فصل ۱

اِفیوژن

اِفیوژن (effusion) فرایندی است که در آن یک گاز از حفره خیلی کوچکی فرار می‌کند. رابطه تجربی شناخته شده گراهام بیان می‌کند که **نرخ اِفیوژن** متناسب با معکوس جذر جرم مولکولی است. بطورکلی اِفیوژن می‌تواند برای جدا کردن ایزوتوپهای مختلف یک گاز استفاده شود که بطور شیمیایی نمی‌توان آنها را جدا کرد. در این بخش می‌خواهیم بررسی کنیم که قانون گراهام از کجا می‌آید.

۱.۱ شار

مفهوم شار در فیزیک حرارت خیلی مهم است. شار مقدار جریان ذرات یا جریان انرژی و حتی جریان اندازه حرکت را مشخص می کند. موضوع این بخش شار مولکولی، Φ، است که بصورت تعداد مولکولها مورد نظر در واحد مساحت در واحد زمان تعریف می‌شود،

$$\textbf{شار مولکولی} = \frac{\textbf{تعداد مولکولها}}{\textbf{زمان} \times \textbf{مساحت}}$$

بنابراین واحد شار $m^{-2}s^{-1}$ است. شار مولکولها یک گاز بوسیله انتگرالگیری روی تمامی سرعتها و زاویه‌ها، تعداد مولکولها در واحد حجم، در واحد زمان و در واحد سطح حفره که با سرعت v و $v + dv$ درجهت عمود به حفره با زاویه θ و $\theta + d\theta$ حرکت می‌کنند، می‌باشد. بطوریکه

$$\begin{aligned}\Phi &= \int_0^\infty \int_0^{\pi/2} v\cos\theta\, n\, f(v)\mathrm{d}v \frac{1}{2}\sin\theta\,\mathrm{d}\theta \\ &= \frac{1}{2} n \int_0^\infty v\, f(v)\mathrm{d}v \int_0^{\pi/2} \cos\theta\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\end{aligned}$$

چون

$$\int_0^{\pi/2} \cos\theta\sin\theta\,\mathrm{d}\theta = \frac{1}{2},$$

و

$$\int_0^\infty v\, f(v)\mathrm{d}v = \langle v\rangle,$$

بنابراین

$$\Phi = \frac{1}{4} n\langle v\rangle.$$

از آنجایی که فشار در گاز ایده‌ال با رابطه $p = nk_BT$ داده می‌شود. چگالی ذرات در عبارت بالا برابر $n = p/k_BT$ است و متوسط سرعت نیز برابر است با

$$\langle v\rangle = \sqrt{\frac{۸k_BT}{\pi m}}.$$

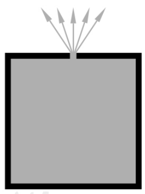
با قرار دادن چگالی ذرات و متوسط سرعت در رابطه شار خواهیم داشت

$$\Phi = \frac{p}{\sqrt{۲\pi\, m\, k_BT}}.$$

در رابطه بالا شار ذرات (اِفیوژن) با جذر جرم رابطه معکوس دارد که با قانون گراهام توافق دارد.

۲.۱ اِفیوژن

مخزنی با یک حفره‌ی کوچک در بالای آن را در نظربگیرید که مطابق شکل گاز می‌خواهد از حفره بطرف بیرون نشت (یا فوران) کند. حفره کوچک است بطوریکه تعادل گاز در داخل مخزن مختل نمی‌شود.



تعداد مولکولهایی که در واحد زمان از حفره فرار می‌کنند با تعداد مولکولهایی که به مساحت حفره برخورد می‌کند برابر است

$$A\Phi = \frac{Ap}{\sqrt{۲\pi\, m\, k_BT}}.$$

که A مساحت حفره است. مقدار $A\Phi$ برابر نرخ تعداد ذرات است که بصورت

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = A\Phi$$

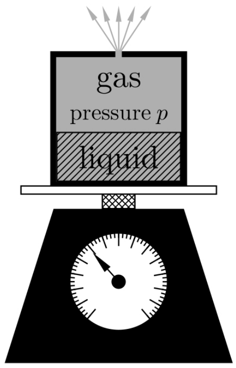
داده می‌شود.

مثال ۱: در روش نادسن (Knudsen) فشار بخار p از یک مایع حاوی مولکولهایی به جرم m و دمای T اندازه‌گیری می‌شود. مایع در پایین مخزنی قرار دارد که مطابق شکل زیر، حفره‌ای کوچک به مساحت A در بالا آن تعبیه شده است. مخزن روی یک ترازو قرار داده می‌شود و وزن Mg آن بصورت تابعی از زمان اندازه‌گیری می‌شود. اگر طرفین رابطه بالا را در جرم مولکول m ضرب کنیم، داریم

$$\frac{\mathrm{d}Nm}{\mathrm{d}t} = mA\Phi,$$

که $M = mN$ جرم گاز درون مخزن می‌باشد. بدین ترتیب

$$\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}t} = Ap\sqrt{\frac{m}{۲\pi\, k_BT}}$$



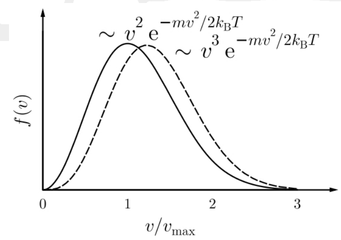
در رابطه بالا جرم اندازه‌گیری شده بوسیله ترازو با گذر زمان کاهش پیدا می‌کند یعنی، $\mathrm{d}M/\mathrm{d}t < ۰$. مقدار فشار بخار مخزن در هر لحظه برابر است با

$$p(t) = \sqrt{\frac{۲\pi\, k_B T}{m}}\,\frac{۱}{A}\left|\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}t}\right|.$$

نکته ۱: اِفیوژن ترجیحا مولکول های سریع را انتخاب می کند. بنابراین توزیع سرعت مولکول هایی که از طریق حفره نفوذ می کنند، ماکسولی نیست. این نتیجه در نگاه اول ظاهرا متناقض است: چگونه می توان توزیع آنها متفاوت باشد؟ دلیل آن این است که مولکول های سریعتر داخل جعبه احتمال بیشتری برای رسیدن به حفره دارند. این را می توان به صورت ریاضی بیان کرد بطوریکه تعداد مولکولهایی که به دیواره‌ای (یا حفره‌ای) ضربه وارد می‌کنند توسط تابع توزیعی داده می شود که دارای ضریب اضافی v است،

$$۴\pi\, v^۳ e^{-mv^۲/۲k_B T}.$$

در نمودار پایین تابع توزیع ماکسولی (با خط‌ممتد) و تابع توزیع گاز فوران کننده از حفره کوچک (با خط‌چین) مقایسه شده است.



مولکولهای گاز در توریع ماکسولی انرژی متوسطی برابر با $\langle K\rangle = ۳k_B T/۲$ دارند در حالیکه مولکولهای گاز در فوران از حفره کوچک انرژی بالاتری دارند.

$$\begin{aligned}\langle\text{انرژی جنبشی}\rangle &= \frac{\frac{۱}{۲}m\int_۰^\infty v^۲ v^۳ e^{-mv^۲/۲k_B T}\mathrm{d}v}{\int_۰^\infty v^۳ e^{-mv^۲/۲k_B T}\mathrm{d}v}\\ &= \frac{۱}{۲}\left(\frac{۲k_B T}{m}\right)\frac{\int_۰^\infty u^۲ e^{-u}\mathrm{d}u}{\int_۰^\infty u\, e^{-u}\mathrm{d}u}\end{aligned}$$

با توجه به اینکه $\int_۰^\infty x^n e^{-x}\mathrm{d}x = n!$ بنابراین

$$\langle\text{انرژی جنبشی}\rangle = ۲k_B T$$

نکته ۲: حفره تحت بررسی باید کوچک باشد. اما سوالی که اینجا مطرح می‌باشد این است که چه مقدار کوچک؟ قطر حفره باید خیلی کمتر از پویش آزاد میانگین (mean free path) باشد که آنرا با λ نمایش می‌دهند. این موضوع را در فصل بعد پی خواهیم گرفت.

نکته ۳: مخزنی بوسیله‌ی حفره‌ی کوچکی به قطر D به دوقسمت تقسیم شده است. هر دو طرف گازهای یکسانی دارد. گاز سمت راست دمای $T_۱$ و فشار $p_۱$ دارد و گاز سمت چپ دمای $T_۲$ و فشار $p_۲$ دارد. اگر $D \gg \lambda$ فشار در دو طرف برابر است، $p_۱ = p_۲$. اگر $D \ll \lambda$ مطابق نکته ۲ سیستم در رژیم اِفیوژن هستیم و باید فشار را در هرطرف بوسیله روابط زیر

$$p_۱ = \sqrt{\frac{۲\pi k_B T_۱}{m}}\frac{۴}{\pi D^۲}\left|\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}t}\right|$$
$$p_۲ = \sqrt{\frac{۲\pi k_B T_۲}{m}}\frac{۴}{\pi D^۲}\left|\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}t}\right|$$

بدست آوریم. در عبارت بالا قدرمطلق نرخ تغییرات جرم برابر است. بنابراین

$$\frac{p_۱}{p_۲} = \sqrt{\frac{T_۱}{T_۲}} \Rightarrow \frac{p_۱}{\sqrt{T_۱}} = \frac{p_۲}{\sqrt{T_۲}} \Rightarrow \Phi_۱ = \Phi_۲.$$

مثال ۲: نرخ شارش جرم یک گاز، $\dot{M}$، درون لوله بلند بطول L و قطر D در فشارهای خیلی پایین را بر حسب اختلاف فشارها بین دو انتهای لوله، $p_۱ - p_۲$، تخمین بزنید.

این نوع جریان به شار نادسن Knudsen شناخته می‌شود. در فشارهای بسیار کم، مولکولها با دیواره‌های لوله خیلی بیشتر از یکدیگر برخورد می‌کنند. اجازه دهید یک مختصات x را تعریف کنیم که فاصله را در طول لوله اندازه گیری می کند. شار خالص $\Phi(x)$ مولکولها در موقعیت x را می توان از تفریق شار مولکولهای طرف چپ لوله (تقریبا به اندازه‌ی $-D$) و طرف راست لوله (تقریبا به اندازه‌ی D) تخمین زد.

$$\Phi(x) \approx \Phi_{\text{left}}(x) - \Phi_{\text{right}}(x) = \frac{۱}{۴}\langle v\rangle[n(x-D) - n(x+D)]$$

در عبارت بالا $n(x-D)$ چگالی مولکولها پشت سطح مقطع لوله در نقطه x به اندازه‌ی $-D$ است و $n(x+D)$ چگالی مولکولها جلوی سطح مقطع لوله در نقطه x به اندازه‌ی $+D$ است. جریان خالص شار در لوله از چپ به راست فرض شده است. با استفاده از $p = \frac{۱}{۳}nm\langle v^۲\rangle$ داریم

$$\Phi(x) \approx \frac{۳}{۴m}\frac{\langle v\rangle}{\langle v^۲\rangle}[p(x-D) - p(x+D)].$$

برای Dهای خیلی کوچک داریم،

$$p(x-D) - p(x+D) = -۲D\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x}$$

در حالت پایا شار خالص Φ باید در طول لوله یکسان باشد. اگر

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x} = \frac{p_۱ - p_۲}{L},$$

بنابراین

$$\Phi(x) \approx -\frac{۳}{۴m}\frac{\langle v\rangle}{\langle v^۲\rangle}۲D\frac{p_۱ - p_۲}{L}.$$

از آنجایی که $\dot{M} = mA\Phi = m\Phi(\pi D^{۲})/۴$ نرخ شارش جرم بصورت

$$\dot{M} \approx \frac{۳}{۴}\frac{\langle v\rangle}{\langle v^{۲}\rangle}\pi D^{۳}\frac{p_{۱}-p_{۲}}{L}$$

داده می‌شود. همچنین می‌دانیم $\langle v\rangle^{۲}/\langle v^{۲}\rangle = ۸/۳\pi$ و نهایتا نرخ شارش جرم بصورت

$$\dot{M} \approx \frac{D^{۳}}{\langle v\rangle}\frac{p_{۱}-p_{۲}}{L}$$

داده می‌شود.