

## Reddy-Doraiswamy Denklemi:

Çözücü için birleşme faktörünün bilinmediği durumlarda Wilke-Chang denklemi kullanılamaz. Bu gibi durumlarda Reddy ve Doraiswamy tarafından verilen denklemler kullanılabilir.

$$(V_{b,B} / V_{b,A}) < 1,5 \quad \text{için} \quad D_{AB} = \frac{10 \times 10^{-17} M_B^{0,5} T}{\mu_B (V_{b,A} \times V_{b,B})^{1/3}}$$

$$(V_{b,B} / V_{b,A}) \geq 1,5 \quad \text{için} \quad D_{AB} = \frac{8,5 \times 10^{-17} M_B^{0,5} T}{\mu_B (V_{b,A} \times V_{b,B})^{1/3}}$$

Burada, **T (K)** olarak mutlak sıcaklık,  **$\mu$  (kg/m s)** olarak çözeltinin viskozitesi,  **$V_{b,A}$  ve  $V_{b,B}$**  ise (**m<sup>3</sup> kmol<sup>-1</sup>**) olarak normal kaynama sıcaklığındaki molar hacimlerdir.  **$D_{AB}$  (m<sup>2</sup>/s)** olarak elde edilir.

## Scheibel Denklemi

Scheibel, iki bileşenli sıvı sistemlerde moleküler difüzyon katsayısının hesaplanmasında kullanılan Wilke – Chang bağıntısındaki birleşme faktörünün elimine edilebileceğini öne sürmüştü ve aşağıdaki denklemi önermiştir.

$$D_{AB} = \frac{K T}{\mu_B (V_{b,A})^{1/3}} \quad K = 8,2 \times 10^{-8} \left[ 1 + \left( \frac{3V_{b,B}}{V_{b,A}} \right)^{2/3} \right]$$

## ÇOK BİLEŞENLİ GAZ SİSTEMLERE AİT KARARLI HAL MOLEKÜLER DİFÜZYON

Çok bileşenli gaz sistemlerde difüzyon katsayısı Stefan – Maxwell eşitliğinin genişletilmesiyle elde edilir.

$$-(dp_A / dx) = \alpha C_A C_B (V_A - V_B)$$

$C = C_A + C_B$  ve  $p_A = C_A RT$  olduğundan

$$-RT(dC_A / dx) = \alpha (C_B N_A - C_A N_B)$$

Yukarıdaki denklemi çok bileşenli sistemlere uygulayabiliriz.  $i$  ve  $j$  bileşenleri için eşitlik yeniden düzenlenirse

$$-RT(dC_i / dx) = \sum_{j=1}^n \alpha (C_j N_i - C_i N_j)$$

elde edilir ve buradan,

## ÇOK BİLEŞENLİ GAZ SİSTEMLERE AİT KARARLI HAL MOLEKÜLER DİFÜZYON

$$N_A = \frac{D_{Aet} P}{RTL} \left( \frac{N_A}{\sum_{i=1}^n N_i} \right) \ln \left[ \frac{\left( \frac{N_A}{\sum_{i=1}^n N_i} \right) - \frac{P_{A0}}{P}}{\left( \frac{N_A}{\sum_{i=1}^n N_i} \right) - \frac{P_{AL}}{P}} \right]$$

ele geçer.

$$D_{Aef} = D_{Aet} = D_{iM} = \frac{\sum_{i=A}^n N_i (N_A - y_A N_i)}{\sum_{i=A}^n y_i \frac{N_A - y_A N_i}{D_{Ai}}}$$

İki bileşenli gaz sistemlerine ait moleküler difüzyon akıları hesaplamada kullanılan genel bağıntıdaki  $(N_A + N_B)$  yerine  $N_i$  ve  $D_{AB}$  yerine de  $D_{aef} = D_{aet} = D_{iM}$  yazarak çok bileşenli gaz sistemlerine ait kararlı hal moleküler difüzyon bağıntısı elde edilebilir. Etkin difüzyon katsayısı, gaz bileşimi ile değiştiğinden kullanımı zordur. Bunun yerine i bileşenin durgun bir karışıma difüze olduğu kabul edilir ve A bileşeni için eşitlik yeniden düzenlenirse

## ÇOK BİLEŞENLİ GAZ SİSTEMLERE AİT KARARLI HAL MOLEKÜLER DİFÜZYON

$$D_{Aet} = \frac{N_A - y_A N_A - y_A \sum_{i=2}^n N_i}{\sum_{i=2}^n \frac{y_A N_i - y_i N_A}{D_{Ai}}}$$

Elde edilir.

Durgun karışım için  $N_i = 0$  olacağından

$$D_{Aet} = \frac{1 - y_A}{\sum_{i=2}^n \frac{y_i}{D_{Ai}}}$$

olur.

## ÇOK BİLEŞENLİ SIVI SİSTEMLERDE MOLEKÜLER YAYINMA

Bir maddeerin homojen bir çözeltilinde yayınırsa çok bileşenli yayınma meydana gelir. Eğer çözünen, çok seyreltik ise, çözenler için derişimlerinde değişim söz konusu değildir. Karışım için tek bir yayınma katsayısı kullanılır. Buda  $D_{im}$ ,  $D_{Aef}$ ,  $D_{Aet}$  şekillerinde gösterilir.

İkiden fazla bileşen içeren sıvı çözeltilerinde moleküler yayınma ile kütle aktarımında, kütle aktarım akısı Fick'in I kanunundan yararlanılarak hesaplanabilmektedir.

$$J_A = -D_{Aet} \frac{\partial C_A}{\partial y}$$

Burada  $D_{Aet}$  etkin veya efektif moleküler yayınma katsayısı olup ikili moleküler yayınma katsayılarından bulunabilir. Yukarıdaki denklemin viskoz olmayan ideal ve ideale yakın sistemler için geçerli olduğunu unutmamak gerekir.

Çok bileşenli sıvı sistemlerine ait etkin difüzyon katsayısının ( $D_{Aet}$ ) hesaplanması için **Perkin** ve **Geankoplis** isimli araştırmacılar aşağıdaki denklemi önermişlerdir.

$$D_{Aet} \mu_m^{0,8} = \sum_{j=1}^n X_j D_{Aj} \mu_j^{0,8}$$

## ÇOK BİLEŞENLİ SIVI SİSTEMLERDE MOLEKÜLER YAINMA

$D_{Aet} = D_{jm} = D_{Aeff}$  : Seyreltik haldeki  $A$  solute'sinin solvent karışımı içerisinde olan etkin difüzyon katsayısıdır.  $[cm^2/s]$

$D_{Aj}$  :  $A$  bileşenin  $j$  solventi içine sonsuz seyreltiklikteki ikili difüzyon katsayısı  $[cm^2/s]$

$\mu_m$  : Karışımın viskozitesi  $[cP]$

$x_j$  :  $j$  bileşenin mol fraksiyonu

$\mu_j$  : saf  $j$  bileşenin viskozitesi  $[cP]$

Aynı araştırmacılar **Wilke-Chang** eşitliğinin çok bileşenli sıvı sistemler söz konusu olduğu durumlarda da kullanılacak şekilde modifiye edilebileceğini ileri sürmüşlerdir.

**Modifiye Wilke-Chang** bağıntısı olarak adlandırılan aşağıdaki bağıntıda  $\phi$  birleşme faktörünü elimine edilmiştir.

$$D_{Aet} = 7,4 \times 10^{-8} \frac{(\phi_m)^{1/2} T}{\mu_m V_{b,A}^{0,6}} \quad \phi_m = \sum_{j=1}^n x_j \phi_j M_j$$

Burada,  $\mu_m$  karışımın viskozitesi  $[cP]$ ,  $T$  Sıcaklık  $[K]$ ,  $V_A$   $A$  bileşenin normal kaynama noktasındaki molar hacmi  $[cm^3gmol^{-1}]$ ,  $x_j$   $j$  bileşenin mol fraksiyonu,  $M_j$   $j$  bileşenin mol tartısı  $[ggmol^{-1}]$  şeklindedir.

## ÇOK BİLEŞENLİ SIVI SİSTEMLERE AİT KARARLI HAL MOLEKÜLER DİFÜZYON

**Örnek:** % 20 mol Bütan ( $C_4H_{10}$ ) ve % 80 mol Heptan ( $C_7H_{16}$ ) dan oluşan bir solvent karışımına **Asetik asidin** ( $C_2H_4O_2$ ) 303 K deki difüzyon katsayısını  $cm^2/s$  olarak hesaplayınız. Karışımın viskozitesi **1,35 cP**, bütan ve heptan için **assosiasyon faktörü 1**, mol tartıları bütan için **58,12**, heptan için **100,21**, asetik asit için **60,1 g/gmol** ve additif hacim olarak **C** için **14,8**, **H** için **3,7**, **O** için **12  $cm^3/g.mol$**  alınacaktır.

Cevap:  $1,26 \times 10^{-5} [cm^2/s]$

**Örnek:** **Metan (A)**, durağan haldeki (difüzlenmeyen) **Argon (B)** ve **Helyum'dan (C)** oluşan bir gaz karışımına **298 K** ve **1 atmosfer** toplam basınç altında kararlı bir şekilde difüzlenmektedir.  $L_1=0$  mesafesindeki kısmi basınçlar sırasıyla  $P_{A1}=0.4$ ,  $P_{B1}=0.4$  ve  $P_{C1}=0.2$ ;  $L_2=0.005 m$  mesafedeki kısmi basınçlar ise  $P_{A2}=0.1$ ,  $P_{B2}=0.6$  ve  $P_{C2}=0.3$  atmosferdir. **298 K** deki sisteme ait ikili difüzyon katsayıları sırasıyla  $D_{AB}=2.02 \times 10^{-5} m^2/s$ ,  $D_{AC}=6.75 \times 10^{-5} m^2/s$  ve  $D_{BC}=7.28 \times 10^{-5} m^2/s$  ise  $N_A$  akısını **kg mol A/m<sup>2</sup> s** cinsinden hesaplayınız.

Cevap:  $8,74 \times 10^{-5} [k-mol A /cm^2 s]$