

拡散速度とグラハムの法則

濱 田 圭之助*

(昭和60年10月31日 受理)

Rate of Diffusion and Graham's Law

Keinosuke HAMADA

(Received Oct. 31, 1985)

序 論

拡散速度はグラハムの法則に従う。すなわち温度一定であれば、ガスの拡散速度は分子量の平方根に逆比例する。ところが「アンモニアと塩化水素による白煙から拡散速度を求める実験についての批判」と題する論文¹⁾において、同論文著者は、拡散速度は拡散質と拡散媒との分子量の差によって決定されており、グラハムの法則に従っていないと結論を下している。筆者はこの点検討をこころみだが、実験結果はグラハムの法則に従っていることを確認した。

実験結果および考察

ガスの拡散速度は、拡散質分子と拡散媒分子の速度の差である。いまガス a, b の質量 (または分子量)^{*1)}を m_a , m_b , 速度を V_a , V_b すると、同じ温度ではガス a, b の運動エネルギーは等しいので、

$$\frac{1}{2} m_a V_a^2 = \frac{1}{2} m_b V_b^2 \quad \dots\dots(1)$$

$$\therefore V_b / V_a = \sqrt{m_a} / \sqrt{m_b} \quad \dots\dots(2) \quad \text{となる。}$$

つまり定温においては、ガスの速度は質量 (または分子量) の平方根に逆比例する。すなわちグラハムの法則である。

実験結果の考察

(1) 拡散速度——水平方向の移動速度^{*2)}——

測定………図 1 に測定装置が示されているが、拡散媒中を拡散質が拡散してくると、気体の密度などが変化するので、気体中を伝わる音速が変わってくる。S₁とS₂に拡散質

*長崎大学教育学部化学教室

*1) 分子量は質量に比例する。

*2) 原論文では、水平方向の移動速度は真の意味の拡散速度ではなく、拡散質と拡散媒との密度に基づく流れによる移動現象としているが、水平方向の移動速度が水平方向の拡散速度である。

1) 山村清二, 化学教育 31, 380 (1983)

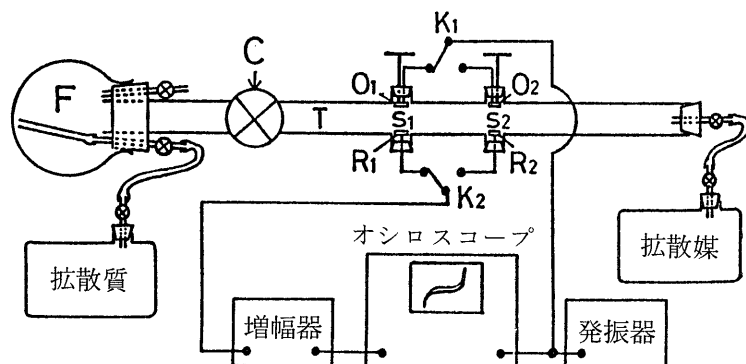


図1 拡散質の検出に超音波を用いた水平方向の移動速度測定装置

が到着したために生ずる変化を超音波により測定し、その間の経過時間を知れば S_1-S_2 間の距離が分っているので、拡散質の水平方向の移動速度すなわち拡散速度*2を知ることができる。

結果および考察……………図2は、各種気体の水平方向の移動速度に対する、拡散質の分子量のプロットを示すものである。

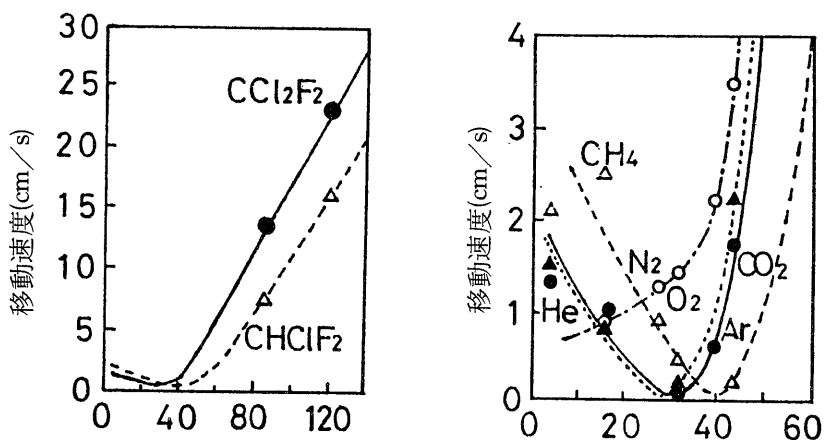


図2 各種気体の水平方向の移動速度
化学式は拡散質を示す。拡散媒は、He(O), N₂(▲),
空気(O)及びAr(△)

原論文著者は、水平方向の移動速度は拡散質の分子量が小さいほど大きくなるのではなく、拡散質と拡散媒の分子量の差（つまり密度の差）が最も小さくなる場所で最小になり、どちらの分子量が大きくてもその差が大きい程大きくなると解釈している。しかしながら、図2は明らかに放物線を描いており、その極小点は拡散媒の分子量の値である。つまり、拡散質と拡散媒が同一物質のときの拡散速度は0 cm/sであるということである。また原著者の言うように、拡散質と拡散媒の分子量の差が小さいほど、移動速度が小さくなるという点と一致している。

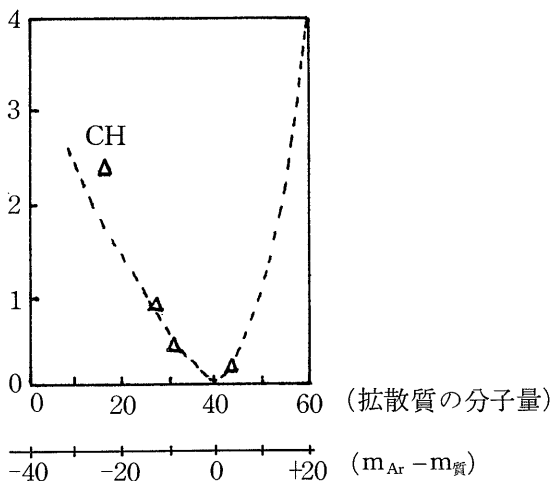


図3 分散媒Arに対する各種分子の移動速度^{*3)}

図3より $\vec{V} = k_1 (\Delta m)^2 = k_1 (m_{質} - m_{媒})^2$ (3)

ただし \vec{V} : 拡散速度, $m_{質}$, $m_{媒}$: 拡散質, 分散媒の分子量 (または質量)

図3の放物線の中心線より右のものは $m_{媒} > m_{質}$ ($\vec{v}_{媒} < \vec{v}_{質}$) の場合であり, 左のものは $m_{媒} < m_{質}$ ($\vec{v}_{媒} > \vec{v}_{質}$) の場合である。また拡散速度 V は(2)式つまりグラハムの法則より

$$\vec{V} = \vec{v}_{質} - \vec{v}_{媒} = k_2 (m_{質} - m_{媒}) \quad \dots(5) \text{ となる。}$$

(5)式は次のように変形できる。 $V = k_3 (m_{質}^2 - m_{媒}^2)$ (6)

すなわち拡散速度は, 拡散質分子と分散媒分子の質量の2乗の差に比例する。つまり両分子の速度の差に比例することになり, グラハムの法則に従っている。

(2) NH₃とHClの水平方向への移動速度の比

NH₃とHClの移動速度(拡散速度)がグラハムの法則に従うとすれば, 移動速度の比は両気体の分子量の比の逆数の平方根 $\sqrt{m_{HCl}/m_{NH3}} = 1.47$ に等しくなることが期待される。ところで実際には図3に示すように, 分散媒によってはこの比が1.5付近の値を示す場合もあるが, CH₄やHeの場合には1.0以下となり, とてもグラハムの法則に従うとは言えない, というのが原著者の述べるところである。

図1に示す装置では, $m_{質} < m_{媒}$ ($\vec{v}_{質} > \vec{v}_{媒}$) のときの拡散速度が測定できるのみであって, $m_{質} > m_{媒}$ ($\vec{v}_{質} < \vec{v}_{媒}$) の場合は測定できない。何となれば, 分散媒分子○中を拡散質分子●が右方向に追越したときにガスの密度等の変化が現われるが, その密度等の変化を計測するようになっている。 $m_{質} < m_{媒}$ ($\vec{v}_{質} > \vec{v}_{媒}$) の場合の拡散速度を測定するためには, 装置内に予め分子●を詰めておいて, 分子○を拡散させればよい。図2のように横軸に拡散質の分子を目盛っているときは, $m_{質} < m_{媒}$ のとき拡散速度は中心線より左側の放物線として表われ, 逆の $m_{質} > m_{媒}$ の場合には中心線より右側の放物線として表われる。

しかしながら図4のように, 横軸に分散媒の分子量を目盛った場合, $m_{質} < m_{媒}$ ($\vec{v}_{質} > \vec{v}_{媒}$) のときには拡散質の拡散媒中の拡散速度が測定できる。しかし $m_{質} > m_{媒}$ ($\vec{v}_{質} < \vec{v}_{媒}$) のときには, 拡散質の拡散媒中の拡散速度ではなく, 拡散質中への拡散媒の拡散速度を

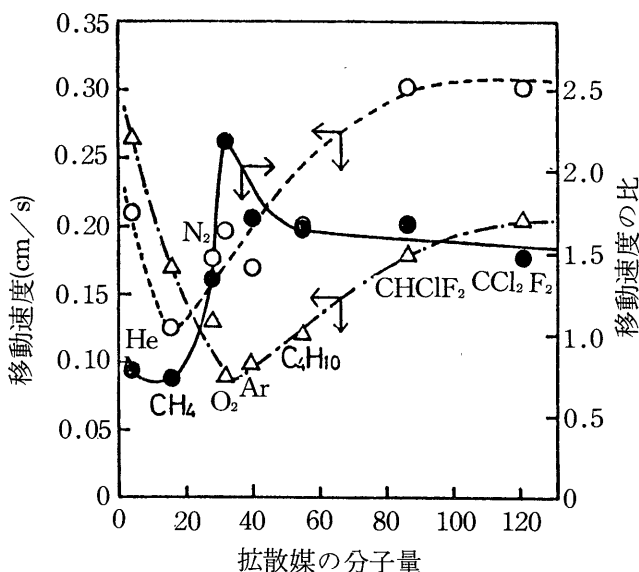


図4 種々の拡散媒中での N_3 と HCl の移動速度及び移動速度の比($v_{\text{NH}_3}/v_{\text{HCl}}$)
化学式は拡散媒を示す。
移動速度は○(NH_3)及び△(HCl),移動速度の比は●

測定していることになる。要するに図1の装置では、拡散質分子の速度が拡散媒分子の速度より大きくないと測定できないのである。

具体的に示してみよう。たとえば拡散媒 Ar (分子量40) 中での拡散質 NH_3 (分子量17) の場合、 $\vec{v}_{\text{NH}_3} > \vec{v}_{\text{Ar}}$ であって、拡散媒 Ar 中の拡散質 HCl (分子量36.5) の場合も $\vec{v}_{\text{HCl}} > \vec{v}_{\text{Ar}}$ であるので、拡散媒 Ar 中の NH_3 と HCl の拡散速度を測定していることになる。事実両者の測定値の平方根の比は1.75付近で、グラハムの法則に従っている。ところがたとえば、拡散媒として CH_4 (分子量16) を使用する場合、 \vec{v}_{CH_4} の方が \vec{v}_{NH_3} や \vec{v}_{HCl} より大きいのであるから、測定しているのは CH_4 中の NH_3 や HCl の拡散速度ではなく、 NH_3 あるいは HCl 中での CH_4 の拡散速度である。つまり拡散媒 CH_4 や He 中では、測定値は NH_3 や HCl の拡散速度ではなく、拡散媒 NH_3 や HCl 中での CH_4 や He の拡散速度である。したがって拡散媒として、 NH_3 や HCl より分子量の小さい分子を使用したときの $\sqrt{m_{\text{HCl}}/m_{\text{NH}_3}}$ の値が、1.47より大きく外れるのは当然である。拡散媒が O_2 (分子量32) のときは、 NH_3 (分子量17) については NH_3 の拡散速度であり、 HCl (分子量36.5) のときは O_2 の拡散速度であるため、その速度の比が特に異常を示したものと思われる。

おわりに

原著者は、実験結果はグラハムの法則に合わない結論している。しかしながら本論文で述べたように、実験結果は見事にグラハムの法則に合っているのである。原著者をして誤らしめた原因は、放物線のカーブを直線と見誤った点にある。実験装置のアイデアもよく、結果もグラハムの法則を説明しているだけに、まさに九仞の功を一簣に欠く感がある。ここに原著者に論文の検討・再提出を進言する次第である。