

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

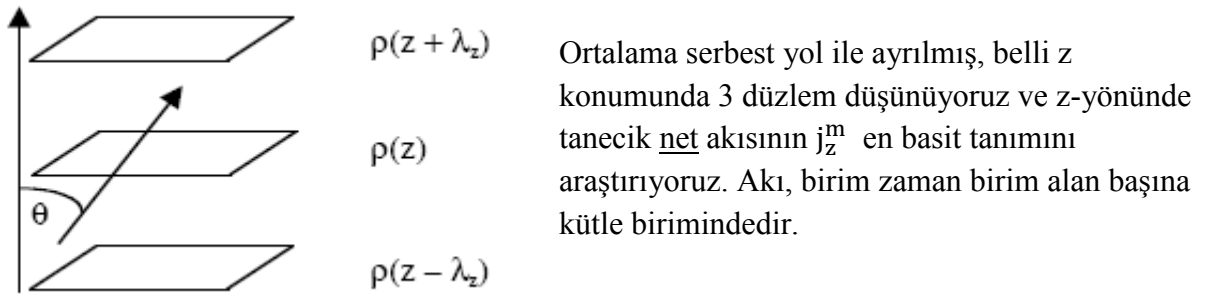
5.62 Fizikokimya II
2008 Bahar

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 #32

Gazların Kinetik Teorisi – Taşınım Katsayıları

Difüzyon önemli halini gözden geçirerek başlıyoruz. Difüzyon kimyacılar için çok önemli bir taşınım özelliğidir zira kimyasal tepkimelerin oluşması için moleküllerin yeterince yakın yakınlığa getirilmesine gerekli kütle taşınımını tanımlar. Sabit T ve p’de sabit bir hacim içinde, ancak t zamanında, z-yönünde yoğunluğunda olası (çok az) değişimler olan $\rho(z,t)$ bir bileşenli bir gaz düşünün.



Mikroskobik düzeyde, λ mertebesinde bir uzaklık içinde bir taneciğin izlediği yolun, farklı yoğunluktaki bir bölgede farklı bir z yüksekliğine yolunu saptıran tek bir çarpışma ile kesilmiş olması muhtemeldir. $\tilde{j}_z^m(z, t)$ ile gösterilen mikroskobik akının, Ders no 31’de saptanan lokal efüzyon akısı formunda olduğu varsayımını yapıyoruz:

$$\tilde{j}_z^m(z, t) = j_{\text{acı}}(\Omega, t) = \frac{\bar{v}}{4\pi} \cos \vartheta \rho(z, t)$$

Akının bu formu ile, pozitif z-yönünde hareket eden ortalama z-konumundaki tanecik net akısını saptayabiliriz:

$$j_z^m(z, t) = \underbrace{-\tilde{j}_z^m(z + \lambda_z, t)}_{\text{yukarıdan aşağı}} + \underbrace{\tilde{j}_z^m(z - \lambda_z, t)}_{\text{aşağıdan yukarı}} = -\frac{\bar{v}}{4\pi} \cos \vartheta [\rho(z + \lambda_z, t) - \rho(z - \lambda_z, t)]$$

Ortalama serbest yol λ_z küçük olarak düşünülebilir, bu nedenle yoğunluğu orta konum etrafında açıyoruz:

$$\rho(z \pm \lambda_z, t) \approx \rho(z, t) \pm \lambda_z \left(\frac{\partial \rho}{\partial z} \right)_t$$

Buna uygun olarak net kütle akısı:

$$j_z^m(z, \theta, t) = -\frac{\bar{v}}{4\pi} \cos \theta 2\lambda_z \left(\frac{\partial \rho}{\partial z} \right)_t$$

dır. z yönündeki ortalama serbest yol $\lambda_z = \lambda \cos \theta$ alınabilir. Ortalama kütle akısı, açısal ortalama ile verilir:

$$j_z^m(z, t) = \langle j_z^m(z, \theta, t) \rangle = -\frac{\bar{v}}{4\pi} 2\lambda \left(\frac{\partial \rho}{\partial z} \right)_t \int_0^\pi d\varphi \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\theta \sin \theta \cos^2 \theta$$

Açısal integrasyon $2\pi/3$ değerini verir, bu nedenle:

$$j_z^m(z, t) = -\frac{\bar{v}\lambda}{3} \left(\frac{\partial \rho}{\partial z} \right)_t$$

sonucunu elde ederiz.

Çeşitli yaklaşımlar yapılmıştır. Önce, makroskobik bir büyüklük, birçok tanecik için mikroskobik ölçekte tanecik çifti arasındaki çarpışma frekansını tanımlamak için tanımlanmış, yoğunluğu kullandık. İkinci olarak, lokal hız ve yoğunluğun düzeltilmemiş olduğunu varsaydık. Bu, seyreltik gazlarda geçerlidir. Üçüncüsü, düzgün doğru izlenen yolun z bileşenini almamız konusunda bir parça üstün körü davrandık. Dördüncüsü, z-aralığını tam olarak $2\lambda_z$ olarak seçmemizde hiçbir dayanağımızın olmamasıdır; çok az daha küçük veya büyük olabilirdi. Bu nedenle en iyisi, sonuçlarımız sadece seyreltik gazlara uygulanır ve ~ 2 faktörü kadar belirsiz sayısal bir katsayı vereceklerdir.

Difüzyon katsayısı, akı ve relaksasyona yol açan uzaysal yoğunluk gradienti arasındaki orantı sabiti olarak tanımlandığı için:

$$D = \frac{\lambda \bar{v}}{3}$$

elde ediyoruz.

Katı küreler için $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 \rho}$; ve $\bar{v} = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}$ olduğunu biliyoruz, bu nedenle

$$D \propto \frac{\sqrt{T}}{\rho} \quad \text{buluruz.}$$

Eğer tanecik etkileşimi daha gerçekçi bir potansiyel ile tanımlanırsa, bu sert küre ifadesinden sapmalar olacaktır. Düşük yoğunlukta, bu sapma, bağlı hızın daha az ve potansiyelin itme veya çekim bölgelerinin daha kuvvetli tecrübe edildiği düşük sıcaklıklarda oluşacaktır. Sert küreler için bile daha yüksek yoğunlukta, D , ρ^{-1} davranışından sapacaktır, zira yoğunluk arttıkça o.s.y., ρ^{-1} 'den daha fazla azalacaktır.

Termal iletkenlik Enerji taşınımındaki durum, kütle taşınımındakine çok benzerdir. Lokal enerji yoğunluğu : $e(z,t)$ gazın birim kütlesi başına enerji, ρ gaz yoğunluğu, c_v gazın birim kütlesi başına ısı kapasitesi ve T sıcaklık olmak üzere, $\rho e(z,t) = c_v \rho T(z,t)$ ile verilir. Dolayısı ile mikroskobik enerji akısı

$$\tilde{j}_z^e(z, \theta, t) = \frac{\bar{v}}{4\pi} \cos \theta T(z, t) e(z, t) = \frac{\bar{v} \rho c_v}{4\pi} \cos \vartheta T(z, t).$$

dir. "e" üsteli, enerji akı yoğunluğunu belirtir.

Kütle taşınımı için takip edilen işleme tam benzer şekilde:

$$\tilde{j}_z^e(z, t) = -\tilde{j}_z^e(z + \lambda_z, t) + \tilde{j}_z^e(z - \lambda_z, t) = -\frac{\bar{v} \rho c_v}{4\pi} \cos \vartheta [T(z + \lambda_z, t) - T(z - \lambda_z, t)]$$

yaklaşıyoruz, öyle ki küçük o.s.y. için:

$$\tilde{j}_z^e(z, \theta, t) = -\frac{\bar{v} \rho c_v}{4\pi} \cos^2 \vartheta 2\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_t.$$

Açıları üzerinden ortalama önceki gibi aynı ($2\pi/3$) sayısal faktörü verir, bu nedenle

$$j_z^e(z, t) = -\frac{\bar{v} \rho c_v \lambda}{3} \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_t.$$

Buna uygun olarak termal iletkenlik :

$$\kappa = \frac{\bar{v}\rho c_v \lambda}{3}$$

olarak bulunur. Yine sayısal faktöre güvenilemez. Önemli öngörü

$$\kappa = D\rho c_v .$$

dir.

Viskozite. Son örnek momentumun taşınımıdır. Bu durumda, ilgilenilen fiziksel büyüklük momentumun x- bileşenidir çünkü makaslama kuvveti x yönünde uygulanır. Mikroskobik momentum (p) akısı için, ρ kütle yoğunluğu, $v_x(z,t)$ makaslama kuvveti yönünde gazda lokal hız olmak üzere

$$\tilde{j}_z^p(z, t) = \frac{\bar{v}\rho}{4\pi} \cos \vartheta v_x(z, t)$$

olur. Bu mikroskobik akının denkleştirilmesi:

$$\tilde{j}_z^p(z, \theta, t) = -\tilde{j}_z^p(z + \lambda_z, t) + \tilde{j}_z^p(z - \lambda_z, t) = -\frac{\bar{v}\rho}{4\pi} \cos \vartheta [v_x(z + \lambda_z, t) - v_x(z - \lambda_z, t)]$$

ve küçük o.s.y. için aynen önceden olduğu gibi açılar üzerinden ortalama alındıktan sonra,

$$j_z^p(z, t) = -\frac{\bar{v}\rho\lambda}{3} \left(\frac{\partial v_x(z, t)}{\partial z} \right)$$

verir.

Makaslama viskozite katsayısı, momentum akısı $j_z^p(z, t)$ ve makaslama kuvvetinin (x) yönünde v_x 'deki gradienti, $\frac{\partial v_x}{\partial z}(z, t)$ arasındaki orantı sabitidir. Bu nedenle, makaslama viskozitesi, d sert küre molekülün çapı olmak üzere

$$\eta = \frac{\bar{v}\rho\lambda}{3} = \frac{\bar{v}}{3\sqrt{2}\pi d^2}$$

ile verilir.

Kinetik teoremin önemli bir öngörüsü, seyreltik bir gazın makaslama viskozitesinin yoğunluğa bağlı olmamasıdır.

Taşıma katsayıları arasında bağıntılarımız vardır:

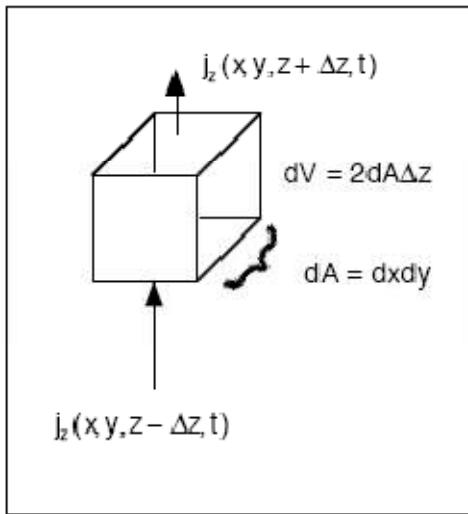
$$\eta = \rho D, \quad \kappa = c_v \eta, \quad \frac{\kappa}{\rho c_v} = D.$$

Makroskobik korunum eşitliği. Üç taşıma eşitliği için sonuçlar elde ettik; kütle, momentum ve enerji için. Bu eşitlikler:

$$j_z^m = -D \left(\frac{\partial \rho}{\partial z} \right), \quad j_z^e = -\kappa \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right), \quad j_z^p = F_x = -\eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right).$$

dir. Kütle, enerji ve momentum ilişkili büyüklükler için korunum eşitlikleri eldesinde akı için bu ifadeleri kullanabiliriz.

Bu akı eşitliklerinin herbiri $j_z = -L \left(\frac{\partial Y}{\partial z} \right)$ formundadır. Akı geçişi nedeni ile hacim elementinde Y miktarının oluştuğunu hayal edelim. dt süresinde hacim elementinde Y'nin oluşumu, dt süresinde hacim elementinin bir yüzünden akının net geçişine eşittir.



$$dV [Y(x, y, z, t + dt) - Y(x, y, z, t)] = dA dt [j_z(x, y, z - \Delta z, t) - j_z(x, y, z + \Delta z, t)]$$

Küçük dt ve Δz için açarak:

$$dV \left(\frac{\partial Y}{\partial t} \right) = -dA 2 \Delta z \left(\frac{\partial j_z}{\partial z} \right).$$

verir. $dV = dA 2 \Delta z$ olduğundan, korunum eşitliğini

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial t} \right) = - \left(\frac{\partial j_z}{\partial z} \right)$$

formunda elde ederiz.

Böylece taşıma eşitlikleri, korunan büyüklüklerde uzay ve zamanda değişiklikleri ilişkilendiren makroskobik relaksasyon eşitliklerini verir.

Korunum Kanunu	Korunan büyüklük-Y	Akı eşitliği $j_z = -L \left(\frac{\partial Y}{\partial z} \right)$	Taşıma eşitliği $\left(\frac{\partial Y}{\partial t} \right) = L \left(\frac{\partial^2 Y}{\partial z^2} \right)$
Kütle Difüzyonu	$\rho(z,t)$	$j_z^m = -D \left(\frac{\partial \rho}{\partial z} \right)$	$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t} \right) = D \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \right)$
Momentum	$\rho v_x(z,t)$	$j_z^p = -\eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right)$	$\left(\frac{\partial v_x}{\partial t} \right) = \eta \left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \right)$
Enerji	$\rho c_v T(z,t)$	$j_z^e = -\kappa \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)$	$\left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) = \frac{\kappa}{\rho c_v} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right)$

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial t} \right) = L \left(\frac{\partial^2 Y}{\partial z^2} \right)$$

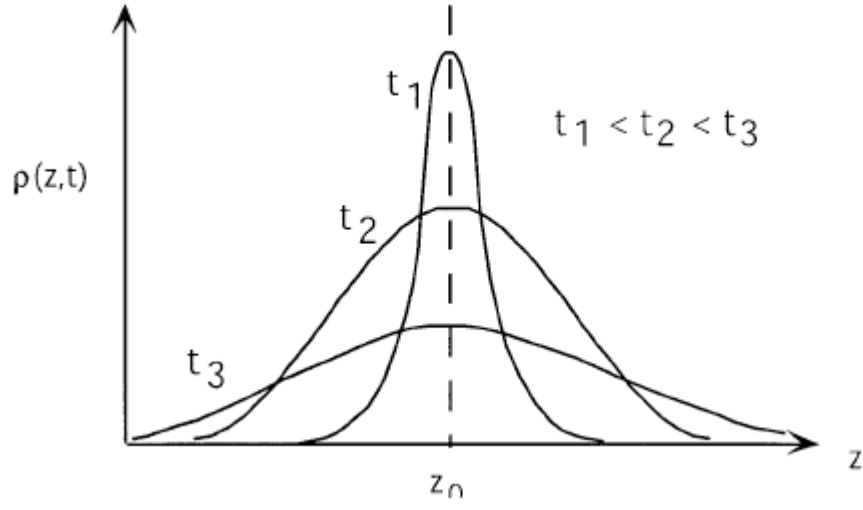
formunda olan bu taşıma eşitlikleri, ‘‘difüzyon eşitlikleri’’ olarak adlandırılır. Örneğin kütle difüzyonu için Fick kanunu:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t} \right)_z = D \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \right)_t$$

formundadır.

Bu eşitliğin $\rho(z, t = 0) = \rho_0 \delta(z - z_0)$ başlangıç koşulları için temel bir çözümü vardır:

$$\rho(z, t) = \frac{\rho_0}{(4\pi Dt)^{\frac{1}{2}}} \exp \left[-\frac{(z - z_0)^2}{4Dt} \right]$$



Difüzyon prosesinde kütle korunduğu için açık olarak $\int_{-\infty}^{+\infty} dz \rho(z, t) = \rho_0 l$ 'dır.