

# KİNETİK GAZ KURAMI

Gazların sıcaklık ,basınç ve enerji gibi **makro** özelliklerini molekül kütlesi, hızı ve sayısı gibi **mikroskopik** özelliklerine bağlar.

Varsayımları

\* Gazlar buldukları kaba göre ve aralarındaki uzaklıklara göre çok küçük hacme sahip, sayılamayacak kadar çok molekül ve atomlardan oluşmuşlardır.

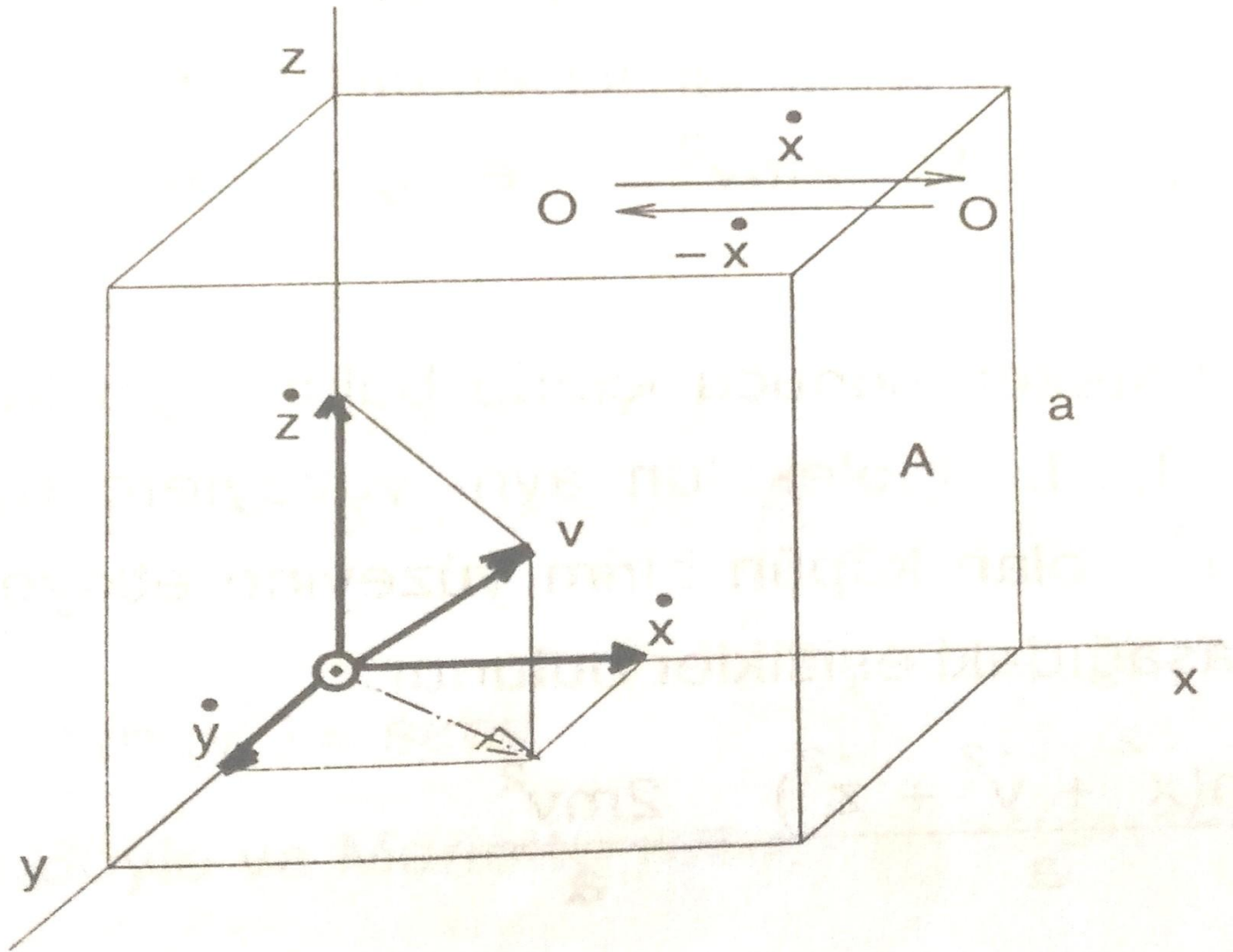
\* Moleküller sürekli ve gelişigüzel doğrusal hareket etmektedirler.

\* Buldukları kabın duvarına sürekli çarparlar

\*Moleküller birbirinden bağımsız olup yalnızca çarpışmalar sırasında etkileşirler.

\* Sıcaklıkları aynı olan gazların ortalama kinetik enerjilerinin de aynı olduğu varsayılmıştır.

**Bu varsayımlara göre:** aralarında itme ve çekme gibi etkileşmeler olmadan sürekli hareket eden, birbirleri ve içinde buldukları kabın duvarları ile elastik çarpışmalar yapan ve öz hacimleri noktasal yani sıfır olan molekül topluluklarına ideal gaz denir.



## Basınç enerji ve sıcaklığın mikroskopik özelliklere bağlanması

$$P = \frac{1}{3} \frac{L}{V} m v^2$$

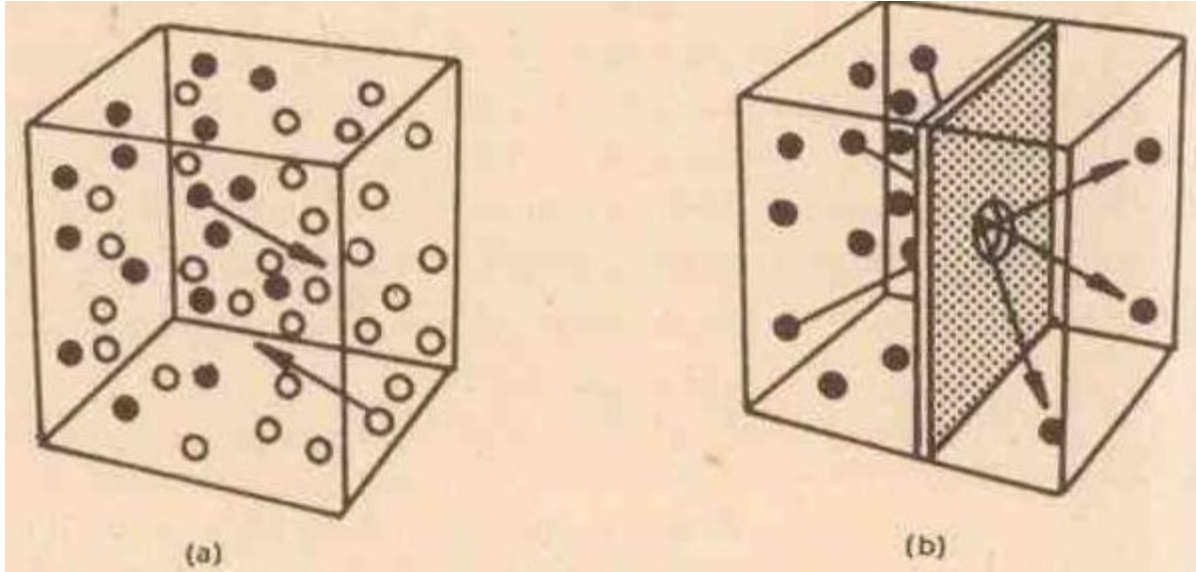
$$\langle E \rangle = \langle \varepsilon \rangle L = \frac{1}{2} L m v^2$$

$$T = \frac{2}{3R} \langle E \rangle = \frac{1}{3R} L m v^2 = \frac{1}{3k_B} m v^2$$

# Gazların yayınlığı ( Graham yasası )

Gazların biribiri içinde kendiliğinden dağılması olgusuna *yayınlılık* (*difüzyon*) denir( Şekil a).

Herhangi bir kap içinde basıncı dış basınçtan daha büyük bir gaz olsa, kapta bulunabilecek çok küçük bir delikten basınç denk olana kadar dışarı doğru yayınarak kaçar, buna özel olarak *efüzyon* denir (Şekil b).



Ötelenme ve dönme hareketleri yalnızca kinetik enerjiye sahip olduğu halde her titreşim hareketi kinetik ve potansiyel enerji toplamına sahiptir.

	hareket türü		
	(a) ötelenme	(b) dönme	(c) titreşim
$H_2$ $A = 2$ $3A = 6$			
$CO_2$ $A = 3$ $3A = 9$ doğrusal			
$H_2O$ $A = 3$ $3A = 9$ açılı			

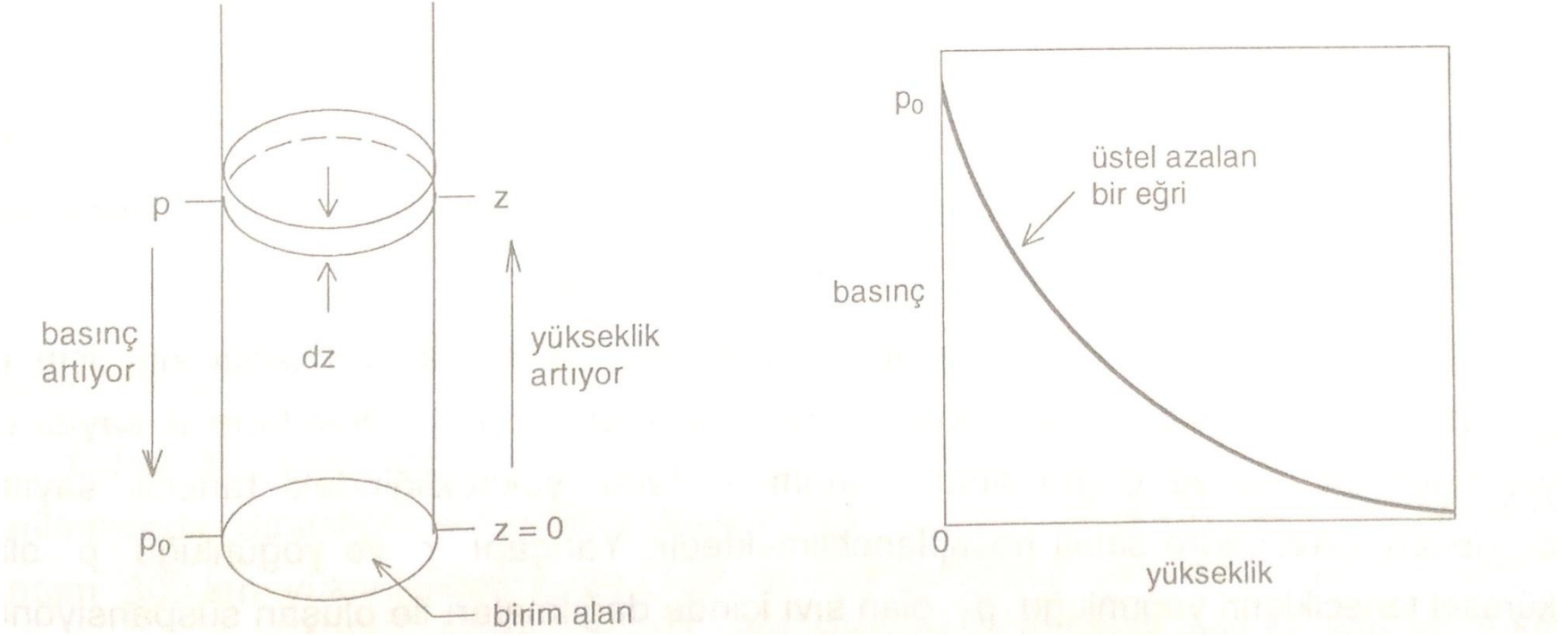
Örnek: Çok yüksek olmayan sıcaklıklarda

a) He

b) CO<sub>2</sub> ve

c) CH<sub>4</sub> gazları için C<sub>V</sub>, C<sub>P</sub> ve  $\gamma$  değerlerini bulunuz.

# Barometrik dağılım yasası (Barometre formülü)



$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{Mgh}{RT}$$

$$\ln \frac{N}{N_0} = -\frac{Mgh}{RT}$$

*Bu bağıntı , bir süspansiyon içinde kolloidal olarak dağılan tanecikler içinde geçerlidir. Kolloidal tabecikler askıda kaldıkları için arşimet yasası ile birleştirilir ise avagadro sayısının hesaplanabilmesine olanak verir*

$$\ln \frac{N_2}{N_1} = -\frac{L \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_1) g (h_2 - h_1)}{RT}$$

$N_1$  ve  $N_2$  tanecik sayıları,  $r$  yarı çap mikroskop ile ölçülür.  $\rho$  piknometre ile belirlenir ve  $L$  hesaplanabilir.

Jean Perrin, 1909 da  $L=6,8 \times 10^{23}$  olarak bulunmuştur.



Örnek Yarıçapları  $2.1 \times 10^{-5}$  cm olan küresel altın tozları ile hazırlanan bir süspansiyonda aralarındaki yükseklik farkı 0.080 cm olan iki düzeydeki tanecik sayılarının birbirine oranı 5.83 olarak belirlenmiştir. Sıcaklık  $16.7$  °C olduğuna göre Avagadro sabitini hesaplayınız.

Altının yoğunluğu :  $19,32$  g/cm<sup>3</sup>

Suyun yoğunluğu :  $0,999$  g/cm<sup>3</sup>

## Örnek

a) Sıcaklığın ve yerçekimi ivmesinin yükseklikle değişmediğini varsayarak  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  de deniz yüzeyinden 15 km yükseklikteki atmosfer basıncını hesaplayınız

b) Bu yükseklikte ve kesiti  $1\text{ cm}^2$  olan hava sütunu içindeki gazın molar miktarını ve molekül sayısını hesaplayınız.

(Havanın ortalama molar kütlesi :  $29\text{ g/mol}$ )

(Deniz yüzeyindeki hava basıncı :  $1\text{ atm}$ )

( $R: 8,314\text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ )

# Maxwell-Boltzmann Enerji ve Hız dağılımları

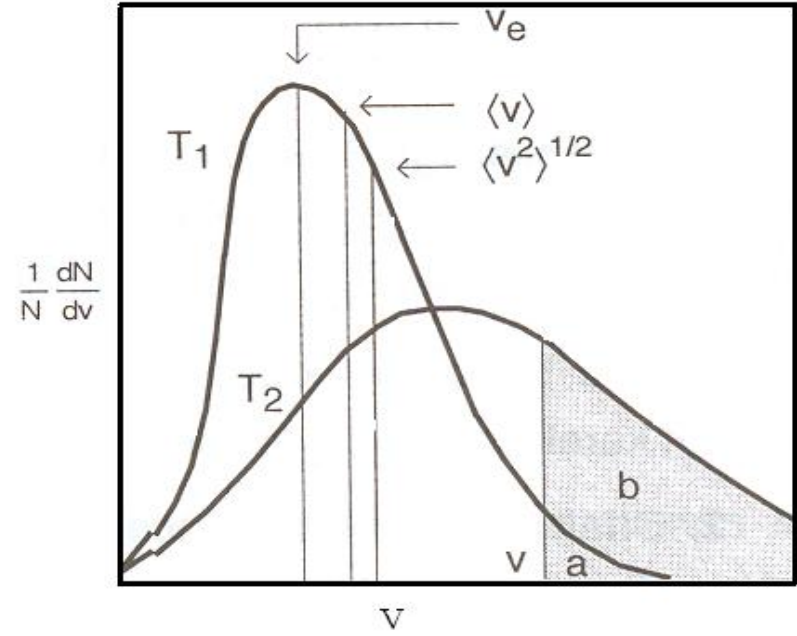
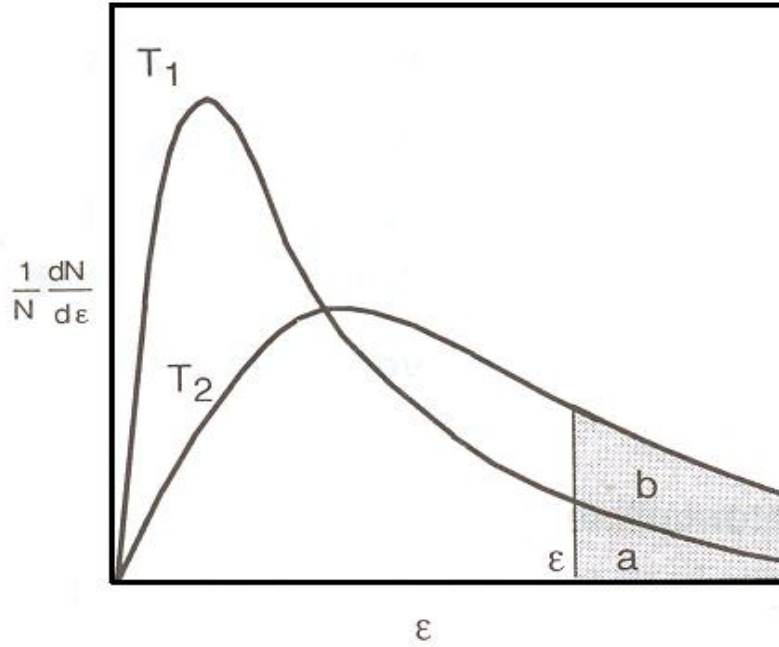
Belli bir sıcaklıkta moleküllerin sahip olduğu ortalama kinetik enerji ve hız her bir molekülün hızı ve enerjisinden farklıdır. Dolayısıyla enerji ve hız dağılım göstermektedir

Enerji dağılımı

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

Hız dağılımı

$$\frac{dN}{N} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right) V^2 e^{-(1/2)mV^2/k_B T} dV$$



Şekil 1.11.1 Maxwell – Boltzmann enerji ve hız dağılımı eğrileri ( $T_2 > T_1$ )

# ***MOLEKÜL HIZLARI***

## ***Dağılım formullerinin getirdiği bazı hız kavramları***

$\langle v^2 \rangle^{1/2}$  : HIZ KARELERİ ORTALAMASININ KARE KÖKÜ

$\langle v \rangle$  : ORTALAMA HIZ

$v_e$  : EN OLASI HIZ

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3PV}{M}} = \sqrt{\frac{3P}{\rho}}$$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8PV}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8P}{\pi \rho}}$$

$$v_e = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2PV}{M}} = \sqrt{\frac{2P}{\rho}}$$

## Bastırılabilme faktörü $Z$

Bir gazın ideallikten sapma derecesi sıkıştırılabilirlik faktörü Dikkatte alınarak açıklanır.

$$PV_m = RTZ$$

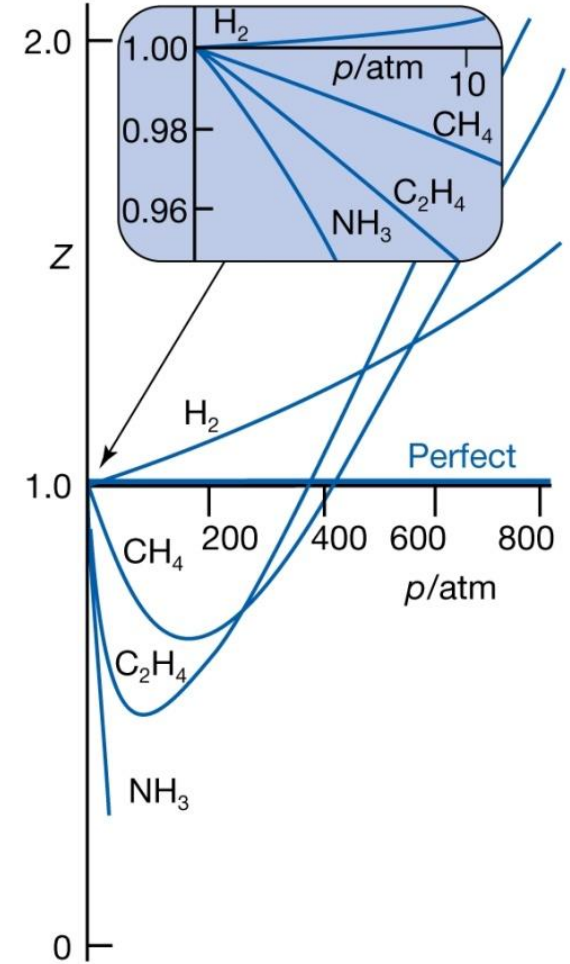
Basınç 0 a gittiğinde bütün gazların bastırılabilme faktörlerinin birbirine ve ideal gazların bastırılabilme faktörü olan 1 değerine eşit olduğu görülmektedir. Bu durum sıcaklıkları ne olursa olsun basıncı 0 a giderken tüm gazların ideal gaz varsayımına uyduğunu göstermektedir.

Gazın cinsi yanında basınç ve sıcaklığa bağlı olan bastırılabilme faktörü ;

$Z < 1$  olması çekme kuvvetlerinin etkinliğini

$Z > 1$  olması itme kuvvetlerinin etkinliğini

$Z = 1$  olması itme ve çekme kuvvetlerinin dengelendiğini göstermektedir.

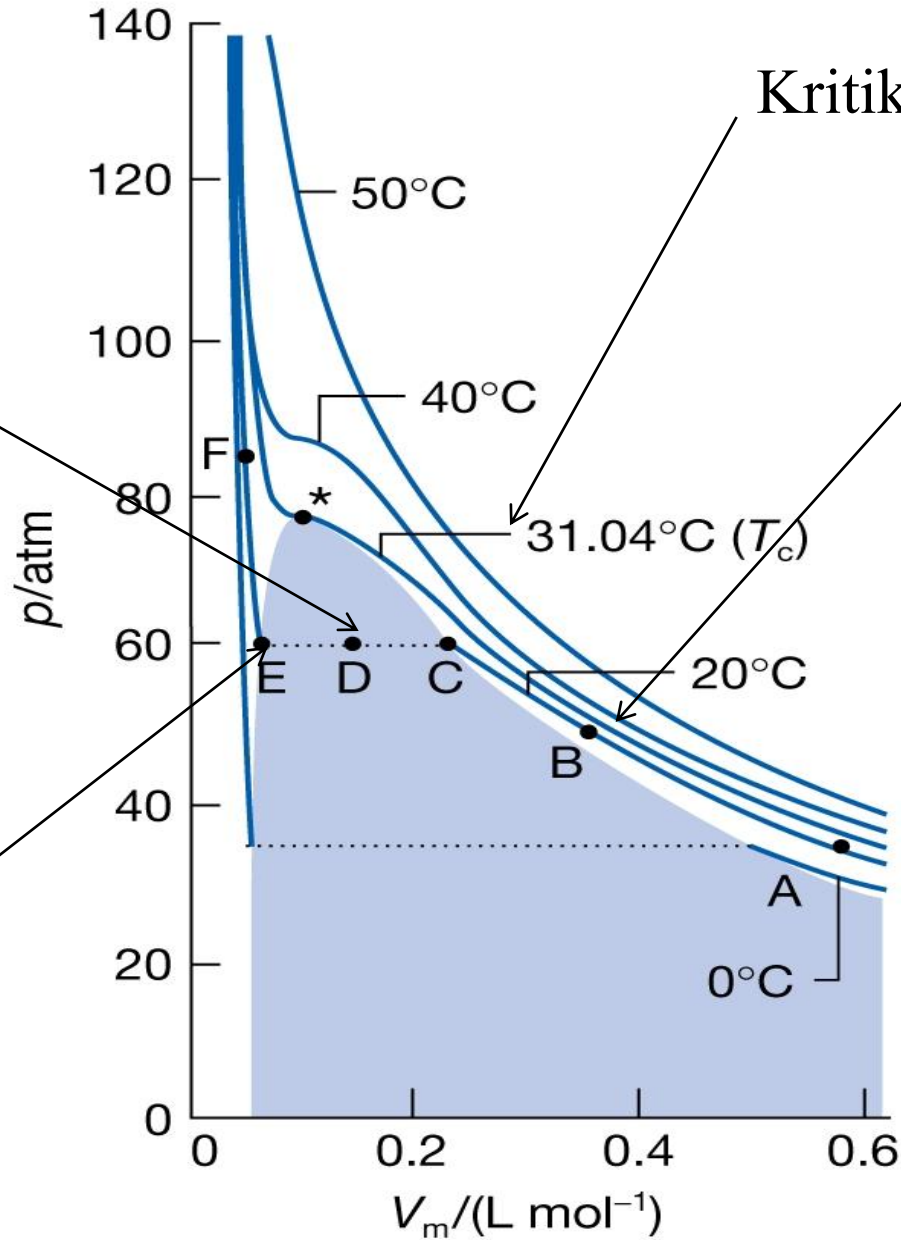


# Basınç etkisiyle sıvılaşıma ve Boyle yasasından sapma

Sıvı ve gaz  
birlikte

CDE boyunca  
gözlenen basınç  
sıvının buhar  
basıncıdır

Tamamen sıvı



Kritik izoterm

Boyle  
yasasından  
sapmanın  
başladığı  
nokta

CO<sub>2</sub> nin  
deneysel  
izotermelri

## Gerçek Gazların Hal Denklemi

*Denel sonuçlara* dayanılarak Hollandalı fizikçi **Heike Kamerlingh Onnes**, 1901' de

$$pV=RTZ=RT(1+B'p+C'p^2+D'p^3+...)$$

B', C' , D': ikinci, üçüncü, dördüncü, virial katsayılar denir.  
Virial katsayılar **gazın cinsine** ve **sıcaklığa** bağlıdır.

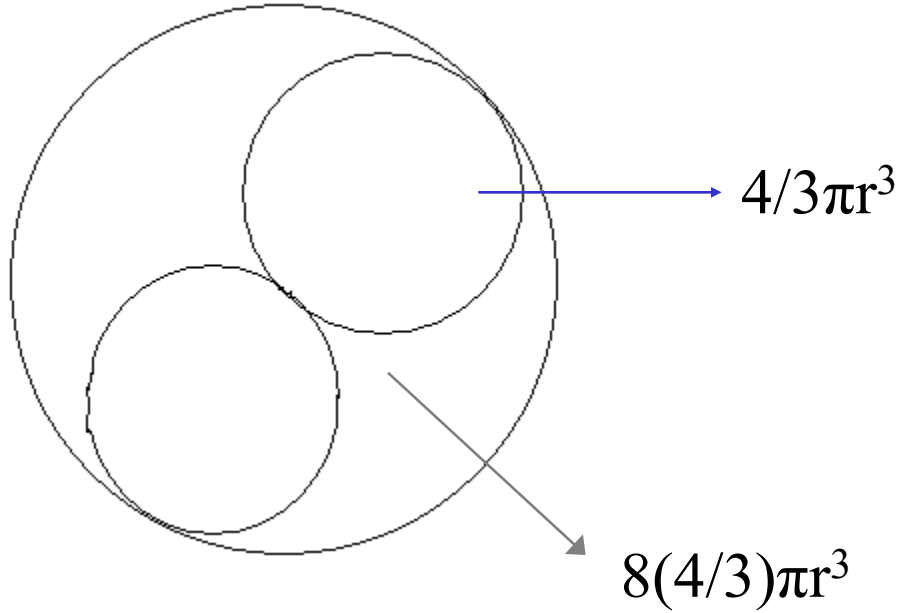


# van der Waals denklemi

van der Waals, 1873'de gerçek gazlar için belli varsayımlara göre türetilen **hacim ve basınç düzeltmeleri** yardımıyla, ideal gaz denkleminde **sezgi** ile bir gerçek gaz denklemi türetmiştir.

Gerçek gaz basıncına, hesaplanan basınç düşmesi eklenerek ideal gaz basıncı ve gerçek gaz hacminden hesaplanan bastırılmayan hacim çıkartılarak moleküllerin serbestçe dolaşabileceği ideal gaz hacmi bulunup ideal gaz denkleminde yazılırsa van der Waals denklemi elde edilir.

# Bastırılmayan hacim, b



Bu küre birbirine değen iki küresel molekülün **bastırılmayan hacmidir**. Yarıçapı  $r$  olan bir molekülün  $2r$  çapına eşit yarıçaptaki büyük kürenin hacmi:  $(4/3)\pi (2r)^3 = 8(4/3)\pi r^3$  olur.

Bu hacim, 2 molekülün bastırılmayan hacmi olduğundan, bir molekülün payına düşen bastırılmayan hacim  $4(4/3)\pi r^3$  olur.

Yani bir molekülün hacminin 4 katı olur. Bu hacim,  $L$  Avogadro sayısı ile çarpılarak,  $b$  ile simgelenen bir mol gazın bastırılmayan hacmi için;  $b = 4(4/3)\pi r^3 L$  bulunur.

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

Moleküler hacim  
Düzeltilmesi (**itme**  
kuvvetlerinden)

Moleküler  
etkileşimden  
kaynaklanan basınç  
düzeltilmesi (**çekme**  
kuvvetlerinden)

$$\left( P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

$$\left( p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

*Bu denkleme uyan bir gaz ne zaman ideal davranır ?*

- $V_m \rightarrow \infty$ ,  $a/V_m^2 \rightarrow 0$ , and  $p \rightarrow p(\text{ideal})$
- $V_m \rightarrow \infty$ ,  $V_m \gg b$ ,  $V_m \rightarrow V_m(\text{ideal})$
- Böylece  $V_m \rightarrow \infty$  olduğunda van der Waals denklemi ideal gaz yasasına uyar.

# van der Waals sabitleri

- $a$  ve  $b$  van der Waals sabitleridir.
- vdW sabitleri her gaza özgüdür.

TABLE 1.1 VAN DER WAALS CONSTANTS FOR A FEW GASES

Gas	$a/(L^2 \text{ bar mol}^{-2})$	$b/(L \text{ mol}^{-1})$	Gas	$a/(L^2 \text{ bar mol}^{-2})$	$b/(L \text{ mol}^{-1})$
H <sub>2</sub>	0.2476	0.02661	CH <sub>4</sub>	2.283	0.04278
He	0.03457	0.02370	CCl <sub>4</sub>	20.66	0.1383
A	1.363	0.03219	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5.562	0.06380
Ne	0.232	0.01709	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	8.779	0.08445
N <sub>2</sub>	1.408	0.03913	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (n)	14.66	0.1226
O <sub>2</sub>	1.378	0.03183	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (iso)	13.04	0.1142
Cl <sub>2</sub>	6.579	0.05622	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (n)	19.26	0.1460
NO	1.358	0.02789	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (iso)	18.28	0.1417
NO <sub>2</sub>	5.354	0.04424	CO	1.505	0.03985
H <sub>2</sub> O	5.535	0.03049	CO <sub>2</sub>	3.640	0.04267

ÖRNEK: Sıcaklığı 20°C olan 2 dm<sup>3</sup> hacmindeki 1 mol CO<sub>2</sub> nin basıncını

a) ideal gaz b) van der Waals denkleminden hesaplayınız.

$$a=3,592\text{dm}^6\text{atmmol}^{-2} \quad b=0,0427\text{dm}^3\text{mol}^{-1}$$

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{0,082\text{atmdm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 293\text{K} \times 1\text{mol}}{2\text{dm}^3} = 12,01\text{atm}$$

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} = \frac{0,082\text{atmdm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 293\text{K}}{(2-0,0427)\text{dm}^3\text{mol}^{-1}} - \frac{3,592\text{dm}^6\text{atmmol}^{-2}}{(2\text{dm}^3)^2} = 11,37\text{atm}$$