

KİNETİK GAZ KURAMI

Varsayımları:

1. Gazlar sürekli olarak, gelişigüzel hareket halinde olan, çok sayıda moleküllerden oluşur. Moleküller sanki kütlesi olan, ama hacmi olmayan tanecikler olarak kabul edilir (**nokta kütleler**).
2. Moleküller arasında, çarpışmalar çok azdır ve çarpışma sırasında oluşan zayıf kuvvetler dışında, hiçbir kuvvet olmadığı kabul edilir. Yani, moleküller bağımsız hareket eder ve birbirinden etkilenmez.
3. Moleküller çarpışma sonucu enerji kazanabilirler veya kaybedebilirler. Ancak, moleküllerin tümü göz önüne alındığında, sabit sıcaklıkta toplam enerji sabittir.

Bu varsayımlara göre: aralarında itme ve çekme gibi etkileşmeler olmadan sürekli hareket eden, biri birleri ve içinde buldukları kabın duvarları ile elastik çarpışmalar yapan ve öz hacimleri noktasal₁ yani sıfır olan molekül topluluklarına ideal gaz denir.

➤ $P = F/A$, kinetik kuramda basıncın kaynağı molekül çarpışmasından ileri gelen kuvvettir. Bu kuvvet çeşitli etkenlere bağlıdır:

1. Moleküllerin **öteleme kinetik enerjisi** (uzayda hareket eden nesnelere sahip olduğu enerji) miktarı ($e_k = 1/2mu^2$)
2. Moleküllerin **çarpışma frekansı** (saniyedeki çarpışma sayısı)
3. Bir molekül çarptığında molekül yön değiştirirken **momentum transfer** (mV) olur. Bu momentum transferine impulse (vurgu) denir.

çarpışma frekansı \propto molekül hızı \times birim hacimdeki molekül sayısı

momentum transferi \propto molekül hızı \times birim hacimdeki molekül sayısı

$$P \text{ (gaz basıncı)} = \textit{momentum transferi} \times \textit{çarpışma frekansı}$$

$$P = (mu) \times (u) \times (N/V)$$

$$P = (\mu) \times (u) \times (N/V) = (N/V)\mu u^2$$

➤ x, y veya z eksenlerinden birindeki hareket için 1/3 faktörü

➤ bütün moleküller aynı hızda hareket etmediği için hız-karaleri ortalaması kullanılır:

$$P = 1/3(N/V)\overline{\mu u^2}$$

1 mol ideal gaz için:

$$PV = 1/3(N_A)\overline{\mu u^2} = RT$$

$N_A \cdot m = M$ mol kütlesi:

$$\overline{u^2} = 3RT/M$$

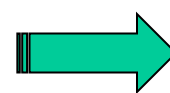
$$P = 1/3(N/V)\overline{\mu u^2}$$

$$P = 2/3(N_A/V)(\overline{\mu u^2})/2$$

$$P V = 2/3(N_A)(\overline{\mu u^2})/2$$

$$RT = 2/3(N_A)\overline{e_k}$$

Bir gazın Kelvin sıcaklığı, o gaz moleküllerinin ortalama öteleme kinetik enerjisi ile doğru orantılıdır.



$$\overline{e_k} = (3R/2N_A)T$$

$$\frac{1}{3}(N_A)\overline{mu^2} = RT$$

$$\overline{e_k} = (3R/2N_A)T$$

- **Boltzmann sabiti (k_B)** enerji ile sıcaklık arasındaki ilişkiyi veren fiziksel bir katsayıdır ($k_B = R/N_A$).

$$(\frac{1}{3}R)(N_A)\overline{mu^2} = T$$

$$(\frac{2N_A}{3R})\overline{e_k} = T$$

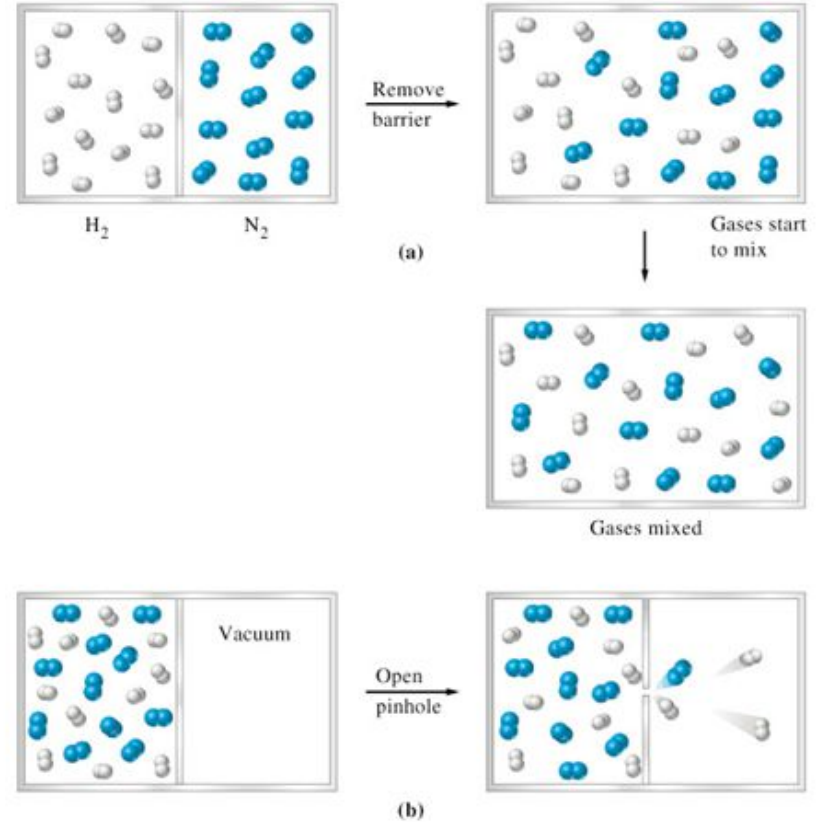
$$(\frac{1}{3}k_B)\overline{mu^2} = T$$

$$(\frac{2}{3}k_B)\overline{e_k} = T$$

- Makroskopik özellik olan sıcaklık; ortalama molar kinetik enerji yanında, Boltzman sabiti, moleküllerin hızı ve kütlesi gibi mikroskopik özelliklere de bağlanmıştır.
- Mutlak sıfır, molekül düzeyindeki hareketin durduğu sıcaklıktır.

Kinetik-Molekül Kurama Bağlı Gaz Özellikleri

- Yayılma(Difüzyon)
 - Rastgele molekül hareketi sonucu moleküllerin göç etmesidir.
- Dışa Yayılma(Efüzyon)
 - Gaz moleküllerinin buldukları kaptaki küçük bir delikten kaçmasıdır.



$$\frac{1}{3}(N_A)\overline{mu^2} = RT$$

$$\frac{1}{3}.M.\overline{u^2} = RT$$

$$\overline{u^2} = 3RT/M$$

Graham Yayılma Yasası

Gazların yayılma hızı mol kütlelerinin karekökü ile ters orantılıdır:

$$\frac{Hız_1}{Hız_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

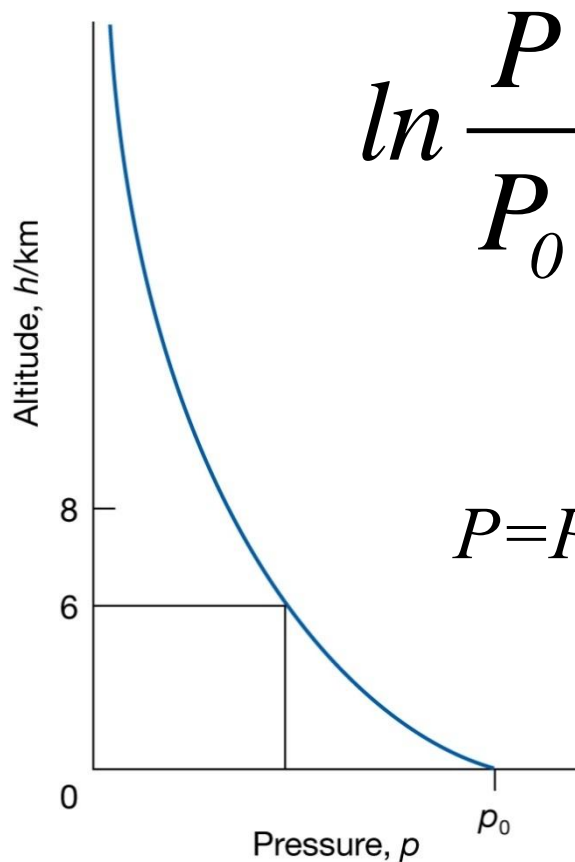
Aynı sıcaklık ve basınçta iki farklı gazın difüzyon hızları karşılaştırıldığında mol kütlesi küçük olan, büyük olana göre daha hızlı yayılır. Gazların öz kütleleri mol kütleleriyle doğru orantılı olduğundan Graham difüzyon yasası aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$\sqrt{\frac{d_2}{d_1}} = \frac{t_2}{t_1}$$

t: yayılma süresi, **d**: yoğunluk

BAROMETRE FORMÜLÜ

Atmosfer basıncını yeryüzünden yüksekliğe bağlar:



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

$$P = P_0 e^{-Mgh/RT} = P_0 e^{-mgh/k_B T} = P_0 e^{-Ep/k_B T}$$

$m = M/N_A$: Molekül kütlesi

$k_B = R/N_A$: Boltzmann sabiti

Sıcaklıkları aynı olan ideal gazlar için basınçların oranı, yoğunluklarının oranına, yoğunlukların oranı da molekül sayılarının oranına eşit olacağından;

$$\rho = PM/RT$$


$$\ln P/P_0 = \ln \rho/\rho_0 = \ln N/N_0 = -Mgh/RT = -E_p/k_B T$$

Havanın çeşitli yüksekliklerdeki yoğunluğu ve birim hacimdeki molekül sayısı hesaplanır.

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

Bu bağıntı, bir süspansiyon içinde kolloidal olarak dağılan tanecikler içinde geçerlidir. Sıvının içindeki tanecik sayısı üst yüzeyden alt yüzeye doğru artar.

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

N_1 ve N_2 : tanecik sayıları,
 r : taneciklerin yarı çapı

} mikroskop ile ölçülür

ρ : küresel taneciklerin yoğunluğu

ρ_1 : sıvının yoğunluğu

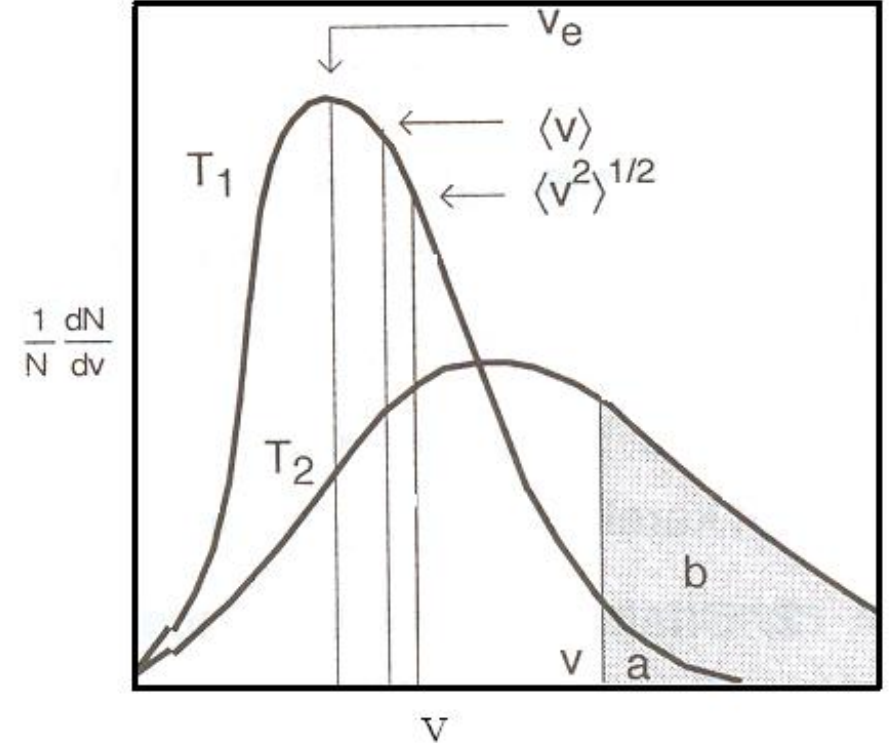
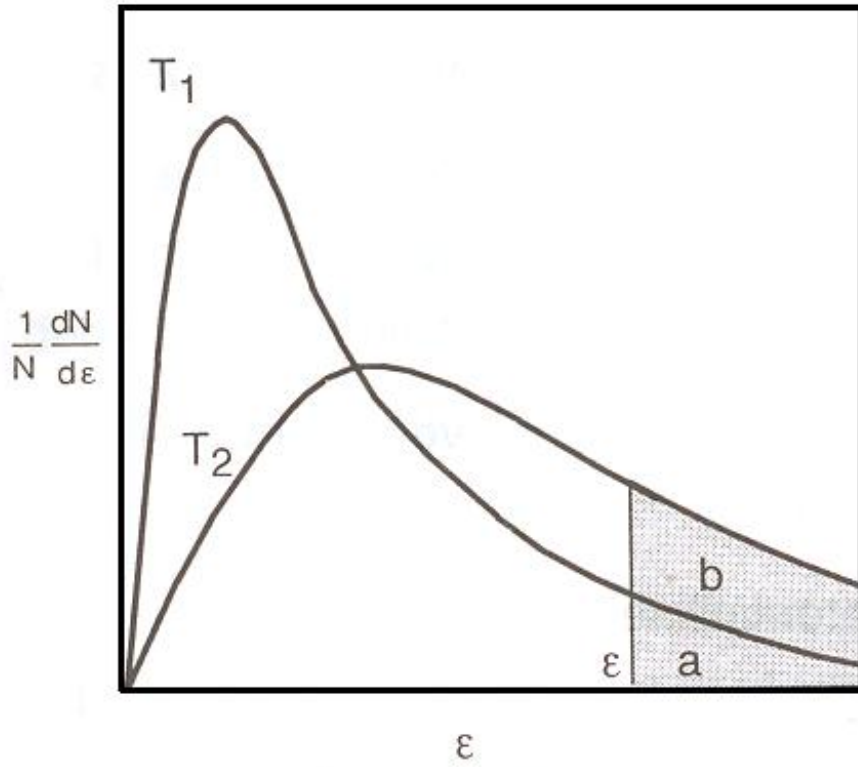
} piknometre ile belirlenir

ve N_A hesaplanabilir.

Maxwell-Boltzmann Enerji ve Hız dağılımları

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

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



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

➤ Eğrilerin altında kalan alanlar toplam molekül sayısına eşittir.

$T \uparrow$: Dağılım eğrilerinin genişleyen maksimumları daha yüksek enerji ve hız bölgelerine kayar.

: Yüksek enerjili moleküllerin sayısı artar ($a+b$ alanı $>$ a alanı)

Maxwell-Boltzmann Dağılım Yasası

$$\ln \frac{N_2}{N_1} = - \Delta \varepsilon / k_B T = - (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) / k_B T$$

Bir durumdaki molekül sayısı durumun enerjisi arttıkça düşer:

$$\varepsilon_2 > \varepsilon_1 \quad \longrightarrow \quad N_1 > N_2$$

MOLEKÜL HIZLARI

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

$\langle v \rangle$: ORTALAMA HIZ

v_e : EN OLASI HIZ

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3PV}{M}} = \sqrt{\frac{3P}{\rho}} = 158 \sqrt{\frac{T}{M}} \text{ ms}^{-1}$$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8PV}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8P}{\pi \rho}} = 145,6 \sqrt{\frac{T}{M}} \text{ ms}^{-1}$$

$$v_e = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2PV}{M}} = \sqrt{\frac{2P}{\rho}} = 128,9 \sqrt{\frac{T}{M}} \text{ ms}^{-1}$$

Kinetik gaz kuramından gazların ısınma ısılarının bulunması

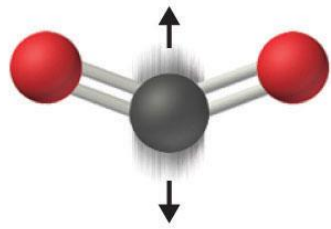
- C_v = Sabit hacimde bulunan bir mol gazın sıcaklığını 1K değiştirmek için gerekli ısı alışverişine *sabit hacimdeki ısınma ısı* denir.
- C_p = Sabit basınç altında bulunan bir mol gazın sıcaklığını 1K değiştirmek için gerekli ısı alışverişine *sabit basınçtaki ısınma ısı* denir.

Yalnızca ideal gazlar için:

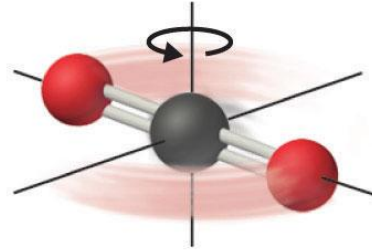
$$C_p - C_v = R \quad \gamma = C_p / C_v \quad \gamma = \text{adyabatik üs}$$

Mekaniksel Serbestlik Derecesi

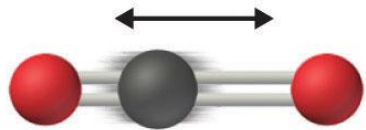
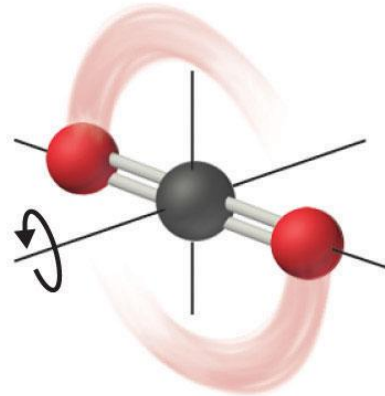
- Herhangi bir noktasal kütlenin konumu x , y ve z koordinatları verilerek tanımlanır. Sayısı A olan noktasal kütle tanımlayabilmek için $3A$ sayıda bağımsız koordinat gerekmektedir. Buna göre, bir noktasal kütle için serbestlik derecesi 3 ve A noktasal kütle için ise $3A$ olur.
- Gaz içindeki moleküller ötelenme, dönme ve titreşim gibi mekanik hareketler yapmaktadır. Toplamı $3A$ olan serbestlik derecesi ötelenme, dönme ve titreşim hareketleri arasında paylaşılmaktadır.



bending



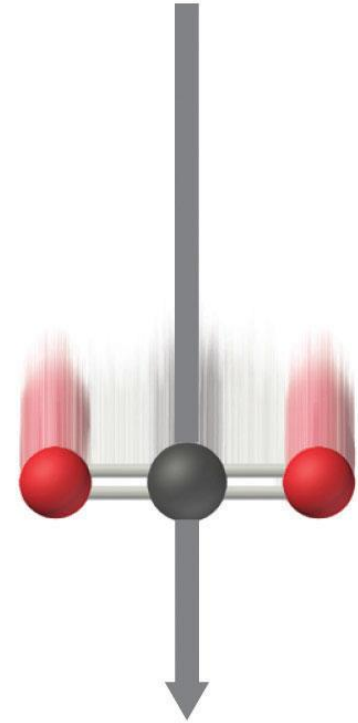
symmetric stretching



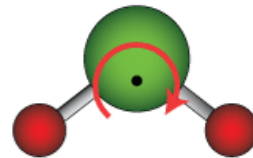
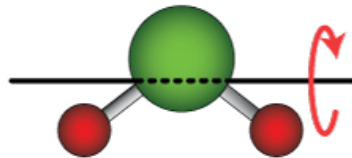
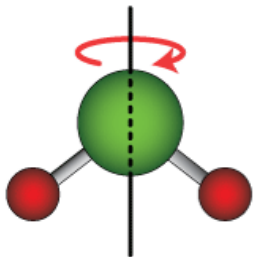
asymmetric stretching

vibrational motion

rotational motion



translational motion



Su molekülünün dönme hareketleri

1. Molekölün kütle merkezinin **ötelenme hareketi** için x,y,z koordinatları olmak üzere 3 serbestlik derecesi vardır.
2. Doğrusal moleküllerin **dönme** serbestlik derecesi 2 (atomlar noktasal kütle özelliği taşıdığı için üçüncü eksen olan molekül eksenini etrafında eylemsizlik momenti sıfır olacak bir dönme düşünülmez), doğrusal olmayanların ise 3 tür.
3. Toplam serbestlik derecesinden ötelenme ve dönme serbestlik dereceleri toplamı çıkarılarak **titreşim** serbestlik derecesi bulunur. Titreşim serbestlik derecesi;
doğrusal moleküller için $(3A - 5)$,
doğrusal olmayanlar için $(3A - 6)$ adettir.

Enerjinin Eşit Bölünmesi Kuralı

- Kinetik gaz kuramında; ortalama molar **kinetik enerji** $\langle E \rangle$, **termal enerjiye** bağlandığında aşağıdaki bağıntı ele geçer:

$$\langle E \rangle = (3/2)RT$$

- Hız bileşenlerine göre kinetik enerji üç eşit parçaya bölünerek her parçaya karşılık gelen termal enerji: aşağıdaki gibidir.

$$\langle E_x \rangle = \langle E_y \rangle = \langle E_z \rangle = (1/2)RT$$

- Bu kurala göre, her dönme serbestlik derecesi için termal enerji de $(1/2)RT$ olur.
- Her titreşim serbestlik derecesi ise $(1/2)RT$ kadar kinetik ve $(1/2)RT$ kadar da potansiyel enerji olmak üzere toplam RT olacaktır.

Molar Isınma Isıları

- Sabit hacimde molar termal enerjinin sıcaklıkla değişme hızı, C_v 'ye eşittir:

$$C_v = [\partial(E)/\partial T]_v$$

Örneğin: Molar termal enerjisi $\langle E \rangle = (3/2)RT$ olan ötelenme hareketinin ısınma ısısı $C_v = (3/2)R$ olur.

- A tane atom bulunan moleküllerden oluşan bir gazın molar ısınma ısısı için enerjinin eşit bölünmesi kuralına göre aşağıdaki eşitlikler yazılır:

- Monoatomik gazlar: $C_v = 3(1/2)R = (3/2)R$ (dönme ve titreşim hareketi yoktur).
- Doğrusal moleküller: $C_v = 3(1/2)R + 2(1/2)R + (3A - 5)R = (3A - 5/2)R$
- Doğrusal olmayan moleküller: $C_v = 3(1/2)R + 3(1/2)R + (3A - 6)R = (3A - 3)R$

Not: Sıcaklık çok yükselmedikçe titreşim hareketleri uyarılmaz.

Gerçek (İdeal olmayan) Gazlar

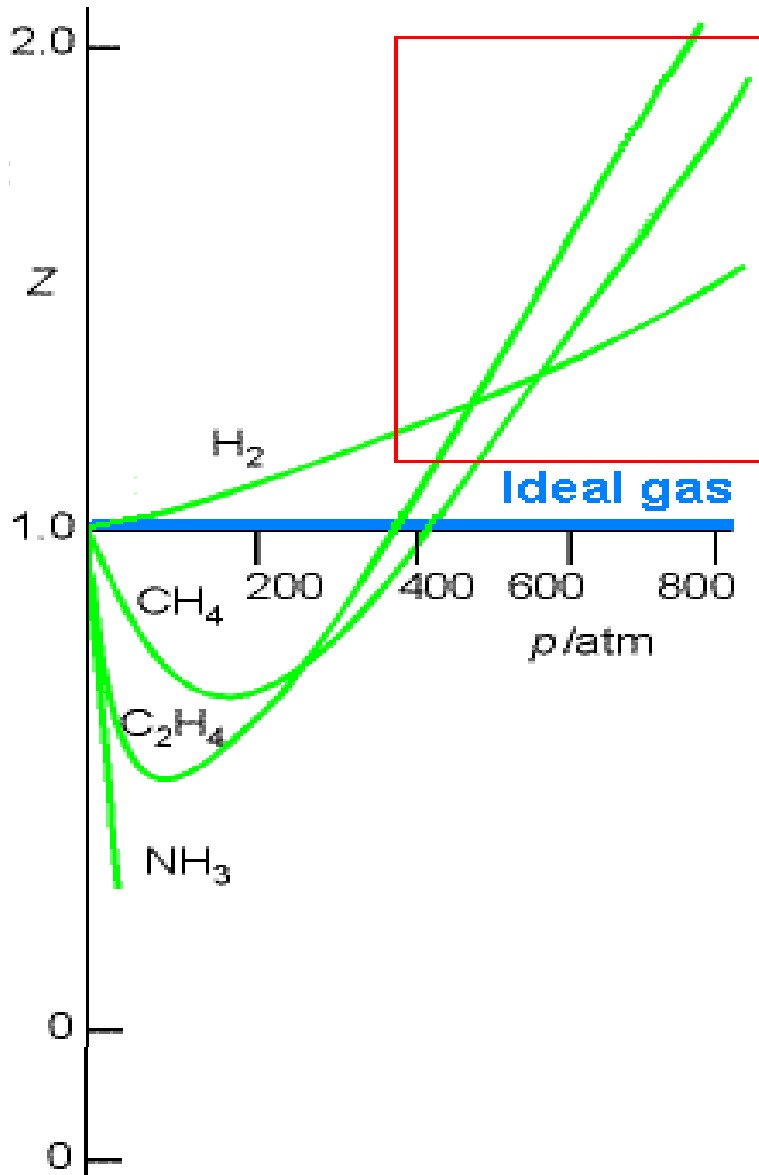
Bir gazın ideal gaz koşulundan ne kadar saptığının ölçüsü **sıkıştırılabilirlik faktörü** ile belirlenir. Bir gazın sıkıştırılabilirlik faktörü PV/nRT oranıdır.

İdeal gaz için:

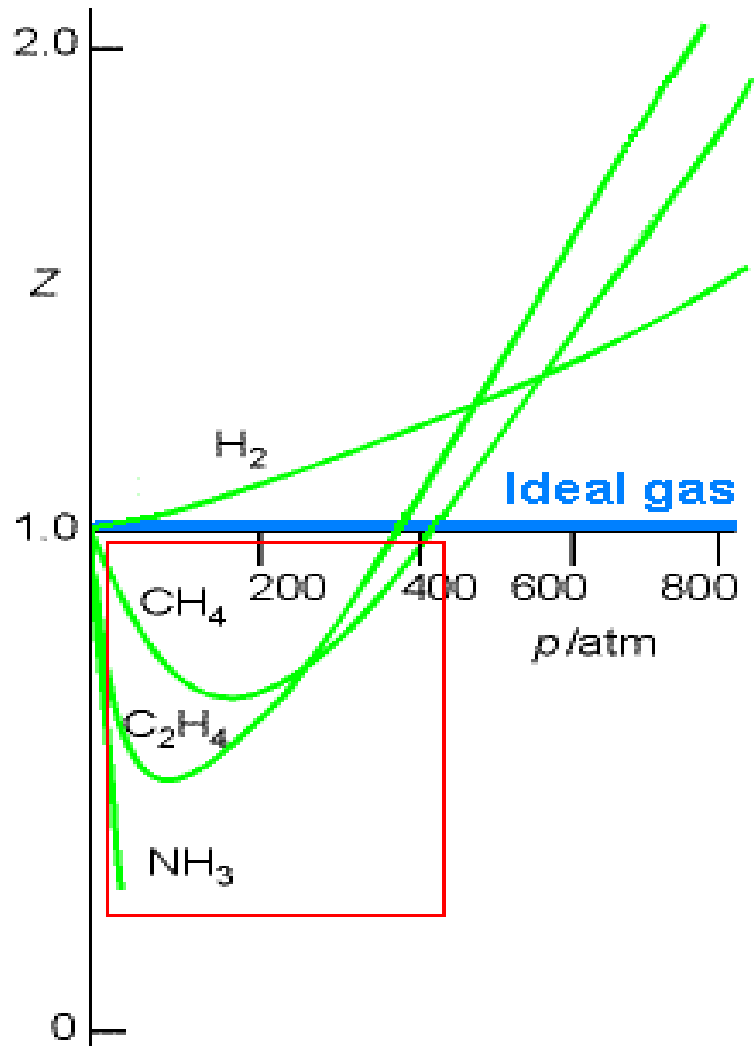
$$PV/nRT = 1$$

- **Yüksek basınçlarda** gaz hacmi çok küçüktür ve sıfıra yaklaşır, molekül hacmi ise bastırılmaz, dolayısıyla PV değeri ideal gaz için beklenenden büyüktür ($PV/nRT > 1$).
- Moleküller arası çekim kuvvetinden dolayı kap içerisinde gaz moleküllerinin çarpışma kuvveti ideal gaza göre azalır. Bundan dolayı, **düşük sıcaklıklarda** sıkıştırılabilirlik faktörü azalır ($PV/nRT < 1$).

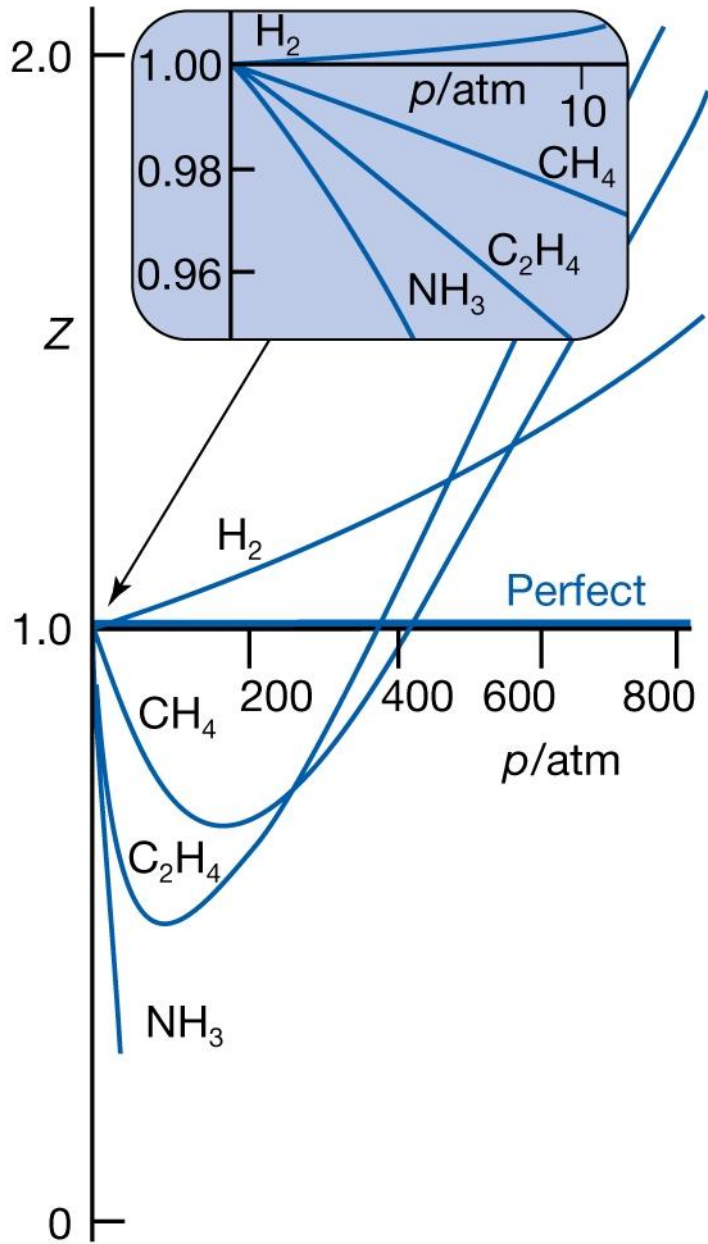
Gerçek gazlar yüksek sıcaklık ve düşük basınçlarda idealliğe yaklaşırlar.



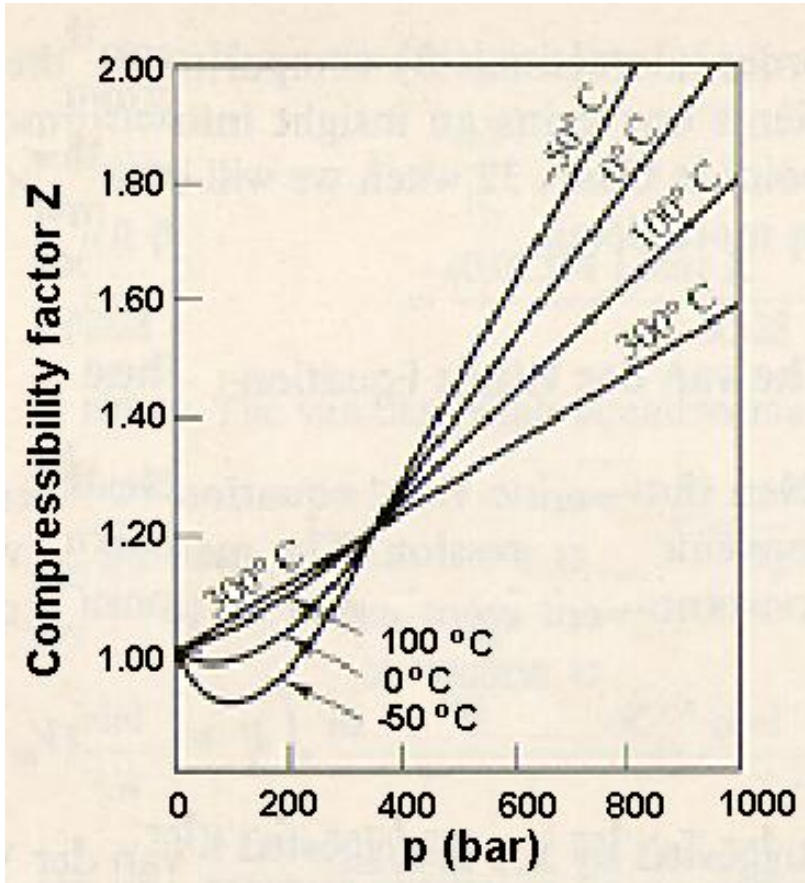
- At high p , real gases have $Z = pV_m/RT > 1$
 - $Z > 1$ means that V_m is greater than that of an ideal gas
 - Repulsive forces cause molecules to expel each other, hence the gas has a greater volume than if there were no intermolecular forces



- At intermediate p , real gases have $Z = pV_m/RT < 1$
 - $Z < 1$ means V_m is less than that of an ideal gas
 - Attractive forces draw the molecules together hence the gas has a smaller V
 - Deviation from unity increases for increasingly polar gases: attractive forces are stronger



- Basınç 0'a gittiğinde tüm gazların **sıkıştırılabilirlik faktörü** 1'e eşit olur.
- $z < 1$: moleküller arası çekim kuvvetlerinin etkinliği (genellikle düşük P).
- $z > 1$: gaz molekülü hacimleri toplam gaz hacmi yanında önemli bir büyüklüktedir /itme kuvvetlerinin etkinliği (genellikle yüksek P).
- $z = 1$: itme ve çekme kuvvetleri dengede (ideal davranış)



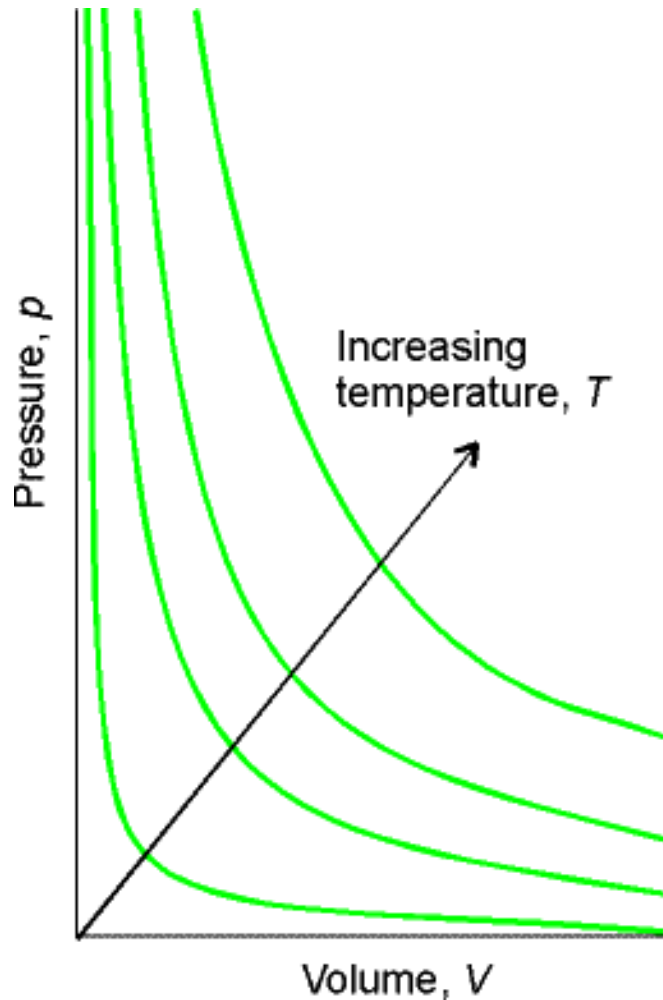
- A set of values for Z over the range of p can be obtained at different temperatures
- At low temperatures, molecules are moving slowly: both attractive and repulsive forces exert a greater effect
- Result: at low T , gases are more compressible at moderate p and less compressible at high p

➤ Basınç 0'a gittiğinde tüm sıcaklıklarda **sıkıştırılabilirlik faktörü** 1'e eşit olur.

Condensation of Gases

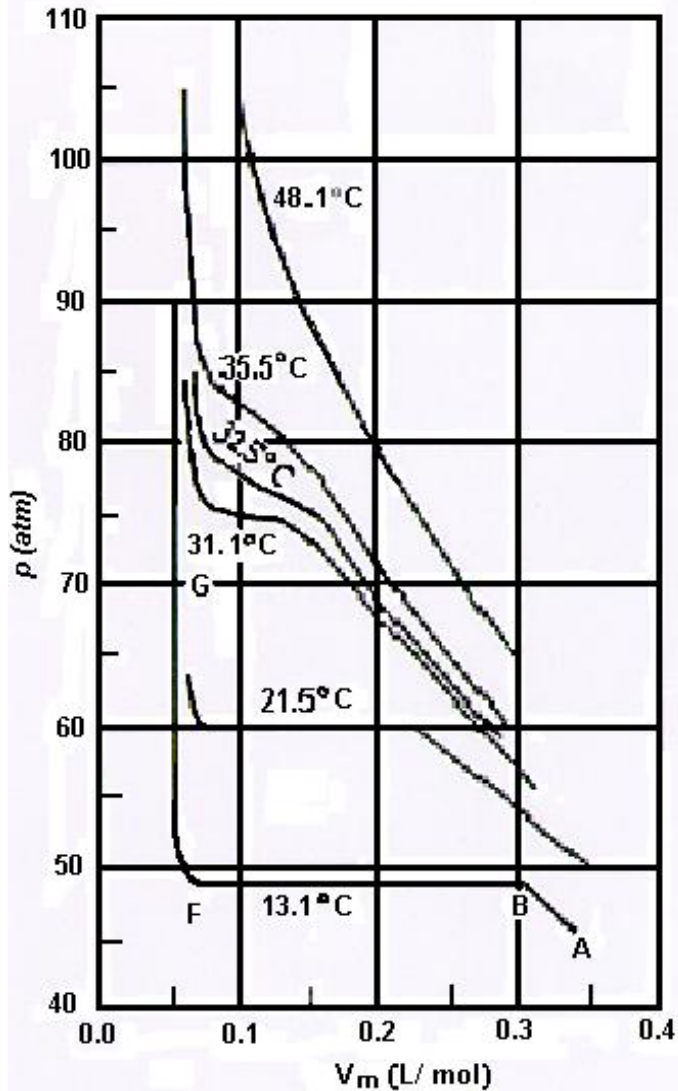
- We will need to determine the accuracy of the predictions by the van der Waals equation compared to experimental data
- However, let us examine the behaviour of real gases at conditions where they are least ideal: when gases are so dense they can condense into a liquid

Condensation of Gases

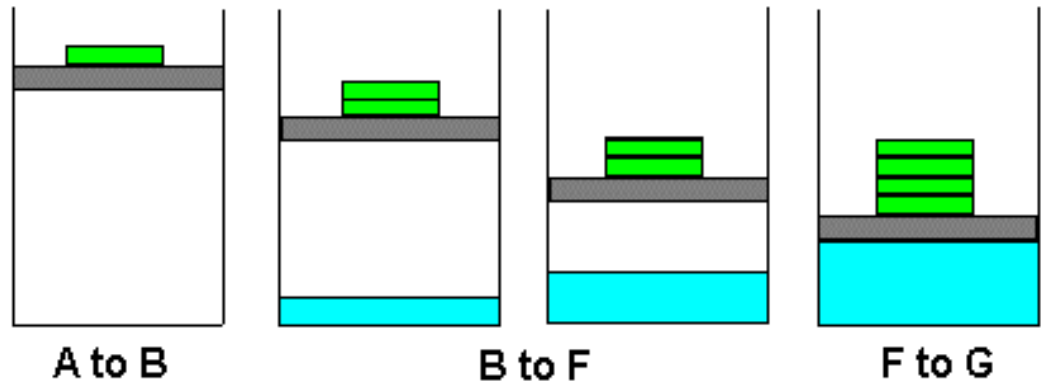


- Experiment: increase the pressure on a gas isothermally; observe and plot the volumes
- If the gas were ideal, we would be doing the experiment verifying Boyle's Law
- According to Boyle's Law, ideal gases can be infinitely compressed toward zero V at any temperature

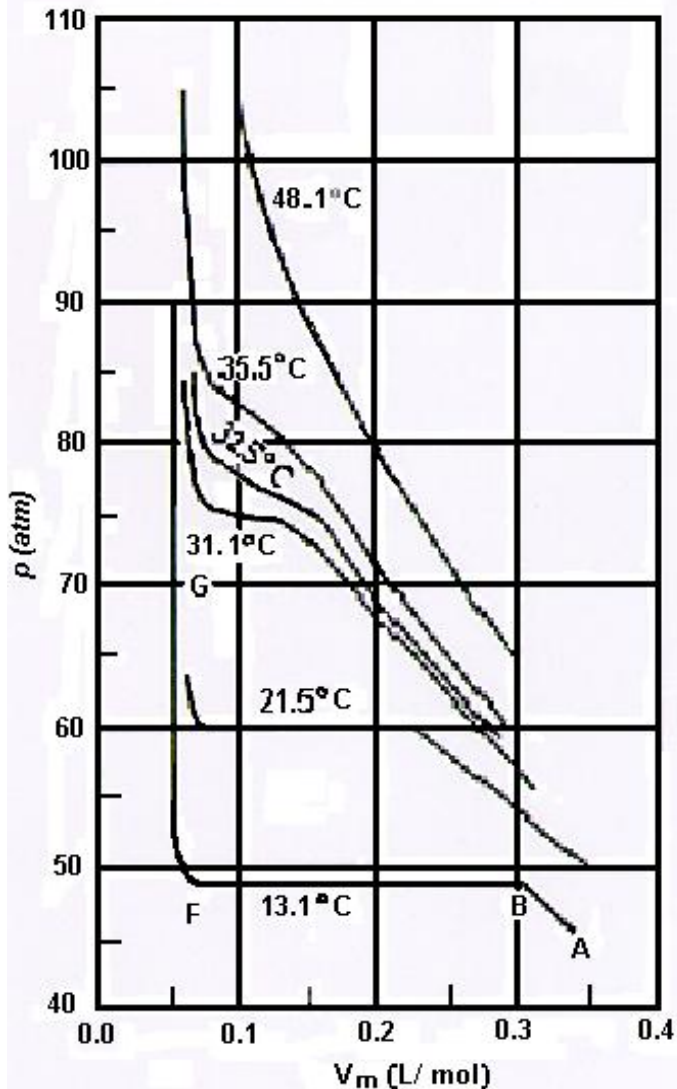
*Condensation of Gases



- However, we observe that for a real gas (eg. CO_2 at the 13.1°C isotherm), as p is increased:

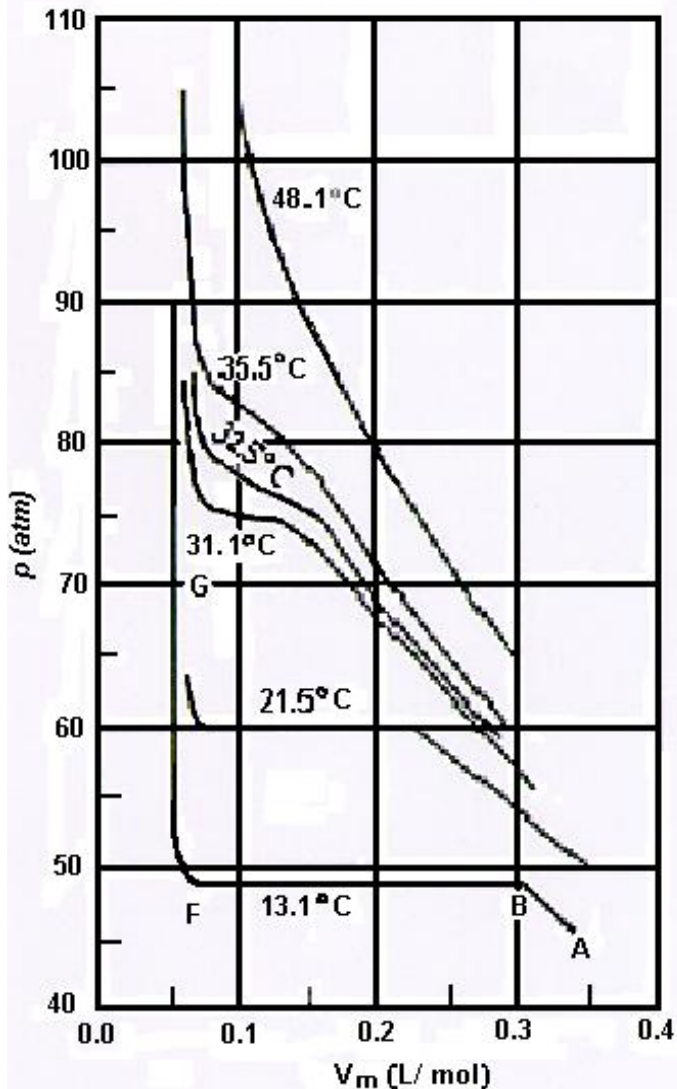


Condensation of Gases



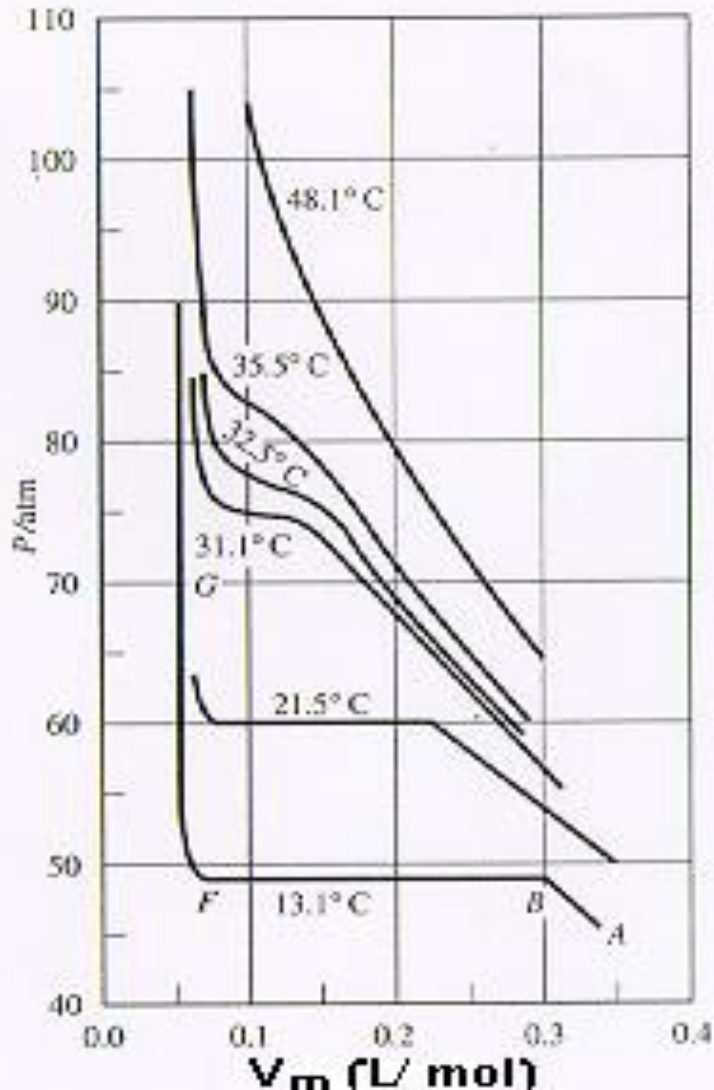
- For a real gas (eg. CO_2 at the 13.1°C isotherm), as p is increased
- **A to B:** V of the gas decreases according to Boyle's Law
- **at B:** gas at maximum density
- **after B:** liquid phase forms; gas-liquid boundary (**meniscus**) appears

Condensation of Gases



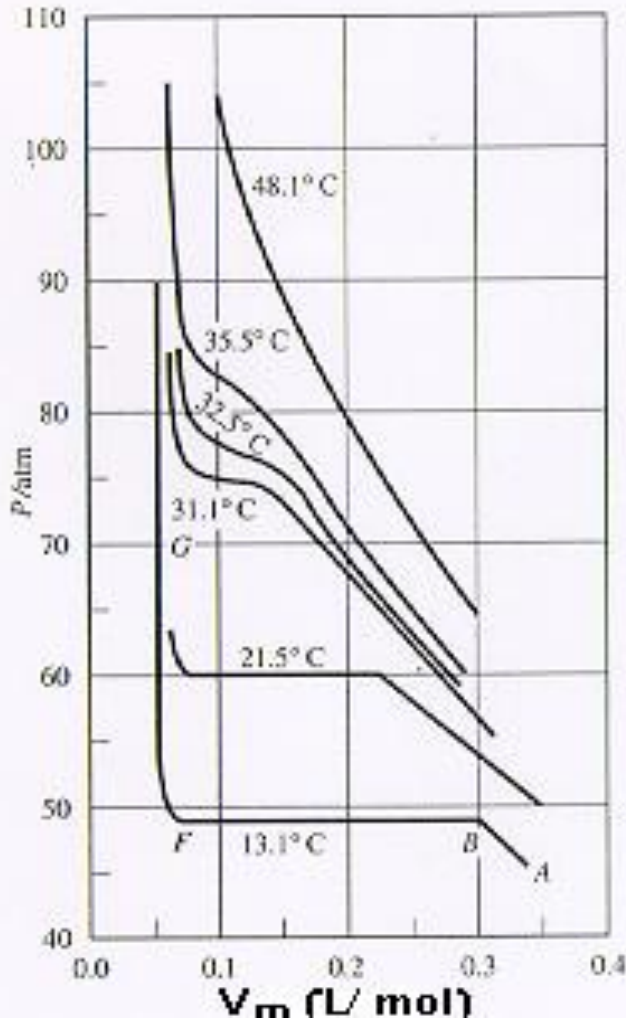
- B to F: piston slides down without added p ;
 - reduction in V due to more gas transforming to a liquid: **condensation**
 - isobaric region
 - the constant pressure is the **vapour pressure** of the liquid at this temperature

Condensation of Gases



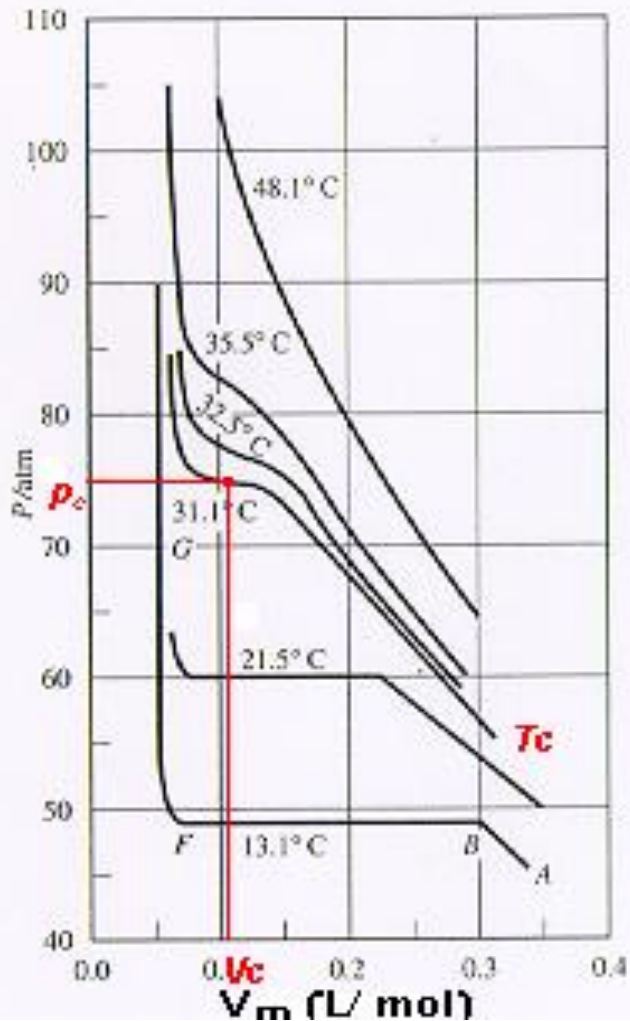
- at F: all of the gas is liquified
 - the piston rests on the surface of the liquid
- F to G: applied pressure is now compressing the liquid
 - small reduction in V requires a great increase in pressure
 - repulsive force at close separations in the liquid phase opposes compression

Condensation of Gases



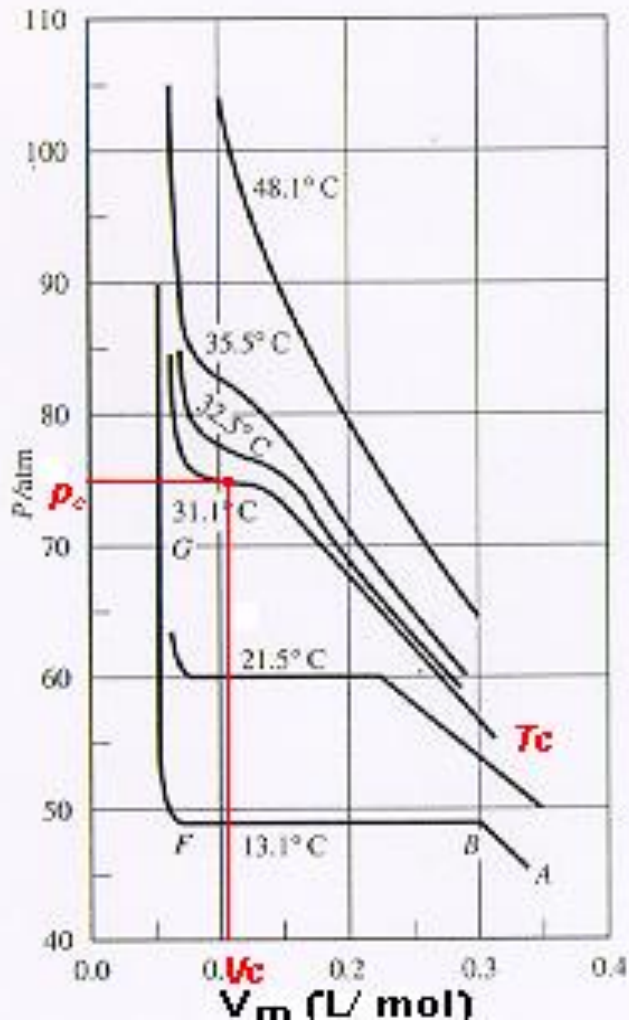
- For the same substance at a **higher T** (eg. CO_2 at 21.5°C):
 - condensation occurs at higher p and smaller V
 - the vapour pressure increases
 - the length of the isobaric region of condensation decreases
 - the V difference between the two phases decreases

Condensation of Gases



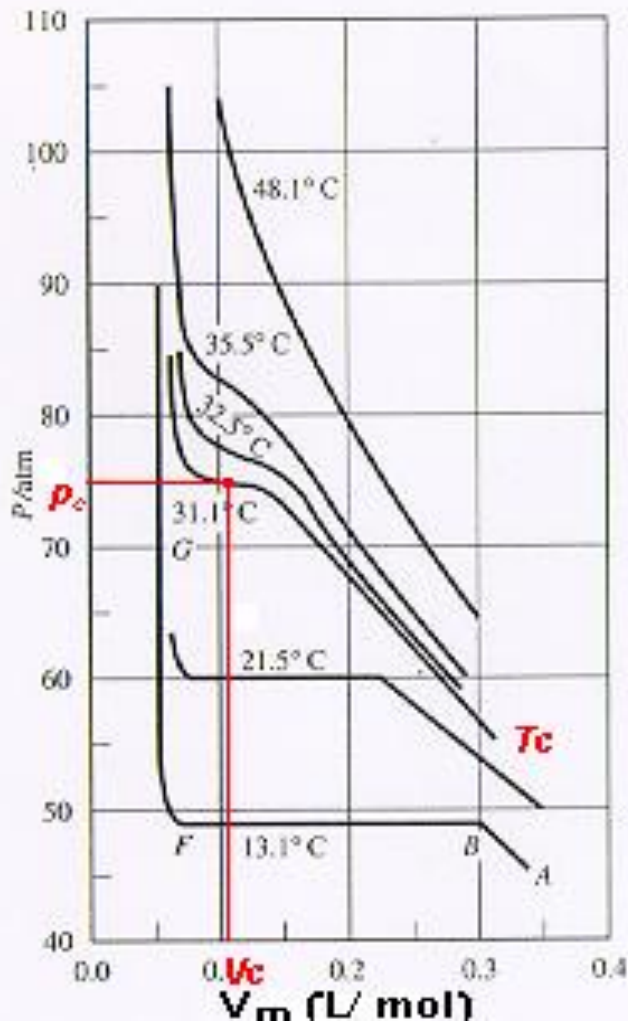
- For the same substance at its **critical temperature** T_c (eg. CO_2 at 31.1°C):
- the isobaric region is reduced to a single point, the **critical point** of the substance, defined by the critical pressure p_c , critical molar volume V_c , and critical temperature T_c .
- the V of the gas and the V of the liquid has merged to a single V , V_c

*Condensation of Gases



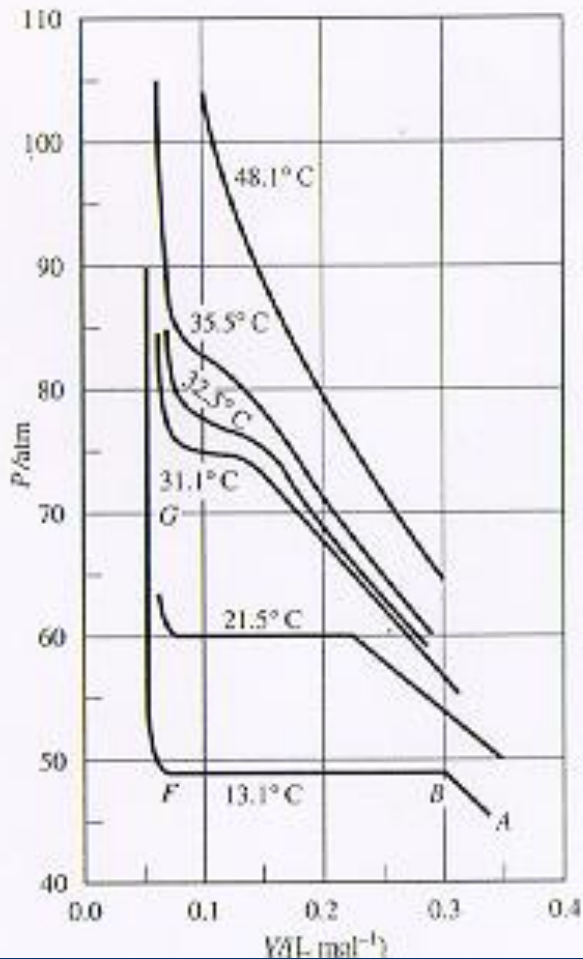
- If a substance is compressed at or above its **critical temperature T_c** (CO₂ at 31.1°C):
 - no matter how much p is applied, no condensation occurs; no meniscus is formed
 - a single phase increasing in density which occupies the entire volume remains throughout the compression

Condensation of Gases

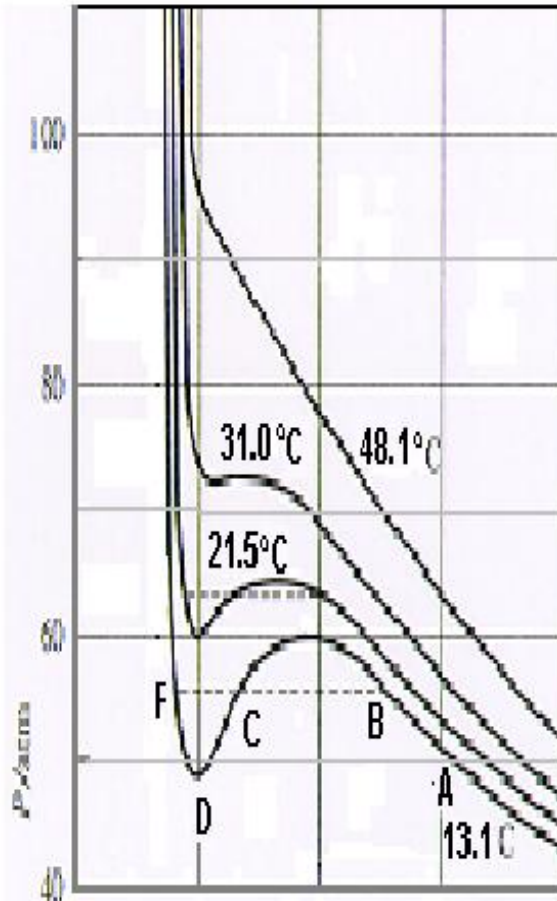


- The single phase that forms at $T \geq T_c$ fills the entire volume and therefore is a gas by definition
- However it is much denser than usual gases: hence called **supercritical fluid**
 - it is impossible to liquefy a gas at or above its T_c

*The van der Waals equation



Experimental isotherms



vdw isotherms

- Van der Waals plot agree with experimental isotherms at $T \geq T_c$
- At $T < T_c$, the vdw plot has **oscillations** not found in the experimental

Gerçek Gazların Hal Denklemleri

Virial Hal Denklemi (Kamerlingh Onnes Denklemi)

$$PV = RTZ = RT(1 + B' p + C' p^2 + D' p^3 + \dots)$$

- Buradaki B' , C' ve D' katsayılarına ikinci, üçüncü ve dördüncü virial katsayıları denir. Bu katsayılar gazın cinsine ve sıcaklığa bağlıdır.
- Sıcaklıkları ne olursa olsun basıncı sıfıra giden tüm gazlar için virial denklemi ideal gaz denklemine eşit olur.

Gerçek Gazların Hal Denklemleri

Van der Waals Denklemi

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

basınç düzeltmesi

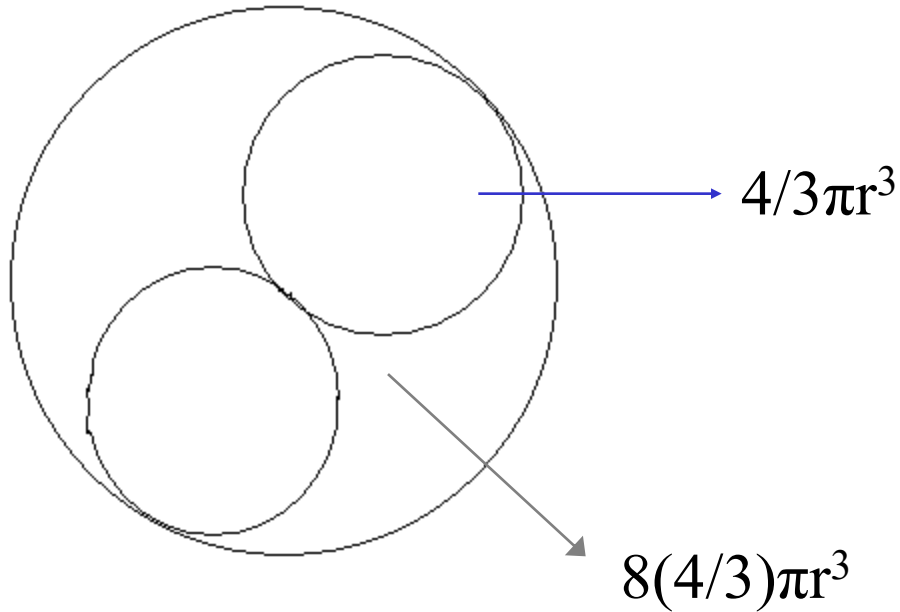
hacim düzeltmesi

- Ölçülen basınç P , gerçek basınçtan daha küçüktür ve buna n^2a/V^2 terimi (**basınç düzeltmesi, ΔP**) eklenir. Böylelikle, çekme kuvvetlerinden etkilenmemiş ideal gaz varsayımına uyan basınç bulunur.
- Gaz molekülleri beraberindeki N molekül tarafından çekildiğinden ve bu diğer N molekül içinde geçerli olduğundan ΔP , N^2 ile orantılıdır.
- Molekül sayısı yoğunluk, yoğunluk ise hacimle ters orantılı olduğundan ΔP , $1/V^2$ ile orantılıdır.

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

➤ b terimi bir mol gazda bastırılmayan hacimdir ve gaz moleküllerinin hacmine bağlıdır.

➤ n mol gazın serbest hacmini (moleküllerin serbestçe hareket edebildikleri ideal gaz varsayımına uyan hacim) bulmak için: b ile çarpılır (**hacim düzeltmesi, ΔV**) ve ölçülen gerçek gazın V hacminden çıkarılır.



➤ P arttıkça moleküller ancak birbirine değene kadar bastırılabilir.

➤ Yandaki kürenin hacmi, içindeki 2 molekülün bastırılmayan hacmi olarak düşünülmektedir.

Buradan;

$$\Delta V = N_A \cdot 4 \left(\frac{4}{3} \right) \pi r^3$$