

171148



T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARŞIT AKIMLI SİSTEMLERDE DİFÜZYON
İŞLEMİNİN ANALİZİ VE MODELLENMESİ

Deniz ŞEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ENERJİ SİSTEMLERİ ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI

Yrd. Doç. Dr. Hasan SADIKOĞLU

GEBZE

2005

Bu tez çalışması G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun...25.09.2005.....tarih ve 2005/26.....sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından...ENERJİ...SİSTEMLERİ...MÜH.....Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.



JÜRİ

H. Sadıkoğlu

ÜYE : Yrd. Doç. Dr. Hasan SADIKOĞLU
(Tez Danışmanı)

M. Özdemir

ÜYE : Doç. Dr. Murot ÖZDEMİR

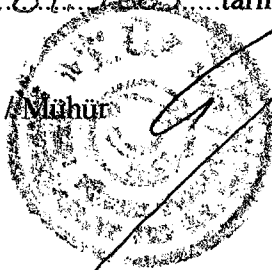
Selmin Güneş

ÜYE : Doç. Dr. Selim GÜNEŞ

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
08.09.2005 tarih ve 2005/32 sayılı kararı.

İmza / Mühür



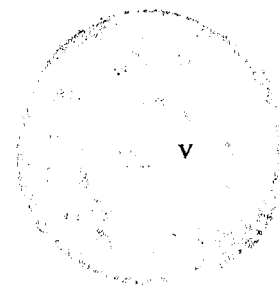
ÖZET

Difüzyon, maddenin sistemin bir yerinden başka bir yerine taşınması olayıdır. Bu olay doğada birçok şekilde rastlanan bir taşınım mekanizması olduğundan hemen hemen bütün bilim dalları için çok önemli bir yere sahiptir.

Difüzyon makroskobik düzeyde incelenirken, yayılımın fiziksel nicelikleri olan konsantrasyon farkı ve akış arasındaki ilişkiyi esas alan Fick'in kanunları temel alınır. Bunun sonucu olarak homojen ve izotropik bir sistemde tek boyutlu difüzyon boyunca konsantrasyon gradyentinin $t^{1/2}$ ile orantılı olması beklenir. Fick difüzyonu yüzyıldan daha fazla bir zamandır yaygın bir biçimde kabul edilmiş ve ısı üretimi, gözenekli maddeler içerisindeki nem transferi, iyon ve membran taşınımı gibi bir çok olgu için uygulanmıştır. Son yıllarda kimya, biyoloji ve fizik te yapılan çalışmalarda $t^{1/2}$ oranındaki sapmada artış olduğuna dikkat çekilmiştir. Bu durum, 'kural dışı (anomalous) difüzyon' genel adıyla gruplandırılmıştır.

Polimer içerisinde penetrant difüzyonu her zaman standart Fick modeline uymaz. Plastik ve camlı polimerlerde penetrant taşınımı termodinamik aktiviteye ve göz önüne alınan sistemin sıcaklığına bağlı olarak Fickian, Non-Fickian (anomalous), II. Hal şeklinde sınıflandırılır.

Bu tezde farklı davranışlar için difüzyonun matematiksel teorisi incelenmiştir. Peynir altı suyu proteini filmlerindeki potasyum sorbat difüzyonunun davranışını nicel olarak tanımlamak için bir matematiksel model oluşturulmuştur. Peynir altı suyu proteini filmlerindeki potasyum sorbat yayılımının deneysel verileri ile teorik sonuçlar arasında büyük bir uyum olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan analizler, Peynir altı suyu proteini filmi içindeki potasyum sorbat difüzyonunun Non-Fickian veya anomalous davranış sergilediğini göstermiştir.



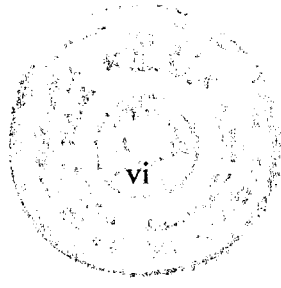
SUMMARY

Diffusion is the process by which matter is transported from one part of a system to another. Because diffusion is one of the most ubiquitous transport mechanisms in nature, it remains a critical issue and has huge practical importance in all fields of science.

Description of diffusion at the macroscopic level is based on Fick's hypothesis, which assumes proportionality between the flux and the concentration gradient of the physical quantity diffused. A direct consequence of this is that one-dimensional diffusion along a concentration gradient is expected to scale $t^{1/2}$ in homogeneous and isotropic systems. Fickian diffusion has been accepted as universal for more than a hundred years and applied to a vast number of phenomena including heat conduction, moisture transport in porous materials and ionic and membrane transport. In the last years, the deviation from the expected $t^{1/2}$ scaling has been increasingly reported in physics as well as chemistry and biology. This state has been grouped under the general name of 'anomalous diffusion'.

Diffusion of penetrants through polymers does not follow the standard Fickian model. Penetrant transport in rubbery or glassy polymers can be classified as Fickian, non-Fickian, Case II, depending on the thermodynamic activity and temperature of the system in consideration.

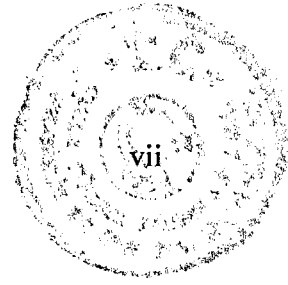
In this thesis, the mathematical theory of diffusion is studied for the different behavior. A mathematical model was constructed to quantitatively describe the behavior of potassium sorbate diffusion through whey protein films. The theoretical results were compared with the experimental data of the potassium sorbate diffusion through whey protein films, and excellent agreements between the experimental data and the theoretical results are observed. Analysis of showed that potassium sorbate containing whey protein films exhibited Non-Fickian or anomalous behavior.



TEŞEKKÜR

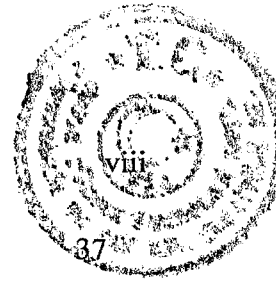
Tezin her aşamasında benden deneyimini ve yol gösterimini esirgemeyen, yüksek lisans eğitimim boyunca akademik gelişimime çok önemli katkıları olan değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Hasan Sadıkoğlu'na, kıymetli vakitlerini ayırıp tez savunmamda jüri üyeliği yapan sayın hocalarım Doç. Dr. Murat Özdemir, Doç.Dr.Selim SİVRİOĞLU ve Yrd. Doç. Dr. Ercan Ertürk'e, bölümün tüm öğretim üyelerine ve çalışma arkadaşlarıma, ilgisi ve teşvikiyle her zaman yanımda olan sevgili nişanım Cengiz Ayhan'a ve bugünlere gelmemi sağlayan aileme özellikle ablam Derya Sezer'e teşekkür ederim.

Deniz ŞEN



İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Moleküler Difüzyon	1
1.2. Knudsen Difüzyonu	4
1.3. Difüzyon Mekanizmaları	6
1.3.1. Dokular Arası Difüzyon Mekanizması	6
1.3.2. Halka Difüzyon Mekanizması	7
1.3.3. Boşluk Difüzyon Mekanizması	8
2. DİFÜZYON MATEMATİĞİ	10
2.1. Matematiksel Teorinin Temel Hipotezi	10
2.2. Difüzyon Yasaları	11
2.2.1. Kütle Korunumu	15
2.2.2. Küre ve Silindirde Difüzyon	19
2.2.3. İzotropik Olmayan Ortamda Difüzyon	20
2.3. Difüzyon Katsayısı	24
2.3.1. Katılar İçin Difüzyon Katsayısı	24
2.3.2. Sıvılar İçin Difüzyon Katsayısı	25
2.3.3. Gazlar İçin Difüzyon Katsayısı	27
3. DİFÜZYON DENKLEMİNİN ÇÖZÜMÜ	31
3.1. Difüzyon Katsayısının Sabit Olduğu Durumda Çözüm	31
3.1.1. Yansıma ve Süper pozisyon Metodu	31



3.1.2. Değişkenlere Ayrıştırma Metodu	40
3.1.3. Laplace Dönüşüm Metodu	40
3.2. Difüzyon Katsayısının Sabit Olmadığı Durumlar	44
3.2.1. Difüzyon Katsayısının Sıcaklığa Olan Bağımlılığı	44
3.2.2. Konsantrasyona Bağlı Difüzyon Katsayısı	45
3.2.2.1. Boltzmann-Matano Metodu	46
4. NON-FİCKİAN DİFÜZYON	49
4.1. Karakteristik Özellikler	50
4.2. Temel Matematiksel Modelleme	53
4.3. İnce Bir Polimer Tabakada Difüzyon	55
4.3.1 İnce Bir Polimer Tabakada Fick Difüzyonu	55
4.3.2 İnce Bir Polimer Tabakada II.Hal Difüzyon	57
4.3.3. İnce Bir Polimer Kesitindeki Taşınımın Analizi İçin Yarı DeneySEL Denklem	59
4.3.4. Deborah Sayısı	60
4.4. Uygulama	62
4.4.1. Uygulamaya Giriş	62
4.4.2. Matematiksel Model	64
4.4.3. Veri Analizi	71
4.4.4. Matematiksel Modelin Uygulanması	74
5. SONUÇLAR	77
KAYNAKLAR	82
ÖZGEÇMİŞ	85
EKLER	
EK-1: Laplace Dönüşüm Tablosu	
EK-2: En Küçük Kareler Regresyon Analizi İle (4.46) Eşitliğindeki Çözücü Difüzyon Katsayısı (D^*) ve Potasyum Sorbat Difüzyon Katsayısının (D_p) Hesaplanması İçin Yazılan Fortran Programı	



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

D	: Difüzyon katsayısı
D_k	: Knudsen difüzyon katsayısı
C	: Konsantrasyon
C_s	: Yüzey konsantrasyonu
x	: Uzay koordinatı
t	: Zaman
T	: Sıcaklık
K	: Kelvin
R	: Genel gaz sabiti
M_A	: Molekül ağırlığı
$\bar{v}$	: Ortalama molekül hızı
$\bar{d}$	: Ortalama gözenek çapı
A	: Kesit alanı
F	: Difüzyon akısı
V	: Hacim
μ	: Çözeltinin viskozitesi
χ	: Çözücü için birleşme parametresi
P	: Basınç
r	: Çarpışma çapı
I_D	: Çarpışma integrali
E	: Aktivasyon enerjisi
erf	: Hata fonksiyonu
erfc	: Ters hata fonksiyonu
De	: Deborah sayısı
k_0	: Relaksasyon sabiti
λ	: Relaksasyon süresi
θ	: Difüzyon süresi
δ	: Karakteristik difüzyon mesafesi

M_t	: Bir t anında soğurulan madde miktarı
M_∞	: Sonsuz zamanda soğurulan madde miktarı
A_f	: Film yüzey alanı
WPI	: İzole edilmiş whey protein
e	:hata
SSE	: Hataların karelerinin toplamı
R^2	: Regresyon katsayısı



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1.Gözenekli Katı İçinde Difüzyon.	4
1.2. Ara yer difüzyon mekanizmasında atom hareketlerinin şeması.	7
1.3. Halka Difüzyon. (a) Direkt değişim, (b) Dairesel değişim.	8
1.4. Boşluk Difüzyon Mekanizması. (a) 1-2-3-4 nolu atomlar arasındaki boşluğa yönelim. (b) 5 nolu atom ile boşluğun yer değişimi.	9
2.1. Kontrol Hacmi	11
2.2. Kütle akış vektörü F ve kartezyen koordinatlardaki bileşenleri.	14
2.3. Kontrol Hacminde Akış.	16
2.4. İzotropik ve anizotropik difüzyon.	20
3.1. Difüzyon probleminde $t=0$, $x=0$ noktasında bulunan parçacıkların zamanla x-ekseni doğrultusundaki konsantrasyon dağılımı.	33
3.2. Genişletilmiş başlangıç yayılımı.	34
3.3. Sınırlı bir alanda bir kaynak için konsantrasyon- mesafe eğrileri. Eğriler üzerindeki sayılar, $(Dt/h^2)^{1/2}$ değerleridir.	37
3.4. Difüzyon katsayısı ve sıcaklık arasındaki ilişki.	45
3.5. Boltzmann-Matano Geometrisi.	48
4.1. Fickian tipi eğrilerle kıyaslanan, 'Non-Fickian' veya 'anomalous' emilim ve geri emilim eğrileri.	51
5.1. (a), (b) ve (c) grafikleri, sırasıyla 1, 2 ve 3 numaralı filmlerde 25°C sıcaklıkta zamanın kareköküne karşılık gelen potasyum sorbat salınım oranlarını	79
5.2. (a), (b) ve (c) grafikleri, sırasıyla 4, 5 ve 6 numaralı filmlerde 25°C sıcaklıkta zamanın kareköküne karşılık gelen potasyum sorbat salınım oranlarını	80
5.3. (a), (b) ve (c) grafikleri, sırasıyla 7, 8 ve 9 numaralı filmlerde 25°C sıcaklıkta zamanın kareköküne karşılık gelen potasyum sorbat salınım oranlarını	81

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Katılarda Difüzyon Katsayıları	25
2.2. Sonsuz seyreltik sıvı çözeltilerde deneysel difüzyon katsayıları	27
2.3. 1 atm basınçta iki bileşenli gaz karışımları için difüzyon katsayıları	28
2.4. Normal kaynama noktasında atomik ve moleküler hacimler	30
4.1. Farklı geometriler için difüzyonel kuvvet ve Deborah sayısının aldığı değerler	61
4.2. Peynir altı suyu proteini filmlerinin bileşimi ve film kalınlıkları	75
4.3. Peynir altı suyu proteini filmlerinden zamana bağlı olarak salınan potasyum sorbat oranı	76
5.1. Tahmin edilen difüzyon katsayıları ve nonlinear regresyon analizinin sonuçları	78

1.GİRİŞ

1.1 Moleküler Difüzyon

Bir maddenin moleküllerinin kinetik enerjilerine bağlı olarak rast gele hareketlerle bir sistemden başka bir sisteme taşınması işlemine moleküler yayılım veya difüzyon denir. Moleküller yoğun oldukları ortamdan az yoğun oldukları ortama doğru yayılırlar. Difüzyon işlemi aşağıdaki klasik deneyle açıklanabilir.

Silindirik şeklindeki cam kabın bir kısmı iyot çözeltisi ile doldurulur. Bu çözelti yüzeyine çok yavaş bir şekilde saf su eklenir. İlk anda renkli çözelti ve su birbirinden bir çizgiyle veya incecik bir zarla ayrılmış gibi ayrı haldedir. Kısa bir müddet sonra üst kısım renklenmeye başlar. Yüzeye doğru berraklık azalır, su soluk bir renk alır. Dipteki çözeltinin de renk yoğunluğunun azaldığı görülür. Belli bir süre sonunda da tüm çözelti tek renk görünür. Sadece gözlem yapılarak bile, bu deneyde iyot moleküllerinin bazılarının kabın alt kısmından üst kısmına taşındığı söylenebilir.

Deney fiziksel olarak şu şekilde yorumlanabilir: İki çözeltinin molekülleri sürekli bir titreşim hareketi içindedir. Bu hareket esnasında moleküller içerisinde bulundukları kabın çeperlerine ve birbirlerine büyük bir hızla rast gele çarparlar. Çözeltiler arasında yarı geçirgen bir zar var olsa bile bu moleküllerden bazıları bu zarın gözeneklerine rastlayarak, gözeneklerin içinden geçerler ve diğer taraftaki çözeltiye katılırlar. Bu şekilde gerçekleşen, tek bir molekülün hareketi düzensiz-yürüyüş veya rast gele hareket (Random Walk) olarak adlandırılmıştır (Crank, 1975). Böylece o molekülün karşı taraftaki çözelti içerisindeki konsantrasyonu artmış olur.

Özet olarak durgun bir akışkan içinde konsantrasyon farkı ile kütle transferinin olması difüzyon (yayılım) olayı ile açıklanmaktadır. Bu alışveriş moleküllerin zarın her iki tarafındaki veya ortamdaki konsantrasyonu eşit oluncaya kadar devam eder. Yani sonuçta eş konsantrasyonda bir karışım elde edilir.

Buna benzer birçok gözlemi sadece sıvılar için değil, gazlar içinde sıralamak mümkündür. Katılarda ise molekül hareketleri daha yavaş olduğu için sıvılardaki gibi difüzyon olayını gözle görmek pek mümkün değildir. Böyle örneklerde gözlemlenen difüzyon olayı, kinetik teoriye göre moleküllerin termal enerjilerine bağlı olarak yaptıkları titreşim hareketlerinin bir sonucudur. Bilindiği gibi kinetik teoriye göre moleküller sıcaklığa bağlı olarak belli bir termal enerjiye sahiptirler. Mutlak sıfır derecesinin (-273°C) üzerindeki sıcaklıklarda maddeyi oluşturan moleküller bu enerjiden dolayı sürekli hareket halindedir. Sıvı ve gazlarda bu hareket moleküller birbirinden bağımsız davranmasına izin verecek kadar büyüktür. Bu hareket "Brown hareketi" olarak bilinir. Hareketin sıklığı ve büyüklüğü ortam sıcaklığıyla doğru orantılı olarak artar. Bir molekülün komşu bir molekülle çarpıştıktan sonra başka bir komşu molekülle çarpışmaya kadar alabileceği mesafeye ortalama serbest yol denir. Akışkan ortam içerisinde bir bileşenin konsantrasyon farkı varsa, o bileşene ait moleküller kinetik teoriye göre yaptıkları hareketi azalan konsantrasyonları yönünde yapmayı tercih ederler ve sonuçta bütün ortam içinde konsantrasyonları aynı değere ulaşır. Bu işlem sonucu, bir molekülün aldığı net yol, zig-zag şeklindeki titreşim hareketinden dolayı kat ettiği gerçek yoldan çok daha kısa olarak görülür. Bunun neticesinde de net hareket mesafesi dikkate alındığında, difüzyonun çok yavaş bir hareket olduğu anlaşılır (<http://www.geoticias.com/pirator/browni/Difus.html>, 2005).

Farklı konsantrasyonlarda madde içeren bölümler birbirinden bir zarla ayrılmışsa difüzyon, moleküllerin özelliklerinden başka konsantrasyon farkı ve difüzyon sabiti yanında zarın özelliklerine de bağlıdır. Bu özellikler şunlardır:

1. Çarpma sıklığı ve konsantrasyon farkının (elektro kimyasal fark) önemi:

Bir molekülün A sisteminden B sistemine ve oradan da tekrar geriye geçiş hızı, moleküllerinin zarın her iki tarafına çarpma sıklığına bağlıdır. Çarpma sıklığı da, molekülün konsantrasyonunun zarın her iki tarafındaki yoğunluğuna bağlıdır.

Buradan şu sonuç çıkarılabilir: Belli bir molekül için her iki sistem arasındaki konsantrasyon farkı en yüksek değerde iken, o molekülün A sisteminden B sistemine geçişi en fazla miktarda olur.

2. Difüzyon hızı, mutlak sıcaklık (ortalama 273 °K oda sıcaklığı) ile orantılıdır. 260 – 280 °K arasında değişen mutlak sıcaklık derecelerinin difüzyon hızı üzerindeki etkileri göz ardı edilebilecek kadar küçüktür.

3. Molekül ağırlığı: Difüze olan bir molekülün ağırlığı ne kadar fazla ise, zara çarpma sıklığı ve difüzyon ile geçiş hızı da o derece az olur. Diğer bir deyişle, bir ortamdaki molekülün hızı, molekül ağırlığı ile ters orantılıdır. Küçük moleküller hızlı hareket ettiklerinden dolayı zarla sık sık çarpışır; böylelikle difüzyon ile zardan geçiş oranları fazladır. Oysa büyük moleküller düşük hızda hareket edip zara daha seyrek çarptıkları için zardan yavaş geçerler.

4. Zar direnci:

a) Zarın kendisine bağlı direnç: Zarın molekül geçişine karşı direnci; zar kalın, zar içindeki gözeneklerin sayısı az ya da gözenekler dar ise, yüksektir.

Ayrıca zarın yüzey alanı, gözeneklerin geometri ve dağılımı, yüzey karakteristikleri (yük ve molekülün suya olan ilgisi) de molekül geçişini etkiler.

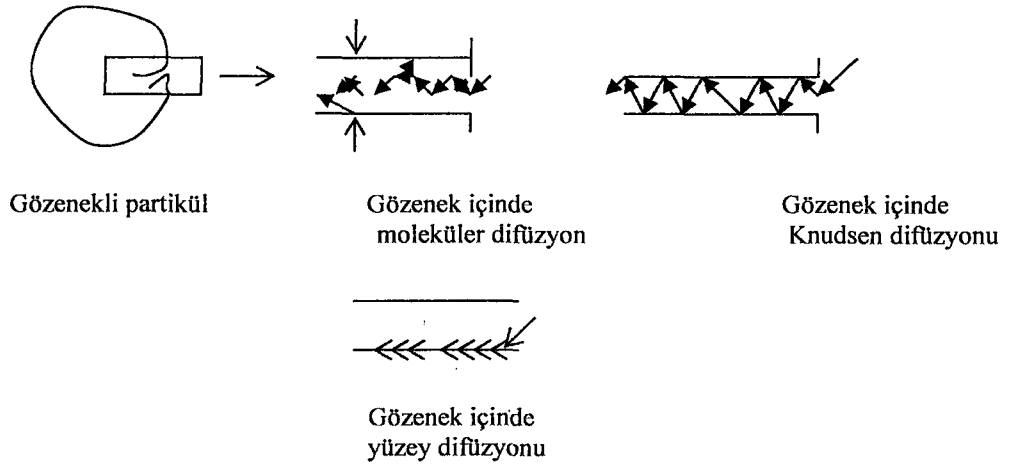
b) Zara komşu bölgelerde bulunan durgun sıvı tabakalarına bağlı direnç: Zarın her iki tarafındaki karışmamış sıvı tabakaları, zar yüzeyindeki efektif konsantrasyon farkını azaltarak molekül geçişini engellerler (Trablus, www.tsn.org.tr/pazart1/membran_transport_mekanizmalari.pdf, 2005).

1.2 Knudsen Difüzyon

Katılar içindeki difüzyon incelenirken bir önceki bölümde detaylı olarak incelenen moleküler difüzyonun yanı sıra Knudsen difüzyonunu ve yüzey difüzyonunu da dikkate almak gerekmektedir.

Şekil 1.1'de gösterildiği gibi moleküllerin ortalama serbest yol uzunluğu, gözeneklerin (porların) çapından daha küçük ise, moleküller gözenek çeperlerine çarpmadan difüzyon ile azalan konsantrasyon yönünde katı madde içerisinde hareket ederler. Eğer ortalama serbest yol, gözenek çapından daha büyük uzunlukta ise moleküllerin birbirleri ile çarpışmadan önce gözenek çeperi ile çarpışma olasılıkları daha fazladır. Bu şekilde hem birbirleriyle hem de gözenek çeperleriyle çarpışmaları sonucu madde içinde ilerleyen moleküllerin bu hareketine Knudsen difüzyonu denir. Bunların yanı sıra, gözenek yüzeyinde bir noktaya tutunan bir molekül, yüzeyi terk etmeden yüzey üzerinde azalan konsantrasyon yönünde hareket edebilir. Buna da yüzey difüzyonu denir.

Çoğunlukla uygulamalarda yüzey difüzyonu önemli oranlarda gerçekleşmediğinden, moleküler ve Knudsen difüzyonu yanında ihmal edilmektedir (Uysal, 2003).



Şekil 1.1.Gözenekli katı içinde difüzyon (Uysal, 2003).

A molekölü diğör moleküllerden ziyade gözenek duvarıyla çarpışan bir molekül olsun. Gazların kinetik teorisi dikkate alınıp, gözeneklerin düz ve silindirik yapıda oldukları varsayımı yapılırsa Knudsen difüzyon katsayısı aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$D_{KA} = \frac{\bar{v}_A \bar{d}}{3} \quad (1.1)$$

$\bar{d}$ ortalama gözenek çapı (m) ve $\bar{v}$ ise ,

$$\bar{v}_A = \left(\frac{8RT}{\pi M_A} \right)^{1/2} \quad (1.2)$$

eşitliği ile verilen ortalama molekül hızıdır. Burada;

T :sıcaklık, K

R :genel gaz sabiti, $0.08205 \text{ m}^3 \cdot \text{atm} / (\text{kg} \cdot \text{mol} \cdot \text{K})$

M_A :”A” bileşeninin molekül ağırlığı, kg

D_{KA} :Knudsen difüzyon katsayısı, m^2 / s .

Gözenekli parçacık içerisinde hem moleküler difüzyonun hem de knudsen difüzyonunun etkin olabileceği durumlarda ise bir toplam etkin difüzyon katsayısının kullanılması gerekir. Bu yayının katsayısı eş molar ve ters yönlü difüzyon için aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\frac{1}{D_A} = \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{KA}} \quad (1.3)$$

1.3. Difüzyon Mekanizmaları

Bütün yayılım işlemlerinde yayılan moleküller için ‘rast gele hareket’ genel bir özellik olmasına rağmen maddenin farklı türlerine bağlı olarak önemli farklar da oluşmaktadır. Temel olarak, yayılma gücü (difüzivite); moleküllerin titreşim frekansı ve aralarındaki uzaklığa bağlıdır. Bu iki özellik metaller, seramikler, likitler... vb malzemelerdeki difüzyonun herhangi birine bağlı olmaksızın karakterize edilebilir. Yani bu özellikler ortamdaki bağımsızdır.

Difüzyon mekanizmaları aynı zamanda, difüze olan moleküllerin büyüklükleri, yayıldıkları ortamdaki ana atomlara ve yapının bozuk olup olmaması gibi faktörlere bağlıdır. Bu yüzden genel olarak, yoğunlaştırılmış fazlarda difüzyon birçok faktöre duyarlı bir işlemdir (Glicksman, 2000). Ayrıca difüzyon işlemi uygulanan bir maddenin kimyasal bileşimi, mikro yapısı ve özellikleri değişmektedir. Maddelerdeki bu değişimleri anlayabilmek ve gerektiğinde kontrol altına alabilmek için difüzyon mekanizmalarını, hangi faktörlere bağlı olarak moleküllerin hareket ettiklerini daha iyi kavramak gereklidir. Ana difüzyon mekanizmaları kristalize katılar üzerinden detaylı olarak incelenebilir.

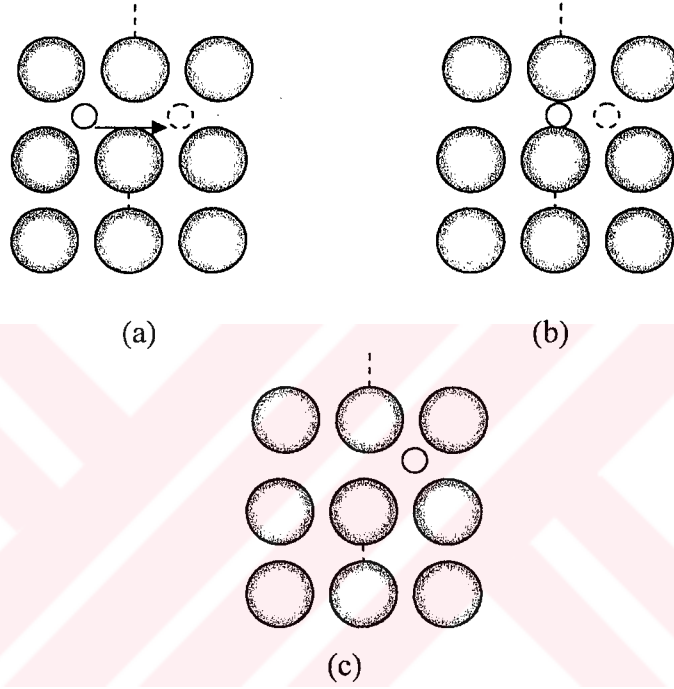
1.3.1. Dokular Arası Difüzyon Mekanizması (Ara yer difüzyonu)

Eğer yayılan atomlar, kafes ana atomlarına kıyasla daha küçük çaplı ise, bu atomların kafes ana atomlarının arasından geçmesi sonucu meydana gelen atom hareketlerine dokular arası veya ara yer difüzyon mekanizması denir.

Şekil 1.2’de difüze atomun ara yer mekanizmasındaki birbiri ardına sıralanan hareketleri gösterilmektedir. Difüze olan atomlar, dokular arasındaki boşluğu kapatabilecek büyüklükte olsa bile etraflarındaki ana kafes atomlarınca uygulanan bir itmeye maruz kalarak yer değiştirirler. Bu itme güçleri dokular arası denge pozisyonunun bozulup, atomik yer değiştirmelerin artmasıyla oluşur.

7

Kayma düzleminde difüze olan atom, dengede bulunduğu ara yerden bitişikteki ara yere doğru hareket etmeye teşebbüs ettiğinde çevreleyen kafes ana atomları tarafından uygulanan büyük bir itici güce maruz kalır. İlk önce denge pozisyonunda iken bir hareketle maksimum kafes geriliminin oluşturduğu kayma düzlemine yerleşen atom, daha da ilerleyerek bitişikteki ara yere taşınmakta ve böylece yeni bir denge pozisyonuna gelmektedir (Glicksman, 2000).



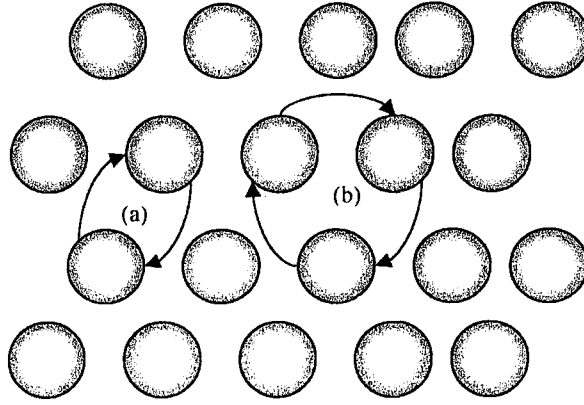
Şekil 1.2. Ara yer difüzyon mekanizmasında atom hareketlerinin şeması (Glicksman,2000).

1.3.2. Halka Difüzyon Mekanizması

Ortamda yayılmaya çalışan atomlar, kayma düzlemindeki kafes ana atomlarıyla aynı büyüklükte veya daha büyük çapta olabilirler. Bu durumda kafes ana atomları çevresindeki kayma gerilimi, o kadar büyük bir değer alır ki dokular arası hareket durma noktasına gelir ve ara yer difüzyonu boyunca karşılaşılan itmeler çok şiddetli olur. Bu yüzden atomların dokular arasına hareketleri ve yerleşme olasılıkları yok denebilecek kadar azdır. Yayılan atomlar, kristal yapı içerisindeki kendileriyle aynı boyuttaki atomlar ile farklı bir mekanizmayla yer değiştirmektedirler.



Bu mekanizmaya halka difüzyon mekanizması denir ve bu mekanizma Şekil 1.3'deki gibi gösterilmektedir.



Şekil.1.3.Halka Difüzyon. (a) Direkt değişim, (b) Dairesel değişim (Glicksman, 2000).

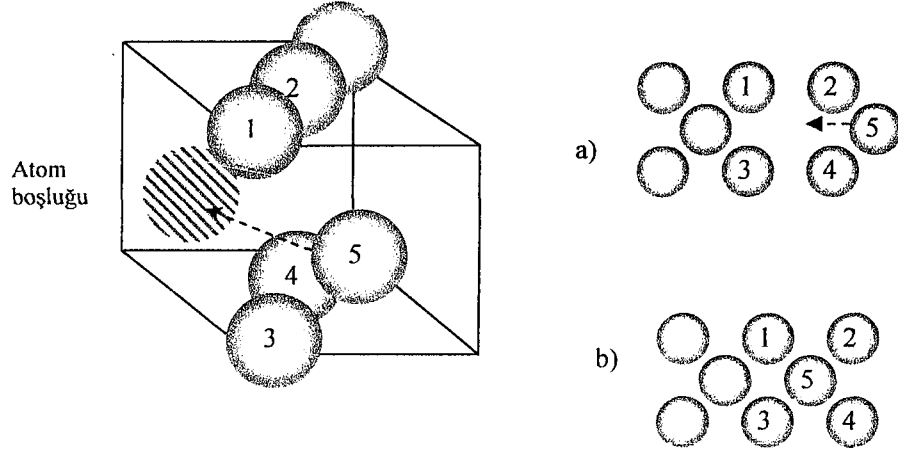
Halka değişimi 1950'lerden sonra akışkan ve çözeltilerde difüzyon için çok önemli bir mekanizma olarak kabul edilmektedir.

1.3.3. Boşluk Difüzyon Mekanizması:

J.Frenkel 1940'lardan önce kristallerde varsayımsal bir kusur olarak 'kafes boşlukları' ifadesini ortaya koymuştur (Glicksman, 2000).

Kristal kafes içerisinde bir atom boşluğu varsa, çevresindeki atomlardan bir tanesi, kendi yerini terk ederek bu boşluğu doldurur. Hareket eden atomun kendi yeri boş kalır ve aynı hareket benzer şekilde tekrarlanır. Atomların bu hareketlerine boşluk difüzyonu denir. Bu mekanizma Şekil.1.4'te gösterilmektedir.

Kristal kafes içerisinde ne kadar atom boşluğu varsa, boşluk difüzyonu o kadar etkilidir. Örneğin, metaller yüksek sıcaklıklara çıkarıldıkları zaman, atom boşlukları artmaktadır. Dolayısıyla yüksek sıcaklıklarda sıkı yapılı metallerde yer değiştiren atomlar için etkin mekanizma boşluk difüzyon mekanizmasıdır.



Şekil.1.4 Boşluk Difüzyon Mekanizması. (a) 1–2–3–4 nolu atomlar arasındaki boşluğa yönelim. (b) 5 nolu atom ile boşluğun yer değişimi (Glicksman, 2000).

Boşluk ve çevresindeki atomlar arasındaki değiş tokuş kafes yapısında bir takım bozukluklara sebep olur. Kafes yapısındaki bu açılmalarla ortaya çıkan harekete geçirici hacim, ortama yayılan difüze atom ile boşluk arasındaki değişim için uygun bir ortam yaratmış olur.

2. DİFÜZYON MATEMATİĞİ

2.1. Matematiksel Teorinin Temel Hipotezi

Isı taşınımı ile rast gele molekül hareketi yani kütle yayılımı (difüzyon) arasında iletimden dolayı açık bir benzerlik vardır. Bunun ilk olarak farkına varan, Fourier'in (1822) ortaya koyduğu ısı iletiminin matematiksel denklemini difüzyona uyarlayan Fick (1855) olmuştur. Gerçekten de kütle transferi, momentum transferi ve ısı transferi gibi diğer taşınım süreçlerinden temel prensipler açısından çok farklı değildir.

Momentum transferi incelendiğinde, momentumun akışkanın katmanları arasında hızın azaldığı yönde, yani negatif hız farkı yönünde transfer olduğu görülür. Ayrıca momentum transferi prensipleri ile akışkanlar mekaniği incelenirse, akışkanın azalan basınç yönünde aktığı da anlaşılır.

Isı transferi incelendiğinde ise ısıнын sıcaklığın azaldığı yöne transfer olduğu görülür. Benzer olarak, kütle transferi göz önüne alındığında, bir kimyasal bileşenin durgun bir akışkan içinde dahi azalan konsantrasyon yönünde hareket ettiği bilinmektedir.

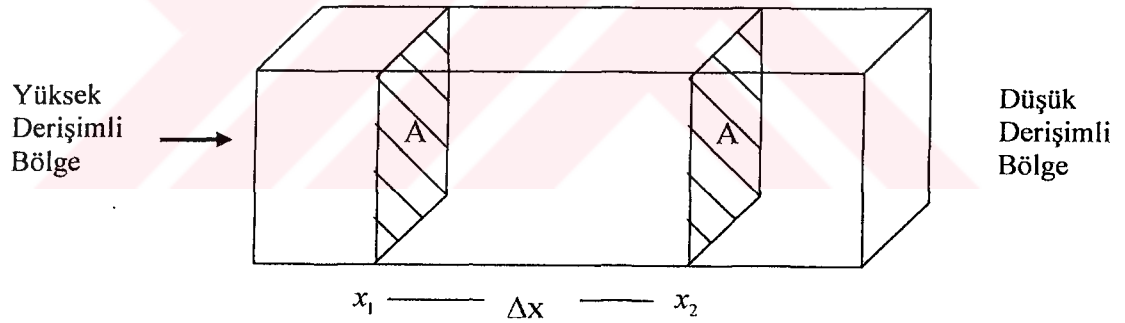
Özet olarak, akışkanın konvektif akışı için gerekli itici gücün basınç farkı, ısı transferindeki itici gücün sıcaklık farkı ve kütle transferi için de itici gücün konsantrasyon farkı olduğu ifade edilebilir. Bunun yanı sıra, maddelerin birbirleriyle hemen karışma eğilimi, termodinamiğin II. kanununun bir sonucudur. (Termodinamiğin II. kanunu, bütün doğal süreçlerin evrenin entropisini veya düzensizliğini arttıracak şekilde olduğunu ifade eder.)

Kütle transferini diğerlerinden ayıran özellik, tek bileşenli bir akışkan içerisinde momentum ve ısı transferi olabileceği halde, kütle transferi için en az iki bileşenin veya iki farklı sistemin olması gerekliliğidir (Geankoplis, 1993).

2.2. Difüzyon Yasaları

İzotropik (eş sıcaklık) ortamda moleküller rast gele hareket ettiklerinden her yöne doğru gitme olasılıkları aynıdır. Moleküller bir bölgede diğer bir bölgedekinden daha yüksek konsantrasyonda bulunuyorsa yüksek konsantrasyonlu bölgeyi terk eden moleküllerin sayısı, bu bölgeye gelen moleküllerin sayısından fazla olacaktır. Böylece yüksek konsantrasyonlu bölgeden düşük konsantrasyonlu bölgeye net bir molekül akışı olur (Çelebi, 2000). Daha öncede belirtildiği gibi bu olaya 'difüzyon' denir.

Difüzyonun analitik açıklaması için, Şekil 2.1'de gösterilen yüksek derişimli bölgeden sağdaki düşük derişimli bölgeye pozitif x-ekseni yönünde akan moleküllerin davranışı incelenebilir.



Şekil 2.1 Kontrol Hacmi.

Cismin her kesitindeki parçacık konsantrasyonu (derişimi) farklıdır. Herhangi bir kesitteki konsantrasyon da zamanla değişir. Birbirlerinden Δx uzaklıkta bulunan x_1 ve x_2 kesitlerindeki parçacık konsantrasyonlarını sırası ile C_1 ve C_2 ile gösterilirse Δt gibi bir zaman aralığında x_1 'den x_2 'ye geçen parçacık miktarının C_1 ile doğru orantılı olacağı söylenebilir. Aynı şekilde x_2 'den x_1 'e doğru hareket eden parçacık miktarı da C_2 ile doğru orantılıdır.

Ayrıca her iki yöne geçen parçacık miktarı cismin kesit alanı (A) ile doğru orantılıdır. Bu çıkarımlardan Δt süresi içinde x_1 'den x_2 'ye geçen net parçacık miktarı (Δm) için şu bağıntı yazılabilir:

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} \propto A[C_1 - C_2]$$

Bu orantı, k gibi bir orantı sabiti kullanılarak eşitliğe dönüştürülebilir.

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = k A[C_1 - C_2]$$

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = -k A \Delta C \quad (2.1)$$

(2.1) denklemindeki (-) işareti x'in pozitif yönüne doğru konsantrasyonun azaldığını gösterir. x_1 ve x_2 düzlemleri birbirlerinden çok uzakta ise x_1 'den x_2 'ye geçen parçacık miktarı az olacaktır. Bu durumda k sabitinin değeri de çok küçüktür.

x_1 ve x_2 düzlemleri birbirlerine çok yakın kabul edildiğinde ise x_1 'den x_2 'ye büyük miktarda parçacık geçişi olur ve bu nedenle k'nın değeri de büyüktür. O halde k'nın değeri $\Delta x = x_2 - x_1$ ile ters orantılı olarak değişir. Bu ilişki bir başka sabit kullanılarak şu şekilde ifade edilir:

$$k = \frac{D}{\Delta x} \quad (2.2)$$

D sabiti, difüzyon katsayısıdır. Bu sabit genellikle Fick difüzyon sabiti olarak da ifade edilmektedir.

(2.1) denkleminde k yerine (2.2) denklemindeki eşiti konulursa,

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = -D A \frac{\Delta C}{\Delta x} \quad (2.3)$$

yazılabilir. $\Delta t \rightarrow 0$ ve $\Delta x \rightarrow 0$ giderken (2.3) denklemi aşağıdaki hale gelir.

$$\frac{\partial m}{\partial t} = -D A \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.4)$$

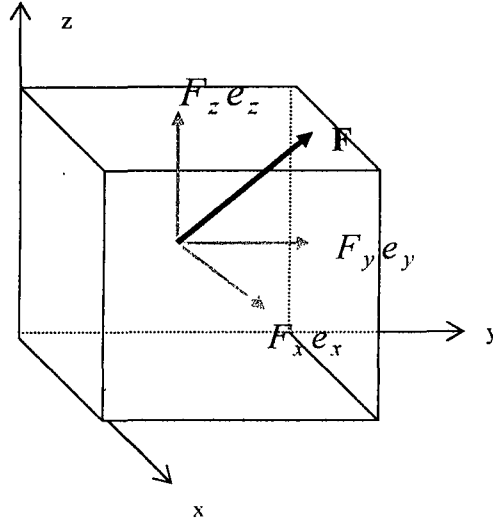
Kütle akış miktarı hem zamanın hem de mesafenin fonksiyonları olduklarından bu iki niceliğin zaman ve mesafe ile değişimi $\frac{\partial m}{\partial t}$ ve $\frac{\partial C}{\partial x}$ şeklinde kısmi türevler olarak belirtilmektedir.

Birim zamanda birim kesit alandan geçen kütle miktarına akı (flux) denir ve F ile gösterilir. Kütleli akının SI birim sistemine göre birimi ($kg/m^2.s$)'dir. Akı (2.4) denkleminde yerine konulursa,

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.5)$$

Fick'in I. Difüzyon Kanunu ortaya konulmuş olur. Kütle akışı, üç boyutlu uzayda incelenirse, kartezyen koordinatlarda vektörel bir toplam şeklinde denklem (2.6)'daki gibi yazılabilir (Glicksman, 2000):

$$F(x, y, z) = F_x e_x + F_y e_y + F_z e_z \quad (2.6)$$



Şekil.2.2. Kütle akış vektörü F ve kartezyen koordinatlardaki bileşenleri (Glicksman, 2000).

Fick'in I. kanunu uyarınca kütle akışının, (2.6) denkleminde ve Şekil 2.2'de gösterilen farklı boyutlardaki akış büyüklükleri şöyle ifade edilir:

$$\begin{aligned}
 F_x &= -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{y,z,t} \\
 F_y &= -D \left(\frac{\partial C}{\partial y} \right)_{x,z,t} \\
 F_z &= -D \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{x,y,t}
 \end{aligned} \tag{2.7}$$

Fick'in I.yasası birimler cinsinden yazılırsa, difüzyon katsayısının birimi bulunabilir: (SI birim sistemine göre)

$$\begin{aligned}
 F_i &= -D \frac{\partial C}{\partial x}, \quad i = x, y, z \\
 \left[\frac{kg}{m^2 \cdot s} \right] &= [D] \left[\frac{kg}{m^4} \right] \\
 [D] &= m^2 / s
 \end{aligned}$$

Denklem (2.7)'de görülmekte olan kısmi türevler, bir bölgedeki konsantrasyonun pozisyona ve zamana bağlı olduğunu ve $C(x,y,z)$ konsantrasyonunun sürekli değerler aldığını açıkça ortaya koymaktadır.

(2.7) denklemindeki kısmi türevleri içeren konsantrasyon gradyent vektörü

$$\nabla C(x,y,z) = \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{y,z,t} e_x + \left(\frac{\partial C}{\partial y} \right)_{x,z,t} e_y + \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{x,y,t} e_z \quad (2.8)$$

şeklinde tanımlanır. (2.5) de belirtilen Fick'in I.yasası da yine gradyent vektörü cinsinden $F = -D \nabla C$ şeklinde yazılabilir.

I. Difüzyon kanunu böylece ortaya konulmuş oldu. Fick'in II. yasasının incelenebilmesi için önce kütle korunumundan bahsedilmelidir.

2.2.1 Kütle Korunumu

Kütle korunumu difüzyon sistemleri içinde geçerli bir fiziksel sınırlamadır. Bundan ötürü ortamda her noktada, hatta bir difüzyon akışı altında dahi kütle korunur. Burada bahsedilmekte olan difüzyon sistemleri, radyoaktif işlemlere maruz kalan veya aktif iç kaynakların yer aldığı difüzyon sistemleri değildir.

Difüzyon yavaş gerçekleşen bir olay olduğundan, difüzyon ile kütle transferi, durgun haldeki ve küçük hızlarla laminar rejim şartlarında hareket eden akışkanlar içinde etkin olabilir.

Kararlı hal şartlarında ve reaksiyon olmadığı hallerde belirli bir hacim (kontrol hacmi) içerisindeki kütlenin zamanla değişimi, bu hacme birim zamanda giren kütle ile birim zamanda bu hacimden çıkan kütlenin farkına eşittir, denilebilir.

Bu ifade ‘kütle dengesi’ veya ‘madde denklği’ olarak adlandırılır ve

$$\text{Kütle giriş hızı} - \text{Kütle çıkış hızı} = 0$$

(2.9)

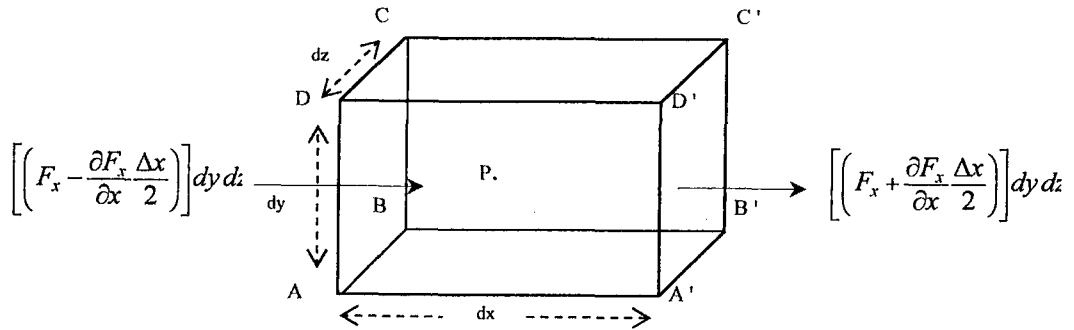
olarak gösterilebilir. Eğer akışkan içinde seçilecek sistem aktif ise kütle transferine maruz kalan ‘A’ bileşeninin madde denklği aşağıdaki gibi ifade edilir [Glicksman, 2000].

$$\text{Kütle giriş hızı} - \text{Kütle çıkış hızı} + \text{Homojen reaksiyonla A'nın üretim hızı}$$

$$= \text{A'nın birikim hızı}$$

(2.10)

Kütle dengesi denklemlerinin başka bir şekilde ifade edilebilmesi için Şekil 2.3'deki $A\Delta x$ hacminin daha ayrıntılı bir şekilde incelenmesi gerekir. Bu hacim birbirine paralel kenar uzunlukları dx , dy , dz olarak verilen dikdörtgen yüzeylerden oluşmaktadır. Hacmin tam ortasında difüzyon konsantrasyonu C olarak ölçülen bir $P(x, y, z)$ noktası olsun.



Şekil.2.3. Kontrol Hacminde Akış (Crank, 1975).

Şekil 2.3'deki ABCD ve A'B'C'D' düzlemleri x eksenine göre düşey düzlemler olup, daha önce Şekil.2.1 de x_1 ve x_2 düzlemleri olarak belirtilmekteydi. ABCD düzlemine x doğrultusunda difüze olan (yayılan) madde miktarı:

$$\left[F_x \left(P - \frac{\Delta x}{2} \right) \right] dy dz = \left[\left(F_x - \frac{\partial F_x}{\partial x} \frac{\Delta x}{2} \right) \right] dy dz$$

Benzer şekilde, A'B'C'D' yüzeyinden çıkan madde miktarı;

$$\left[F_x \left(P + \frac{\Delta x}{2} \right) \right] dy dz = \left[\left(F_x + \frac{\partial F_x}{\partial x} \frac{\Delta x}{2} \right) \right] dy dz$$

olur. Bu iki yüzey arasındaki kısmi birikim, (2.10) bağıntısı yardımıyla

$$\left[\left(F_x - \frac{\partial F_x}{\partial x} \frac{\Delta x}{2} \right) \right] dy dz - \left[\left(F_x + \frac{\partial F_x}{\partial x} \frac{\Delta x}{2} \right) \right] dy dz = (Birikim Değeri)_x$$

$$-\frac{\partial F_x}{\partial x} dx dy dz = (Birikim Değeri)_x$$

olarak ortaya konulabilir. y ve z doğrultusundaki kısmi birikim değerleri de benzer şekilde belirlenebilir

$$(Birikim Değeri)_y = -\frac{\partial F_y}{\partial y} dx dy dz$$

$$(Birikim Değeri)_z = -\frac{\partial F_z}{\partial z} dx dy dz$$



Her eksenin kısmi birikim değerleri toplandığında, hacim içerisindeki toplam birikim değeri bulunmuş olur. (2.10) bağıntısı tüm sistem için toplam akım değişimi olarak aşağıdaki gibi yazılabilir (Crank, 1975).

Toplam kütle giriş hızı– Toplam kütle çıkış hızı =Toplam birikim hızı

$$-\left[\frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z}\right] dx dy dz = (\text{Birikim Değeri})_{\text{toplam}} \quad (2.11)$$

Toplam birikimin yani kütlenin, cisim içerisindeki konsantrasyonun birim zamandaki değişimi ile hacmin çarpımı olduğu dikkate alınır (2.10) denkleminin sağ tarafı şu şekilde olacaktır:

$$-\left[\frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z}\right] dx dy dz = \frac{\partial C}{\partial t} dx dy dz$$
$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\left[\frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z}\right] \quad (2.12)$$

Denklem (2.7) de ifade edilen kütle akışının kısmi türevleri, (2.12)'deki yerlerine yazılacak olursa,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\left[\frac{\partial(-D\partial C / \partial x)}{\partial x} + \frac{\partial(-D\partial C / \partial y)}{\partial y} + \frac{\partial(-D\partial C / \partial z)}{\partial z}\right] \quad (2.13)$$

bulunur.

Eğer difüzyon katsayısı (D) sabit ise,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right] \quad (2.14)$$

yazılabilir. (2.14) denklemi tek boyuta indirgenirse, yani tek boyutta difüzyon inceleniyorsa,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.15)$$

yazılabileceği açıktır. Böylece Fick'in II. difüzyon kanununa ulaşılmış olur. Bu denklem 2.mertebeden lineer bir kısmi diferansiyel denklem olduğundan 'lineer difüzyon' denklemi olarak da adlandırılmaktadır.

2.2.2. Küre ve Silindirde Difüzyon

Kartezyen koordinatlar kullanılarak ortaya konulan Fick'in I. ve II. yasası benzer yöntemlerle silindir ve küre gibi farklı geometrilerdeki hacimler içinde yazılabilir.

$$x = r \cos \theta$$

$$y = r \sin \theta$$

dönüşümü yapılırsa veya köşe elemanları $dr, r d\theta, dz$ olan silindir şeklindeki bir kontrol hacmi dikkate alınırsa, (r, θ, z) silindirik koordinatlarındaki şu difüzyon denklemi elde edilir:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(r D \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{D}{r} \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(r D \frac{\partial C}{\partial z} \right) \right\} \quad (2.16)$$

Benzer şekilde (r, θ, ϕ) küresel koordinatlarındaki bir küre için

$$\begin{aligned}x &= r \sin \theta \cos \phi \\y &= r \sin \theta \sin \phi \\z &= r \cos \theta\end{aligned}$$

dönüşümü yapılarak ve köşe elemanları $dr, r d\theta, r \sin \theta d\phi$ olan küre şeklindeki kontrol hacmi için

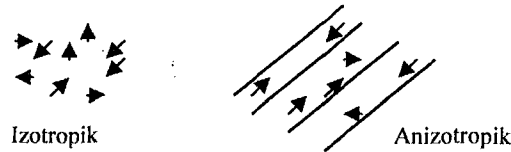
$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(D r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(D \sin \theta \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{D}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 C}{\partial \phi^2} \right\} \quad (2.17)$$

denklemini elde edilir. Bütün bu difüzyon denklemleri, en genel halde vektör analizi yapılarak aşağıdaki gibi ifade edilmektedir.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}(D \text{grad } C)$$

2.2.3. İzotropik Olmayan Ortamda Difüzyon

Bir hacim içerisindeki difüzyonun, her yöne doğru eşit olduğu izotropik (eş sıcaklık) ortamdaki difüzyon davranışı incelendi. Ancak mikro yapıları belli bir düzense yerleşmiş olan ortamlarda difüzyon, bir yönde diğer yönlerle göre daha fazla olabilir. Böyle ortamlara izotropik olmayan veya anizotropik ortam, gerçekleşen difüzyona da anizotropik difüzyon denir.



Şekil 2.4. İzotropik ve anizotropik difüzyon (Trablus, 2005).

Anizotropik ortamda farklı yönlerde farklı difüzyon özellikleri vardır. Örneğin kristallerde, fiber yapılarda ve polimer filmlerdeki moleküllerin akış halindeyken tercih ettikleri bir yön vardır. Konsantrasyonun sabit olduğu bir yüzey boyunca difüze olan maddenin akış yönünün belirli olduğu izotropik ortam için yazılan (2.12) denklemi her ortam için her zaman doğru değildir.

Farklı yönlerde farklı difüzyon davranışı görülebilen yapılar için (2.7) denklemindeki akış büyüklükleri şu şekilde genellenebilir:

$$\begin{aligned} -F_x &= D_{11} \frac{\partial C}{\partial x} + D_{12} \frac{\partial C}{\partial y} + D_{13} \frac{\partial C}{\partial z} \\ -F_y &= D_{21} \frac{\partial C}{\partial x} + D_{22} \frac{\partial C}{\partial y} + D_{23} \frac{\partial C}{\partial z} \\ -F_z &= D_{31} \frac{\partial C}{\partial x} + D_{32} \frac{\partial C}{\partial y} + D_{33} \frac{\partial C}{\partial z} \end{aligned} \quad (2.18)$$

Burada, örneğin F_x yalnızca $\frac{\partial}{\partial x}$ 'e değil, aynı zamanda $\frac{\partial}{\partial y}$ ve $\frac{\partial}{\partial z}$ kısmi türevlerine de bağlıdır. Denklemindeki D_{ij} terimlerinin de manası da şudur; örneğin $D_{13} \frac{\partial C}{\partial z}$, z yönündeki konsantrasyon gradyentinin x yönündeki difüzyon akışına veya transfere katkısı olmaktadır. Eğer D_{ij} terimleri sabit olursa, (2.12) denkleminde F_x, F_y ve F_z yerine (2.18) denklemindeki karşılıkları yazıldığında,

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= D_{11} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_{22} \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + D_{33} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + [D_{23} + D_{32}] \frac{\partial^2 C}{\partial y \partial z} \\ &+ [D_{31} + D_{13}] \frac{\partial^2 C}{\partial z \partial x} + [D_{12} + D_{21}] \frac{\partial^2 C}{\partial x \partial y} \end{aligned} \quad (2.19)$$

elde edilir.

D_s terimleri sabit olmadığı durum içinde (2.13) denklemindeki form dikkate alınıp, kartezyen koordinatları (ξ, η, τ) seçilerek yapılan bir dönüşüm ile (2.19) denklemi,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C}{\partial \xi^2} + D_2 \frac{\partial^2 C}{\partial \eta^2} + D_3 \frac{\partial^2 C}{\partial \tau^2} \quad (2.20)$$

haline indirgenir. Bu, ellipsoid için yapılan

$$D_{11}x^2 + D_{22}y^2 + D_{33}z^2 + [D_{23} + D_{32}]yz + [D_{31} + D_{13}]zx + [D_{12} + D_{21}]xy = \text{sabit} \quad (2.21)$$

denkleminin

$$D_1\xi^2 + D_2\eta^2 + D_3\tau^2 = \text{sabit} \quad (2.22)$$

formuna indirgenmesi ile aynı dönüşümdür. Yeni değişkenlere ana difüzyon parametreleri ve D_1, D_2 ve D_3 'de ana difüzyon katsayıları olarak adlandırılabilir.

Eğer,

$$\xi_1^2 = \xi^2 \frac{D}{D_1}, \quad \eta_1^2 = \eta^2 \frac{D}{D_2}, \quad \tau_1^2 = \tau^2 \frac{D}{D_3} \quad (2.23)$$

şeklinde başka bir değişken dönüşümü (D keyfi olarak seçilmiş olmak üzere) yapılırsa, (2.20) denklemi aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial \xi_1^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial \eta_1^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial \tau_1^2} \right] \quad (2.24)$$

Bu denklem izotropik ortam için yazılan (2.14) denklemi ile aynı formdadır. Bu nedenle anizotropik ortamdaki bazı problemler, izotropik ortamdaki bir problem gibi incelenebilir. Yapılan bu kabul, problemin sınır şartlarına bağlı değildir. Örneğin anizotropik silindir içerisindeki difüzyon incelenirken η , τ boyutlarının sınırlandırdığı ξ boyutu boyunca gerçekleşen ve $D_2 = D_3$ eşit olduğu, bir izotropik difüzyon problemine dönüşür.

Carslaw ve Jaeger, 1959'da elipsoit ve difüzyon denklemleri arasındaki benzerliğe işaret ederek bazı özellikler ortaya çıkardılar (Crank, 1975). Örneğin, herhangi bir yüzeyin difüzyon katsayısı ile elipsoidin o yüzey yönündeki radyal uzaklığının karesi ile ters orantılıdır. Bu nedenle difüzyon katsayısı D_n , normalleri difüzyon ana koordinatlarına bağlı l, m, n uzunluklarının kosinüsü olan yüzeylerle de verilebilir.

$$D_n = l^2 D_1 + m^2 D_2 + n^2 D_3 \quad (2.25)$$

Eğer $\xi=0$ ve $\eta=0$ yüzeyleri simetrik ise o zaman (2.18) denklemindeki genel ilişkinin,

$$-F_\xi = D_1 \frac{\partial C}{\partial \xi} , \quad -F_\eta = D_2 \frac{\partial C}{\partial \eta} , \quad -F_\tau = D_3 \frac{\partial C}{\partial \tau} \quad (2.26)$$

şeklinde ifade edilebileceği gösterilmiştir. Bu sadeleştirme aynı zamanda diğer kristalografik simetriler içinde meydana gelir. Görüldüğü gibi bir yüzeydeki difüzyon akışı izotropik ortamdaki durumlara benzer olarak yüzeyin konsantrasyon gradyentine bağlıdır.

2.3. Difüzyon Katsayısı

2.3.1. Katılar İçin Difüzyon Katsayısı

Katı içerisindeki bileşenlerden biri, eğer mevcut konsantrasyon gradyenti ve sıcaklık yeterli yükseklikte ise ölçülebilir şekilde diğer bileşen içerisinde yayılacaktır. Katı difüzyonu ve etkileri metalürji mühendisliği açısından oldukça önemlidir.

Bir kristal kafesi içerisindeki atomlar, uygun kafes yapısına bağlı olarak belirli pozisyonlarda yer almaktadırlar. Bir atom, denge pozisyonu civarında titreşir ve bazen bu titreşim atomun kendi konumundan ayrılıp yeni bir yere atlamasını sağlayacak bir güçte gerçekleştirir. Atom düşük bir enerjiyle titreşirken, kafes ana atomları arasında yer değiştirmek için çok daha büyük bir enerjiye ihtiyaç duymaktadır. Bu enerjiye aktivasyon enerjisi denir (Smith, 2001).

Bir önceki bölümde difüzyon mekanizmaları anlatılırken, kristal katı içerisinde atomun gerçekleştirebileceği hareketler izah edilmişti.

Aktivasyon enerjisi, boşluk konsantrasyonu ve işlemin türüne bağlı etmenler bir araya getirilip, nicel bir teori oluşturulup aşağıdaki gibi ampirik form edilebilir (Glicksman, 2000):

$$D_{AB} = D_0 e^{-E/RT}$$

D_0 , difüzyon sabitidir. Tablo 2.1’de birkaç seyreltik katı sistemi için difüzyon katsayıları verilmektedir. Genel de D_{AB} , $10^{-9}, 10^{-10} \text{ m}^2 / \text{sn}$ mertebesinde dir.

Tablo 2.1 Katılarda Difüzyon Katsayıları (Barrer, 1941).

Sistem	$D_0, \text{m}^2/\text{s}$	$E, \text{cal/kg atom}$
Kurşun içerisinde Bizmut	$7,7 \cdot 10^{-7}$	18 600
Kurşun içerisinde civa	$3,6 \cdot 10^{-5}$	19 000
Altın içerisinde bakır	$5,8 \cdot 10^{-8}$	27 400
Altın içerisinde antimon	$5,3 \cdot 10^{-9}$	21 700
Bakır içerisinde alüminyum	$1,2 \cdot 10^{-6}$	37 500
Bakır içerisinde çinko	$8 \cdot 10^{-5}$	38 000
Bakır içerisinde kadmiyum	$3,5 \cdot 10^{-11}$	8 200

2.3.2. Sıvılar için Difüzyon katsayısı

Sıvılarda difüzyon, damıtma, gaz emilimi ve birbirinden çekilemeyen sıvı-sıvı karışımları ayırma gibi işlemler için önemlidir.

Sıvılarda difüzyon katsayısının yaklaşık olarak belirlenmesi için kullanılan iki önemli teori vardır. Eyring teorisinde bir sıvıdaki moleküller kristal kafes gibi form edilerek gösterilirler ve sıvı difüzyonu katılardaki difüzyonla ilişkilendirilir. Yayılma gücü veya difüzivite, hidrodinamik teoride ise, bölünmez bir bütün şeklindeki bir tabakadaki hareketlenmelerle oluşan bir kuvvetle bağlantılıdır.

Bu kuvvet, Stokes yasasındaki terimlerden biri olarak değerlendirilmekte ve sonuç olarak Stokes-Einstein denkleminde ifade edilmektedir. Her iki teorisin sonuçları aşağıdaki denklem ile form edilir. $F(V)$ karışımın moleküler hacmi V' ye bağlı bir fonksiyon olmak üzere,

$$\frac{D_{AB} \mu_B}{T} = F(V) \quad (2,27)$$

denkleminin sağ tarafında difüze olan molekülün yarıçapına bağlı bir fonksiyonda yer aldığı bu bağıntı Stokes-Einstein denklemi olarak ifade edilir.

Wilke and Chang, (2.27) bağıntısını sıvı difüzyon katsayısının hesaplanması için temel method olarak kullanmışlardır. Wilke and Chang'ın oluşturdukları denklem aşağıdaki gibi belirtilmektedir (Wilke and Chang, 1955):

$$\frac{D_{AB} \mu_B}{T} = 1.173 \times 10^{-16} \frac{(\chi_B M_B)^{1/2}}{V_A^{0.6}} \quad (2.28)$$

D_{AB} : Seyreltik Çözeltilerde Difüzyon katsayısı, m^2/s

μ : Çözeltinin vizikositesi, cp ($1 \text{ cp} = 10^{-3} \text{ kg/m.s}$)

T : Sıcaklık, K

M_B : Çözücünün moleküler ağırlığı, kg/kmol

V_A : Normal kaynama sıcaklığında çözünen madde molar hacmi, $m^3/kmol$

χ : Çözücü (B) için birleşme parametresi

Birleşme parametresi χ ; su için 2.6, metanol için 1.9, etanol için 1.5, benzen, eter, heptan ve diğer polar olmayan çözücüler için 1 değerini alır.

Bazı seyreltik sıvı çözeltiler için deneysel difüzyon katsayıları Tablo 2.2'de gösterilmiştir.

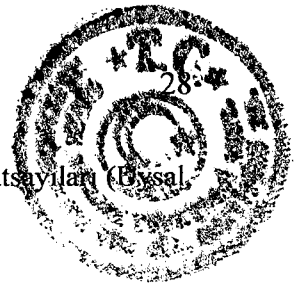


Tablo.2.2 Sonsuz seyreltik sıvı çözeltilerde deneysel difüzyon katsayıları (Uysal, 2003).

Çözünen Madde	Çözücü	T (K)	$D_{AB} \times 10^4 \text{ (m}^2/\text{s)}$
Asetik asit	Aseton	298	3.31
Benzoik asit	Aseton	298	2.62
Karbondiyoksit	Amil alkol	298	1.91
Su	Anilin	293	0.7
Asetik asit	Benzen	298	2.09
Karbon tetraklorür	Benzen	298	1.92
Sinamik asit	Benzen	298	1.12
Etanol	Benzen	280.6	1.77
Etilen klorür	Benzen	288	2.25
Metanol	Benzen	298	3.82
Naftalin	Benzen	280.6	1.19
Benzen	Kloroform	288	2.51
Aseton	Kloroform	288	2.36
Aseton	Karbon tetraklorür	293	1.86
Etanol	Kloroform	288	2.2
Karbon tetraklorür	Sikloheksan	298	1.49
Azobenzen	Etanol	293	0.74
Karbondiyoksit	Etanol	290/298	3.20 / 3.42
Gliserin	Etanol	293	0.51
Piridin	Etanol	293	1.1
Üre	Etanol	285	0.54
Su	Etanol	298	1.132
Su	Etilen glikol	293	0.18
Su	Gliserin	293	0.0083
Karbon dioksit	Heptan	298	6.03
Karbon dioksit	Kerosen	298	2.5
Kalay	Civa	303	1.6
Asetik asit	Toluen	298	2.26
Aseton	Toluen	293	2.93
Benzoik asit	Toluen	293	1.74
Klorobenzen	Toluen	293	2.06
Etanol	Toluen	288	3

2.3.3. Gazlar İçin Difüzyon Katsayısı

İki bileşenli gazlar için deneysel olarak bulunmuş bazı difüzyon katsayıları Tablo 2.3’de verilmiştir.



Tablo 2.3. 1 atm basınçta iki bileşenli gaz karışımları için difüzyon katsayıları (Baysal, 2003).

Sistem	T (K)	$D_{AB} \times 10^9 \text{ (m}^2/\text{s)}$
Argon- Amonyak	333	0.253
Argon- Helyum	298	0.729
Argon-Hidrojen	242.2	0.562
	448	1.76
	806	4.86
Argon-Karbondioksit	276.2	0.133
Argon-Metan	298	0.202
Argon-Sülfürdioksit	0.263	0.077
Hava-Etanol	313	0.145
Hava-Helyum	317.2	0.765
Hava-Karbondioksit	317.2	0.177
Hava-Su	313	0.288
Helyum-Etanol	423	0.821
Helyum-Metan	298	0.675
Helyum-Nitrojen	298	0.687
Helyum-Oksijen	298	0.675
Helyum-Su	307.1	0.902
Hidrojen-Amonyak	298	0.783
	358	0.093
	473	1.86
Hidrojen-Aseton	296	0.424
Hidrojen-Nitrojen	298	0.784
Hidrojen-Su	328.5	1.121
Karbondioksit-Helyum	298	0.612
Karbondioksit-Nitrojen	298	0.167
Karbondioksit-Oksijen	293.2	0.153
Karbondioksit-Su	307.2	0.198
Karbonmonoksit-Nitrojen	373	0.318
Metan-Su	352.3	0.356
Nitrojen-Amonyak	298	0.23
Nitrojen-Benzen	311.3	0.102
Nitrojen-Su	307.5	0.256
Oksijen-Benzen	311.3	0.101
Oksijen-Karbontetraklorür	296	0.0749
Oksijen-Su	352.3	0.352

Difüzyon katsayısı, 1 atm basınçtaki gazlar için konsantrasyondan bağımsız olarak ifade edilebilir. Fuller ve arkadaşları birçok gaz çiftini içeren çok sayıda veriyi bir araya getirip, çeşitli metotları karşılaştırmışlardır (Bennett and Myers, 1982).

Sonuçta ortaya koydukları denklem,

$$D_{AB} = \frac{1.00 \times 10^{-7} \cdot T^{1.75} \left[(1/M_A) + (1/M_B) \right]^{1/2}}{P \left[\left(\sum_A \nu_i \right)^{1/3} + \left(\sum_B \nu_i \right)^{1/3} \right]^2} \quad (2.29)$$

olmuştur. M_A , M_B molekül ağırlıkları (kg), P basınç (atm), ν ise her bir molekül için difüzyon hacmi olup, Tablo 2.4'de bazı gazlar için bu hacimler verilmiştir. Gazların kinetik teorisi için (2.29) denklemi temel alınmaktadır. Ancak var olan deneysel verilerle iyi bir istatistiksel uyum elde edilebilmesi için bu denklem, şu şekilde geliştirilmiştir:

$$D_{AB} = 1.8583 \times 10^{-7} \frac{\sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}}{Pr_{AB}^2 I_D} \quad (2.30)$$

r_{AB} , A ve B bileşenlerinin çapları arasındaki

$$r_{AB} = \frac{r_A + r_B}{2}$$

bağıntısından bulunan çarpışma çapı, I_D ise çarpışma çapına ve (Lenard-Jones) potansiyel enerjiye bağlı boyutsuz çarpışma integralidir.

Tablo 2.4. Normal kaynama noktasında atomik ve moleküler hacimler (Uysal, 2003).

	Atomik hacim $\times 10^3$ ($m^3/katom$)		Moleküler hacim $\times 10^3$ ($m^3/kmol$)
Brom	27.0	Hava	29.9
Karbon	14.8	Br_2	53.2
Klor	24.8	Cl_2	48.4
Hidrojen	3.7	CO	30.7
İyot	37.0	CO_2	34.0
Nitrojen	15.6	COS	51.5
Nitrojen (sekonder aminlerde)	12.0	H_2O	18.9
Oksijen	7.4	H_2S	32.9
Oksijen (asitlerde)	12.0	I_2	71.5
Oksijen (metil esterlerde)	9.1	N_2	31.2
Oksijen (yüksek esterlerde)	11.0	NH_3	25.8
Oksijen (metil eterlerde)	9.9	NO	23.6
Oksijen (yüksek eterlerde)	11.0	N_2O	36.4
Sülfür	25.6	O_2	25.6
Benzen halkası	-15.0	SO_2	44.8
Naftalin	-30.0	H_2	14.3

3. DİFÜZYON DENKLEMİNİN ÇÖZÜMÜ

3.1. Difüzyon Katsayısının Sabit Olduğu Durumda Çözüm

Difüzyon katsayısı sabit olduğu takdirde, başlangıç ve sınır şartlarına bağlı olarak difüzyon denkleminin genel çözümü elde edilebilir. Çözümlerden biri genellikle iki standart formdan biri olur. Bu formlardan biri, hata fonksiyonlarının veya belirli integrallerin bir serisi şeklinde oluşmaktadır. Bu durumda çok küçük zaman aralıklarında yani difüzyonun ilk evrelerinde nümerik değerlendirmeler yapılır. Diğerisi ise daha büyük zaman aralıkları için birbirine yakınsayan trigonometrik fonksiyonlar içeren bir formdur. Mesela, bir silindirde difüzyon gerçekleştiğinde çözüm incelenirken trigonometrik fonksiyonların yerini Bessel fonksiyonlarının bir serisi alır.

Bu bölümde sabit katsayılı difüzyon denklemi için üç çözüm metodu incelenecektir. İlk iki metot, çözümün iki standart tipinin fiziksel anlamını göstermektedir. Üçüncü metot, Laplace dönüşümlerinin uygulanması, aslında çözümün iki tipiyle elde edilen bir operatör metodudur. Özellikle çok karışık problemler için üç metot içerisindeki en güçlü metot budur.

3.1.1. Yansıma ve Süper Pozisyon Metodu

Düzlemsel kaynak

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.1)$$

olarak verilen tek boyutta, sabit katsayılı difüzyon denkleminin bir çözümü, A bir sabit olmak üzere

$$C = A t^{-1/2} \exp \left[\frac{-x^2}{4Dt} \right] \quad (3.2)$$

şeklindedir.

$t > 0$ için, $x = \infty$ 'dan $-\infty$ 'a giderken (3.2) ifadesi sıfıra yakınsar. Yani bu ifade $x=0$ da simetriktir. $t=0$ için ise, $x=0$ dışındaki her yerde sonsuzdur.

Sonsuz uzunluktaki bir silindirde birim kesitte difüze olan toplam madde miktarı, M aşağıda belirtilmiştir:

$$M = \int_{-\infty}^{\infty} C \, dx \quad (3.3)$$

Eğer konsantrasyon dağılımı C yerine (3.2) eşitliğindeki ifade yazılıp, aşağıdaki dönüşümler yapılırsa;

$$\frac{-x^2}{4Dt} = \xi^2, \quad dx = 2(Dt)^{1/2} d\xi$$

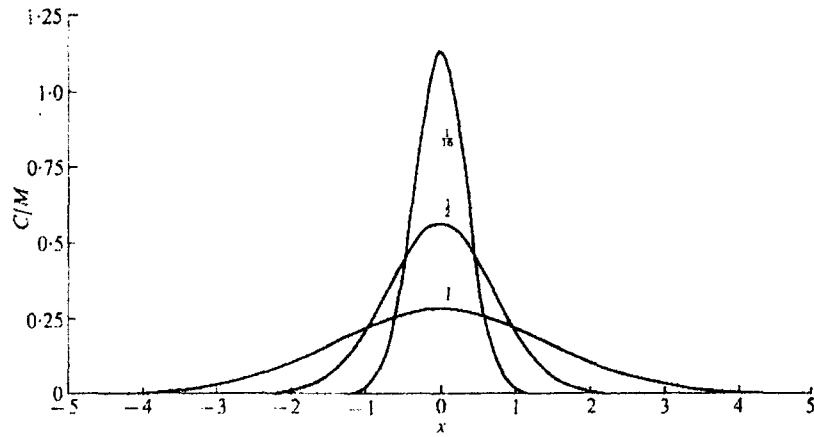
(3.3) denklemi şu hale gelir:

$$M = 2AD^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\xi^2) d\xi = 2A(\pi D)^{1/2} \quad (3.4)$$

Bu ifade göstermektedir ki, birim kesit alanda yayılan madde miktarı, sabit kalmaktadır ve $x=0$ düzlemindeki değerine eşit olmaktadır. Bundan dolayı, (3.4) denkleminde A 'yı çekip (3.2) denkleminde yerine koyduğumuzda,

$$C = \frac{M}{2(\pi Dt)^{1/2}} \exp\left[\frac{-x^2}{4Dt}\right] \quad (3.5)$$

elde edilir. Bu, başlangıç zamanında ve pozisyonunda biriken madde miktarının, difüzyonla yayılımını ifade eden çözümdür. Şekil 3.1'de farklı zamanlar için yayılımın tipik davranışı görülmektedir. $t=0$ dışındaki zamanlar için konsantrasyon x -ekseni boyunca her iki yönde sıfıra yaklaşır.



Şekil.3.1.Difüzyon probleminde $t=0$, $x=0$ noktasında bulunan parçacıkların zamanla x -ekseni doğrultusundaki konsantrasyon dağılımı (Crank, 1975).

Bir Sınırdaki Yansıma

Bir sınırdaki yansıma kavramı, lineer akış halindeki diğer difüzyon problemlerinin çözümünü açıklamak için kullanılabilir. Dikkate alınan problemde difüze olan maddenin yarısı, pozitif x -ekseni doğrultusunda diğeri ise negatif x -ekseni yönünde hareket eder. Eğer $x=0$ 'da geçirgen olmayan bir sınır var ve $x>0$ bölgesinde yarı sonsuz bir silindir varsa, bütün difüzyon pozitif x -ekseni yönünde oluşur. $x=0$ düzleminde $-x$ yönünde yansıyan çözüme bakılırsa, $x>0$ bölgesindeki yayılımın izdüşümü olduğu görülür. Bu yüzden, $x=0$ civarında gerçek çözüm simetrik olduğundan yarı sonsuz silindir için difüzyon dağılımı:

$$C = \frac{M}{(\pi Dt)^{1/2}} \exp\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right] \quad (3.6)$$

bağıntısı ile ifade edilir.

Yansıma ve üst üste koyma yöntemi, $x=0$ da yansıma ile difüzyon denkleminin iki çözümünün birbirine eklenmesi şeklindeki bir matematiksel anlama sahiptir. Bu açıdan, (3.6) denklemi lineerdir ve iki çözümün toplamı da bir çözüm belirtir, denilir.

Geçirgen olmayan sınırdaki şart şudur:

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0, \quad x = 0$$

(3.7)

Bu bir sınır boyunca akış olmadığındaki matematiksel ifadedir. (3.5) çözümünde $x=0$ da $\frac{\partial C}{\partial x} = 0$ olduğu görülmektedir. Yansıma ve üst üste koyma metodu uygulandıktan sonrada $x=0$ da, konsantrasyon farkının sıfır olacağı açıktır.

Genişletilmiş Başlangıç Dağılımları

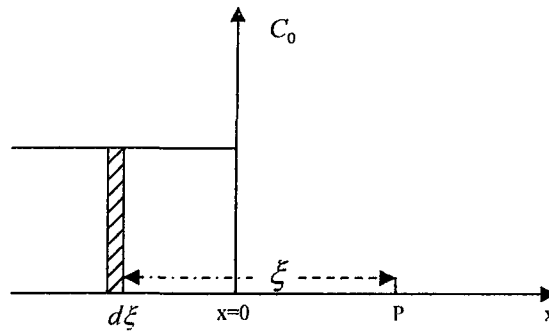
Pratikte başlangıç yayılımı, sınırlı bir bölgede kontrol edilir.

$$\left. \begin{array}{l} C = C_0, \quad x < 0 \\ C = 0, \quad x > 0 \end{array} \right\} t = 0$$

(3.8)

şeklinde bir başlangıç durumu incelensin. Bu başlangıç yayılımı, uzun bir kabın içinde saf su ve çözeltinin yan yana bulunduğu veya iki metal çubuğun boylu boyunca temas edecek şekilde yerleştirildiği zamandır. Böyle bir problemin çözümü, sonsuz sayıda temel çözümün üst üste eklenmesiyle ve sonsuz sayıdaki çizgisel kaynaklardan oluşan bir genişletilmiş yayılım dikkate alınarak kolaylıkla ortaya konulabilir.

Şekil 3.2'deki, genişliği $d\xi$ ve $C_0 d\xi$ gerilimindeki bir hacim içerisindeki difüze olan madde incelenmektedir.



Şekil.3.2. Genişletilmiş başlangıç yayılımı (Crank, 1975).

$t=0$ anında hacimden ξ kadar uzaklıktaki P noktasındaki konsantrasyon, (3.5) denkleminde hareketle,

$$C = \frac{d\xi}{2(\pi Dt)^{1/2}} \exp\left[\frac{-\xi^2}{4Dt}\right] \quad (3.9)$$

olur. Ayrıca (3.8) de belirtilen başlangıç dağılımı dikkate alınarak ve $\eta = \xi / 2\sqrt{Dt}$ dönüşümü yapılarak tam çözüm:

$$C(x,t) = \frac{C_0}{2(\pi Dt)^{1/2}} \int_x^\infty \exp\left[\frac{-\xi^2}{4Dt}\right] d\xi = \frac{C_0}{\pi^{1/2}} \int_{x/2\sqrt{Dt}}^\infty \exp[-\eta^2] d\eta \quad (3.10)$$

şeklinde ifade edilir.

Burada geniş tablolarda yer alan ve standart matematiksel fonksiyonlardan biri olan, erf z şeklinde gösterilen hata fonksiyonu ve özellikleri hatırlanmalıdır.

$$\text{erf } z = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^z \exp[-\eta^2] d\eta \quad (3.11)$$

Hata fonksiyonunun birkaç özelliği şu şekilde sıralanabilir;

$$\text{erf}(-z) = -\text{erf } z, \quad \text{erf}(0)=0, \quad \text{erf}(\infty)=1$$

Bu özellikler kullanılarak,

$$\begin{aligned} \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_z^\infty \exp[-\eta^2] d\eta &= \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^\infty \exp[-\eta^2] d\eta - \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^z \exp[-\eta^2] d\eta \\ &= 1 - \text{erf } z = \text{erfc } z \end{aligned} \quad (3.12)$$

yazılabilir. (3.12) eşitliğinde belirtilen erfc z, hata fonksiyonu tümleci veya ters hata fonksiyonu olarak bilinir.

Bütün bunlar dikkate alınarak difüzyon probleminin (3.10) eşitliğindeki çözümü genellikle şu formda yazılır:

$$C(x,t) = \frac{1}{2} C_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (3.13)$$

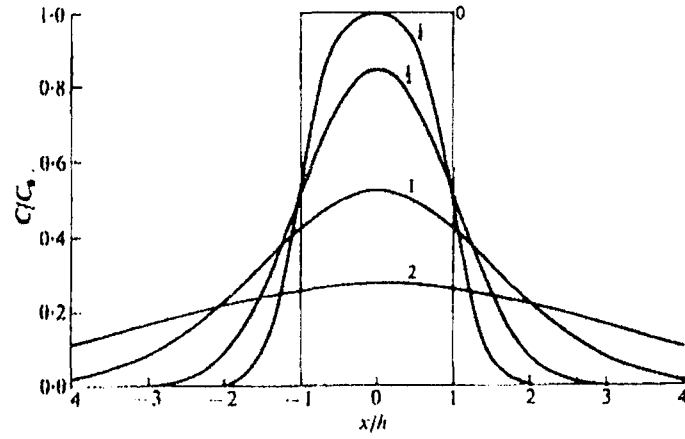
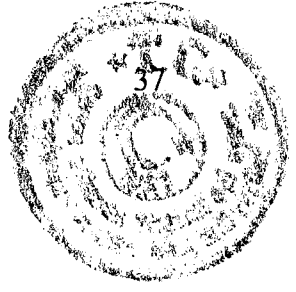
Dağılımın eksponansiyel bir tipini temsil eden hata fonksiyonu difüzyon denkleminin çözümü içine dahil olmaktadır. Ayrıca (3.13) denkleminde bakıldığında, $t > 0$ için $x=0$ da $C = \frac{1}{2} C_0$ olduğu açıkça görülmektedir.

Benzer yöntemlerle, $-h < x < h$ bölgesinde başlangıçta sınırlı bir maddenin difüzyonu incelenebilir. Buradaki konsantrasyon da (3.10) denklemindeki integrasyon sınırları $x-h$ 'dan $x+h$ 'a olacak şekilde değiştirildiğinde konsantrasyon dağılımı:

$$C(x,t) = \frac{1}{2} C_0 \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{h-x}{2\sqrt{Dt}} \right) + \operatorname{erfc} \left(\frac{h+x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (3.14)$$

olarak yazılır.

Bu problem için farklı zamanlardaki konsantrasyon dağılımı Şekil 3.3'de verilmektedir. Açıkça görülmektedir ki, sistem $x=0$ 'da dağılım simetrik olduğundan bu noktada ikiye ayrılabilir. Bu nedenle (3.14) ifadesi aynı zamanda yarı sonsuz bir sistem için de verilebilir.



Şekil 3.3 Sınırlı bir alanda bir kaynak için konsantrasyon- mesafe eğrileri. Eğriler üzerindeki sayılar, $(Dt/h^2)^{1/2}$ değerleridir (Crank, 1975).

3.1.2. Değişkenlere Ayrıştırma Metodu

Bir kısmi diferansiyel denklemin çözümünü elde etmek için geliştirilen en standart metotlardan biride değişkenlere ayrıştırma metodudur. Bu metot da, (3.1) denkleminin çözümü C yerine aşağıdaki eşitlik yazılarak bulunmaya çalışılır,

$$C(x,t) = X(x)T(t) \quad (3.15)$$

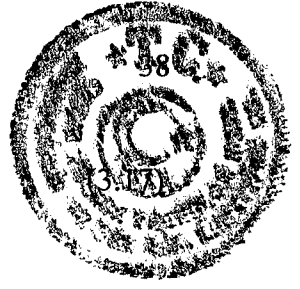
(3.1) denklemi düzenlenirse,

$$X \frac{dT}{dt} = DT \frac{d^2 X}{dx^2} \quad \text{veya}$$

$$\frac{1}{T} \frac{dT}{dt} = \frac{D}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} \quad (3.16)$$

haline gelir.

Böylece eşitliğin sağ tarafı yalnızca x'e bağlı, sol tarafı da yalnızca t'ye bağlı olacaktır. Eşitliğin her iki tarafı ayrı ayrı $-\lambda^2 D$ eşitlenirse, difüzyon denklemi kolaylıkla çözümü bulunabilecek iki tane adi diferansiyel denklem haline gelir.



$$\frac{1}{T} \frac{dT}{dt} = -\lambda^2 D$$

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = -\lambda^2$$

(3.18)

(3.17) ve (3.18) denklemlerinin çözümleri sırasıyla,

$$T(t) = \exp[-\lambda^2 Dt] \quad (3.19)$$

$$X(x) = A \sin \lambda x + B \cos \lambda x \quad (3.20)$$

şeklindedir. Bunları (3.15) denklemindeki yerlerine koyarsak (3.1) denkleminin bir çözümünü de şu formdadır:

$$C(x, t) = (A \sin \lambda x + B \cos \lambda x) \exp(-\lambda^2 Dt) \quad (3.21)$$

(3.1) lineer diferansiyel denkleminin en genel çözümü, (3.21) tipindeki çözümlerin toplamı ile elde edilir.

$$C(x, t) = \sum_{m=1}^{\infty} (A_m \sin \lambda_m x + B_m \cos \lambda_m x) \exp(-\lambda_m^2 Dt) \quad (3.22)$$

Buradaki A_m, B_m, λ_m terimleri herhangi bir özel çözüm için başlangıç ve sınır şartlarıyla türetilir.

Örneğin, difüze olan maddenin başlangıç dağılımı ve konsantrasyonun sıfır kabul edildiği yüzeyler boyunca, l kalınlığındaki bir düzlem tabakanın dışındaki difüzyonla ilgileniliyorsa,

$$\begin{aligned} C &= C_0 & 0 < x < l, \quad t = 0 \\ C &= 0 & x = 0, x = l, \quad t > 0 \end{aligned} \quad (3.23)$$

sınır şartlarını kullanıldığında,

$$B_m = 0, \quad \lambda_m = \frac{m\pi}{l} \quad (3.24)$$

olduğu görülebilir. O halde (3.23)'teki başlangıç şartı da,

$$C_0 = \sum_{m=1}^{\infty} A_m \sin\left(\frac{m\pi}{l}x\right), \quad 0 < x < l \quad (3.25)$$

yazılabilir. (3.25) denkleminin her iki tarafını $\sin\left(\frac{p\pi}{l}x\right)$ ile çarpılıp, 0'dan l 'ye kadar integre edilir.

$$\int_0^l \sin\left(\frac{p\pi}{l}x\right) \sin\left(\frac{m\pi}{l}x\right) dx = \begin{cases} 0, & m \neq p, \\ \frac{l}{2}, & m = p, \end{cases}$$

ilişkisi de dikkate alınır, A_m terimi de şöyle olacaktır:

$$A_m = \frac{4C_0}{m\pi}, \quad m = 1, 3, 5, \dots$$

Son olarak çözüm $m=2n+1, n=0, 1, 2, \dots$ olmak üzere,

$$C(x,t) = \frac{4C_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \exp\left\{-D(2n+1)^2 \pi^2 t / l^2\right\} \sin \frac{(2n+1)\pi x}{l} \quad (3.26)$$

şeklinde yazılır.

3.1.3. Laplace Dönüşüm Metodu

Laplace dönüşümü, matematiksel fizikteki birçok problemin çözümü için çok kullanışlı bir metodudur. Bu metod uygulandığında değişken dönüşümleri yapılarak, difüzyon denklemini kolaylıkla çözümü bulunabilecek bir adi diferansiyel denklem haline getirmek mümkündür.

Yarı Sonsuz Ortam

Laplace dönüşümünün bir uygulaması olarak, yarı sonsuz ortamda, sınırlarda konsantrasyonun sabit, başlangıç konsantrasyonunda sıfır olduğu difüzyon problemi incelenebilir.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.27)$$

$$\begin{aligned} C &= C_0 & x &= 0, \quad t > 0 \\ C &= 0 & x &> 0, \quad t = 0 \end{aligned} \quad (3.28)$$

(3.27) denkleminin her iki yanını e^{-pt} ile çarpılıp, t değişkenine göre sıfırdan sonsuza integrale edilirse,

$$\int_0^{\infty} e^{-pt} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} dt - \frac{1}{D} \int_0^{\infty} e^{-pt} \frac{\partial C}{\partial t} dt = 0 \quad (3.29)$$

Sağdaki ilk integralde, integral ve diferansiyelin yerleri değiştirilerek şöyle yazılabilir:

$$\int_0^{\infty} e^{-pt} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} dt = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \int_0^{\infty} C e^{-pt} dt \quad (3.30)$$

Herhangi bir $f(t)$ fonksiyonunun Laplace dönüşümü, $F(t) = \int_0^{\infty} f(t) e^{-pt} dt$ şeklinde verilmektedir. Buna göre (3.30) eşitliğinin sağ tarafı yeniden düzenlenirse,

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \int_0^{\infty} C e^{-pt} dt = \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial x^2} \quad (3.31)$$

olarak ifade edilebilir. Eşitlik (3.29)'daki diğer integral ise kısmi integrasyon metodu ile integre edilebilir.

$$\int_0^{\infty} e^{-pt} \frac{\partial C}{\partial t} dt = C e^{-pt} \Big|_0^{\infty} + p \int_0^{\infty} C e^{-pt} dt = p \bar{C} \quad (3.32)$$

Böylece (3.29) eşitliği şu hale indirgenir:

$$D \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial x^2} = p \bar{C} \quad (3.33)$$

(3.28)'deki sınır şartına da aynı dönüşüm uygulanır.

$$\bar{C} = \int_0^{\infty} C_0 e^{-pt} dt = \frac{C_0}{p}, \quad x = 0 \quad (3.34)$$

Bu şekilde (3.27) 'deki kısmi diferansiyel denklem Laplace dönüşümüyle (3.33) de görüldüğü gibi bir adi diferansiyel denkleme dönüşür. Bu adi diferansiyel denklemin çözümü,

$$\bar{C} = \frac{C_0}{p} e^{-qx} \quad (3.35)$$

olur. Burada $q^2 = p/D$ 'dir. Ek-1 de verilen Laplace dönüşüm tablosu ile bu fonksiyonun, ters hata fonksiyonunun dönüşümü olduğu görülmektedir.

$$C = C_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (3.36)$$

Açık bir şekilde görülmektedir ki, bu ifade (3.27) eşitliği ile verilen ve (3.28)'deki sınır ve başlangıç şartlarına sahip diferansiyel denklemin çözümüdür.

Düzlem Tabaka

(3.27)'deki difüzyon denklemi, yüzey boyunca konsantrasyonun sabit olduğu $2l$ kalınlığındaki bir düzlem tabaka için de çözülebilir. Tabaka, $-l \leq x \leq l$ arasında kalan bölge olarak temsil edilir ve $x=0$ da simetriktir. Bu duruma uygun başlangıç ve sınır şartları da eşitlik (3.37) de gösterildiği gibi olur:

$$\begin{aligned} C &= C_0 & x &= l, \quad t \geq 0 \\ \frac{\partial C}{\partial x} &= 0 & x &= 0, \quad t \geq 0 \end{aligned} \quad (3.37)$$

(3.37) eşitliğindeki ikinci ifade tabakanın merkezide difüzyon olmadığını gösterir. Burada yarı tabakayı yani $0 \leq x \leq l$ arasındaki durumu incelemek daha kolay olacaktır. (3.27) ve (3.37) eşitliklerine Laplace dönüşümü uygulandığında aşağıdaki formu alırlar:

$$\frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial x^2} - q^2 \bar{C} = 0, \quad 0 \leq x \leq l \quad (3.38)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{C}}{\partial x} &= 0 & x &= 0 \\ \bar{C} &= \frac{C_0}{p} & x &= l \end{aligned} \quad (3.39)$$

(3.38) eşitliği ile verilen difüzyon denkleminin belirtilen başlangıç ve sınır şartlarında çözümü şu olacaktır:

$$\bar{C} = \frac{C_0 \cosh(qx)}{p \cosh(ql)} \quad (3.40)$$

Bu denklemdaki hiperbolik fonksiyonlar, exponansiyel fonksiyonlar cinsinden yazılıp binom teoremi kullanılarak seriye açılabilir. Bu işlemler sonucunda (3.40) denklemini aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\bar{C} = \frac{C_0}{p} \sum (-1)^n e^{-q\{(2n+1)l-x\}} + \frac{C_0}{p} \sum (-1)^n e^{-q\{(2n+1)l+x\}} \quad (3.41)$$

Ek-1 de verilen Laplace dönüşüm tablosundan faydalanarak gerçek çözüm,

$$C = C_0 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc} \frac{(2n+1)l-x}{2\sqrt{Dt}} + C_0 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc} \frac{(2n+1)l+x}{2\sqrt{Dt}} \quad (3.42)$$

şeklinde yazılır. Görülmekte olduğu gibi bu çözüm, yansıma ve süper pozisyon metodu kullanılarak elde edildiği gibi hata fonksiyonlarının bir serisidir. Serinin elemanları yarı sonsuz ortamdaki her $l-x$, $l+x$, $3l-x$, $3l+x$, ... noktalarındaki konsantrasyonlardır. Seri Dt/l^2 'nin küçük değerleri için yakınsaktır.

3.2. Difüzyon Katsayısının Sabit Olmadığı Durumlar

Difüzyon katsayısının sabit olduğu durumda difüzyon denklemin çözümü bir önceki bölümde çeşitli metotlarla incelendi. Gerçekte difüzyon katsayısı zamana, sıcaklığa ve konsantrasyona bağlıdır.

3.2.1. Difüzyon Katsayısının Sıcaklığa Olan Bağımlılığı

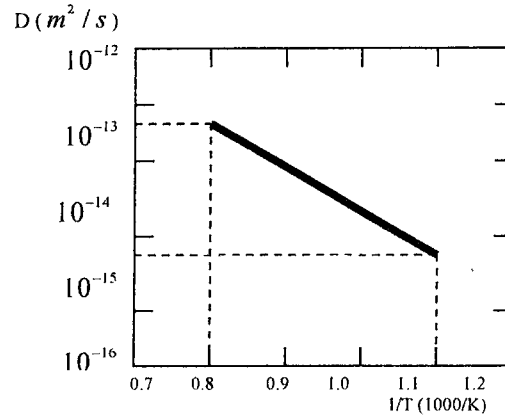
Atomlar sahip oldukları aktivasyon enerjisi ile bulundukları noktada sabit durmayıp bir denge noktası civarında titreşim hareketi yaparlar. Bu titreşim hareketinin genliği sıcaklığa bağlı olarak artar. Difüzyon katsayısı da yayılan atom veya molekülerin hareketliliğinin bir ölçüsüdür ve sabit basınçta sıcaklıkla olan ilişkisi şu şekilde gösterilir:

$$D=D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right) \quad (3.43)$$

Bu denklem Arrhenius bağıntısı olarak bilinir. Q_d aktivasyon enerjisi (J/mol veya eV/mol), D_0 sıcaklıktan bağımsız difüzyon sabitidir (Glicksman, 2000). (3.43) denklemini yeniden düzenlenirse,

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q_d}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{veya} \quad \log D = \log D_0 - \frac{Q_d}{2.3R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (3.44)$$

yazılabilir. Açıktır ki, $1/T$ ve bunlara karşılık gelen $\ln D$ veya $\log D$ 'leri gösteren bir profil oluşturulduğunda, bu profiller kullanılarak aktivasyon enerjisi ve difüzyon sabiti de hesaplanabilir (Şekil 3.4). Bu profillere Arrhenius profilleri denir (Callister, 2000).



Şekil 3.4. Difüzyon katsayısı ve sıcaklık arasındaki ilişki (Callister, 2000).

(3.44) denkleminde hareketle aktivasyon enerjisi aşağıdaki formülle bulunabilir.

$$Q_d = -2.3R \left[\frac{\log D_1 - \log D_2}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \right] \quad (3.45)$$

3.2.2. Konsantrasyona Bağlı Difüzyon Katsayısı

Difüzyon katsayısının konsantrasyona bağlı olduğu durumda II. Fick kanunu şu şekilde gösterilir:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(C) \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (3.46)$$

Birçok sistemde, örneğin seyreltik çözeltilerde konsantrasyona bağımlılık vardır. Ancak bu bağımlılık çok kuvvetli değildir ve pratikte böyle sistemler için difüzyon katsayısı sabit kabul edilir. Yüksek polimerlerdeki buhar difüzyonu gibi olaylarda ise, konsantrasyona bağımlılık oldukça önemli karakteristik bir özelliktir.

3.2.2.1. Boltzmann-Matano Metodu

Boltzmann 1894 yılında yaptığı çalışmada difüzyon katsayısının konsantrasyona bağlı olduğu durumda, konsantrasyonun ve başlangıç şartlarının tek bir değişkene bağlı olması halinde (3.46)'daki nonlinear diferansiyel denklemin bir adi diferansiyel denkleme indirgenebileceğini göstermiştir (Boltzmann, 1894).

Boltzmann $\eta = \eta(x, t)$ şeklinde yeni bir değişken atamış ve böylece konsantrasyon da $C(\eta)$ formunda tek değişkene bağlı bir fonksiyon olarak tanımlanmıştır:

$$\eta = \frac{x}{\sqrt{t}} \quad (3.47)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{\partial C}{\partial \eta} \quad (3.48)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial t} = -\frac{1}{2t^{3/2}} \frac{\partial C}{\partial \eta}$$

(3.46) denklemi, bu ifadeler kullanılarak yeniden düzenlenirse,

$$-\frac{1}{2t^{3/2}} \frac{\partial C}{\partial \eta} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(C) \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{\partial C}{\partial \eta} \right]$$

$$-\frac{\eta}{2} \frac{\partial C}{\partial \eta} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(C) \frac{\partial C}{\partial \eta} \right] \quad (3.49)$$

bir adi diferansiyel denkleme dönüşür.

Matano bu dönüşümü kullanarak aşağıda başlangıç şartları verilen, karşıt akımlı difüzyon deneyinde elde ettiği bilgilere dayanarak konsantrasyona bağlı difüzyon katsayısı $D(C)$ 'yi belirlemiştir (Matano, 1933).

$$C = \begin{cases} C_L & \eta = -\infty, (x < 0, t = 0) \\ C_R & \eta = \infty, (x > 0, t = 0) \end{cases} \quad (3.50)$$

C' , $C_L < C' < C_R$ aralığında bir yoğunluk değeri olmak üzere (3.49) eşitliğinin her iki tarafı $C = C_R$ 'den $C = C'$ ye kadar integre edilirse,

$$-\frac{1}{2} \int_{C_R}^{C'} \eta dC = \left[D(C) \frac{dC}{d\eta} \right]_{C_R}^{C'} \quad (3.51)$$

$$-\frac{1}{2} \int_{C_R}^{C'} \eta dC = D(C') \frac{dC}{d\eta} \Big|_{C'} \quad (3.52)$$

(3.52) denkleminde $D(C')$ çekilebilir.

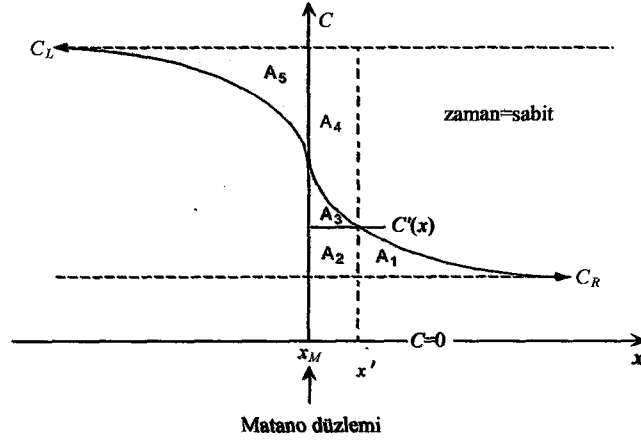
$$D(C') = -\frac{1}{2} \left(\frac{dC}{d\eta} \Big|_{C'} \right) \int_{C_R}^{C'} \eta dC \quad (3.53)$$

Boltzmann değişkeni tekrar x - t değişkenleri cinsinden yazılırsa,

$$D(C') = \left(-\frac{1}{2t} \frac{dx}{dC} \right) \int_{C_R}^{C'} x dC \quad (3.54)$$

şeklinde konsantrasyona bağlı difüzyon katsayısı bulunmuş olur. Bu ifade Boltzmann-Matano çözümü olarak bilinir.

Çözüm, deneysel olarak $C(x)$ konsantrasyonunun bilinmesi halinde $D(C)$ 'nin hesaplanabileceğini açıkça göstermektedir.



Şekil 3.5. Boltzmann-Matano Geometrisi (Glicksman, 2000).

Şekil 3.5'de görülen C - x grafiğinden yararlanılarak $\frac{dx}{dC}$ ve $\int_{C_R}^{C'} x dC$ ifadeleri hesaplanabilir ve difüzyon katsayısı bulunabilir.



4. NON-FICKİAN DİFÜZYON

Birçok polimerin difüzyon davranışı, sabit başlangıç şartlarına sahip Fick kanununun konsantrasyonuna bağlı bir formu olarak tam anlamıyla tanımlanamaz. Özellikle penetrant işlemi, polimerin kontrolsüz olarak şişmesine sebep olur. Genellikle bu, kural dışı (anomalous) veya non-fickian davranış sergileyen camsı polimerler için söylenen bir durumdur. Başka bir açıdan lastiksi polimerlerde difüzyon, genellikle Fick kanunlarına uygun olarak gerçekleşir. Bu lastiksi polimerin ortam şartlarının değişmesine karşılık çok hızlı tepkiler vermesinden ileri gelen temel bir farktır. Örneğin sıcaklıktaki bir değişim, yeni denge hacmi için acil bir değişime sebep olur.

Camsı polimerlerde uygulanan kuvvet, gerginleştirilmiş polimerin bozulmasını yavaşlatabilir. Penetrant moleküllerinin soğurma ve geri bırakma tepkileri ile polimerin yapısı değişebilir. Fick davranışındaki sapmaların, bu yapıdaki son oranla ilişkili olduğu düşünülmektedir. Kural dışı etkiler direkt polimer yapısındaki çözünürlüğün ve difüzyonel hareketlerin değişimi ile bağlantılı olabilir.

Polimerlerin genellikle yapısal değişimlerle ilgili geniş bir genişleme spektrumu vardır. Fakat polimerlerin hepsi sıcaklık veya penetrant konsantrasyonun ve polimer parçalarının hareketlerinin artmasıyla büzülür. Belli bir konsantrasyonda, camsı halden lastiksi duruma değişim, camda sıcaklık geçişi olmasıyla açıklanır. Bir soğurma işlemi, örneğin difüzyon hareketlerinden daha yavaş veya yaklaşık olarak aynı hızda oluşan bu segmental hareketlerle etkili olmaktadır.

Plastik polimerlerde (camsı sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda), polimer düzenlenebilir ve bir şekilde zincirlenir. Bu yüzden çabukça penetrant işleminde bulunmak difüzyon işleminin anormalliklerine sebep olmaz.

Alfrey ve arkadaşları 1996'da polimerin genleşmesi ve difüzyonun göreceli değerlerine göre yararlı bir sınıflandırma ortaya koydular (Crank,1975):

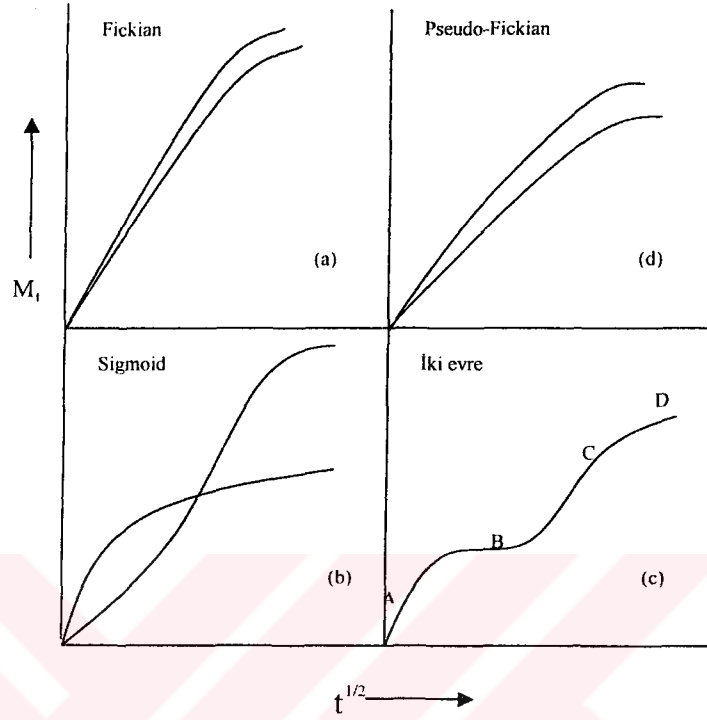
- i) Genleşmenin difüzyon değerlerinden çok düşük olduğu I.hal veya Fick difüzyonu,
- ii) Uç noktalarda genleşme işlemine kıyasla difüzyonun çok hızlı gerçekleştiği II. difüzyon hali,
- iii) Difüzyon ve genleşme değerlerinin kıyaslanabilir olduğunda oluşan Non-Fickian veya kural dışı difüzyon.

I. hal ve II. hal, difüzyon davranışının tek bir parametreye bağlı olarak tanımlanabildiği basit iki durumdur. I. hal sistemleri difüzyon katsayısı ile kontrol edilebilir. II. halde parametre; difüze olan maddenin diğer madde içindeki yayılım limitini belirten sabit hız ve şişmiş jel ile camsı öz arasındaki sınırdır. II. hal aynı zamanda ikinci bir sınırı veya soğurma-zaman eğrisi ile ilgili olan sınırlayıcı durumdur.

K ve n sabit olmak üzere, eğer t anındaki sorbat miktarı $K t^n$ ile ifade edilirse, II. hal sistemleri $n=1$, I. hal sistemleri $n=1/2$ ile karakterize edilir. Non-Fickian sistemler, I. hal ve II. hal arasında yer alır ve n , 1 ve $1/2$ arasında bir değer alır veya bu noktalar arasında sigmoidal olarak değişir. Aynı zamanda Non-Fickian davranış için birbirlerini etkileyen difüzyon ve genleşme işlemlerini tanımlamak için iki veya daha fazla parametre gerekir.

4.1. Karakteristik Özellikler

Deneysel olarak incelenen çeşitli polimer sistemlerde (Rogers 1965; Alfrey et.al. 1966; Park 1968; Stannet,Hopfenberg ve Ptopoulos 1972; Hopfenberg ve Stannet 1973) difüzyon anormallikleri ele alınmıştır (Crank,1975). Bu anormalliklerin açıklanması için birtakım matematiksel modeller geliştirilmiştir. Davranışın farklı tipleri Şekil 4.1'de gösterilmektedir.



Şekil.4.1 Fickian tipi eğrilerle kıyaslanan, ‘Non-Fickian’ veya ‘anomalous’ emilim ve geri emilim eğrileri (Crank,1975).

i) Fickian (I. hal): Konsantrasyona bağlı bir difüzyon katsayısı ile kontrol edilen Fick difüzyonunun daha önceki bölümlerde incelendi. Psdeu-Fickian terimi ise ilk kez 1965’te Rogers tarafından aynı genel şekle ve karaktere sahip, soğurma ve geri bırakma eğrilerini tanımlamak için kullanılmıştır. Şekil 4.1.a da görüldüğü üzere başlangıçta çok kısa bir an için bu eğriler tek bir eğri gibi devam etmektedir.

ii) Sigmoid: Şekil 4.1.b’de görüldüğü görülen eğriler birçok sistemde gözlemlenerek tecrübe edilen eğrilerdir (Park 1968). Soğurulma eğrileri, denge soğurulmasında tek bir noktadan bükülen sigmoid eğrilerdir. Geri soğurulmanın başlangıç değerleri soğurulmayı geçmektedir. Fakat kısa bir süre sonra geri soğurulma yavaşlar ve iki eğri kesişirler (Crank,1975).

iii) İki evreli soğurma: Bagley ve Long (1955) selüloz asetat ile asetonun belli bir aralıkta soğurma serilerini incelediler. İlk olarak belli bir buhar basıncında polimerin aseton buharıyla dengede olduğu düşünüldü. Daha sonra ise soğurma - $t^{1/2}$ arasındaki ilişkinin sonucu olarak buhar basıncında çok az miktarda artış olduğu gözlemlendi. Başlangıçta hızlı bir yükseltme, $t^{1/2}$ lineer fonksiyonu Şekil 4.1.c de görüldüğü gibi asetonun polimer içerisindeki artışına sebep olur ve yarı dengeye ulaşılır. Daha sonra gerçek dengeye doğru yavaş bir yaklaşım görülür. Bagley ve Long (1955), ilk olarak polimer yüzeyinde daha sonrada polimer tabaka boyunca basit difüzyonla hızlı bir şekilde yarı dengeye ulaştıklarında basit bir yorumlama geliştirdiler (Crank, 1975).

Soğurmanın ikinci evresi, difüzyon işlemine kıyasla daha yavaş meydana gelen ve soğurma için belli bir değere sahip bir faktör olan, yüzey konsantrasyonundaki bir artışla ilişkilendirilmektedir. Konsantrasyon, tabaka boyunca hemen hemen eş dağılımlıdır ve tabaka kalınlığından bağımsız bir hızla artmaktadır. 1960 yılında Long ve Richman tarafından deneysel olarak gözlemlenen aseton yayılımı, bu yorumu onaylamıştır. C_s , yüzey konsantrasyonu olmak üzere bu yorum, (4.1) denkleminde gösterildiği gibi temsil edilmiştir:

$$C_s = C_i + (C_e - C_i)(1 - e^{-\beta t}) \quad (4.1)$$

Denklemden C_i , C_e sırasıyla ani ve son denge durumundaki yüzey konsantrasyonu, t zaman, β bir sabittir.

iv) Genişleyen Sınırlar (II. Hal): Bir penetrant sıvısı, bir polimer tabaka veya tel içerisine difüze olduğu zaman mikroskop altında incelendiğinde keskin sınırlar görülebilir. Bu konu Park(1968) ve Rogers(1965)'in makalelerinde tartışılmıştır. Hartley (1946) ise üç sınıra dikkat çekmiştir. Dâhil (iç) sınır, penetrant sıvısının nüfuz etme limitini gösterirken, dış sınır şişmiş jelin limitini gösterir. Üçüncü sınırın ya da orta sınırın ise, camsı polimer ve elastiki plastik polimer arasında kaldığı düşünülmektedir.

Polimer tabaka, penetrant sıvısı benzeri şeylerden ziyade buharla temas halinde olduğu zaman, eğer bütün sistem camsı fazda ise orta sınırın kayıp olduğu birçok durum gözlenmektedir. Sınırların konumları $t^{1/2}$ ile orantılıdır. Her bir sınırın sabit bir hızla hareket ettiği durumlar, orta seviyede bulunan kuvvetler, Hartley (1946), Kwei ve Zupko(1969) gözlemlenmiştir.

Wang ve arkadaşlarının (1969) yaptıkları çalışmada, a ve b sabit olmak üzere, penetrasyonun ortası için $at+bt^{1/2}$ şeklinde alternatif bir ifadeye işaret ettiler (Crank, 1975).

Robinson (1950), paralel cam plakalar arasında kloroform yayılmış selüloz asetatların interferometrik (iki ışının çarpışmasıyla ölçülebilen hareket veya küçük mesafe) saçak fotoğraflarını elde etti. Özellikle, konsantrasyonun iç sınır bölgelerde daha hızlı değiştiğini gözlemledi. Bu sonuç, şişen polimer ile tabakanın merkezindeki aktif olmayan özün etkileşiminden dolayı iç baskıların (kuvvetlerin) varlığını gösterdi. Yalnızca bu kuvvetler tarafından yönlendirilen polimer molekülleri değil (Dreschel, Hoard ve Long(1953)), aynı zamanda Hemans(1948), Alfrey ve arkadaşları (1966) anizotropik boyutsal değişimler ve şişmeyen özün enine çatlamlarının da polimer molekülünün yönünü değiştirebileceğini gözlemlemişlerdir (Crank, 1975).

4.2. Temel matematiksel modelleme

Crank tarafından 1955'te yapılan çalışmalarda, polimer moleküllerinin bir kısım hareketlerinin aniden etkin olabileceğini fikrini keşfetti. Bu hareketler penetrant difüzyonuna kıyasla daha yavaş gerçekleşmektedir. Penetrant konsantrasyonundaki artışın, camsı durumdaki genleşmenin karakteristiğinin bir sonucu olarak belli bir denge değerine doğru yavaş bir eğilim gösteren difüzyon katsayısında, ani bir artışa sebep olduğu düşünülmektedir. Bunun anlamı şudur ki; bir sistemin herhangi bir elemanın difüzyon katsayısının değeri, elemanın daha önceki konsantrasyon değerine bağlıdır.

Yüzey konsantrasyonunun sabit tutulduğunu ve birbirinden bağımsız meydana gelen difüzyon katsayısında hızlı ve yavaş değişimler olduğunu farz edelim. Eğer konsantrasyon sınırsız hızlarla değişiyorsa, ani değişimler geçiren bileşenin difüzyon katsayısı D_i ile gösterilmek üzere,

$$D_i = D_0 e^{aC} \quad (4.2)$$

denklemini yazılabilir. Burada, C penetrant'ın yani yayılan maddenin konsantrasyonu, D_0 ve a sabitlerdir. Konsantrasyonu C olarak verilen bir noktada difüzyon katsayısının, son denge değerine (D_e) ulaşmaya kadar zamanla büyük bir artış göstereceği farz edilir. b, a'dan daha büyük bir sabit olmak üzere D_e denge değeri,

$$D_e = D_0 e^{bC} \quad (4.3)$$

şeklinde ifade edilir. Denge difüzyon katsayısı için bu yaklaşım aşağıdaki gibi birinci mertebeden bir değişimi ifade eder:

$$\frac{\partial D}{\partial t} = \alpha (D_e - D) \quad (4.4)$$

(4.4) denklemindeki α , $\alpha = \alpha_0 e^{\sigma C}$ şeklinde konsantrasyona bağlı bir fonksiyondur. (4.2), (4.3) ve (4.4) denklemleri D difüzyon katsayısı için düzenlenirse aşağıdaki bağıntı elde edilir:

$$\left(\frac{\partial D}{\partial t} \right)_x = \left(\frac{\partial D_i}{\partial C} \right) \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_x + \alpha (D_e - D) \quad (4.6)$$

(4.6) denklemi temel alınarak, Psedeu Fickian ve sigmoid tipli eğrilerin birçok özelliğini sergileyen soğurma ve geri bırakma eğrileri için hesaplamalar yapılmaktadır. Burada temsil edilen ve bilinen beş değişkenle, deneysel verilerle ortaya çıkarılan eğriler arasındaki karşılaştırmadan detaylı bir sonuç çıkması beklenmemektedir. Yinede (4.6) denklemi kullanılarak makul değerler elde edilebilir. Bu model, çözünürlüğün bazı etkilerini gösteren iki evreli davranışı açıklayamamaktadır.

4.3. İnce Bir Polimer Tabakada Difüzyon

4.3.1 İnce Bir Polimer Tabakada Fick Difüzyonu

Başlangıçta uniform su konsantrasyonu C_1 ve yüzeylerdeki su konsantrasyonu C_0 olarak ölçülen, $2l$ kalınlığındaki ince bir hidrofilik polimer tabakasında, tek boyutta izotermal penetrant difüzyonunu ele alınsın. Bu durum bir soğurma ve geri soğurma deneyi için tipik deneysel şartları ifade eder (Peppas and et al., 1994).

Penetrant difüzyon katsayısı D sabit kabul edildiğinde, yukarıdaki şartları taşıyan tek boyutlu difüzyon denklemi şu şekilde yazılır:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.7)$$

$$\begin{aligned} C &= C_1 & -l < x < l, \quad t = 0 \\ C &= C_0 & x = -l, x = l, \quad t > 0 \end{aligned}$$

Değişkenlere ayrıştırma metodu kullanılarak bu difüzyon probleminin çözümü,

$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(-\left(\frac{2n+1}{2l}\right)^2 \pi^2 D t\right) \cos \frac{(2n+1)\pi x}{2l} \quad (4.8)$$

olarak bulunur.

Eğer bir t anında tabaka içine difüze olan su miktarı M_t ve sonsuz zamana karşılık gelen miktar M_∞ ile gösterilirse, polimer tabaka tarafından emilen su oranı şöyle form edilir:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left(- \left(\frac{2n+1}{2l} \right)^2 \pi^2 Dt \right) \right] \quad (4.9)$$

Çok kısa zamanlardaki davranışı yorumlamak için, (4.8) denkleminin aşağıda verilen hata fonksiyonunun bir serisi formundaki bir diğer çözümü kullanılır (Crank, 1975):

$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc} \frac{(2n+1)l - x}{2\sqrt{Dt}} + \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc} \frac{(2n+1)l + x}{2\sqrt{Dt}} \quad (4.10)$$

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 2 \left(\frac{Dt}{l^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left\{ \pi^{-\frac{1}{2}} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \operatorname{ierfc} \frac{nl}{\sqrt{Dt}} \right\} \quad (4.11)$$

Bu ifadelerdeki değişimin $C_0 = 0$ veya $C_1 = 0$ alınmasından kaynaklandığı açıktır. Burada $\operatorname{ierfc} x$, x 'in integre edilmiş hata fonksiyonu tümleridir. Kısa bir zaman için (4.11) denklemi,

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 2 \left(\frac{Dt}{l^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.12)$$

ifadesine yakınsar. Bu ifade de açıkça görüldüğü gibi, ince bir polimer tabaka içindeki Fick difüzyonu $t^{1/2}$ ile karakterize edilir. Kısa zaman yaklaşımı su miktarındaki artış oranının ilk % 60'ı için geçerlidir ($M_t / M_\infty \leq 0.60$).

4.3.2 İnce Bir Polimer Tabakada II. Hal Difüzyon

İnce bir polimer tabakadaki II. hal taşınımının matematik analizi, Ensore ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [Ensore and et al., 1977]. Bu analiz şu şekilde ifade edilir; II. hal penetrasyonuna maruz kalan, l kalınlığında ve kesit alanı A olan ince bir polimer tabaka göz önüne alınsın. Şişen bölge, $X \leq x \leq l/2$ aralığında tanımlansın. Burada X , suyun üniform konsantrasyonunun denge su konsantrasyonu C_0 'a eşit olduğu bir ileri pozisyonu göstermektedir. Suyun difüze olmadığı camısı bölge ise $0 \leq x \leq X$ aralığı ile belirtilir.

Soğurulma hareketlerinin, bu ileri pozisyonda sınırlı bir oranla gerçekleşen genleşme (relaksiyon) olayı ile kontrol edildiği farzedilmektedir. Eğer k_0 II .hal relaksiyon sabiti olarak tanımlanırsa, tasvir edilen emilimin birinci mertebeden kinetik ifadesi şu olacaktır (Peppas and et al., 1994):

$$\frac{dM_t}{dt} = k_0 A \quad (4.13)$$

M_t , V hacmindeki şişen bölge içine alınan su miktarını göstermektedir. V hacmi $A(l/2 - X)$ ifadesine eşit olup, herhangi bir t anındaki kütle denkliği aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$M_t = C_0 A \left(\frac{l}{2} - X \right) \quad (4.14)$$

Kütle denkliğindeki M_t ifadesi, (4.13) denkleminde yerine konup X 'e göre çözüm yapılırsa M_t , zamana bağlı bir fonksiyon olarak gösterilebilir.

$$M_t = \frac{4k_0 A}{l^2} t \quad (4.15)$$

(4.15) denklemi şu şekilde de yazılabilir:

$$M_t = \left(\frac{2C_0 A}{l} \right) \left(\frac{2k_0}{C_0 l} t \right) \quad (4.16)$$

$2C_0 A/l$ terimi, uzun zamanda ulaşılacak olan M_∞ 'dur. (4.16) denkleminde sadece M_∞ için ani bir değişimin gözlemlendiği $t = C_0 l / 2k_0$ değeri için başvurulabilir.

Bu yüzden, (4.16) denklemi,

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{2k_0}{C_0 l} t \quad (4.17)$$

şeklinde yazılabilir. (4.17) denklemi ile açıkça vurgulandığı gibi, bir polimer içinde II. hal difüzyonu, iki yönden difüze olan maddenin tabakanın merkezinde karşılaşmasına kadar geçen zaman için difüze olan madde miktarındaki artışın zamana lineer bağımlılığı ile karakterize edilir.

(4.17) denkleminde gösterilen matematiksel model, Enscoe ve arkadaşları tarafından farklı geometriler için geliştirilmiştir (Enscoe and et al., 1977).

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \left(1 - \frac{k_0}{C_0 a'} t \right)^N \quad (4.18)$$

Bu denklemde a' , incelen geometrinin yarıçapıdır. Silindirik ve küresel geometriler için a gibi bir sabit, düzlemsel numune için film kalınlığının yarısı ($l/2$) olarak alınır. N ile gösterilen kuvvet ise yine geometriye bağlı olarak tanımlanır ve filmler için 1, silindir için 2, küre için 3 değerlerini alır.

4.3.3. İnce Bir Polimer Kesitindeki Taşınımın Analizi İçin Yarı Deneysel Denklem

Peppas ve Sinclair tarafından yapılan çalışmada, camsı polimerlerdeki su difüzyonunu tanımlamak için yarı deneysel bir denklem kullanılmıştır. (4.12) denklemi, ince bir filmdeki Fick difüzyonu için herhangi bir anda su miktarındaki artışın ilk %60 ile zamanın karekökünün karakterize edilebildiği göstermiştir. II. difüzyon hali, (4.17) denkleminde iki yönden yayılan maddenin karşılaşmasına kadar, herhangi bir andaki su miktarındaki artışın zamanla ilişkisinin lineer olduğunu gösterilmiştir. Camsı polimerlerdeki birçok taşınım olayı, bu iki kısıtlayıcı durum arasında yer alır ve Fick ve II. hal difüzyon mekanizmalarının bir bileşimi olarak düşünülmektedir. Bu gözlemin basit bir ifadesi, deneysel olarak kontrollü difüzyon ile kontrollü genleşme artışlarının bir toplamı şeklinde yazılabilmektedir (Peppas & Sinclair, 1983):

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k_1 \sqrt{t} + k_2 t \quad (4.19)$$

(4.19) denkleminin genelleştirilmiş bir ifadesi,

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad (4.20)$$

olarak yazılabilir. Burada k , penetrant ve makromolekül ağ sisteminin karakteristiklerinin birleşimi olan bir sabiti, n ise taşınım mekanizmalarını gösteren bir difüzyonel kuvvettir. n Fick difüzyonu için $1/2$, II. hal difüzyon için 1 değerini alır. Bu iki sınırlayıcı durum için k sabitinin fiziksel bir anlamı vardır. Örneğin Fick difüzyonu için (4.12) denkleminde görüldüğü gibi $k = 2(D/\pi l^2)^{1/2}$ ve II. hal difüzyonunda da (4.17) denkleminde görüldüğü gibi $k = 2k_0/C_0 l$ olarak alınmıştır. Anomalous veya Non-Fickian difüzyon davranışı, Fick difüzyonu ile II. hal difüzyonu arasında yer alır ve buna bağlı olarak bu davranış için n , $1/2$ ile 1 arasında değerler alır. Super II. hal difüzyonu da bu yarı deneysel denklem ile gösterilebilir. Bu durumda n , 1 'den büyük değerler alır.

4.3.4. Deborah Sayısı

Difüzyonel Deborah sayısı (De), ilk olarak Vrentas ve arkadaşları tarafından tanımlanmış olan bir boyutsuz sayılar kümesidir. Difüzyonel kuvvet n' ye benzer olarak De , difüze olan maddenin yayılımındaki mekanizmayı açıklayabilir. Aslında difüzyonel kuvvet ve difüzyonel Deborah sayısının her ikisinde, toplam soğurulma davranışında kontrollü difüzyon ve kontrollü genleşme işlemlerinin önemini vurgulayan birer ölçüdür. Deborah sayısının analizinde, soğurma işleminin çeşidi, iki karakteristik zamanın oranlanması ile belirlenmektedir. Bu karakteristik zamanlardan biri makromolekül-penetrant sistemi için λ ile gösterilen genleşme süresi, diğeri ise aynı sistem için θ ile gösterilen difüzyon süresidir. Difüzyonel Deborah sayısı aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir (Vrentas and et al., 1975):

$$De \equiv \frac{\lambda}{\theta} \quad (4.21)$$

$De \gg 1$ için yani genleşme süresinin difüzyon süresinden daha uzun olduğu durumda difüzyon işlemi boyunca makromolekül yapısındaki değişim, zamana bağlı değildir. Bu şekildeki soğurma işlemi Fick difüzyonu olarak tanımlanmıştır. Genleşme süresinin difüzyon süresinden çok daha kısa olduğu $De \ll 1$ için, difüzyonun zaman sıklasına kıyasla, makromolekül yapısında ani yapısal değişimler meydana gelir. Bu soğurma işlemi çeşidinde Fickian difüzyonu olarak tanımlanmaktadır. Bu yüzden $De \gg 1$ veya $De \ll 1$ değerlerini gösteren düzlemsel sistemler için difüzyon kuvveti n , $1/2$ değerine eşittir. $De = O(1)$ olduğunda, genleşme ve difüzyon süreleri aynı büyüklüktedir. Penetrant, makromoleküler ağı içinde yayıldığı halde, zincirlerdeki yeniden düzenlenme hemen gerçekleşmez. Bu yüzden anlık makromoleküler yapı, aynı su konsantrasyonundaki denge ağ yapısından farklı olabilir. Bu durum, n 'in $1/2$ ve 1 aralığında değerler aldığı, kuraldışı (anomalous) taşınım davranışı ile açıklanmaktadır.

$De = 1$ değerini aldığı anda su miktarındaki artış, sadece makromolekül zincirindeki genişleme ile kontrol edilir. De 'nin bu değeri, difüzyonel kuvvet n 'nin 1'e eşit olduğu II. hal difüzyonu belirtmektedir (Peppas and et al., 1994).

Polimer-penetrant sistemi inceleyen birkaç araştırmacı da taşınım mekanizmasının, üzerinde çalışılan numunenin boyutuna bağlı olduğu fikrini ortaya atmıştır. Bu gözlemsel inceleme dayalı olarak ince bir film içindeki tek boyutta gerçekleşen difüzyon için karakteristik difüzyon süresi,

$$\theta \cong \frac{\delta^2}{D} \quad (4.22)$$

şeklinde tanımlanabilir. Buradaki δ , karakteristik difüzyon mesafesi olup, film kalınlığının yarısıdır ($l/2$). D ise makromoleküler yapı içindeki su difüzyon katsayısıdır. Bunlar dikkate alındığında Deborah sayısı şu şekilde yazılabilir:

$$De \cong \frac{\lambda D}{l^2} \quad (4.23)$$

Tablo 4.1.Farklı geometriler için difüzyonel kuvvet ve deborah sayısının aldığı değerler (Peppas and et al., 1994).

Difüzyon kuvveti			Deborah sayısı	Taşınım mekanizması
Düzlem tabaka	Silindir	Küre		
0.5	0.45	0.43	$\gg 1$	Fick
$n > 0.5$	$n > 0.45$	$n > 0.43$	$\ll 1$	Anomalous
< 1.0	< 0.89	< 0.85	$O(1)$	
1.0	0.89	0.85	1.0	II. hal
$n > 1.0$	$n > 0.89$	$n > 0.85$	-	Süper II. hal

4.4. Uygulama

Bu bölümde difüzyon katsayısının zamana bağlı olması halinde ve difüzyonun Non-Fickian karakter sergilediği durumda difüzyon denkleminin çözümü uygulamalı olarak verilmiştir. Özdemir ve Floros (2001) antimikrobiyal özellik taşıyan yenilebilir peynir altı suyu proteini (whey protein) filmlerinden salınan potasyum sorbat miktarını deneysel olarak belirlemişlerdir. Bu tez çalışmasında Özdemir ve Floros'un (2001) deneysel olarak bulduğu verilerin matematiksel modellenmesi yapılmıştır.

4.4.1. Uygulamaya Giriş

Yenilebilir filmler ve kaplamalar genellikle gıdaların gaz, su buharı ve madde geçişini engelleyerek raf ömrünü uzatmak için gıdalara uygulanan yenilebilir malzemelerden yapılan ince tabakalar olarak ifade edilir. Yenilebilir film ve kaplamalar aynı zamanda gıdaların görünümünü güzelleştirmek ve yapısal bütünlüğü sağlamak amacı ile kısmen veya bazı zamanlarda tamamen sentetik polimer malzemelerin yerini alabilirler. Son yıllarda alışılmış ambalajların dışında yenilebilir film ve kaplamalar da ambalaj olarak kullanılmaktadır. Bu ambalajlara örnek olarak gıda sanayinde elmalı şekerler, kollajen kaplamalı sosisler ve yenilebilir mumla kaplanan kaşar peynirleri ile ilaç sanayinde ise antibiyotikler verilebilir. Yenilebilir film ve kaplamalar; antimikrobiyal, antioksidan ve çeşni gibi gıda katkılarının taşıyıcılığını yapmak için de gıda sanayinde kullanılmaktadır.

Yenilebilir film ve kaplamaların gelişimi, karakterizasyonu ve uygulaması konularında çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Torres ve arkadaşları (1985) zein proteini kullanılarak imal edilen filmlerde sorbik asitin difüzyonunu incelemiştir. Guilbert (1988) tannik ve laktik asite maruz bıraktığı jelatin ve kazein filmlerdeki sorbik asitin salınımını çalışmıştır. Redl ve arkadaşları (1966) lipid içeren ve içermeyen yenilebilir gluten filmlerdeki sorbik asitin difüzyon katsayısını belirlemişlerdir.

Brazel ve Peppas (1999) çapraz bağlı polimerik materyallerin su, çözünmüş madde ve ilaç taşınımını incelemişlerdir. Taşınım davranışında bileşimin, çözünmüş maddenin özelliklerinin ve polimer yapısının etkili olduğunu tespit etmişlerdir. Özdemir ve Floros (2001) yenilebilir peynir altı suyu proteini filmlerinde kullanılan potasyum sorbatın difüzyonunu incelemişler ve 25 °C sıcaklıkta potasyum sorbatın film içindeki difüzyon katsayısını belirlemişlerdir. Özdemir ve Floros (2003) peynir altı suyu proteini filmlerindeki potasyum sorbatın difüzyonunun film bileşenlerinin hepsinden etkilendiğini göstermişlerdir. Hartikainen ve arkadaşları (2003) farklı potasyum klorit konsantrasyonlarında ve farklı sıcaklıklarda amiloz film içerisindeki potasyum kloritin difüzyonunu incelemişler ve difüzyonun konsantrasyondan bağımsız olduğunu fakat sıcaklıkla doğru orantılı olarak arttığını belirlemişlerdir.

Peynir altı suyu; içerisinde suda çözünebilen çeşitli süt bileşenlerinin olduğu çok bileşenli bir çözeltidir. Peynir altı suyunun kuru maddesi laktoz, protein ve çeşitli mineraller içerir. Ayrıca peynir altı suyu proteinlerinin besleme değeri ve önemli fonksiyonel özellikleri vardır. Yaklaşık olarak her 1 kg peynir için, 10 litre sütten 9 litre peynir altı suyu elde edilir. Bu genel oran peynirin çeşidine, çiğ sütteki yağ içeriğine ve diğer faktörlere bağlı olarak değişebilir. Peynir altı suyu proteinlerinin çoğu değerlendirilmeden atılmakta olup, bu olay ciddi kirlilikler ve atık problemleri oluşturmaktadır (Özdemir ve Floros, 2001). Yenilebilir film ve kaplamalarda peynir altı suyu proteinlerinin kullanılması gıdaların besin değerini ve raf ömrünü arttırmaktadır.

4.4.2. Matematiksel Model

Bu çalışma ile içinde homojen potasyum sorbat konsantrasyon dağılımının olduğu ince bir peynir altı suyu proteini tabakasındaki potasyum sorbat difüzyonu, film çözücü içine batırıldığında incelenmiştir. Çözücü absorpsiyonu ve çözünmüş madde difüzyonu aynı zamanda başlamaktadır. Şişmiş ince peynir altı suyu proteini film tabakasındaki potasyum sorbat difüzyonu, zamana bağlı difüzyon katsayısı ile (peynir altı suyu proteini filminin kalınlığının yüzey bölgesine kıyasla küçük olduğu bilinmektedir) tek boyutlu olarak Fick'in 2. kanunundan aşağıdaki gibi türetilir (Crank 1975; Good, 1978; Özdemir ve Floros, 2001):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad 0 < x < L, \quad t > 0 \quad (4.24)$$

$$C = 0, \quad x = 0, \quad t > 0$$

$$C = 0, \quad x = L, \quad t > 0$$

$$C = C_0, \quad t = 0, \quad 0 < x < L$$

(4.24) denkleminde C, film içerisindeki potasyum sorbat konsantrasyonunu; D(t) ise potasyum sorbatın zamana bağlı difüzyon katsayısını ifade etmektedir.

Good (1978) ile Korsmeyer ve Peppas (1981) çözücü maddenin şişmesi yüzünden meydana gelen film kalınlığındaki değişimler ihmal edildiğinde, çözücü emiliminin çözünen maddenin difüzyon katsayısı ile orantılı olduğunu göstermişlerdir. Peynir altı suyu proteini filmi içerisindeki potasyum sorbat difüzyon katsayısı, çözücü madde emilimi ile değişmekte olup, her zaman film yüzeyinde merkezdekenden daha büyük değerlere sahiptir. Çözücü emilim miktarı zamanla arttığı için peynir altı suyu proteini filmi içindeki zamana bağlı difüzyon katsayısı (4.25) eşitliğindeki gibi ifade edilebilmektedir (Good, 1978; Korsmeyer ve Peppas, 1981; Özdemir ve Floros, 2001):

$$D(t) = D_p \left(\frac{M^*}{M_\infty^*} \right) \quad (4.25)$$

(4.25) eşitliğinde D_p , çözücü emilimi dengede olduğundaki potasyum sorbat difüzyonunu, M^*/M_∞^* ise çözücü emilim oranını göstermektedir. Çözücü emilim oranı, Fick'in 2. kanunundan türetilen çözücü emilim denkleminin çözümünden hesaplanabilmektedir. İnce tabaka halindeki peynir altı suyu proteini filmindeki çözücü emilimi aşağıdaki matematiksel model ile ifade edilebilir:

$$\frac{\partial C^*}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^2}, \quad 0 < x < L, \quad t > 0 \quad (4.26)$$

$$C^* = C_0^*, \quad x = 0, \quad t > 0$$

$$C^* = C_0^*, \quad x = L, \quad t > 0$$

$$C^* = 0, \quad t = 0, \quad 0 < x < L$$

(4.26) eşitliğinde C^* , C_0^* ve D^* ifadeleri sırasıyla çözücü konsantrasyonunu, son çözücü konsantrasyonunu ve çözücünün difüzyon katsayısını göstermektedir. (4.26) denklemi, sınır şartları da dahil homojen olmayan, lineer ve parabolik bir kısmi diferansiyel denklem olup, çözücü difüzyon katsayısı sabit kabul edildiğinde analitik çözümü vardır. (4.26) denkleminin analitik çözümü aşağıdaki gibi gösterilebilir:

$$C^*(x,t) = V(x,t) + K(x,t) \quad (4.27)$$

Burada $V(x,t)$, (4.26) denkleminin çözümünün homojen kısmını; $K(x,t)$ ise homojen olmayan kısmını ifade eder. Bunlar (4.26) denkleminde, sınır ve başlangıç şartlarında yerine koyulduğunda aşağıdaki denklem elde edilir:

$$\frac{\partial V}{\partial t} + \frac{\partial K}{\partial t} = D^* \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 K}{\partial x^2} \right), \quad 0 < x < L, \quad t > 0 \quad (4.28)$$

$$\begin{aligned}
V + K &= C_0^*, & x = 0, & t > 0 \\
V + K &= C_0^*, & x = L, & t > 0 \\
V + K &= 0, & t = 0, & 0 < x < L
\end{aligned}$$

Eğer homojen olmayan kısım $K(x, t)$, son çözücü konsantasyonu C_0^* değerine eşit seçilirse,

$$K(x, t) = C_0^* \quad (4.29)$$

şeklinde yazılabilir ve (4.28) denkleminin homojen kısmı şu hale gelir:

$$\frac{\partial V}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 V}{\partial x^2}, \quad 0 < x < L, \quad t > 0 \quad (4.30)$$

$$\begin{aligned}
V &= 0, & x = 0, & t > 0 \\
V &= 0, & x = L, & t > 0 \\
V &= -C_0^*, & t = 0, & 0 < x < L
\end{aligned}$$

(4.30) denklemi bir homojen lineer kısmi diferansiyel denklemi olup değişkenlere ayırıştırma metodu ile aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$V(x, t) = X(x)T(t)$$

ifadesi (4.30) denkleminde, başlangıç ve sınır şartlarında yerine koyulduğunda:

$$\frac{1}{D^* T} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2}, \quad 0 < x < L, \quad t > 0 \quad (4.31)$$

$$\begin{aligned}
X(0) &= 0, & t > 0 \\
X(L) &= 0, & t > 0 \\
T(0) &= -C_0^*, & 0 < x < L
\end{aligned}$$

(4.31) eşitliğinin her iki tarafı ayrı ayrı $-\lambda$ değerine eşitlenirse, difüzyon denklemi kolaylıkla çözümü bulunabilecek iki tane adi diferansiyel denklemi haline gelir.

$$\frac{1}{D^*T} \frac{\partial T}{\partial t} = -\lambda \Rightarrow \frac{\partial T}{\partial t} + \lambda D^*T = 0 \quad (4.32)$$

$$\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = -\lambda \Rightarrow \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \lambda X = 0 \quad (4.33)$$

(4.32) eşitliği, birinci mertebeden lineer bir adi diferansiyel denklem olup, yeniden düzenlenip $0 \rightarrow t$ aralığında integre edildiğinde aşağıdaki eşitlik bulunur.

$$\frac{\partial T}{T} = -\lambda D^* dt$$

$$\ln T \Big|_0^t = -\lambda D^* t \Big|_0^t$$

$$\ln T(t) - \ln T(0) = -\lambda D^* t \Rightarrow \ln \frac{T(t)}{-C_0} = -\lambda D^* t$$

$$T(t) = -C_0^* \exp[-\lambda D^* t] \quad (4.34)$$

(4.33) eşitliği ise ikinci mertebeden, lineer ve sabit katsayılı bir adi diferansiyel denklemdir. Karakteristik denklemi, $r^2 + \lambda = 0$ şeklinde olup, $r_1 = +i\sqrt{\lambda}$ ve $r_2 = -i\sqrt{\lambda}$ şeklinde iki kompleks köke sahiptir. Buna göre diferansiyel denklemin genel çözümü:

$$X(x) = A \cos \sqrt{\lambda} x + B \sin \sqrt{\lambda} x$$

şeklinde olacaktır. Genel çözümün $x = 0$ ve $x = L$ olduğunda aldığı değerler bilindiğinden A ve B katsayıları belirlenebilir.

$$X(0) = 0, \Rightarrow A = 0$$

$$X(L) = 0, \Rightarrow B \sin \sqrt{\lambda} L = 0 \Rightarrow \sin \sqrt{\lambda} L = 0 \Rightarrow \lambda_m = \left(\frac{m\pi}{L} \right)^2$$

Burada λ_m , (4.33) denkleminin özdeğeri ve $\sin \sqrt{\lambda_m} x$ de bu özdeğere karşılık gelen özfonksiyondur ($m = 0, 1, 2, \dots$). Belirtilen sınır şartları için özel çözüm aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$X(x) = B \sin \sqrt{\lambda_m} x \quad (4.35)$$

(4.34) ve (4.35) eşitliklerinde verilen ifadelerin çarpımı (4.30) eşitliğinde verilen denklemin çözümünü verir.

$$V(x, t) = -C_0^* \sum_{m=0}^{\infty} B_m \sin \sqrt{\lambda_m} x \exp[-\lambda_m D^* t] \quad (4.36)$$

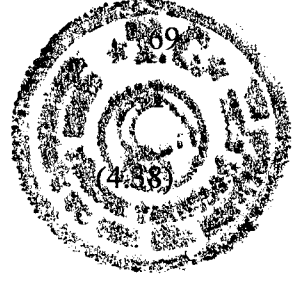
Başlangıç şartı dikkate alındığında:

$$V(x, 0) = -C_0^* \sum_{m=0}^{\infty} B_m \sin \sqrt{\lambda_m} x = -C_0^* \quad (4.37)$$

olacaktır. B_m katsayısını belirlemek için (4.37) ifadesinin her iki tarafı özfonksiyon ile çarpılıp, $0 < x < L$ aralığında integral alındığında aşağıdaki eşitlikler elde edilir:

$$-C_0^* \sum_{m=0}^{\infty} B_m \sin^2 \sqrt{\lambda_m} x = -C_0^* \sin \sqrt{\lambda_m} x$$

$$B_m = \frac{\int_0^L \sin \sqrt{\lambda_m} x dx}{\int_0^L \sin^2 \sqrt{\lambda_m} x dx} = \frac{2}{L} \int_0^L \sin \sqrt{\lambda_m} x dx = \frac{2}{L} \left[-\frac{1}{\sqrt{\lambda_m}} \cos \sqrt{\lambda_m} x \right]_0^L$$



$$B_m = -\frac{2}{m\pi} [\cos m\pi - 1] = \begin{cases} 0 & m \text{ çift} \\ -\frac{4}{m\pi} & m \text{ tek} \end{cases}$$

Yukarıdaki eşitlikler dikkate alındığında (4.30) denkleminin çözümü en açık biçimde aşağıdaki şekilde ifade edilebilir ($m \rightarrow 2m+1$):

$$V(x,t) = -\frac{4C_0^*}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{2m+1} \exp \left[-\left(\frac{2m+1}{L} \right)^2 \pi^2 D^* t \right] \sin \frac{(2m+1)}{L} \pi x \quad (4.39)$$

(4.26) denkleminin genel çözümü, (4.29) ve (4.39) denklemlerinin toplanmasıyla elde edilir:

$$C^*(x,t) = C_0^* - \frac{4C_0^*}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{2m+1} \exp \left[-\left(\frac{2m+1}{L} \right)^2 \pi^2 D^* t \right] \sin \frac{(2m+1)}{L} \pi x \quad (4.40)$$

Bu ifade, ince tabaka halindeki peynir altı suyu proteini filminin kalınlığı boyunca herhangi bir zamandaki çözücü konsantrasyonu dağılımını vermektedir. İnce tabaka halindeki peynir altı suyu proteini filmi tarafından emilen çözücü miktarı (M^*) ve denge çözücü içeriği (M_∞^*) sırasıyla (4.41) ve (4.42) eşitliklerinden hesaplanabilir.

$$M^* = A_f \int_0^L C^*(x,t) dx = A_f \left[C_0^* L - \frac{8LC_0^*}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \exp \left(-\left(\frac{2m+1}{L} \right)^2 \pi^2 D^* t \right) \right] \quad (4.41)$$

$$M_\infty^* = A_f \int_0^L C^*(x,\infty) dx = A_f C_0^* L \quad (4.42)$$

Burada A_f , peynir altı suyu proteini filminin yüzey alanını göstermektedir. (4.41) denkleminin (4.42) denklemine bölümü, herhangi bir anda absorbe edilmiş çözücünün, denge çözücü içeriğine oranını verir.

$$\frac{M^*}{M_\infty^*} = \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \exp \left(- \left(\frac{2m+1}{L} \right)^2 \pi^2 D^* t \right) \right] \quad (4.43)$$

Potasyum sorbat difüzyon katsayısı, (4.43) eşitliği (4.25) eşitliğinde yerine konulduğunda aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$D(t) = D_p \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \exp \left(- \left(\frac{2m+1}{L} \right)^2 \pi^2 D^* t \right) \right] \quad (4.44)$$

Potasyum sorbatın difüzyon katsayısı D_p , (4.44) denkleminde açıkça görüldüğü gibi sadece zamanın bir fonksiyonudur. Böylece (4.24) denkleminde $D(t)$ yerine, (4.44) denklemindeki karşılığı yazılıp, analitik çözümü yine değişkenlere ayırıştırma metodu ile bulunur.

$$C(x, t) = T(t)X(x)$$

$$X(x) = B \sin \sqrt{\lambda_n} x$$

$$T(t) = \exp \left[-\lambda_n D_p t + \frac{8\lambda_n D_p}{\pi^2 D^*} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(1 - \exp(-\lambda_m D^* t))}{(2m+1)^2 \lambda_m} \right]$$

İnce tabaka halindeki peynir altı suyu proteini filmi içindeki potasyum sorbat difüzyonunu veren ve (4.24) denkleminde açıkça tanımlanan matematiksel modelin çözümü aşağıdaki şekilde yazılır:

$$C(x, t) = \frac{4C_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)} \exp \left[-\lambda_n D_p t + \frac{8\lambda_n D_p}{\pi^2 D^*} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(1 - \exp(-\lambda_m D^* t))}{(2m+1)^2 \lambda_m} \right] \sin \lambda_n x \quad (4.45)$$

Burada, λ_n ve λ_m , sırasıyla (4.24) ve (4.26) eşitliklerinde tanımlanan problemlerin özdeğerleridir.

$$\lambda_n = \left(\frac{(2n+1)\pi}{L} \right)^2$$

$$\lambda_m = \left(\frac{(2m+1)\pi}{L} \right)^2$$

(4.45) denklemi konum ve zaman üzerinden integre edilirse, peynir altı suyu proteini filminden salınan potasyum sorbat oranı aşağıdaki denklemden hesaplanabilir (Sadıkoğlu ve ark., 2006):

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[-\lambda_n D_p t + \frac{8\lambda_n D_p}{\pi^2 D^*} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(1 - \exp(-\lambda_m D^* t))}{(2m+1)^2 \lambda_m} \right] \right] \quad (4.46)$$

4.4.3. Veri Analizi

Veriler, çoğu kez bir süreklilik boyunca farklı değerler olarak elde edilir. Ancak bu farklı değerler arasında kalan noktaların tahmin edilebilmesi gerekebilir. Bu tahmini yapmanın yollarından biri, ilgilenilen aralık boyunca belli sayıdaki farklı noktada değerler ölçmektir. Daha sonra bu değerlere uyan basit bir fonksiyon türetilir. Bu yöntem ‘eğri uydurma’ olarak adlandırılır.

Eğri uydurma için, verilerle ilgili hatanın büyüklüğüne bağlı olarak birbirinden ayrılan iki yaklaşım vardır. İlk yaklaşımda, verilerin önemli derecede hata içerdiği yerde, verilerin genel eğilimini gösteren tek bir eğri türetilir. Yani eğri, bir grup olarak alınan noktaların genel şeklini izleyecek şekilde tasarlanır. Bu yapıdaki yaklaşımlardan biri en küçük kareler metodudur. İkinci yaklaşım ise verilerin çok hassas olarak bilindiği durumda, bu noktaların her birinden geçen bir eğri veya eğri ailesi uydurmaktadır. İyi bilinen ayrık noktalar arasındaki değerlerin tahmin edilmesi ‘interpolasyon’ olarak adlandırılmaktadır.

Deneysel verilerde önemli hatalar olduğunda, ara değerleri tahmin etmek için polinom interpolasyonu uygun bir yöntem değildir. Bu tip veriler için, verilerin genel eğilimini karakterize eden düz bir doğru seçilmektedir. Verileri temsil edebilecek en uygun doğruyu seçmenin yolu, veri noktaları ile eğri arasındaki farklılıkları minimum yapan bir eğri türetmektir. Bu amacı gerçekleştirmek için en küçük kareler metodu uygulanır.

Lineer Regresyon

En küçük kareler metodunun en basit örneği $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$ şeklindeki bir veri çiftleri setine düz bir doğru uydurmaktır.

Düz doğrunun matematiksel ifadesi,

$$y = a_0 + a_1x + e \quad (4.47)$$

formundadır. Burada a_0 doğrunun eksen kesme noktasını, a_1 ise doğrunun eğimini göstermektedir. (4.47) denklemindeki e ise deneysel veriler ile matematiksel model arasındaki hata olup, (4.47) eşitliğinin yeniden düzenlenmesiyle aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$e = y - a_0 - a_1x \quad (4.48)$$

Görüldüğü gibi hata, y 'nin gerçek değerleri ile $a_0 + a_1x$ doğrusal denklemin tahmin edilmiş yaklaşık değerler arasındaki farktır.

Verilerden 'en iyi' doğruyu geçirmenin bir yolu, ölçülen y değerleri ile doğrusal model ile hesaplanmış y değerleri arasındaki hataların karelerinin toplamını minimum yapmaktır.

$$SSE = \sum_{i=1}^n e_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_{i,ölçülen} - y_{i,model})^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - a_0 - a_1 x_i)^2 \quad (4.49)$$

Burada SSE hataların karelerinin toplamı, n ise toplam nokta sayısıdır.

Oluşturulan eğrinin ideal olup olmadığının ölçütü, regresyon katsayısı (R^2) olup, aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$R^2 = \frac{SSE_t - SSE_r}{SSE_t} \quad (4.50)$$

(4.50) eşitliğinde SSE_t , bağımlı değişkenin (y) ortalama değeri etrafında karelerin tüm toplamıdır. Yani regresyon öncesinde bağımlı değişkenle ilgili olan hatanın büyüklüğüdür.

$$SSE_t = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$$

SSE_r ise, regresyon yapıldıktan sonra, regresyon doğrusu etrafındaki hatanın karelerinin toplamıdır.

$$SSE_r = \sum_{i=1}^n (y_i - a_0 - a_1 x_i)^2$$

$SSE_r = 0$ ve $R^2 = 1$ olması, doğrunun ya da oluşturulan matematiksel modelin verilerin değişkenliğini tam olarak açıkladığı anlamına gelmektedir. $R^2 = 0$ olduğu durum, yani $SSE_t = SSE_r$ olması hali matematiksel modelin verilerle hiçbir ilişkisinin olmadığını göstermektedir (Chapra ve Canale, 2003).

Nonlinear Regresyon

Birçok bilim dalında, verilere ancak lineer olmayan matematiksel modellerin uyduğu birçok durum vardır. Nonlinear regresyon analizi, ya doğrudan bir bilgisayar programı ile ya da veri dönüşümüyle lineer regresyon haline getirilerek yapılır. Peynir altı suyu proteinlerinden potasyum sorbat salınımı deneyinden elde edilen potasyum sorbat salınım verilerini temsil edecek model de nonlinear'dir.

Potasyum sorbat ve çözücü madde difüzyon katsayılarını belirlemek için Fortran IMSL altprogramı kullanılarak FORTRAN (Microsoft, Fortran PowerStation, version 4.0, Microsoft Corp., WA, A.B.D.) dilinde bir program yazılmıştır. Bu program Ek-2'de gösterilmiştir.

4.4.4. Matematiksel Modelin Uygulanması

Özdemir ve Floros (2001) antimikrobiyal özellik taşıyan yenilebilir peynir altı suyu proteini filmlerinden salınan potasyum sorbat miktarını deneysel olarak belirlemişlerdir. Peynir altı suyu proteini filmlerinin bileşimi ve film kalınlıkları Tablo.4.2'de verilmiştir (Özdemir ve Floros, 2001).

Tablo 4.2. Peynir altı suyu proteini filmlerinin bileşimi ve film kalınlıkları (Özdemir ve Floros, 2001).

Film Numarası	Film Bileşimi				
	Peynir altı suyu protein izolatu (%)	Sorbitol (%)	Balmumu (%)	Potasyum sorbat (%)	Kalınlık (mm)
1	50.0	40.0	0.0	10.0	0.201
2	55.0	35.0	0.0	10.0	0.202
3	50.0	35.0	5.0	10.0	0.204
4	58.3	35.0	0.0	6.7	0.191
5	52.8	37.8	2.7	6.7	0.197
6	50.0	35.0	8.3	6.7	0.193
7	50.0	35.0	11.7	3.3	0.209
8	50.0	46.7	0.0	3.3	0.199
9	61.7	35.0	0.0	3.3	0.194

t anında salınan potasyum sorbat miktarı (M_t) ve potasyum sorbatın salınım oranının değerleri (M_t/M_∞) hesaplanmıştır. Her film numunesi için yapılan bu ölçümler Tablo 4.3’de verilmiştir (Özdemir, 1999).

Tablo 4.3. Peynir altı suyu proteini filmlerinden zamana bağlı olarak salınan potasyum sorbat oranı (Özdemir, 1999). Parantez içindeki numaralar, Tablo 4.2’de verilen ve farklı bileşime sahip film numunelerini göstermektedir.

Zaman (saniye)	Peynir altı suyu proteini filmlerinden salınan potasyum sorbat oranı (M_t/M_∞)								
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
5	0.1775	0.2005	0.0783	0.0978	0.0671	0.0829	0.0641	0.1262	0.0726
10	0.2812	0.2767	0.1414	0.1976	0.1308	0.1499	0.1108	0.2252	0.0982
15	0.3628	0.3513	0.2219	0.3068	0.1911	0.2240	0.1611	0.3263	0.1507
20	0.4463	0.4172	0.2783	0.3855	0.2449	0.2736	0.2249	0.4002	0.2030
30	0.5614	0.5262	0.3972	0.4879	0.2289	0.3813	0.2989	0.4753	0.2865
40	0.6339	0.6138	0.4649	0.5899	0.4043	0.4661	0.3542	0.5603	0.3466
50	0.7062	0.6910	0.5563	0.6617	0.4716	0.5552	0.4716	0.6391	0.4555
60	0.7948	0.7635	0.6817	0.7524	0.5948	0.6411	0.5673	0.7439	0.5213
90	0.8907	0.8899	0.7817	0.8733	0.7672	0.7947	0.6328	0.8178	0.6358
180	0.9672	0.9526	0.9310	0.9574	0.8995	0.91310	0.8323	0.9433	0.8148
300	0.9918	0.9915	0.9906	0.9723	0.9818	0.9605	0.9583	0.9986	0.9745
600	0.9984	0.9959	0.9938	0.9759	0.9913	0.9691	0.9842	0.9994	0.9917
900	1.0000	1.0000	1.0000	1.00000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000



5. SONUÇLAR

Bu çalışmada difüzyon işlemi ayrıntılı olarak incelenmiştir. Moleküler difüzyon, Knudsen difüzyonu ve difüzyon mekanizmaları ortaya konulmuştur. Difüzyon matematiğinin temelini oluşturan I. ve II. Fick yasaları ispatlanmış, farklı geometriler için difüzyon denklemi tanımlanmıştır. Farklı fazlar için difüzyon katsayısının nasıl hesaplandığı gösterilmiştir. Difüzyon katsayısının sabit olduğu durumlar için difüzyon denkleminin çözümü yapılmıştır. Difüzyon katsayısının sıcaklığa ve konsantrasyona bağımlılığı irdelenmiştir.

Polimer içinde bir maddenin difüzyonu ele alındığında, görülen farklı difüzyon davranışları; I. hal (Fick) difüzyonu, Non-Fickian (anomalous) difüzyon ve II. hal difüzyonu incelenmiştir.

Karşıt akımlı difüzyon işleminin görüldüğü peynir altı suyu protein filmleri içindeki potasyum sorbat yayılımının incelenmesi için bir matematiksel model oluşturulmuştur. Bu model belirli başlangıç ve sınır şartları için analitik olarak çözülmüştür. Özdemir ve Floros (2001) tarafından yenilebilir peynir altı suyu filmlerinden salınan potasyum sorbatı incelemek üzere yapılan deneysel çalışmanın verileri ile bu çalışmada oluşturulan matematiksel modelin verileri arasında iyi bir uyum olduğu gözlenmiştir.

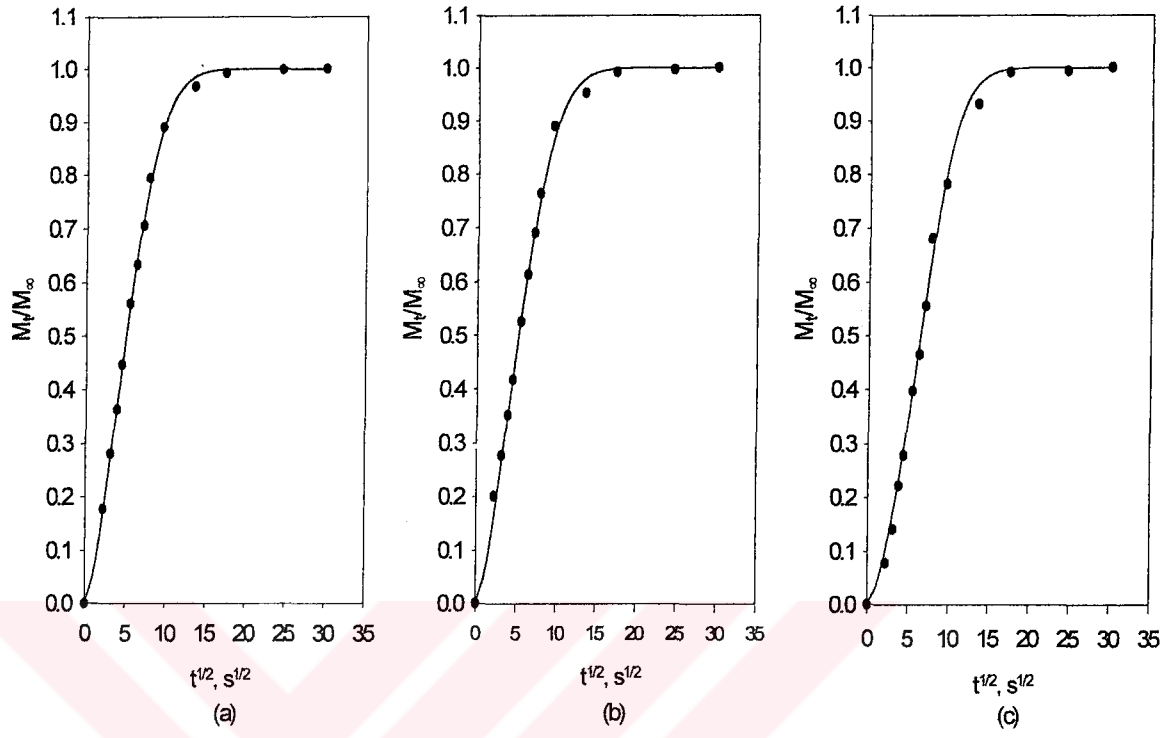
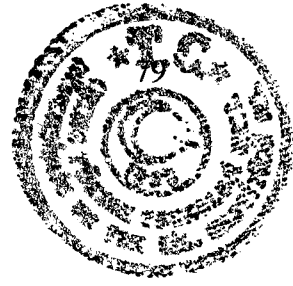
Çözücü difüzyon katsayısı (D^*) ve çözünen (potasyum sorbat) difüzyon katsayısı (D_p), en küçük kareler regresyon analizi ile (4.46) denkleminin her film formülasyonu için deneysel veriler karşılaştırılarak hesaplanmıştır. Ek-2’de verilen bilgisayar programı yardımıyla yapılan nonlineer en küçük kareler regresyon analizi sonuçlarına göre tahmin edilen D^* ve D_p değerleri Tablo 5.1’de verilmiştir.

Tablo 5.1. Tahmin edilen difüzyon katsayıları ve nonlinear regresyon analizinin sonuçları (Sadıkoğlu ve ark., 2006).

Film Numarası	Tahmin Edilen Difüzyon Katsayısı		Hataların	Regresyon katsayısı (R^2)
	$D^* \times 10^{10}$ (m^2/s)	$D_s \times 10^{11}$ (m^2/s)	karelerinin toplamı (SSE)	
1	7.604	9.337	1.15×10^{-3}	0.9992
2	8.743	8.632	2.82×10^{-3}	0.9980
3	1.390	8.427	7.16×10^{-3}	0.9961
4	2.332	7.481	5.01×10^{-3}	0.9969
5	6.807	7.719	7.61×10^{-3}	0.9961
6	1.378	6.992	6.48×10^{-3}	0.9964
7	2.045	4.829	1.03×10^{-2}	0.9948
8	6.104	7.422	9.63×10^{-3}	0.9938
9	1.446	4.122	8.04×10^{-3}	0.9961

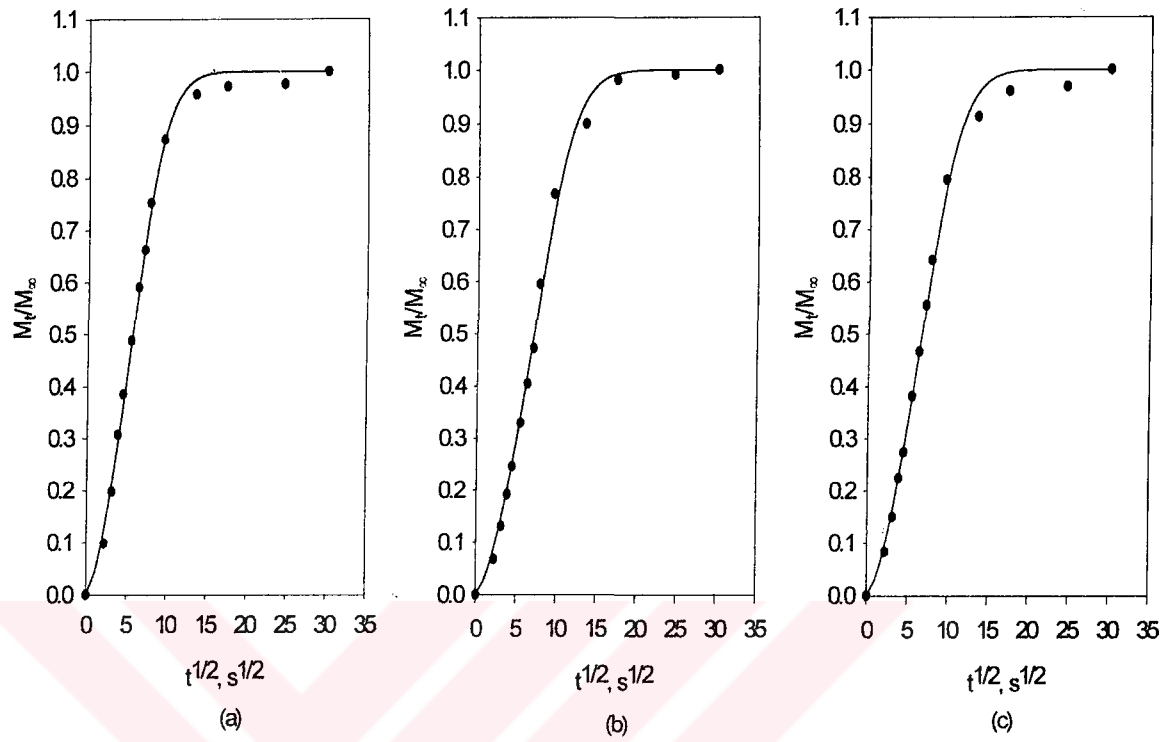
Deneysel olarak hesaplanan potasyum sorbat salınım oranı değerleri, her film için zamana bağlı olarak çizilmiş ve grafikler Şekil 5.1–5.3’de gösterilmiştir. Bu analizlerde peynir altı suyu proteini filmleri içindeki potasyum sorbat yayılımının sigmoidal davranış gösterdiği görülmektedir. Başka bir ifadeyle, peynir altı suyu proteini filmlerindeki potasyum sorbat yayılımının Non-Fickian veya anomalous davranış sergilediği belirlenmiştir. Fick davranışındaki bu sapmanın büyük olasılıkla peynir altı suyu proteini filmlerindeki genleşmeden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bu çalışmada incelenen peynir altı suyu proteini filmlerindeki potasyum sorbat difüzyonunun matematiksel modellenmesi, “A mathematical model for potassium sorbate diffusion through whey protein films” başlıklı makale olarak Drying Technology dergisine sunulmuş ve 2006 yılında yayınlanmak üzere kabul edilmiştir.

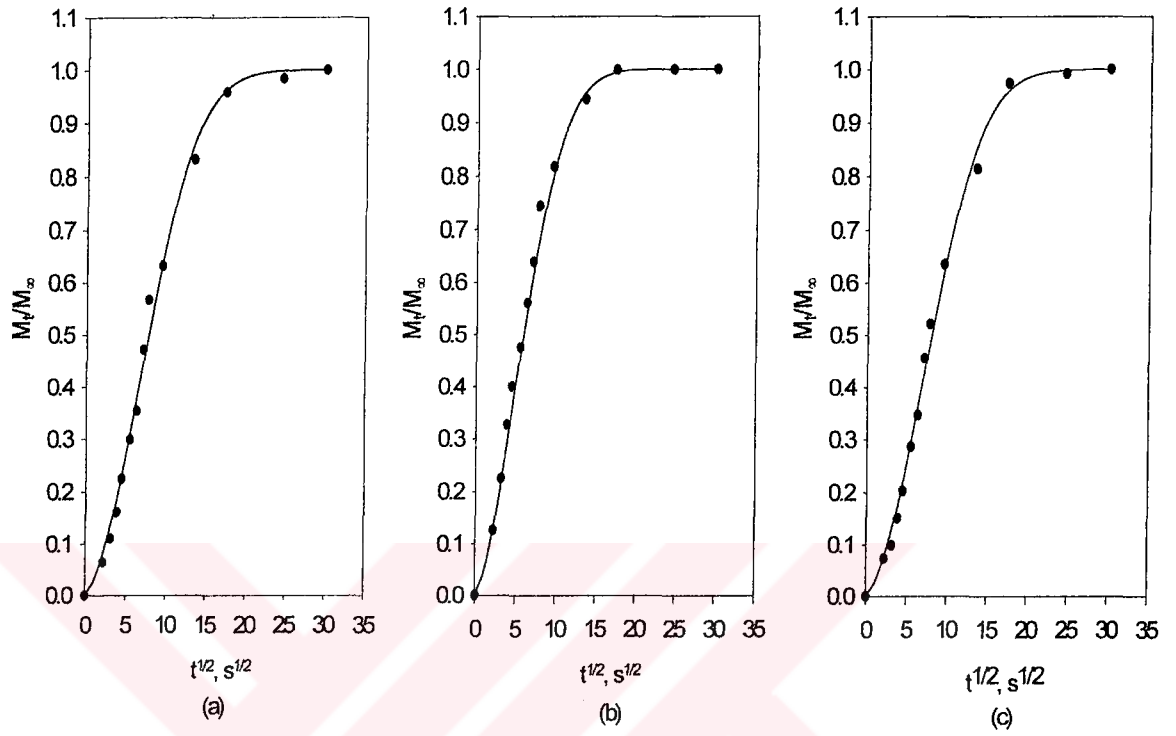


Şekil 5.1. (a), (b) ve (c) grafikleri, sırasıyla 1, 2 ve 3 numaralı filmlerde 25°C

sıcaklıkta zamanın kareköküne karşılık gelen potasyum sorbat salınım oranlarını (•, deneysel veriler; — matematiksel model) göstermektedir (Sadıkoğlu ve ark., 2006).



Şekil 5.2. (a), (b) ve (c) grafikleri, sırasıyla 4, 5 ve 6 numaralı filmlerde 25°C sıcaklıkta zamanın kareköküne karşılık gelen potasyum sorbat salınım oranlarını (●, deneysel veriler; — matematiksel model) göstermektedir (Sadıkoğlu ve ark., 2006).



Şekil 5.3. (a), (b) ve (c) grafikleri, sırasıyla 7, 8 ve 9 numaralı filmlerde 25°C sıcaklıkta zamanın kareköküne karşılık gelen potasyum sorbat salınım oranlarını (●, deneysel veriler; — matematiksel model) göstermektedir (Sadıkoğlu ve ark., 2006).

KAYNAKLAR

1. Barrer, R. M., Diffusion in and through Solids. The MacMillan Company, New York, 1941.
2. Bennett, C. O. and Myers, J. E., Momentum, Heat, and Mass Transfer. 3rd edition. McGraw-Hill Book Company, 1982.
3. Boltzman, L., Zur integration der diffusionsgleichung bei variablen diffusioncoefficienten, Wiedemann's Ann. Phys., 53, 959-969, 1894.
4. Brazel, C. S. and Peppas, N. A., Mechanisms of solute and drug transport in relaxing, swellable, hydrophilic glassy polymers. Polymer, 40, 3383-3398, 1999.
5. Callister, W. D., Jr., Materials Science and Engineering: An Introduction. Fifth Edition. John Wiley and Sons, 2000.
6. Chapra, S. C. and Canale, R. P., Numerical Methods for Engineers: With Programming and Software Applications. 3rd edition. McGraw-Hill Book Company, 1997.
7. Crank, J., The Mathematics of Diffusion. 2nd edition. Oxford University Press, 1975.
8. Çelebi, G., Biyofizik. 2. baskı. Barış Yayınları, Fakülteler Kitabevi, İzmir, 2000.
9. Ensore, D. J., Hopfenberg, H.B. and Stannett V.T., Effect of particle size on the mechanism controlling n-hexane sorption in glassy polystyrene microspheres. Polym. Eng. Sci., 18, 793-800, 1977.
10. Geankoplis, C. J., Transport Processes and Unit Operations. 3rd edition. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1993.
11. Glicksman, M. E., Diffusion in Solids: Field Theory, Solid-State Principles, and Applications. First edition. John Wiley and Sons, Inc, 2000.
12. Good, W. R., Diffusion of water soluble drugs from initially dry hydrogels. In R. J. Kostelnik, Polymeric Delivery Systems, New York: Gordon and Breach, 139-153, 1978.

13. Guilbert, S., Use of superficial edible layer to protect intermediate moisture foods: Application to the protection of tropical fruit dehydrated by osmosis. In C. C. Seow, T. T. Teng, and C. H. Quah, Food Preservation by Moisture Control, Elsevier, London, 1988.
14. Hartikainen, R., Lindström, M. and Forssell, P., Diffusion of KCl in an amylose film. Carbohydrate Polymers, 52, 375-380, 2003.
15. <http://www.geocities.com/piratord/browni/Difus.html>, 2005.
16. Korsmeyer, R.W. and Peppas, N.A., Effect of the morphology of hydrophilic polymeric matrices on the diffusion and release of water soluble drugs. Journal of Membrane Science, 9, 211-227, 1981.
17. Matano, C., On the relation between the diffusion-coefficients and concentrations of solid metals. Japanese Journal of Physics, 8, 109-113, 1933.
18. Özdemir, M., Antimicrobial releasing edible whey protein films and coatings. Doktora tezi, Purdue University, West Lafayette, Indiana, USA, 1999.
19. Özdemir, M. and Floros, J. D., Analysis and modeling of potassium sorbate diffusion through edible whey protein films. Journal of Food Engineering, 47, 149-155, 2001.
20. Özdemir, M. and Floros, J. D., Film composition effects on diffusion of potassium sorbate through whey protein films. Journal of Food Science, 68(2), 511-516, 2003.
21. Peppas, N. A., and Peppas, L. B., Water diffusion and sorption in amorphous macromolecular systems and foods. Journal of Food Engineering, 22, 189-210, 1994.
22. Peppas, N. A., and Sinclair, G., Anomalous transport of penetrants in glassy polymers. Coll. Polym. Sci., 261, 404-409, 1983.
23. Redl, A., Gontard, N. and Guilbert, S., Determination of sorbic acid diffusivity in edible wheat gluten and lipid based films. Journal of Food Science, 61, 116-120, 1996.
24. Sadıkoğlu, H., Şen, D. and Özdemir, M., A mathematical model for potassium sorbate diffusion through whey protein films, Drying Technology, accepted to be published in 2006.

25. Shellhammer, T. H. and Krochta, J. M., Whey protein emulsion film performance as affected by lipid type and amount. *Journal of Food Science*, 62, 390-394, 1997.
26. Smith, W. F., *Malzeme Bilimi Mühendisliği*. 3. baskı. Literatür Yayınları, İstanbul, 2001.
27. Torres, J.A., Motoki, M. and Karel, M., Microbial stabilization of intermediate moisture food surfaces. I. Control of surface preservative concentration. *Journal of Food Processing and Preservation*, 9, 75-92, 1985.
28. Trablus, S., *Membran Transport Mekanizmaları*, www.tsn.org.tr/pazart1/membran_transport_mekanizmalri.pdf, 2005.
29. Uysal, B. Z., *Kütle Transferi Esasları ve Uygulamaları*. 2. Baskı. Gazi Üniversitesi Yayınları, Ankara, 2003.
30. Vrentas, J. S., Jarzebski, C. M. and Duda, J.L., A Deborah number for diffusion in polymer-solvent systems. *AIChE J.*, 21, 894-901, 1975.
31. Wilke, C. R. and Chang, P., Correlation of diffusion coefficients in dilute solution. *AIChE J.*, 1, 264-270, 1955.

ÖZGEÇMİŞ

08.03.1980 tarihinde Üsküdar'da doğdu. İlk ve orta öğrenimi İstanbul'da tamamladıktan sonra 1997 yılında İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünü kazandı ve buradan 2001 yılında mezun oldu. 2002 yılında GYTE' de yüksek lisans yapmaya hak kazandı. Aynı tarihlerde girdiği İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Öğretmenliği Tezsiz Yüksek Lisans Programını 2004 yılında bitirdi. Halen GYTE' deki yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.



EKLER

EK-1: Laplace Dönüşüm Tablosu (Crank, 1975)

$$\bar{C}(p) = \int_0^{\infty} e^{-pt} C(t) dt$$

($q = \sqrt{p/D}$, D, x, h her zaman pozitif, a ise keyfi)

$\bar{C}(p)$	$C(t)$
$\frac{1}{p}$	1
$\frac{1}{p^{v+1}}, v > -1$	$\frac{t^v}{\Gamma(v+1)}$
e^{-qx}	$\frac{x}{2\sqrt{\pi Dt^3}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$
$\frac{e^{-qx}}{p}$	$\text{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$
$\frac{e^{-qx}}{q+h}$	$\left(\frac{D}{\pi t}\right)^{1/2} e^{-x^2/4Dt} - hDe^{hx+Dht^2}$
$\frac{e^{-qx}}{q(q+h)}$	$De^{hx+Dht^2} \text{erfc} \left\{ \frac{x}{2\sqrt{Dt}} + h\sqrt{Dt} \right\}$
$\frac{e^{-qx}}{pq}$	$2\left(\frac{D}{\pi t}\right)^{1/2} e^{-x^2/4Dt} - x \text{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$
$\frac{e^{-qx}}{p^2}$	$\left(t + \frac{x^2}{2D}\right) \text{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} - x\left(\frac{t}{\pi D}\right)^{1/2} e^{-x^2/4Dt}$
$\frac{1}{p+a}$	e^{-at}
$\frac{p}{p^2+w^2}$	$\cos wt$
$\frac{w}{p^2+w^2}$	$\sin wt$

EK-2: En Küçük Kareler Regresyon Analizi İle (4.46) Eşitliğindeki Çözücü Difüzyon Katsayısı (D^*) ve Potasyum Sorbat Difüzyon Katsayısının (D_p) Hesaplanması İçin Yazılan Fortran Programı

```

PROGRAM NLREG
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
INTEGER LDR, NOBS, NPARM

PARAMETER (NOBS=20, NPARM=2, LDR=NPARM)
INTEGER IDERIV, IPARAM(6), IRANK, IWK(NPARM), NOUT
REAL ABS, DFE, R(LDR, NPARM), RPARAM(7), SCALE(NPARM), SSE,
& THETA(NPARM), WK(11*NPARM+4)
INTRINSIC ABS
EXTERNAL EXAMPL, R2LIN, R8LIN, UMACH, WROPT, WRRRN
COMMON/VEC1/DNM(50)
COMMON/VAR/AL, DY, DS, P
COMMON/INT1/M,NN, N

DATA THETA/4.82d-6, 6.69d-7/

CALL UMACH (2, NOUT)

IDERIV = 0
CALL R8LIN (IPARAM, RPARAM)
RPARAM(3) = 0.0
RPARAM(4) = 0.0
IPARAM(6) = 0
IPARAM(1) = 1

SCALE(1) = 1.0/ABS(THETA(1))
SCALE(2) = 1.0/ABS(THETA(2))
CALL R2LIN (EXAMPL, NPARM, IDERIV, THETA, R, LDR, IRANK, DFE,
& SSE, IPARAM, RPARAM, SCALE, IWK, WK)
WRITE (NOUT,*) 'THETA = ', THETA
WRITE (NOUT,*) 'IRANK = ', IRANK, ' DFE = ', DFE, ' SSE = ',
& SSE
WRITE (NOUT,*) 'Number of iterations = ', IPARAM(3)
WRITE (NOUT,*) 'Number of SSE evaluations = ', IPARAM(4)
CALL WROPT (-6, 2, 1)
CALL WRRRN ('Gradient at solution', 1, NPARM, WK, 1, 0)
CALL WRRRN ('Last step taken', 1, NPARM, WK(NPARM+1), 1, 0)
CALL WRRRN ('R', NPARM, NPARM, R, LDR, 0)
END
SUBROUTINE EXAMPL (NPARM, THETA, IOPT, IOBS, FRQ, WT, E, DE,
& IEND)
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)

INTEGER NPARM, IOPT, IOBS, IEND

REAL THETA(NPARM), FRQ, WT, E, DE(1)

```

```

INTEGER NOBS
PARAMETER (NOBS=14)

```

```

REAL EXP, XDATA(NOBS), YDATA(NOBS)
INTRINSIC EXP
COMMON/VEC1/DNM(50)
COMMON/VAR/AL, DY, DS, P
COMMON/INT1/M, NN, N

```

```

DATA YDATA/0.0, 0.097798, 0.197598, 0.306834, 0.385473, 0.487846,
&          0.589934, 0.661710, 0.752359, 0.873319, 0.957391,
&          0.972261,
0.975979, 1.00000/
DATA XDATA/0, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 30.0, 40.0, 50.0, 60.0, 90.0,
&      180.0, 300.0, 600.0, 900.0/

```

```

WRITE(*,*)'MAIN',THETA(1),THETA(2),IOBS

```

```

CALL SOLVER (THETA, NPARM)

```

```

DO I=1,NOBS
WRITE(*,*)'Sonuc=',I,DNM(I)
END DO

```

```

IF (IOBS. LE. NOBS) THEN
WT = 1.0E0
FRQ = 1.0E0
IEND = 0
E = YDATA(IOBS) - DNM(IOBS)
WRITE(*,*)'CON=',YDATA(IOBS), DNM(IOBS),IOBS
ELSE
IEND = 1
END IF
RETURN

```

```

END

```

```

C-----
C  ACIK EULER METODU ILE CÖZÜM
C-----

```

```

SUBROUTINE SOLVER (THETA, NPARM)

```

```

IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
dimension cold(50),cnew(50)
REAL THETA(NPARM)
COMMON/VEC1/DNM(50)
COMMON/VAR/AL, DY, DS, P
COMMON/INT1/M, NN, N

```

```

N=15
NN=N+2
M=N+1

```



al=0.0197d0
dx=al/(n+1)
dt=0.5d0

C Potasyum Sorbat % miktarı

C-----
Pt=0.0067D0

C Hacim

C-----
Hc=2*2*al

C Difüzyon Katsayıları

C-----
dy=ABS(Theta(1))
ds=ABS(Theta(2))
p=3.1417d0
t=0.0d0

C Saklama için dosya açılması

C-----
OPEN (1,FILE='DNM5-1.TXT')
OPEN (2,FILE='DNM5-2.TXT')

C Başlangıç Konsantrasyonu

C-----
C0=Pt/Hc

C Denge Konsantrasyonu

C-----
Cdenge=C0*al

C Boyut,cm

B=20

C Surface,cm2

S=B*B

C t=0 anındaki dağılım

do i=1,n+2

cold(i)=C0

end do

C Başlangıç Değerleri

C-----
cold(1)=0.d0
cold(n+2)=0.d0
cnew(1)=0.d0
cnew(n+2)=0.d0

C Difüzyon Katsayısının Hesaplanması

C İntegrasyon Dongusu ---Ana Denklem

-

C-----
do 10
t=t+dt



```
TT=DS*T/(AL**2)-DS/DY/12d0
AM=Ctop2*S
WRITE(1,*)T,(Cdenge-Ctop2)/Cdenge
```

```
TOP=0.d0
```

```
DO K=0,50
TOP=TOP+EXP(-((2*K+1)**2)*(P**2)*DY*t/
% (AL**2))/((2*K+1)**2)
END DO
```

```
df=DS*(1-(8.d0*TOP/(P**2)))
```

```
do i=2,n+1
cnew(i)=(df*dt*(cold(i+1)-2*cold(i)+cold(i-1))/
& (dx**2))+cold(i)
end do
do i=1,n+2
cold(i)=cnew(i)
end do
```

```
C Data Saklama
```

```
C
```

```
C
```

```
C Ortalama Konsantrasyon Hesabi
```

```
C
```

```
Ctop=0
do i=1,nn
Ctop=Ctop+Cnew(i)
```

```
C write(*,*)i,cnew(i)
end do
Cort=Ctop/nn
```

```
C
```

```
C Integral hesabi
```

```
C
```

```
Ctop2=0
DO l=1,M
Ctop2=Ctop2+0.5*(Cnew(l)+Cnew(l+1))*dx
END DO
```

```
C
```

```
C Regression İcin Kayıt
```

```
C
```

```
DNM(1)= 0.0D0
IF (T.EQ.5) DNM(2)= (Cdenge-Ctop2)/Cdenge
IF (T.EQ.10) DNM(3)= (Cdenge-Ctop2)/Cdenge
IF (T.EQ.15) DNM(4)= (Cdenge-Ctop2)/Cdenge
IF (T.EQ.20) DNM(5)= (Cdenge-Ctop2)/Cdenge
IF (T.EQ.30) DNM(6)= (Cdenge-Ctop2)/Cdenge
IF (T.EQ.40) DNM(7)= (Cdenge-Ctop2)/Cdenge
IF (T.EQ.50) DNM(8)= (Cdenge-Ctop2)/Cdenge
IF (T.EQ.60) DNM(9)= (Cdenge-Ctop2)/Cdenge
IF (T.EQ.90) DNM(10)= (Cdenge-Ctop2)/Cdenge
IF (T.EQ.180) DNM(11)= (Cdenge-Ctop2)/Cdenge
```



```
IF (T.EQ.300) DNM(12)= (Cdenge-Ctop2)/Cdenge
IF (T.EQ.600) DNM(13)= (Cdenge-Ctop2)/Cdenge
IF (T.EQ.900) DNM(14)= (Cdenge-Ctop2)/Cdenge
```

```
C-----
C  Durdurma Kriteri
C-----
```

```
IF (T.GT.900) THEN
DO I=1,14
C  WRITE(*,*)'Sonuc=',I,DNM(I)
END DO
CLOSE(1)
CLOSE(2)
GOTO 22
ELSE
CONTINUE
END IF
```

```
C-----
C  10 continue
C-----
```

```
22 end
```

```
module msimsl
  use msimslmd
  use msimslms
  use msimslsd
  use msimslss
end module msimsl
```