Ders #31

Gazların Kinetik Teorisi: Ortalama Serbest Yol ve Taşınım

<u>Ortalama serbest yol λ.</u> Ortalama serbest yol, bir taneciğin çarpışma yapmadan önce aldığı ortalama yoldur. Ders no 29'da bir tanecik için ortalama çarpışma frekansı, Z'yi saptamıştık. Çarpışmalar arasındaki ortalama süre basitce Z^{-1}'dir. Eğer tanecik ortalama hızı $\bar{v}$ ise ortalama serbest yol

$$\lambda = \frac{\bar{v}}{Z}.$$

dir. Sonuç olarak benzer tanecikler için ortalama serbest yolu

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\rho\pi d^2}.$$

ye eşit buluruz.

Bu, önemli ve ilginç bir sonuçtur. Seyreltik sert küre gazı için ortalama serbest yol sadece yoğunluğa bağlıdır; sıcaklıktan bağımsızdır. Ancak, tanecikler aralarında itme veya çekme potansiyeline sahip olsaydı, ortalama serbest yol T'ye bağlı olacaktı.

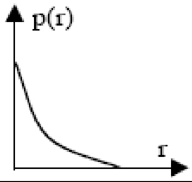
300K'de O_2 için tipik değerler $\quad$ d = 0.361 nm $\quad$ $\pi d^2 = 41 Å^2$

	Z	Z_{TOP}/V	λ
1 bar	6.2×10^9 çarp s^{-1}	7.6×10^{34} çarp $m^{-3}s^{-1}$	7.1×10^{-8} m (10^{-6} in)
10^{-6} bar	6.2×10^3 çarp s^{-1}	7.6×10^{22} çarp $m^{-3}s^{-1}$	7.1×10^{-2} m (3 in)

Neden Z, ρ ile ve Z_{TOP} , ρ^2 ile orantılıdır?

Ders no:29'da tanımlanan efüzyon resmi, alanı A ve kalınlığı d olan bir delikten moleküller geçtiğinde hiç çarpışmanın olmadığını kabul etmişti. Bu, d ≪ λ olduğunu varsaymanın gerekli olduğu anlamındadır. Eğer bu koşul sağlanmazsa, kaptan kaçan gaz tanımı çarpışmaları ve taşınım olgusunu içermelidir.

Bir çarpışma yapmazdan önce bir taneciğin r uzaklığını katetmesi olasılığı

	$p(r) = \lambda e^{-\lambda r} \quad 0 < r < \infty$ Bu olasılık dağılımı normalize edilmiş midir? $\bar{r}$ *ve* $\bar{r}^2$ değerleri nedir?

<u>Ortalama serbest yolun yoğunluk ve sıcaklıkla değişimi</u> o.s.y. için türettiğimiz ifade sadece çok düşük yoğunluktaki sert küreler için geçerlidir. Daha genel koşullarda o.s.y. nasıl davranır?

Basit ifade, sonsuz yoğunlukta o.s.y.'un sıfıra gitmesini öngörür. Ancak bunun yerine o.s.y.'un, tanecik başına hacma karşı gelen kritik yoğunlukta, ρ_k , sıfıra gitmesini beklemeliyiz:

$$\rho_k = \frac{1}{v_k} = \frac{3}{4\pi d^3}$$

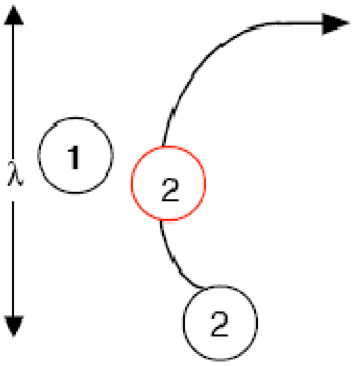
bu nedenle o.s.y.'un yoğunluk ile değişimi için daha genel bir tahmin

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2}\left[\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_k}\right].$$

olabilir.

Eğer tanecikler birbirlerini iter veya çekerse, o.s.y. üzerinde de bir etki olacaktır. Nitel olarak, eğer tanecikler arasındaki potansiyel itici ise çarpışma frekansının azalacağını ve o.s.y.'un artacağını bekleriz. Eğer potansiyel çekici ise çarpışma frekansının artacağını ve o.s.y.'un azalacağını bekleriz. Her iki etki, tanecikler arasındaki kuvvetlerin taneciklerin hızında, $\bar{v} \propto \sqrt{T}$ olması nedeni ile, daha büyük kesirsel bir değişim ($\Delta v / \bar{v}$)'le sonuçlandığında daha düşük sıcaklıklarda daha belirgin olacaktır.

<u>Ortalama serbest yol ve çarpışmalar</u> Seyreltik gazlarda o.s.y. önemli bir büyüklüktür zira kütle, momentum ve enerji gibi fiziksel büyüklüklerin çarpışan partnerler arasında transferini etkileyecek çarpışmaları içine alan mikroskobik uzaklık ölçeğini verir.



Bu çift-çarpışması resmi, taşınımın elemanter kinetik teorisinin kalbinde yer alır. Elemanter kinetik teori ana taşınım proseslerini bütünleşik bir tarzda tanımlar ve taşınım katsayıları için moleküler ifadeler sağlar.

Taşınım eşitlikleri. Bunlar dengede olmayan olayları tanımlayan eşitliklerdir – yerel termodinamik bir değişkenin, değiştirilmesine tepki olarak fiziksel bir büyüklüğün akışı. Dengeden değişim ‘’küçük’’ ise taşınım eşitlikleri:

Akı	Taşınım katsayısı	Termodinamik değişken gradienti
kütle	Difüzyon katsayısı	Derişim
momentum	Makaslama viskozitesi	Hız
ısı	Termal iletkenlik	Sıcaklık

formundadır.

Akıların hepsi *birim zamanda birim alandan taşınan fiziksel büyüklük* olarak tanımlanır.

Gradientin ‘’z’’ yönünde basit fiziksel halini düşünüyoruz ve zira gaz izotropik olduğundan, akı ‘’z ‘’yönünde. Akı (taşınan fiziksel büyüklüğü tanımlayan j sağ üst indisi ve akış yönünü tanımlayan sağ alt indisle gösterilen) dengeyi tekrar kurmak için gradiente zıt yönde akar. Bu nedenle , taşınım eşitlikleri genellikle ‘’relaksasyon eşitlikleri’’olarak adlandırılır.

Taşınım eşitlikleri. Taşınım eşitlikleri, fiziksel büyüklüklerin makroskobik ölçekte hareketini tanımlar. Difüzyon (madde taşınımı) için,

$$j_z^{m}(z,t) = -D\frac{\partial \rho(z,t)}{\partial z}.$$

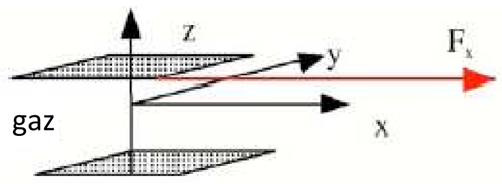
Burada, D difüzyon katsayısıdır, akı üzerindeki ''m'' üst indisi kütleyi gösterir. $j_z^m(z,t)$'nin birimi kütle/alan-zaman ve ρ'nun birimi kütle/hacım olduğu için D'nin biriminin alan/zaman, çoğunlukla cm^2/s, olması gerekir.

Isı iletkenliği için (enerjinin taşınımı):

$$j_z^e(z,t) = -\kappa \frac{\partial T(z,t)}{\partial z}$$

burada κ termal iletkenliği, T sıcaklığı ve akının üzerindeki üst indis "e" enerjiyi temsil eder. κ'nın birimi enerji/uzunluk-s-derece'dir.

Viskozite için (momentumun taşınımı). Durum daha karmaşıktır. Prototip fiziksel durum, iki plaka arasına yerleştirilmiş gaz (ya da bir akışkan)'dır. Alt plaka sabittir ve üst plaka belli bir kuvvetle çekilir.



Plakanın her bir birim alanı için x yönündeki F_x kuvveti, hızın x-bileşeninin z ile değişmesine $v_x(z)$ neden olacaktır.

Taşınım eşitliği:

$$F_x = -\eta \frac{dv_x(z,t)}{dz} \quad \text{'dir.}$$

Kuvvet/ birim alan'ın birim zaman ve birim alan başına momentum ile aynı birimde olduğunu not edin. Viskozite katsayısının,η, birimleri kütle/ uzunluk-s'dir.

Kinetik teorinin iki görevi vardır. İlki, taşınım eşitliklerinin neden lokal bir termodinamik büyüklüğün uzaysal gradienti ile orantılı olarak akının özel formuna sahip olduklarının açıklanmasıdır.İkinci görevi ise herbir taşınım katsayısı (örneğin,D, κ, μ) için moleküler bir ifade elde etmektir.

Kinetik teorinin basit formunda bu, gaz içinde çarpışma mikroskobik prosesini düşünerek başarılır. Analiz bazı önemli yaklaşımlara dayandırılır, ancak yararlı sonuçlar verir: taşınım eşitliklerinin formu açıklanır ve taşınım katsayıları için yaklaşık değerler elde edilir.

Mikroskobik analiz, taşınım eşitliklerinin formunu bir kez doğrulayınca, makroskobik ölçekte geçerli bir seri korunum eşitliklerinin eldesi mümkün olur. Eğer belli bir büyüklük Y'nin akısı

$$\vec{j}^{y} = -L\vec{\nabla}Y$$

formunda ise, sabit bir hacım elementi seçerek,Y'nin korunumu (hacım elementine giren Y'nin akısı, hacım elementinden çıkan Y'nin akısına eşit olmalıdır)

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = -\vec{\nabla}\cdot\vec{j}^{y} = \vec{\nabla}\cdot L\vec{\nabla}Y = L\nabla^{2}Y.$$

sonucunu verir.

272 ^{0}K'da seyreltik gazlar için tipik taşınım katsayı değerleri

Gaz	Öz difüzyon katsayısı D cm^2/s	Termal iletkenlik κ 10^5 cal cm^{-1} s^{-1} K^{-1}	Makaslama viskozitesi η 10^5 g cm^{-1} s
Argon	0.156	3.94	20.99
CO_2	0.181	3.49	13.66
CH_4	0.206	7.21	10.30

W. Kauzmann, "Kinetic Theory of Gases," W. A. Benjamin, New York, 1966, sayfa 209.