



İKİLİ SIVI SİSTEMLERİNİN DİFÜZYON KATSAYILARININ TAYİNİ

Erol İNCE

İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 34850, Avcılar/İstanbul

Geliş Tarihi : 13.11.2000

ÖZET

Seçilmiş ikili sıvı sistemlerinin (Siklopentanol-Asetik asit, Sikloheksanol-Asetik asit ve Metilsikloheksanol-Asetik asit) difüzyon katsayılarının tayininde diyafram hücresi tekniği kullanıldı. Bu teknik hassasiyeti ve kolaylığı sebebiyle seçildi. Karıştırma hızı 60 dev/dak. seçildi. Difüzyon hücresinin hücre sabiti (β); 0.1N KCl çözeltisinin saf su içine difüzyonu ile 298.15 K'de tespit edildi. Bu değer 0.09293 cm^{-2} bulundu. Su banyosunun sıcaklığı, hassasiyeti $\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ olan bir kontakt termometre ile sabit tutuldu. Siklopentanol-Asetik asit, Sikloheksanol-Asetik asit ve Metilsikloheksanol-Asetik asit sistemlerine ait deneysel difüzyon katsayıları sırasıyla $2.40 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $1.16 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $3.97 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ olarak bulundu. Ayrıca bulunan deneysel sonuçlar teorik metotlardan olan Wilke-Chang ve Scheibel eşitliklerinden hesaplanan sonuçlarla karşılaştırıldı.

Anahtar Kelimeler : Difüzyon katsayısı, Diyafram hücresi tekniği, Asetik asit, Siklik alkoller

DETERMINATION OF DIFFUSION COEFFICIENTS OF BINARY LIQUID SYSTEMS

ABSTRACT

The diaphragm cell method technique was used to determine the diffusion coefficients of selected binary systems (Cyclopentanol-Acetic acid, Cyclohexanol-Acetic acid and Methylcyclohexanol-Acetic acid). The technique was chosen because of simplicity and accuracy. The stirring rate was 60 rpm. The diaphragm cell was calibrated at 298.15 K by diffusing of 0.1 N KCl solution into distilled water. The experimental diaphragm cell constant (β) was found 0.09293 cm^{-2} . The temperature of water bath was controlled by a contact thermometer with an accuracy of $\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$. The obtained experimental diffusion coefficients for Cyclopentanol-Acetic acid, Cyclohexanol-Acetic acid and Methylcyclohexanol - Acetic acid binary systems were $2.40 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $1.16 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $3.97 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectively. Furthermore, diffusion coefficients have been estimated by the theoretical methods of Wilke - Chang and Scheibel equations and compared with the experimental results.

Key Words : Diffusion coefficient, Diaphragm cell technique, Acetic acid, Cyclic alcohols

1. GİRİŞ

Difüzyon, moleküllerin rast gele hareketleri sonucu yer değiştirmeleri olarak tanımlanır. Bir difüzyon prosesi kısmi konsantrasyon değişimlerine karşı koymaya eğilimlidir ve bu "Moleküler difüzyon" yada "Basit difüzyon" olarak isimlendirilir. Akışkanlarda difüzyonun kütle transferine etkisi karıştırma veya konveksiyonla büyük ölçüde artar.

Difüzyon katı, sıvı ve gazlarda meydana gelebilir. Sıvılardaki difüzyon; sıvı-sıvı ekstraksiyonu, gaz absorpsiyonu ve destilasyon gibi ayırma proseslerinde önemlidir (McDonald ve Hadgood, 1969).

Difüzyonun temel prensibi, maddenin yüksek konsantrasyonlu bir bölgeden düşük konsantrasyonlu bir bölgeye transfer olması

işlemidir. Kütle transfer hızları genellikle molar akı cinsinden ifade edilir. Bu akılar N ve J ile gösterilen akılardır. N ile gösterilen akılar, sabit bir noktaya göre olan akılardır. J ile gösterilen akılarda bir bileşenin diğer bütün bileşenlerin ortalama molar hızlarına göre olan akılardır. N ekipman tasarımında önemli olmaktadır. J ise daha çok komponentin özellikleriyle ilgilidir. Bir A maddesinin B çözeltisi içindeki “difüvizitesi” veya “difüzyon katsayısı” D_{AB} , bu maddenin J_A akısının konsantrasyon derecelenmesine oranı şeklinde ifade edilir. Buna I. Fick kanunu’ da denir ve bu kanun moleküler difüzyonu açıklamaktadır.

$$J_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dy} \quad (1)$$

Burada; dc_A/dy , y yönündeki konsantrasyon derecelenmesini ve (-) işareti de difüzyonun konsantrasyon düşüşü yönünde meydana geldiğini gösterir. Difüzyon katsayısı bileşenin bir karakteristik özelliğidir. Ayrıca bileşenin sıvı, gaz, katı olmasına ve sıcaklık, basınç, konsantrasyon gibi özelliklerine bağlı olarak değişmektedir (McBain and Lui, 1931).

Difüzyon katsayısının boyutu birim zaman başına alan (L^2/t) olarak ifade edilmekte ve çoğunlukla da birimi cm^2/s ’ dir. Moleküler ikili difüzyon katsayısı büyüklük sırasına göre; gazlarda $1 - 10^{-1} cm^2/s$, sıvılarda $10^{-5} - 10^{-6} cm^2/s$ ve katılarda $10^{-6} - 10^{-20} cm^2/s$ aralığında değerler alır (Othmer, 1965). Sıvı fazdaki difüzyon katsayıları (D_{AB})’nin hesaplanmasında değişik metotlardan yararlanılmaktadır. Bu metotlardaki temel amaç, difüzyonun meydana gelebilmesi için gerekli konsantrasyon farkını oluşturabilmek ve difüzlene madde miktarını tespit etmektir (Alexander, 1981).

1. 1. Hücre Kalibrasyonunda Standart Seçimi

Diyafraim hücre sabiti (β); 0.1 N KCl’ nin saf su içine difüzyonu ile tespit edilir (Stokes, 1950; Ramprasad, 1991).

Hücre sabitinin hesaplanmasında Wolff ve Tilley tarafından önerilen eşitlik aşağıda verilmiştir (Wolff and Tilley, 1967a).

$$D_{AB} = \frac{1}{\beta \cdot t} \ln \frac{c_1 - c_2}{c_3 - c_4} \quad (2)$$

0.1 N KCl’ nin suya difüzlmesine ait değer literatürde $1.8746 \times 10^{-5} cm^2/s$ olarak verilmiştir (Wolff and Tilley, 1967b).

1. 2. Sonsuz Seyreltiklik Durumunda Difüzyon Katsayısının Teorik Olarak Hesabı

A’nın B içerisinde sonsuz seyreltik bir çözeltisi durumunda difüzyon katsayısı, her bir A molekülünün saf B’den oluşan bir ortam içerisinde bulunduğu varsayılır. Mühendislikle ilgili çalışmalarda difüzyon katsayısı, % 5-10 mol yüzdelerinde hazırlanmış çözeltilerden elde edilmiş bir difüzyon katsayısıdır. Sıvılardaki difüzyonun yaklaşık olarak hesaplanmasına ilişkin belli başlı iki teori vardır. Bunlardan birincisi Eyring Teorisi, ikincisi de Hidrodinamik Teori’dir. Eyring teorisinde bir sıvı kristal şebeke gibi kabul edilir ve sistemin analizi difüzyon olayı katılarda meydana gelmiş gibi yapılır. Hidrodinamik teoride ise difüvizite, sürekli bir ortamda hareket eden küre üzerine etki eden kuvvetlere benzetilir. Bu kuvvet Stokes kanunu ile ifade edilir ve

$$D_{AB} = \frac{kT}{6\pi\mu_B \cdot r_A} \quad (3)$$

bağıntısı ile hesaplanır. Bu teoriden yola çıkılarak

$$\frac{D_{AB} \mu_B}{T} = F(V_A) \quad (4)$$

denklemi elde edilir (Ekinici ve Okutan, 1987a).

1. 3. Difüzyon Katsayılarının Teorik Yöntemle Hesaplanması

Bu çalışmada teorik yöntemlerden Wilke-Chang ve Scheibel bağıntıları kullanılmıştır.

1. 3. 1. Wilke-Chang Bağıntısı

Difüzyon katsayılarının teorik olarak hesaplanması için en çok kullanılan bağıntılardan biridir. Teknik olarak Stokes - Einstein bağıntısının amprik bir modifikasyonudur (Perry and Chilton, 1984).

$$D_{AB} = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(\phi M_B)^{1/2} \cdot T}{V_A^{0.6} \mu_B} \quad (5)$$

ϕ değerleri; Su için 2.6, Metanol için 1.9, Etil alkol için 1.5, Benzen, Heptan ve diğer assosiye olmayan solventler için 1.0’dir. V_A deneysel olarak bilinmiyorsa Le Bas tarafından verilen birim hacimlerden hesaplanır (Reid et al., 1977).

1. 3. 2. Scheibel Bağıntısı

Scheibel, Wilke-Chang’ın su, metil alkol ve benzen ile ilgili eğrilerini temel alarak çözünen ve solventin molar hacimlerini içeren genel bir eşitliği ortaya

koymuştur (Wilke and Chang, 1955). Böylelikle Wilke-Chang bağıntısındaki ϕ parametresine gerek kalmamaktadır.

$$D_{AB} = \frac{K \cdot T}{\mu_B \cdot V_A^{1/3}} \quad (6)$$

$$K = 8.2 \times 10^{-8} \left[1 + \left(\frac{3V_B}{V_A} \right)^{2/3} \right] \quad (7)$$

Solvent olarak su kullanıldığında; $V_A < V_B$ ise $K = 25.2 \times 10^{-8}$, solventin benzen olması durumunda; $V_A < 2V_B$ ise $K = 18.9 \times 10^{-8}$ ve diğer solventler durumunda; $V_A < 2.5V_B$ ise $K = 17.5 \times 10^{-8}$ değeri alınmalıdır (Reid et al., 1987).

1. 4. Hata Yüzdesi Hesabı

Deneyel ve teorik veriler arasındaki hata yüzdesi aşağıdaki denklemle hesaplanabilir (Ekinci ve Okutan, 1987b).

$$\%E = \frac{|D_{AB\text{deneyel}} - D_{AB\text{teorik}}|}{D_{AB\text{deneyel}}} \times 100 \quad (8)$$

2. MATERYAL VE METOD

2. 1. Kimyasal Maddeler

Deneylerde kullanılan Siklopentanol, Sikloheksanol, Metilsikloheksanol ve Asetik asit reaktif saflıkta olup Merck firmasından temin edilmiştir. Bu maddelerin fiziksel sabitleri aşağıda verilmiştir.

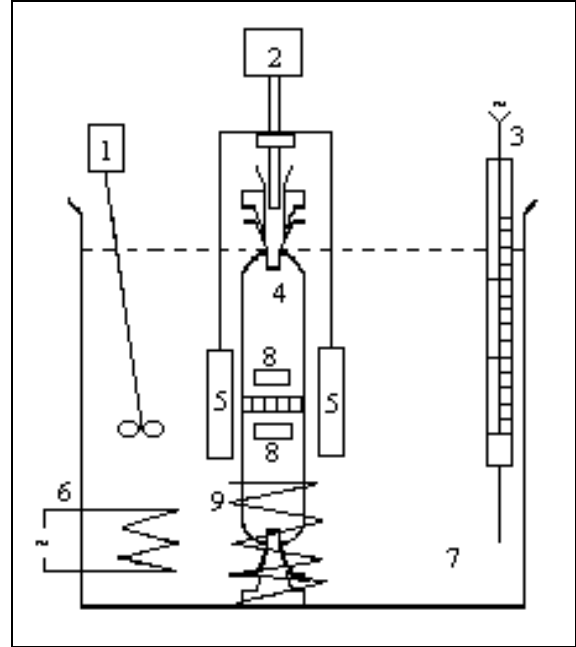
Tablo 1. Kullanılan Kimyasallara Ait Fiziksel Sabitler (Anon., 1926; 1990)

Madde	Yoğunluk (g/cm ³ , 298.15 K)	Kırılma İndisi (298.15 K)	Viskozite (cP)	Molar Hacim (cm ³ /mol)	Kaynama Noktası (K)
CP	0.95	1.4521	7.60 (298.15 K)	106.9	414.15
CH	0.94	1.4656	59.50 (298.15 K)	125.6	434.15
MCH	0.93	1.4625	13.60 (298.15 K)	147.8	436.15
HAc	1.05	1.3716	1.30 (291.15 K)	68.4	391.15

Bu tablodaki; CP: Siklopentanol, CH: Sikloheksanol, MCH: Metilsikloheksanol, HAc: Asetik asit'tir.

2. 2. Deney Düzenegi

Şekil 1'de görülen difüzyon hücresi 50'şer mL' lik iki bölmeden meydana gelmiştir. İki bölmenin arasında yatay durumda diyafram bulunmaktadır. Diyafram porselenden yapılmış olup G-4 porozitededir. Çapı 3 cm, kalınlığı ise 0.3 cm'dir. Difüzyon hücresi pyrex camdan yapılmış olup, her iki ucu şiliflidir. Hücrenin içinde her iki bölmenin karıştırılmasını sağlamak için teflon kaplı manyetik karıştırıcılar vardır. Teflon kaplı manyetik karıştırıcılar bir elektrik motoru tarafından döndürülen mıknatıslar yardımıyla karıştırmayı sağlamakta ve diyaframa değmemektedir. Hücre deney esnasında sabit sıcaklık banyosundadır. Banyo yine bir karıştırıcı motoru ile homojen sıcaklık için karıştırılmaktadır. Hücreye vakum yardımıyla sıvı çekilebilmektedir. Çünkü G-4 poroziteye sahip diyafram madde akışına izin vermemektedir. Balona konulan çözelti vakum pompası ile yukarıya doğru emilir (İnce, 1998a). Difüzyon denemeleri esnasında alt bölmeye molce % 10'luk çözelti, üst bölmeye ise saf çözücü konulmuştur.



1- Motor, 2- Motor, 3- Kontakt Termometre, 4- Difüzyon Hücresi, 5- Mıknatıslar, 6- Isıtıcı, 7- Su Banyosu, 8- Manyetik karıştırıcılar, 9- Tutturuç

Şekil 1. Difüzyon katsayılarının belirlenmesinde kullanılan deney düzenegi (İnce, 1998b)

2. 3. Deneylerin yapılışı

Hacimce % 10'luk AB (A : Siklopentanol, B : Asetik asit) çözeltisi vakum uygulama düzeneğindeki balona konulur. Sonra difüzyon hücresi vakum uygulama düzeneğindeki yerine yerleştirilir ve vakum pompası çalıştırılarak çözeltinin hücreye çekilmesi sağlanır. Burada dikkat edilmesi gereken husus, diyafram içerisinde ve alt bölmede hava kabarcığı oluşmasını engellemektir. Çözelti emildikten sonra vakum pompası durdurulur. Difüzyon hücresi buradan dikkatlice alınarak alt bölmenin kapağı kapatılır ve Şekil 1'deki deney düzeneğine yerleştirilir. Sabit sıcaklıktaki banyoda 10 dakika bekledikten sonra üst bölmedeki çözelti, hücre banyodan çıkarılmadan ve diyaframa dokunulmadan pipetle emilerek alınır. Ardından üst bölmenin içi az miktarlardaki asetik asit ile birkaç defa yıkanır. Üst bölme asetik asit ile doldurularak 1 saatlik ön difüzyon işlemi için karıştırma başlatılır. Ön difüzyon işlemi esnasında diyaframda yatışkın hal oluşmaktadır. 1 saat sonunda üst bölme hücre yerinden oynatılmadan bir pipet yardımıyla tekrar boşaltılır ve yine az miktarlardaki asetik asit ile birkaç defa yıkanılır. Üst bölme tamamen asetik asit ile doldurulup kapağı kapatılır ve hücre tekrar karıştırılmaya başlanır. Bu esas difüzyon periyodudur ve karıştırmanın başladığı an difüzyon işleminin başlangıcı olarak kabul edilir. İşleme 6 saat kadar devam edildikten sonra karıştırma durdurulur ve hücre banyodan çıkarılır. Alt ve üst bölmelerdeki çözeltiler konsantrasyonları tayin edilmek üzere ayrı erlenlere alınır.

2. 3. Analizler

Difüzyon hücre sabiti (β)'nin bulunması ya da kalibrasyonunda kullanılan 0.1 N KCl'nin konsantrasyon tayini; K_2CrO_4 indikatörlüğünde taze hazırlanmış 0.1 N $AgNO_3$ titrasyonu yapılmıştır (Furmann, 1939). Siklopentanol-Asetik asit, Sikloheksanol-Asetik asit ve Metilsikloheksanol-Asetik asit ikili sistemlerinde kırılma indisleri arasındaki fark yeterli olduğundan çözeltilerin konsantrasyon tayinlerinde kırılma indis-konsantrasyon standart doğrularından yararlanılmıştır. Kırılma indisleri Abbé-Hilger refraktometresi ile sabit sıcaklıkta (298.15 K) ölçülmüştür.

3. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

3. 1. İkili Sistemlerin Konsantrasyon Değerleri

Her bir ikili sistem için 3-4 kez çalışıldığında tekrarlanabilir sonuç elde edildi. Bu ikili sistemler

için elde edilen tekrarlanabilir konsantrasyon değerleri ve operasyon süreleri aşağıdaki tablodadır.

Tablo 2. Deneylerde Elde Edilen Konsantrasyon Değerleri ve Operasyon Süreleri

A	B	C ₁ (mol/L)	C ₂ (mol/L)	C ₃ (mol/L)	C ₄ (mol/L)	t (sn.)
CP	HAc	1.104	0	1.078	0.026	21600
CH	HAc	1.002	0	0.990	0.012	21600
MCH	HAc	0.887	0	0.853	0.034	21600

3. 2. Deneysel ve Teorik Difüzyon Katsayılarının Hesaplanması

Wolff ve Tilley tarafından verilen (2) eşitliği ile her bir ikili için deneysel difüzyon katsayısı değerleri hesaplandı. Wilke- Chang bağıntısından (5) eşitliği ile ve Scheibel bağıntısından da (6) ve (7) eşitliği ile her bir ikili için teorik difüzyon katsayıları hesaplandı. Hesaplanan değerler aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 3. Deneysel ve Teorik Olarak Elde Edilen Difüzyon Katsayıları

A	B	Deneysel D _{AB} (cm ² /s)	Teorik D _{AB} (cm ² /s)	
			Wilke-Chang	Scheibel
CP	HAc	2.40x10 ⁻⁵	0.96x10 ⁻⁵	0.97x10 ⁻⁵
CH	HAc	1.16x10 ⁻⁵	0.87x10 ⁻⁵	0.92x10 ⁻⁵
MCH	HAc	3.97x10 ⁻⁵	0.79x10 ⁻⁵	0.87x10 ⁻⁵

3. 3. Deneysel ve Teorik Değerlerin Karşılaştırılması ve Hata Yüzdeleri

Tablo 3'teki değerler kullanılarak (8) eşitliği ile deneysel verilerin teorik metotlarla elde edilen veriler arasındaki hata yüzdeleri Tablo 4'te görülmektedir.

Tablo 4. Deneysel ve Teorik Değerler Arasındaki Hata Yüzdeleri

A	B	Deneysel D _{AB} (cm ² /s)	% E	
			Wilke-Chang	Scheibel
CP	HAc	2.40x10 ⁻⁵	60	59
CH	HAc	1.16x10 ⁻⁵	25	21
MCH	HAc	3.97x10 ⁻⁵	80	78

4. SONUÇ

Teorik yöntemler olan Wilke-Chang ve Scheibel bağıntılarından hesaplanan sonuçların birbirine oldukça yakın olduğu gözlenmiştir. Bu değerlerin deneysel olarak elde edilen verilerden oldukça farklı bulunmasının sebebi Wilke-Chang ve Scheibel bağıntılarının amprik esaslı olmalarındandır. Deneysel olarak elde edilen verilerde sistemden

kaynaklanan bir hata ihtimali çok düşük yada söz konusu değildir. Çünkü tekrarlanabilir sonuçlar elde edilmiştir. Literatürde de yüksek hata yüzdeleri sonuçlara rastlamak mümkündür. Örneğin anilin-etanol için % 69, sennamik asit-toluen için % 59.4, Asetik asit-karbondetetraklorür için % 24.2 hata yüzdeleri mevcuttur (Reddy and Doraiswamy, 1967).

Aynı şekilde teorik difüzyon katsayılarının hesaplanması için verilen (4), (5) ve (6) eşitliklerinde viskozitenin difüzyon katsayısıyla ters orantılı olarak değişmesi gerektiği düşünülürse de bunun elde edilen deneysel verilerde böyle olmadığı görülmektedir.

5. NOTASYON

A	: Çözünen bileşen
B	: Çözücü bileşen
C _A	: A bileşeninin konsantrasyonu, mol/L
C ₁	: Hücredeki alt bölmenin başlangıç konsantrasyonu, mol/L
C ₂	: Hücredeki üst bölmenin başlangıç konsantrasyonu, mol/L
C ₃	: Hücredeki alt bölmenin son konsantrasyonu, mol/L
C ₄	: Hücredeki üst bölmenin son konsantrasyonu, mol/L
D _A	: A bileşeninin B solventi içindeki ikili difüzyon katsayısı, cm ² /s
%	: Hata yüzdesi
E	
J _A	: A bileşeninin molar akısı, mol/ cm ² .s
k	: Boltzmann sabiti
K	: Scheibel bağıntısında kullanılan sabit
M _B	: B bileşeninin molekül ağırlığı, g/mol
r _A	: Çözünen maddenin küresel yarıçapı, A°
t	: Zaman, sn
T	: Sıcaklık, K
V _A	: A bileşeninin kaynama noktasında 1 molünün hacmi, cm ³ /mol
V _B	: B bileşeninin kaynama noktasında 1 molünün hacmi, cm ³ /mol
y	: Mesafe, cm
β	: Hücre sabiti, cm ⁻²
φ	: B çözücüsünün boyutsuz assosiyasyon faktörü
μ _B	: B bileşeninin T sıcaklığındaki viskozitesi, cP

6. KAYNAKLAR

Alexander, Z.T. 1981. "Diffusion Coefficients For The Liquid System Aceton-Cyclohexan at 298.15 K", J. Chem. Eng. Data, 26 (1), 118-120.

Anonymous, 1926. International Critical Tables. McGraw-Hill, Book Co., New York.

Anonymous, 1990. CRC. Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida.

Ekinci E., Okutan H. 1987. Kütle İletimi, I. Baskı, İstanbul, 15-48.

Furmann, N. H. 1939. Standart Methods of Chemical Analysis, V. Baskı, D. Van Nonstrand Co. London.

İnce, E. 1998. "Muhtelif İkili Sistemlere Ait Difüzyon Katsayılarının Tayini ve Konsantrasyondan Etkilenme Derecesinin İncelenmesi", Doktora Tezi, İst.Üniv., Fen Bil. Enstitüsü, Temel İşl. ve Termod. Prog., Beyazıt-İstanbul.

Kirk, R. E., Othmer, D. F. 1965. Encyclopedia of Chemical Techmer, II. Baskı, Vol 7, 79-81.

McBain, J. W., Liu, T. H. 1931. "Diffusion of Electrolytes, Non-Electrolytes and Colloidal Electrolytes", J. Amer. Chem. Soc. 53 (1), 59-74.

McDonald, W.R., Hadgood H.W. 1969. "Measurement of Diffusivities in Zeolites by Gas Chromatographic Methods" **19th Canadian Chemical Engineering Conference**, Edmonton, 45.

Perry, R. H., Chilton, C. H. 1984. Chemical Engineer's Handbook, Physical and Chemical Data, Section III, 286-287.

Ramprasad, G. 1991. "Mutual Diffusion Coefficients of Some Binary Liquid Systems", J. Chem. Eng. Data, 36 (1), 124-126.

Reddy, K. A., Doraiswamy, L. K. 1967. "Estimating Liquid Diffusivity" I&EC Fundamentals, 6 (1), 77-79.

Reid, R. C., Prausnitz, J. M., Poling, B. E. 1987. The Properties of Gases and Liquids, Fourth Edition, 433-485.

Reid, R. C., Prausnitz, J. M., Sherwood, T. K. 1977. The Properties of Gases and Liquids, Section VIII, 347-355.

Stokes, R. H. 1950. "An Improved Diaphragm Cell For Diffusion Studies and Some Tests of Methods", J. Amer. Chem. Soc., 72 (1), 765-767.

Wilke, C. R., Chang, P. 1955. "Correlation of Diffusion Coefficients In Dilute Solutions", AIChE Journal, 1 (1), 264-269.

Wolff, L. A., Tilley, J. F. 1967. "Revised Values of Integral Diffusion Coefficients of Potassium Chloride Solutions For The Calibration of Diaphragm Cell", J. Phys. Chem., 71 (6), 1962-1963.