

**T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İKİ BİLEŞENLİ SIVI-SIVI KARIŞIMLARIN
EXCESS MOLAR ÖZELLİKLERİ**

Mehmet Barış SAF

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

Konya-2006

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


İKİ BİLEŞENLİ SIVI-SIVI KARIŞIMLARIN
EXCESS MOLAR ÖZELLİKLERİ


Mehmet Barış SAF


YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

Bu tez 12/07/2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Salih YILDIZ
(Başkan)


Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
(Üye)


Yrd. Doç. Dr. Ufuk S. VURAL
(Danışman)

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

İKİ BİLEŞENLİ SIVI-SIVI KARIŞIMLARIN EXCESS MOLAR ÖZELLİKLERİ

Mehmet Barış SAF

Selçuk Üniversitesi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman
Yrd. Doç. Dr. Ufuk Sancar VURAL
2006, 46 sayfa

Jüri
Prof. Dr. Salih YILDIZ
Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
Yrd. Doç. Dr. Ufuk Sancar VURAL

Epiklorhidrin ve alkollerin (etil alkol, metil alkol, i-propil alkol ve t-butil alkol) 298,15 K ve 306,15 K deki iki karışımlarının excess molar hacimleri ve viskoziteleri hesaplanmıştır. İki bileşenli karışımların excess molar hacimleri yoğunluktan hesaplanırken, excess Gibbs serbest enerjileri de viskozitedeki sapmadan hesap edilmiştir. Sonuçlar Redlich-Kister denklemine göre hesaplanmıştır.

Bütün karışımların excess molar hacim değerlerinde görünen pozitif ve negatif değerler, bileşenlerin aralarındaki fiziksel ve kimyasal etkileşimlerin arttığına göstergesidir.

Anahtar Kelimeler: Excess molar hacim, viskozite, Gibbs serbest enerjisi, epiklorhidrin.

ABSTRACT
M. Sc. Thesis

Excess Molar Properties of Binary Liquid Mixtures

Mehmet Barış SAF

Selcuk Universty
Graduate School of Chemical Engineering

Supervisor
Assis.Prof.Dr. Ufuk Sancar VURAL
2006, 46 Page

Jury
Prof. Dr. Salih YILDIZ
Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
Assis.Prof.Dr. Ufuk Sancar VURAL

Excess molar volumes and viscosities were evaluated for binary mixtures of epichlorohydrine and alcohols (ethyl alcohol, methyl alcohol, i-propyl alcohol and t-butyl alcohol) at 298,15 to 306,15 K. Excess molar volumes V^E were calculated from density, while the excess Gibbs free energy of activation G^{*E} was calculated from viscosity deviation η . The results were applied to the Redlich-Kister equation. It was observed that all mixtures showed negative and positive values of V^E , due to increased physical and chemical interactions between the components.

Keywords: Excess molar volumes, viscosity, Gibbs energy, epichlorohydrine

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Yrd.Doç.Dr.Ufuk Sancar VURAL yönetiminde gerçekleştirilmiştir.

Yüksek lisans çalışmam boyunca her konuda, değerli yardımlarını benden esirgemeyen sayın Ufuk Sancar VURAL hocama saygı ve şükranlarımı sunarım.

Üniversite öğrenimim boyunca her zaman manevi desteğini hissettiğim elim bir trafik kazasıyla aramızdan ayrılan rahmetli arkadaşım Arş. Gör. Mustafa ÖNER hocama da şükranlarımı sunar, Allah'tan rahmet dilerim.

Ayrıca çalışmaya başladığım ilk günden bu yana her türlü fedakarlıkta bulunan aileme de teşekkür ederim.

Mehmet Barış SAF

Konya-2006

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
1. GİRİŞ	1
2. KARIŞIMLAR	2
2.1. İdeal Karışımlar.....	3
2.1.2. İdeal çözeltilerin termodinamiği	5
2.1.3. İdeal ve ideal olmayan çözeltilerde kısmi molar özellikler	9
2.1.4. İdeal olmayan sistemler (Gerçek Karışımlar)	14
3.EXCESS MOLAR ÖZELLİKLER	14
3.1. Viskozite	18
3.1.1. Viskozitenin ölçülmesi.....	20
3.1.2. Viskozitenin sıcaklıkla değişimi	24
3.2. Sıvıların Yoğunlukları ve Tayini	25
4. KAYNAK ARAŞTIRMASI	26
4.1. Literatür Özetleri.....	26
5. MATERYAL VE METOT	28
5.1. Ölçümlerde kullanılan cihaz ve düzenekler	28
6. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	34
7. KAYNAKLAR	45

1.GİRİŞ

İdeal karışımların termodinamik özellikleri, kalorimetrik metotla reaksiyon ısıları tayin edildikten sonra, Nerst Dağılma Kanunu esas alınarak bulunabilir. Ancak ideal olmayan sistemlerin, yani gerçek karışımların benzer özelliklerini tayin etmek daha zor ve karmaşık işlemler gerektirir. Buna rağmen ideal olmayan sistemlerin termodinamik özellikleri ideal sistemlerin özelliklerini karşılaştırmak suretiyle en azından daha anlaşılır hale getirilebilir. Bu çalışmada bu konuyu ele alıp bazı iki bileşenli sıvı-sıvı karışımların excess molar özelliklerini incelemeyi amaçladık.

Bu çalışmaların ışığında seçtiğimiz sıvı-sıvı karışımların öncelikle artık hacim değişmesi değerleri deneysel bölümde verilen sistemle ölçülmeye çalışılmıştır. Çalışma sadece karışımın sıvı kalabileceği bölgede değişik sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.

Ölçülen artık hacmin molar değerleri kullanılarak temel termodinamik fonksiyonlardan birisi olan Gibbs serbest enerjisi değeri de bulunabilir. Ancak bu durumda viskozite değerlerinin de bilinmesi gerekmektedir.

Kaynaklar bölümünde verdiğimiz tüm çalışmalarda artık hacim değerleri benzer yöntemlerle hesaplanmıştır.

Biz de bu çalışmada bazı karışımların artık hacim, artık viskozite ve artık Gibbs serbest enerjilerini tayin etmeyi amaçladık.

Henry yasası olarak bilinen deneysel verileri kullanarak bir maddenin kimyasal potansiyelinin bu maddenin karışımdaki mol kesri ile ifade edilebileceğini göstererek bu sonuçlara göre çözeltinin belirli bir termodinamik özelliği üzerinde çözünenin etkisi hesaplanabilir. Bu konuda en çok ele alınan özellikler karışım oluştuktan sonra belirgin olarak hacim değişmesi ve viskozite özellikleri ile termodinamik özelliklerde meydana gelen değişimleri anlatmak amacıyla kullanılan artık (excess) termodinamik özelliklerdir. Bu özelliklerin ölçümüne bağlı olarak, entalpi değişimi, Gibbs serbest enerjisi değişimi ve entropi değişimi gibi termodinamik özelliklerin de değişebileceği bir gerçektir.

Seçtiğimiz iki bileşenli sıvı-sıvı karışımların öncelikli olarak molar hacim değişmesi değerleri, dansimetre kullanılarak deneysel bölümde bahsedildiği gibi ölçülmeye çalışılmıştır. Çalışma sadece karışımın farklı sıvı karışımların sıvı kalabileceği bölgede değişik sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.

2.KARIŞIMLAR

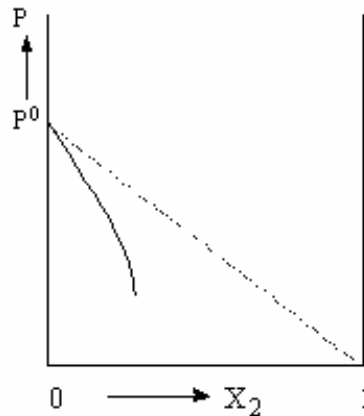
Farklı hallerde bulunabilen maddelerin hiçbir kurala uymaksızın bir araya getirilmesi ile oluşan sistemlere genel olarak karışım adı verilir. Karışım da yer alan, saf olarak elde edilebilen ve belli bir kimyasal formülü bulunan her element ya da bileşik karışımın bileşeni olarak adlandırılır. Bir karışım da tüm intensif özelliklerin aynı olduğu bölgelere faz adı verilir. Tek bir faz içeren karışımlar homojen, iki ya da daha fazla faz içerenler ise heterojen karışımlardır. Bu ifaden de anlaşılacağı gibi karışımlar değişik yönden sınıflandırılabilirler. Karışım içerisinde iyon, molekül ya da benzer gruplar arasındaki çekme ya da itme gibi etkileşimler dikkate alındığı zaman karışımları iki gruba ayırmak mümkündür. Karışım içerisindeki iyon, molekül ya da benzer gruplar arasındaki çekme veya itme gibi etkileşimlerin bulunmadığı karışımlar ideal karışımlar, bu tür etkileşimlerin bulunduğu karışımlar ise gerçek karışımlar olarak adlandırılır. Görüldüğü gibi karışımlarla ilgili bu tür sınıflandırmalar gazlarla ilgili ideallik tanımına benzemektedir. Çözücü ve çözünenin birbiri içerisinde moleküler düzeyde dağılarak tek fazlı bir karışım oluşturması halinde oluşan karışıma çözelti adı verilir.

Termodinamik açıdan karışma esnasında hacim değişmesi ve ısı alışverişi meydana gelirse karışım ideal değildir. Örneğin, benzen ve toluenin karışması sırasında bir hacim değişmesi gözlenmez iken, su ve sülfürik asit karıştırılırken önemli ölçüde hacim değişmesi ve ısı alışverişi gözlenmektedir. Buna göre benzen–toluen karışımının ideal bir karışım, su–sülfürik asit karışımının ise ideal olmayan (gerçek) bir karışım olduğu söylenir.

Yukarıdaki ifadelerden görülebileceği gibi iki veya daha fazla sayıda bileşen, bir çözelti oluşturduğu zaman hacim değişmesi ve sıcaklık değişmesi ile diğer bazı termodinamik hal fonksiyonlarında değişmeler meydana gelmektedir.

2.1. İdeal Karışımlar

İdeal karışımlarla ilgili yaklaşım ideal gaz tanımına benzer olarak yapılabileceği ifade edilebilir. Gazların basınçları düşürüldüğü zaman hacimleri artarken, basınç sıfıra yaklaştığında ise basınç hacim çarpımları limit değere yaklaşır. Bunun sonucunda hacim sonsuza, moleküller arası itme ya da çekme kuvvetleri de sıfıra yaklaşır. Tanecikler arasında itme ya da çekme kuvvetlerinin bulunmadığı bu durum gazların ideal davrandığı durum olarak kabul edilir. Buna göre basınç arttıkça hacim azalacağından moleküller arası kuvvetler etkili olur ve gazlar ideallikten saparlar. Gazların yüksek sıcaklıkta tanecikler arası itme ve çekme kuvvetlerinin azalması ve taneciklerin bağımsız olarak davranması durumu da ideal hal olarak ifade edebiliriz. İdeal gazlardaki bu yaklaşımlara benzer şekilde çözeltiler için de idealite tanımı yapılabilir. Bu amaçla çözücüsü uçucu fakat çözüneni uçucu olmayan bir çözelti örneği alınarak çözeltinin buhar basıncının konsantrasyona göre değişimi ele alınabilir.



Şekil 2.1 Buhar basıncının, çözünen maddenin mol kesrine (X_2) göre değişimi.

Çözücüsü uçucu, çözüneni uçucu ve elektrolit olmayan bir çözeltide çözünen madde uçucu olmadığından çözeltinin buhar basıncı sadece çözücüye aittir. Böyle bir çözelti hazırlandığı zaman saf çözücünün buhar basıncının (P^0), çözücünün çözeltideki buhar basıncından (P), büyük yani $P^0 > P$ olduğu görülür. Çözünen maddenin konsantrasyonu arttıkça buhar basıncının azaldığı gözlenir. Çözeltinin buhar basıncının (bu örnekte çözeltideki çözücünün buhar basıncı) (P), çözünen maddenin mol kesri (X_2) ile değişim grafiği Şekil 2.1 de görülmektedir.

Şekil 2.1 de kesikli çizgiden de görüldüğü gibi çözeltinin buhar basıncı $X_2=0$ olduğu noktada $P = P^0$ ve $X_2=1$ olduğu noktada $P=0$ olur. Çözünen maddenin mol kesri X_2 arttıkça çözeltideki çözücünün buhar basıncı (P) azalır. Çözücü ve çözünen maddenin kombinasyonuna bağlı olarak yüksek konsantrasyonlarda deneysel olarak ölçülen buhar basıncı Şekil 2.1 deki kesikli çizginin altına veya üstüne düşebilir ya da tam kesikli çizgi üstünde olabilir.

Bütün çözeltiler için deneysel olarak çizilen eğri $X_2=0$ noktasında kesikli çizgiye teğettir ve çözelti ne kadar seyreltikse kesikli çizgiye o kadar yaklaşır. Kesikli çizgi ideal çözeltiye karşılık gelen eğridir. Buna göre bir çözelti için çizilen P - X_2 eğrisi kesikli çizgiye ne kadar yakınsa çözeltinin ideal çözelti davranışına o kadar yaklaştığı söylenebilir. Şekil 2.1 deki doğrunun ayrıntılı olarak ele alınması bize ideal çözelti tanımına ilişkin bazı matematik bağıntılar verir.

Şekil 2.1'de ideal çözelti davranışını temsil ettiğini söylediğimiz kesikli çizgilerin doğru denklemi

$$P=a+bX_2 \quad (2.1)$$

Buna göre $X_2=0$ da $P=P^0=a$ olur. $X_2=1$ de ise $P=0$ yani $a+b=0$ veya $b= -a= -P^0$ olur.

Bu nedenle (2.1) eşitliği

$$P=(1-X_2) P^0 \quad (2.2)$$

olur. X_1 çözücünün mol kesri ve X_2 de çözünen maddenin mol kesri olmak üzere $X_1+X_2=1$ olduğundan, $(1-X_2)=X_1$ olur ve (2.2) eşitliği

$$P=X_1P^0 \quad (2.3)$$

olarak yazılır. Yani çözücüsü uçucu, çözünüeni uçucu olmayan bir çözeltinin buhar basıncı; çözücünün çözeltideki mol kesri ile saf çözücünün buhar basıncının çarpımına eşittir. Matematiksel olarak $P=X_1P^0$ şeklinde gösterilen bu ifade 1.Raoult Kanunu olarak ifade edilir. Bir çözeltinin ideal davranışa yaklaşması Raoult Kanununa uyma derecesi ile belirlenir. Buna göre her konsantrasyonda Raoult kanununa uyan çözeltilere ideal çözelti denir.

(2.3) eşitliğinden faydalanılarak saf çözücüye göre çözeltinin buhar basıncındaki düşme $\Delta P=P^0-P$ hesaplanabilir Bunun için (2.3) eşitliği

$$P^0-P= P^0 - X_1P^0 \quad (2.4)$$

veya

$$\Delta P=P^0 -P=(1-X_1) P^0 \quad (2.5)$$

şeklinde yazılır. $(1-X_1)=X_2$ olduğundan

$$\Delta P=X_2P^0 \quad (2.6)$$

olur. Bu bağıntı 2.Raoult kanununun matematiksel ifadesidir. Buna göre uçucu olmayan maddelerin seyreltik çözeltilerinde, saf çözücüye göre buhar basıncındaki düşme çözünen maddenin mol kesriyle orantılıdır. Şayet ikiden fazla uçucu olmayan çözünen madde ihtiva eden bir çözeltide saf çözücüye göre buhar basıncındaki düşme çözünen maddelerin mol kesirlerinin toplamına bağlıdır. Çözünen maddelerin türüne bağlı değildir.

2.1.2. İdeal Çözeltilerin Termodinamiği

Aynı moleküller ile farklı moleküller arasındaki etkileşmelerin hemen hemen aynı olduğu homojen sistemlere ideal karışımlar adı verilir. İdeal gaz karışımları, ideal karışım kavramı için en iyi örnektir. Diğer taraftan, molekül yapıları birbirine çok benzeyen, benzen-toluen, klor -benzen , brom – benzen ve silisyum tetraklorür-karbon tetraklorür gibi sıvılar birbirleri ile ideal karışım oluştururlar. Çözücü yanında çözünenin çok az alınmasıyla hazırlanan seyreltik çözeltiler de ideal karışım gibi davranırlar. Gaz ve sıvılarda olduğu gibi bazı katılar da birbirleri ile homojen

karışarak ideal katı çözeltiler oluştururlar. Katı çözeltiliyi oluşturan bileşenlerin yapı taşları örneğin atomlar aynı kristal örgüsü içinde yer almaktadır.

Bir ideal gaz karışımındaki her hangi bir i bileşeni için (2.7a) eşitliği ile verilen kimyasal potansiyel

$$\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln(P/P^0) \quad (2.7a)$$

ifadesinden sezgi ile bir sıvı veya katı haldeki karışımın her hangi bir i bileşeni için kimyasal potansiyel :

$$\mu_i(T, P, X_i) = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln X_i \quad (2.7b)$$

şeklinde yazılabilir. Buna göre karışımındaki her hangi bir i bileşeni için μ_i şeklinde simgelenen kimyasal potansiyel sıcaklık, basınç ve derişime bağlı olduğu halde μ_i° şeklinde simgelenen saf i bileşenin kimyasal potansiyeli yalnızca sıcaklık ve basınca bağlıdır. Sıcaklık ve basınç standart değerlerinden iken μ_i niceliğe saf i bileşenin standart kimyasal potansiyeli adı verilir.

İdeal karışımlarda bileşenlerin mol kesirleri sıcaklık ve basınçla değişmeyeceğinden kimyasal potansiyelin $\mu_i/T = \mu_i^\circ/T + R \ln X_i$ bağıntısının sağ tarafındaki ikinci terimin kısmi türevleri $(\partial R \ln X_i / \partial T)_P = 0$ ve $(\partial R \ln X_i / \partial T)_T = 0$ olacaktır. Buna göre yalnızca ideal karışımlar için geçerli olan Gibbs- Helmholtz denklemleri sırayla aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\left(\frac{\partial(\mu_i/T)}{\partial T} \right)_{P, n_j} = \left(\frac{\partial(\mu_i^\circ/T)}{\partial T} \right)_{P, n_j} = -\frac{\bar{H}_i}{T^2} = -\frac{H_i}{T^2} \quad (2.8)$$

$$\left(\frac{\partial(\mu_i/T)}{\partial P} \right)_{T, n_j} = \left(\frac{\partial(\mu_i^\circ/T)}{\partial P} \right)_{T, n_j} = \frac{\bar{V}_i}{T} = \frac{V_i}{T} \quad (2.9)$$

(2.8) eşitliğine göre kimyasal potansiyel ve standart kimyasal potansiyelin sıcaklıkla kısmi değişme hızları birbirine eşit, (2.9) eşitliğine göre de basınçla kısmi değişme hızları birbirine eşittir. İdeal karışımlardaki bileşenlerin kısmi molar entalpi ve kısmi molar hacimleri karışımın bileşiminden bağımsızdır.

Aynı ve farklı moleküller arasındaki çekme ya da itme gibi etkileşmeler aynı olduğundan ideal karışımların hazırlanması sırasında hacim değişimi ve ısı alışverişi gözlenmez. Yani, bir ideal karışımdaki her bileşen için V_i , H_i ve E_i kısmi molar özellikleri sırayla saf bileşeni aynı koşullardaki V_i^0 , H_i^0 ve E_i^0 molar özelliklerine eşittir. Hacim değişimi ΔV_k , entalpi değişimi ΔH_k ve iç enerji değişimi ΔE_k olmak üzere ideal bir karışım için sırayla ;

$$\Delta V_k = V_k - V = \sum n_i V_i - \sum n_i V_i^0 = \sum n_i (V_i - V_i^0)^{id} = 0 \quad (2.10)$$

$$\Delta H_k = H_k - H = \sum n_i H_i - \sum n_i H_i^0 = \sum n_i (H_i - H_i^0)^{id} = 0 \quad (2.11)$$

$$\Delta E_k = E_k - E = \sum n_i E_i - \sum n_i E_i^0 = \sum n_i (E_i - E_i^0)^{id} = 0 \quad (2.12)$$

eşitlikleri yazılabilir. Burada, karışımın toplam hacmi, entalpisi ve iç enerjisi sırayla V_k , H_k ve E_k ile, karışımın hazırlanmasında kullanılan saf haldeki maddelerin hacimleri, entalpileri ve iç enerjileri toplamı ise sırayla, V , H ve E ile simgelenmiştir. Hacim için V_k farkları ölçülebilmektedir. Sabit basınç altında hazırlanan karışımlardaki ısı alışverişinin $Q_p = \Delta H_k$ şeklinde entalpi değişimine, sabit hacimde hazırlananların ise $Q_v = \Delta E_k$ şeklinde iç enerji değişimine eşittir.

İdeal karışımların hazırlanması sırasında hacim, entalpi ve iç enerji değişimleri sıfır olduğu halde iş alışverişi yanında serbest enerji, serbest iç enerji ve entropi değişimleri sıfırdan farklıdır. Sabit basınç ve sıcaklıkta kendiliğinden olan homojen bir karışma sırasında ΔG_k serbest enerji değişiminin eksi işaretli, ΔS_k entropi değişiminin ise artan düzensizlik nedeniyle artı işaretli olacağı açıktır. Sabit basınç ve sabit sıcaklıkta tersinir olarak yürütülen bir karışma sırasında ΔG_k serbest enerji değişimine eşit olan W_k iş alışverişi de eksi işaretli olacaktır. Karışımın bileşenlerin ayrılması sırasında entropi değişiminin işareti eksi olurken, serbest iç enerji, serbest enerji ve iş alışverişinin işareti artı olur.

Aynı sıcaklık ve basınçtaki saf bileşenlerin karıştırılmasıyla yine aynı sıcaklık ve basınçta bir karışım hazırladığımızı düşünelim. Karışımdaki bir i bileşenin kimyasal potansiyeli μ_i saf haldeki aynı bileşenin kimyasal potansiyeli μ_i^0 ve ikisi arasındaki $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln X_i$ olduğuna göre karışım sırasında ΔG_k serbest enerji değişimi:

$$\Delta G_k = G_k - G = \sum n_i \mu_i - \sum n_i \mu_i^\circ = \sum n_i (\mu_i - \mu_i^\circ) = RT \sum n_i \ln X_i \quad (2.13)$$

olur. Burada karışımın toplam serbest enerjisi G_k , karışmadan önceki saf bileşenlerin serbest enerji toplamı ise G ile simgelenmiştir. Sabit sıcaklık ve basınçtaki tersinir bir karışma sırasındaki iş alışverişi $W_k = \Delta G_k$ şeklinde serbest enerji değişimine eşittir. İdeal karışma sırasındaki ΔS_k entropi değişimi ve Gibbs – Helmholtz denklemleri sırayla ;

$$\Delta S_k = -(\partial \Delta G_k / \partial T)_p = -R \sum n_i \ln X_i \quad (2.14)$$

$$[\partial(\Delta G_k / T) / \partial T]_p = -\Delta H_k / T^2 = 0 \quad (2.15)$$

$$[\partial(\Delta G_k / T) / \partial P]_T = \Delta V_k / T = 0 \quad (2.16)$$

şeklinde yazılabilir. Sabit sıcaklık ve sabit basınçta karışımın bileşenlerine ayrılması sırasındaki serbest enerji değişimi, tersinir bir ayırmada serbest entalpi değişimine eşit olan W_a iş alışverişi ve ΔS_a entropi değişimi için sırayla :

$$\Delta G_a = W_a = G - G_k = \sum n_i \mu_i^\circ - \sum n_i \mu_i = -\sum n_i (\mu_i - \mu_i^\circ) = -RT \sum n_i \ln X_i \quad (2.17)$$

$$\Delta S_a = -(\partial G_a / \partial T)_p = R \sum n_i \ln X_i \quad (2.18)$$

eşitlikleri yazılabilir. Kısaca ΔG_k , ΔS_k ve W_k sırayla karışma serbest enerjisi, karışma entropisi ve karışma işi; ΔG_a , ΔS_a ve W_a ise sırayla ayırma serbest enerjisi, ayırma entropisi ve ayırma işi olarak adlandırılır. Bir mol karışımın karışma serbest entalpisi, karışma işi ve karışma entropisi yanında ayırma serbest entalpisi, ayırma işi ve ayırma entropisi için sırayla :

$$\Delta G_k = W_k = \Delta G_k / \sum n_i = RT \sum X_i \ln X_i \quad (2.19)$$

$$\Delta S_k = \Delta S_k / \sum n_i = -R \sum X_i \ln X_i \quad (2.20)$$

$$\Delta G_a = W_a = \Delta G_a / \sum n_i = -RT \sum X_i \ln X_i \quad (2.21)$$

$$\Delta S_a = \Delta S_a / \sum n_i = R \sum X_i \ln X_i \quad (2.22)$$

eşitlikleri yazılabilir.

2.1.3. İdeal ve İdeal Olmayan Çözeltilerde Kısmi Molar Özellikler

Bir sistemin kütlesine bağlı olan mol sayısı ve hacim gibi toplanarak elde edilen değişkenler **ekstensif özellik** ya da **kapasitif özellik**, kütlesinden bağımsız olan ve toplanarak elde edilemeyen basınç, yüzey gerilim, viskozite gibi değişkenler ise **intensif özellik** olarak adlandırılır. Tek fazlı sistemlerde, 1 mol karışımın termodinamik fonksiyonları V , E , H , S , A ve G molar büyüklükler olduklarından, madde miktarından bağımsızdır ve şiddet özelliği gösterirler. Şiddet özelliklerinin mol sayısı gibi bir kapasite özelliği ile çarpımı yine bir kapasite özelliği verir. O halde, termodinamik şiddet özelliklerini F ile, kapasite özelliklerini ise, f ile gösterirsek,

$$f = n.F \quad (2.23)$$

eşitliği yazılabilir.

Sabit basınç ve sıcaklıkta, i bileşeninin saf haldeki molar özelliği F_i ile karışımdaki molar özelliği ise \bar{F}_i ile gösterilir ve buna **kısmi molar özellik** adı verilir.

Mol sayısına bağlı olan kısmi diferansiyeller kısmi molar özellikler olarak tanımlanır ve genel olarak;

$$\left(\frac{\partial f}{\partial n_i} \right)_{T,P, n_{j \neq i}} dn_i \equiv \bar{F}_i \quad \text{Kısmi molar özellik} \quad (2.24)$$

şeklinde gösterilir. f fonksiyonu, v ve g sığa özellikleri olarak alınır;

$$f \equiv v, \left(\frac{\partial v}{\partial n_i} \right)_{T,P, n_{j \neq i}} dn_i \equiv \bar{V}_i \quad \text{Kısmi mol hacmi} \quad (2.25)$$

$$f \equiv g, \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P, n_{j \neq i}} dn_i \equiv \bar{G}_i \quad \text{Kısmi molar serbest enerji} \quad (2.26)$$

Kısmi molar serbest enerji \bar{G}_i , kimyasal potansiyel olarak da adlandırılır. Bileşenlerinin kısmi molar özelliklerinin, saf haldeki molar özelliklerine eşit olan karışımlara ideal karışımlar, bu özelliği sağlamayan karışımlara ideal olmayan karışımlar veya gerçek karışımlar denir.

Mol hacmi V_1 olan bir maddenin n_1 molü, mol hacmi V_2 olan n_2 mol madde ile karıştırıldığında, karışımın ideal olması durumunda, karışımın toplam hacmi;

$$V_k = n_1 V_1 + n_2 V_2 \quad (2.27a)$$

bağıntısı ile verilir. İdeal olmayan çözeltilerde ise kısmi molar hacimler saf bileşenlerin molar hacimlerinden farklıdır. İdeal olmayan karışımlarda karışımın toplam hacmi bileşenlerin kısmi molar hacmi cinsinden;

$$V_k = \bar{V}_1 n_1 + \bar{V}_2 n_2 \quad (2.27b)$$

bağıntısı ile verilir. Karışımın mol hacmi ise ;

$$\bar{V}_k = \frac{V_k}{n_1 + n_2} = \frac{\bar{V}_1 n_1}{n_1 + n_2} + \frac{\bar{V}_2 n_2}{n_1 + n_2} \quad (2.28)$$

ya da

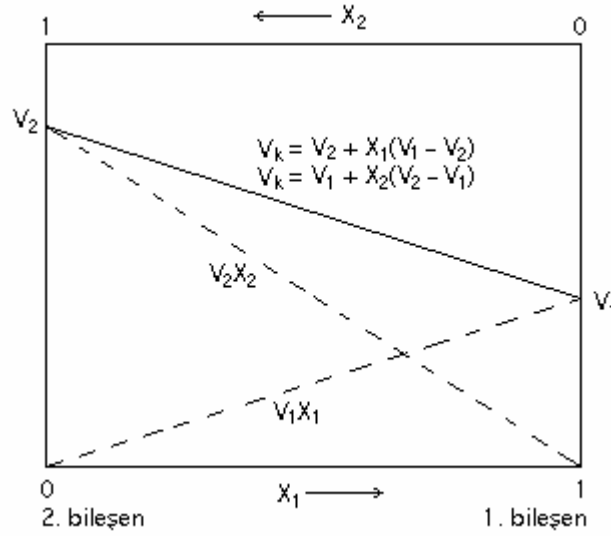
$$\bar{V}_k = X_1 \bar{V}_1 + X_2 \bar{V}_2 \quad (2.29)$$

şeklinde yazılır. $X_2 = 1 - X_1$ olduğu hatırlanarak,

$$\bar{V}_k = \bar{V}_2 + X_1(\bar{V}_1 - \bar{V}_2) \quad (2.30a)$$

$$\bar{V}_k = \bar{V}_1 + X_2(\bar{V}_2 - \bar{V}_1) \quad (2.30b)$$

(2.30a ve 2.30b) nolu denklem grafiğe alındığında Şekil 2.2 deki grafik elde edilir.



Şekil 2.2. İdeal karışımlarda, karışımın mol hacminin, bileşenlerin mol kesri ile değişimi

Kısmi mol hacimler yerine kısmi öz hacimler (bir maddenin 1 gramının hacmi) alındığında, öz hacimleri gram başına $\bar{\Phi}_1$ ve $\bar{\Phi}_2$ olan maddelerin g_1 ve g_2 gramları karıştırıldığında, karışımın toplam hacmi, V_k ;

$$V_k = \bar{\Phi}_1 g_1 + \bar{\Phi}_2 g_2 \quad (2.31)$$

ve karışımın öz hacmi,

$$\bar{\Phi}_k = \frac{V_k}{g_1 + g_2} = \bar{\Phi}_1 w_1 + \bar{\Phi}_2 w_2 \quad (2.32)$$

(w_1 ve w_2 ağırlık kesirleri)

$w_1 + w_2 = 1$ olduğu hatırlanarak;

$$\bar{\Phi}_k = \bar{\Phi}_2 + w_1 (\bar{\Phi}_1 - \bar{\Phi}_2) \quad (2.33)$$

bağıntısı bulunur. Bu denklemin grafiği de Şekil 2.3. deki gibi bir doğrudur.

Herhangi bir karışımda (ideal veya gerçek), sabit sıcaklık ve basınçta, karışımdaki bileşenlerden birinin bir kısmı molar özelliğindeki değişmeyi, mol sayıları (ya da mol kesirleri) ve diğer bileşenlerinin aynı kısmi molar özelliğindeki değişmelere bağlayan eşitlik, Gibbs-Duhem denklemidir. n mol karışım için bu denklem,

$$n_1 d\bar{F}_1 + n_2 d\bar{F}_2 + \dots + n_i d\bar{F}_i = 0 \quad (2.34)$$

veya

$$n_i d\bar{F}_i = 0 \quad (2.35)$$

Bu denklem toplam mol sayısına oranlanırsa, 1 mol karışım için Gibbs-Duhem denklemi;

$$X_1 d\bar{F}_1 + X_2 d\bar{F}_2 + \dots + X_i d\bar{F}_i = 0 \quad (2.36)$$

$$X_i d\bar{F}_i = 0 \quad (2.37)$$

şeklinde yazılır. Kısmi molar özellik olarak kısmi mol hacmi alınır, 2 bileşenli bir sistem için (2.37) denklemi,

$$X_1 d\bar{V}_1 + X_2 d\bar{V}_2 = 0 \quad (2.38)$$

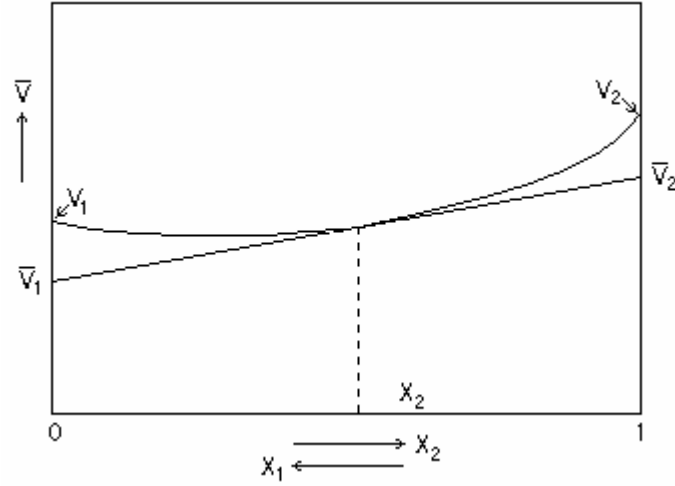
$d\bar{V}_1$ ve $d\bar{V}_2$ nin $\bar{V}_1 - V$ ve $\bar{V}_2 - V$ aralığında değişeceği düşünülerek (2.38) denkleminin integrasyonu ile karışımın mol hacmi V için,

$$\bar{V}_k = X_1 \bar{V}_1 + X_2 \bar{V}_2 \quad (2.39)$$

$$\bar{V}_k = \bar{V}_2 + X_1(\bar{V}_1 - \bar{V}_2) \quad (2.40)$$

bağıntıları bulunur. İdeal karışımlar için $\bar{V}_1 = V_1$ ve $\bar{V}_2 = V_2$ yazılırsa (2.31) nolu eşitlik elde edilir.

İdeal olmayan karışımlarda ise \bar{V}_1 ve \bar{V}_2 X 'in değişmesiyle sürekli değişeceğinden (2.40) nolu denklemin grafiği bir eğri verir (Şekil 2.3)



Şekil 2.3 İdeal olmayan karışımlar için karışımın mol hacminin bileşenlerin mol kesirleri ile değişimi

Şekil 2.3'deki V eğrisinin herhangi bir bileşimdeki bileşenleri o bileşimdeki noktadan eğriye bir teğet çizmekle bulunur. Teğetin ordinat eksenlerini kestiği noktalar, bileşenlerin kısmi mol hacimlerini verir. Teğetin eğimi ise o andaki kısmi mol hacimleri farkıdır.

$$\bar{\Phi}_k = \bar{\Phi}_2 + w_1(\bar{\Phi}_1 - \bar{\Phi}_2) \quad (2.41)$$

(2.40) denklemini kısmi öz hacimleri cinsinden de ifade edilebilir.

Tüm bunları dikkate aldığımızda bir ideal çözeltiyi nitelendiren özellikler şöyle özetlenebilir:

- 1) Daha fazla çözücü ilavesiyle seyreltmelerde ısı alışverişi olmaz.
- 2) Bileşenlerin kısmi molar hacimleri çözeltinin bileşimine bağlı değildir.
- 3) Raoult kanununa uyarlar

2.1.4. İdeal Olmayan Sistemler (Gerçek Karışımlar)

Bileşenlerinin arasında karşılıklı etkileşme bulunan sistemler ideal olmayan sistemleri oluştururlar. Bu karşılıklı etkileşmenin sonucunda, kısmi buhar basınçları Raoult kanunuyla ifade edilen bir fonksiyon değildir. Karışmadaki hacim değişimi ΔV_{kar} ile karışma entalpisi ΔH_{kar} sıfırdan farklı olur. Karışımlar arasında görülen bileşik oluşumu ve kısmi karışma ya da hiç karışmama ideal olmayan sistemlerde var olan bileşenler arası etkileşmenin bir sonucudur. Şayet bileşenler arasındaki kuvvetler, bileşenlerin kendi yapı taşları arasındaki kuvvetlerden büyükse sistem bileşik oluşturma, aksi halde ise sınırlı karışma veya hiç karışmama eğilimindedir. İyon çözeltilerinde iyonların karşılıklı etkileşmeleri oldukça büyüktür. Bu nedenle bunlar da ideal olmayan sistemlerdir.

3. EXCESS MOLAR ÖZELLİKLER

Gerçek karışımların termodinamik fonksiyonları ile ideal karışımların termodinamik fonksiyonları arasındaki fark excess termodinamik fonksiyon olarak tanımlanmıştır. Gerçek ve ideal karışımların termodinamik fonksiyonları sırayla Y ve Y_i , olmak üzere excess termodinamik özellik (Y^E) aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$Y^E = Y - Y_i \quad (3.1)$$

Daha önce termodinamik fonksiyonlar arasında yazılan temel termodinamik denklemlerin tümü excess termodinamik fonksiyonlar için de geçerlidir.

İdeal karışımların termodinamik fonksiyonları ya da bu fonksiyonlardaki değişimler teorik yoldan kolaylıkla bulunabilir. Excess termodinamik fonksiyonlar da deneysel yoldan belirlenen aktiflik katsayılarına bağlı olarak bulunabilir. İdeal karışımlar için teorik yoldan bulunan termodinamik fonksiyonlar ya da fonksiyondaki değişimler ile aktiflik katsayılarına bağlı olarak bulunan excess termodinamik fonksiyonlar son eşitlikte yerine yazılarak gerçek karışımların

termodinamik fonksiyonlarına veya bu fonksiyondaki değişmelere kolaylıkla geçilebilir.

Son bağıntı ile verilen genel tanıma göre yazılan excess kimyasal potansiyel (excess molar serbest enerji fonksiyonu) ifadesinden yola çıkarak bir mol karışım için sırayla aşağıdaki termodinamik eşitlikler yazılabilir.

$$\mu_i^E = \mu - \mu_i = (\mu_i^0 + RT \ln \gamma_i X_i) - (\mu_i^0 + RT \ln X_i) = RT \ln \gamma_i \quad (3.2)$$

$$G^E = \sum X_i \mu_i^E = RT \sum X_i \ln \gamma_i \quad (3.3)$$

$$S_P^E = \sum X_i S_i^E = -(\partial G^E / \partial T)_{p,x} = -R \sum X_i \ln \gamma_i - RT \sum X_i (\partial \ln \gamma_i / \partial T)_{p,x} \quad (3.4)$$

$$H^E = G^E + TS_P^E = -RT^2 \sum X_i (\partial \ln \gamma_i / \partial T)_{p,x} = -RT^2 (-\overline{\Delta H}_i / RT^2) = \sum X_i \overline{\Delta H}_i \quad (3.5)$$

Homojen karışımların excess entropisi sıfır ve dolayısıyla karışımın excess molar entalpisi ile excess molar serbest enerjisi birbirine eşit olacağından bileşenlerin kısmi molar entalpileri ile excess kimyasal potansiyelleri de birbirine eşit olacaktır.

$$\overline{\Delta H}_i = \mu_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (3.6)$$

İki bileşenli, düzenli bir karışım için W yalnızca sıcaklığa bağlı olup bileşime bağlı olmayan bir sabit olmak üzere;

$$(\ln \gamma_1) / X_2^2 = (\ln \gamma_2) / X_1^2 = W / RT \quad (3.7)$$

eşitliğinin yazılabileceği daha ayrıntılı incelemeler sonucu ortaya çıkmıştır. Bu eşitliği düzenli karışım olabilme şartı denir.

Karışımların viskozite ve kırma indisi verilerinden excess viskozite ve excess molar kırma indisleri tespit edilebilir. η^E ve n^E sırasıyla karışımın excess viskozitesi ve excess kırma indisi olmak üzere:

$$\eta^E = \eta - (x_1 \eta_1 + x_2 \eta_2) \quad (3.8)$$

$$n^E = n - (x_1 n_1 + x_2 n_2) \quad (3.9)$$

bu bağıntıda η_1 ve η_2 saf bileşenlerin η karışımın viskozitesi; n_1 ve n_2 ise saf bileşenlerin, n karışımın kırma indisleridir.

Viskoziteleri bulunmuş olan sistemler için yukarıdaki termodinamik bağıntıların dışında özellikle Gibbs Serbest enerjisini bulmak teorik olarak daha kolaydır. Viskoziteler kullanarak Gibbs serbest enerjisini şu bağıntıdan hesaplayabiliriz:

$$\Delta G^E = RT \left[\frac{\ln \eta(X_1(M.A)_2)}{P_1} - \left[\frac{X_1 \ln \eta_1(M.A)_1}{P_1} + \frac{X_2 \ln \eta_2(M.A)_2}{P_2} \right] \right] \quad (3.10)$$

İki veya daha fazla bileşenli sıvı-sıvı karışımların excess molar hacimleri (3.11) eşitliği ile ifade edilir.

$$V^E = \sum_{i=1}^N x_i M_i (g^{-1} - g_i^{-1}) \quad (3.11)$$

Burada V^E excess molar hacim, x_i , g_i ve M_i sırasıyla i bileşenin mol kesri, yoğunluğu ($g \cdot mol^{-1}$) ve mol tartısıdır.

Bu tür karışımların kırma indisi de (3.12) eşitliğindeki gibidir.

$$\delta n_D = n_D - \sum_{i=1}^N X_i n_{D_i} \quad (3.12)$$

(3.12) eşitliğinde n_D karışımın kırma indisi, x_i ve n_{D_i} i bileşenin mol kesri ve kırma indisi, δn_D ise excess kırma indisidir.

Genel olarak Y_{12}^E bir excess özellik olmak üzere iki bileşenli karışımların excess molar özellikleri Redlich-Kister eşitliği (3.13) ile tanımlanmaktadır.

$$Y_{12}^E = X_{12} \sum_{i=0}^N A_i (X_1 - X_2)^i \quad (3.13)$$

Burada Y_{12}^E 1 ve 2 bileşenlerinden oluşan karışımın excess molar özelliği, x_1 ve x_2 sırasıyla 1 ve 2 bileşenlerinin mol kesri, N polinomal denklemin mertebesi, A_i , ise polinomal denklemin en küçük kareler metoduyla çözülmüş olan katsayılarıdır.

Benzer şekilde üç bileşenli sistemlerin excess molar özellikleri

$$Y_{123} = Y_{12} + Y_{13} + Y_{23} + X_1 X_2 X_3 (C_1 + C_2 X_1 + C_3 X_2) \quad (3.14)$$

eşitliği ile tanımlanabilmektedir. Burada Y_{12} , Y_{13} ve Y_{23} Redlich–Kister eşitliği ile ifade edilen ilgili karışımların excess özelliklerini göstermektedir. C_1 , C_2 ve C_3 üç bileşenli sisteme ait polinomal denklemin katsayılarıdır.

İki ve üç bileşenli karışımların excess molar özelliklerini ifade eden polinomal denklemin katsayıları en küçük kareler yöntemiyle hesaplanmaktadır. Bu hesaplamalardaki standart sapma değerleri (3.15) eşitliğinden hesaplanır.

$$r = \left[\frac{\sum_{i=1}^{n_{veri}} (z_{deneysel} - z_{hesaplanan})}{n_{veri} - n_{par}} \right]^{1/2} \quad (3.15)$$

Burada z özelliğın değeri, n_{ver} deneysel veri sayısı, n_{par} parametre sayısıdır.

$$Y = X(1-X) \sum_{i=0} A_i (2X-1) \quad (3.16)$$

Bu bilgilere bağılı olarak excess molar hacim şu şekilde tarif edilir.

$$V^E = V - \sum_{i=0}^2 x_i V_i \quad (3.17)$$

V^E molar hacminde, V karışımın, V_i bileşenlerin hacmi, X_i ve V_i ise her bir bileşenin mol kesri ve hacmidir. Molar hacim şu şekilde de yazılabilir.

$$V^E = \sum_{i=2}^2 \frac{X_i M_i}{P} - \sum_{i=1}^2 \frac{X_i M_i}{P_i} \quad (3.18)$$

Böyle olduğu zaman i ; saf bileşenlerin ve karışımların yoğunluklarıdır, M_i ise saf bileşenlerin moleküler ağırlıklarıdır. Her bileşenin (\bar{V}_i) kısmı molar hacmi aşağıdaki gibi tarif edilir.

$$i = \left(\frac{\delta V}{\delta n_i} \right)_{T,P,m_i} \quad (3.19)$$

$$\bar{V}_1 = V^E + V_1 - X_2 \left(\frac{\delta V^E}{\delta X_2} \right)_{P,T} \quad (3.20)$$

$$\bar{V}_2 = V^E + V_2 + (1-X_2) \left(\frac{\delta V^E}{\delta X_2} \right)_{P,T} \quad (3.21)$$

Saf Bileşenlerin molar hacimleri \bar{V}_1 ve \bar{V}_2 'dir. Bunlar formül (3.20) ve (3.21)'den hesaplanabilir.

Redlich–Kister eşitliği kullanılarak kolay bir yoldan \bar{V}_1 ve \bar{V}_2 değerleri hesaplanabilir.

$$V^E = X_2 (1-X_2) \sum A_n (1-X_2)^{n-1} \quad (3.22)$$

Formül (3.22) X_2 ve diğer parametreler formül (3.20) ve (3.21)'de uygulanarak etil alkol ve epiklerhidrinin kısmi molar hacmi çıkarılır.

$$\bar{V}_1 = V_1 + X_2^2 \sum A_i (1-2X_2)^{i-1} + 2X_2^2 (1-X_2) \sum A_i (i-1) (1-2X_2) \quad (3.23)$$

$$\bar{V}_2 = V_2 + (1-X_2)^2 \sum A_i (1-2X_2)^{i-1} + 2X_2 (1-X_2)^2 \sum A_i (i-1) (1-2X_2)^{i-2} \quad (3.24)$$

$X_2=0$ ve $X_1=0$ değerleri yerine konursa

$$\bar{V}_1^\infty = V_1 + \sum A_i (-1)^{i-1} \quad (3.25)$$

$$\bar{V}_2^\infty = V_2 + \sum A_i \quad (3.26)$$

Saf bileşenlerin sonsuz kısmi molar hacimlerini (3.25) ve (3.26) eşitlikleri ile gösterilmektedir.

3.1. Viskozite

Bir akışkan tabakasının diğer akışkan tabakası üzerinden akışına karşı gösterdiği dirence viskozite adı verilir. Bir başka deyimle viskozite sıvıların akmaya karşı gösterdikleri dirençtir. Ve η ile simgelenir. Bu direncin, akışkanın molekülleri arasındaki iç sürtünmelerden ileri geldiği kabul edilir. Bir akışkanın tabakalarının

birbirine göre akışının iki şekilde olduğu düşünülür. Tabakaların birbirine paralel olduğu düzgün akışa laminar akış (streamline) denir.

Viskozitenin tanımını daha iyi anlayabilmek için bir kaptaki bir akışkanı düşünelim. Akışkan tabakaları birbirine göre farklı hızlarda hareket etmektedir. Akışkan tabakalarının birbirine paralel olduğu düzgün akış yapan (laminar akış) bir akışkanın yüzeyi A olan ve birbiri üzerinde kayan iki sıvı tabakası düşünelim. A yüzeyi bu akışkanın B yüzeyi üzerinden bu yüzeye göre v bağlı hızı ile akmakta olsun. A yüzeyinin B ye göre v hızı ile hareketini sağlamak için gereken itici kuvvetin (f), A yüzeyi ve v hızı ile doğru orantılı, bu iki tabaka arasındaki r uzaklığı ile ters orantılı olduğu bulunmuştur.

$$f \propto \eta A v / l \quad (3.27)$$

Bu orantı ifadesi orantı katsayısı kullanılarak

$$f = \eta A v / l \quad (3.28)$$

şeklinde bir eşitlik olarak yazılır. Bu eşitlikteki η orantı sabitine viskozite katsayısı adı verilir. Viskozite katsayısı deney şartlarına bağlı olmakla beraber, her akışkan için özel ve değişmez bir büyüklüktür. Bu eşitlikten viskozite katsayısı için

$$\eta = f l / A v \quad (3.29)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitliğe göre uzaklık, yüzey ve hızı birim alarak tanım yapmak gerekirse; birim yüzeyli ($A=1 \text{ cm}^2$) bir akışkan tabakasını 1 cm uzaklıktaki ($l=1 \text{ cm}$) birim yüzeyli akışkan tabakasına göre birim hızla ($v=1 \text{ cm s}^{-1}$) hareket ettiren kuvvet viskozite olarak tanımlanır. CGS birim sisteminde viskozite birimi poise'dır.

$$1 \text{ poise} = \frac{\text{din} \times \text{cm}}{\text{cm}^2 \times \text{cm} \times \text{sn}^{-1}} = \frac{\text{din} \times \text{sn}}{\text{cm}^2} = \text{poise} \quad (3.30)$$

Poise'ın SI birim sistemindeki boyutları ise $\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ dir. Bir poise, SI birim sistemindeki karşılığının onda birine eşittir.

3.1.1. Viskozitenin Ölçülmesi

Sıvıların akmaya karşı gösterdiği direnç gazlarınkine göre çok büyüktür. Gazların viskozitesi sıcaklıkla arttığı halde sıvıların pek çoğunun viskozitesi sıcaklıkla azalır. Gazların viskozitesi düşük ve orta basınçlarda basınca bağlı değildir. Halbuki basınç artışı sıvılarda viskozitenin artmasına yol açar.

Sıvıların viskozitelerinin ölçümünde kullanılan metotların çoğu Poiseuille veya Stokes eşitliklerine dayanır. Uygulamada herhangi bir akışkanın viskozitesi ölçülürken kapiler bir borudan akışı takip edilir. Poiseuille'ye göre akışkanın kapilerin iç çeperine en yakın olan tabakası (çeperle temasta olan tabakası) hareketsiz kabul edilir. Borunun en ortasında ise akışkanın hızı en fazladır. Akışkanın boruda akması için itici bir kuvvet gerekir. Hareketsiz olduğu kabul edilen en dıştaki tabakaya göre, daha içteki tabakaları hareket ettirmek için gereken kuvvetler integre edilerek akışkanın akması için gereken toplam itici kuvvet bulunur. Buna bağlı olarak kapiler boru içerisinde akışkanın akış hızı;

$$\text{Akış hızı} = \frac{\pi(P_1 - P_2)r^4}{8l\eta} \quad (3.31)$$

Bu eşitlikte P_1 ve P_2 kılcal borudaki akışkanın iki noktasındaki basınçlar, r kapiler borunun yarıçapı, l borunun uzunluğu ve η akışkanın viskozitesidir. Birim zamanda akan akışkan hacmi, V/t , akış hızı olarak ve bu iki nokta arasındaki basınç farkı; $P_1 - P_2 = P$ alınırsa akışkanın viskozitesi için

$$\eta = \frac{\pi P r^4 t}{8lV} \quad (3.32)$$

bağıntısı elde edilir. Bu eşitlik Poiseuille eşitliği olarak bilinir. Bu eşitlik değişik akışkanlara uygulanabilir. Gazlara uygulanması halinde, akış hızının 1 atmosferde borudan bir saniyede geçen gaz hacmi olarak ölçülür. Denklemdaki terimlerin hepsi CGS birimleri olarak alınırsa η poise olarak bulunur.

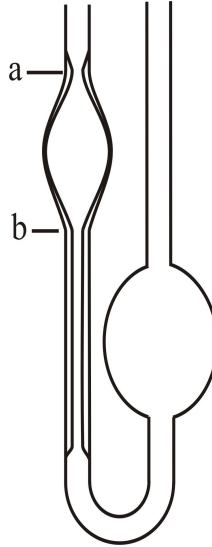
Sıvıların viskozitesi ölçülürken laminar akış gösteren yani Reynold sayısı 2100'den küçük olan sıvı sistemlerinde ölçüm yapılır. Sıvıların viskozitelerini

ölçmek için amaca uygun olarak ya da viskozitesi ölçülecek sıvının türüne göre değişik viskozimetreler kullanılır. Bunlardan Oswald viskozimetresi, Engler viskozimetresi, Washburn viskozimetresi sayılabilir.

Viskozimetre ile ölçüm yapılırken viskozimetre dik tutulur ve sıvının iki işaret çizgisi arasından geçen süre kronometre ile tayin edilir. Viskozimetrede sıvının akışını sağlayan basınç; iki işaret çizgisi arasından geçen V hacmindeki sıvının yüksekliğine (h), yoğunluğuna (ρ) ve yer çekim kuvvetine (g) bağlıdır. Şekil 3.1

$$\eta = \frac{hg\rho\pi r^4 t}{8LV} \quad (3.33)$$

Bir sıvı için bu eşitlikteki bütün terimlerin çok hassas şekilde ölçülebilmesi halinde sıvının mutlak viskozitesini bulmak mümkün olabilir. Ancak bu çok zordur, özellikle kapiler borunun yarıçapının doğru olarak ölçülmesi son derece zordur. Bu bakımdan mutlak viskozite tayini yerine sıvıların viskoziteleri oranı ya da viskozitesi bilinen uygun bir referans sıvı, örneğin su, kullanılmak suretiyle aynı viskozimetre kullanılarak karşılaştırma ile viskozitesi bilinmeyen sıvının viskozitesi tayin edilir. İki ayrı sıvı için aynı viskozimetre ile yapılan ölçümlere göre ;



Şekil 3.1 Oswald Viskozimetresi

$$\eta_1 = \frac{hg\pi r^4}{8lV} \rho_1 t_1 \quad (3.34)$$

$$\eta_2 = \frac{hg\pi r^4}{8lV} \rho_2 t_2 \quad (3.35)$$

şeklinde iki değişik şekilde yazılır. Kullanılan viskozimetre için h, V, l, r değerleri aynıdır. Değişen sadece sıvıların yoğunluğu (ρ), ve akış zamanı (t) dir. Buradan iki sıvının viskozite oranı için

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_2 t_2} \quad (3.36)$$

eşitliği bulunur. Sıvılardan biri; viskozite katsayısı (η_1) ve yoğunluğu (ρ_1) bilinen bir karşılaştırma sıvısı olarak alınır, viskozitesi bilinmeyen sıvının yoğunluğu (ρ_2) bilirse viskozitesi (η_2) bu bağıntıdan hesaplanır. Bunun için aynı hacimdeki her iki sıvının viskozimetreden akış süreleri, t_1 ve t_2 tayin edilir. Genellikle karşılaştırma sıvısı olarak su alınır. Viskozite sıcaklıkla değiştiğinden ölçümler bir sabit sıcaklık banyosunda sabit sıcaklıkta yapılır.

Stokes kanundan yararlanılarak da sıvıların viskozite katsayıları tayin edilebilmektedir. Stokes kanuna göre r yarıçapında yoğunluğu ρ_k olan bir kürecik (bilya) yoğunluğu ρ_s olan bir sıvı içerisinde yer çekimi etkisinin ile düşmesi sırasında f kuvvetine maruz kalır. Bu kuvvet

$$f = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_k - \rho_s) g \quad (3.37)$$

bağıntısı ile verilmektedir. Bilya bu kuvvetin etkisi altında hızlanarak düşer. Bu sırada bilya, içinde hareket ettiği sıvı tarafından bir sürtünme direncine maruz kalmaktadır. Bu direnç bilyanın hızı ile artar ve sonunda kürecik sabit bir hızla düşmeye başlar. Bu durumdaki bilyaya etki eden sürtünme kuvveti Stokes 'e göre

$$f^1 = 6\pi r \eta v \quad (3.38)$$

bağıntısı ile verilmiştir.

$$6\pi r\eta v = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho_k - \rho_s)g \quad (3.39)$$

Bu bağıntıda r bilyenin yarıçapı, v limit hız, η sıvının viskozite katsayısıdır. Limit hıza ulaşan bilyeye etki eden yerçekimi kuvveti ile zıt yönde etki eden sürtünme kuvveti birbirine eşit olacağından $f = f^1$ olur.

Buradan sıvının viskozitesi,

$$\eta = \frac{2r^2(\rho_k - \rho_s)g}{9v} \quad (3.40)$$

eşitliği elde edilir. Bu bağıntı, sıvı içinde düşmekte olan bilyenin yarıçapının sıvı molekülleri arasındaki uzaklıktan büyük olması halinde geçerlidir. Küre, sıvı içerisinde h yüksekliğini t sürede düşerse, düşme hızı için $v = h/t$ yazılabilir. (3.40) eşitliği

$$\eta = \frac{2r^2g(\rho_k - \rho_s)t}{9h} \quad (3.41)$$

eşitliği kullanılarak bir sıvının viskozite katsayısını tayin etmek mümkündür. Bu amaçla falling ball (düşen küre) metodu adı verilen bir metod geliştirilmiştir. Bu metotta sabit sıcaklıktaki bir termostata daldırılmış silindirik şeklindeki uzunca bir kap içerisine viskozite katsayısı ölçülecek sıvı konulur. Cam ya da uygun çelikten yapılmış küçük bir kürenin sıvının üst kısmından bırakılarak aşağıya doğru düzgün bir hızla düşmesi sağlanır. Bunun için kürenin yoğunluğu ve yarıçapı uygun şekilde seçilir. Kürenin iki çizgi arasındaki düşme süresi kronometre ile ölçülür. Bu amaçla düzenlenmiş viskozimetrelere falling ball viskozimetresi adı verilir. Böyle bir viskozimetrede yoğunlukları ρ_1 ve ρ_2 olan iki sıvıda yoğunluğu ρ_k olan bir çelik küre aynı h yüksekliğinden sırayla t_1 ve t_2 sürede düşüyorsa bu iki sıvının viskoziteleri oranı (3.36) eşitliğinden

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{(\rho_k - \rho_1)t_1}{(\rho_k - \rho_2)t_2} \quad (3.42)$$

bağıntısı bulunur. Sıvılardan biri viskozite katsayısı bilinen karşılaştırma sıvısı alınarak diğerinin viskozite katsayısı bulunur.

Karşılaştırma sıvısı su ise

$$\frac{\eta_0}{\eta} = \frac{(\rho_k - \rho_0)t_0}{(\rho_k - \rho)t} \quad (3.43)$$

eşitliği geçerli olur.

3.1.2. Viskozitenin sıcaklıkla değişimi

Sıvıların viskozitesi genellikle sıcaklık artışı ile azalmaktadır. Sıvılarda viskozitenin sıcaklıkla değişimi

$$\eta = Ae^{E/RT} \quad (3.44)$$

bağıntısı ile verilmektedir. Bu bağıntıda A bir sabit, E ise viskoz akışın aktivasyon enerjisi adını alır ya da sıvının akması için aşılması gereken minimum enerjidir. (3.44) eşitliğinin logaritması alınırsa,

$$\ln \eta = \frac{E}{RT} + \ln A \quad (3.45)$$

$$\log \eta = \frac{E}{2,303RT} + \log A \quad (3.46)$$

$\ln \eta$ ile $1/T$ arasında çizilecek doğrunun eğiminden E bulunur. Sıvıların E değerlerinin sıvıların gizli buharlaşma ısılarının yaklaşık 1/3 üne eşit olduğu bulunmuştur.

3.2. Sıvıların Yoğunlukları ve Tayini:

Birim hacimdeki bir sıvının kütlesine bu sıvının yoğunluğu denir ve genellikle gr/cm^3 birimi ile belirtilir. Bu tanıma göre bir sıvının (d) yoğunluğu

$$d = \frac{m}{v} \quad (3.47)$$

bağıntısı ile belirlidir.

Sıvıların yoğunluklarının saptanmasında türlü yöntem ve aygıtlar vardır. Bu yöntemlerden biri Archimedes ilkesine dayanmaktadır. Bu prensibe göre, bir sıvı içerisine batırılan herhangi bir cisim yerini değiştirdiği sıvının kütlesi kadar bir yükseltme kuvvetinin etkisinde kalır. Westphal terazisi bu ilkeden yararlanarak yapılmış bir yoğunluk ölçme aygıtıdır. Bir diğer aygıt ise hidrometreler adını verdiğimiz cihazlardır. Hidrometreler sıvı içerisine batırılır ve hangi çizgiye kadar batmışsa okunan rakam doğrudan doğruya sıvının yoğunluğunu gösterir. Yoğunluklar sıcaklık ile değiştiğinden yapılan ölçümler de sıcaklıkları da kaydetmek gereklidir.

4. KAYNAK ARAŞTIRMASI

4.1. Literatür Özetleri

Bu konuda pek çok bilimsel çalışmalar yapılmış olup, yapılan yayınlarda ideal olmayan karışımların (sıvı ya da gaz karışımları) termodinamik özellikleri incelenmiştir.

Shafkat ve ark. 1995, karışımların yoğunluğunu hesaplamak amacıyla 298.15 K ve 473.15 K sıcaklıkları arasında vakumlu piknometre kullanarak benzen-hekzan karışımının artık (excess) termodinamik özelliklerini incelemişlerdir. Bu değerlerden faydalanarak sistemin artık hacim değerlerini hesaplanmışlardır.

Aminabhavi ve ark. 1987, artık hacim hesaplamasının yanı sıra, sistemin artık viskozitesini, artık kırılma indislerini ve artık Gibbs serbest enerjisini tayin etmişlerdir. Sistemin artık Gibbs serbest enerjisini karışımların viskozitelerini kullanarak bulmuşlardır. Özellikle bu çalışmaya ışık tutacak olan bu yayında karışımların artık viskozite ve artık kırılma indisleri de hesap edilmiştir.

Wu ve ark. 1994, 293.15 K ve 298.15 K de sekiz farklı n-alkan bileşiklerinin yoğunluklarını ve bunlara bağlı olarak artık molar hacimlerini tayin etmişlerdir. Bu karışımların yoğunluklarını Antan Paar DMA 60/6002 dansimetresi kullanarak, saf maddelerin yoğunluklarını ise literatürden faydalanarak bulmuşlardır.

Allen ve Charles 1990, saf çözücülerin entalpi ve molar hacimlerinden faydalanarak artık hacim ve artık entalpi arasındaki ilişkileri incelemişlerdir.

Jain ve Dhar 1994, 298.15 K, 308.15 K ve 318.15 K de toluen-etilbenzen, toluen-propilbenzen ve toluen-hekzilbenzen karışımlarının artık molar hacimlerini inceleyerek Antan Paar DMA 60/6002 dansimetresi ile de yoğunluklarını tayin etmişlerdir. Toluene-propilbenzen karışımları (negatif bölgede) azalan bir seyir gösterirken, toluen-butilbenzen ve toluen-hekzilbenzen karışımları (pozitif bölgede) artan bir seyir göstermişlerdir. Bu artma veya azalma durumu karışımlardaki itme veya çekme kuvvetlerinin birbirlerine karşı büyük veya küçük olmasıyla açıklanmıştır.

Jain ve Dhar 1994, bir başka çalışmalarında aynı karışımların (toluen-etilbenzen, toluen-propilbenzen ve toluen-hekzilbenzen) aynı sıcaklıklardaki (298.15 K, 308.15 K ve 318.15 K de) artık entalpilerini kalorimetre kullanarak tayin etmişlerdir.

Alonso ve ark. 1983, bazı n-alkoksietanol ile propilamin karışımlarının 298.15 K de artık hacim ve viskozitelerini tayin etmişlerdir. Karışımların yoğunlukları vakumlu piknometre ile bulunurken viskoziteleri viskozimetre ile tayin edilmiştir. Karışımların artık hacim değerleri ve artık viskoziteleri gerekli bağıntıları kullanarak hesaplamışlardır.

Beg ve ark. 1995, sabit sıcaklıkta su geçirilebilen bir piknometre kullanılarak yoğunluk değerlerini hesaplamış, bu değerlerden de hacim değerlerine geçerek artık hacim değerleri hesaplamışlardır. Bu yöntem daha önce yapılan çalışmalarda daha geniş bir sıcaklık aralığını dolayısıyla karışımın gaz fazında olduğu durum içinde yapılmıştır.

Roux ve ark. 1999, Polietilen glikollerin su ile 278 K ve 328 K aralığında excess molar hacimlerini ve excess molar ısı kapasitelerini sıcaklığa bağlı olarak, mol kesrinin bir fonksiyonu şeklinde belirlemişlerdir. Polietilen glikolun miktarı artıkça excess molar hacimlerin negatif değerler aldığını ve sıcaklık azalmasıyla da düştüğünü saptamışlardır. Sıcaklık artışı ile sürekli pozitif olan excess molar ısı kapasitelerinin daha pozitif olduğunu görmüşlerdir. Araştırmacılar yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerle çalışıldığında mol kesri yerine kütle kesrinin kullanılmasıyla mol kesrine bağlı hesaplamalarda meydana gelen belirsizliklerin ortadan kalktığını ortaya koymuşlardır. Kütle kesri ile yapılan hesaplamaları daha sonra molar özelliklere çevirmişlerdir.

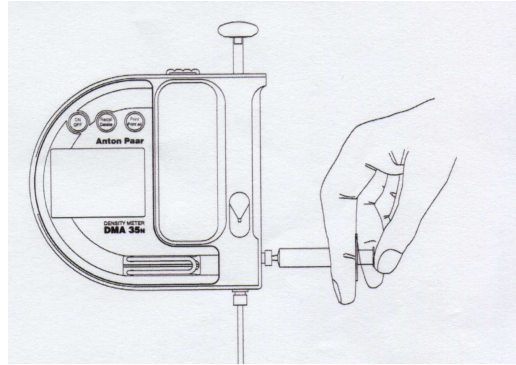
Alonso ve ark. 1983, toluen ile n-alkan karışımlarının artık hacim değerlerini önce karışımların yoğunluklarını hesaplamak suretiyle hesaplanmışlardır.

5. MATERYAL VE METOD

Deneylerde kullanılan epiklorhidrin, etil alkol, metil alkol, izopropil alkol ve tert-bütül alkol Merck firmasından temin edilmiştir. Epiklorhidrin tekrar destile edilerek % 99 saflıkta elde edildi.

5.1. Ölçümlerde Kullanılan Cihaz ve Düzenekler

İki bileşenli epiklorhidrin+alkol karışımlarının excess molar özelliklerinin incelenmesi için yapılan yoğunluk ölçümleri Anton Paar DMA 35N Densimetre (Şekil 5.1) ile gerçekleştirilmiştir. Densimetrenin kalibrasyonu 3 kere destile edilmiş su kullanılarak yapıldığında 20 °C de 0,9981 g/cm³ olarak ölçülmüştür [15]. Sonuçlar Tablo 5.1-4’de verilmiştir.



Şekil 5.1 Anton Paar DMA 35N Densimetre

İki bileşenli aynı karışımların viskoziteleri Oswald viskozimetresi ile ölçülmüştür. Sonuçlar Tablo 5.1-4’de verilmiştir. Oswald viskozimetresi, kromik asitle yıkanarak, temizlenir ve saf su ile tekrar yıkandıktan sonra kurutulur. Ölçüm alınacak sıcaklığa ayarlanmış olan termostata yerleştirilir. Viskozimetreye 10 ml saf su konularak 10-15 dk süreyle termal dengeye gelmesi beklenir. Saf su, bir lastik hortum vasıtasıyla kapilerin ilk çizgisine (a) kadar çekilir. Bundan sonra sıvı akmaya bırakılır ve aynı anda kronometre çalıştırılır. Sıvı seviyesi kılcak borunun ikinci çizgisine (b) geldiğinde kronometre durdurularak akma için geçen süre (t_1)

kaydedilir. Aynı işlem aynı sıcaklıkta viskozite katsayısı ölçülmek istenen sıvı içinde tekrarlanır, (a) ve (b) çizgileri arasındaki akış süresi (t_2) bulunur. Suyun o sıcaklıktaki viskozite katsayısı (η_1) ile su ve viskozite katsayısı ölçülmek istenen sıvının o sıcaklıktaki yoğunlukları el kitabından bulunarak

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_2 t_2} \quad (5.1)$$

eşitliği kullanılarak viskozite katsayısı ölçülmek istenen sıvının viskozite katsayısı (η_2) hesaplanır.

En yaygın şekilde kullanılmakta olan Abbe refraktometresinin çalışma prensibi doğrudan doğruya sınır açısının ölçülmesine dayanmaktadır. Refraktometre güneş ışığı alabilecek şekilde pencere kenarına konur.

Refraktometrenin su ceketinden sabit sıcaklıkta su geçmesi sağlanır. Kırma indisine bakılacak sıvı refraktometrenin iki prizması arasına konur. Aydınlik ve karanlık bölge arasındaki çizgi refraktometrenin vizörü içerisinde görülecek şekilde, sağ taraftaki düğme ile ayarlanır. Çizginin aydınlık ve karanlık kısımları tam olarak iki eşit kısma ayırdığı gözlendikten sonra, prizmaları ayarlayan düğme ile, vizörde tek renkli, belirgin ışığın gözlenmesi sağlanır. Daha sonra vizörden, skala üzerindeki maddenin kırma indisine tekabül eden değer okunur.

Her bir sıcaklıkta yaklaşık 10'ar defa okuma yapılır. Bu değerlerin ortalaması alınır. Yeni bir madde ile çalışılırken, prizma açılarak önce az alkolle ve yumuşak bir kağıt ile (kağıt mendil olabilir) ve sonra da ölçüm yapılacak sıvı ile silinir.

Karışımların kırma indisleri Abbe refraktometresi ile 295,15 K ve 306,15 K'de yapılmış olup, sonuçlar Tablo 5.1-4'de verilmiştir.

Tablo 5.1 Epiklorhidrin+Metil alkol ikili karışımının 295,15 K ve 306,15 K deki deneysel excess molar özellikleri

X	d (g/cm ³)		-Δη, mPa		n	
	295,15 K	306,15 K	295,15 K	306,15 K	295,15 K	306,15 K
1,00	1,226524	1,189312	1,04010	0,95280	1,43565	1,43565
0,97	1,214968	1,177727	1,01614	0,93222	1,43565	1,43567
0,94	1,204415	1,167043	0,99449	0,91345	1,43560	1,43533
0,89	1,185118	1,147504	0,95697	0,88051	1,43560	1,42545
0,80	1,152456	1,114434	0,89925	0,82867	1,43560	1,42512
0,66	1,103799	1,065169	0,82553	0,76005	1,42537	1,41465
0,51	1,049343	1,010031	0,75806	0,69443	1,42523	1,40415
0,39	1,007677	0,967844	0,71538	0,65141	1,42508	1,38345
0,34	0,989054	0,948988	0,69841	0,63402	1,43550	1,38340
0,30	0,974769	0,934524	0,68617	0,62140	1,43550	1,38310
0,26	0,958652	0,918206	0,67309	0,60789	1,38320	1,37264
0,23	0,950343	0,980978	0,66661	0,60120	1,38295	1,36235
0,21	0,940328	0,899652	0,65907	0,59342	1,37275	1,36211
0,17	0,928077	0,887248	0,65014	0,58424	1,38300	1,35175
0,15	0,919309	0,878371	0,64396	0,57791	1,37270	1,35155
0,11	0,907596	0,866511	0,63593	0,56976	1,37270	1,34112
0,08	0,896263	0,855037	0,62839	0,56218	1,37277	1,34080
0,06	0,888249	0,846922	0,62318	0,55700	1,35127	1,34053
0,04	0,879836	0,838404	0,61780	0,55172	1,34066	1,33025
0,01	0,870993	0,825945	0,61225	0,54633	1,33025	1,32123
0,00	0,866141	0,824480	0,60940	0,54360	1,33000	1,32654

Tablo 5.2 Epiklorhidrin+izo-propil alkol ikili karışımının 295,15 K ve 306,15 K deki deneysel excess molar özellikleri

X	d (g/cm ³)		-Δη (mPa)		n	
	295,15 K	306,15 K	295,15 K	306,15 K	295,15 K	306,15 K
1,00	1,18240	1,16330	1,029558	0,915446	1,43562	1,43555
0,98	1,17585	1,15675	1,013699	0,943448	1,43565	1,43565
0,97	1,16951	1,15042	1,003378	0,941707	1,43565	1,43555
0,94	1,15744	1,13837	0,986988	0,936861	1,43565	1,43545
0,88	1,13548	1,11644	0,965779	0,923866	1,42537	1,42053
0,79	1,09863	1,07963	0,945568	0,894391	1,43555	1,42251
0,66	1,05015	1,03122	0,931464	0,857683	1,42540	1,41648
0,55	1,00653	0,98766	0,927259	0,842518	1,42525	1,40445
0,49	0,98481	0,96597	0,932028	0,846234	1,43570	1,40435
0,45	0,96709	0,94826	0,944051	0,859236	1,40421	1,40415
0,39	0,94586	0,92706	0,965645	0,881491	1,40400	1,39345
0,36	0,93436	0,91557	0,985046	0,900219	1,39380	1,39834
0,33	0,92000	0,90123	1,017265	0,929743	1,39370	1,39537
0,28	0,90157	0,88283	1,076182	0,978561	1,39360	1,39136
0,25	0,88778	0,86906	1,134388	1,023869	1,39350	1,38034
0,20	0,86852	0,84982	1,242806	1,100895	1,38327	1,38633
0,15	0,84888	0,83021	1,390031	1,197247	1,38315	1,38731
0,11	0,83437	0,81572	1,527475	1,281008	1,38295	1,38429
0,07	0,81854	0,79991	1,709541	1,385404	1,37276	1,37528
0,02	0,80120	0,78259	1,957279	1,516323	1,37280	1,37265
0,00	0,79190	0,77330	2,104244	1,590241	1,37270	1,37255

Tablo 5.3 Epiklorhidrin+t-butil alkol ikili karışımının 295,15 K ve 306,15 K deki deneysel excess molar özellikleri

X	d (g/cm ³)		-Δη (mPa)		n	
	295,15 K	306,15 K	295,15 K	306,15 K	295,15 K	306,15 K
1,00	1,160029	1,140249	0,852125	0,952365	1,43420	1,433643
0,99	1,157545	1,139612	0,852849	0,944014	1,43343	1,433518
0,97	1,152335	1,134468	0,854921	0,942615	1,43269	1,432758
0,95	1,142327	1,124586	0,869027	0,942102	1,43126	1,431297
0,90	1,123817	1,106308	0,883856	0,945375	1,42862	1,428595
0,82	1,091857	1,074715	0,898468	0,950045	1,42405	1,423293
0,71	1,048015	1,031467	0,916059	0,957181	1,41778	1,417353
0,60	1,006706	0,990669	0,959673	0,982321	1,41188	1,411025
0,54	0,985435	0,969666	0,989746	1,005035	1,40884	1,408395
0,50	0,967714	0,952168	1,021697	1,032218	1,40631	1,405808
0,44	0,946062	0,930788	1,073204	1,079582	1,40322	1,402648
0,41	0,934119	0,918995	1,108957	1,114224	1,40151	1,400904
0,37	0,919007	0,904073	1,164016	1,168783	1,39935	1,398698
0,32	0,899271	0,884585	1,256346	1,261719	1,39653	1,395818
0,29	0,883803	0,869312	1,342532	1,302114	1,39438	1,393623
0,23	0,862851	0,848623	1,505335	1,517226	1,39132	1,390501
0,17	0,840587	0,826639	1,723268	1,742137	1,38814	1,387251
0,13	0,823814	0,810076	1,928732	1,954274	1,38575	1,384803
0,08	0,805199	0,791695	2,205397	2,239643	1,38309	1,382086
0,03	0,784421	0,771179	2,553098	2,597612	1,38012	1,379053
0,00	0,732731	0,761125	2,822552	2,832772	1,37850	1,372374

Tablo 5.4 Epiklorhidrin+ etil alkol ikili karışımının 295,15 ve 306,15 K deki deneysel excess molar özellikler

X	d (g/cm ³)		-Δη (mPa)	
	295,15 K	306,15 K	295,15 K	306,15 K
1,00	1,19180	1,18220	0,95090	1,01900
0,98	1,18359	1,17390	0,94556	1,01041
0,96	1,17575	1,16597	0,93507	0,99622
0,92	1,16105	1,15111	0,92751	0,98729
0,84	1,13508	1,12484	0,90331	0,96278
0,73	1,09360	1,08290	0,86610	0,93247
0,59	1,04274	1,03146	0,83959	0,91854
0,48	1,00021	0,98846	0,84835	0,93325
0,42	0,98007	0,96810	0,86732	0,95286
0,38	0,96412	0,95196	0,88433	0,96908
0,33	0,94557	0,93320	0,90667	0,98960
0,30	0,93575	0,92327	0,93411	1,01414
0,27	0,92372	0,91111	0,96500	1,04127
0,22	0,90865	0,89587	1,00999	1,08021
0,19	0,89762	0,88472	1,05042	1,11488
0,15	0,88257	0,86950	1,08314	1,14281
0,11	0,86765	0,85441	1,13853	1,18996
0,08	0,85687	0,84351	1,18226	1,22713
0,05	0,84535	0,83186	1,24671	1,28197
0,02	0,83301	0,81938	1,29009	1,31895
0,00	0,82650	0,81280	1,32210	1,34630

6. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

İki bileşenli epiklorhidrin + alkol (etil alkol, metil alkol, i-propil alkol ve t-bütil alkol) bileşimleri ve saf bileşenlerinin yoğunluğu $1 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ olarak DMA 35 N model dansimetre kullanılarak ölçüldü. Karışımlar saf sıvıların bilinen kütlelerinin karıştırılmasıyla hazırlandı. Bu işlem buharlaşmadan dolayı kütle kaybını en aza indirmek için ağız kısmı dar ve kapağı bulunan şişelerde yapıldı.

Viskozite η ölçümleri Oswald viskozimetresi kullanılarak gerçekleştirildi. Hazırlanan iki bileşenli karışımlar viskozimetreye ilave edilip 295,15 K ve 306,15 K deki su banyosuna daldırılarak 15 dakika beklenip termal dengeye gelmesi sağlandıktan sonra akış süresi kronometre ile belirlendi.

Yoğunluk ölçümünden yararlanılarak hesaplanan excess molar hacim V^E ;

$$V^E = \frac{X_1 M_1 + X_2 M_2}{\rho} - \frac{X_1 M_1}{\rho_1} - \frac{X_2 M_2}{\rho_2} \quad (6.1)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Burada X_1 ve X_2 epiklorhidrin ve alkolün mol kesri, M_1 ve M_2 epiklorhidrin ve alkolün mol kütleleri, ρ_1 ve ρ_2 ise epiklorhidrin ve alkolün yoğunluk değerleridir. ρ değeri ise karışımın yoğunluğunu göstermektedir. 295,15 K ve 306,15 K de epiklorhidrin+alkol ikili karışımlarının excess molar hacimleri sırasıyla Tablo 6.1-4'te gösterildiği gibidir.

Excess molar hacimler Redlich-Kister denkleminde gerekli değerler yerine konularak aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır[16];

$$V^E = X_1 X_2 \sum_{i=1}^2 A_i (X_1 - X_2)^i \quad (6.2)$$

yukarıdaki eşitlikte sapma ve katsayılar 295,15 K ve 306,15 K de epiklorhidrin+alkol karışımlarının akış zamanı ve ölçülen yoğunlukları kullanılarak viskoziteleri eşitlik (6.3) kullanılarak hesaplandı [17,18].

$$\Delta\eta = \eta - (X_1 \eta_1 + X_2 \eta_2) \quad (6.3)$$

Deneysel olarak elde edilen viskozite(η)'nin değerlerindeki sapma Redlich-Kister eşitliği ile dzeldilmiřtir.

$$Q = X_1 X_2 \sum H_i (X_1 - X_2)^i \quad (6.4)$$

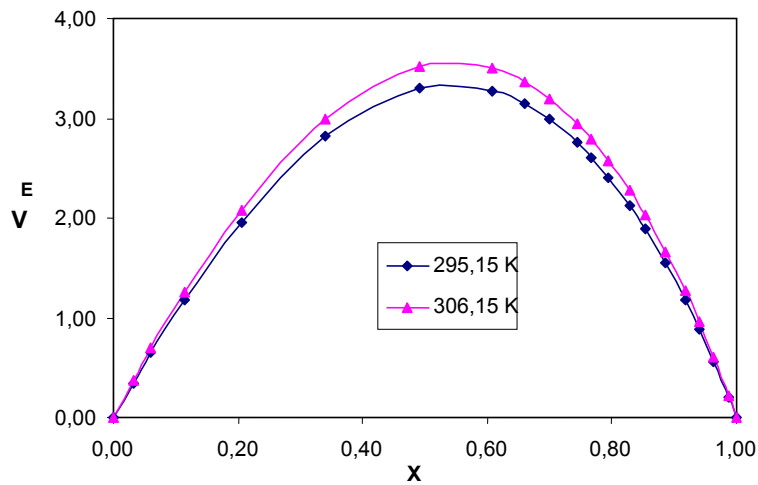
burada $Q = \Delta\eta$ (mPa s)'dir. Excess Gibbs enerjisi aşağıdaki eşitliğe (6.5) eşitliğine gre hesaplanır;

$$\frac{\Delta G^{*E}}{RT} = \ln\left(\frac{\eta V}{\eta_2 V_2}\right) - X_1 \ln\left(\frac{\eta_1 V_1}{\eta_2 V_2}\right) \quad (6.5)$$

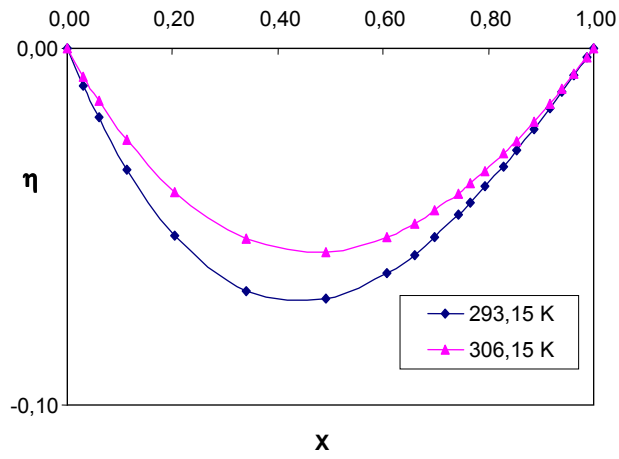
V , V_1 ve V_2 ikili karışımların ve saf bileşenlerin molar hacimleridir. ΔG^{*E} 'nin hesaplanan değerleri Tablo 6.1-4'de gösterilmiştir. İkili karışımların (epiklorhidrin+alkol) excess molar hacimleri, viskoziteleri ve Gibbs serbest enerjileri Şekil 6.1-12'de gösterildiği gibidir.

Tablo 6.1 Epiklorhidrin+metil alkol ikili karışımının 295,15 K ve 306,15 K deki hesaplanan excess molar özellikleri

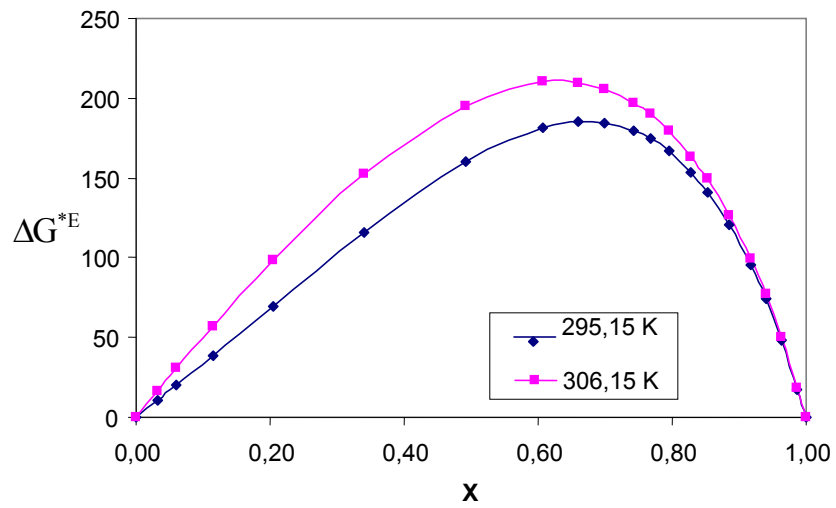
X	V^E (cm ³ /mol)		$\Delta\eta$ (mPa)		ΔG^{*E} (J/mol)	
	295,15 K	306,15 K	295,15 K	306,15 K	295,15 K	306,15 K
1,00	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,00000	0,000000
0,97	0,3446	0,3646	-0,0105	-0,0078	10,38754	16,19910
0,94	0,6539	0,6919	-0,0195	-0,0146	20,24143	31,06909
0,89	1,1816	1,2513	-0,0340	-0,0256	38,47207	57,34226
0,80	1,9576	2,0758	-0,0526	-0,0403	69,71372	98,82254
0,66	2,8155	2,9916	-0,0681	-0,0535	115,50979	152,12302
0,51	3,2976	3,5129	-0,0703	-0,0572	159,91210	195,00721
0,39	3,2766	3,4980	-0,0631	-0,0529	181,47917	209,96032
0,34	3,1452	3,3612	-0,0578	-0,0491	185,11035	209,62800
0,30	2,9895	3,1974	-0,0530	-0,0454	184,44401	205,67248
0,26	2,7535	2,9478	-0,0467	-0,0406	179,29754	196,68640
0,23	2,6057	2,7909	-0,0433	-0,0378	174,51518	189,91299
0,21	2,4037	2,5761	-0,0388	-0,0343	166,57803	179,61185
0,17	2,1189	2,2726	-0,0331	-0,0295	153,19440	163,42656
0,15	1,8890	2,0272	-0,0288	-0,0259	140,82946	149,15442
0,11	1,5466	1,6611	-0,0228	-0,0207	120,20351	126,15590
0,08	1,1757	1,2637	-0,0168	-0,0154	95,19516	99,09283
0,06	0,8890	0,9561	-0,0124	-0,0114	74,13374	76,75016
0,04	0,5657	0,6087	-0,0077	-0,0072	48,67265	50,11938
0,01	0,2003	0,2157	-0,0026	-0,0025	17,82481	18,25732
0,00	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,00000	0,00000



Şekil 6.1 Epiklorhidrin+metil alkol karışımının excess molar hacminin, mol kesri ile değişimi



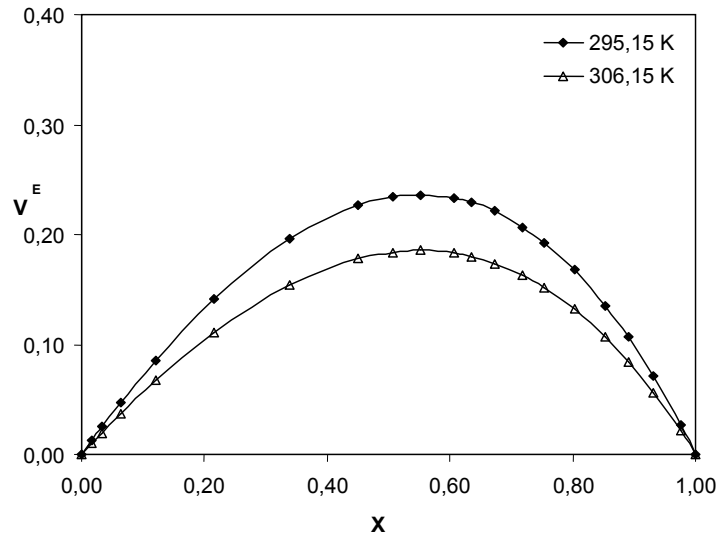
Şekil 6.2 Epiklorhidrin+metil alkol karışımının viskozitesinin, mol kesri ile değişimi



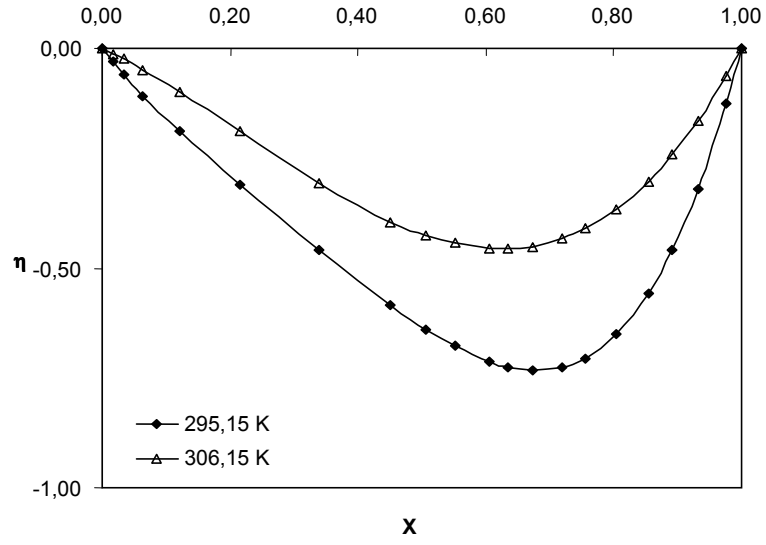
Şekil 6.3 Epiklorhidrin+metil alkol karışımının Gibbs serbest enerjisinin, mol kesri ile değişimi

Tablo 6.2 Epiklorhidrin+i-propil alkol ikili karışımının 295,15 K ve 306,15 K deki hesaplanan excess molar özellikleri

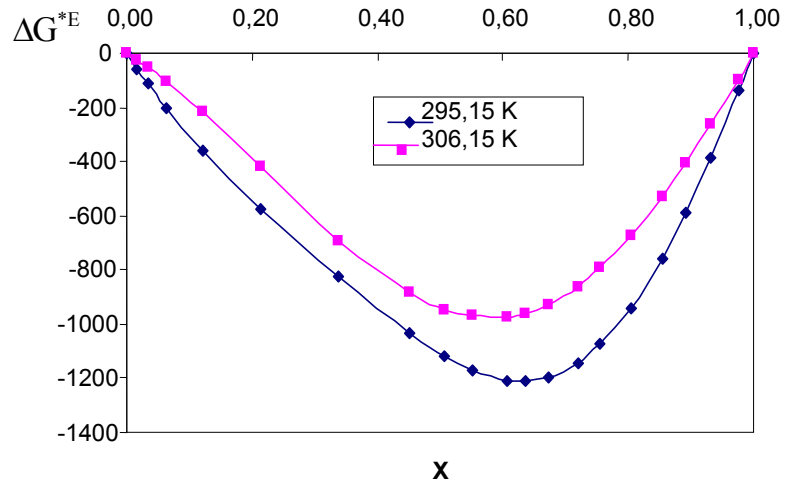
X	V^E (cm ³ /mol)		$\Delta\eta$ (mPa)		ΔG^{*E} (J/mol)	
	295,15 K	306,15 K	295,15 K	306,15 K	295,15 K	306,15 K
1,00	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,00000	0,00000
0,98	0,0129	0,0101	-0,0302	-0,0121	-58,28907	-25,12540
0,97	0,0252	0,0197	-0,0580	-0,0243	-111,61782	-51,12855
0,94	0,0477	0,0373	-0,1078	-0,0493	-205,78227	-104,83802
0,88	0,0859	0,0673	-0,1896	-0,0988	-356,99167	-214,30485
0,79	0,1415	0,1109	-0,3116	-0,1890	-573,46802	-419,62011
0,66	0,1968	0,1543	-0,4596	-0,3069	-827,41007	-691,67379
0,55	0,2269	0,1781	-0,5843	-0,3949	-1034,44449	-886,07549
0,49	0,2342	0,1839	-0,6395	-0,4270	-1119,68391	-947,74297
0,45	0,2360	0,1854	-0,6765	-0,4435	-1168,21648	-969,34881
0,39	0,2330	0,1831	-0,7135	-0,4565	-1208,64414	-976,72493
0,36	0,2288	0,1798	-0,7259	-0,4569	-1211,91578	-962,56304
0,33	0,2211	0,1738	-0,7329	-0,4513	-1197,09755	-929,60182
0,28	0,2067	0,1626	-0,7253	-0,4331	-1143,53051	-862,56028
0,25	0,1925	0,1515	-0,7047	-0,4108	-1075,94666	-794,76370
0,20	0,1675	0,1319	-0,6500	-0,3658	-940,84824	-676,51067
0,15	0,1355	0,1067	-0,5570	-0,3021	-755,82568	-530,75111
0,11	0,1072	0,0844	-0,4596	-0,2424	-590,90567	-408,86612
0,07	0,0717	0,0565	-0,3213	-0,1644	-387,23784	-264,38346
0,02	0,0268	0,0211	-0,1259	-0,0623	-140,57372	-94,87514
0,00	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,00000	0,00000



Şekil 6.4 Epiklorhidrin + i-propil alkol karışımının excess molar hacminin, mol kesri ile değişimi (295,15 K ve 306,15 K deki)



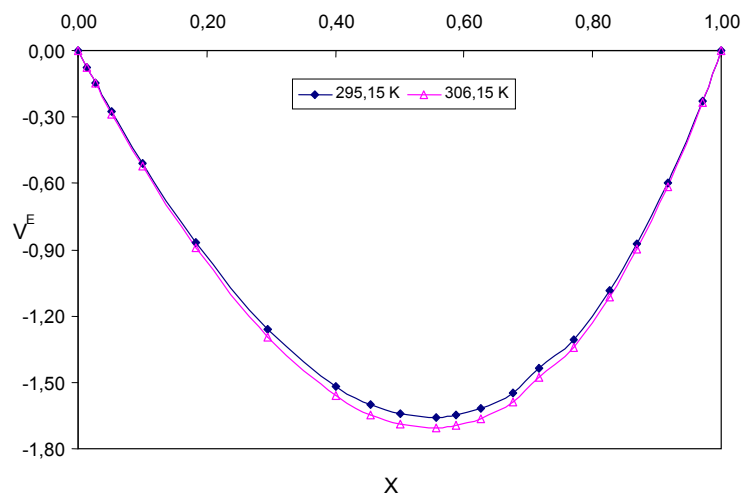
Şekil 6.5 Epiklorhidrin + i-propil alkol karışımının viskozitesinin, mol kesri ile değişimi.



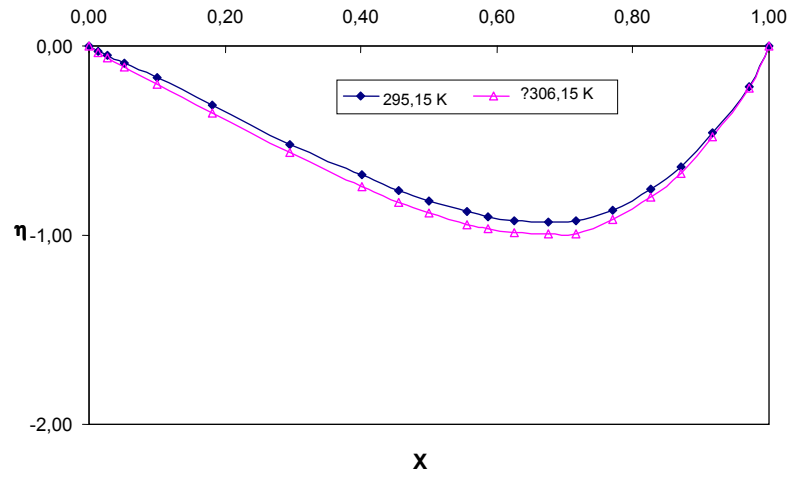
Şekil 6.6 Epiklorhidrin + i-propil alkol karışımının Gibbs serbest enerjisinin, mol kesri ile değişimi

Tablo 6.3 Epiklorhidrin+ t-butil alkol ikili karışımının 295,15 K ve 306,15 K deki hesaplanan excess molar özellikleri

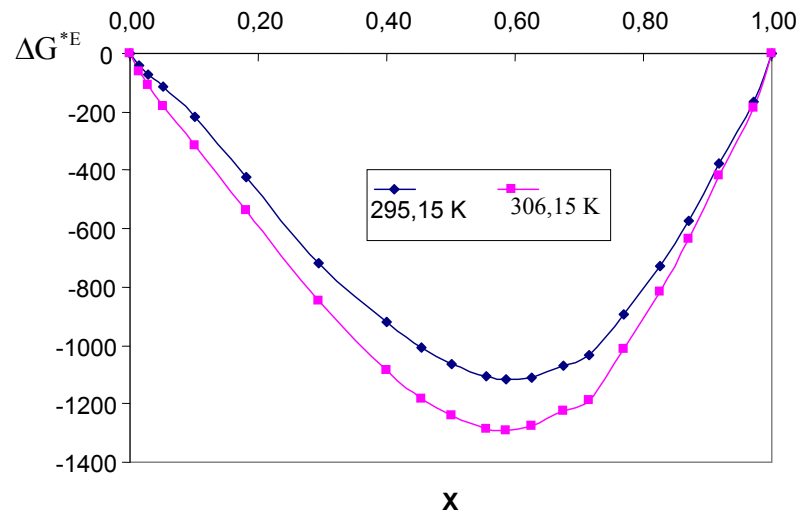
X	V^E (cm ³ /mol)		$\Delta\eta$ (mPa)		ΔG^{*E} (J/mol)	
	295,15 K	306,15 K	295,15 K	306,15 K	295,15 K	306,15 K
1,00	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,00000	0,00000
0,99	-0,0744	-0,0765	-0,0263	-0,0349	-39,64273	-63,19080
0,97	-0,1454	-0,1495	-0,0506	-0,0621	-74,60213	-106,24776
0,95	-0,2782	-0,2859	-0,0871	-0,1120	-112,94224	-182,99015
0,90	-0,5102	-0,5244	-0,1660	-0,2001	-216,28280	-313,20537
0,82	-0,8676	-0,8917	-0,3132	-0,3532	-425,12578	-539,64404
0,71	-1,2606	-1,2959	-0,5175	-0,5626	-716,92759	-846,01854
0,60	-1,5161	-1,5588	-0,6830	-0,7414	-919,91947	-1083,87531
0,54	-1,5995	-1,6447	-0,7606	-0,8237	-1006,40171	-1180,99828
0,50	-1,6420	-1,6884	-0,8183	-0,8840	-1062,95751	-1241,82300
0,44	-1,6583	-1,7053	-0,8766	-0,9436	-1106,22472	-1284,12579
0,41	-1,6496	-1,6965	-0,9011	-0,9679	-1115,27651	-1289,65066
0,37	-1,6197	-1,6658	-0,9224	-0,9880	-1109,34746	-1276,26160
0,32	-1,5472	-1,5914	-0,9302	-0,9924	-1069,56413	-1222,04234
0,29	-1,4343	-1,4756	-0,9258	-0,9916	-1034,53316	-1187,63319
0,23	-1,3055	-1,3430	-0,8655	-0,9168	-895,29843	-1010,02459
0,17	-1,0825	-1,1136	-0,7603	-0,8018	-726,65875	-813,79690
0,13	-0,8732	-0,8984	-0,6397	-0,6725	-572,33052	-637,68663
0,08	-0,5965	-0,6138	-0,4573	-0,4791	-377,99899	-418,97593
0,03	-0,2285	-0,2351	-0,2148	-0,2237	-167,82431	-183,45372
0,00	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,00000	0,00000



Şekil 6.7 Epiklorhidrin + t-butil alkol karışımının excess molar hacminin, mol kesri ile değişimi



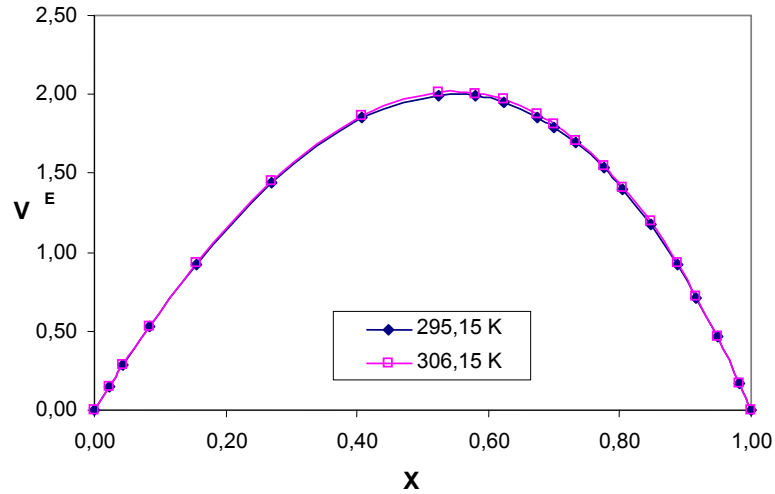
Şekil 6.8 Epiklorhidrin + t-butil alkol karışımının viskozitesinin, mol kesri ile değişimi.



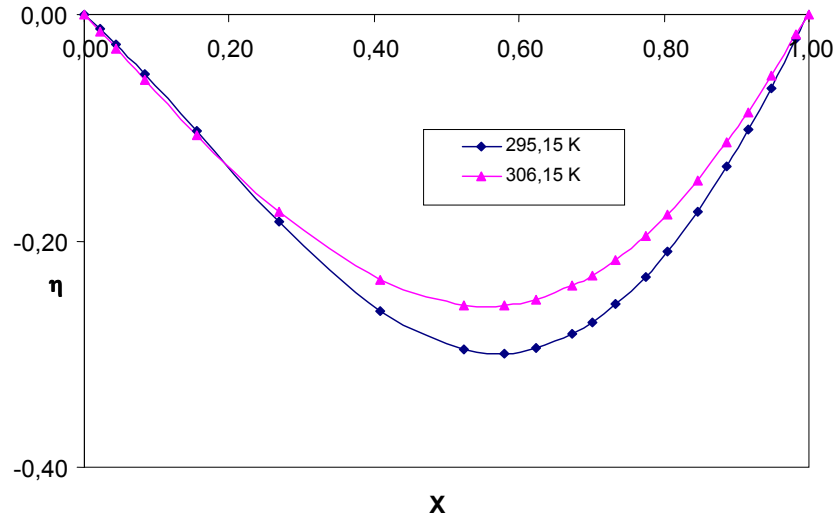
Şekil 6. 9 Epiklorhidrin + t-butil alkol karışımının Gibbs serbest enerjisinin, mol kesri ile değişimi

Tablo 6.4 Epiklorhidrin+ etil alkol ikili karışımının 295,15 K ve 306,15 K deki hesaplanan excess molar özellikleri

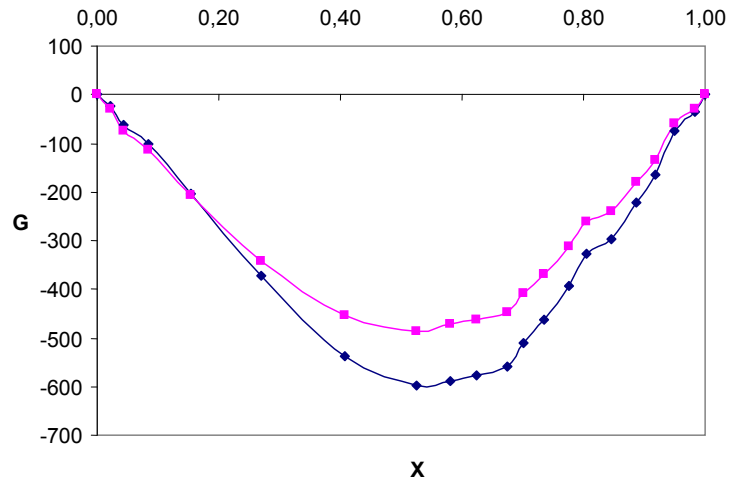
X	V^E (cm ³ /mol)		$\Delta\eta$ (mPa)		ΔG^{*E} (J/mol)	
	295,15 K	306,15 K	295,15 K	306,15 K	295,15 K	306,15 K
1,00	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
0,98	0,14840	0,14917	-0,01279	-0,01549	-24,59340	-29,96597
0,96	0,28579	0,28731	-0,02592	-0,03038	-62,47865	-74,21196
0,92	0,53113	0,53408	-0,05238	-0,05822	-102,57631	-113,07164
0,84	0,92439	0,92996	-0,10273	-0,10613	-204,82681	-207,01534
0,73	1,43773	1,44751	-0,18311	-0,17445	-372,84574	-341,40093
0,59	1,85300	1,86754	-0,26190	-0,23456	-538,44376	-454,70056
0,48	1,99461	2,01216	-0,29602	-0,25688	-597,67060	-487,11654
0,42	1,98876	2,00723	-0,29909	-0,25689	-587,22308	-472,49527
0,38	1,94816	1,96702	-0,29489	-0,25167	-576,19523	-461,79649
0,33	1,85864	1,87752	-0,28224	-0,23954	-559,88619	-448,35519
0,30	1,79198	1,81065	-0,27208	-0,23040	-511,57621	-408,22341
0,27	1,69135	1,70953	-0,25632	-0,21660	-463,24707	-369,35711
0,22	1,53454	1,55168	-0,23138	-0,19520	-392,73320	-313,22287
0,19	1,39727	1,41333	-0,20947	-0,17661	-327,98560	-261,49253
0,15	1,17768	1,19174	-0,17462	-0,14721	-297,77796	-239,68179
0,11	0,92147	0,93290	-0,13449	-0,11346	-222,51676	-180,09738
0,08	0,71153	0,72060	-0,10216	-0,08625	-165,69735	-134,73654
0,05	0,46302	0,46909	-0,06459	-0,05455	-75,15770	-60,31183
0,02	0,16798	0,17026	-0,02101	-0,01760	-35,77956	-29,44634
0,00	0,00000	0,00000	0,00330	0,00000	0,00000	0,00000



Şekil 6. 10 Epiklorhidrin + etil alkol karışımının excess molar hacminin mol kesri ile değişimi



Şekil 6. 11 Epiklorhidrin + etil alkol karışımının viskozitesinin mol kesri ile değişimi.



Şekil 6. 12 Epiklorhidrin + etil alkol karışımının Gibbs serbest enerjisinin mol kesri ile değişimi

Epiklorhidrin+alkol karışımının excess molar hacminin grafiksel gösterimi Şekil 6.1-12'deki gibidir. Excess molar hacim değerinin V^E işaret ve büyüklüğü karışımdaki moleküler etkileşim ve fiziksel etkileşimin kuvvetini tahmin etmemizi sağlar.

Excess molar hacim değeri pozitif olduğu zaman epiklorhidrin+alkol(etil, metil, i-propil alkol) karışımları için etkileşimler fiziksel kuvvetlerden (hidrojen bağı, dipol dipol etkileşimi ve van der Waals kuvveti) meydana gelir. Her bir bileşen arasındaki fiziksel etkileşimden dolayı hacim artışı da meydana gelir. Ayrıca excess molar hacimlerin pozitif değerleri hidrojen bağlarıyla etkileşimi gösterir. Epiklorhidrin ve alkol arasındaki güçlü hidrojen bağı O-H.....O şeklindedir.

Şayet excess molar hacim değeri negatif olursa epiklorhidrin+alkol (t-butil alkol) 'ün ikili karışımı için moleküler etkileşimler söz konusudur.Excess molar hacmin negatif değerleri epiklorhidrinde ter-butil alkol ve elektron alıcı grubun (-CH₂Cl) güçlü elektron verici yapılar arasında moleküller arası etkileşimden meydana gelmektedir.

295,15 ve 306,15 K sıcaklık değerlerindeki excess molar hacim değerlerinin değişiminin hemen hemen aynı olduğu gözlenmiştir. Ayrıca epiklorhidrin+alkol sistemlerinde fark edilebilen bir azalma vardır. Bu azalma karışımdaki -OH gruplarının azalmasına bağlı olarak değişmektedir. Bu olayda sıcaklık değişiminin de büyük rolü vardır. Epiklorhidrin + alkol karışımlarında dağılma katsayısı yüksek ise $\Delta\eta$ (viskozite katsayısı) negatiftir. $\Delta\eta$ negatif değerden pozitif değere ulaşma eğilimindedir. Hidrojen bağından dolayı epiklorhidrin+alkol karışımları arasındaki etkileşimden dolayı pozitif olma eğilimindedir.

İkili karışımlar için excess Gibbs serbest enerjisi ΔG^{*E} nin X ile değişimi şekil-6 daki gibidir. ΔG^{*E} nin hesaplanmasında bileşenler arasındaki etkileşim güvenilir ölçümler ortaya çıkarır. Epiklorhidrin+alkol karışımının tüm mol kesri için ΔG^{*E} nin negatif değerleri moleküllerin özel etkileşimlerinden kaynaklandığını gösterir. Epiklorhidrin+metil alkol karışımlarının pozitif değerleri için ΔG^{*E} bileşenler arasında hidrojen bağı ve dipol dipol etkileşim olduğunu gösterir. Metil alkolün hidrosil grubu (-OH) diğer alkol moleküllerinden daha aktiftir.

7. KAYNAKLAR

1. Shafkat A. Beg, N.M.Tukur, D.K.Al-Harbi and E.Z.Hamad, 1995 “Densities and Excess Volumes of Benzene+Hexane Between at 298.15 °K and 473.15 °K” Journal Chemical Engineering Data (40, 74-78).
2. T.M. Aminaghavi, L.S.Manjeshwar, S.B.Halligudi and R.H.Balundgi,1987 “Excess Properties of Binary Liquid Mixtures at 293.15 °K” Indian Journal of Chemistry, (27A,529-531)
3. J.Wu, A.F.A.Asfour, 1994 “Densities and Excess Volumes of Eight n-Alkane Binary Systems at 293.15 °K and 298.15°K” Fluid Phase Equilibria, (102, 305-315)
4. R.H.Allen and A.E.Charles, 1990 “A Relationship Between Excess Volumes and Enthalpies” Fluid Phase Equilibria, (60,59-80).
5. D.V.S.Jain and N.S.Dhar, 1994 “Excess Molar Volumes of Binary Mixtures of Toluene and Ethylbenzene with Propilbenzene,butylbenzene and Hexylbenzene at 298.15°K, 308.15°K and 318.15°K” Fluid Phase Equilibria, (102, 293-303)
6. D.V.S.Jain and N.S.Dhar, 1994 “Excess Enthalpies of Binary Mixtures of Toluene and Ethylbenzene with Propilbenzene,butylbenzene Hexylbenzene at 298.15°K, 308.15°K and 318.15°K” Fluid Phase Equilibria, (47,89-94)
7. M.C.Alonso, P.Vilches, R.G.Sanchez and J.N.Delgado, 1983, “ Excess Volumes of Toluen + n-Alkanes” Journal Vhemical Thermodynamics, (15, 913-917).
8. A. Pal, S.Sharma and H.Kumar, 2000, “ Excess volumes and Viscosities of binary mixtures of some n-Alkoxyethanols with propylamine at 298.15 °K, Canadian Journal of Chemical, (78, 427-435)
9. Sarıkaya Yüksel,”Fizikokimya “ 1993 Ankara Üniv. Fen Fakültesi
10. Alpaut Okyay “Fizikokimya II Kimyasal Termodinamik”1980 Hacettepe Üniversitesi.

11. J.M.Smith,H.C.Van Ness and M.M. Abbott,"Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics" 1996 McGraw-Hill International Editions New York
12. Sandler I.Stanley,"Chemical and Engineering Thermodynamics" 1989, Universty of Delaware
13. Yıldız Salih "Fizikokimya II" 1998 Selçuk Üniversitesi KONYA
14. Yıldız Salih "Fizikokimya Deneyleri" 1998 Selçuk Üniversitesi KONYA
15. J. A. Dean, Lange's Handbook of chemistry, 14 th ed. (New York, McGraw-Hill, 1992), New York
16. U.S. Vural, V. Muradoglu, H. Yuruk, Zh. Fiz. Khim. 78 (1),33 2004,[Russ. J. Phys. Chem. 78(1) ,33 (2004)].
17. R. Palepu, J. Oliver, and B. Mackinnon, Can. J. Chem. (63, 1024 (1985))
18. F.Carlos, J. Eulogio, P.I. Teresa, et al., J. Chem. Eng. Data (40, 68 (1995))