Kaasujen kineettinen teoria

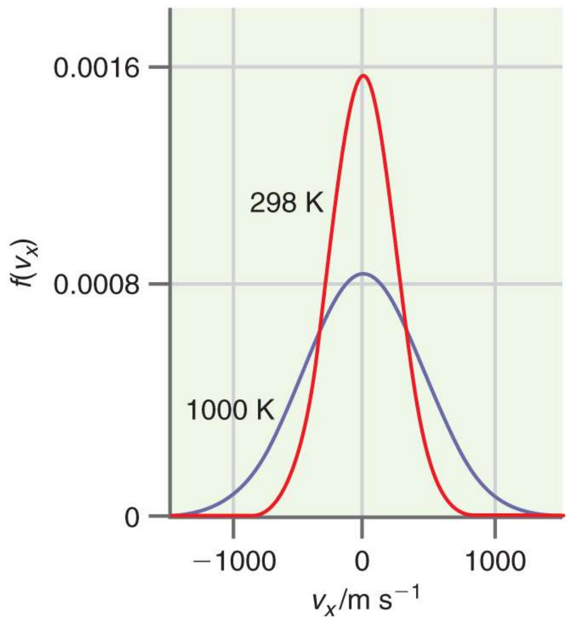
Kaasujen kineettinen teoria perustuu klassiseen Newtonin mekaniikkaan ja pätee kaasuseoksiin, joiden paine ei ole hyvin suuri, ts. paineisiin, joissa kaasumolekyylien tilavuus on vain murto-osa kaasutilavuudesta. Molekyyleillä ei ole muita vuorovaikutuksia keskenään kuin elastiset törmäykset.

Kaasumolekyylit liikkuvat astiassa eri nopeuksilla, joiden jakauma on johdettu oppikirjassa:

$$f(\mathrm{v}_j) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{(-m\mathrm{v}_j^2/2kT)} = \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{1/2} e^{(-M\mathrm{v}_j^2/2RT)}$$

$j = x, y, z$

Oleellista on muistaa, että nopeusjakauma noudattaa Gaussin käyrää, ts. positiiviset ja negatiiviset ovat yhtä todennäköisiä. Jakauma laajenee lämpötilan noustessa, kuten oheinen kuva osoittaa.



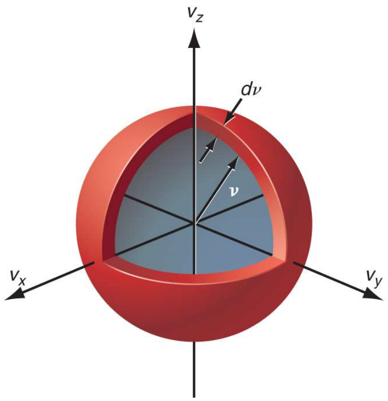
Jakauman symmetrisyydestä seuraa, että keskimääräinen nopeus on nolla. Sen sijaan kannattaa laskea neliöllinen keskinopeus :

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{kT}{m} = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 f(v_x)\, dv_x$$

Oppikirjassa on johdettu, kuinka tämä tulos johtaa ideaalikaasulakiin. On merkittävää, että molekyylien klassisen mekaniikan käsittelyllä päädytään makroskooppiseen, kokeellisesti verifioituun lakiin.

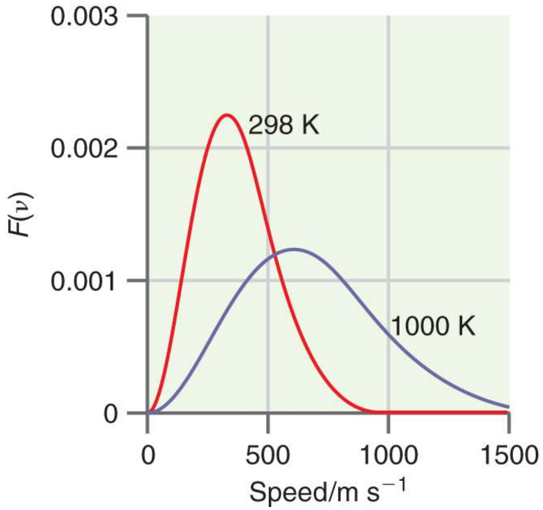
Nopeusjakaumasta päästää vauhtijakaumaan $F(v)$, joka kertoo kuinka suuri osuus molekyyleistä liikkuu tietyllä vauhdilla. Se merkitsee matemaattisesti

$$F(v)\, dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT}\, dv = \sqrt{\frac{\pi m}{2kT}} \frac{4}{\sqrt{\pi}} x^2 e^{-x^2} \quad ; \quad x = \frac{mv^2}{2kT}$$



jossa $4\pi v^2 dv$ on nopeusavaruuden volyymielementti.

Aalto-yliopisto
Kemian tekniikan
korkeakoulu



Vasemmalla Ar-molekyylien vauhtijakaumat kahdessa eri lämpötilassa. Huomaa, että vauhdit (speed) ovat positiivisia (skalaareja), mutta nopeudet (velocity) voivat olla myös negatiivisia (vektoreita).

Vauhtijakaumasta päästään laskemaan kaikkein todennäköisin vauhti, keskimääräinen vauhti ja neliöllinen keskivauhti.

Kaikkein todennäköisin vauhti (v_{mp}) saadaan vauhtijakauman derivaatta nollakohdasta:

$$2\nu_{mp} - \frac{m\nu_{mp}^3}{kT} = 0 \qquad\qquad \nu_{mp} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

Keskimääräinen vauhti (v_{ave}) saadaan jakauman keskiarvon kaavasta:

$$\nu_{ave} = \langle \nu \rangle = \int_0^\infty \nu F(\nu)\, d\nu = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2}$$

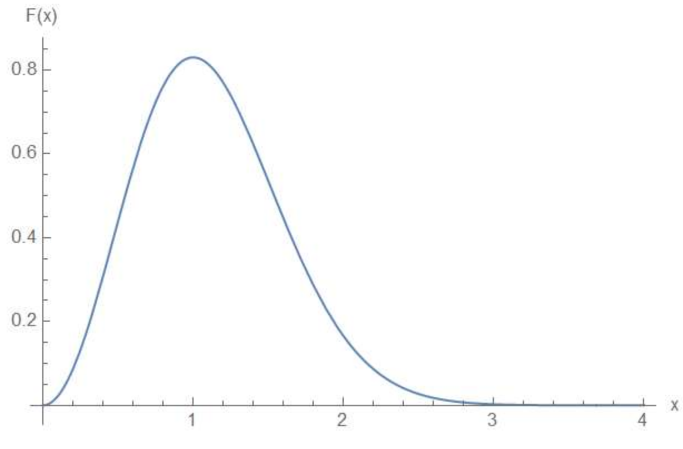
Aalto-yliopisto
Kemian tekniikan
korkeakoulu

Untitled-1 * - Wolfram Mathematica 12.1

File Edit Insert Format Cell Graphics Evaluation Palettes Window Help

```
In[1]:= Plot[4 / Sqrt[Pi] * x^2 * Exp[-x^2], {x, 0, 4},
         AxesLabel → {"x", "F(x)"}]
```

Out[1]=



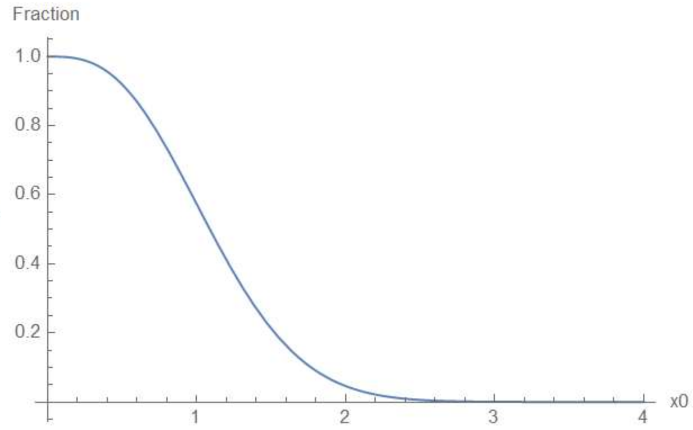
Vauhtijakauma dimensiottoman muuttujan $x = \dfrac{mv^2}{2kT}$ funktiona.

```
In[2]:= Integrate[4 / Sqrt[Pi] * x^2 * Exp[-x^2], {x, x0, Infinity}]
```

Out[2]= $\dfrac{2\, e^{-x0^2}\, x0}{\sqrt{\pi}} + \mathrm{Erfc}[x0]$

```
In[9]:= Plot[2 / Sqrt[Pi] * x * Exp[-x^2] + Erfc[x], {x, 0, 4},
         AxesLabel → {"x0", "Fraction"}]
```

Out[9]=

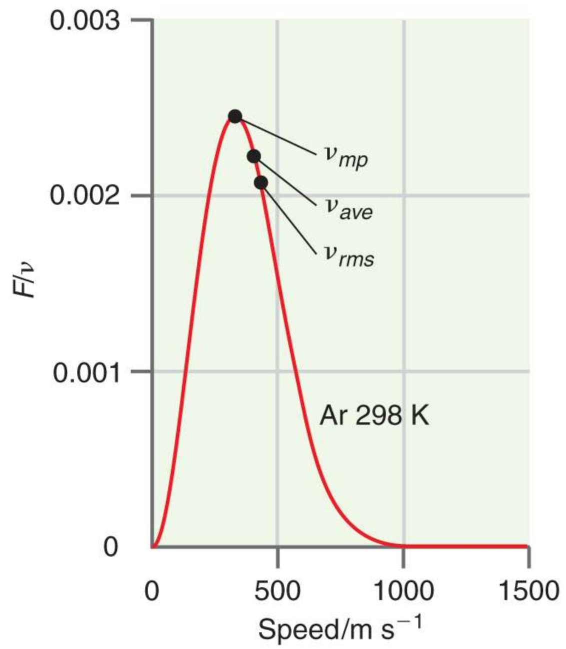


Kynnysarvon x_0 yläpuolella olevien molekyylien osuus.

Vauhdin neliöllinen keskiarvo v_{rms} (root-mean-square) on yksinkertaisesti

$$\left[\left\langle v^2 \right\rangle\right]^{1/2} = \left(\frac{3RT}{M}\right)^{1/2}$$

Huomaa kerroin 3, joka tulee kolmesta avaruuden dimensiosta. Ohessa kaavakuva, kuinka eri vauhtisuureet asettuvat jakaumalle.



Argonille vauhdit v_{mp}, v_{ave} ja v_{rms}.

Argonille nämä suureet ovat seuraavat lämpötilassa 298 K:

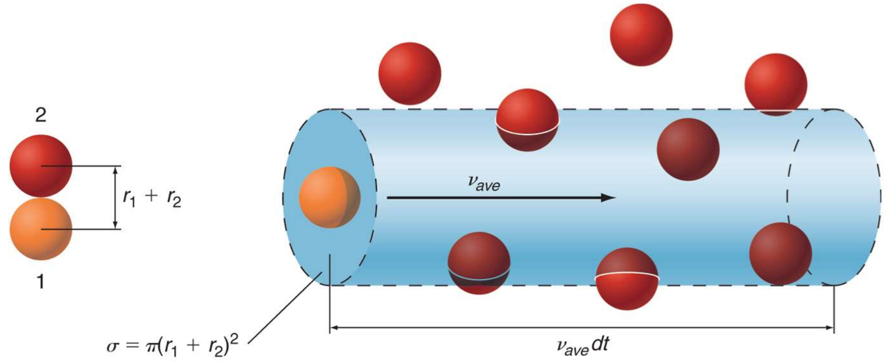
v_{mp} = 352 m/s
v_{ave} = 397 m/s
v_{rms} = 432 m/s

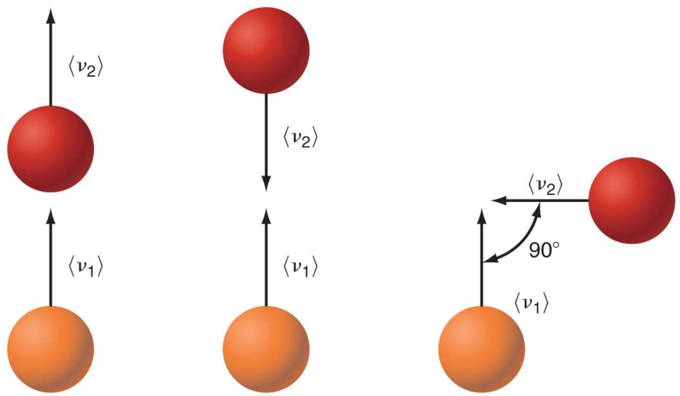
Edellä esiintyvät integraalit on helppo ratkaista Mathematican avulla.

Molekyylien väliset törmäykset

Molekyylien väliset törmäykset kaasutilassa johtavat niiden reaktioihin, jos niiden energiat ovat riittävän suuria. Siksi on analysoitava, kuinka usein molekyylit törmäävät toisiinsa. Molekyylit käsitellään kovina palloina, joiden välillä tapahtuu kimmoinen törmäys.

Tilannetta tarkastellaan oheisen ”pysäytys-kuvan” avulla, jossa yksi molekyyli liikkuu kaasuseoksen läpi, jossa muut molekyylit on pysäytetty paikalleen. Törmäys tapahtuu, jos toisen molekyylin keskipiste sijaitsee törmäyssylinterin, jonka säde on σ, sisällä. Kuva on tietysti yksinkertaistettu, koska molekyylit liikkuvat vapaasti toistensa suhteen. Tämä otetaan huomioon käyttämällä efektiivistä nopeutta. Sen tarkka laskeminen on vaativaa, joten käytetään suorakulmaista törmäystä ja Pythagoraan lausetta mallina:





$$\langle v_{12}\rangle = (\langle v_1\rangle^2 + \langle v_2\rangle^2)^{1/2} = \left[\left(\frac{8kT}{\pi m_1}\right) + \left(\frac{8kT}{\pi m_2}\right)\right]^{1/2}$$

$$= \left[\frac{8kT}{\pi}\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)\right]^{1/2}$$

$$= \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2}$$

$\langle v_{12}\rangle$ on efektiivinen nopeus, ja μ redusoitu massa.

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Molekyylin 1 törmäystaajuus, ts. törmäysten # á aikayksikkö, molekyylin 2 kanssa on

$$z_{12} = \frac{N_2}{V}\left(\frac{V_{cyl}}{dt}\right) = \frac{N_2}{V}\left(\frac{\sigma v_{ave}\,dt}{dt}\right) = \frac{N_2}{V}\sigma\left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2}$$

Jos molekyyli 1 törmää toisen samanlaisen molekyylin kanssa, $\mu = m_1/2$:

$$z_{11} = \frac{N_1}{V}\sigma\sqrt{2}\left(\frac{8kT}{\pi m_1}\right)^{1/2} = \frac{P_1 N_A}{RT}\sigma\sqrt{2}\left(\frac{8RT}{\pi M_1}\right)^{1/2}$$

Törmäysten kokonaismäärät:

$$Z_{12} = \frac{N_1}{V} z_{12} = \frac{N_1}{V}\frac{N_2}{V}\sigma\left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} = \left(\frac{P_1 N_A}{RT}\right)\left(\frac{P_2 N_A}{RT}\right)\sigma\left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2}$$

$$Z_{11} = \frac{1}{2}\frac{N_1}{V} z_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{N_1}{V}\right)^2 \sigma\left(\frac{8kT}{\pi m_1}\right)^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{P_1 N_A}{RT}\right)^2 \sigma\left(\frac{8RT}{\pi M_1}\right)^{1/2}$$

Huomaa törmäystaajuuksien $T^{1/2}$-riippuvuus (Arrheniuksen yhtälön frekvenssitekijä A)!

Huomaa, että Z_{11}:ssä on kerroin ½ jottei yhtä törmäystä laskettaisi kahteen kertaan.

Oppikirjassa on annettu esimerkit CO_2:lle lämpötilassa 298 K ja 1 atm paineessa, sekä Ar-Kr-seokselle kun Ar osapaine on 360 Torr ja Kr 400 Torr. Yksittäinen CO_2-molekyyli törmää n. 7 mrd kertaa á s, ja Ar-Kr-seoksen kokonaistörmäystaajuus Z_{12} on n. $3\cdot10^{32}$ L^{-1} s^{-1}.

TABLE 33.1 Collisional Parameters for Various Gases

Species	r (nm)	σ (nm^2)
He	0.13	0.21
Ne	0.14	0.24
Ar	0.17	0.36
Kr	0.20	0.52
N_2	0.19	0.43
O_2	0.18	0.40
CO_2	0.20	0.52

On luonnollista ajatella, että kaasufaasireaktioiden nopeus on verrannollinen törmäysten lukumäärään. Jokainen törmäys ei tietenkään johda reaktioon, vaan ne tapaukset, joissa molekyylien energioiden summa ylittää jonkun kynnysarvon, ts. aktivointienergian. Ideaalikaasujen tavoin käyttäytyvillä kaasuilla energia on puhdasta kineettistä energiaa, $\frac{1}{2}mv^2$, joten ensimmäisenä karkeana approksimaationa voidaan antaa törmäystaajuuden ja kynnysarvon ylittävien molekyylien fraktion tuloa. Jälkimmäinenhän oli vauhtijakaumasta

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} x_0 e^{-x_0^2} + \mathrm{erfc}(x_0)$$

Kynnysarvon x_0 määräytyminen on tietysti toinen tarina, joka riippuu molekulaarisista ominaisuuksista.

Keskimääräinen vapaa matka

Kysymys, kuinka pitkän matkan molekyyli liikkuu törmäämättä, on relevantti kaasujen kineettisen teorian pätemisen kannalta: lähtökohta oli, että kaasun paine ei ole liian korkea. On jo osoitettu, että kineettinen teoria vahvistaa ideaalikaasulain. NTP:ssä 1 mol ideaalikaasua vastaa 24.4 litraa. 1 mol on N_A molekyyliä ≈ $6 \cdot 10^{23}$ kpl. Jos ne asetetaan kiinteään 'hilamuodostelmaan', on "hilavakio" n. 12 Å. Ottaen huomioon, että molekyylin säde on vain 1-2 Å, ja että molekyylien välillä ei ole (pitkän kantaman) vuorovaikutuksia, näyttää tyhjää tilaa olevan jonkin verran. Mutta lasketaan tarkemmin:

$$\lambda = \frac{\nu_{ave}\, dt}{(z_{11} + z_{12})\, dt} = \frac{\nu_{ave}}{(z_{11} + z_{12})}$$

keskimääräinen vapaa matka

Lasketaan yhden kaasun törmäykset, $z_{12} = 0$.

$$\lambda = \frac{\nu_{ave}}{z_{11}} = \frac{\nu_{ave}}{\left(\frac{N_1}{V}\right)\sqrt{2}\sigma\nu_{ave}} = \left(\frac{RT}{P_1 N_A}\right)\frac{1}{\sqrt{2}\sigma}$$

Aalto-yliopisto
Kemian tekniikan
korkeakoulu

Oppikirjassa on laskettu λ argonille paineessa 1 atm ja lämpötilassa 298 K. Argonin törmäyspinta-ala σ = 0.36 nm^2 = 3.6·10^{-19} m^2. Laskun tulos on n. 80 nm, siis paljon enemmän kuin ”hilalaskumme”. Verrattuna Ar halkaisijaan, joka on 0.34 nm, tyhjää tilaa on siis todella runsaasti.

Kahden törmäyksen välinen aika on täten

$$\frac{1}{z_{11}} = \frac{\lambda}{v_{ave}} = \frac{8 \cdot 10^{-8}\ \text{m}}{397\ \text{m/s}} \approx 200\ \text{ps}$$