

Toluen - Hekzan Karışımlarının 20 °C - 80 °C Arasında Artık (Excess) Termodinamik Fonksiyonlarının Tayin Edilmesi

Yener TEKELİ¹, Salih YILDIZ

Selçuk Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 42075 Selçuklu KONYA

Özet: Bu çalışmada, toluen-hekzan karışımının 7 farklı bileşimde 4 farklı sıcaklıkta artık hacim, artık viskozite, artık kırmaindisi ve artık Gibbs serbest enerjileri tayin edildi. Farklı sabit sıcaklıklarda yapılan ölçümlerde sabit sıcaklık ortamı sağlayabilmek için belirli ağırlıktaki bir piknometrenin etrafında bir su ceketini oluşturuldu. Bu şekilde karışımların yoğunlukları, termal denge oluşturulduktan sonra analitik olarak tartılmak suretiyle tespit bulundu. Karışımların viskoziteleri Oswald Viskozimetresi ile, kırma indisleri ise Abbe Refraktometresi ile ölçüldü. Bu ölçümlerden faydalanarak verdiğimiz bağıntıları kullanarak artık fonksiyonlar hesaplandı. Artık Gibbs serbest enerjisi ise bulduğumuz viskoziteler kullanılarak hesaplandı.

Anahtar Kelimeler: Artık(excess) hacim, artık viskozite, artık kırmaindisi,artık Gibbs serbest enerjisi

DETERMINATION OF EXCESS THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF TOLUENE-HEXANE MIXTURES BETWEEN 20 °c AND 80 °C

Abstract: In this work, excess volume, excess viscosity, excess refractive index and excess Gibbs free energy of toluene- hexane mixture in 7 different composition and at 4 different temperatures has been determined. A water jacket around the picnometer was used to keep the temperatures constant for the measurements at different temperatures. Thus after attaining the thermal equilibrium the densities of mixtures were found by analytical balance. Viscosities and refractive indexes of the mixtures were detrmined with Oswald viscosimeter and Abbe Refractometer. Excess functions were calculated by taking advantage of these measurements of by using the equations. The excess Gibbs freee energy was calculated by using the viscosities found during the experiments from the excess thermodynamic properties.

Key Words: Excess volume, excess viscosity, excess refractive index, excess Gibbs Free Energy

Giriş

İdeal karışımların termodinamik özellikleri, kalorimetrik metotta reaksiyon ısıları tayin edildikten sonra Nerst dağılıma kanunu ve Raoult kanunları esas alınarak bulunabilir. Ancak

¹ E-mail: ytekeli@selcuk.edu.tr

ideal olmayan sistemlerin, yani gerçek karışımların termodinamik özelliklerini tayin etmek daha zor ve karmaşık işlemler gerektirir. Bu daha hassas fizikokimyasal çalışmalar gerektirir. Buna rağmen ideal olmayan sistemlerin termodinamik özellikleri, ideal hallerdeki temel alınarak karşılaştırmak suretiyle en azından daha anlaşılır hale getirilebilir. Bu çalışmada bu konuyu ele alıp toluen-hekzan karışımının termodinamik özelliklerini incelemeyi amaçladık.

Bu hususta en çok ele alınan konulardan biri, karışım oluştuktan sonra söz konusu termodinamik özelliklerde meydana gelen değişimleri anlatmak amacıyla kullanılan artık termodinamik özelliklerdir. Bu özellikler belirgin olarak hacim değişmesi, kırma indisi, yüzey gerilim ve viskozite özellikleri olarak sıralanabilir. Bu özelliklerin ölçümüne bağlı olarak, entalpi değişimi, Gibbs serbest enerji değişimi ve entropi değişimi gibi termodinamik özelliklerin de değişebileceği bir gerçektir.

Takip ettiğimiz bu metot, farklı sıcaklıklardaki alkan bileşikleri [2], toluenin etilbenzen, propil benzen ve hekzil benzen ile karışımları [3] ve yine toluen - n-alkan karışımları [4] ve bazı n-alkoksietanol ile propilamin karışımları [5] üzerine yapılan deneylerde kullanılmış ve hesaplamalarda aynı yol izlenmiştir.

Karışımların yoğunlukları bulunduğundan sonra artık fonksiyonlara geçiş için önce artık hacimler hesaplandı. Bunun için;

$$V^E = (X_1M_1 + X_2M_2) / \rho_k - [(X_1M_1) / \rho_1 + (X_2M_2) / \rho_2] \text{ eşitliği kullanılır.}$$

Burada V^E artık hacim değerini, ρ_1 ve ρ_2 saf maddelerin yoğunlukları, ρ_k ise karışımın yoğunluğunu göstermektedir. X_1 ve X_2 ise bileşenlerin mol kesirleridir. Artık viskozitelerini de;

$$\eta^E = \eta_k - (X_1\eta_1 + X_2\eta_2) \text{ eşitliğinden hesaplanabilir.}$$

η_1 ve η_2 bileşenlerin, η_k karışımın viskozitelerini η^E ise artık viskoziteyi simgelemektedir. Artık kırma indisleri ise;

$$n^E = n_k - (X_1n_1 + X_2n_2) \text{ eşitliğinden bulunabilir. Burada:}$$

n_1 ve n_2 bileşenlerin kırma indislerini, n_k karışımın kırma indisini n^E ise artık kırma indisini simgelemektedir.

Karışımların viskoziteleri dikkate alındığında ise artık Gibbs serbest enerjisi;

$$\Delta G^E = RT [\ln \eta_k (X_1M_1 + X_2M_2) / \rho_k - (X_1 \ln n_1M_1 / \rho_1 + X_2 \ln n_2M_2 / \rho_2)] \text{ formülünden hesaplanır.}$$

Materyal ve Metot

Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmamızda kullanılan tüm kimyasal maddeler Merck firmasından temin edilmiş olup analitik saflıktadır.

Kullanılan Cihazlar

- BM 302 Waterbath termostatlı devir daimli su banyosu.
- Oswald Viskozimetresi
- Abbe Refraktometresi
- Piknometre (Su ceketli devir daimli)

DeneySEL Metot

Bu çalışmada istenilen mol kesirlerinde hazırlanan toluen - hekzan karışımları darası belli ceketli piknometreye konup istenilen sıcaklıklarda termal dengeye gelmesi için 1 saat beklendi. Sonra kütlesi belirlendi. Bu suretle bütün karışımların aynı hassasiyette kütleleri bulundu. Daha sonra aynı şartlarda viskoziteleri ve kırma indisleri belirlendi. Giriş bölümünde belirtildiği üzere ilgili bağıntılarla karışımların artık termodinamik özellikleri belirlendi. Sonuçlar tablolarda ve grafiklerde gösterilip benzer çalışmalarla kıyaslandı.

Araştırma Sonuçları

Yaptığımız deneylerin sonuçları aşağıdaki tablo ve grafiklerde görülmektedir.

Tablo 1. Toluen-Hekzan Karışımlarının Yoğunluklar (g/cm³)

X $t^{\circ}C$	1,000	0,9410	0,8262	0,6619	0,4553	0,3373	0,1635	0,0423	0,000
20	0,6624	0,6725	0,6929	0,7234	0,7643	0,7890	0,8275	0,8558	0,8661
40	0,6472	0,6403	0,6777	0,7082	0,7491	0,7739	0,8126	0,8411	0,8514
60	0,6296	0,6392	0,6584	0,6873	0,7259	0,7493	0,7855	0,8122	0,8218
80	0,6101	0,6141	0,6395	0,6691	0,7088	0,7330	0,7706	0,7985	0,8086

 $X = \text{Toluenin mol kesri}$ **Tablo 2. Toluen-Hekzan Karışımlarının Viskoziteleri (cP)**

X $t^{\circ}C$	1,000	0,9410	0,8262	0,6619	0,4553	0,3373	0,1635	0,0423	0,000
20	0,3113	0,3194	0,3278	0,3654	0,4373	0,4726	0,5251	0,5608	0,5816
40	0,2356	0,2521	0,2782	0,3176	0,3657	0,3948	0,4336	0,4620	0,4719
60	0,1995	0,2086	0,2356	0,2687	0,3065	0,3298	0,3599	0,3812	0,3874
80	0,1524	0,1631	0,1836	0,2180	0,2528	0,2749	0,3070	0,3295	0,3373

 $X = \text{Toluenin mol kesri}$ **Tablo 3. Toluen-Hekzan Karışımlarının Kıırma İndisleri**

X $t^{\circ}C$	1,000	0,9410	0,8262	0,6619	0,4553	0,3373	0,1635	0,0423	0,000
20	1,38106	1,38215	1,39166	1,40177	1,42315	1,44281	1,46978	1,49263	1,49762
40	1,35421	1,35447	1,35532	1,36007	1,36712	1,39253	1,42534	1,44871	1,46531
60	1,32984	1,33001	1,33491	1,34218	1,35118	1,37421	1,39756	1,41666	1,43951
80	1,30111	1,37620	1,31419	1,32,547	1,34186	1,36351	1,38451	1,40526	1,41312

 $X = \text{Toluenin mol kesri}$ **Tablo 4. Toluen-Hekzan Karışımlarının Artık Molar Hacimleri (cm³/mol)**

X $t^{\circ}C$	1,000	0,9410	0,8262	0,6619	0,4553	0,3373	0,1635	0,0423	0,000
20	0,0000	0,00102	0,00350	0,00480	0,00640	0,00206	0,00110	0,00087	0,0000
40	0,0000	0,00180	0,00310	0,00701	0,00102	0,00880	0,00613	0,00084	0,0000
60	0,0000	0,00092	0,00180	0,00580	0,00870	0,00710	0,00496	0,00058	0,0000
80	0,0000	0,00069	0,00087	0,00290	0,00590	0,00570	0,00293	0,00031	0,0000

 $X = \text{Toluenin mol kesri}$ **Tablo 5. Toluen-Hekzan Karışımlarının Artık Viskoziteleri (x10⁻² cP)**

X $t^{\circ}C$	1,000	0,9410	0,8262	0,6619	0,4553	0,3373	0,1635	0,0423	0,000
20	0,0000	-0,7840	-3,0500	-3,3700	-2,1500	-1,7800	-1,2300	-0,9340	0,0000
40	0,0000	-0,2890	-0,3140	-0,1630	-0,1230	-0,0650	-0,0590	-0,0060	0,0000
60	0,0000	-0,1940	-0,2410	-0,1250	-0,0940	-0,0510	-0,0440	-0,0044	0,0000
80	0,0000	-0,00210	-0,0910	-0,0480	-0,0340	-0,0160	-0,0113	-0,0011	0,0000

 $X = \text{Toluenin mol kesri}$ **Tablo 6. Toluen-Hekzan Karışımlarının Artık Kıırma İndisleri (x10⁻²)**

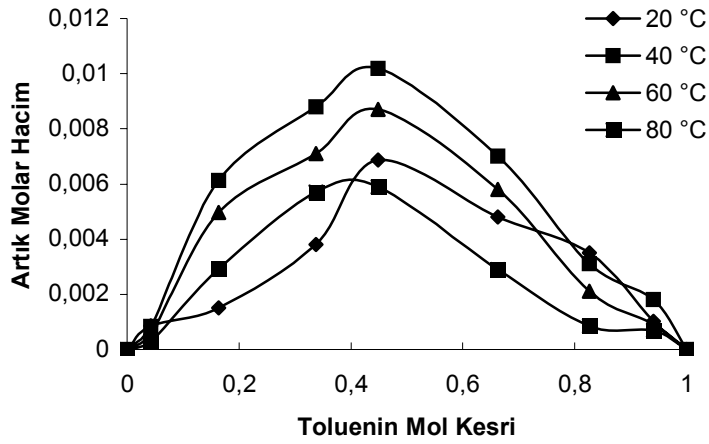
X $t^{\circ}C$	1,000	0,9410	0,8262	0,6619	0,4553	0,3373	0,1635	0,0423	0,000
20	0,0000	-0,5790	-1,0600	-1,8700	-2,1400	-1,5500	-0,8780	-0,0600	0,0000
40	0,0000	-0,6300	-1,8200	-3,1700	-4,7600	-3,5300	-2,1800	-1,1900	0,0000
60	0,0000	-0,0640	-1,3900	-2,4700	-3,8400	-2,8300	-2,4100	-1,8200	0,0000
80	0,0000	-0,0010	-0,6400	-1,3500	-2,0300	-1,1180	-1,0300	-0,3130	0,0000

 $X = \text{Toluenin mol kesri}$

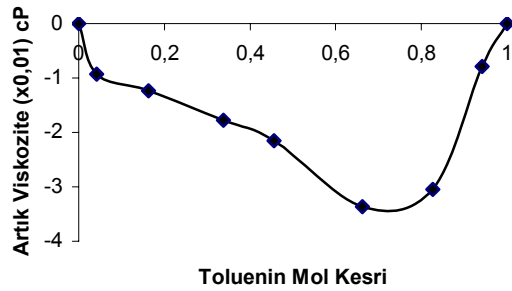
Tablo 7. Toluen-Hekzan Karışımlarının Artık Gibbs Serbest Enerjileri (kkal/mol K)

X $t^{\circ}C$	1,000	0,9410	0,8262	0,6619	0,4553	0,3373	0,1635	0,0423	0,000
20	0,0000	98,7500	316,2540	519,2600	2186,170	2214,340	1214,950	161,3700	0,0000
40	0,0000	909,550	5295,780	7499,85	7356,44	6564,48	3558,47	1006,72	0,0000
60	0,0000	1132,35	6140,87	8816,16	8399,77	6792,42	4241,51	1355,59	0,0000
80	0,0000	1292,60	6951,61	7029,100	10486,10	9061,900	5144,060	1463,900	0,0000

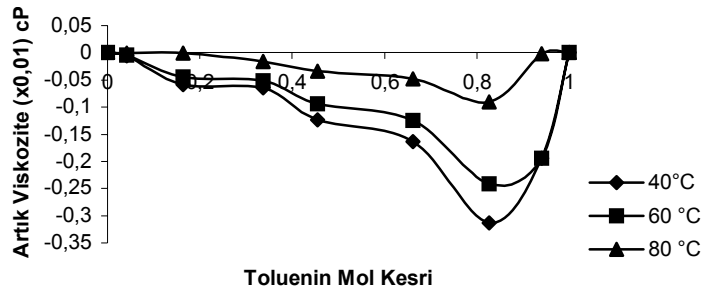
X =Toluenin mol kesri



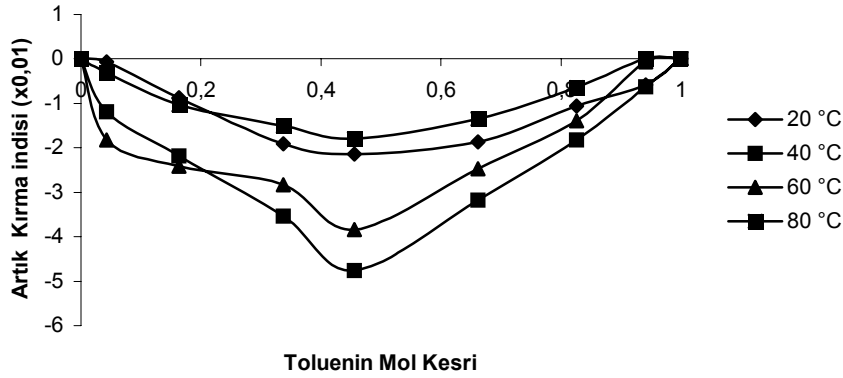
Grafik :1 Toluen-Hekzan Karışımlarının Artık Molar Hacimleri



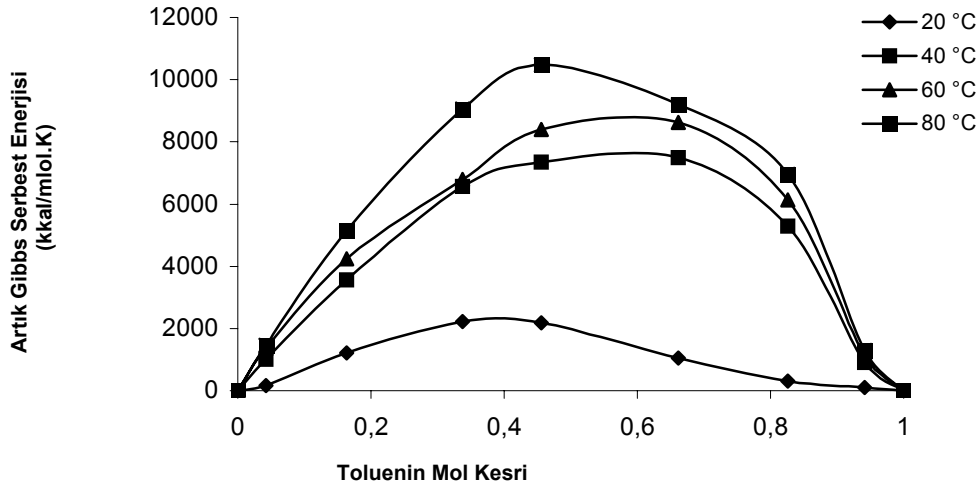
Grafik :2.A Toluen-Hekzan Karışımlarının 20 °C de Artık Viskoziteleri



Grafik :2.B Toluen-Hekzan Karışımlarının 40 °C, 60 °C, 80 °C de Artık Viskoziteleri



Grafik :3 Toluen-Hekzan Karışımlarının Artık Kırma İndisleri



Grafik :4 Toluen-Hekzan Karışımlarının Artık Gibbs Serbest Enerjileri

Tartışma

Sıcaklık artışı molekülerin kinetik enerjilerini artırır. Bunun sonucu olarak diğer moleküllerle olan etkileşimler de artacaktır. Karışımlarımız ideal olmadığı için bu etkileşimler

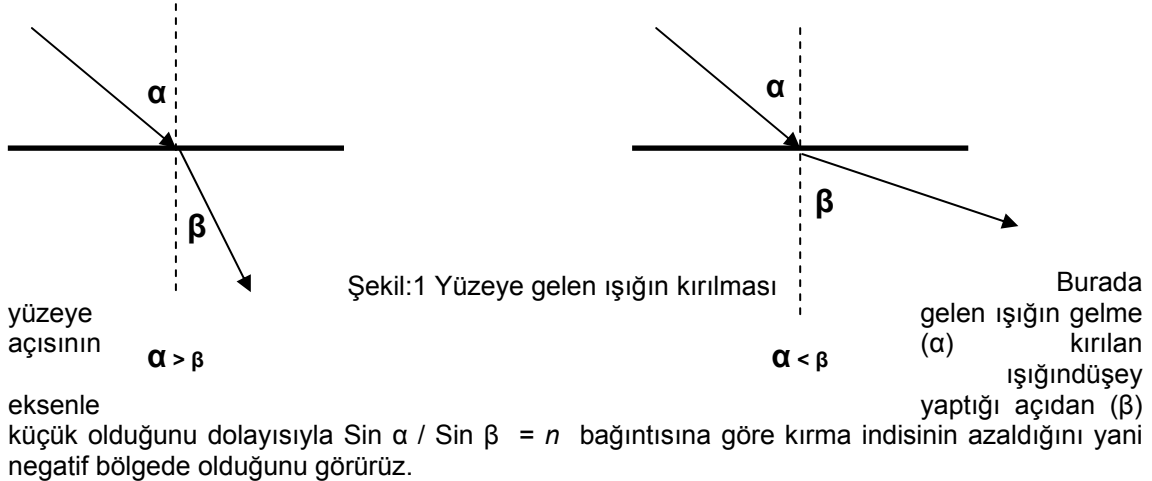
farklı moleküller arasında da görülecektir. Artık molar hacim değerini hesaplamakta kullandığımız bağıntıya [1,2,3] dikkat edilecek olursa;

$$V^E = (X_1M_1 + X_2M_2) / \rho_k - [(X_1M_1) / \rho_1 + (X_2M_2) / \rho_2]$$

Sıcaklığın artmasıyla hacimde bir genişleme söz konusu olur. Eşitliğin sol tarafı gerçek bir karışımı, sağ tarafı ise ideal bir karışımı (saf çözücülerin molar hacimlerini de ideal olarak düşünürsek) göstermektedir. Dolayısıyla eşitliğin sol tarafında moleküller arası etkileşimlerden dolayı kısmen karışma ya da hacimde bir büzülme olayını da dikkate almaktadır. İdeal halde hacim değişikliği olmayacağından sıcaklığın artmasıyla genişmeden dolayı sağ tarafta artış ve sol tarafta azalma olacaktır. Artık molar hacimde sıcaklık arttıkça bir azalma görülür. Yoğunluğu küçük olan sıvının karışımdaki oranı arttıkça lineer olarak azalmaya başlar. Deney sonuçlarına baktığımızda bu azalma ve artışlar rahatlıkla görülmektedir.

Viskozitelere bağlı sonuçları incelediğimizde viskozitesi büyük olan bir sıvıya viskozitesi küçük olan başka bir sıvı ilave edildiğinde karışımın viskozitesi gittikçe azalır. Yani daha akışkan olur. Bu durum saf çözücülerin molekülleri arasına diğer sıvı moleküllerinin girmesiyle açıklanabilir. Gerçek karışımlarda moleküller arası etkileşimler olduğundan itme ve çekme kuvvetlerinin etkisiyle (özellikle itme kuvveti) viskozitelere bir azalma görülür.. Bununla beraber sıcaklık arttığında kinetik enerji de artacağından moleküllerin hareket kabiliyetleri daha da artacağı için birbirlerinden bağımsız davranma istekleri (entropileri) de artacaktır. Sonuçlardan elde ettiğimiz grafiklere baktığımızda viskozitelerin negatif bölgede azalan bir seyir verdiğini görürüz.

Toluen ve hekzan molekül yapıları gereği birbiri içerisinde tamamen çözünemez. Yani ideal bir karışım oluşturamaz. Ancak birbirleri içerisinde belirli şartlarda kısmen karışabilirler. Kırmaya indisi farklı iki sıvı gerçek bir karışım oluşturmak üzere karıştırıldığında gelen ışın her bir saf çözücünden ve kısmen karışan kısımdan ayrı ayrı kırılacağından karışımın kırma indisi, kırma indisi büyük olan saf çözücünün kırma indisinden daha da küçük olacaktır. Sıcaklığın artmasıyla moleküller arası etkileşimlerden dolayı kısmen karışma biraz daha artacaktır. Birbiri içerisinde karışmanın olduğu bu bölgelerde, saf bileşenlerin bulunduğu yani karışımın olmadığı bölgelere göre molekül yoğunluğu daha da fazla olacağından ışık daha fazla kırılacaktır. Yani yüzeye olan kırılma açısı daha da büyük olacaktır. Sonuçlardan elde ettiğimiz grafikleri okuyacak olursak; toluen-hekzan karışımında artık kırma indisinin sıcaklıkla azaldığı aynı zamanda negatif bölgede olduğu görülür. Bunun sebebi $\alpha < \beta$ olmasıdır.



Serbest enerji bir sistemin entropisi ile doğrudan ilgilidir. Bu çalışmada karışımların serbest enerjilerini viskozitelerinden faydalanarak teorik olarak bulduk.Sıvı moleküllerinin akışkanlığı sıvının entropisi ile de açıklanabilir. Akışkanlığa karşı olan direnç ne kadar fazla ise moleküllerin serbestçe hareket edebilmesi o kadar zor olur. Bu da moleküllerin entropisini etkileyecektir. Sonuçlardan elde ettiğimiz grafiklere bakacak olursak toluen–hekzan karışımının pozitif bölgede eğriler verdiği görülür. Bu da toluen - hekzan karışımında saf bileşenlerin birbirine karışma eğiliminin fazla olduğunu, dolayısıyla moleküller arası etkileşimin de fazla olduğunu gösterir.

Sonuç olarak ikili sıvı-sıvı sistemlerin ideallikten sapma derecesinin, sistemdeki farklı moleküller arası etkileşimlerden kaynaklandığını söylemek doğru olacaktır.

Kaynaklar

1. Shafkat A.B. , Tukur N.M , Al-Harbi D.K. and Hamad E.Z. **Densities and Excess Volumes of Benzene+Hexane Between at 298.15 K and 473.15 K** Journal Chemical Engineering Data 40 , 74-78 (1995)
2. Wu J. and Asfour A.F.A. **Densities and Excess Volumes of Eight n-Alkane Binary Systems at 293.15 K and 298.15 K** Fluid Phase Equilibria 102, 305-315 (1994)
3. Jain D.V.S. and Dhar N.S. **Excess Molar Volumes of Binary Mixtures of Toluene and Ethylbenzene with Propylbenzene, butylbenzene and Hexylbenzene at 298.15 K, 308.15 K and 318.15 K** Fluid Phase Equilibria 102,293-303
4. Alonso M.C. , Vilches P. , Sanchez R.G. and Delgado J.N. **Excess Volumes of Toluene + n-Alkanes** Journal Chemical Thermodynamics 15,913-917 (1983)
5. Pal A. And Sharma S. **Excess volumes and Viscosities of binary Mixtures of some n-Alkoxyethanols with Propylamine at 298.15 K** Canadian Journal of Chemical 78, 427-435 (2000)
6. Yıldız S. , **Fizikokimya II**, Bizim Büro Basımevi (1995)
7. Sarıkaya Y. **Fizikokimya**, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi (1993)
8. Alpaut O. **Fizikokimya II Kimyasal Termodinamik**, Hacettepe Üniversitesi (1980)
9. Yıldız S. **Fizikokimya Deneyleri**, Bizim Büro Basımevi (1998)
10. Sandler I.S. **Chemical and Engineering Thermodynamics**, University of Delaware (1989)
11. Jain D.V.S. and Dhar N.S. **Excess Enthalpies of Binary Mixtures of Toluene and Ethylbenzene with Propylbenzene, butylbenzene and Hexylbenzene at 298.15 K, 308.15 K and 318.15 K** Fluid Phase Equilibria 47,89-94(1994)
12. Aminaghavi T.M. , Manjeshwar L.S. , Halligudi S.B. and Balundgi R.H. **Excess Properties of Binary Liquid Mixtures at 293.15 K** Indian Journal of Chemistry. 27, 529-531 (1987)

