ; m_{\text{粒}} \approx \frac{100 \times 10^{-3}}{6.02 \times 10^{23}} \text{ kg}$$

因此

$$\begin{aligned} b &= \frac{V(\rho - \rho_0)g}{6\pi\eta a} = \frac{(m_{\text{粒}} - V \times \rho_0)g}{6\pi\eta a} \\ &= \frac{\left(\frac{100 \times 10^{-3}}{6.02 \times 10^{23}} - \frac{4}{3} \times \pi \times (10^{-10})^3 \times 10^3\right) 9.8}{6 \times 3.14 \times 1.14 \times 10^{-3} \times 10^{-10}} \\ &= 7.4 \times 10^{-13} \text{ m/s} \end{aligned}$$

(二) 擴散係數 D 值計算

1. 實驗一中，同一時間，濃度梯度對高度的關係：

本實驗在實驗一當中擴散約 30 天，則可以估計 bt 之值

$$bt = 7.4 \times 10^{-13} \text{ m/s} \times (60 \times 60 \times 24 \times 30) \text{ s} = 1.9 \times 10^{-6} \text{ m}$$

再由擴散理論中得到的公式 5 中

$$n(x, t) = n_0 \left[1 + \frac{1}{2} e^{\left(\frac{-bx}{D}\right)} \cdot \text{erfc}\left(\frac{x - bt}{\sqrt{4Dt}}\right) - \frac{1}{2} \text{erfc}\left(\frac{-(x + bt)}{\sqrt{4Dt}}\right) \right]$$

由於本實驗的 $x_{\text{max}} = 0.02(20\text{cm}) \gg bt = 3.3 \times 10^{-6}$ ，故 $x \pm bt \approx x$ 且 $\frac{b}{D}x \approx 0$ 。

(查表之 D 之數量級為 $10^{-9} \text{ Pa} \cdot \text{s}$)

則式 3 可以近似為

$$n(x, t) = n_0 \text{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right)$$

而其濃度梯度即為

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(x, t)}{\partial x} &= \frac{\partial \left(n_0 \times \text{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right) \right)}{\partial x} \\ &= -n_0 \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} e^{\frac{-x^2}{4Dt}} \end{aligned}$$

可知濃度梯度對高度的關係為高斯分布。

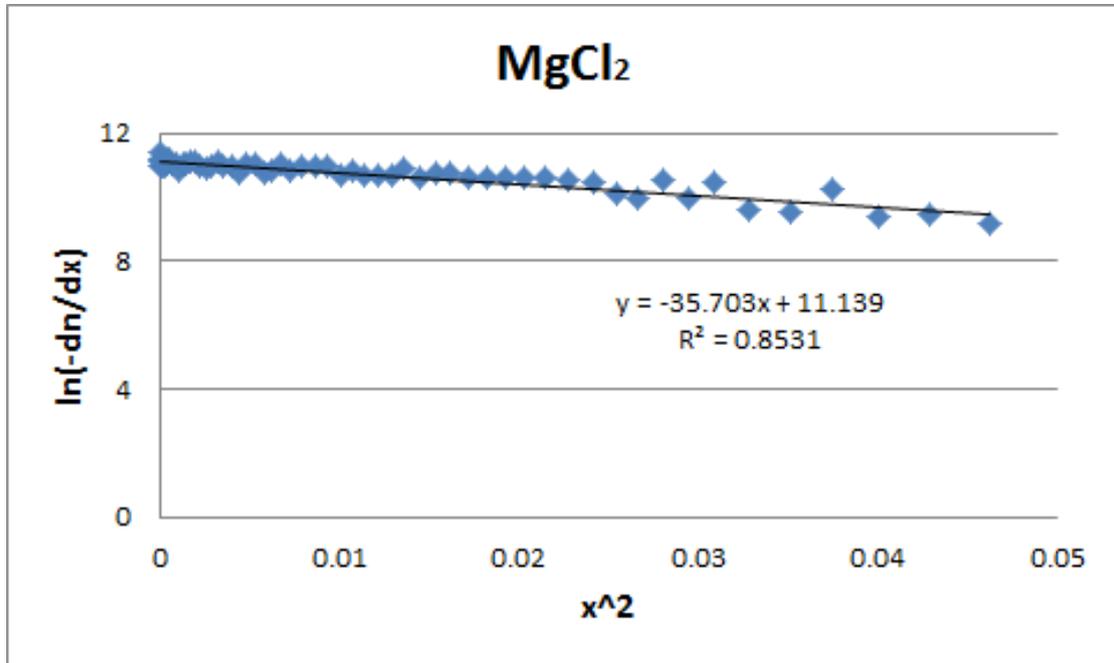
越往上濃度越低，故濃度梯度為負，移項可得

$$\ln\left(-\frac{\partial n(x, t)}{\partial x}\right) = \ln\left(\frac{n_0}{\sqrt{\pi Dt}}\right) - \frac{x^2}{4Dt}$$

取 $\ln\left(-\frac{\partial n(x,t)}{\partial x}\right)$ 對 x^2 作圖，應為一斜率為負值的直線

$$\text{斜率} = \frac{-1}{4Dt}$$

$$\text{截距} = \ln\left(\frac{n_0}{\sqrt{\pi Dt}}\right)$$



圖(25) MgCl_2 29 天 $\ln\left(-\frac{\partial n(x,t)}{\partial x}\right) - x^2$ 作圖

比較斜率係數後得到

$$\frac{-1}{4Dt} = -35.703$$

得到 $D = 2.79 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

藉由同樣的方法我們可以分析不同溶質不同天數的濃度分布數據並得到表(1)。可以發現擴散係數不隨時變，且有離子團之溶質其擴散係數較小。

時間(天)	KCl	Urea	NaCl	MgCl_2	Na_2CO_3	Na_2SO_4	KNO_3
1	3.4	2.6	2.4	3.7	1.0	2.6	2.1
3	3.2	2.3	2.7	4.0	0.9	1.3	1.3
5	3.6	2.4	2.6	3.8	0.9	0.9	1.4
7	3.5	2.4	2.5	3.4	1.4	1.4	2.6
15	3.5	2.5	2.8	3.1	1.2	1.1	0.9
18	3.1	2.5	3.6	3.1	1.3	1.2	1.2
25	3.1	2.4	2.8	3.2	1.2	0.9	1.6
29	3.0	2.9	2.6	3.1	0.8	1.0	1.8
平均	3.3	2.5	2.8	3.4	1.1	1.3	1.6

表(1) 不同溶質的擴散係數 (擴散係數單位 $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$)

由以上的步驟，我們可以確認，修正後考慮重力的擴散方程式，可以作為本實驗的良好近似模型。

五、分群理論

(一) 分群現象觀察與離子氛假設

由理論推導出的濃度分布，進而可得分布函數：

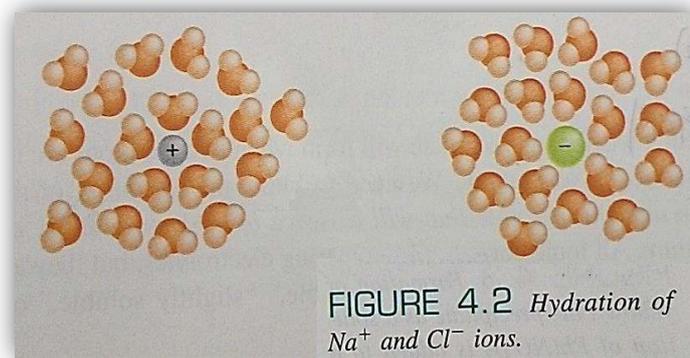
$$f(x) = \frac{n(x)}{\int_0^{\infty} n(x)dx} = \sqrt{\frac{\pi}{4Dt}} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right)$$

其 y 截距為 $\sqrt{\frac{\pi}{4Dt}} \propto \sqrt{\frac{1}{D}}$ ，對照圖(22)中的分群現象，發現各種溶質的擴散係數會分成特定兩種，而表(1)的實驗數據亦應證此結果。為了解釋溶質擴散係數的不同，我們做出了以下的假設：

溶質溶解水中後會被水分子包覆成離子氛，並在水中進行隨機碰撞而向上擴散。

(二) 無離子團溶質之擴散係數

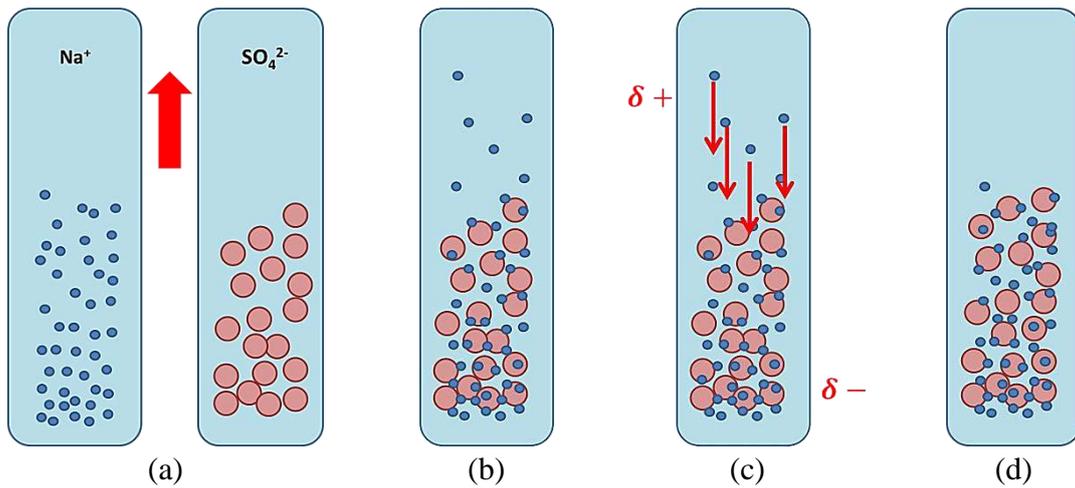
無離子團溶質解離後在水中形成離子氛後，可以視為大小相同、分別帶正電、負電的理想圓球(圖(26))。因此無離子團溶質其擴散係數會相同，與溶質種類無關。



圖(26) NaCl 解離後被水團包覆形成離子氛

(三) 有離子團溶質之擴散係數

有離子團的溶質(Na_2SO_4 、 Na_2CO_3 、 KNO_3)會在水中解離出大小不同的陽離子與陰離子團，分別被水團包覆而形成離子氛，陽離子(如 Na^+)被包覆成較小的離子氛，陰離子(如 SO_4^{2-})被包覆成較大的離子氛。假設離子氛在溶液中各自獨立地向上擴散(圖(27a))，則較大的粒子在水中向上擴散速度較慢，較小的粒子速度較快(圖(27b))。此特性會造成溶液頂部因為陽離子較多而帶 $\delta+$ ，底部因為陰離子團較多而帶 $\delta-$ (圖(27c))。但實際上，陰陽離子間會產生庫倫作用力，使得兩種離子氛靠近，因而整體的擴散係數變小(圖(27d))。



圖(27)離子團溶質在溶液中擴散情形

簡而言之，由於兩團離子氛大小不同，導致向上運動速度不同，進而導致電荷不均，因此彼此間產生作用力，導致有離子團溶質的擴散係數變小。

六、數值模擬

由討論四的結論，我們知道公式五可以描述本實驗擴散現象。回顧一開始的實驗動機，我們想探討長時間擴散後的溶液，是否會均勻的呢？於是我們進行了數值模擬。

(一) 以實驗測得的數據帶入擴散方程式之解

由於以上數值皆以秒(s)為單位，數值過小難以觀察。因此我們將時間的單位由秒改為以千年(ky)為單位

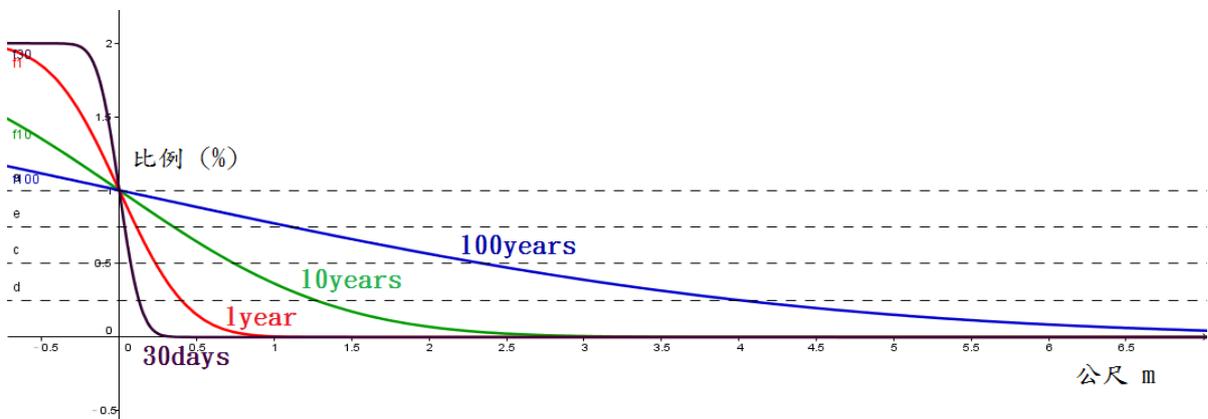
則

$$b = 7.4 \times 10^{-13} \text{m/s} = 0.023 \text{m/ky}$$

$$D = 1.93 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s} = 60.9 \text{m}^2/\text{ky}$$

將以上求得的參數帶入(公式 5)當中可以得到

$$n(x, t) = n_0 \left[1 + \frac{1}{2} e^{-0.00038x} \operatorname{erfc} \left(\frac{x - 0.023t}{\sqrt{243.6t}} \right) - \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{-(x + 0.023t)}{\sqrt{243.6t}} \right) \right]$$

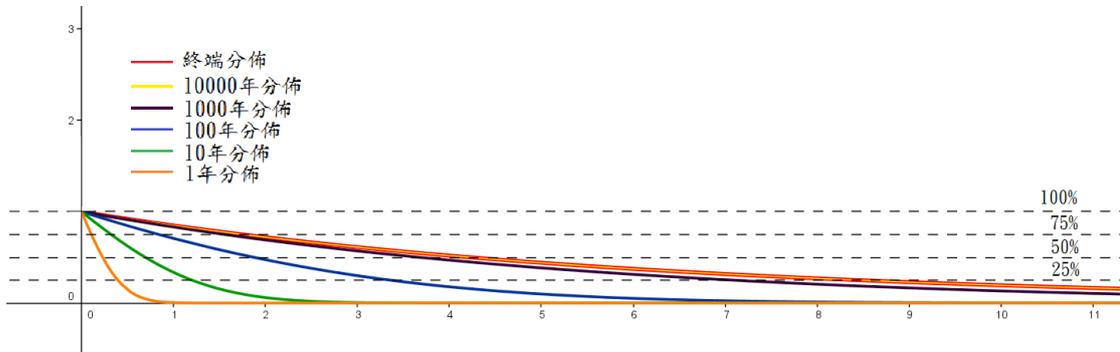


圖(28) 利用 GeoGebra 模擬濃度分布

(二) 將時間趨近於無限大之濃度分布

$$n(x, t \rightarrow \infty) = \lim_{t \rightarrow \infty} n_0 \left[1 + \frac{1}{2} e^{\left(\frac{-bx}{D}\right)} \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x - bt}{\sqrt{4Dt}} \right) - \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{-(x + bt)}{\sqrt{4Dt}} \right) \right]$$

$$= n_0 e^{\frac{-bx}{D}} = n_0 e^{\frac{-V(\rho - \rho_0)gx}{kT}}$$



圖(29) 時間趨近於無限大時會有終端分布(紅線)

由一與二的數值模擬可以發現在沒有外力作用下(攪拌)，可觀測的範圍內(溶液柱高度小於一公尺，時間小於一百年)，溶液並不會均勻(圖(28))。而在時間趨近於無限大，由數值模擬可以發現濃度分布不再變化，這與理論式 $t \rightarrow \infty$ 為一終端分布，有相同的結果(圖(29))，而且此終端分布亦為討論一中所假設的波茲曼分布相同。

陸、結論

1. 在前置實驗一中，我們獲得溶液濃度與偏移量的關係，故只需測得偏移量即可反求液體的濃度。
2. 在前置實驗二中，得知水溶液高度在 10cm 以上不會對濃度分佈產生影響，不須考慮上端邊界的影響。
3. 在討論二當中，發現背景濃度不影響修正過後的分布函數。
4. 由實驗數據與修正擴散理論發現溶質擴散係數分成兩種，有離子團的溶質擴散係數較小，無離子團的溶質擴散係數較大，並提出分群理論解釋。
5. 將實驗測得的擴散係數及修正擴散理論利用 GeoGebra 進行數值模擬，發現在一百年內溶液並不會到達均勻。
6. 利用數值模擬將 t 趨近千萬年與理論式 $t \rightarrow \infty$ 做比較，推測最終態為波茲曼分佈：

$$n(x, t \rightarrow \infty) = n_0 e^{\frac{-V(\rho - \rho_0)gx}{kT}}$$

柒、參考資料

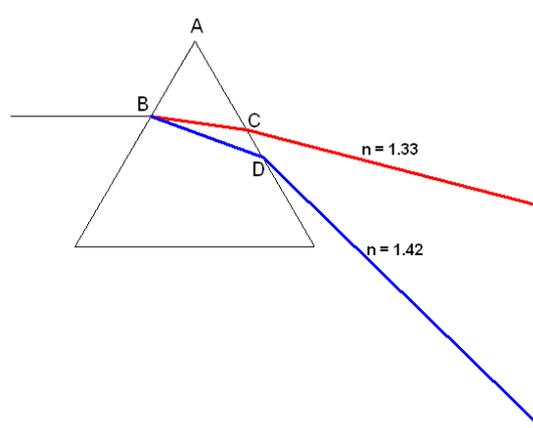
1. 黃振麟, 1982. 統計熱物理學之基礎(下冊), 初版, 徐氏基金會出版, p663~667.
2. 龐寧寧, 2006. 漫談布朗運動, 物理雙月刊, 28 卷, p2-11.
3. H. L. Pecseli, 2000. Fluctuations in Physics System, Cambridge University Press, UK.

捌、附錄

一、三稜鏡折射詳細推導

(一)濃度不同導致側位移不同

考慮濃度不同導致折射點不同(圖 C、D 點)之差異，因此我們取純水與飽和 NaCl 溶液做比較。實驗中三稜鏡為一邊長 5cm 之正三角形，而我們以木板控制 AB 距離為 2cm，如下圖。



在 $\triangle ABC$ 中，令光線進入 $\triangle ABC$ 之折射角 α ，則 $\angle ABC = 90^\circ - \alpha$ ， $\angle ACB = 30^\circ + \alpha$
由snell定律可知

$$\begin{aligned} \sin 30^\circ &= 1.33 \times \sin \alpha \\ \alpha &= 22.08^\circ \end{aligned}$$

由正弦定律可知

$$\begin{aligned} \frac{\overline{AB}}{\sin(\angle ACB)} &= \frac{\overline{AC}}{\sin(\angle ABC)} \\ \frac{2}{\sin(30^\circ + \alpha)} &= \frac{x_1}{\sin(90^\circ - \alpha)} \\ x_1 &= 2.349 \end{aligned}$$

在 $\triangle ABD$ 中，令光線進入 $\triangle ABD$ 之折射角 β ，則 $\angle ABD = 90^\circ - \beta$ ， $\angle ADB = 30^\circ + \beta$
由snell定律可知

$$\begin{aligned} \sin 30^\circ &= 1.42 \times \sin \beta \\ \beta &= 20.62^\circ \end{aligned}$$

由正弦定律可知

$$\begin{aligned} \frac{\overline{AB}}{\sin(\angle ADB)} &= \frac{\overline{AD}}{\sin(\angle ABD)} \\ \frac{2}{\sin(30^\circ + \beta)} &= \frac{x_2}{\sin(90^\circ - \beta)} \\ x_2 &= 2.422 \end{aligned}$$

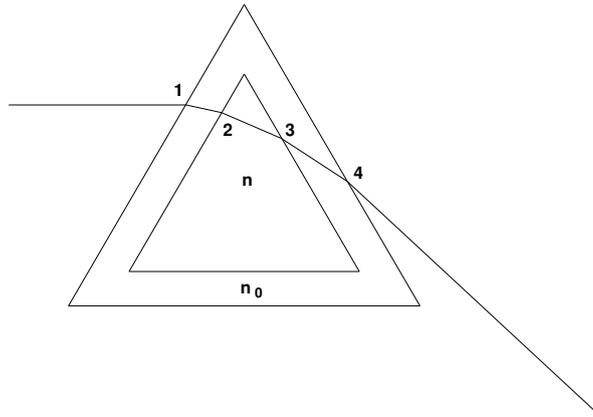
因此

$$\overline{CD} = x_2 - x_1 = 0.073$$

而在我們實驗當中投影於牆壁的偏移量約 20cm，僅影響測量值中的 0.3%，故可忽略濃度不同所導致的側位移

(二)玻璃厚度對折射公式的影響

實驗當中使用的三稜鏡玻璃厚度約為 0.2cm，為了檢察玻璃是否影響折射公式，以下為證明



令 α_i 為第 i 次折射之入射角， β_i 為第 i 次折射之折射角，玻璃折射率 n_0 ，溶液折射率 n

$$n \sin \alpha_1 = n_0 \sin \beta_1$$

$$n_0 \sin \alpha_2 = n \sin \beta_2$$

$$n \sin \alpha_3 = n_0 \sin \beta_3$$

$$n_0 \sin \alpha_4 = \sin \beta_4$$

其中 $\alpha_2 = \beta_1$ ， $\alpha_3 = 60^\circ - \beta_2$ ， $\alpha_4 = \beta_3$

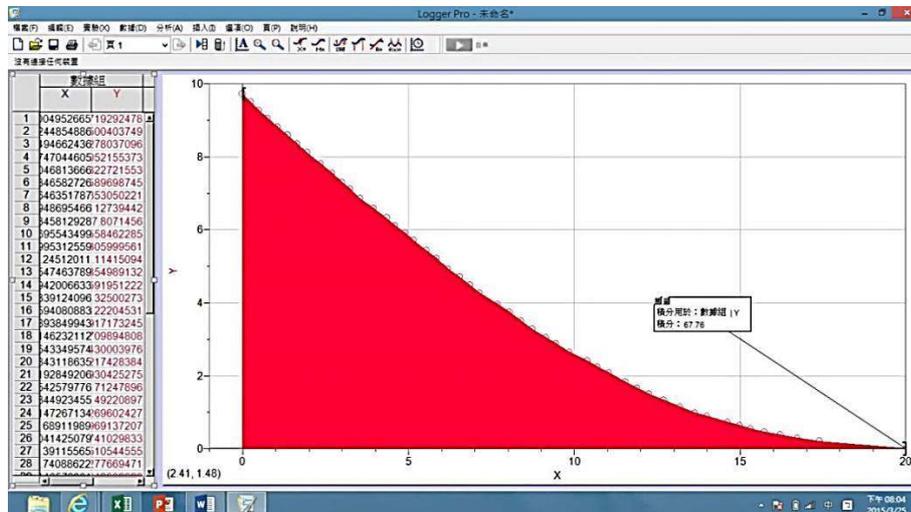
整理可得

$$\sin \beta_4 = \sin 60^\circ \sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha_1} - \sin \alpha_1 \cos 60^\circ$$

由此可知玻璃厚度不會影響折射公式中入射角與折射角間的關係。

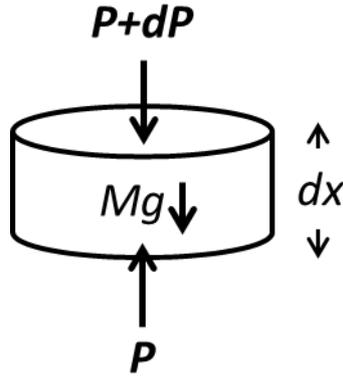
二、溶液中總粒子數計算

在討論中處理數據提到我們求取分布函數的方法是將濃度分佈除以溶液中總粒子數 $\int_0^\infty n(x) dx$ ，而後者可利用分析軟體 Logger-Pro 中的積分功能求得。



Logger-Pro 積分功能

三、修正擴散方程式推導



考慮一截面積為 A 的水團

由壓力公式可知

$$P = nk_B T$$

則

$$dP = dnk_B T$$

式中 n 為粒子密度

此時水團受力情形為

$$A(P + dP) - AP + Mg = AdP + Mg = F_{\text{水團受力}}$$

若分析水團中單一粒子受力情形則可寫成

$$\begin{aligned} \frac{AdP + Mg}{Adxn} &= \frac{1}{n} \frac{dP}{dx} + mg_{\text{粒子有效重力}} \\ &= \frac{1}{n} \frac{dn}{dx} k_B T + mg_{\text{粒子有效重力}} = F_{\text{粒子平均受力}} \end{aligned}$$

式中粒子於水團中有效重力可表為

$$mg_{\text{粒子有效重力}} = V(\rho - \rho_0)g$$

式中 V 為粒子體積， ρ 為水團密度， ρ_0 為粒子密度

因此

$$F_{\text{粒子平均受力}} = \frac{1}{n} \frac{dn}{dx} k_B T + V(\rho - \rho_0)g$$

由stokes理論可知粒子在水中受力為

$$\begin{aligned} F &= 6\pi\eta a \times v = F_{\text{粒子平均受力}} \\ 6\pi\eta a \times v &= \frac{1}{n} \frac{dn}{dx} k_B T + V(\rho - \rho_0)g \\ nv &= \frac{dn}{dx} \frac{k_B T}{6\pi\eta a} + n \frac{V(\rho - \rho_0)g}{6\pi\eta a} \end{aligned} \quad (\text{公式 4})$$

現在考慮一截面粒子數變化情形，則

$$\begin{aligned}\frac{dn}{dt} dx &= n dv \\ \frac{dn}{dt} &= \frac{ndv}{dx} = \frac{d(nv)}{dx}\end{aligned}$$

帶入式 6 可得

$$\begin{aligned}\frac{dn}{dt} &= \frac{d\left(\frac{dn}{dx} \frac{k_B T}{6\pi\eta a} + n \frac{V(\rho - \rho_0)g}{6\pi\eta a}\right)}{dx} \\ &= \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \frac{d^2 n}{dx^2} + \frac{V(\rho - \rho_0)g}{6\pi\eta a} \frac{dn}{dx}\end{aligned}$$

即

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2} + b \frac{\partial n(x, t)}{\partial x}$$

其中

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}, \quad b = \frac{V(\rho - \rho_0)g}{6\pi\eta a}$$

【評語】 040101

作者利用光線通過三稜鏡時之偏折角與稜鏡之折射率有關的特性及溶液之折射率會與濃度相關的特性，來量測沉澱於液體底部的溶質擴散後在鉛直面上濃度隨時間不同的變化，同時利用溶質有無離子團來改變的擴散係數大小，用以探討擴散理論與實驗結果做比較。

作者成功的將雷射光通過波雷棒製造柱狀光源以量測溶液濃度的垂直分佈，藉由量測不同溶質對時間的的擴散關係，發現有離子團的溶質(Na_2SO_4 、 KNO_3 等)的分布函數與無離子團的粒子(NaCl 、 KCl 等)的分布函數有分群的現象，並提出修正理論加以驗證。作者在擴散理論中加入時間項的推演，得知擴散平衡的時間尺度是很長的(百年以上)，並推測其最終態為波茲曼分佈，是份研究完整，表達清晰的研究成果。建議作者在量測數據的紀錄與分析上應加入適當的誤差量以呈現量測的準度，如果加大量測稜鏡與牆之距離，是否可以提升濃度量測的準度，是否有能力探討在動態平衡上的擴散(例如加入攪動)等議題也是有趣的。