

MIT Açık Ders Malzemeleri  
<http://ocw.mit.edu>

5.62 Fizikokimya II  
2008 Bahar

Bu materyallerden alıntı yapmak veya Kullanım Şartları hakkında bilgi almak için <http://ocw.mit.edu/terms> ve <http://tuba.acikders.org.tr> sitesini ziyaret ediniz.

## Ders #28

## Gazların Kinetik Teorisi: Maxwell-Boltzmann Dağılımı

“Çarpışma Teorisi”, 19. YY ortaları ile sonları arasında Maxwell (1831 -1879) ve Boltzmann (1844 -1906) tarafından keşfedilmiştir. Einstein ve diğerleri birçok yeni deneyi açıkladığını gösterene (1910) kadar ~1900-1910 yılları arasında şiddetli saldırılarla karşılaştı. Kinetik teorisinin difüzyon ve viskozite gibi taşınım özellikleri ile tanımladığı seyreltik gazlardaki çarpışmaların tanımlanmasında anahtar konumundadır. Çarpışma Teorisi, termodinamik büyüklüklerin hesaplanmasında standard İstatistiksel Mekaniğe bir alternatif oluşturur.

İstatistiksel Mekanik’te  $Q(N,V,T)$ ’nin hesaplanması için enerji seviyeleri, dejenerelikler ve tanecikler arası etkileşimlere ilişkin basitleştirici varsayımlar yaparız.

Çarpışma Teorisinde, bir gaz için Maxwell-Boltzmann hız dağılımı ile başlar ve sonra herşeyi Newton Kanunlarından hesaplarız. *Çarpışma sayısı formülü*: her çarpışma önceki olaylardan bağımsızdır. Gaz özellikleri için klasik mekaniksel bir bakış oluşturun:

- \* Basınç
- \* taşınım( ortalama serbest yol, termal iletkenlik, difüzyon, viskozite, elektiksel iletkenlik)
- \* tepkimeler.

Alışlagelen bağımsız, ayırt edilebilir tanecik kinetik enerji dağılım fonksiyonu ile başlıyoruz.

### Maxwell-Boltzmann Dağılım Fonksiyonu

Serbest tek bir tanecik için enerji dağılımı kinetik enerji ile orantılıdır. Bu nedenle:

$$F(\vec{v}) \propto e^{-\frac{mv^2}{2kT}} = e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}$$

Hız, Kartezyen koordinatları boyunca bileşenleri ile üç boyutlu bir vektördür:  $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$

Üç hız bileşeninin değerleri ilişkili değildir ve her hız bileşeni  $-\infty$  ile  $+\infty$  arasında değerler alır.

$F(\vec{v})$  bir gaz molekülünün hızının  $\vec{v}$  ile  $\vec{v} + d\vec{v}$  arasında bulunma olasılık yoğunluğu olup burada  $d\vec{v} = dv_x dv_y dv_z$ 'dir. Bu olasılık dağılımı, uygun şekilde normalize edilmelidir.

C, normalizasyon sabiti olmak üzere

$$\int_{-\infty}^{+\infty} F(\vec{v}) d\vec{v} = 1 = C^{-1} \left( \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x \right) \left( \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} dv_y \right) \left( \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_z \right)$$

Bu,

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

şeklinde 3 Gaussian integralini içerir.

Normalizasyon sabitini  $C = \left( \frac{2\pi kT}{m} \right)^{\frac{3}{2}}$  olarak buluruz. Moleküler hızlar için normalize edilmiş Maxwell-Boltzmann dağılımı

$$F(\vec{v}) d\vec{v} = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z \quad \text{dir.}$$

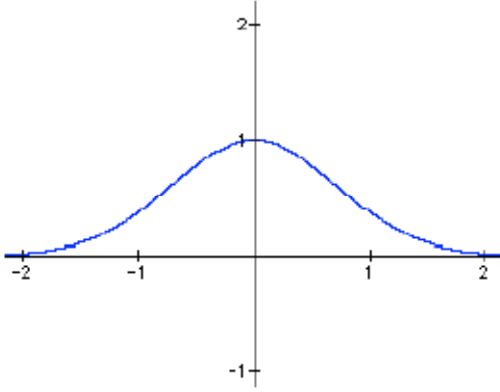
Bu, üç boyutlu olasılık yoğunluğudur. Gaz dinamiği izotropik (tercihli yön yok) olduğundan, bu üç boyutlu dağılımın, üç Kartezyen yönünde bağımsız olasılık dağılımlarının çarpımı olmasını bekleriz ve gerçekten de öyle olduğunu buluruz:

$$F(\vec{v}) d\vec{v} = f(v_x) dv_x f(v_y) dv_y f(v_z) dv_z$$

normalize edilmiş bir boyutlu dağılımlar:

$$f(u) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-mu^2/2kT}$$

şeklindedir



Yukarıdaki formülde u, hız bileşenlerinden birini gösterir.

İyi not edin: MB dağılımı u = 0 etrafında belirgin pik yapmaktadır. Dağılımın genişliği, sıcaklığın karekökü ile ilişkilidir.

f(u)'nun Yarı Maksimumunda Tam Genişlik ( YMTG)

$$YMTG \equiv 2u_{1/2}$$

$$\frac{1}{2} \equiv \frac{f(u_{1/2})}{f(0)} = e^{-mu_{1/2}^2/2kT}$$

$$u_{1/2} = \left[ \frac{2kT \ln 2}{m} \right]^{1/2} \propto T^{1/2}$$

Moleküler hız dağılımı. Gazdaki bir molekülün hızı ( u'dan farklı bir büyüklük ) hız vektörünün büyüklüğüdür:

$$v = |\vec{v}| = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} .$$

3B'lu dağılımı, hız vektörü ( yön üzerinden ortalama alınmış) büyüklük dağılımına dönüştürerek hız olasılık dağılımı için bir ifade elde edebiliriz. Bu, hız vektörü için küresel koordinatları kullanarak yapılır:

$$v_x = v \sin \theta \cos \phi, \quad v_y = v \sin \theta \sin \phi, \quad v_z = v \cos \theta .$$

Küresel koordinatlarda 3B diferansiyel hacim elementi:

$$d\vec{v} = v^2 dv \sin \theta d\theta d\phi$$

Böylece :

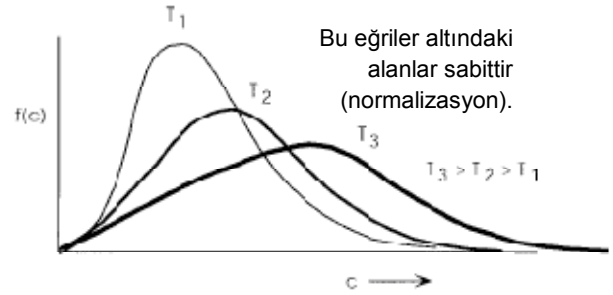
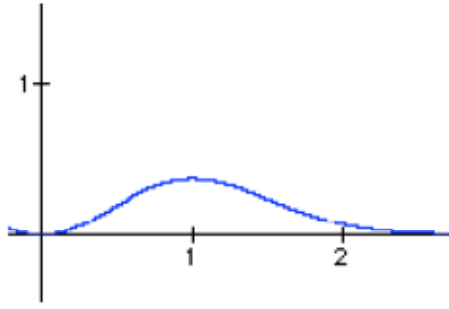
$$F(\vec{v})d\vec{v} = F(v, \theta, \phi)v^2 dv \sin\theta d\theta d\phi = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv \sin\theta d\theta d\phi \quad \text{olur}$$

Değişken aralıkları :  $0 < v < \infty$ ,  $0 < \theta < \pi$ ,  $0 < \phi < 2\pi$

Hız dağılımı, açılar üzerinden integrasyonla bulunur. Sonuç:

$$h(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv \quad \text{'dir}$$

Hız dağılımı aşağıda çizilmiştir. Ayrıca, sıcaklık arttıkça dağılımda – genişleme ve yüksek hızlara kayma – nasıl değişimler olduğunu veren bir grafik te veriyoruz.



Hız dağılımının birkaç özelliğini belirleyeceğiz

1 En olası hız: En olası hız  $\hat{v}$ , olabilirliği en yüksek hızdır. Bu hız,  $h'(\hat{v}) = 0$  koşulundan saptanır.

$$\hat{v} = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

2 Ortalama hız: Ortalama hız  $\bar{v}$

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v h(v) dv = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{formülünden saptanır}$$

3 Hız Kareleri Ortalaması Karekökü(k.o.k) hızı: Bu büyüklük

$$\left(\overline{v^2}\right)^{\frac{1}{2}} = \left[\int_0^{\infty} v^2 h(v) dv\right]^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{3kT}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{formülünden saptanır}$$

Not:  $\bar{\epsilon} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} \neq \frac{1}{2} m (\bar{v})^2$  ve  $\overline{v^2} \propto \frac{3kT}{m}$  olduğundan  $\bar{\epsilon} \propto \frac{3}{2} kT$  olur

$$\begin{aligned} \hat{v} &= 4.07(T/m)^{1/2} \text{ m/s} \\ \bar{v} &= 4.59(T/m)^{1/2} \text{ m/s} \\ [\overline{v^2}]^{1/2} &= 4.98(T/m)^{1/2} \text{ m/s} \end{aligned}$$

300K'de

türler	m	$\bar{v}$
N <sub>2</sub>	28	$4.8 \times 10^2 \text{ m/s} = 5 \times 10^4 \text{ cm/s}$
H <sub>2</sub>	2	$1.8 \times 10^3 \text{ m/s}$
Hg	201	$1.8 \times 10^2 \text{ m/s}$

} kütlede 100 katlık bir değişim için sadece 10 katlık bir değişim

Hız dağılımı nasıl ölçülür?

diyafram, Uçuş Süresi (US) dağılımı  
dönen sektörler

Efüzyon yapabilen moleküler demet  
süpersonik jet (çok alçaktan sürtünürcesine uçan)