

氣體的擴散及逸散

魏蘊聰

國立臺灣師範大學化學系

格銳目 (Graham) 有關氣體擴散的論文，發表於 1833 年，說明在壓力均衡的情況之下，兩種氣體相互擴散時，其流量 (fluxes) 與分子量的平方根成反比。13 年後，格銳目 又發表了有關氣體通過小孔向真空逸散的研究，「二種氣體在同壓之下的逸散流量，與分子量的平方根成反比」。雖然擴散速率與逸散速率均與分子量的平方根成反比，但其基本機構是不同的。格銳目 並且發現，逸散定律只適用於氣體分子通過薄片上小孔的情況，若以細管 (capillary tube) 代替薄片，氣體的瀉出與分子量之間的簡單關係，就不成立了。格銳目 稱後者為發散 (transpiration)，或稱黏滯流動 (viscous flow)。在一系列的研究之後，格銳目 將氣體分子在等溫之下，通過多孔質 (porous media) 的情況，分為：

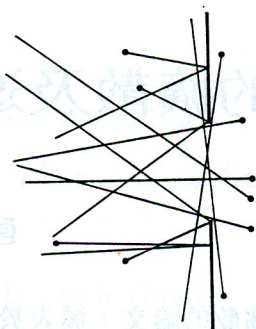
- (1) 逸散：現在常稱自由分子流 (Free molecule flow) 或 Knudsen 流 (Knudsen flow)。其情況為壓力很低，將分子與分子的碰撞和分子與多孔壁的碰撞相比較，前者可以忽視。
- (2) 發散：或稱黏滯流動 (laminar viscous flow)，是由壓力梯度產生的連續流動，有時也稱對流 (convection) 或量流 (bulk flow)。這種情形是壓力比較高，分子與分子間的碰撞超過了分子與多孔壁的碰撞。
- (3) 擴散：混合氣體各物種由於組成梯度的影響而移動，也是連續現象，分子與分子間的碰撞超過了分子與多孔壁的碰撞。

本文將簡述逸散及擴散的理論及實驗。

一、逸 散

1. 原理

逸散的情形可簡示如圖一



圖一 氣體分子通過器壁小孔的情形。小孔的直徑甚小於分子的平均自由徑 (mean free path)。

假設(1)在定溫之下，分子速率的分佈合於馬克士威爾 (Maxwell) 的分佈律，(2) 多孔壁上之小孔甚小，氣體分子不會量流 (bulk flow)，只能依其混亂的運動途徑，經由小孔逸出。(3)在逸散過程中，氣體的壓力或濃度不變。(4)任一分子，只要進入小孔即可成功的逸出，也即小孔的長度，或多孔壁的厚度要甚小於其直徑。

根據上述假設，可以導出

逸散速率 (R_{eff}) = 碰壁率 $\times$ 小孔面積

$$R_{eff} = \frac{1}{4} n \bar{c} \times S \quad \text{--- ①} \quad n : \text{單位體積內的分子數}$$

$\bar{c}$: 氣體分子平均速率

S : 小孔面積

由理想氣體方程式知

$$n = \frac{N_0 P}{RT} \quad \text{--- ②} \quad N_0 : \text{阿佛加厥常數}$$

由氣體動力論導出

$$\bar{c} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad \text{--- ③} \quad M : \text{氣體分子量}$$

將②，③兩式代入①，得氣體的逸散速率。

$$R_{eff} = \frac{1}{4} \left(\frac{N_0 P}{RT} \right) \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} S \quad T : \text{絕對溫度}$$

$$= P \left(\frac{1}{2 \pi k T m} \right)^{1/2} S \quad \text{——— ④} \quad m : \text{一個分子的質量, } m = \frac{M}{N_0}$$

$$k : \text{波茲曼常數, } k = \frac{R}{N_0}$$

逸散速率與壓力成正比，與溫度及分子量的平方根成反比。兩種不同的氣體A及B，在同溫同壓之下，其逸散速率之比與其分子量的平方根成反比。

$$\frac{(R_{\text{eff}})_A (\text{每秒分子數})}{(R_{\text{eff}})_B (\text{每秒分子數})} = \left(\frac{m_B}{m_A} \right)^{1/2} = \left(\frac{M_B}{M_A} \right)^{1/2} \quad \text{——— ⑤}$$

m_A, m_B 為A或B一個分子的質量。

M_A, M_B 為A或B之分子量。

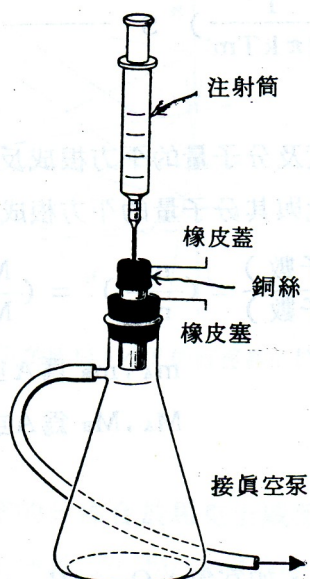
2. 逸散實驗：

(1) 藥品及器材：

- 測定逸散速率之氣體，如空氣， O_2 ， H_2 ， CO_2 等。
- 甘油約3～4滴。
- 100 mL的注射筒，附針頭（27 gauge，截短約6 mm長）。
- 4-L抽濾瓶，附橡皮塞。
- 玻璃管（長約10-cm，外徑約19 mm）
- 橡皮蓋（蓋在19 mm的玻璃管口徑上）。
- 銅絲（18 gauge）。
- 真空泵浦。
- 計時器（手錶或馬錶）。

(2) 實驗步驟：

- 橡皮塞打孔，將外徑19 mm的玻璃管插入孔內，玻璃管上端蓋以橡皮蓋，並以銅絲綁緊，塞在4-L的抽濾瓶上。
- 將注射筒之內管壁塗少許甘油，以增加滑潤性。
- 開動真空泵浦，將4-L抽濾瓶抽空。
- 以注射筒取空氣100 mL，小心將注射筒插入19 mm玻璃管上的橡皮蓋中央，如圖(二)。



圖二 逸散裝置。

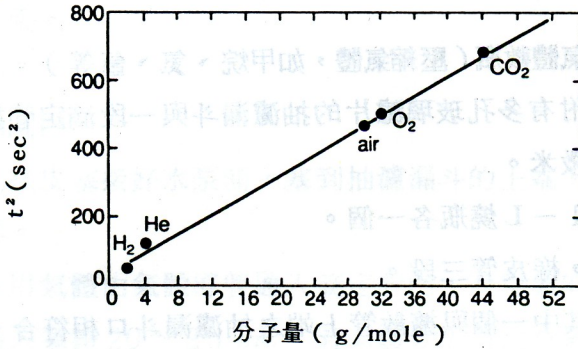
- (e) 立即計時，至 90mL 空氣逸入真空瓶內止，記下所需的時間。
- (f) 以其他氣體代替空氣，重複(c)至(e)各步驟。
- (3) 注意事項：
- (a) 抽真空時，以布將抽濾瓶包裹，以防爆炸，產生危險。
- (b) 不要用有毒的氣體作為逸散氣體，以免危險。
- (c) 注射針頭極利，注意不要刺傷手指。
- (4) 實驗結果：

以 H_2 、He、空氣、氧及二氧化碳為逸散氣體，90mL 逸散所需時間如表一

表一 氣體逸散所需時間

氣體 Gas	時間 (秒) $t(\text{sec})$	(時間) ² (秒) ² $t^2(\text{sec}^2)$	分子 量 (克 / 莫耳)
H_2	7.2	52	2.0
He	11.2	125	4.0
air	21.7	471	29.0
O_2	22.5	506	32.0
CO_2	26.2	686	44.0

以 t^2 對分子量作圖為直線，



圖三 t^2 與分子量之關係

可知逸散所需時間與分子量平方根成正比。由於逸散時間與逸散速率成反比，得知逸散速率與分子量平方根成反比。

二、擴 散

1. 原理

當系統內兩種或兩種以上的氣體或同位素，有濃度梯度存在時，即產生擴散，向濃度梯度消失，氣體達到均勻狀態進行。擴散與逸散或黏滯流動不同，擴散是因濃度梯度的存在而非壓力梯度。

設想兩種氣體間有一多孔隔膜，若沒有壓力梯度，則此隔膜所受的力為零。氣體給予多孔隔膜的力乃由於氣體分子對隔膜的碰撞。依牛頓第二定律，在沒有壓力梯度的情況之下，其中一種分子給予多孔隔膜的動量，必為方向相反的另一種分子所平衡。設兩種分子的流量 (flux) 分別為 J_1 、 J_2 ，質量為 m_1 、 m_2 ，平均速率為 v_1 、 v_2 ，則

$$J_1 m_1 v_1 = J_2 m_2 v_2$$

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{m_2 v_2}{m_1 v_1} = \left(\frac{m_2}{m_1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{⑥} \quad \text{因 } v \propto m^{-\frac{1}{2}}$$

由⑤，⑥二式知，逸散速率與擴散速率均與分子量的平方根成反比，但其基本機構不同。逸散速率與分子的平均速率成正比，而擴散速率與分子的動量成反比。

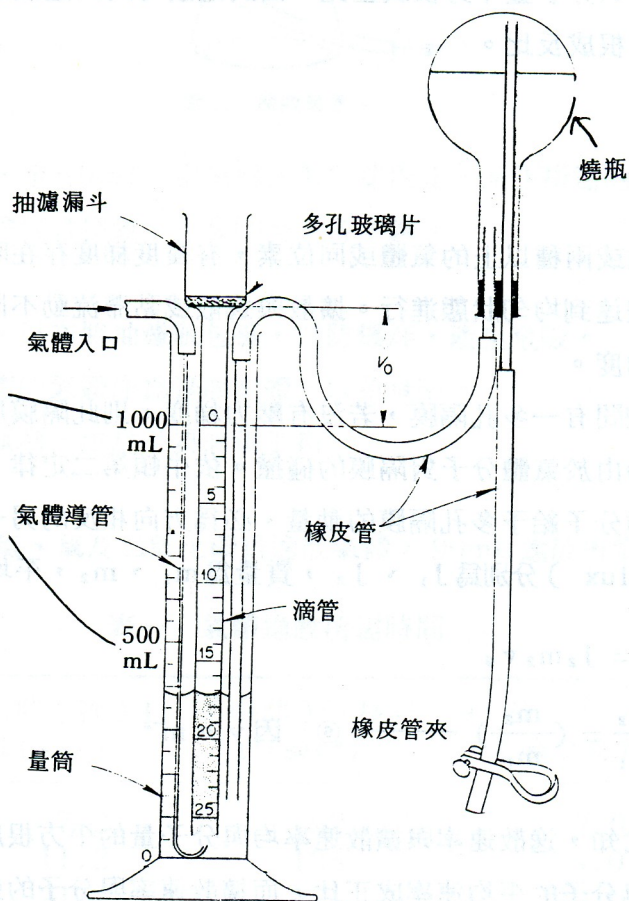
此外，逸散定律與擴散定律的適用範圍，也有很大的差異。逸散定律僅適用於分子平均自由徑甚大於小孔面積的情況；擴散定律可適用於任何多孔質，壓力範圍包括了自

由分子區至流體動力區 (hydrodynamic region) 。

2. 擴散實驗

(1) 藥品及器材

- (a) 擴散實驗所用氣體數瓶(壓縮氣體，如甲烷、氮、氫等)。
- (b) 擴散管——將附有多孔玻璃濾片的抽濾漏斗與一段滴定管接合起來即成。玻璃濾片的小孔直徑約為1微米。
- (c) 1-L量筒及1-L燒瓶各一個。
- (d) 玻璃導管兩支，橡皮管三段。
- (e) 橡皮塞二個，其中一個與擴散管上端之抽濾漏斗口相符合，打單孔，插入約10-cm長的玻璃管。另一個與1-L燒瓶口相吻合，打雙孔，插入長、短玻璃管各一支(見圖四)。



圖四 擴散管及其附屬設施。氣體由左上之氣體入口處通入滴管內。倒置的燒瓶用以調節量筒內的水位，使擴散管內外水位相同。

(f) 橡皮管夾一個。

(g) 10mL 量筒一支。

(h) 濾紙一張。

(2) 實驗步驟：

(a) 裝置如圖四。

(b) 將單孔橡皮塞接好水泵浦，塞到抽濾漏斗的上端，開動水泵浦，使滴定管內水柱上升至刻度零。

(c) 將擴散用氣體由氣體導管通入滴定管內，設空氣的分子量為 29，若氣體分子量比空氣小，通入氣體 20～25 mL，若氣體分子量比空氣大，則通入約 10 mL。

(d) 打開橡皮管夾，將倒置的燒瓶上下移動，使擴散管內外水面一致，記下氣體的確實體積。

(e) 擴散進行中，隨時保持管內外水平面一致，至體積不再變化為止，記下擴散管內空氣的體積。

(f) 以不同的氣體作實驗，重複(b)至(e)各步驟。

(g) 測量擴散管內由玻璃濾片至零刻度之間的體積——將擴散管倒置，加水至零刻度，將水倒入 10 mL 量筒內，測其體積，記作 V_0 。

$$(h) \text{ 由 } \frac{J_{\text{氣體}}}{J_{\text{空氣}}} = \frac{V_{\text{氣體}}}{V_{\text{氣體}} + \Delta V} \quad \text{——⑦}$$

計算該氣體與空氣擴散速率之比。其中 ΔV 為最終的空氣體積與通入的氣體體積之差。

(3) 注意事項：

(a) 抽濾漏斗的玻璃濾片，其小孔直徑約 1 微米 (1 micron)，若孔太大，擴散太快，氣體的初體積不易測準確。擴散時，漏斗上方放置潮濕的濾紙一張，使擴散進去的空氣飽和水蒸汽。

(b) 擴散用氣體通入要快，並且立即記下體積，因為氣體一經通入，擴散立即進行。

(c) 在定壓之下，氣體的流速方能與分子量的平方根成反比，因此在擴散進行中，要隨時保持擴散管內外水面平行。

(4) 實驗結果：

將空氣的分子量定為 29，可得如下之結果：

表二 定壓之下擴散速率之比

氣體	$J_{\text{gas}}/J_{\text{air}}$	$(m_{\text{air}}/m_{\text{gas}})^{1/2}$
He	2.7	2.7
CH ₄	1.3	1.3
Ar	0.86	0.85

三、氯化銨環實驗

高中化學實驗手冊、第一冊、實驗五，氣體的擴散，實驗中以濃鹽酸（12 M）及濃氨水（15 M）所產生的氯化氫及氨氣體，分別自玻璃管之兩端，通過管中的空氣，向管之中央擴散，至二種氣體相遇，生成白色的氯化銨環。在化學實驗活動記錄簿中，由產生氯化銨所需要的時間，及白色環距兩端的距離，分別計算兩種氣體的擴散速率 V_{HCl} ， V_{NH_3} ，及擴散速率之比 $V_{\text{NH}_3}/V_{\text{HCl}}$ ，與該二氣體分子量平方根之比， $\sqrt{M_{\text{HCl}}}/\sqrt{M_{\text{NH}_3}}$ ，相比較，以期獲得「氣體的擴散速率與其分子量的平方根成反比」的結論。

實驗結果，常產生相當大的誤差，曾有研究建議，改用乾燥的氯化氫及氨，並且先調節二種氣體的壓力，使與大氣壓力相等，然後再將兩種氣體同時連接於擴散管之兩端，以減少誤差。

基本上，在氯化銨環實驗中，包括有三種氣體，氨、氯化氫、空氣。實驗進行中，氨穿過空氣，氯化氫也通過空氣。兩種氣體相遇，生成氯化銨白色環時，兩種氣體所行距離之比，為此二氣體通過空氣的流速之比，其值等於二氣體向空氣擴散的擴散係數之比。設兩種氣體A、B向第三種氣體C中擴散，則

$$\frac{(R_{\text{diff}})_{\text{A} \rightarrow \text{C}}}{(R_{\text{diff}})_{\text{B} \rightarrow \text{C}}} = \frac{D_{\text{AC}}}{D_{\text{BC}}} \quad \text{--- ⑧}$$

$(R_{\text{diff}})_{\text{A} \rightarrow \text{C}}$: A向C擴散的擴散速率。

$(R_{\text{diff}})_{\text{B} \rightarrow \text{C}}$: B向C擴散的擴散速率。

D_{AC} : A向C擴散的擴散係數。

D_{BC} : B向C擴散的擴散係數。

若將氣體分子視為有一定大小的彈性球，A氣體向C擴散的擴散係數可以由下式表示之。

$$D_{Ac} = \frac{3}{8n\sigma A^2c} \left[\frac{kT(m_A + m_c)}{2\pi m_A m_c} \right]^{1/2} \quad \textcircled{9}$$

m_A, m_c 分別為 A、C 分子之質量。

σ_{Ac} 為碰撞直徑，可以 $(\sigma_A + \sigma_c)/2$ 概算之。

⑨式代入⑧式，得

$$\begin{aligned} \frac{(R_{diff})_{A \rightarrow c}}{(R_{diff})_{B \rightarrow c}} &= \frac{\sigma_{Bc}^2}{\sigma_{Ac}^2} \left[\left(\frac{m_A + m_c}{m_B + m_c} \right) \frac{m_B m_c}{m_A m_c} \right]^{1/2} \\ &= \left(\frac{\sigma_{Bc}}{\sigma_{Ac}} \right)^2 \left(\frac{m_A + m_c}{m_B + m_c} \right)^{1/2} \left(\frac{m_B}{m_A} \right)^{1/2} \quad \textcircled{10} \end{aligned}$$

其擴散速率之比，可分為 a， $\left(\frac{\sigma_{Bc}}{\sigma_{Ac}} \right)^2$ ；b， $\left(\frac{m_A + m_c}{m_B + m_c} \right)^{1/2}$ ；及 c， $(m_B/m_A)^{1/2}$

三項之乘積。若 C 分子的分子量及直徑均甚大於 A、B，則 a，b 二項可以忽視，⑩式與格銳目定律相符合。

在氯化銨環實驗中設空氣的分子量為 29，a 項為 1.04，b 及 c 分別為 0.84 及 1.47，則

$$\begin{aligned} \frac{(R_{diff})_{NH_3-air}}{(R_{diff})_{HCl-air}} &= \frac{D_{NH_3-air}}{D_{HCl-air}} = (1.04)(0.84)(1.47) \\ &= 1.28 \end{aligned}$$

Mason 等以直徑 22 mm，長 120 cm 的玻璃管做實驗，使用 12 M 的 HCl，6 M 的 NH_3 ，得到的結果為 1.27 ± 0.02 。彼等並且發現，玻璃管直徑的大小，對實驗有顯著的影響，採用直徑 38 mm 的粗玻璃管，有對流現象發生，若採用 16 mm 的細玻璃管，也有反常現象。

四、結 語

氯化銨環的生成，是一個很有趣的實驗，器材簡單，操作容易，結果明顯。不但高

中化學實驗樂於採用，大一普化教材中，也常用來作為氣體擴散的示範實驗。在示範實驗的圖示中，氯化銨環至 NH_3 端之距離，與至 HCl 端距離之比，有的為1.4 (Gillespie ; Chemistry, 2nd pl43)，有的為1.5 (Zumdahl ; Chemistry , p.181)，只有Keenan第六版 (Keenan ; General Chemistry, 6th ed.) 為1.27 (42 cm / 33 cm)，並且特別說明，此實驗與格銳目的擴散實驗，不太相同，情形較為複雜。

依高中化學手冊的條件進行實驗， NH_3 行經的距離，與 HCl 行經距離之比，常大於分子量平方根之反比 1.47，若以擴散係數比1.28作為理論值，其誤差會更大。推其原因，除了氨水濃度過高外，可能是濕氣 (moisture) 的影響。台灣地區在一般情況下，濕度都相當高。當 HCl 與 NH_3 二種氣體通過玻璃管中的空氣時， HCl(g) 可能與空氣中的濕氣 $\text{H}_2\text{O(g)}$ 結合，生成氣態離子對 $\text{H}_3\text{O}^+\text{Cl}^-(\text{g})$ ，使其質量與碰撞半徑都增大了，以致擴散速率減小。而 NH_3 為弱鹼，不易與 $\text{H}_2\text{O(g)}$ 作用，也即不受空氣中濕氣的影響。如果將擴散管內先通以乾燥的空氣，或是在氣候乾燥的地區進行實驗，此項影響，或可忽視。

在康⁽²⁾等的改進實驗中，已有1.37的比值 (實際數據為：擴散速率 $\text{HCl}/\text{NH}_3 = \frac{28.9}{39.7}$ ，改為 NH_3/HCl 即為1.37) 出現，若將管內先充以乾燥的空氣，近於1.28的數據，並非不可能。不過，將這些改進同時加入實驗步驟中，又可能使實驗操作較為複雜，費時也較長。而且擴散係數的講解，在高中階段是否適當，也是需要考慮的。最少我們可以告訴同學，這個實驗所用的實驗情況。與格銳目的實驗情況不盡相同，理論值與格銳目定律也會有所差異。

五、參考資料

1. 高級中學化學實驗手冊，第一冊。
2. 康薰月，化學41,83 (1983)。
3. A.D.Kirk, J. Chem Edu. 44,745(1967)
4. R.B. Evans, L.D. Love, J. Chem. Edu. 46, 423(1969)
5. E.A. Mason, J. Chem. Edu. 46,358(1969); 44,740(1967)
6. B.E. Shakhshiri, Chemical Demonstration, Volume 2 (1985) The Univ. of Wisconsin Press.