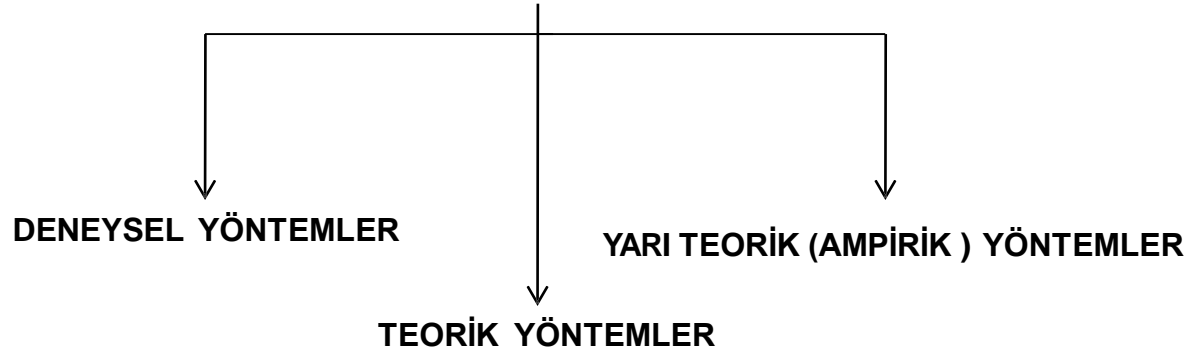


İKİ BİLEŞENLİ SIVI SİSTEMLERİNDE AİT MOLEKÜLER YAYINMA KATSAYILARININ BULULUNMASI



DENEYSEL YÖNTEMLER

İki Hücre Yöntemi:

TEORİK YÖNTEMLER

Hidrodinamik Teorisi

Eyring Teorisi

YARI DENEYSEL YÖNTEMLER

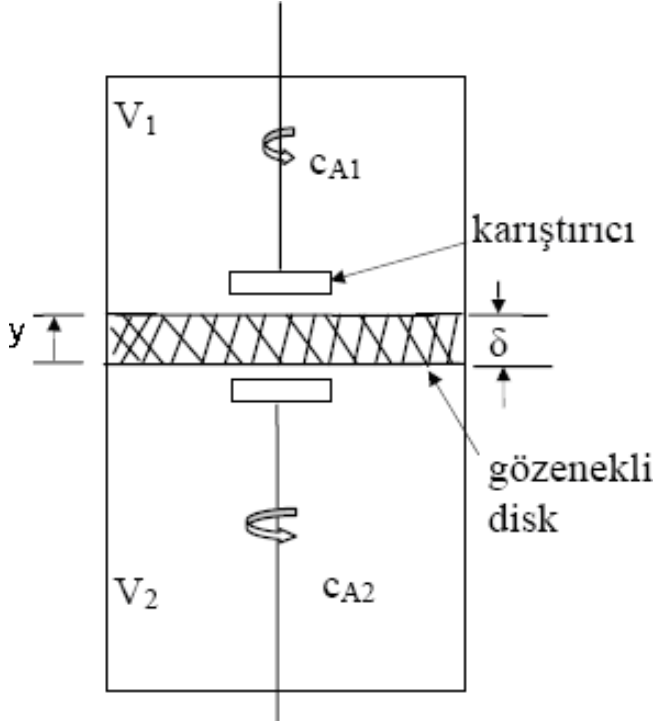
Wilke-Chang Denklemi

Reddy-Doraiswamy Denklemi

Scheibel Denklemi

İki Hücre Yöntemi:

İki hücre yöntemi deneysel ölçümlerde yaygın olarak kullanılır. Şekilde görülen δ kalınlığında bir gözenekli bir membran ile birbirinden ayrılmış ve karıştırıcılarla donatılmış iki hücreden birincisine seyreltik, diğerine ise aynı bileşenlerden oluşan biraz daha derişik ikili sıvı çözeltileri konur. Başlangıç anındaki derişimler sıra ile C_{A1}° ve C_{A2}° (kmol A m^{-3}) olarak gösterilsinler. Karıştırıcılar devreye alınıp, her iki hücredeki derişimlerin her an üniform olmaları sağlanır. Membran gözeneklerini dolduran çözelti durgun olduğundan bu gözenekler boyunca 2 nolu hücreden 1 nolu hücreye gerçekleşen A bileşeninin kütle iletimi moleküler yayınma ile olur. Yatışkın halin var olduğu kabul edilerek herhangi bir anda membran boyunca derişim derecelenmesi,



Şekil İki Hücre Deney Düzenegi

$$\frac{\partial C_A}{\partial y} = \frac{C_{A2} - C_{A1}}{K \delta}$$

olarak yazılabilir. Membranın yapısına bağlı olan K sabiti değer olarak 1 den büyük olup, gerçek transfer yolunun δ dan büyük olduğunu vurgular. Çözeltiler seyreltik olduklarından kitlesel hareketin katkısı ihmal edilebilir.

$$N_A = J_A = -\varepsilon D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial y} = \varepsilon D_{AB} \frac{C_{A1} - C_{A2}}{K \delta}$$

Burada ε membranda kütle aktarımına açık olan alan kesrini gösterir ve membranın yapısına bağlıdır. Boşluk alan kesri olarak da ifade edilen ε gözenek alanlarının dolu alana bölünmesiyle elde edilir. ε Gerçek difüzyon kesit alanı A yı hesaplamak için kullanılır

İki Hücre Yöntemi:

1 Nolu (üstteki) hücre boyunca mol dengesi, **GELEN MOL = GİDEN MOL + BİRİKEN MOL** şekilde yazılabilir. Giden mol olmadığından **GELEN MOL = BİRİKEN MOL** olacaktır. Bir başka deyişle üstteki 1 no'lu hücreye moleküler difüzyonla gelen **A** molekülleri burada birikime neden olacağından kütle aktarım hızı ile birikim hızı eşit olacaktır. Bir başka deyişle üstteki 1 no'lu hücreye moleküler difüzyonla gelen **A** molekülleri burada birikime neden olacağından kütle aktarım hızı ile birikim hızı eşit olacaktır.

$$\text{Kütle transfer hızı} = \bar{J}_A = J_A A = \varepsilon A D_{AB} \frac{C_{A1} - C_{A2}}{K\delta}$$

$$1. \text{ Hücredeki birikim hızı} = V_1 \frac{\partial C_{A1}}{\partial t}$$

$$\text{GELEN MOL} = \text{BİRİKEN MOL} \Rightarrow \varepsilon A D_{AB} \frac{C_{A1} - C_{A2}}{K\delta} = V_1 \frac{\partial C_{A1}}{\partial t} \text{ yazabiliriz.}$$

Burada **A** hücrenin kesit alanıdır. Benzer şekilde alttaki 2 no lu haznedeki giden **A** bileşeni burada azalmaya neden olacağından,

$$\varepsilon A D_{AB} \frac{C_{A1} - C_{A2}}{K\delta} = -V_2 \frac{\partial C_{A2}}{\partial t}$$

yazılabilir. $V_1 = V_2 = V$ alınıp 1. ve 2. hazne için yazılan denklemler taraf tarafa toplanırsa,

$$2\varepsilon A D_{AB} \frac{C_{A1} - C_{A2}}{K\delta} = -V \frac{\partial C_{A2}}{\partial t} - \frac{\partial C_{A1}}{\partial t} = -V \frac{\partial (C_{A2} - C_{A1})}{\partial t}$$

ele geçer. Değişkenler ayrılır ve aşağıdaki sınır şartlarına göre integrasyon yapılır;

İki Hücre Yöntemi:

$$t = 0 \quad C_{A1} = C_{A1}^{\circ} \quad C_{A2} = C_{A2}^{\circ}$$

$$t = t \quad C_{A1} = C_{A1} \quad C_{A2} = C_{A2}$$

$$\frac{2 \varepsilon A D_{AB}}{K \delta V} \int_0^t \partial t = \int_{(C_{A2}^{\circ} - C_{A1}^{\circ})}^{(C_{A2} - C_{A1})} \frac{\partial (C_{A2} - C_{A1})}{(C_{A2} - C_{A1})}$$

Buradan da;

$$\ln \frac{(C_{A2}^{\circ} - C_{A1}^{\circ})}{(C_{A2} - C_{A1})} = \underbrace{\frac{2 \varepsilon A}{K \delta V}}_{\beta} D_{AB} t$$

Ele geçer.

Sabitler bir β hücre sabiti altında toplanabilir. Bu sabit; moleküler difüzyon katsayısı bilinen bir ikili karışımla deney yapılmak suretiyle önceden bulunabilir.

$$\beta = \frac{2 \varepsilon A}{K \delta V}$$

Başlangıçta ($t=0$) C_{A2}° , C_{A1}° ve deney sonunda her iki hücredeki derişimler ($t=t$) C_{A2} , C_{A1} ölçülüp yukarıdaki bağıntıda yerlerine konurlarsa D_{AB} kolayca hesaplanabilir.

İki Bileşenli Sıvı Sistemlerinde Kararlı Hal Moleküler Yayınma Katsayısının Teorik Tayin Yöntemleri

Sıvıların kinetik teorisi gazların ki kadar gelişmemiş olduğundan, sıvıların moleküler difüzyon katsayılarının teorik olarak doğru bir şekilde tahmini pek mümkün değildir. Sıvılardaki moleküler difüzyon katsayılarının teorik olarak hesaplanmasına ilişkin **Hidrodinamik** ve **Eyring** isimli iki teori mevcuttur.

Hidrodinamik Teori

Difüzleneren moleküllerin çok büyük, buna karşın çözücü moleküllerin ise ufak küresel parçacıklardan oluştuğunu kabul edilen bu teoriye göre, difüzyon önce sürekli bir ortamda hareket eden kuvvetlere benzetilir. Bu kuvvet Stokes kanunu şeklinde ifade edilir. Einstein, hareket eden moleküller üzerine etki eden sürüklenme kuvvetlerini Stokes kanunuyla açıklayan hidrodinamik teoriyi geliştirmiştir

İki bileşenli sıvılara ait kararlı hal moleküler difüzyon katsayısının bulunmasında aşağıdaki Stokes – Einstein denklemi kullanılmaktadır.

$$D_{AB} = \frac{k T}{6 \pi \mu_B r_A}$$

Burada r_A molekül yarıçapı, T sıcaklık, μ_B çözücünün viskozitesi, k boltzman sabitidir.

Eyring teorisi:

Bu teoriye göre, bir sıvının moleküllerinin yarı-kristal bir yapı teşkil ettiği kabul edilir ve sistemin analizi difüzyon katılarda meydana gelmiş gibi yapılır.

İki Bileşenli Sıvı Sistemlerinde Kararlı Hal Moleküler Yayınma Katsayısının Ampirik Tayin Yöntemleri

Seyreltik ve derişik çözeltilere uygulanabilen çok sayıda ampirik bağıntı geliştirilmiştir. Bunların bazıları aşağıda verilmiştir.

Wilke-Chang Denklemi:

Seyreltik çözeltilerdeki moleküler difüzyon katsayılarını (D_{AB}) hesaplamada geniş ölçüde kullanılan bir bağıntıdır. Bu teknik temelde **Stokes-Einstein** bağıntısının ampirik bir modifikasyonudur.

CGS Birim Sistemi için

$$D_{AB} = 7,4 \times 10^{-8} \frac{(\phi_B \times M_B)^{1/2} \times T}{\mu_B \times V_{b,A}^{0,6}}$$

SI Birim Sistemi için

$$D_{AB} = 1,173 \times 10^{-16} \frac{(\phi_B \times M_B)^{1/2} \times T}{\mu_B \times V_{b,A}^{0,6}}$$

Burada μ [**cP**] veya [**kg/m s**] olarak çözeltilinin viskozitesi, T [**K**] olarak mutlak sıcaklık, $V_{b,A}$ difüzlennn bileşenin normal kaynama noktasındaki molar hacmi [**cm³/gmol**] veya [**m³/kmol**], ϕ_B çözücünün birleşme (assosiasyon) faktörüdür. Denklemden D_{AB} [**cm²/s**] veya [**m²/s**] olarak hesaplanır.

Birleşme faktörünün değeri su için 2.6, metanol için 1.9, etanol için 1.5, benzen, eter, alifatik hidrokarbon gibi polar olmayan sıvılar için ise 1 dir.