KİNETİK GAZ KURAMI

- **Maxwell - Boltzmann Enerji ve Hız Dağılımları**

İçinde N molekül bulunan ve toplam enerjisi E olan bir gaz düşünelim. Gaz içindeki her molekül başına düşen E/N ortalama enerjisi çoğu molekülün sahip olduğu enerjiden farklıdır.

Esnek çarpışmalar sırasındaki enerji değiş tokuşundan dolayı moleküllerin enerjisi ve dolayısıyla hızı sürekli değişmektedir. Gaz içinde her ε_i enerjisine sahip moleküllerin sayısı N_i ise toplam enerji $E = \Sigma N_i \varepsilon_i$ olacaktır.

Sıcaklığı T olan bir gaz içinde enerjisi ε ve $\varepsilon + d\varepsilon$ arasında bulunan moleküllerin kesrini veren bağıntıya ***enerji dağılımı***, hızı *v* ve *v* + d*v* arasında bulunan moleküllerin kesrini veren bağıntıya ise ***hız dağılımı*** adı verilmiştir.

Gauss dağılımından yola çıkılarak Maxwell tarafından 1860 yılında sonuçlandırılan çalışmalar Boltzmann tarafından 1871 yılında daha da geliştirilerek enerji dağılımı ve hız dağılımını veren bağıntılar kuramsal olarak bulunmuştur.

Maxwell - Boltzmann dağılımı olarak bilinen sonuçlar 1920 yılında Stern ve daha sonra 1927 yılında Eldridge tarafından yürütülen deneysel çalışmalarla doğrulanmıştır.

KİNETİK GAZ KURAMI

Sıcaklığı T olan bir gaz içindeki moleküllerin üç boyutlu hareketi göz önüne alınarak türetilen Maxwell - Boltzmann enerji ve hız dağılımları sırayla aşağıdaki gibidir.

$$\frac{dN}{N} = \frac{2}{\pi^2 (k_B T)^{3/2}} \varepsilon^{1/2} e^{-\varepsilon/k_B T} d\varepsilon$$

$$\frac{dN}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} v^2 e^{-\left(\frac{1}{2}\right) m v^2 / k_B T} dv$$

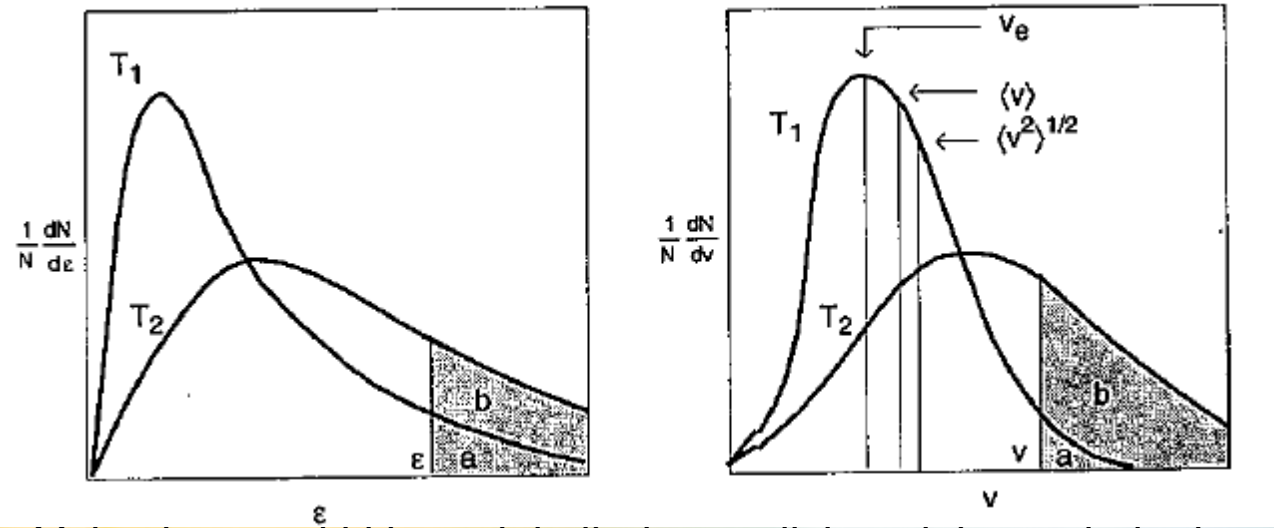
Kinetik enerji ile hız arasındaki $\varepsilon = (1/2)\, m v^2$ bağıntısından dolayı enerji dağılımı bilinirken hız dağılımına, ya da hız dağılımı bilinirken enerji dağılımına geçilebilir.

Enerjisi ε ve $\varepsilon + d\varepsilon$ arasında ve dolayısıyla hızı v ve $v + dv$ arasında olan moleküllerin kesri dN/N olmaktadır.

Genişliği birim enerjiye ve birim hıza eşit olan aralıklarda bulunan moleküllerin kesri sırayla $(1/N)(dN/d\varepsilon)$ ve $(1/N)(dN/dv)$ şekillerinde tanımlanır.

Farklı sıcaklıklarda bu tanımlara göre hesaplanarak çizilen Maxwell - Boltzmann enerji ve hız dağılımları Şekil'de görülmektedir.

KİNETİK GAZ KURAMI



Sıcaklık yükseldikçe dağılım eğrilerinin genişleyen maksimumları sırayla daha yüksek enerji ve daha yüksek hız bölgelerine kaymaktadır.

Yükselen sıcaklıkla moleküllerin enerjisi ve dolayısıyla hızları arasındaki farklılıklar gitgide azalmaktadır. Farklı sıcaklıklar için çizilen eğrilerin altında kalan alanlar toplam molekül sayısına eşit olduklarından birbirlerine de eşittirler.

Herhangi İki enerji veya herhangi iki hız arasında kalan moleküllerin kesri bu hızlar arasına karşılık gelen alanlara eşittir.

Enerjisi herhangi bir ε değerinden ve bu enerjiye karşılık gelen hızın *v* değerinden büyük olan moleküllerin kesri T_1 sıcaklığında ***a*** alanına eşit iken, T_2 sıcaklığında ***a + b*** alanına eşittir.

Buna göre, sıcaklık yükselirken yüksek enerjili moleküllerin sayısı da yükselmektedir.

KİNETİK GAZ KURAMI

✓ **Molekül hızları**

$(v^2)^{1/2}$: Hız kareleri ortalamasının karekökü,

(v) : Ortalama hız ve

v_e : En olası hız.

1. Kinetik gaz kuramından türetilen bağıntısından hız kareleri ortalamasının karekökü için,

$(v^2)^{1/2} = (3RT/M)^{1/2} = (3k_BT/m)^{1/2} = (3pV/M)^{1/2} = (3p/\rho)^{1/2}$ eşitliği yazılabilir. Hız kareleri ortalaması için ortalama değer formülünden,

$(v^2) = (1/N)\ \Sigma\ v_i^2 = (1/N)\ \int_0^\infty v^2\ dN$ eşitliği yazılabilir. Maxwell - Boltzmann hız dağılımı olarak verilen bağıntıdan dN çekilip son bağıntıda yerine yazılırsa

$(v^2) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2}\int_0^\infty v^4 e^{-\left(\frac{1}{2}\right)mv^2/k_BT}\ dv$ eşitliği elde edilir. $a = m/2k_BT$ olmak üzere

$\int_0^\infty v^4 e^{-av^2}\ dv = \frac{3}{8a^2}\left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2}$ eşitliği yazılabileceğinden hız kareleri ortalaması için

KİNETİK GAZ KURAMI

$(v^2) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2}\left(\frac{3k_B T}{m}\right)^{5/2}\frac{3(\pi)^{1/2}}{8} = \frac{3k_B T}{m}$ bulunur. Bu bağıntının karekökü alınarak da hız kareleri ortalamasının karekköküne geçilir.

2. Ortalama değer için geçerli olan matematiksel tanım ve hız dağılımı ifadesi birleştirilerek **ortalama hız** için,

$(v) = 1/N\ \Sigma\ v_i = (1/N)\int_0^\infty v\ dN$

$(v) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2}\int_0^\infty v^3 e^{-\left(\frac{1}{2}\right)mv^2/k_B T}\ dv$ eşitliği yazılabilir. $a = m/2k_B T$ olmak üzere

$\int_0^\infty v^3 e^{-av^2}\ dv = \frac{1}{2a^2}$ eşitliği yazılabileceğinden ortalama hız için

$(v) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2}\left(\frac{2k_B^2 T^2}{m^2}\right) = \left(\frac{8k_B T}{\pi m}\right)^{1/2}$ bağıntısı bulunur. Buradan,

$(v) = \left(\frac{8k_B T}{\pi m}\right)^{1/2} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2} = \left(\frac{8pV}{\pi M}\right)^{1/2} = \left(\frac{8p}{\pi\rho}\right)^{1/2}$ şeklinde geçiş yapılabilir.

Ortalama hız, hız kareleri ortalamasının karekökü olarak tanımlanan hızdan daha küçük kalmaktadır.

KİNETİK GAZ KURAMI

3. Maxwell - Boltzmann hız dağılımı eğrisinin maksimumuna karşılık gelen değer en olası hız olarak tanımlanmıştır. Buna göre eğrinin tepe noktasının hız konu en olası hızı verecektir. Eğriyi veren denklem yazılıp hıza göre alınan türevi sıfıra eşitlenerek aşağıdaki şekilde en olası hız bulunur.

$$f(v) = \frac{1}{N}\frac{dN}{dv} = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2k_B T}$$

$$\frac{df(v)}{dv} = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2}\left[v_e e^{-mv_e^2/2k_B T}(2 - mv_e^2/k_B T)\right] = 0$$

$$v_e = \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{1/2} = \left(\frac{2RT}{M}\right)^{1/2} = \left(\frac{2pV}{M}\right)^{1/2} = \left(\frac{2p}{\rho}\right)^{1/2}$$

En olası hız, diğer iki hızdan daha küçük kalmaktadır.

Aynı sıcaklıkta bulunan çeşitli moleküllerin hızları molekül kütlelerinin karekökü ile ters orantılı olarak değişmektedir. Moleküller küçüldükçe hızları yükselmektedir. Bu durum, denel yoldan bulunan Graham yasasına da uymaktadır. Büyükten küçüğe doğru sıralanan farklı molekül hızları arasındaki oranlar,

$(v^2)^{1/2} : (v) : v_e = (3)^{1/2} : (8/\pi)^{1/2} : (2)^{1/2}$ şeklinde yazılabilir. Hız dağılım eğrisi üzerinde de işaretlenen bu hızlardan biri bilindiğinde bu oranlar yardımıyla diğerleri kolayca hesaplanabilir.

KİNETİK GAZ KURAMI

Örnek: Sıcaklık, molekül hızları ve yoğunluk

Ortalama kinetik enerjileri $6{,}17 \times 10^{-21}$ J olan N_2 moleküllerinden oluşan azot gazı için a) sıcaklığı b) moleküllerin (v), $(v^2)^{1/2}$ ve v_e hızlarını ve c) sıcaklık aynı kalmak koşulu ile 2 atm basınçtaki gazın yoğunluğunu hesaplayınız.

Çözüm: a) $T = 2(\varepsilon)/3k_B = 2 \times (6{,}17 \times 10^{-21}) / 3 \times (8{,}314/6{,}02 \times 10^{23}) = 298$ K

b) $(v) = (8RT/\pi M)^{1/2} = [8 \times 8{,}314 \times 298 / 3{,}14 \times (28 \times 10^{-3})]^{1/2} = 4{,}75 \times 10^2$ ms^{-1}

$(v^2)^{1/2} = (3RT/M)^{1/2} = [3 \times 8{,}314 \times 298 / (28 \times 10^{-3})]^{1/2} = 5{,}15 \times 10^2$ m s^{-1}

$v_e = (2RT/M)^{1/2} = [2 \times 8{,}314 \times 298/(28 \times 10^{-3})]^{1/2} = 4{,}21 \times 10^2$ m s^{-1}

c) $\rho = 8p/\pi(v)^2 = 8 \times (2 \times 101325) /3{,}14 \times (4{,}75 \times 10^2)^2 = 2{,}888$ kg m^{-3}

Ödev: Aynı nicelikleri aynı koşullardaki He gazı için hesaplayarak bulduğunuz sonuçları azot gazı için bulunanlarla kıyaslayınız.

KİNETİK GAZ KURAMI

Örnek: Maxwell ve Boltzmann hız dağılımı

a) Helyum İçin 100K, 500K ve 2000K 'deki hız dağılım eğrilerini çiziniz b) Cıva, kripton, azot ve helyum İçin 5000K 'deki hız dağılım eğrilerini çiziniz.

Çözüm: a) Maxwell ve Boltzmann hız dağılımı için verilen eşitlikten aşağıdaki şekilde hesaplama yapılır. Örneğin v = 20 ms^{-1} iken He için,

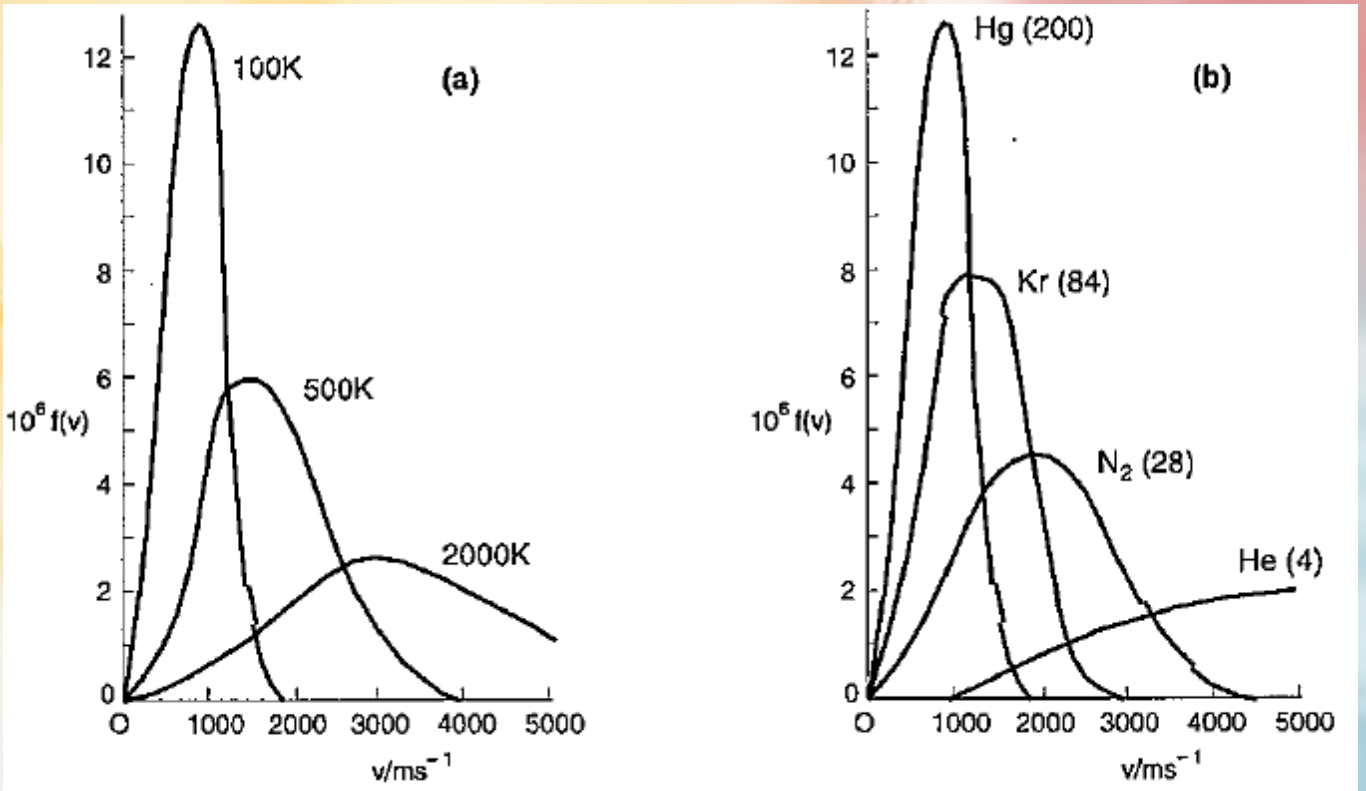
$$f(v) = \frac{1}{N}\frac{dN}{dv} = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT}$$

$$f(v) = 4 \times 3{,}14\left(\frac{4\times10^{-3}}{2\times3{,}14\times8{,}314\times100}\right)^{3/2} (20)^2 e^{-4\times10^{-3}\times(20)^2/2\times8{,}314\times100} = 6{,}479\times10^{-7}$$

olarak bulunur. Diğer hızlar ve diğer sıcaklıklar için de aynı hesaplamalar yapılarak bulunan f(*v*) değerleri *v* ortalama hızına karşı grafiğe geçirildiğinde hız dağılım eğrileri elde edilmiştir.

KİNETİK GAZ KURAMI

b) Farklı moleküller için yukarıdaki gibi f(*v*) değerleri bulunup *v* ortalama hızına karşı grafiğe geçirildiğinde hız dağılım eğrileri elde edilmiştir



Şekil 1.11.2 Hız dağılımının **a)** sıcaklıkla ve **b)** molar kütle ile değişimi

Ödev: a) Helyum için 300K, 1000K ve 4000K'deki hız dağılım eğrilerini çiziniz,
b) Xe , Ar ve Ne İçin 5000 K'deki hız dağılım eğrilerini çiziniz.

KİNETİK GAZ KURAMI

- **Kinetik Gaz Kuramından Çıkarılan Sonuçlar**

Havadaki tozların gelişigüzel olarak sürekli hareket ettikleri bulunduğumuz odaya giren güneş ışığında kolaylıkla görülebilmektedir.

Birer makromolekül gibi düşünebileceğimiz tozların hareket yönleri bizim göremediğimiz kadar küçük olan gaz molekülleri ile esnek çarpışmalar sonucu değişmektedir.

Tozlar gibi gaz moleküllerinin de gelişigüzel şekilde yaptıkları Brown hareketleri yalnızca toplam enerjiyi eşit olarak paylaşamamaktan ve sürekli enerji değişdokuşundan kaynaklanmaktadır.

Moleküllerin hareketinden kaynaklanan bazı olayların sonuçları:

✓ **Çarpışma sayısı**

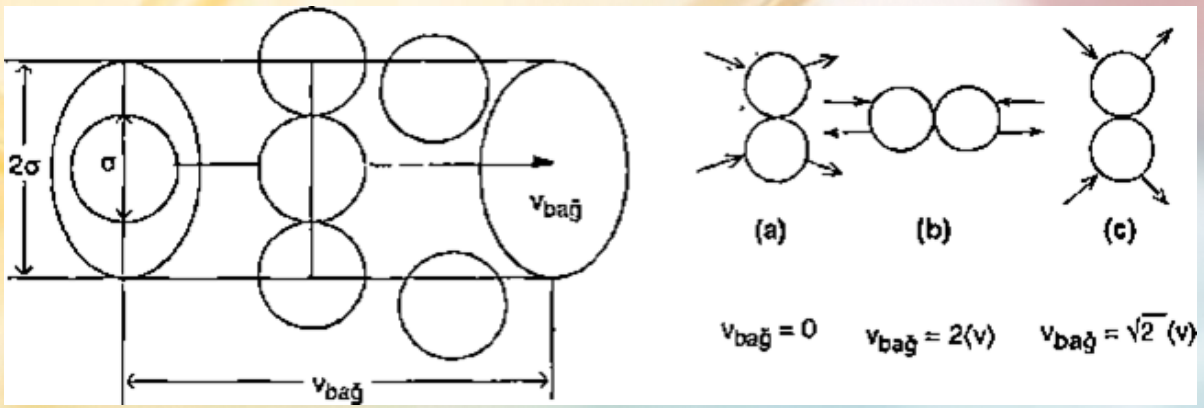
Moleküller arasındaki enerji değişdokuşu ancak esnek çarpışmalar sırasında olmaktadır.

Herhangi bir gazı oluşturan moleküllerden yalnızca biri dışındakilerin hareketsiz olduğunu düşünelim.

KİNETİK GAZ KURAMI

✓ **Çarpışma sayısı**

Hareket halindeki molekül bir saniyede çapı kendi çapının iki katı, uzunluğu ise bağtl hıza eşit olan silindir içindeki tüm moleküllere çarpar. Molekülün çapı a ile simgelendiğinde çapı 2a olan silindirin hacmi $n\sigma^2 v_{bağ}$ olur.



Gazın birim hacmindeki molekül sayısı N′ olduğuna göre silindir içinde $n\sigma^2 v_{bağ}$ N′ molekül bulunur.

Şekilde görülen farklı çarpışmalardan dolayı yapılan istatistik hesaplamalardan bağıl hızın $\sqrt{2}(v)$ değerine eşit olduğu bulunmuştur.

Buna göre, hareket halindeki molekülün durdukları varsayılan diğer moleküllere çarpma sayısı,

$Z_1 = \sqrt{2}\pi\sigma^2(v)N'$ olur.

KİNETİK GAZ KURAMI

✓ **Çarpışma sayısı**

Silindir İçindeki moleküllerin hepsi hareket halinde iken ise birebirlerine çarpma sayısı $Z_1 N' = \sqrt{2}\pi\sigma^2(v)N'N'$ olmaktadır. İki çarpma bir çarpışma olduğundan dolayı birim hacim içinde bir saniyede olan **çarpışma sayısı,**

$Z_{11} = (\sqrt{2}/2)\pi\sigma^2(v)N'N'$ olur.

Aynı cins moleküller için türetilen bu eşitlik 1 ve 2 ile simgelenen farklı moleküller İçin kinetik gaz kuramından,

$Z_{12} = \pi\sigma_{12}^2(v)N'_1N'_2 = \pi\left(\frac{\sigma_1+\sigma_2}{2}\right)^2\left(\frac{8k_BT}{\pi\mu}\right)^{1/2} N'_1N'_2$ şeklinde bulunur.

Buradaki σ_{12}^2 molekül çaplarının aritmetik ortalaması, μ ise indirgenmiş kütleyi göstermektedir. Farklı moleküllerin kütleleri m_1 ve m_2 olmak üzere indirgenmiş kütle mekanikte,

$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$ veya $\mu = \frac{m_1m_2}{(m_1+m_2)}$ şeklinde verilir.

KİNETİK GAZ KURAMI

- ✓ **Çarpışma sayısı**

Moleküllerin ardarda olan iki çarpma arasında aldıkları yola **serbest yol**, her iki çarpma arasında farklı uzunluklarda olan serbest yolların aritmetik ortalamasına ise **ortalama serbest yol** adı verilir.

Moleküllerin bir saniyede aldıkları ortalama yol olan ortalama hızın bir saniyedeki çarpma sayısına oranlanmasıyla,

$(l) = (v)/Z_1 = (v)/\sqrt{2}\pi\sigma^2(v)N' = 1/\sqrt{2}\pi\sigma^2N'$ şeklinde ortalama serbest yol bulunur.

Birim hacimdeki tanecik sayısı sıcaklık ve basınca, ortalama hız ise sıcaklığa bağlı olduğundan çarpma sayısı, çarpışma sayısı ve ortalama serbest yol sıcaklık ve basınçla değişmektedir.

- ✓ **Moleküllerin bulundukları kabın yüzeyine çarpma sayısı**

Ortalama hızları (v) , birim hacimdeki sayıları ise N' olan moleküllerin içinde bulundukları kabın A yüzeyine t süresindeki çarpma sayısı kinetik gaz kuramından,
$Z = (1/4)N'(v)At$ şeklinde bulunmuştur.
Gazın bulunduğu kabın çeperinde bulunan ve kesiti A olan bir kılcal delikten efüzyonla kaçan moleküllerin sayısı bu bağıntıdan hesaplanır.

KİNETİK GAZ KURAMI

- ✓ **Gazların difüzyonu**

Bir gazın moleküllerinin bir başka gaz molekülleri arasına, bir sıvı veya bir katı içine homojenlik sağlanana dek yayılmasına **difüzyon** adı verilir.

Birim zamanda hareket yönüne dik olan birim yüzeyden geçen moleküllerin sayısı olarak tanımlanan D **difüzyon katsayısı** ve moleküllerin t sürede difüzlendikleri uzaklıkların kareleri ortalaması için kinetik gaz kuramından sırayla,

$D = (1/3)\,(v)\,(l)$

$(x^2) = 2Dt$

eşitlikleri bulunmuştur.

Difüzyon olayı Fick tarafından ileri sürülen iki yasaya ilişkin kısmi diferansiyel denklemlerin çözümü ile ayrıntılı olarak incelenmektedir.

KİNETİK GAZ KURAMI

- ✓ **Gazların viskozluğu**

Akışkanların akmaya karşı gösterdikleri dirence **viskozluk** adı verilir.

Aralarında dz uzaklık bulunan ve birbirlerine göre du hız farkı ile hareket eden akışkan katmanlarının birim yüzeyindeki sürtünme kuvveti, η viskozluk katsayısı olmak üzere $f = \eta(du/dz)$ ile verilir.

Gazların viskozluk katsayısı için kinetik gaz kuramından ρ yoğunluk olmak üzere.

$\eta = (1/3)\,\rho(v)(l)$

bağıntısı bulunmuştur.

Buna göre, gazların viskozluğu sıcaklık ve basınçla değişmektedir.

KİNETİK GAZ KURAMI

- ✓ **Gazların termal iletkenlikleri**

Kalınlığı dz olan yatay bir gaz tabakasının yüzeyleri arasındaki sıcaklık farkı dT ise A yüzeyinden t süresince akan ısı, k gazın termal iletkenliği olmak üzere Fourier bağıntısıyla,

$q = kA(dT/dz)t$

şeklinde verilmiştir. Termal iletkenlik İçin kinetik gaz kuramından,

$k = \eta c_v$

eşitliği bulunmuştur. Buradaki c_v birim kütle başına ısınma ısısını, η ise viskozluk katsayısını göstermektedir.

KİNETİK GAZ KURAMI

Örnek : Kinetik gaz kuramından yapılan değişik hesaplamalar

Çapları 0,34 nm olan oksijen moleküllerinin oluşturduğu 1 mol oksijen gazı 300°C 'da 6 dm^3 hacim kapladığına göre a) gazın basıncını b) bir molekülün ortalama kinetik enerjisini c) moleküllerin ortalama hızını ç) bir molekülün bir saniyedeki çarpma sayısını d) bir saniyede bir santimetreküp içinde bulunan moleküller arasında ikili çarpışmaların sayısını e) moleküllerin ortalama serbest yolunu f) moleküllerin difüzyon katsayısını ve 10 s içinde aldıkları yolların kareleri ortalamasının karekökünü g) gazın yoğunluğunu h) gazın viskozite katsayısını ı) molar ısınma ısısını i) termal iletkenlik katsayısını ve j) kabın birim yüzeyine birim zamanda çarpan molekül sayısını hesaplayınız.

Çözüm: a) $p = RT/V = 8{,}314 \times 573/6 \times 10^{-3} = 794\,000\ Nm^{-2} = 7{,}94$ bar

b) $(\varepsilon) = (3/2)\ k_B T = (3/2) \times (R/L)T = (3/2) \times (8{,}314/6{,}02 \times 10^{23}) \times 573 = 1{,}187 \times 10^{-20}$ J

c) $(v) = (8RT/\pi M)^{1/2} = (8 \times 8{,}314 \times 573/3{,}14 \times 32 \times 10^{-3})^{1/2} = 616\ ms^{-1}$

ç) $Z_1 = \sqrt{2}\pi\sigma^2(v)N' = \sqrt{2} \times 3{,}14 \times (0{,}34 \times 10^{-7})^2 \times 61600 \times (6{,}02 \times 10^{23}/6 \times 10^3) = \mathbf{3{,}17 \times 10^{10}\ s^{-1}}$

d) $Z_{12} = Z_1 N'/2 = (3{,}17 \times 10^{10}) \times (6{,}02 \times 10^{23}/6 \times 10^3)/2 = 1{,}59 \times 10^{30}\ cm^{-3}s^{-1}$

KİNETİK GAZ KURAMI

e) $(l) = (v)/Z_1 = 61600/(3{,}17 \times 10^{10}) = 1{,}94 \times 10^{-6}$ cm

f) $D = (1/3)(v)(l) = (1/3) \times 61600 \times (1{,}94 \times 10^{-6}) = 3{,}98 \times 10^{-2}$ cm^2 s^{-1}

$(x^2)^{1/2} = (2Dt)^{1/2} = [2 \times (3{,}98 \times 10^{-2}) \times 10]^{1/2} = 0{,}892$ cm

g) $\rho = pM/RT = 794\,000 \times (32 \times 10^{-3})/8{,}314 \times 573 = 5{,}33$ kgm^{-3} $= 5{,}33 \times 10^{-3}$ g cm^{-3}

h) $\eta = (1/3)\rho(v)\,(l) = (1/3) \times (5{,}33 \times 10^{-3}) \times 61600 \times (1{,}94 \times 10^{-6}) = 212 \times 10^{-6}$ g cm^{-1} s^{-1}

$= 0{,}0212$ cP

ı) $C_v = (3/2)R + (2/2)R = (5/2)R = (5/2) \times 8{,}314 = 20{,}785$ J mol^{-1}K^{-1}

i) $k = \eta c_v = (2{,}12 \times 10^{-4}) \times (20{,}785 \times 10^7/32) = 1{,}38 \times 10^3$ erg cm^{-1} s^{-1} K^{-1}

j) $Z = (1/4)N'(v) = (1/4) \times (6{,}02 \times 10^{23}/6 \times 10^3) \times 61600 = 1{,}55 \times 10^{24}$ cm^{-2} s^{-1}

KİNETİK GAZ KURAMI

Ödev: Aynı hesaplamaları aynı koşullarda bulunan ve çapları 0,273 nm olan moleküllerden oluşan hidrojen gazı için de yaparak bulunan sonuçları oksijen için bulunan sonuçlarla kıyaslayınız.