

**T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**FARKLI SICAKLIKLARDA  
ETİLEN GLİKOL METİL ETER TÜREVLERİNİN  
FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Dudu DEMİR**

**Balıkesir, Mart – 2007**

**T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**FARKLI SICAKLIKLARDA  
ETİLEN GLİKOL METİL ETER TÜREVLERİNİN  
FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Dudu DEMİR**

**Balıkesir, Mart – 2007**

T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

FARKLI SICAKLIKLARDA  
ETİLEN GLİKOL METİL ETER TÜREVLERİNİN  
FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Dudu DEMİR

Tez Danışmanı: Yrd.Doç.Dr. Nalan TEKİN

Tarihi: 09. 03. 2007

Jüri Üyeleri: Yrd. Doç.Dr. Nalan TEKİN  (Danışman-KOÜ)

Yrd. Doç.Dr. Gamze TEKİN  (BAÜ)

Yrd. Doç.Dr. Özkan DEMİRBAŞ  (BAÜ)

Balıkesir, Mart – 2007

## ÖZET

### FARKLI SICAKLIKLARDA ETİLEN GLİKOL METİL ETER TÜREVLERİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Dudu DEMİR

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

(Yüksek Lisans Tezi/Tez Danışmanı: Yrd.Doç.Dr. Nalan TEKİN)

Balıkesir, 2007

Bu çalışmada, 293.15K - 333.15K sıcaklık aralığında, atmosferik basınçta (Pegdme 250 + etanol/1-propanol/2-propanol/1-bütanol) ve (Pegmme 350 + etanol/1-propanol/2-propanol/1-bütanol/metanol) ikili karışımları için kırma indisi ve yoğunlukları mol kesrinin bir fonksiyonu olarak belirlenmiştir. Deneysel değerler mol kesrine bağlı olarak polinomal bir eşitliğe uyarlanmıştır. Deneysel değerler CETI marka CONVEKS model Abbe Refraktometresi ile sodyum D çizgisi (589.3 nm) dalga boyunda ölçülmüştür. Karışımlar için kırma indisindeki ve aşırı molar hacimlerdeki değişimler tayin edilmiş ve çeşitli derecedeki polinomal denklemlere uyarlanmıştır. Gerekli parametreler ve standart sapmalar hesaplanmıştır. Sıcaklığın, karışımlara ve türetilmiş özelliklere etkisi alkil zincir uzunluğu ve çözünen-çözücü molekülleri arasındaki mevcut hidrojen-bağ etkileşimleri açısından analiz edilmiştir.

**ANAHTAR KELİMELER:** Pegdme 250 / Pegmme 350 / kırma indisi / n-alkoller / ikili karışımlar / yoğunluk

## **ABSTRACT**

# **PHYSICAL PROPERTIES OF ETHYLENE GLYCOL METHYL ETHER DERIVATIVES AT DIFFERENT TEMPERATURES**

Dudu DEMİR

Balıkesir University, Institute of Science, Department of Chemistry

(Master Thesis/Supervisor: Yrd.Doç.Dr. Nalan TEKİN)

Balıkesir, 2007

In this work, experimental values refractive indices and densities for binary mixture of (Pegdme 250 + ethanol, or 1-propanol, or 2-propanol, or 1-bütanol) and (Pegmme 350 + ethanol, or 1-propanol, or 2-propanol, or 1-bütanol, or methanol) at temperatures from 293.15 K to 333.15 K and atmospheric pressure were presented as a function of mole fraction. The experimental values were fitted by a polynomial equation in mole fraction. Experimental values were measured with a CETI model CONVEKS Abbe Refractometer at the sodium D-line wavelength (589.3 nm). Changes of refractive index and excess molar volumes on mixing were determined and fitted to a variable-degree polynomial equation. Their parameters and root-mean-square deviations were calculated. The effect of temperature on the mixing and derived properties is analyzed in terms of the alkyl chain length, and the available hydrogen-bond interactions between solute-solvent molecules.

**KEY WORDS:** Pegdme 250 / Pegmme 350 / refractive index / n-alcohols / binary mixtures / density

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER</b>	ii
<b>ABSTRACT, KEY WORD</b>	iii
<b>İÇİNDEKİLER</b>	iv
<b>SEMBOL LİSTESİ</b>	vi
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b>	vii
<b>ÇİZELGE LİSTESİ</b>	ix
<b>ÖNSÖZ</b>	xii
<b>1. GİRİŞ</b>	1
1.1 Polimerler ve Özellikleri	1
1.2 Karışmanın Termodinamiği	2
1.2.1 İkili Karışımların Termodinamiği	2
1.3 İkincil (Sekonder) Bağ Kuvvetleri	6
1.3.1 Dipol (Elektrik) Kuvvetleri	6
1.3.2 İndüksiyon (Etki) Kuvvetleri	7
1.3.3 Dispersiyon (Dağıtma) Kuvvetleri	7
1.3.4 Hidrojen Bağı	8
1.4 Molekül Arası Kuvvetler ve Fiziksel Özellikler	8
1.5 İkili Sıvı Karışımlarının Aşırı Molar Hacmi	9
1.6 Polietilen Glikol	16
1.6.1 Polietilen Glikol Dimetil Eter (Polyglyme)	16
1.6.2 Polietilen Glikol Monometil Eter (Metoksi Polietilen Glikol)	18
1.7 İkili Karışımlar İçin Kullanılan Eşitlikler	19
1.7.1 Veri Korelasyonu	19
1.7.2 Karışımların Kıırma İndisleri	20
1.7.3 Aşırı Molar Hacimlerin Hesaplanması	21
1.8 Literatür Özeti	22
1.9 Çalışmamızın Amacı	25
<b>2. MATERYAL VE YÖNTEM</b>	27
2.1 Kullanılan Kimyasal Maddelerin Temini ve Özellikleri	27
2.2 Saf Sıvıların ve İkili Karışımların Yoğunluklarının Belirlenmesi	27
2.3 Saf Sıvıların ve İkili Karışımların Kıırma İndislerinin Belirlenmesi	29
2.4 Deneyde Kullanılan Yöntem	31

<b>3. BULGULAR</b>	32
3.1 Pegdme 250 ve Alkol İkili Karışımları	32
3.1.1 Pegdme 250 ve Etanol İkili Karışımları	32
3.1.2 Pegdme 250 ve 1-propanol İkili Karışımları	36
3.1.3 Pegdme 250 ve 2-Propanol İkili Karışımları	41
3.1.4 Pegdme 250 ve 1-bütanol ikili karışımları	46
3.1.5 Pegdme 250 ve Alkol Karışımlarının Aşırı Hacim Değerlerine Alkol Türünün Etkisi	51
3.1.6 Pegdme 250 ve Alkol Karışımlarının Kıırma İndisi Değişim Değerlerine Alkol Türünün Etkisi	53
3.1.7 Pegdme 250 ve Alkol Karışımlarının Kıırma İndisi Değişim Değerlerine Sıcaklığın Etkisi	54
3.2 Pegmme 350 ve Alkol İkili Karışımları	54
3.2.1 Pegmme 350 ve Etanol İkili Karışımları	54
3.2.2 Pegmme 350 ve 1-Propanol İkili Karışımları	60
3.2.3 Pegmme 350 ve 2-Propanol İkili Karışımları	64
3.2.4 Pegmme 350 ve 1-Bütanol İkili Karışımları	69
3.2.5 Pegmme 350 ve Metanol İkili Karışımları	74
3.2.6 Pegdme 350 ve Alkol Karışımlarının Aşırı Hacim Değerlerine Alkol Türünün Etkisi	79
3.2.7 Pegmme 350 ve Alkol Karışımlarının Kıırma İndisi Değişim Değerlerine Alkol Türünün Etkisi	81
3.2.8 Pegmme 350 ve Alkol Karışımlarının Kıırma İndisi Değişim Değerlerine Sıcaklığın Etkisi	82
<b>4. TARTIŞMA VE SONUÇ</b>	83
4.1 Pegdme 250 ve Alkol İkili Karışımları	83
4.2 Pegmme 350 ve Alkol İkili Karışımları	84
<b>5. KAYNAKLAR</b>	87

## SEMBOL LİSTESİ

<u>Simge</u>	<u>Adı</u>	<u>Tanımı/Değeri</u>	<u>Birimi</u>
T	Mutlak sıcaklık		K
$\chi$	Flory parametresi		
k	Boltzmann sabiti	$1.38066 \times 10^{-23}$	$\text{JK}^{-1}$
$S^E$	Artık entropi		$\text{JK}^{-1}$
$H^E$	Artık entalpi		J
$V^E$	Artık (aşırı) hacim		$\text{cm}^3$
$V_m^E$	Aşırı molar hacim		$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
$G_m^E$	Aşırı molar Gibbs enerjisi		$\text{J mol}^{-1}$
R	Gaz sabiti	8.31451	$\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
x	Mol kesri		
$N_A$	Avogadro sabiti	$6.02214 \times 10^{23}$	$\text{mol}^{-1}$
$\rho$	Yoğunluk		$\text{g cm}^{-3}$



## ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil Numarası</u>	<u>Adı</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1	$N_A=200$ ve $N_B=100$ ve $\chi=(5K)/T$ olan varsayıma dayanan karışım için farklı üç sıcaklıkta bileşime karşı karışma serbest enerjisi	4
Şekil 1.2	Hidrojenlenmiş polibütadien ve döteryumlanmış polibütadien karışımları için $\chi$ 'in sıcaklığa bağımlılığı ve $N_A=N_B=2000$ ve $v_0=100\text{Å}^3$ değerleri ile Flory Huggins teorisi kullanılarak hesaplanan faz diyagramı	5
Şekil 1.3	Poliisobütülen ve döteryumlanmış polipropilen karışımları için $\chi$ 'in sıcaklığa bağımlılığı ve $N_A=N_B=6000$ ve $v_0=100\text{Å}^3$ değerleri ile Flory Huggins teorisi kullanılarak hesaplanan faz diyagramı	6
Şekil 1.4	$25^0$ 'ta deneysel artık fonksiyonlar. Benzen/sikloheksan için $H^E$ ; tetrakloretan/siklopentan için $V^E$ değerleri	11
Şekil 3.1	Pegdme 250 ve etanol karışımlarının atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda kırma indisi değişimlerinin etanolün mol kesri ile değişimi	34
Şekil 3.2	Pegdme 250 etanol karışımlarının atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda aşırı molar hacimlerinin etanolün mol kesri ile değişimi	35
Şekil 3.3	Pegdme 250 ve 1-propanol karışımlarının atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda kırma indisi değişimlerinin 1-propanolün mol kesri ile değişimi	39
Şekil 3.4	Pegdme 250 1-propanol karışımlarının atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda aşırı molar hacimlerinin 1-propanolün mol kesri ile değişimi	40
Şekil 3.5	Pegdme 250 ve 2-propanol karışımlarının atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda kırma indisi değişimlerinin 2-propanolün mol kesri ile değişimi	44
Şekil 3.6	Pegdme 250 2-propanol karışımlarının atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda aşırı molar hacimlerinin 2-propanolün mol kesri ile değişimi	45
Şekil 3.7	Pegdme 250 ve 1-bütanol karışımlarının atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda kırma indisi değişimlerinin 1-bütanolün mol kesri ile değişimi	49
Şekil 3.8	Pegdme 250 1-bütanol karışımlarının atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda aşırı molar hacimlerinin 1-bütanolün mol kesri ile değişimi	50

Şekil 3.9	Pegdme 250 + etanol, 1-propanol, 2-propanol, ve 1-bütanol sistemleri için 293.15K'de aşırı molar hacimlerin mol kesri ile değişimi	52
Şekil 3.10	Pegdme 250 + etanol, 1-propanol, 2-propanol, ve 1-bütanol sistemleri için 293.15K'de kırma indisindeki değişimler	53
Şekil 3.11	Eşit molar bileşimlerdeki Pegdme 250 + alkol karışımları için karışımdaki kırma indisi sapma değerlerinin sıcaklığa karşı değişimi	54
Şekil 3.12	Pegmme 350 ve etanol karışımlarının atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda kırma indisi değişimlerinin etanolün mol kesri ile değişimi	57
Şekil 3.13	Pegmme 350 etanol karışımlarının atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda aşırı molar hacimlerinin etanolün mol kesri ile değişimi	58
Şekil 3.14	Pegmme 350 ve 1-propanol karışımlarının atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda kırma indisi değişimlerinin 1-propanolün mol kesri ile değişimi	62
Şekil 3.15	Pegmme 350 1-propanol karışımlarının atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda aşırı molar hacimlerinin 1-propanolün mol kesri ile değişimi	63
Şekil 3.16	Pegmme 350 ve 2-propanol karışımlarının atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda kırma indisi değişimlerinin 2-propanolün mol kesri ile değişimi	67
Şekil 3.17	Pegmme 350 2-propanol karışımlarının atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda aşırı molar hacimlerinin 2-propanolün mol kesri ile değişimi	68
Şekil 3.18	Pegmme 350 ve 1-bütanol karışımlarının atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda kırma indisi değişimlerinin 1-bütanolün mol kesri ile değişimi	72
Şekil 3.19	Pegmme 350 1-bütanol karışımlarının atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda aşırı molar hacimlerinin 1-bütanolün mol kesri ile değişimi	73
Şekil 3.20	Pegmme 350 ve metanol karışımlarının atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda kırma indisi değişimlerinin metanolün mol kesri ile değişimi	77
Şekil 3.21	Pegmme 350 metanol karışımlarının atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda aşırı molar hacimlerinin metanolün mol kesri ile değişimi	78
Şekil 3.22	Pegmme 350 + etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-bütanol ve metanol sistemleri için 293.15K'de aşırı molar hacimlerin mol kesri ile değişimi	80
Şekil 3.23	Pegmme 350 + etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-bütanol ve metanol sistemleri için 293.15K'de kırma indisindeki değişimler	81
Şekil 3.24	Eşit molar bileşimlerdeki Pegmme 350 + alkol karışımları için karışımdaki kırma indisi sapma değerlerinin sıcaklığa karşı değişimi	82

## ÇİZELGE LİSTESİ

<b><u>Çizelge Numarası</u></b>	<b><u>Adı</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
Çizelge 2.1	$T= 293.15-333.15$ K sıcaklık aralığında saf sıvıların literatür ve deneysel olarak belirlenen yoğunluk değerleri	28
Çizelge 2.2	$T= 293.15-333.15$ K sıcaklık aralığında saf sıvıların literatür ve deneysel olarak belirlenen kırma indisi değerleri	30
Çizelge 3.1	Pegdme 250 ve etanol karışımının belirli mol kesri aralığında, atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda yoğunluk, kırma indisi, kırma indisi değişimleri ve aşırı molar hacim değerleri	32
Çizelge 3.2	Pegdme 250 ve etanol karışımları için Redlich-Kister parametreleri ve standart sapmalar	36
Çizelge 3.3	Pegdme 250 ve etanol karışımları için Lorentz-Lorenz, Dale-Gladstone, Eykman eşitlikleri kullanılarak hesaplanan teorik kırma indisi değerleriyle deneysel kırma indisi değerleri arasındaki standart sapmalar	36
Çizelge 3.4	Pegdme 250 ve 1-propanol karışımlarının belirli mol kesri aralığında, atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda yoğunluk, kırma indisi, kırma indisi değişimleri ve aşırı molar hacim değerleri	37
Çizelge 3.5	Pegdme 250 ve 1-propanol karışımları için Redlich-Kister parametreleri ve standart sapmalar	41
Çizelge 3.6	Pegdme 250 ve 1-propanol karışımları için Lorentz-Lorenz, Dale-Gladstone, Eykman eşitlikleri kullanılarak hesaplanan teorik kırma indisi değerleriyle deneysel kırma indisi değerleri arasındaki standart sapmalar	41
Çizelge 3.7	Pegdme 250 ve 2-propanol karışımlarının belirli mol kesri aralığında, atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda yoğunluk, kırma indisi, kırma indisi değişimleri ve aşırı molar hacim değerleri	42
Çizelge 3.8	Pegdme 250 ve 2-propanol karışımları için Redlich-Kister parametreleri ve standart sapmalar	46
Çizelge 3.9	Pegdme 250 ve 2-propanol karışımları için Lorentz-Lorenz, Dale-Gladstone, Eykman eşitlikleri kullanılarak hesaplanan teorik kırma indisi değerleriyle deneysel kırma indisi değerleri arasındaki standart sapmalar	46

Çizelge 3.10	Pegdme 250 ve 1-bütanol karışımlarının belirli mol kesri aralığında, atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda yoğunluk, kırma indisi, kırma indisi değişimleri ve aşırı molar hacim değerleri	47
Çizelge 3.11	Pegdme 250 ve 1-bütanol karışımları için Redlich-Kister parametreleri ve standart sapmalar	51
Çizelge 3.12	Pegdme 250 ve 1-bütanol karışımları için Lorentz-Lorenz, Dale-Gladstone, Eykman eşitlikleri kullanılarak hesaplanan teorik kırma indisi değerleriyle deneysel kırma indisi değerleri arasındaki standart sapmalar	51
Çizelge 3.13	Pegmme 350 ve etanol karışımlarının belirli mol kesri aralığında, atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda yoğunluk, kırma indisi, kırma indisi değişimleri ve aşırı molar hacim değerleri	55
Çizelge 3.14	Pegmme 350 ve etanol karışımları için Redlich-Kister parametreleri ve standart sapmalar	59
Çizelge 3.15	Pegmme 350 ve etanol karışımları için Lorentz-Lorenz, Dale-Gladstone, Eykman eşitlikleri kullanılarak hesaplanan teorik kırma indisi değerleriyle deneysel kırma indisi değerleri arasındaki standart sapmalar	59
Çizelge 3.16	Pegmme 350 ve 1-propanol karışımlarının belirli mol kesri aralığında, atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda yoğunluk, kırma indisi, kırma indisi değişimleri ve aşırı molar hacim değerleri	60
Çizelge 3.17	Pegmme 350 ve 1-propanol karışımları için Redlich-Kister parametreleri ve standart sapmalar	64
Çizelge 3.18	Pegmme 350 ve 1-propanol karışımları için Lorentz-Lorenz, Dale-Gladstone, Eykman eşitlikleri kullanılarak hesaplanan teorik kırma indisi değerleriyle deneysel kırma indisi değerleri arasındaki standart sapmalar	64
Çizelge 3.19	Pegmme 350 ve 2-propanol karışımlarının belirli mol kesri aralığında, atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda yoğunluk, kırma indisi, kırma indisi değişimleri ve aşırı molar hacim değerleri	65
Çizelge 3.20	Pegmme 350 ve 2-propanol karışımları için Redlich-Kister parametreleri ve standart sapmalar	69
Çizelge 3.21	Pegmme 350 ve 2-propanol karışımları için Lorentz-Lorenz, Dale-Gladstone, Eykman eşitlikleri kullanılarak hesaplanan teorik kırma indisi değerleriyle deneysel kırma indisi değerleri arasındaki standart sapmalar	69
Çizelge 3.22	Pegmme 350 ve 1-bütanol karışımlarının belirli mol kesri aralığında, atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda yoğunluk, kırma indisi, kırma indisi değişimleri ve aşırı molar hacim değerleri	70

Çizelge 3.23	Pegmme 350 ve 1-bütanol karışımları için Redlich-Kister parametreleri ve standart sapmalar	74
Çizelge 3.24	Pegmme 350 ve 1-bütanol karışımları için Lorentz-Lorenz, Dale-Gladstone, Eykman eşitlikleri kullanılarak hesaplanan teorik kırma indisi değerleriyle deneysel kırma indisi değerleri arasındaki standart sapmalar	74
Çizelge 3.25	Pegmme 350 ve metanol karışımlarının belirli mol kesri aralığında, atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda yoğunluk, kırma indisi, kırma indisi değişimleri ve aşırı molar hacim değerleri	75
Çizelge 3.26	Pegmme 350 ve metanol karışımları için Redlich-Kister parametreleri ve standart sapmalar	79
Çizelge 3.27	Pegmme 350 ve metanol karışımları için Lorentz-Lorenz, Dale-Gladstone, Eykman eşitlikleri kullanılarak hesaplanan teorik kırma indisi değerleriyle deneysel kırma indisi değerleri arasındaki standart sapmalar	79

## ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım; kişiliği, çalışma azmi, başarısı ve yardım severliğinden dolayı kendime örnek aldığım çok değerli danışmanım Yrd. Doç. Dr. Nalan TEKİN'e teşekkür ederim, saygı ve sevgilerimi sunarım.

Aynı zamanda, deneylerim için imkanlarından yararlandığım Balıkesir Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne teşekkürlerimi sunarım.

En çok sıkıldığım, pes ettiğim anlarda bana amacımı hatırlatan, manevi desteklerini esirgemeyen arkadaşlarım Arş. Görevlisi Ruhan Benlikaya, Arş. Görevlisi Özlem Karakoç, Leyla Kılıç ve Fatma Ağır'a çok teşekkür ederim.

Ve benden kilometrelerce uzakta olmalarına rağmen her zaman yanımda olan, hiçbir zaman maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen aileme teşekkür ederim. Anneciğim, babacığım ve canım kardeşlerim iyi ki varsınız!

Balıkesir, 2007

Dudu DEMİR

# 1. GİRİŞ

## 1.1 Polimerler ve Özellikleri

Polimer kelimesi Yunanca “Polimeros” yani çok parçalı, çok bireyli anlamındadır. Polimerler tekrarlanır birimlerden oluşan büyük moleküller içerirler. Bilinen diğer malzemelerde sistemleri oluşturan molekül veya atomlar çok daha küçük boyutlarda bulunurlar. Uzun polimer molekülleri bir zincire, monomer molekülleri de zinciri oluşturan halkalara benzetilebilir. Bu nedenle, polimer molekülü yerine çoğu kez polimer zinciri kavramı kullanılır. Polimer moleküllerinin iriliğinden dolayı makro molekül adlandırılması kullanılmaktadır. Büyük moleküller, bu sistemlere diğerlerinden farklı birçok üstün özellik kazandırabilmektedir [1].

Günümüzde polimerlerin kullanım alanları giderek genişlemekte ve bunun sonucu olarak da önemleri artmaktadır. Özellikle endüstriyel olarak pek çok kullanım alanı bulan polimerlerin değişik özelliklerinin ortaya çıkarılması ve geliştirilmesi yönünde önemli ilerlemeler kaydedilmiştir [2].

Polimerlerin fiziksel özelliklerine yoğunluk, viskozite, yüzey gerilimi, kırma indisi, dielektrik sabiti, molar polarizasyon örnek olarak verilebilir. Bu tür fiziksel özellikler sıvılar birbiri ile karıştırıldığında ortaya çıkan etkileşim türlerinden kaynaklanan tüm değişmelerle ilgili önemli bilgiler verir [3].

Polimerler üzerinde yapılan çalışmaların bir kısmı, aşırı molar hacim, aşırı molar entalpi, aşırı isentropik ve izotermal sıkışabilirlik, aşırı izokorik ısı kapasitesi ve izobarik termal genleşme gibi aşırı termodinamik özellikleri içermektedir [3]. Sabit basınç altında termodinamik türev olan aşırı hacim ve aşırı termal genleşme vs. gibi özellikler termodinamik davranışlar hakkında daha fazla bilgi elde etmek için kullanılır [4].

Çok bileşenli sıvı karışımların termodinamik özellikleri ve bu özelliklerin model analizleri; sıvıların makroskobik özellikleri ve moleküler yapıların ilişkilendirilmesi için yapılan araştırma modelleri ve endüstriyel işlemlerin dizaynı açısından önemlidir [5].

## 1.2 Karışmanın Termodinamiği

Karışımlar iki veya daha fazla farklı kimyasal türleri içeren sistemlerdir. İkili karışımlar iki farklı tür içerir. Üç bileşen içeren karışımlar üçlü karışım olarak adlandırılırlar. Eğer karışımın tüm bileşenleri tek faz oluşturuyorsa karışım homojen olarak adlandırılırlar. Homojen karışımlara iyi bir çözücüdeki polimer çözeltileri örnek verilebilir. Eğer karışım birkaç farklı faz (farklı bileşimdeki bölgeler) içeriyorsa heterojen olarak adlandırılırlar. Verilen bir karışımın denge halinin homojen mi yoksa heterojen mi olduğu karışımın enerji değişimi ve entropisine bağlı olan bileşim ile belirlenir. Entropi her zaman karışmayı destekler, fakat türler arasındaki enerji etkileşimleri karışmayı destekleyebileceği gibi engelleyebilirde [6].

### 1.2.1 İkili Karışımların Termodinamiği

İkili karışımların örgü modeli çerçevesinde termodinamiği tartışılırsa, basitçe polimerler örgü yerlerine yerleştirilmiş monomere bölünür ve karışımın serbest enerjisi her bir örgü yeri için  $\Delta \bar{F}_{mix}$  yazılır. Yaygın tanımlara göre monomerleri tekrar ölçmek gereksizdir, çünkü bir A zincirinin hacmi  $v_A = N_A v_0$  ve bir B zincirinin hacmi  $v_B = N_B v_0$  örgü yeri hacmi  $v_0$ 'ın seçiminden bağımsız olmalıdır. Pratikte, monomerleri örgüye yerleştirmek uygun değildir ve buradaki sonuçlar birim hacim başına serbest enerji (serbest enerji yoğunluğu olarak isimlendirilir  $\Delta F_{mix}/v_0$ ) açısından farklı monomer hacimleri ile daha alışılmış olan iki polimerin karışması hali için verilir. Karışımın serbest enerjisi entropik ve enerjik iki kısımdan oluşmaktadır. Birim hacim başına entropik kısım,



$$-\frac{T\Delta S_{mix}}{V} = -\frac{T\Delta \bar{S}_{mix}}{v_0} = kT \left[ \frac{\phi}{v_A} \ln \phi + \frac{1-\phi}{v_B} \ln(1-\phi) \right] \quad (1.1)$$

basitçe saf bileşen halleri ile karıştırılmış karışmış halin dönüşüm entropisi hesaplanır. Eşitlikte;  $T$ ,  $V$ ,  $\Delta S_{mix}$ ,  $\Delta \bar{S}_{mix}$ ,  $k$ ,  $v_0$ ,  $\phi$ ,  $v_A$ ,  $v_B$ , sırasıyla karışımın sıcaklığı, toplam hacmi, toplam entropi değişimi, her bir örgü yeri için entropi değişimi, Boltzmann sabiti, örgü yeri hacmi, A türünün hacim kesri, A zincirinin hacmi, B zincirinin hacmidir. Entropi her zaman karışmayı destekler. İki küçük molekülün oluşturduğu karışım büyük karışım entropisine sahiptir, küçük moleküllü çözücüdeki polimer çözeltileri daha küçük karışım entropisine sahiptir, iki polimer karışımının çok küçük karışma entropisi vardır. Serbest enerji yoğunluğunun enerjik kısmı

$$\frac{\Delta U_{mix}}{V} = \frac{\Delta \bar{U}_{mix}}{v_0} = kT \frac{\chi}{v_0} \phi(1-\phi) = \frac{k}{v_0} (AT + B)\phi(1-\phi) \quad (1.2)$$

saf ve karışmış hallerin intermoleküler etkileşim enerjileri farklıdır, ve Flory etkileşim parametresi  $\chi$ 'de yansıtılır. Eşitlikte;  $\Delta U_{mix}$ ,  $V$ ,  $\Delta \bar{U}_{mix}$ ,  $v_0$ ,  $k$ ,  $T$ ,  $\chi$ ,  $\phi$ , sırasıyla karışımın toplam etkileşim enerjisi değişimi, toplam hacmi, her bir örgü yeri için etkileşim enerjisi değişimi, örgü yeri hacmi, Boltzmann sabiti, sıcaklık, Flory etkileşim parametresi, A türünün hacim kesridir. A ve B ise polimer karışımlarına bağlı parametrelerdir. Son eşitlik (1.2) Flory  $\chi$  parametresinin değeri sabitken karşılaştırma  $v_0$  hacminin belirtilmesinin önemini açıkça gösterir. Karışma enerjisi ayrılmayı tercih eden pozitif değer alabilir (farklı türler kendilerini tercih eder), veya karışmayı destekleyen negatif değer alabilir (farklı türler birbirini tercih eder). Bileşenler arasındaki etkileşimler genellikle van der Waals tipidir, bu durum etkileşimlerin zayıf ve itici olduğunu gösterir. Bu itmeye rağmen, birçok basit sıvı çifti karışması entropik olarak yürütülen düzenli çözeltileri oluşturur. Basit bir şekilde, büyük moleküllerin karışma entropisinin daha düşük olmasından dolayı bu bir çözücüde çözünen bir polimere oldukça az benzerdir. Buna rağmen, bir çok polimer birkaç ortak çözücüde çözünecektir. Diğer taraftan, karışabilir polimer karışımları çok farklıdır, çünkü iki uzun polimer zincirinin karışma entropisi aşırı

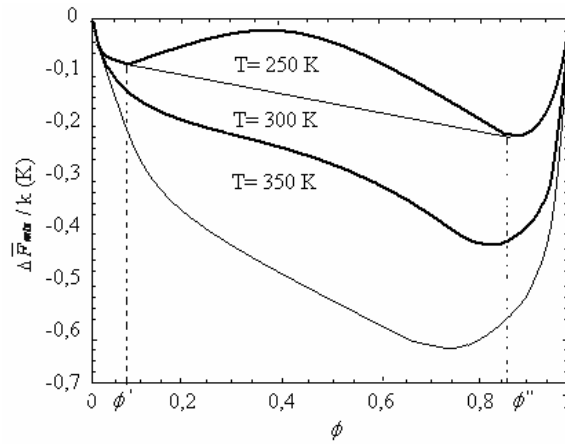
derecede küçüktür. Thumb kuralına göre polimerler asla karışmaz, fakat bu kurala istisna birçok durum vardır, çünkü bileşenler arasındaki etkileşimler her zaman itici değildir. Bileşimin bir fonksiyonu olarak karışma serbest enerjisi yoğunluk şekli

$$\frac{\Delta F_{mix}}{V} = \frac{\Delta \bar{F}_{mix}}{v_0} = \frac{\Delta \bar{U}_{mix}}{v_0} - \frac{T \Delta \bar{S}_{mix}}{v_0} \quad (1.3)$$

$$= kT \left[ \frac{\phi}{v_A} \ln \phi + \frac{1-\phi}{v_B} \ln(1-\phi) + \frac{\chi}{v_0} \phi(1-\phi) \right] \quad (1.3-a)$$

$$= kT \left[ \frac{\phi}{v_A} \ln \phi + \frac{1-\phi}{v_B} \ln(1-\phi) + \frac{A}{v_0} \phi(1-\phi) \right] + \frac{kB}{v_0} \phi(1-\phi). \quad (1.3-b)$$

bir homojen karışım halinin kararlılığını belirler. Bu fonksiyon, bileşim aralığının sınırlarının yanında her zaman konvektir (küçük  $\phi$  ve  $\phi$ 'nın 1'e yakın olduğu değerler için) çünkü entropik kısım herhangi bir uygulamalı sıcaklıkta (sıfır hariç) her zaman baskındır. Eğer bileşim karışma serbest enerjisine bağlıysa bütün bileşim aralığında konvektir, karışım bütün bileşenlerde homojendir. Eğer serbest enerji bileşim aralığının bir kısmında konkav ise, serbest enerji eğrisinin tanjantı karışabilirlik aralığını belirler [6]. (Şekil 1.1'e b kz)



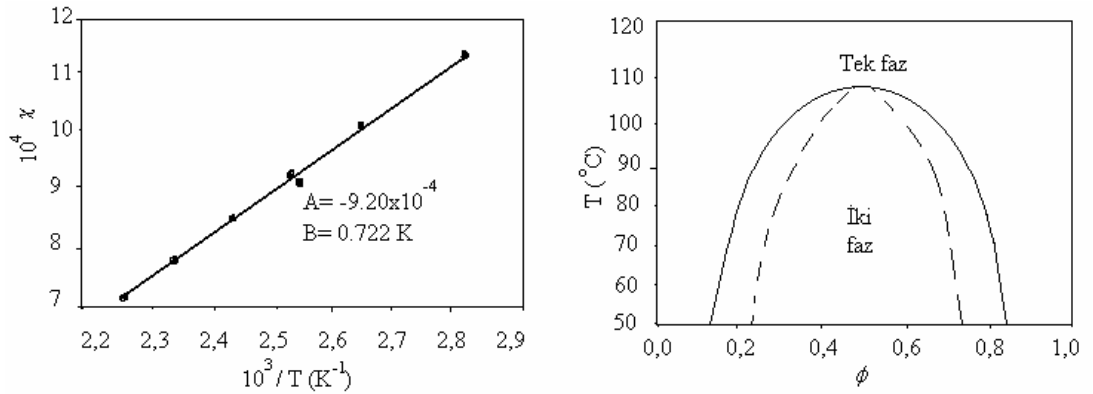
**Şekil 1.1**  $N_A=200$  ve  $N_B=100$  ve  $\chi=(5K)/T$  olan varsayıma dayanan karışım için farklı üç sıcaklıkta bileşime karşı karışma serbest enerjisi

Flory ve Hugins'in ortalama alan modeli  $A=0$  olacağını söyler fakat uygulamada bu gözlenmez. Eğer  $A<0$  ve  $B<0$  ise, Eşitlik (1.3-b)'deki dört terimin hepsi negatiftir ve karışabilir karışımlar bütün sıcaklıklarda kararlıdır. Eğer  $A>0$  ve  $B<0$  ise, karışım bir alt kritik çözünme sıcaklığı (AKÇS)'e sahiptir ve yüksek sıcaklıklarda faz ayrılır. Eğer  $B>0$  ise, karışımın bir üst kritik sıcaklığı ÜKÇS'si vardır ve faz ayrılması sıcaklık düşürüldüğünde ortaya çıkar. Genellikle döteryumla etiketlenmiş bir karışım bileşeni içeren karışabilir polimer karışımlarındaki Flory etkileşim parametresi küçük-açılı nötron saçılması kullanılarak ölçülür.  $\chi$  parametresi saçılma fonksiyonunu sınırlayan sıfır dalga vektöründen yani  $S(0)$ 'dan belirlenir.

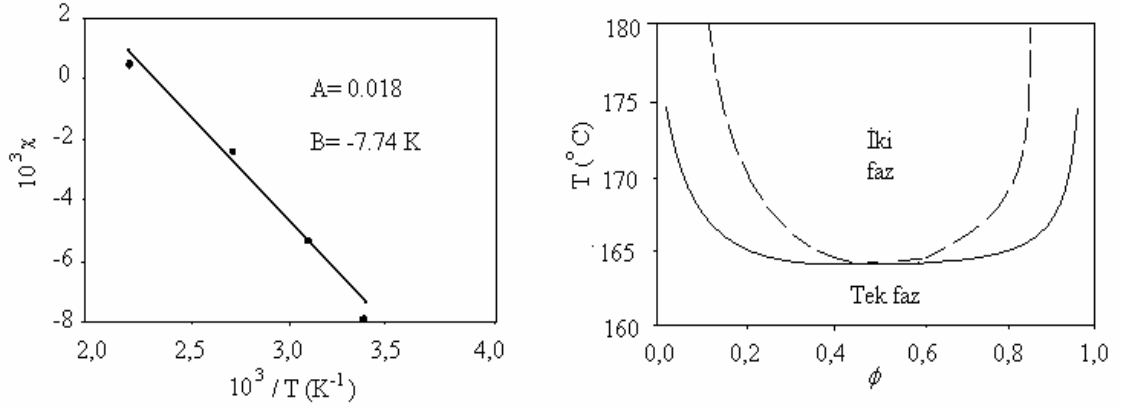
$$\chi = \frac{v_0}{2} \left[ \frac{1}{v_A \phi} + \frac{1}{v_B (1-\phi)} \right] - \frac{1}{2S(0)} \quad (1.4)$$

Eşitlikte;  $\chi$ ,  $v_0$ ,  $\phi$ ,  $v_A$ ,  $v_B$ ,  $S(0)$ , sırasıyla Flory etkileşim parametresi, örgü yeri hacmi, A türünün hacim kesri, A zincirinin hacmi, B zincirinin hacmidir.

Kesiksiz çizgi faz diyagramını (Şekil 1.2 ve Şekil 1.3'e bkz) homojen ve heterojen bölgelere ayırır. Diğer eğri, karışabilirlik aralığındaki kararsız ve yarı-kararlı bölgelere ayırır. İkili karışımlar için kesiksiz çizgi aynı zamanda iki fazın



**Şekil 1.2** Hidrojenlenmiş polibütadien (%88 vinil) ve döteryumlanmış polibütadien (%78 vinil) karışımları için  $\chi$ 'in sıcaklığa bağımlılığı ve  $N_A=N_B=2000$  ve  $v_0=100\text{\AA}^3$  değerleri ile Flory Huggins teorisi kullanılarak hesaplanan faz diyagramı. Kesiksiz çizgi beklenen eğriyi ve kesikli çizgi ise elde edilen eğriyi göstermektedir.



**Şekil 1.3** Poliisobütülen ve döteryumlanmış polipropilen karışımları için  $\chi$ 'in sıcaklığa bağımlılığı ve  $N_A=N_B=6000$  ve  $v_0=100\text{\AA}^3$  değerleri ile Flory Huggins teorisi kullanılarak hesaplanan faz diyagramı. Kesiksiz çizgi beklenen eğriyi ve kesikli çizgi ise elde edilen eğriyi göstermektedir.

bir arada bulunduğu eğridir, karışımın serbest enerjisi ile bileşim arasında çizilen grafiğin genellikle tanjant doğrusuyla tanımlanır ve bütün bileşim karışabilirlik aralığı içinde olduğunda elde edilen iki fazın denge bileşimlerini verir [6,s.163-165].

### 1.3 İkincil (Sekonder) Bağ Kuvvetleri

Kovalent moleküller içinde tüm birincil değerlikler kullanıldığı halde, moleküller arasında hala bazı kuvvetler bulunur. Bunlara 'ikincil değerlik veya 'moleküller arası kuvvetler' veya 'van der Waals kuvvetleri' denir. Bunlar üç tiptir ve aşağıda açıklanan birinci ve üçüncü tipi, polimerlerin fiziksel özelliklerinde oldukça etkilidir [1].

#### 1.3.1 Dipol (Elektrik) Kuvvetleri

Farklı atomları eşit ve zıt elektrik yükleri taşıyan moleküle 'polar molekül' veya 'dipol momentli molekül' denir. Moleküller arasındaki uzaklık fazla olursa molekül elektriksiz olarak nötral bir sistem gibi davranır, uzaklığın moleküller mesafelere düşmesi yük ayrılmasına ve moleküller arası kuvvetlerin ortaya

çıkmasına neden olur. Etkileşim enerjisinin büyüklüğü dipollerin karşılıklı dizilişine bağlıdır. Bu tip moleküler düzenlemeyi ısı çalkalanma zorlaştırır; yani, dipol kuvvetler sıcaklığa çok bağımlıdır [1].

### **1.3.2 İndüksiyon (Etki) Kuvvetleri**

Polar bir molekül, sürekli dipolleri bulunmayan çevre moleküllerini de etkiler. Bir dipolün oluşturduğu elektrik alanı, çevresindeki moleküllerin çekirdek ve elektronlarının az miktarda yer değiştirmelerine ve böylece indüksiyonla dipoller oluşmasına yol açar. Sürekli ve indüksiyonla oluşan dipoller arasındaki molekül arası kuvvete 'indüksiyon kuvveti' denir. Elektronik ve nükleer yer değiştirmelerin olabirliğine molekülün 'polarize olabileme'si denir. İndüksiyon kuvvetinin enerjisi daima küçüktür ve sıcaklıktan bağımsızdır [1].

### **1.3.3 Dispersiyon (Dağıtma) Kuvvetleri**

Polar olmayan maddelerde moleküller arası kuvvetlerin bulunması ve bu kuvvetlerin sıcaklığa fazla bağımlı olmaması üçüncü tip bir molekül arası kuvvetin varlığını gösterir. Tüm moleküllerin zamana-bağımlı dipol momentleri vardır. Bunlar ortalama olarak sıfırdır ve elektronların ve çekirdeğin farklı konfigürasyonlarında ortaya çıkar. Bu dalgalanmalar komşu atomların elektron bulutlarının bozulmasına ve 'dispersiyon kuvvetleri' denilen çekim kuvvetlerinin doğmasına neden olur. Bu kuvvetler tüm moleküllerde bulunur ve kuvvetli dipoller bulunmaması durumunda, molekül arası kuvvetlerden en baskın olanıdır. Polar olmayan moleküllerde sadece dispersiyon kuvvetleri vardır. Bunlar sıcaklığa bağımlı değildir. Dispersiyon kuvvetlerine, çoğu kez, sadece 'van der Waals kuvvetleri' denir. Molekül arası çekim kuvvetleri, molekül arası mesafenin altıncı kuvvetinin tersiyle değişir. Birincil bağ kuvvetlerinde olduğu gibi, atomlar birbirine denge mesafesi olan  $3-5 \text{ \AA}$ 'den daha fazla yaklaştıklarında itme olayı başlar. Tipik ikincil-bağ çekim kuvvetlerinin enerjisi  $8-40 \text{ kJ/mol}$ 'dür; bu miktar bağlanan

moleküllerin dipol momenti ve polarize olabilme özelliklerine göre, yukarıda anlatılan üç ikincil-bağ tipi arasında paylaşılır [1].

### **1.3.4 Hidrojen Bağı**

Hidrojen bağı, bir hidrojen atomunu diğer iki atomla birleştiren bir bağıdır; proteinlerin de bulunduğu pek çok polimer için önemlidir. Klasik kimyasal bağlanma kavramları hidrojenin sadece bir tek kovalent bağ oluşturabileceğini belirtirse de, hidrojen bağının elektrostatik veya iyonik karakterde olduğu düşünülür. Bu model, yine de, hidrojen bağının tüm özelliklerini açıklamaz; bazı durumlarda bağın kovalent olduğunun kabul edilmesi daha açıklayıcıdır. Hidrojen bağı, aynı veya farklı moleküllerdeki iki fonksiyonel grup arasında oluşur. Hidrojen, çoğu zaman bir asidik gruba (proton verici) bağlanır; bir hidroksil, karboksil, amin veya amid grubu gibi. Diğer grubun baz olması gerekir, karbonil, eter veya hidroksil gruplarındaki oksijen; amin ve amid gruplarındaki azot; ve halojenler gibi.

Su, alkoller ve hidrofluorik asit gibi, polar sıvı molekülleriyle bir araya gelince hidrojen bağı oluşumuyla basit organik asitlerin dimerleri meydana gelirken, nylon, selüloz ve proteinler gibi polar polimerlerde önemli yapısal etkiler gözlenir. Hidrojen bağları  $2.4-3.2 \text{ \AA}$  uzunluğunda ve  $12-30 \text{ kJ/mol}$  disosiyasyon enerjisindedir. Sadece fluor, azot, oksijen ve klorun elektronegatifliği hidrojen bağı oluşturabilecek seviyededir. Bu fiziksel-kimyasal etkileşimlerden başka polimerik zincirler, boylarının uzun ve esnekliklerinin fazla olması nedeniyle, bir tip etkileşim daha yaparlar. Buna ‘benzer dolaşık moleküllerin birbiriyle dolaşması’ denir [1].

### **1.4 Molekül Arası Kuvvetler ve Fiziksel Özellikler**

Kararlı kimyasal bileşiklerin oluşmasında ikincil-bağ kuvvetleri fazla önem taşımaz. Bu kuvvetler ayrı moleküllerin katı veya sıvı fazlar şeklinde bir arada tutulmasını sağlarlar. Doğal olarak da uçuculuk, viskozite, yüzey gerilimi ve sürtünme özellikleri, karışma ve çözünme gibi çoğu fiziksel özellikler molekül arası

kuvvetlere bağlıdır. ‘Bağlanma (kohezif) enerji’si, bir sıvı veya katıdaki bir molekülü komşularından ayırmak için gerekli olan toplam enerjidir. Bu, yaklaşık olarak, sabit hacimdeki buharlaşma veya süblimleşme ısısına eşittir ve termodinamik verilerden çıkarılır. Birim hacim için olan kohezif enerjiye ‘bağlanma enerjisi yoğunluğu’ denir; bunun moleküler yapı ile olan değişikliği, molekül arası kuvvetlerin maddenin fiziksel özellikleri üzerindeki etkisini tanımlar.

Karışma ve çözünürlük özelliklerini de molekül arası kuvvetler belirler. Karışma veya çözültideki ısı etkisi, karışımın bağlanma enerjisi ve her bir saf bileşik arasındaki farktır. Burada da entropi kavramı önemlidir. Genel olarak, karışma ısısının negatif olması çözünürlüğü, pozitif olması çözünmeme özelliğini artırır. Buna göre molekül arası kuvvetler ‘benzer madde benzer maddeyi çözer’, yani, çözünürlük kanununu verir [1].

### 1.5 İkili Sıvı Karışımlarının Aşırı Molar Hacmi

Karışmanın yürütücü kuvveti moleküllerin karışması sonucu sistemin artan entropisidir ve karışma entalpisi sıfırdır [7]. Çoklu bir sistemin ideal olması bileşenlerle bileşenlerin kendi molekülleri arasındaki etkileşimlerin (moleküler seviyede) aynı olduğu anlamına gelir [8]. Yani, A ve B ikili çözültisinde çözültideki A-B etkileşimlerinin ortalaması, saf sıvılardaki A-A ve B-B molekül içi etkileşimlerin ortalaması ile eşitse çözülti idealdir [7]. Karıştırma işlemi belirli sıcaklık ve basınçta saf bileşenlerin belirtilen miktarlarıyla başlatılır. Eğer karışım veya çözülti ideal ise, bu işlem sırasında çevreden ısı alış veriş olmaz ve birleşmiş hacim saf bileşenlerin bireysel hacimlerinin toplamıdır [8].

$$V = n_A V_A + n_B V_B \quad (1.5)$$

Eşitlikte;  $V$ ,  $n_A$ ,  $V_A$ ,  $n_B$ ,  $V_B$ , sırasıyla karışımın toplam hacmi, A türünün mol sayısı, A türünün kısmi molar hacmi, B türünün mol sayısı, B türünün kısmi molar hacmidir.

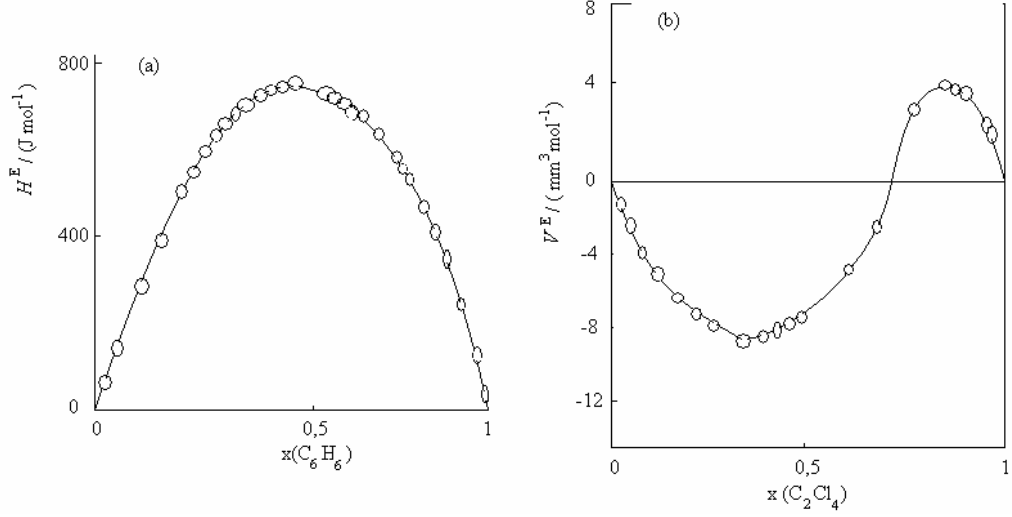
Gerçek çözeltiler; A-A, A-B ve B-B etkileşimleri farklı olan taneciklerden oluşmuştur. Sıvılar karışırken, net bir entalpi değişimi olabileceği gibi, entropiye türlerden birinin moleküllerinin diğer türlerin molekülleri ile serbestçe karışmak yerine, kendi cinsinden moleküllere bağlanıp kümelenmesinden kaynaklanan katkılarda olabilir. Entalpi değişimi pozitif ve büyükse veya entropi değişimi negatif ise (daha düzenli bir karışım oluşturacak şekilde moleküllerin yeniden düzenlenmesi sebebiyle) karışma için Gibbs enerjisi pozitif değerde olabilir. Veya belli bir orana kadar bu sıvılar kısmen karışabilirler [7].

Gerçek çözeltilerin termodinamik özellikleri, karışımın gözlenen termodinamik fonksiyon değeri ile aynı karışımın ideal olması durumundaki termodinamik fonksiyon değeri arasındaki fark anlamına gelen, **artık(aşırı) fonksiyonlar** ( $X^E$ ) ile ifade edilebilir. Örneğin

$$S^E = \Delta_{mix}S - \Delta_{mix}S^{ideal} \quad (1.6)$$

yazılabilir. Burada  $\Delta_{mix}S^{ideal} = -nR\{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\}$  ile verilir ve  $S^E$  artık(aşırı) entropidir. İdeal karışım için değerleri sıfır olduğundan aşırı entalpi aşırı hacim fonksiyonları karışımın gözlenen entalpi ve hacim fonksiyonlarına eşittir [7]. Hacim, iç enerji, entalpi, Helmholtz serbest enerji ve Gibbs serbest enerjisi gibi çözeltilerin özelliklerine aşırı fonksiyonlar uygulanabilir [8]. Artık enerjilerin büyüklüğü, çözeltilerin ideallikten sapma derecesini temsil etmektedir. Bu konuda düzenli çözeltiler denilen sistem yararlı bir modeldir. Düzenli çözeltiler,  $H^E \neq 0$  fakat  $S^E = 0$  olan çözeltilerdir. Düzenli çözeltilerde (ideal çözeltilerde olduğu gibi), iki farklı molekülün rasgele dağılmış olduğu, fakat her birinin diğeriyle farklı etkileşim enerjisine sahip olduğu düşünülmelidir. Artık fonksiyonların bileşimle değişimini gösteren iki örnek Şekil 1.4'de görülmektedir [7].





**Şekil 1.4** 25<sup>0</sup>'ta deneysel artık fonksiyonlar. (a) Benzen/sikloheksan için  $H^E$ ; bu grafik karışmanın endotermik olduğunu (ideal bir çözelti için  $\Delta H_{\text{mix}}=0$  olduğundan) göstermektedir. (b) tetrakloreten/siklopentan için artık hacim  $V^E$ ; bu grafik düşük derişimde hacim büzüşmesi, yüksek derişimde ise hacim genişmesi olduğunu (ideal karışım için  $\Delta V_{\text{mix}}=0$  olduğundan) göstermektedir.

T sıcaklığında ve p basıncında verilen ikili sıvı karışımı; birinci sıvı için  $n_1$  ve ikinci sıvı için  $n_2$  molları kullanılarak hazırlanır. Karışım terimi genellikle homojen tek sıvı faz anlamında kullanılır ve gibbs enerjisinin minimum olması ile karakterize edilerek kendiliğinden oluşur. Moleküler düzenleme  $\xi^{\text{eq}}$  ile karakterize edilir. Termodinamik anlamda,  $G_m^E$ ,  $G/(n_1+n_2)$  oranı ile karışma ideal olduğu haldeki  $G/(n_1+n_2)$  oranı arasındaki sapma miktarını ölçer. Verilen ikili bir karışım sabit sıcaklıkta basınçtaki bir değişimle yakınındaki ile yer değiştirir. Tüm bileşim  $(n_1+n_2)$  de kalır, fakat düzenleme  $A=0$  olduğu  $\xi^{\text{eq}}$  için yeni bir değere doğru değişir.  $G_m^E$ 'nin sabit sıcaklıkta basınca göre diferansiyeli aşırı molar hacimdir ( $V_m^E$ ) [9].

$$V_m^E = \left( \frac{\partial G_m^E}{\partial p} \right)_{T,A=0} \quad (1.7)$$

$$V_{(mix)} = \left( \frac{\partial G_{(mix)}}{\partial p} \right)_{T,A=0} \quad (1.8)$$

Molar hacim için;

$$V_m = \left( \frac{\partial G_m}{\partial p} \right)_{T,A=0} \quad (1.9)$$

$V_m^E$ ,  $V_{(mix)}$  ve  $V_m$  nicelikleri belirlenebildikleri için ilginçtirler,  $G_m^E$  karışımların ve saf bileşenlerin buhar basınçlarından elde edilebildiği halde  $G_{(mix)}$  ve  $G_m$  için aynı şey söylenemez.

$$V_m = V_{(mix)} / (n_1 + n_2) \quad (1.10)$$

Yoğunluk;

$$\rho_{(mix)} = (n_1.M_1 + n_2.M_2) / V_{(mix)} \quad (1.11)$$

$M_1$  ve  $M_2$  sıvı bileşenlerinin molar kütleleridir. Karışım bileşiminin bir fonksiyonu olan karışım yoğunluğunun ( $\rho_{(mix)}$ ) ölçülmesiyle, mol kesri bileşiminin bir fonksiyonu olan molar hacim için bir grafik oluşturulursa, bu grafiğin iki sınırı olduğu görülür.

$$\lim_{it}(x_1 \rightarrow 1)V_m = V_1^*(\ell) \quad (1.12)$$

$$\lim_{it}(x_2 \rightarrow 1)V_m = V_2^*(\ell) \quad (1.13)$$

Eğer ikili karışımların termodinamik özellikleri ideal ise (Yani  $V_m^E=0$  ise),

$$V_m(id) = x_1.V_1^*(\ell) + x_2.V_2^*(\ell) \quad (1.14)$$

veya

$$V_m(id) = (1 - x_2).V_1^*(\ell) + x_2.V_2^*(\ell) \quad (1.15)$$

Buradan,

$$V_m(id) = V_1^*(\ell) + x_2 \cdot [V_2^*(\ell) - V_1^*(\ell)] \quad (1.16)$$

Sonuncusu bir doğru denklemdir. Gerçek bir ikili sıvı karışımın molar hacmi genellikle  $V_m(id)$ 'den azdır. Gerçek bir ikili sıvı karışım için;

$$V_{m(mix)} = x_1 \cdot V_{1(mix)} + x_2 \cdot V_{2(mix)} \quad (1.17)$$

Gerçek ve ideal ikili sıvı karışımlarının molar hacmi arasındaki fark aşırı molar hacimdir.

$$V_m^E = x_1 \cdot [V_{1(mix)} - V_1^*(\ell)] + x_2 \cdot [V_{2(mix)} - V_2^*(\ell)] \quad (1.18)$$

veya

$$V_m^E = x_1 \cdot V_{1(mix)}^E + x_2 \cdot V_{2(mix)}^E \quad (1.19)$$

T sıcaklığında p basınçta mol kesri  $x_2$  olarak verilen bir karışım 2. kimyasal maddenin  $\delta n_2$  mollerinin eklenmesiyle karmaşıklaşır. Sistem düzenleme sabitinin  $\xi$ 'de veya afinite sabiti A'da da karmaşıklaşabilir.

Burada karışımdaki 2. maddenin (denge) kısmi molar hacmi olan  $\left( \frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_1,A=0}$  ile ilgileniyoruz. A=0 şartı sistemi dengede tutmak için düzenlemede bir değişiklik olduğu anlamına gelir. Benzer bir düşünce (denge) kısmi molar hacmi için formülleştirilir. Bundan başka, sabit sıcaklık ve basınçta Gibbs-Duhem eşitliğine göre,

$$n_1 dV_{1(mix)} + n_2 dV_{2(mix)} = 0 \quad (1.20)$$

Ayrıca,

$$V_{(mix)} = n_1.V_{1(mix)} + n_2.V_{2(mix)} \quad (1.21)$$

$V_{(mix)}$  özelliği doğrudan yoğunluktan  $\rho_{(mix)}$  tayin edilir.

$$V_{(mix)} = (n_1.M_1 + n_2.M_2) / \rho_{(mix)} \quad (1.22)$$

Önemli bir nokta termodinamik ekstensif özellik  $V_{(mix)}$ 'in doğrudan deneyle belirlenebilmesidir. Örneğin, entalpi  $H_{(mix)}$  için ölçüm yapılamazken aşırı molar hacim (1.18) eşitliği ile verilir.

$$\frac{dV_m^E}{dx_1} = [V_{1(mix)} - V_1^*(\ell)] + x_1 \cdot \frac{dV_{1(mix)}}{dx_1} - [V_{2(mix)} - V_2^*(\ell)] + x_2 \cdot \frac{dV_{2(mix)}}{dx_1} \quad (1.23)$$

Gibbs-Duhem eşitliği kullanılarak,

$$\frac{dV_m^E}{dx_1} = [V_{1(mix)} - V_1^*(\ell)] - [V_{2(mix)} - V_2^*(\ell)] \quad (1.24)$$

veya

$$[V_{1(mix)} - V_1^*(\ell)] = \frac{dV_m^E}{dx_1} + [V_{2(mix)} - V_2^*(\ell)] \quad (1.25)$$

eşitlik (1.18)'den

$$V_m^E = x_1 \cdot \frac{dV_m^E}{dx_1} + x_1 \cdot [V_{2(mix)} - V_2^*(\ell)] + x_2 \cdot [V_{2(mix)} - V_2^*(\ell)] \quad (1.26)$$

buradan

$$[V_{2(mix)} - V_2^*(\ell)] = V_m^E - x_1 \cdot \frac{dV_m^E}{dx_1} \quad (1.27)$$

(1.25) eşitliğinden yola çıkarak yapılan türetme işlemi tanjant metodudur. Bundan başka bileşimin mol kesrinde  $\frac{dV_m^E}{dx_1}$  ifadesi sıfırdır.  $[V_{2(mix)} - V_2^*(\ell)]$  ifadesi  $V_m^E$ 'ye eşittir.

Sıvı karışımdaki 1. sıvı bileşen için kimyasal potansiyel T sıcaklığında ve p basıncında bileşimin mol kesri ile ilişkilendirilir.

$$\mu_{1(mix,T,p)} = \mu_1^*(\ell, T) + R.T. \ln(x_1 \cdot f_1) + \int_{p^0}^p V_1^*(\ell; T) \cdot dp \quad (1.28)$$

T sıcaklıkta ve p basınçta,

$$V_{1(mix)} = V_1^*(\ell) + R.T. [\partial \ln(f_1) / \partial p]_T \quad (1.29)$$

fakat

$$V_{1(mix)}^E = V_{1(mix)} - V_1^*(\ell) \quad (1.30)$$

buradan

$$V_{1(mix)}^E = R.T. [\partial \ln(f_1) / \partial p]_T \quad (1.31)$$

sonra,

$$V_{m(mix)}^E = R.T. \{x_1 \cdot [\partial \ln(f_1) / \partial p]_T + x_2 \cdot [\partial \ln(f_2) / \partial p]_T\} \quad (1.32)$$

elde edilir [9].

## 1.6 Polietilen Glikol

Polietilen glikolün diğer isimleri; Polietilen oksit (PEO), Polietilen glikol, poli(oksiran), poli(oksietilen), PEG, POE, Carbowax, Poly-G, Polyglycol E, Polyox, WSR'dir. Suda çözünen en basit yapılı polimerdir. Yaygın kullanım özelliği nedeniyle üzerinde en çok bilimsel amaçlı çalışmalar yapılmış suda çözünen polimerdir de denilebilir. Polietilen glikol kısa zincir uzunluğuna sahip bir polimerdir. Camısı geçiş sıcaklığı (tg) kristal yüzdesine göre -65 ile -20°C arasındadır [10].

Sulu çözeltilerinde oksijen varlığında yükseltgenir. Metal iyonları ve UV ışınları bu olayı katalizler. Poli(etilen glikol), PEG, etilen oksidin suyla reaksiyon vermesi sonucu sürekli katılmalarla elde edilir. Tutkal yapımında, kaplamada, kozmetiklerde, deterjanlarda, gıda sanayinde, mürekkeplerde medikal uygulamalarda, petrol geri kazanımında, boyalarda, kâğıt yapımında ve tekstilde kullanılır. Suda çözünen polimerlerin çoğu için, hastalıkların tedavisinde kullanımı amacıyla çalışılmıştır. Öncelikle hayvanlar üzerinde denenen çalışma ürünleri, olumlu sonuçlar alındığı takdirde klinik deneylere tabi tutulur. Bu ürünlerin en önemlilerinden ve en çok geliştirilenlerden bir tanesi olan PEG, polimer-protein konjüгатları oluşturur ve pek çok lisanslı ilacın formülasyonuna girmiştir. Her ne kadar ilaç dozu çok düşük miktarda tutulsa da PEG'in zaten herhangi bir toksin etkisi yoktur [11].

Yapılan çalışmada Polietilen glikolün eter türevleri olan polietilen glikol 350 monometil eter ve polietilen glikol 250 dimetil eter incelendiği için sadece bu gruptaki maddelerin özellikleri ele alınacaktır.

### 1.6.1 Polietilen Glikol Dimetil Eter (Polyglyme)

Polietilen glikol dimetil eterler (PEGDME), benzen veya CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gibi organik çözücülerin kullanıldığı organik-çözelti fazı veya organik-katı fazların ikili faz sistemlerinde sık olarak faz-transfer katalizörü olarak kullanılırlar. Bu amaçla

çözücü olarak kullanıldığı bilinen az sayıda PEGDME örneği vardır. PEG250DME ve PEG500DME faz transfer katalizörü olarak kullanıldıktan sonra su ile yıkanarak uzaklaştırılabilirler. Bu PEG eterleri yüksek kaynama noktasına ( $>300\text{C}^0$ ), düşük kimyasal reaktifliğe, yüksek sıcaklıkta yüksek termal kararlılığa, düşük buhar basıncına ( $20\text{C}^0$ 'de  $<0.01$  hPa), düşük toksisiteye ( $>2000$  mg/kg), düşük viskoziteye ( $20\text{C}^0$ 'de PEG250DME, 7; PEG500DME, 25 mm<sup>2</sup>/s) sahiptirler. PEGDME çoğu polar ve polar olmayan maddeyi çözebilir, özellikle birçok inorganik tuzu yüksek derecede çözebilir. Bundan dolayı, bir çözücü olarak PEGDME birçok avantaja sahiptir. PEG250DME ve PEG500DME reaksiyon karışımından nicel olarak geri kazanılabilir ve sonraki deney için kullanılabilir. PEGDME'in düşük buhar basıncı ve kolay geri kazanılabilirliği çevresel açıdan yüksek uygunlukta bir çözücü olduğunu gösterir. Buna karşın, taç(crown) eterler veya kuarternler amonyum tuzlarının kullanıldığı reaksiyonlar yüksek uçuculuktaki benzen veya  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gibi organik çözücüler içinde yürütülürler. PEG250DME karbonil bileşiklerinin  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenmesinde hızlı ve verimli çalışan bir çözücüdür. Ayrıca ucuzdur ve bir reaksiyon ortamı olarak birçok ilgi çekici özelliğe sahiptir [12].

PEGDME'in katalizör olarak iyi uygunluk gösterdiği tepkimeler:

- anyon kullanımının gerektiği çeşitli basit sübstitüsyon reaksiyonları
- heterosikliklerin N-alkillemesi
- bazı eter sentezleri
- permanganat yükseltgenmesi
- RX'e dayalı fenilasetonitril alkilemesi
- toz KOH'ın kullanıldığı vinilik dihalojenürlerin HX eliminasyonu
- toz KOH varlığında yeterli asidik ortamda hidrokarbonların otoksidasyonu
- %50 NaOH ile lipofilik asit ester sabunlaşmaları
- birkaç nükleofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonu
- aldol reaksiyonu
- ester sentezi

Polietilen glikol dimetil eterler sıkça taç(crown) eterlerin yerini alırlar. Bazen ortaya çıkan düşük katalitik aktivite yüksek molar konsantrasyon kullanılmasıyla

telafi edilebilir. Oldukça düşük maliyeti vardır. Crown eterlerle karşılaştırılacak olunursa daha düşük toksin etkisi vardır. 500'den büyük mol kütlesine sahip olan Polietilen glikol eterlerin genellikle daha etkili katalizör oldukları bulunmuştur. En yüksek katalitik aktivite PEGDME 1000/PEGDME 2000 için bulunmuştur. Büyük mol kütlesine sahip olan bu katalizörlerin kaynama noktası ve çözünürlük gibi fiziksel özelliklerinin yüksek olması reaksiyondan sonra bileşiklerin kolay uzaklaştırılmasını sağlar. Endüstriyel işlemlerde maddelerin geri döndürülmesiyle masraf tasarrufu sağlanabilir. Polietilen glikol dimetil eter 250 eczacılığa ait endüstriyel ürünlerde kullanılır (örneğin yüksek kan basıncı gibi). PEGDME 250'nin alkilleme için faz transfer katalizörü olarak kullanılması bir avantajdır [13].

### **1.6.2 Polietilen Glikol Monometil Eter (Metoksi Polietilen Glikol)**

Metoksi polietilen glikoller etilen oksit ve metanolün katılma polimerleridir.  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$  genelleştirilmiş formülü ile gösterilirler, n ile oksitilen gruplarının ortalama sayısı gösterilmektedir. Metoksi polietilen glikollerin MPEG kısaltılması kullanılır. Kimyasal fasikülde Metoksi polietilen glikoller, poli(oksi-1,2-etandil)-a-metil-w-hidroksi bilimsel adı altında tanımlanırlar. Diğer isimleri polietilen glikol monometil eter (PEGMME) ve metoksi polietilen glikoldür.

Metoksi polietilen ortalama 350'den 5000'e kadar molekül ağırlık aralığında elde edilebilirler. Bütün MPEG'ler ortalama molekül ağırlığını belirten bir sayı ile gösterilirler. MPEG 350 ve 500 oda koşullarında duru viskoz sıvılardır, fakat MPEG 750 ve 1000 için  $40\text{C}^0$ 'nin üstünde sıcaklık gerekir. MPEG 2000, 3000 ve 5000 beyaz mumsu katılardır ve ince taneler şeklinde tedarik edilirler. Bazı türleri erimiş biçimde elde edilebilirler. Bütün MPEG'ler alifatik ketonlar, alkoller, glikol eterler, esterler ve aromatik hidrokarbonlar gibi bir çok polar çözücü içinde çözünürler. MPEG'ler su ile kolayca karışırlar, katı MPEG'ler suda çok az çözünürler ve molekül ağırlıklarının artması ile çözünebilirlikleri azalır. Metoksi polietilen glikoller nontoksit ürünler kategorisinde sınıflandırılırlar. Metoksi polietilen glikollerin saklanması ve işlenmesi kolaydır. Yüksek kaynama noktasına sahiptirler.



Çoğu yapı malzemeleri için aşındırıcı değildir. Depolama süresi uzatılırsa, özellikle bulunduğu kap ısıtılırsa peroksit oluşumu olabilir.

Bir primer hidroksil gruba sahip olan MPEG eterleri, monoesterleri, aminleri ve asetalleri oluşturmak üzere reaksiyon verebilirler. Tepkin olmayan metoksi uç grubu polimerlerin boya ve kaplama uygulamalarındaki nem direncini artırır. Reaktifliklerinin uç primer hidroksil grubuna bağlı olduğunu saymazsak, MPEG'ler köprü eterleri ile katılma bileşiği veya kompleks oluşturarak başka bir yolla tepkime verebilirler.

Metoksi polietilen glikoller kimyasal yapıları, düşük toksin etkileri, suda çözünebilirlikleri, yağlayıcı özelliklerinden dolayı büyük çeşitlilikte endüstriyel uygulamalarda kullanılırlar. MPEG'ler organik boyalar ve mürekkepler için geliştirilmiş çözünürlük özellikleri gösterirler [13].

## 1.7 İkili Karışımlar İçin Kullanılan Eşitlikler

### 1.7.1 Veri Korelasyonu

İkili karışımların kırma indisleri, aşağıdaki eşitliğin kullanılmasıyla hesaplanır.

$$\delta n_D = n_D - \sum_{i=1}^N x_i n_{D_i} \quad (1.33)$$

Bu eşitlikte,  $n_D$ , karışımın kırma indisi;  $n_{D_i}$ , saf  $i$  bileşenin kırma indisi;  $x_i$ , karışımdaki  $i$  bileşenin mol kesri;  $N$ , bileşenlerin sayısı ve  $\delta$ , ilgili özelliğin varyasyonudur.

Redlich-Kister eşitliği, çalışılan ikili karışım için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak karışımın kırma indisi değişim değerlerinin korelasyonu için kullanılmıştır. Bu eşitlik genellikle termokimyasal, termoelektriksel veya termomekaniksel

özelliklerdeki artışları ve aşırı molar değerleri fit etmek için kullanılmaktadır. Eşitlik aşağıdaki gibi verilebilir;

$$\Delta Q = x(1-x) \sum_{i=0}^m A_i (2x-1)^i \quad (1.34)$$

Eşitlikte, Q, çalışılan özellik; x, çözücünün mol kesri; m, polinomial genişlemenin derecesi ve  $A_i$ , uyum parametresidir. Polinomial genişleme derecesi, F-testinin uygulanmasıyla optimize edilmiştir [14,15].

Her sistem için ayrı ayrı ortalama karekök sapma değerleri aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır;

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i^n (z_{deneyse} - z_{teorik})^2}{n}} \quad (1.35)$$

Eşitlikte; z, çalışılan özelliğin değeri ve n, deneysel verilerin sayısıdır.

### 1.7.2 Karışımların Kıрма İndisleri

Bu çalışmamızda elde edilen deneysel kırma indisi değerleri, Lorentz–Lorenz, Dale–Gladstone ve Eykman [16] tarafından önerilen karışımların özelliklerini belirlemeye yönelik eşitlikler yardımı ile hesaplanan kırma indisi değerleriyle karşılaştırılmıştır. Lorentz–Lorenz, Dale–Gladstone ve Eykman eşitlikleri aşağıda sırasıyla verilmiştir;

$$\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} = \sum_{i=1}^N \left[ \phi_i \left( \frac{n_{D_i}^2 - 1}{n_{D_i}^2 + 2} \right) \right] \quad (1.36)$$

$$n_D - 1 = \sum_{i=1}^N [\phi_i (n_{D_i} - 1)] \quad (1.37)$$

$$\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 0.4} = \sum_{i=1}^N \left[ \phi_i \left( \frac{n_{D_i}^2 - 1}{n_{D_i}^2 + 0.4} \right) \right] \quad (1.38)$$

Eşitlikte;  $n_D$ , karışımın kırma indisi;  $n_{D_i}$ , saf i bileşenin kırma indisi;  $N$ , bileşenlerin sayısı ve  $\phi_i$  terimi hacimsel kesirdir, aynı zamanda, eklenen hacmin fonksiyonu olarak tanımlanabilir.

$$\phi_i = \frac{[x_i M_i / \rho_i]}{\sum_{i=1}^N [x_i M_i / \rho_i]} \quad (1.39)$$

Eşitlikte;  $x_i$ ,  $M_i$  ve  $\rho_i$  sırasıyla karışımdaki i bileşenin mol kesri, moleküler kütlesi ve yoğunluğudur.

### 1.7.3 Aşırı Molar Hacimlerin Hesaplanması

Uygulamaya yönelik pek çok araştırma için, saf bileşenlerin özellikleri vasıtasıyla veya diğer karışım özelliklerinden yararlanılarak ikili veya çok bileşenli sıvı karışımlarının ideal olmayan özelliklerinin tahmin edilebilmesi oldukça önemlidir.

Sıvı karışımlarının aşırı molar hacimleri, moleküllerin hacim ve şekillerine ve çalışılan sistemlerdeki moleküller arası kuvvetlere bağlıdır. Geometrik paketleme etkileri, serbest hacim etkileri ve hidrojen bağı, dipol-dipol veya dipol-indüklenmiş dipol gibi kuvvetli spesifik etkileşimler aşırı molar hacimleri etkiler.

Karışımların aşırı molar hacim değerleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak belirlenebilir;

$$V_m^E = \sum_{i=1}^2 x_i M_i (\rho^{-1} - \rho_i^{0-1}) \quad (1.40)$$

Eşitlikte;  $x_i$ ,  $M_i$  ve  $\rho_i^0$ , sırasıyla karışımdaki  $i$  bileşenin mol kesri, moleküler ağırlığı ve yoğunluğudur.  $\rho$ , ise karışımın yoğunluğudur ve birimi  $\text{g cm}^{-3}$ 'dür [15].

## 1.8 Literatür Özeti

Conti ve arkadaşları 298.15K de (2-metoksietanol + tetrahidrofuran + siklohegzan)'ı ikili karışımlar için tüm bileşimlerde aşırı molar hacimlerini [5]; Hiroyuki 15K sıcaklık aralıklarında 283.15K'den 328.15K'e kadar aşırı hacimlerini [17]; Pal ve arkadaşları 298.15K'de (2-alkoksietanol+N,N-dimetilformamid veya N,N-dimetilasetamid)in ikili karışımları için bütün karışım aralığında aşırı molar hacimlerini [18]; Carmona ve arkadaşları 298.15K'de (2-metoksietanol veya 2-bütoksietanol + 2,5dioksaheksan, + 2,5,8-trioksanon, + 3,6,9-trioksanandekan, + 5,8,11-trioksapentadekan, veya + 2,5,8,11,14-pentaoksapentadekan, veya 2-etoksietanol + 2,5,8-trioksanon, + 3,6,9-trioksaandekan, veya + 5,8,11-pentaoksapentadekan için aşırı molar hacimlerini [19]; Ohji ve arkadaşları 283.15K ve 328.15K arasındaki sıcaklıklarda non-polar çözücülerle 2-etoksietanol ikili karışımları için aşırı hacimler ve aşırı termal genleşmelerini [4]; Ohji ve arkadaşları 283.15K ve 313.15K arasındaki sıcaklıklarda (2-etoksietanol + 1,4-dioksan veya 1,2-dimetoksietanol)'nın aşırı termodinamik özelliklerini [20]; Riesco ve arkadaşları 2-metoksietanol (2ME) + 2-etoksietanol(2EE), veya + 2-butoksietanol (2BE), ve + 2-(2-metoksietoksi)etanol(22MEE), + 2-(2-etoksietoksi)etanol(22EEE), veya + 2-(2-bütoksietoksi)etanol(22BEE) ikili karışımları için Flory teorisinden yararlanılarak termodinamik özelliklerini (aşırı entalpileri, aşırı hacimleri) [21]; Tamura ve arkadaşları  $[x(2\text{-etoksietanol}), \text{veya } x(2\text{-propoksietanol}), \text{veya } x(2\text{-isopropoksietanol}), \text{veya } x(2\text{-bütoksietanol}), \text{veya } x(2\text{-izobütoksietanol})+(1-x)(n\text{-oktan})$  karışımları için 298.15K ve 303.15K de yoğunluklar ve 298.15K de ses hızları ve bunlardan yararlanılarak termodinamik özelliklerini (aşırı molar hacim, aşırı izentropik ve izotermal sıkışabilirlik, aşırı izokorik ısı kapasiteleri ve aşırı izobarik termal genleşmeleri) [22]; Comelli ve arkadaşları 288.15K, 298.15, ve 313.15K'de (propilen karbonat + 2-metoksietanol/2-etoksietanol/2-bütoksietanol/2-(2-metoksietoksi)etanol, 2-(2-etoksietoksi)etanol/2-(2-bütoksietoksi)etanol ikili karışımlarının aşırı molar entalpilerini [23]; Bhardwaj 298.15K de (toluen+2-

metoksietanol/2-etoksietanol/2-bütoksietanol/2-(2-metoksietoksi)etanol/2-(2-etoksietoksi)etanol/2-(2-bütoksietoksi)etanol) için bileşim aralığı üzerinde ses hızı ve izotropik sıkışabilirliklerini [24]; Islam ve arkadaşları 303.15K, 308.15K, 313.15K, 318.15K ve 323.15K sıcaklıklarda 2-metoksietanol, 2-etoksietanol ve etanolamin'in sulu çözeltilerinin bütün bileşim aralığında viskozitelerini [3]; Thenappan ve arkadaşı 298K, 308K ve 318K sıcaklıklarında (benzen+1-hekzadekanol/1-tetradekanol/2-etil-1-hekzanol/2-etoksietanol) ikili karışımları için dielektrik sabitlerini [25]; Valtz ve arkadaşları su+dietilen glikolamin ve su/metanol/etanol/1-propanol+trietilen glikol ikili sistemleri için 10K aralıklarla 283.15K ve 363.15K arasındaki sıcaklıklarda yoğunlukları ve aşırı molar hacimlerini [26]; Ali ve arkadaşları (benzen+1-bütanol/2-metil-1-propanol/2-bütanol/2-metil-2-propanol) ikili sistemleri için 30<sup>0</sup>Cde yoğunlukları, viskozitelerini, kırılma indislerini [27]; Belda ve arkadaşları 25<sup>0</sup>C su+etanol karışımlarının viskozitesini ve yüzey gerilimini [28]; Pecar ve arkadaşı 0.10'dan 40.00MPa'a kadarki basınç aralığında 25C<sup>0</sup>, 50C<sup>0</sup> ve 75C<sup>0</sup> sıcaklıklarda etanol+su karışımlarının için kısmi molar hacim ve aşırı molar hacim gibi volumetrik özelliklerini [29]; Dzida ve arkadaşı 293.15K'den 318K'e kadarki sıcaklıklarda atmosfer basıncında etanol+n-heptan ikili karışımlarının yoğunluklarını ve aynı sıcaklıkta 90MPa basınçta yoğunluk ve ısı kapasitesinden yararlanarak aşırı molar hacim gibi termodinamik özelliklerini [30]; Conesa ve arkadaşları 283.15K'den 423.15K'e kadarki sıcaklık aralığında 1MPa'da MEGDME, DEGDME, TrEGDME, TEGDME, PeEGDME, PEGDME250 gibi bazı etilen glikol dimetil eterlerinin sıvı yoğunluklarını, atmosferik basınçta kinematik viskozitesini [31]; Gupta ve arkadaşları 293.15K, 303.15K ve 313.15K sıcaklıklarında (THF+1-propanol/2-propanol) ikili karışımlarının kırılma indisi ve yoğunluklarını ölçerek moleküler etkileşmelerin optiksel ve volumetrik özelliklerini [32]; Arce ve arkadaşları 25C<sup>0</sup>'de etanol+metanol+dibütil eter sisteminin molar hacim, molar kırılma ve isentropik sıkışabilirliklerini [33]; Fontao ve arkadaşı atmosfer basıncında 288.15K, 293.15K, 298.15K ve 303.15K sıcaklıklarında (etanol+1-propanol+2-propanol/1,2-propandiol/1,3-propandiol) ikili karışımlarının kırılma indislerine sıcaklığın etkilerini [34]; Tanemura ve arkadaşları aldehitlerin keton ve NaBH<sub>4</sub> varlığında polietilen glikol dimetil eterlerin içinde kemoselektif indirgenmesini [12]; Pereira ve arkadaşları 293.15K'den 333.15K'e kadarki sıcaklıklarda polietilen glikol dimetil eter 250+metanol sisteminin ses hızları, yoğunlukları, isentropik

sıkıştırabilirliklerini [35]; Tovar ve arkadaşları atmosferik basınçta 278.15K, 288.15K, 298.15K ve 308.15K sıcaklıklarda n-dodekan+diglime/triglime/tetraglime karışımlarının aşırı molar hacimleri gibi termodinamik özelliklerini [36]; Herraiz ve arkadaşları absorpsiyon ısı pompaları için UNIFAC ve DISQUAC grup-katkı modelleriyle metan+polietilen glikol dimetil eter karışımının termofiziksel özelliklerini [37]; Pereira ve arkadaşları 283.15K'den 323,15K'e kadarki sıcaklıklarda metanol+polietilen glikol dimetil eter 250 ikili karışımının bağıl permittivity artışı [38]; Rivas ve arkadaşları 288.15K'den 328.15K'e kadarki sıcaklıklarda n-dekan+dimetil karbonat/dietil karbonat ikili sistemlerinin permittivity ve yoğunluklarını [39]; Rivas ve arkadaşları 288.15K'den 328.15K'e kadarki sıcaklıklarda (triglime+n-nonan/n-nodekan) ikili karışımlarının permittivity ve yoğunluklarını [40]; Lopez ve arkadaşları atmosferik basınçta 298.15K'de 2,2,2-trifloretilen (TFE)+polietilen glikol dimetil eter 250 (PEGDME 250), metanol+tetraetilen glikol dimetil eter (TEGDME) ve metanol+PEGDME 250 ikili karışımlarının aşırı entalpilerini [41]; Jimenez ve arkadaşları 293.15K, 298.15K, 303.15K ve 308.15K sıcaklıklarda 1,2-etandiol+1-propanol/1-bütanol ikili karışımlarının aşırı hacimlerini, yüzey gerilimi ve kırma indisi değişmelerini [42]; Pereira ve arkadaşları atmosferik basınçta 293.15K'den 333.15K'e kadarki sıcaklıklarda (metanol+pentaoksapentadekan/Tegdme/Pegdme 250) ikili karışımlarının kırma indeksi değişmelerini [43]; Iglesias ve arkadaşları 298.15K'de (n-hekzan+1-pentanol/1-hekzanol/1-heptanol) karışımlarının bağıl permittivities ve kırma indislerini [44]; Pereira ve arkadaşları atmosfer basıncında 283.15K'den 323.15K'e kadarki sıcaklıklarda (metanol+ pentaokzapentadekan/tegdme) ikili karışımlarının bağıl permittivity artışını [45]; Real ve arkadaşları atmosfer basıncında 288.15K'den 308.15K'e kadarki sıcaklıklarda n-nonan+tetraetilen glikol dimetil eter (tetraglime) ikili karışımının ses hızlarını, kırma indislerini, aşırı molar hacimlerini [46]; Rivas ve arkadaşları atmosfer basıncında 288.15K'den 308.15K'e kadarki sıcaklıklarda (n-nonan+dimetil karbonat/dietil karbonat) ikili sıvı karışımlarının bağıl permittivitylerini [47]; Nhu ve arkadaşları etanol+hekzan ikili karışımlarının yüksek basınç ve sıcaklıklar altında termodinamiğini [48]; Orge ve arkadaşları atmosfer basıncında (n-pentan, n-hekzan, n-heptan ve n-oktan) ile (metanol, etanol veya 1-propanol) ikili karışımlarının ses hızları, dinamik viskozite, kırma indisi ve yoğunlukları gibi karışma özelliklerini [49]; Calvo ve arkadaşları (1,3-

dioksolan+metanol+etanol+1-propanol+2-propanol+2-bütanol) karışımlarının aşırı molar hacimlerini [50] incelediler.

### 1.9 Çalışmamızın Amacı

Saf kimyasalların ve karışımların fiziksel özellikleri, kimyasal proseslerin tasarımı ve simülasyonundaki rolü nedeniyle son yıllarda büyük dikkat çekmektedir [51,52]. CFC problemi nedeniyle soğutma çevrimleri ve işlem sonunda açığa çıkan ısıyı yükseltmek için absorpsiyon çevrimlerinin kullanılması çalışmaları ise büyük ilgi görmektedir. Absorpsiyon teknolojisinde  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr}$  sistemleri genel olarak çok çalışılan çiftler olarak bilinmektedir. Fakat bu sistemlerin yüksek sıcaklıklarda önemli dezavantajları vardır. Bu nedenle absorpsiyon ısı pompalama sistemlerinde kullanmak için yeni sıvı çiftleri üzerine yapılan araştırmalar son yıllarda önemli derecede artmıştır. Absorbentler olarak bazı etilen glikol dimetil eterleri  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$  içeren organik çiftlerin klasik çiftlerin dezavantajlarını ortadan kaldırabileceği ileri sürülmektedir [53,54].

Alkol+glimelerin veya n-etilen glikol dimetil eter karışımlarının termodinamik özellikleri, absorpsiyon soğutma sistemleri ve ısı pompalarındaki uygulamaları nedeniyle son yıllarda yoğun bir şekilde incelenmektedir. Bu çalışma soğutucu+absorbent sistemlerinin fiziksel özellikleri ile ilgili araştırmanın [55,41] bir parçasıdır. Bu sıvıların yoğunluk ve kırma indisi özelliklerinin, soğutmada kullanılan makinelerin taslak parametrelerinin bazıları için kullanıma hazır değerler sağlayacağı düşünülmektedir. Kırma indisi, sıvı halde moleküller arası etkileşimler ile yapı ve enerji etkileşimleri hakkında önemli bilgi veren bir niceliktir. Karışma kurallarının farklı türleri, kırma indislerinin tahmini için literatürde kullanılmaktadır. Sıvı karışımların aşırı molar hacmi ( $V^E$ ); verilen sistemlerdeki moleküller arası kuvvetlere, moleküllerin biçim ve büyüklüğüne bağlıdır. Geometrik paketleme etkileri, serbest hacim etkileri ve hidrojen bağı ile dipol-dipol gibi güçlü etkileşimler ve dipol indüklenmiş dipol etkileşimleri aşırı molar hacmi önemli derecede etkiler.

Bu çalışmanın amacı; (Pegdme250 + alkol) veya (Pegmme350+alkol) ikili karışımları için atmosfer basıncında 293.15K, 303.15K, 313.15K, 323.15K ve 333.15K sıcaklıklarda kırma indis ve yoğunluk ölçümlerinden kırma indisinin değişimlerini ve aşırı molar hacimleri belirlemektir. Bu sonuçlardan yararlanılarak belirli mol kesir aralığı üzerindeki karışımlar için kırma indisindeki değişimler ve molar hacimler hesaplanmıştır. Deneysel değerler Redlich-Kister denklemi ile ilişkilendirilmiştir. Deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki standart sapmalar belirlenmiştir. Bu çalışmanın, absorpsiyon ısı pompalama sistemlerinde kullanmak için yeni sıvı çiftleri üzerine yapılan araştırmalara bir katkı sağlayacağı düşünülmektedir.



## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1 Kullanılan Kimyasal Maddelerin Temini ve Özellikleri

Çalışmada kullanılan kimyasallar Fluka, Merck ve Aldrich'den satın alınmıştır. Kullanılan alkollerin mol kesirleri sırasıyla, saf etanol > 0.998 (Merck), 1-propanol > 0.995 (Sigma-Aldrich), 2-propanol > 0.998 (Fluka), 1-bütanol > 0.9995 (Fluka)'dür. Polietilen glikol 250 dimetil eter (Pegdme) ve Polietilen glikol 350 monometil eter (PEGMME) Aldrich'ten temin edilmiştir ve herhangi bir saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanılmışlardır. Farklı n değerini içeren (n=3-9), Pegdme 250 etilen glikol dimetil eterin ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_n\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ) mol kütlesi 281.42'dir.

### 2.2 Saf Sıvıların ve İkili Karışımların Yoğunluklarının Belirlenmesi

Deney sırasında kullanılan tüm saf sıvıların ve ikili sıvı karışımlarının yoğunlukları bidestile ve deiyonize su ve kuru hava ile kalibre edilebilen ve statik modda çalışan bir Anton Paar (DMA 60/602 model) titreşimli-tüp densiyometresi ile ölçülmüştür.  $\rho$ 'nun belirsizliği  $10^{-5}$  g cm<sup>-3</sup>'den  $V^E$ 'nin belirsizliği ise  $4 \times 10^{-3}$  cm<sup>3</sup>/mol'den az olarak hesaplanmıştır. Çizelge 2.1'de literatür değerleri ile karşılaştırmalı olarak  $T= 293.15-333.15$  K sıcaklık aralığında saf sıvıların deneysel olarak belirlenen yoğunluk değerleri ( $\rho$ ) verilmiştir.

**Çizelge 2.1** Literatür değerleri ile karşılaştırmalı olarak  $T= 293.15\text{--}333.15$  K sıcaklık aralığında saf sıvıların deneysel olarak belirlenen yoğunluk değerleri ( $\rho$ )

Madde	T/K	$\rho/(g\text{ cm}^{-3})$	
		Deneysel	Literatür
<b>Metanol</b>	293	0.79115	0.79303[26]
	303	0.78203	0.78363[26]
	313	0.77247	0.77414[26]
	323	0.76283	0.76453[26]
	333	0.7546	0.75473[26]
<b>Etanol</b>	293	0.78943; 0.78954	0.78950[26]
	303	0.78085; 0.78105	0.78089[26]
	313	0.77218; 0.77216	0.77216[26]
	323	0.76329; 0.76324	0.76324[26]
	333	0.75413; 0.7541	0.75410[26]
<b>1-propanol</b>	293	0.80350; 0.80387	0.80387[26]
	303	0.79584; 0.79584	0.79582[26]
	313	0.78765; 0.78747	0.78763[26]
	323	0.77924; 0.77926	0.77926[26]
	333	0.77061; 0.77065	0.77065[26]
<b>2-propanol</b>	293	0.78725; 0.78526	0.7872[32]
	303	0.77138; 0.7768	0.7714[32]
	313	0.75982; 0.7685	0.7620[32]
	323	0.74873; 0.7602	
	333	0.73773; 0.7519	
<b>1-bütanol</b>	293	0.81026; 0.8097	0.81034[42]
	303	0.80191; 0.803	0.80195[42]
	313	0.78838; 0.78188	
	323	0.78038; 0.77388	
	333	0.77238; 0.76588	
<b>Pegdme 250</b>	293	1.03531	1.03538[56]
	303	1.02621	1.02617[57]
	313	1.01707	1.01705[56]
	323	1.00832	1.00836[56]
	333	0.99963	0.99970[35]
<b>Pegmme 350</b>	293	1.0896	
	303	1.0809	
	313	1.0723	
	323	1.0637	
	333	1.0551	

### 2.3 Saf Sıvıların ve İkili Karışımların Kırma İndislerinin Belirlenmesi

Kırma indisleri  $n_D$ , sodyum D-çizgi dalga boyunda (589.3nm) çalışan CETI marka COVEKS model Abbe Refraktometresi ile ölçülmüştür. Refraktometre ile ilgili bazı özellikler aşağıda verilmiştir.

- Kırılma indisi aralığı: 1.300–1.700  $n_D$
- Skala birimi: 0.0005
- Maksimum hata: 0.2%-(0-50)%  
: 0.1%-(50-95)%
- Sıcaklık aralığı: 0-60<sup>0</sup>C
- Kütlesi: 3 kg

Deneyselerde ortam sıcaklığını istenilen değerde sabit tutabilmek amacıyla “Techne Tempette Junior TE-8J” marka su banyosu kullanılmıştır. Su banyosunun bazı özellikleri aşağıda verilmiştir.

- Sıcaklık aralığı: 0-85<sup>0</sup>C
- Sıcaklık kararlılığı: 0.05<sup>0</sup>C

Kırılma indisi ölçümleri 293.15–333.15K sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Çizelge 2.2’de literatür değerleri ile karşılaştırmalı olarak  $T=$  293.15 – 333.15 K sıcaklık aralığında saf sıvıların deneysel olarak belirlenen kırma indisi değerleri ( $n_D$ ) verilmiştir.

**Çizelge 2.2** Literatür değerleri ile karşılaştırmalı olarak  $T= 293.15-333.15$  K sıcaklık aralığında saf sıvıların deneysel olarak belirlenen kırma indisi değerleri ( $n_D$ ) verilmiştir.

Madde	T/K	$n_D$	
		Deneysel	Literatür
<b>Metanol</b>	293	1.32853	1.32858[43]
	303	1.32452	1.32457[43]
	313	1.32023	1.32025[43]
	323	1.31532	1.31535[43]
	333	1.31052	1.31058[43]
<b>Etanol</b>	293	1.36112	1.36048[58]
	303	1.35648	1.35639[58]
	313	1.35221	1.35222[58]
	323	1.34808	1.34800[58]
	333	1.34365	1.34368[58]
<b>1-propanol</b>	293	1.38553	1.38512[34]
	303	1.38072	1.38067[34]
	313	1.37782	
	323	1.37356	
	333	1.36895	
<b>2-propanol</b>	293	1.37696	1.37694[34]
	303	1.37241	1.37253[34]
	313	1.36912	1.369[32]
	323	1.36487	
	333	1.36082	
<b>1-bütanol</b>	293	1.39954	1.3994[42]
	303	1.39536	1.3953[42]
	313	1.39087	
	323	1.38655	
	333	1.38229	
<b>Pegdme 250</b>	293	1.44125	1.44123[43]
	303	1.43683	1.43686[43]
	313	1.43262	1.43260[43]
	323	1.42841	1.42845[43]
	333	1.42411	1.42413[43]
<b>Pegmme 350</b>	293	1.4327	
	303	1.4295	
	313	1.4255	
	323	1.4220	
	333	1.4180	

## 2.4 Deneyde Kullanılan Yöntem

Yaptığımız çalışmada, (Pegdme250 + etanol/1-propanol/2-propanol/1-bütanol) ve (Pegmme350 + etanol/1-propanol/2-propanol/1-bütanol/metanol) ikili karışımlarının, atmosfer basıncında, 293.15K, 303.15K, 313.15K, 323.15K ve 333.15K sıcaklıklarda kırma indisi ve yoğunluk ölçümleri yapılmıştır. Bu sonuçlardan yararlanarak belirli mol kesir aralığındaki karışımlar için kırma indisindeki değişimler ve aşırı molar hacimler hesaplanmıştır. Deneysel değerler Redlich-Kister denklemi [59] ile ilişkilendirilmiştir. Deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki standart sapmalar belirlenmiştir. Kırma indisi için ölçülen deneysel değerler, Lorentz-Lorenz [16], Dale ve Gladstone [16] ve Eykman [16] eşitlikleri kullanılarak hesaplanan verilerle karşılaştırılmıştır.

### 3. BULGULAR

#### 3.1 Pegdme 250 ve Alkol İkili Karışımları

##### 3.1.1 Pegdme 250 ve Etanol İkili Karışımları

Pegdme 250 ve etanol ikili karışımlarının, geniş mol kesri (~0.12-0.95) aralığında 293.15K, 303.15K, 313.15K, 323.15K ve 333.15K sıcaklıklarda kırma indisleri ve yoğunluk ölçümlerinin kullanılmasıyla kırma indisi değişimleri ve aşırı molar hacimleri belirlendi. Deneysel değerler Redlich-Kister eşitliği kullanılarak değerlendirildi. Deneysel değerler ve eşitliğin kullanılmasıyla hesaplanan değerler arasındaki sapmalar belirlendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.1’de verildi. Kırma indisi değişimlerinin etanolün mol kesri ile değişimi Şekil 3.1’de grafik edildi.

**Çizelge 3.1** Pegdme 250 ve etanol karışımlarının belirli mol kesri aralığında ( $x$ ), atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda yoğunluk ( $\rho$ ), kırma indisi ( $n_D$ ), kırma indisi değişimleri ( $\Delta n_D$ ) ve aşırı molar hacim ( $V^E$ ) değerleri

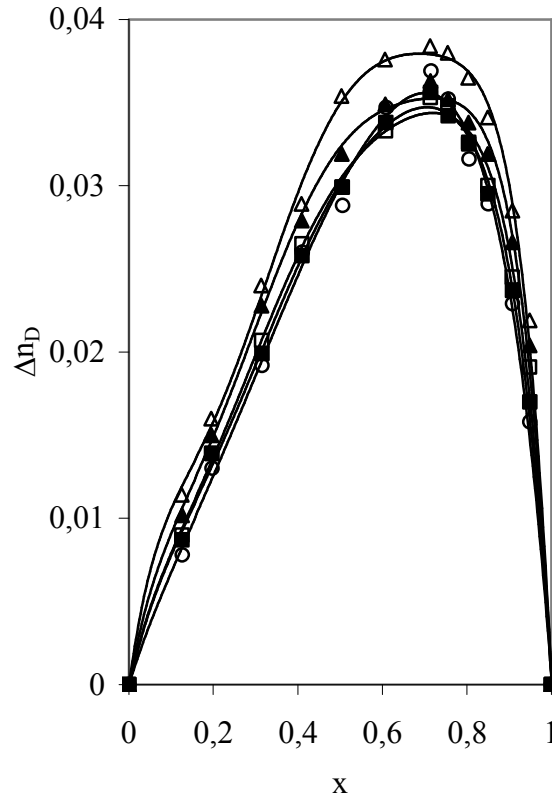
<i>x Etanol + (1-x) Pegdme 250</i>				
$x$	$\rho$ ( $g\ cm^{-3}$ )	$V^E$ ( $cm^3\ mol^{-1}$ )	$n_D$	$\Delta n_D$
<i>T= 293.15 K</i>				
0.1261	1.0289	-0.216	1.43892	0.0078
0.1971	1.0246	-0.342	1.43845	0.0130
0.3157	1.0158	-0.518	1.43513	0.0192
0.4108	1.0072	-0.699	1.43434	0.0260
0.5059	0.9965	-0.891	1.42952	0.0288
0.6086	0.9805	-0.962	1.42716	0.0347
0.7153	0.9574	-1.015	1.42081	0.0369
0.7567	0.9456	-1.008	1.41581	0.0352
0.8053	0.9286	-0.951	1.40833	0.0316
0.8508	0.9084	-0.827	1.40198	0.0289
0.9084	0.8756	-0.666	1.39144	0.0229
0.9491	0.8439	-0.428	1.38096	0.0158

Çizelge 3.1'in devamı

<i>x</i> Etanol + (1- <i>x</i> ) Pegdme 250				
<i>x</i>	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$n_D$	$\Delta n_D$
<b><i>T</i> = 303.15 K</b>				
0.1259	1.0198	-0.241	1.43541	0.0087
0.1968	1.0155	-0.366	1.43496	0.0139
0.3153	1.0068	-0.557	1.43142	0.0199
0.4103	0.9981	-0.715	1.42964	0.0258
0.5055	0.9873	-0.889	1.42613	0.0299
0.6082	0.9715	-0.986	1.42178	0.0338
0.7149	0.9485	-1.042	1.41504	0.0356
0.7563	0.9366	-1.017	1.41026	0.0342
0.8050	0.9198	-0.978	1.40469	0.0325
0.8505	0.8996	-0.842	1.39796	0.0295
0.9082	0.8675	-0.734	1.38753	0.0237
0.9490	0.8355	-0.456	1.37761	0.0170
<b><i>T</i> = 313.15 K</b>				
0.1256	1.0108	-0.273	1.43156	0.0090
0.1964	1.0065	-0.397	1.43081	0.0139
0.3148	0.9979	-0.610	1.42803	0.0207
0.4097	0.9892	-0.765	1.42617	0.0265
0.5048	0.9785	-0.953	1.42198	0.0299
0.6076	0.9626	-1.030	1.41704	0.0333
0.7144	0.9396	-1.082	1.41052	0.0353
0.7559	0.9276	-1.044	1.40664	0.0348
0.8046	0.9107	-0.989	1.40056	0.0326
0.8502	0.8906	-0.861	1.39427	0.0300
0.9080	0.8576	-0.664	1.38411	0.0245
0.9489	0.8266	-0.471	1.37543	0.0191
<b><i>T</i> = 323.15 K</b>				
0.1253	1.0022	-0.303	1.42860	0.0102
0.1959	0.9978	-0.405	1.42772	0.0150
0.3141	0.9892	-0.623	1.42596	0.0228
0.4089	0.9805	-0.781	1.42345	0.0279
0.5041	0.9695	-0.926	1.41981	0.0319
0.6068	0.9539	-1.056	1.41454	0.0349
0.7137	0.9309	-1.110	1.40741	0.0363
0.7553	0.9189	-1.074	1.40292	0.0352
0.8042	0.9017	-0.990	1.39766	0.0338
0.8498	0.8818	-0.880	1.39212	0.0319
0.9077	0.8493	-0.727	1.38208	0.0266
0.9488	0.8177	-0.482	1.37255	0.0204

Çizelge 3.1'in devamı

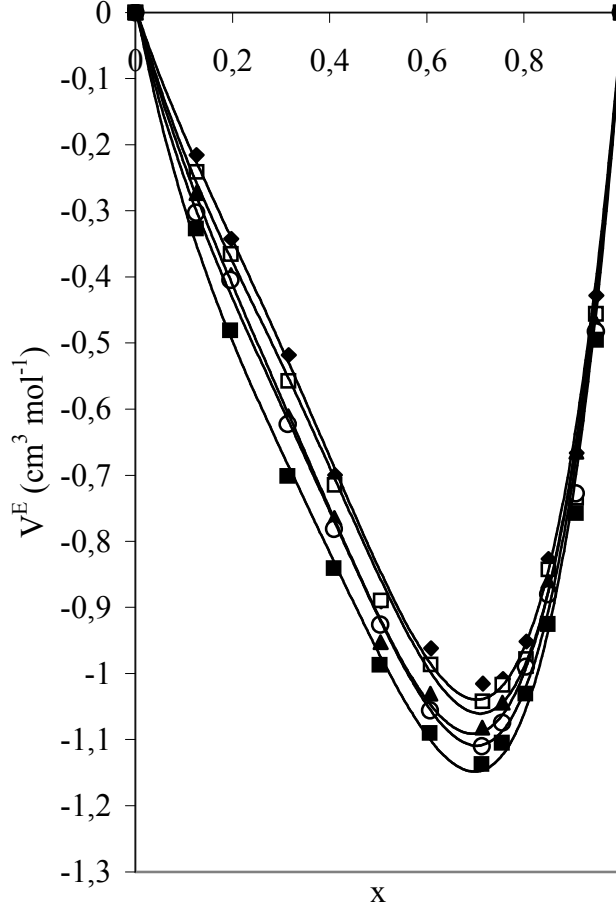
<i>x</i> Etanol + (1- <i>x</i> ) Pegdme 250				
<i>x</i>	$\rho(\text{g cm}^{-3})$	$V^E(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	$n_D$	$\Delta n_D$
<i>T</i> = 333.15 K				
0.1249	0.9936	-0.327	1.42542	0.0114
0.1954	0.9894	-0.481	1.42444	0.0160
0.3134	0.9808	-0.701	1.42290	0.0240
0.4081	0.9720	-0.841	1.42014	0.0289
0.5032	0.9610	-0.987	1.41904	0.0354
0.6060	0.9452	-1.089	1.41295	0.0376
0.7130	0.9221	-1.137	1.40517	0.0384
0.7547	0.9101	-1.105	1.40138	0.0380
0.8036	0.8930	-1.030	1.39595	0.0365
0.8494	0.8731	-0.925	1.38985	0.0341
0.9075	0.8404	-0.757	1.37964	0.0285
0.9486	0.8087	-0.495	1.36972	0.0219



Şekil 3.1 Pegdme 250 ve etanol karışımlarının atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda kırma indisi değişimlerinin ( $\Delta n_D$ ) etanolün mol kesri (*x*) ile değişimi (○, 293.15K; ■, 303.15K; □, 313.15K; ▲, 323.15K ve Δ, 333.15K)



İkili karışımların yoğunluk ölçümlerinin kullanılmasıyla hesaplanan aşırı molar hacimlerin etanolün mol kesri ile değişimi Şekil 3.2’de verildi.



**Şekil 3.2** Pegdme 250 etanol karışımlarının atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda aşırı molar hacimlerinin etanolün mol kesri ( $x$ ) ile değişimi (◆, 293.15K; □, 303.15K; ▲, 313.15K; ○, 323.15K; ■, 333.15K)

Deneysel olarak bulunan kırma indisi değişimleri ve aşırı molar hacim değerleri Redlich-Kister (1.34) eşitliğinde kullanılarak Redlich-Kister parametreleri hesaplandı. Her iki nicelik için deneysel ve teorik değerler arasındaki standart sapmalar belirlendi. Elde edilen veriler Çizelge 3.2’de gösterildi.

**Çizelge 3.2** Redlich-Kister parametreleri ve standart sapmalar

<i>x Etanol + (1-x) Pegdme 250</i>									
	<i>T (K)</i>	<i>A<sub>0</sub></i>	<i>A<sub>1</sub></i>	<i>A<sub>2</sub></i>	<i>A<sub>3</sub></i>	<i>A<sub>4</sub></i>	<i>A<sub>5</sub></i>	<i>A<sub>6</sub></i>	<i>σ</i>
<i>V<sup>E</sup></i> ( <i>cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup></i> )	293	-3.4342	-2.9516	-0.6651	-0.8008	-2.5217			0.0147
	303	-3.4954	-2.7878	-0.7831	-1.2410	-3.0637			0.0199
	313	-3.7244	-2.8276	-0.7650	-0.7298	-2.5833			0,0154
	323	-3.6706	-3.0008	-3.3790	-0.1231	7.5727	-0.2746	-11.0232	0.0087
	333	-3.9249	-2.8365	-2.0936	1.5609	-1.0763	-4.3172		0.0101
<i>Δn<sub>D</sub></i>	293	0.1185	0.0917	0.0733	0.0465				0.0009
	303	0.1206	0.0833	0.0314	0.0560	0.1018			0.0006
	313	0.1183	0.0825	0.1313	0.0241	-0.3194	0.0646	0.4500	0.0004
	323	0.1263	0.0782	0.1019	0.0167	-0.2086	0.1054	0.3755	0.0002
	333	0.1384	0.1000	0.0266	-0.0891	0.1362	0.2739		0.0005

Deneysel kırma indisi değerleri, Lorentz-Lorenz (1.36), Dale-Gladstone (1.37), Eykman (1.38) eşitlikleri kullanılarak hesaplanan teorik değerlerle karşılaştırıldı ve deneysel değerlerle hesaplanan değerler arasındaki standart sapmalar belirlendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.3’de verildi.

**Çizelge 3.3** Lorentz-Lorenz (1.36), Dale-Gladstone (1.37), Eykman (1.38) eşitlikleri kullanılarak hesaplanan teorik kırma indisi değerleriyle deneysel kırma indisi değerleri arasındaki standart sapmalar

<i>x Etanol + (1-x) Pegdme 250</i>					
	<i>293.15K</i>	<i>303.15K</i>	<i>313.15K</i>	<i>323.15K</i>	<i>333.15K</i>
<i>LL</i>	0.0049	0.0049	0.0054	0.0068	0.0088
<i>DG</i>	0.0045	0.0045	0.0049	0.0064	0.0084
<i>Ey</i>	0.0054	0.0055	0.0059	0.0073	0.0094

### 3.1.2 Pegdme 250 ve 1-propanol İkili Karışımları

Pegdme 250 ve 1-propanol ikili karışımlarının, geniş mol kesri (~0.1-0.96) aralığında 293.15K, 303.15K, 313.15K, 323.15K, 333.15K sıcaklıklarda kırma indisleri ve yoğunluk ölçümlerinin kullanılmasıyla kırma indisi değişimleri ve aşırı

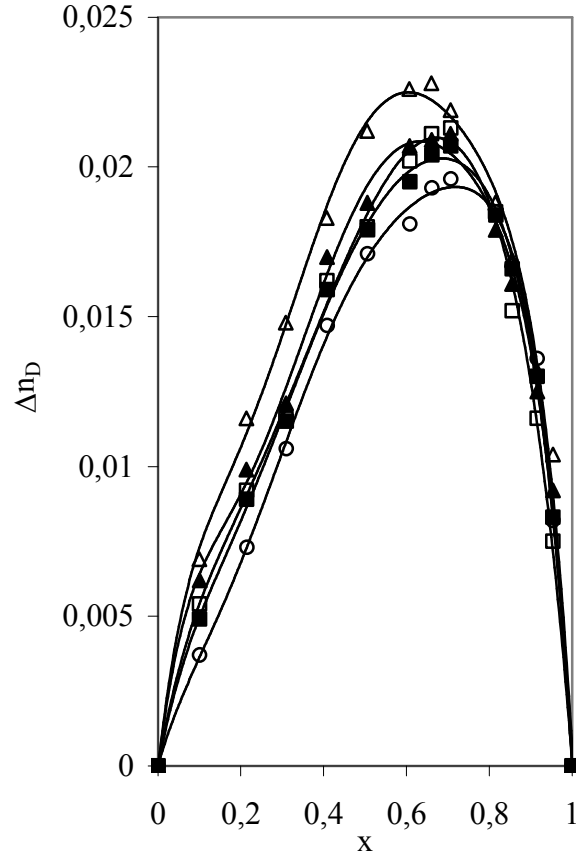
molar hacimleri belirlendi. Deneysel değerler Redlich-Kister eşitliği kullanılarak değerlendirildi. Deneysel değerler ve eşitliğin kullanılmasıyla hesaplanan değerler arasındaki sapmalar belirlendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.4’de verildi. Kırma indisi değişimlerinin mol kesri ile değişimi Şekil 3.3’de grafik edildi.

**Çizelge 3.4** Pegdme 250 ve 1-propanol karışımlarının belirli mol kesri aralığında ( $x$ ), atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda yoğunluk ( $\rho$ ), kırma indisi ( $n_D$ ), kırma indisi değişimleri ( $\Delta n_D$ ) ve aşırı molar hacim ( $V^E$ ) değerleri

<i>x</i> 1-propanol + (1- <i>x</i> ) Pegdme 250				
<i>x</i>	$\rho(\text{g cm}^{-3})$	$V^E(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	$n_D$	$\Delta n_D$
<b><i>T</i> = 293.15 K</b>				
0.1011	1.0287	-0.065	1.4393	0.0037
0.2149	1.0204	-0.276	1.4366	0.0073
0.3101	1.0119	-0.414	1.4346	0.0106
0.4092	1.0015	-0.604	1.4331	0.0147
0.5063	0.9890	-0.971	1.4302	0.0171
0.6091	0.9715	-0.869	1.4254	0.0181
0.6619	0.9606	-0.919	1.4237	0.0193
0.7079	0.9496	-0.949	1.4214	0.0196
0.8163	0.9151	-0.854	1.4143	0.0185
0.8557	0.8982	-0.727	1.4103	0.0167
0.9160	0.8667	-0.520	1.4038	0.0136
0.9537	0.8381	-0.352	1.3964	0.0082
<b><i>T</i> = 303.15 K</b>				
0.1009	1.0197	-0.108	1.4361	0.0049
0.2147	1.0114	-0.310	1.4337	0.0089
0.3098	1.0030	-0.459	1.4310	0.0115
0.4089	0.9927	-0.657	1.4299	0.0159
0.5060	0.9800	-0.797	1.4264	0.0179
0.6088	0.9630	-0.942	1.4240	0.0213
0.6617	0.9520	-0.967	1.4202	0.0204
0.7077	0.9410	-0.987	1.4178	0.0207
0.8161	0.9068	-0.901	1.4095	0.0184
0.8556	0.8899	-0.764	1.4054	0.0166
0.9159	0.8586	-0.554	1.3984	0.0130
0.9537	0.8342	-0.389	1.3916	0.0083

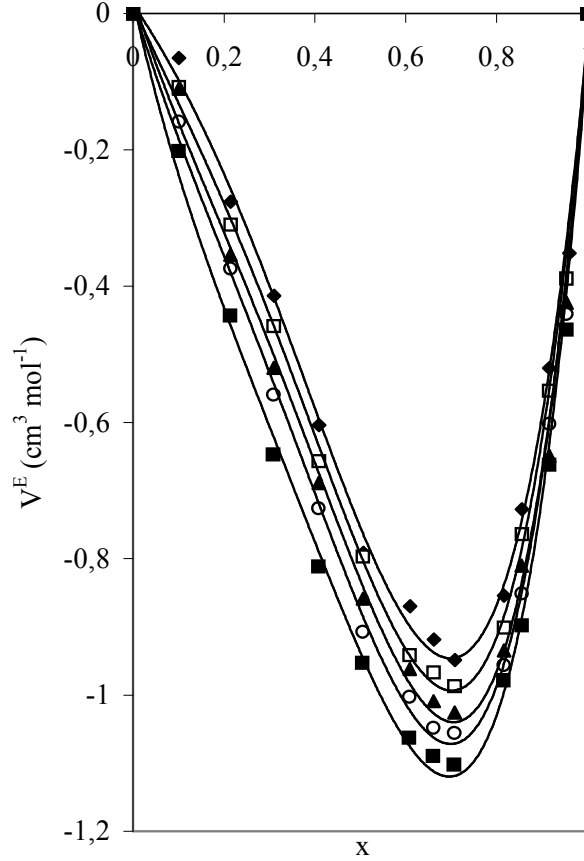
Çizelge 3.4'in devamı

<i>x</i> 1-propanol + (1- <i>x</i> ) Pegdme 250				
<i>x</i>	$\rho(\text{g cm}^{-3})$	$V^E(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	$n_D$	$\Delta n_D$
<b><i>T</i>= 313.15 K</b>				
0.1008	1.0106	-0.110	1.4325	0.0054
0.2144	1.0025	-0.354	1.4301	0.0092
0.3095	0.9942	-0.519	1.4273	0.0116
0.4085	0.9838	-0.689	1.4265	0.0162
0.5056	0.9713	-0.858	1.4229	0.0180
0.6085	0.9541	-0.962	1.4194	0.0202
0.6613	0.9433	-1.009	1.4175	0.0211
0.7074	0.9323	-1.026	1.4152	0.0213
0.8159	0.8982	-0.935	1.4065	0.0185
0.8554	0.8815	-0.810	1.4010	0.0152
0.9158	0.8508	-0.649	1.3941	0.0116
0.9536	0.8260	-0.425	1.3878	0.0075
<b><i>T</i>= 323.15 K</b>				
0.1007	1.0021	-0.159	1.4291	0.0062
0.2141	0.9939	-0.374	1.4266	0.0099
0.3091	0.9857	-0.559	1.4236	0.0121
0.4081	0.9753	-0.726	1.4231	0.0170
0.5051	0.9629	-0.907	1.4195	0.0188
0.6080	0.9457	-1.003	1.4158	0.0207
0.6609	0.9349	-1.048	1.4131	0.0209
0.7069	0.9239	-1.056	1.4107	0.0211
0.8156	0.8898	-0.956	1.4016	0.0179
0.8552	0.8733	-0.851	1.3976	0.0161
0.9157	0.8419	-0.602	1.3907	0.0125
0.9535	0.8178	-0.441	1.3853	0.0092
<b><i>T</i>= 333.15 K</b>				
0.1004	0.9936	-0.202	1.4255	0.0069
0.2137	0.9855	-0.443	1.4239	0.0116
0.3085	0.9774	-0.647	1.4219	0.0148
0.4075	0.9670	-0.811	1.4199	0.0183
0.5045	0.9544	-0.953	1.4175	0.0212
0.6074	0.9373	-1.063	1.4132	0.0226
0.6603	0.9264	-1.089	1.4105	0.0228
0.7065	0.9154	-1.102	1.4070	0.0219
0.8152	0.8812	-0.979	1.3980	0.0188
0.8549	0.8649	-0.898	1.3939	0.0169
0.9155	0.8337	-0.662	1.3868	0.0132
0.9534	0.8093	-0.464	1.3819	0.0104



**Şekil 3.3** Pegdme 250 ve 1-propanol karışımlarının atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda kırma indisi değişimlerinin ( $\Delta n_D$ ) 1-propanolün mol kesri ( $x$ ) ile değişimi (○, 293.15K; ■, 303.15K; □, 313.15K; ▲, 323.15K ve Δ, 333.15K)

İkili karışımların yoğunluk ölçümlerinin kullanılmasıyla hesaplanan aşırı molar hacimlerin 1-propanolün mol kesri ile değişimi Şekil 3.4’de verildi.



**Şekil 3.4** Pegdme 250 1-propanol karışımlarının atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda aşırı molar hacimlerinin 1 propanolün mol kesri ( $x$ ) ile değişimi (◆, 293.15K; □, 303.15K; ▲, 313.15K; ○, 323.15K; ■, 333.15K)

Deneyssel olarak bulunan kırma indisi değişimleri ve aşırı molar hacim değerleri Redlich-Kister (1.34) eşitliğinde kullanılarak Redlich-Kister parametreleri hesaplandı. Her iki nicelik için deneyssel ve teorik değerler arasındaki standart sapmalar belirlendi. Elde edilen veriler Çizelge 3.5’de gösterildi.

**Çizelge 3.5** Redlich-Kister parametreleri ve standart sapmalar

<i>x 1-propanol + (1-x) Pegdme 250</i>									
	<i>T (K)</i>	<i>A<sub>0</sub></i>	<i>A<sub>1</sub></i>	<i>A<sub>2</sub></i>	<i>A<sub>3</sub></i>	<i>A<sub>4</sub></i>	<i>A<sub>5</sub></i>	<i>A<sub>6</sub></i>	<i>σ</i>
<i>V<sup>E</sup></i> ( <i>cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup></i> )	293	-3.3058	-3.3602						0.0616
	303	-3.1842	-2.9678	-1.4895	-1.0740				0.0166
	313	-3.3650	-3.1592	-1.5112	1.6063	-0.4231	-4.8895		0.0124
	323	-3.5187	-2.7846	-1.8385	-1.5652				0.0185
	333	-3.7710	-2.6131	-2.7703	-0.8807	4.8889	-1.4071	-6.4837	0.0058
<i>Δn<sub>D</sub></i>	293	0.0451	0.0674	0.0119	0.0473	0.0617			0.0003
	303	0.0720	0.0476	0.0250	0.0148	0.0596			0.0005
	313	0.0721	0.0536	0.0413					0.0005
	323	0.0771	0.0478	0.0068	-0.0110	0.1047			0.0009
	333	0.0838	0.0520	0.0318	-0.0657	-0.0754	0.1084	0.1798	0.0002

Deneysel kırma indisi değerleri, Lorentz-Lorenz (1.36), Dale-Gladstone (1.37), Eykman (1.38) eşitlikleri kullanılarak hesaplanan teorik değerlerle karşılaştırıldı ve deneysel değerlerle hesaplanan değerler arasındaki standart sapmalar belirlendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.6’de verildi.

**Çizelge 3.6** Lorentz-Lorenz (1.36), Dale-Gladstone (1.37), Eykman (1.38) eşitlikleri kullanılarak hesaplanan teorik kırma indisi değerleriyle deneysel kırma indisi değerleri arasındaki standart sapmalar

<i>x 1-propanol + (1-x) Pegdme 250</i>					
	<i>293.15K</i>	<i>303.15K</i>	<i>313.15K</i>	<i>323.15K</i>	<i>333.15K</i>
<i>LL</i>	0.0025	0.0029	0.0030	0.0034	0.0047
<i>DG</i>	0.0023	0.0027	0.0028	0.0032	0.0045
<i>Ey</i>	0.0027	0.0031	0.0032	0.0037	0.0050

### 3.1.3 Pegdme 250 ve 2-Propanol İkili Karışımları

Pegdme 250 ve 2-propanol ikili karışımlarının, geniş mol kesri (~0.098-0.96) aralığında 293.15K, 303.15K, 313.15K, 323.15K, 333.15K sıcaklıklarda kırma indisleri ve yoğunluk ölçümlerinin kullanılmasıyla kırma indisi değişimleri ve aşırı

molar hacimleri belirlendi. Deneysel değerler Redlich-Kister eşitliği kullanılarak değerlendirildi. Deneysel değerler ve eşitliğin kullanılmasıyla hesaplanan değerler arasındaki sapmalar belirlendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.7’de verildi. Kırma indisi değişimlerinin mol kesri ile değişimi Şekil 3.5’de grafik edildi.

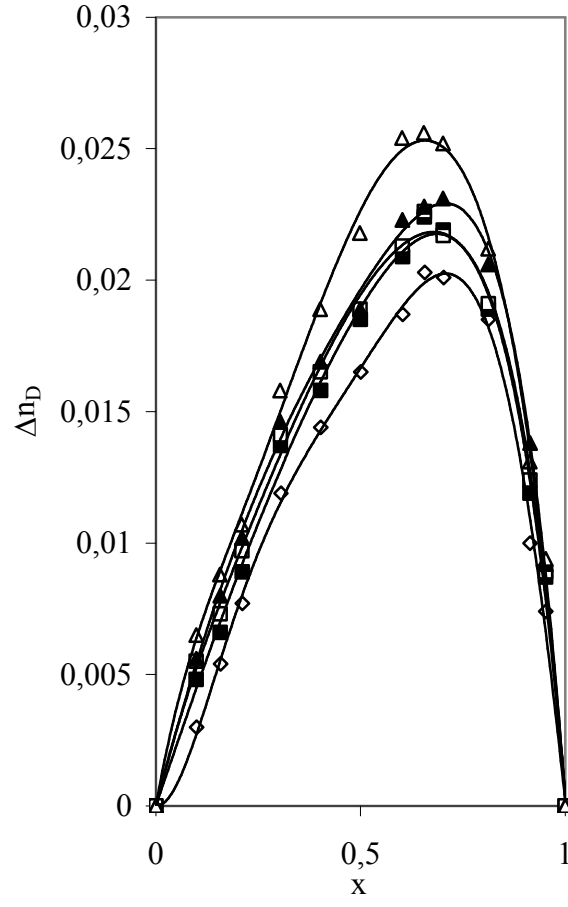
**Çizelge 3.7** Pegdme 250 ve 2-propanol karışımlarının belirli mol kesri aralığında ( $x$ ), atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda yoğunluk ( $\rho$ ), kırma indisi ( $n_D$ ), kırma indisi değişimleri ( $\Delta n_D$ ) ve aşırı molar hacim ( $V^E$ ) değerleri

<i>x</i> 2-propanol + (1- <i>x</i> ) Pegdme 250				
<i>x</i>	$\rho(\text{g cm}^{-3})$	$V^E(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	$n_D$	$\Delta n_D$
<b><i>T</i> = 293.15</b>				
0.0989	1.0283	-0.102	1.4379	0.0030
0.1575	1.0235	-0.147	1.4365	0.0054
0.2109	1.0189	-0.232	1.4354	0.0077
0.3051	1.0096	-0.365	1.4336	0.0119
0.4035	0.9982	-0.548	1.4297	0.0144
0.5004	0.9843	-0.696	1.4247	0.0156
0.6035	0.9654	-0.805	1.4211	0.0187
0.6568	0.9533	-0.828	1.4193	0.0203
0.7031	0.9412	-0.839	1.4161	0.0200
0.8128	0.9031	-0.663	1.4075	0.0185
0.9142	0.8514	-0.395	1.3924	0.0100
0.9527	0.8246	-0.192	1.3875	0.0074
<b><i>T</i> = 303.15 K</b>				
0.0988	1.0191	-0.102	1.4353	0.0048
0.1572	1.0145	-0.190	1.4333	0.0066
0.2106	1.0099	-0.272	1.4322	0.0089
0.3047	1.0007	-0.420	1.4310	0.0137
0.4031	0.9893	-0.597	1.4267	0.0158
0.4999	0.9755	-0.753	1.4222	0.0175
0.6031	0.9565	-0.837	1.4190	0.0209
0.6564	0.9445	-0.867	1.4169	0.0224
0.7027	0.9325	-0.886	1.4135	0.0219
0.8125	0.8945	-0.701	1.4035	0.0189
0.9140	0.8431	-0.439	1.3898	0.0119
0.9526	0.8163	-0.224	1.3842	0.0087



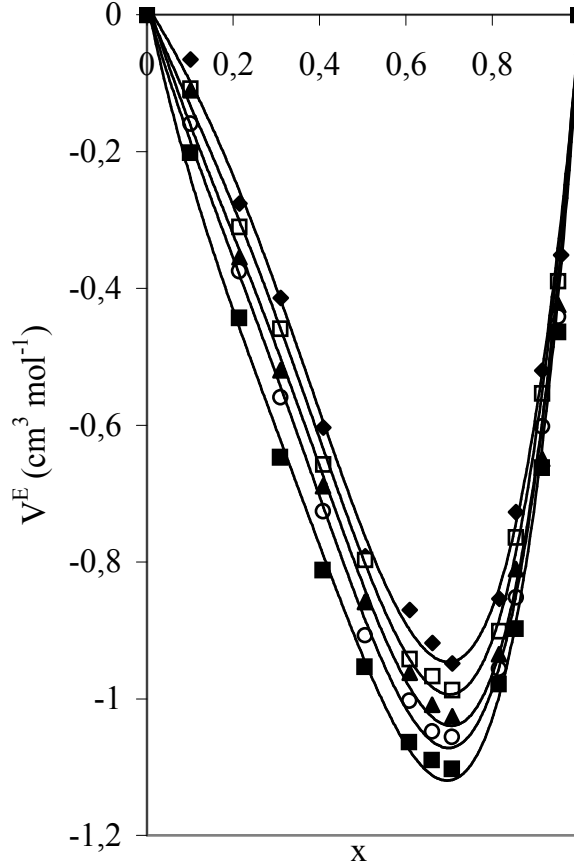
Çizelge 3.7'in devamı

<i>x</i> 2-propanol + (1- <i>x</i> ) Pegdme 250				
<i>x</i>	$\rho(\text{g cm}^{-3})$	$V^E(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	$n_D$	$\Delta n_D$
<b><i>T</i>= 313.15 K</b>				
0.0986	1.0101	-0.128	1.4318	0.0055
0.1570	1.0055	-0.214	1.4299	0.0073
0.2103	1.0011	-0.339	1.4290	0.0097
0.3043	0.9919	-0.478	1.4275	0.0141
0.4026	0.9805	-0.644	1.4236	0.0165
0.4995	0.9668	-0.813	1.4184	0.0175
0.6026	0.9479	-0.896	1.4157	0.0213
0.6560	0.9360	-0.937	1.4136	0.0226
0.7023	0.9240	-0.946	1.4098	0.0217
0.8122	0.8862	-0.762	1.4001	0.0191
0.9139	0.8347	-0.463	1.3870	0.0124
0.9525	0.8088	-0.327	1.3810	0.0089
<b><i>T</i>= 323.15 K</b>				
0.0984	1.0017	-0.202	1.4277	0.0056
0.1567	0.9971	-0.285	1.4265	0.0080
0.2099	0.9925	-0.359	1.4253	0.0102
0.3038	0.9834	-0.519	1.4238	0.0146
0.4021	0.9721	-0.704	1.4198	0.0169
0.4989	0.9584	-0.865	1.4146	0.0179
0.6021	0.9396	-0.960	1.4125	0.0223
0.6555	0.9276	-0.979	1.4095	0.0228
0.7018	0.9155	-0.969	1.4070	0.0231
0.8119	0.8781	-0.829	1.3974	0.0206
0.9137	0.8270	-0.552	1.3842	0.0138
0.9524	0.8011	-0.406	1.3771	0.0092
<b><i>T</i>= 333.15 K</b>				
0.0982	0.9932	-0.245	1.4244	0.0065
0.1564	0.9886	-0.326	1.4230	0.0088
0.2096	0.9841	-0.425	1.4216	0.0107
0.3033	0.9751	-0.600	1.4207	0.0158
0.4015	0.9636	-0.737	1.4177	0.0189
0.4984	0.9498	-0.881	1.4129	0.0203
0.6015	0.9311	-0.987	1.4115	0.0254
0.6549	0.9191	-1.002	1.4082	0.0256
0.7013	0.9073	-1.036	1.4050	0.0252
0.8115	0.8699	-0.879	1.3939	0.0212
0.9135	0.8191	-0.620	1.3794	0.0131
0.9523	0.7929	-0.433	1.3732	0.0094



**Şekil 3.5** Pentane 250 ve 2-propanol karışımlarının atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda kırma indisi değişimlerinin ( $\Delta n_D$ ) 2-propanolün mol kesri ( $x$ ) ile değişimi (○, 293.15K; ■, 303.15K; □, 313.15K; ▲, 323.15K ve △, 333.15K)

İkili karışımların yoğunluk ölçümlerinin kullanılmasıyla hesaplanan aşırı molar hacimlerin 2-propanolün mol kesri ile değişimi Şekil 3.6'da verildi.



**Şekil 3.6** Pegdme 250 2-propanol karışımlarının atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda aşırı molar hacimlerinin 2-propanolün mol kesri ( $x$ ) ile değişimi (◆, 293.15K; □, 303.15K; ▲, 313.15K; ○, 323.15K; ■, 333.15K)

Deneysel olarak bulunan kırma indisi değişimleri ve aşırı molar hacim değerleri Redlich-Kister (1.34) eşitliğinde kullanılarak Redlich-Kister parametreleri hesaplandı. Her iki nicelik için deneysel ve teorik değerler arasındaki standart sapmalar belirlendi. Elde edilen veriler Çizelge 3.8'de gösterildi.

**Çizelge 3.8** Redlich-Kister parametreleri ve standart sapmalar

<i>x</i> 2-propanol + (1- <i>x</i> ) Pegdme 250									
	<i>T</i> (K)	<i>A</i> <sub>0</sub>	<i>A</i> <sub>1</sub>	<i>A</i> <sub>2</sub>	<i>A</i> <sub>3</sub>	<i>A</i> <sub>4</sub>	<i>A</i> <sub>5</sub>	<i>A</i> <sub>6</sub>	$\sigma$
<i>V</i> <sup>E</sup> (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	293	-2.7943	-2.9237	-0.1551	1.0255				0.0127
	303	-3.0426	-2.5965						0.0186
	313	-3.2140	-2.7012	-0.7495					0.0191
	323	-3.4419	-2.8500	-0.7223	1.4893	1.8950	-2.2760	-5.4897	0.0077
	333	-3.4917	-2.5659	-3.1017	0.4447	7.7471	-1.5310	-10.5444	0.0086
$\Delta n_D$	293	0.0651	0.0479	0.0747	0.0291	-0.0715			0.0005
	303	0.0705	0.0500	0.1547	0.0258	-0.4697	-0.0225	0.4676	0.0002
	313	0.0719	0,0474	0,1505	0,0219	-0.4417	-0.0152	0.4512	0.0003
	323	0.0741	0.0498	0.1469	0.0261	-0.3571	-0.0076	0.3505	0.0003
	333	0.0844	0.0623	0.1477	-0.0109	-0.4523	-0.0042	0.4694	0.0004

Deneysel kırma indisi değerleri, Lorentz-Lorenz (1.36), Dale-Gladstone (1.37), Eykman (1.38) eşitlikleri kullanılarak hesaplanan teorik değerlerle karşılaştırıldı ve deneysel değerlerle hesaplanan değerler arasındaki standart sapmalar belirlendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.9’de verildi.

**Çizelge 3.9** Lorentz-Lorenz (1.36), Dale-Gladstone (1.37), Eykman (1.38) eşitlikleri kullanılarak hesaplanan teorik kırma indisi değerleriyle deneysel kırma indisi değerleri arasındaki standart sapmalar

<i>x</i> 2-propanol + (1- <i>x</i> ) Pegdme 250					
	293.15K	303.15K	313.15K	323.15K	333.15K
<i>LL</i>	0.0012	0.0018	0.0022	0.0030	0.0045
<i>DG</i>	0.0013	0.0016	0.0020	0.0028	0.0043
<i>Ey</i>	0.0013	0.0021	0.0025	0.0033	0.0048

### 3.1.4 Pegdme 250 ve 1-bütanol ikili karışımları

Pegdme 250 ve 1-bütanol ikili karışımlarının, geniş mol kesri (~0.1-0.95) aralığında 293.15K, 303.15K, 313.15K, 323.15K, 333.15K sıcaklıklarda kırma indisleri ve yoğunluk ölçümlerinin kullanılmasıyla kırma indisi değişimleri ve aşırı

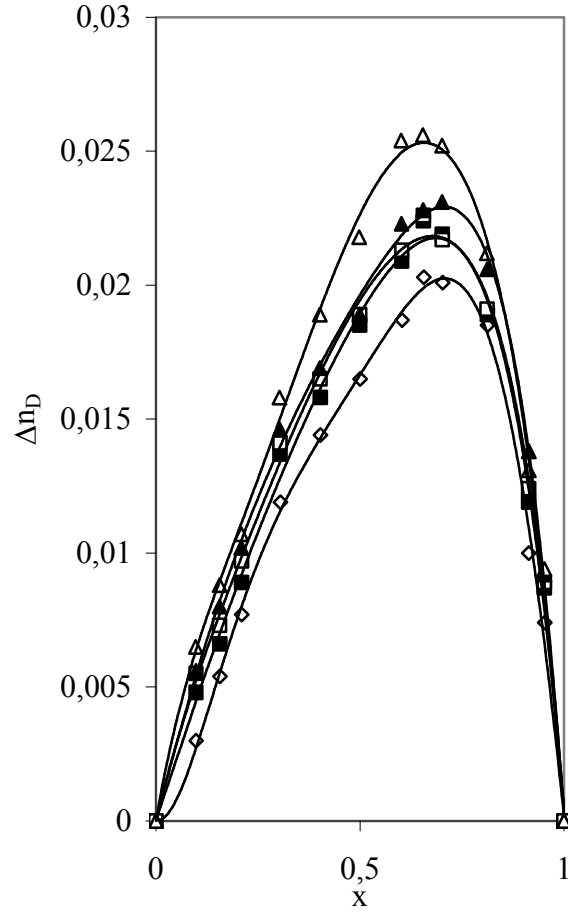
molar hacimleri belirlendi. Deneysel değerler Redlich-Kister eşitliği kullanılarak değerlendirildi. Deneysel değerler ve eşitliğin kullanılmasıyla hesaplanan değerler arasındaki sapmalar belirlendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.10’de verildi. Kırma indisi değişimlerinin mol kesri ile değişimi Şekil 3.7’de grafik edildi.

**Çizelge 3.10** Pegdme 250 ve 1-bütanol karışımlarının belirli mol kesri aralığında ( $x$ ), atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda yoğunluk ( $\rho$ ), kırma indisi ( $n_D$ ), kırma indisi değişimleri ( $\Delta n_D$ ) ve aşırı molar hacim ( $V^E$ ) değerleri

<i>x</i> 1-bütanol + (1- <i>x</i> ) Pegdme 250				
<i>x</i>	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$n_D$	$\Delta n_D$
<b><i>T</i> = 293.15 K</b>				
0.1101	1.0266	-0.061	1.4392	0.0025
0.2052	1.0181	-0.178	1.4373	0.0046
0.3073	1.0075	-0.313	1.4351	0.0066
0.4105	0.9949	-0.476	1.4332	0.0091
0.5106	0.9801	-0.623	1.4303	0.0104
0.6047	0.9629	-0.719	1.4280	0.0119
0.6644	0.9497	-0.736	1.4257	0.0122
0.7084	0.9385	-0.718	1.4236	0.0119
0.8166	0.9041	-0.567	1.4173	0.0101
0.8577	0.8875	-0.438	1.4135	0.0081
0.8991	0.8684	-0.289	1.4101	0.0063
0.9439	0.8447	-0.138	1.4057	0.0038
<b><i>T</i> = 303.15 K</b>				
0.1101	1.0177	-0.113	1.4356	0.0034
0.2053	1.0093	-0.231	1.4338	0.0054
0.3074	0.9990	-0.401	1.4329	0.0088
0.4107	0.9866	-0.573	1.4295	0.0097
0.5107	0.9720	-0.718	1.4269	0.0112
0.6048	0.9549	-0.791	1.4246	0.0128
0.6645	0.9420	-0.829	1.4222	0.0129
0.7085	0.9309	-0.804	1.4200	0.0125
0.8167	0.8971	-0.675	1.4136	0.0106
0.8578	0.8808	-0.557	1.4096	0.0083
0.8991	0.8621	-0.423	1.4061	0.0066
0.9439	0.8378	-0.159	1.4027	0.0050

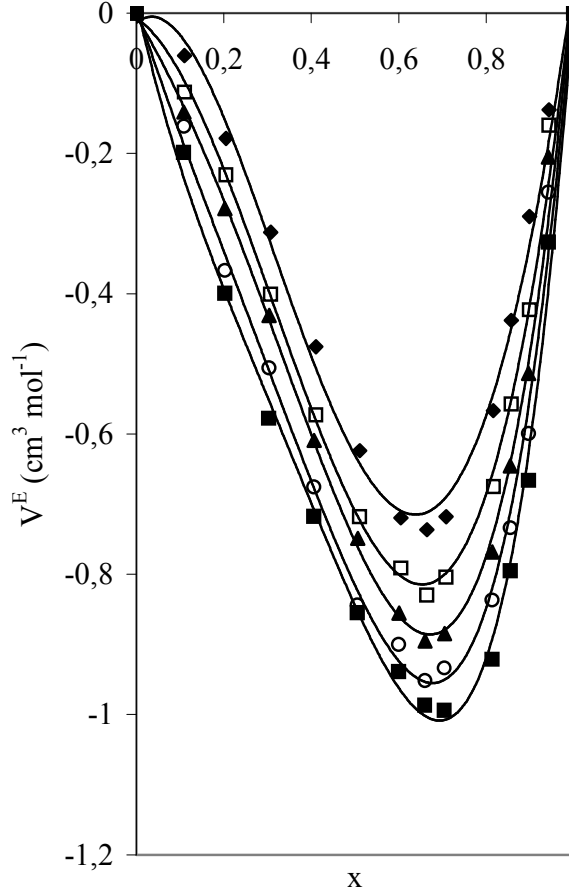
Çizelge 3.10'in devamı

<i>x</i> 1-bütanol + (1- <i>x</i> ) Pegdme 250				
<i>x</i>	$\rho(\text{g cm}^{-3})$	$V^E(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	$n_D$	$\Delta n_D$
<b><i>T</i> = 313.15 K</b>				
0.1084	1.0082	-0.141	1.4324	0.0043
0.2024	0.9994	-0.278	1.4305	0.0063
0.3037	0.9884	-0.431	1.4282	0.0083
0.4064	0.9753	-0.609	1.4265	0.0108
0.5063	0.9598	-0.749	1.4234	0.0119
0.6006	0.9419	-0.855	1.4205	0.0129
0.6605	0.9283	-0.895	1.4181	0.0130
0.7048	0.9167	-0.884	1.4156	0.0124
0.8141	0.8812	-0.768	1.4097	0.0111
0.8556	0.8641	-0.645	1.4065	0.0096
0.8975	0.8445	-0.514	1.4035	0.0083
0.9429	0.8188	-0.205	1.3991	0.0058
<b><i>T</i> = 323.15 K</b>				
0.1083	0.9996	-0.161	1.4287	0.0048
0.2022	0.9911	-0.367	1.4272	0.0073
0.3033	0.9801	-0.506	1.4246	0.0089
0.4060	0.9670	-0.675	1.4230	0.0116
0.5059	0.9517	-0.843	1.4198	0.0126
0.6002	0.9336	-0.899	1.4165	0.0132
0.6602	0.9201	-0.952	1.4144	0.0136
0.7045	0.9085	-0.933	1.4122	0.0132
0.8138	0.8733	-0.837	1.4060	0.0117
0.8554	0.8564	-0.733	1.4026	0.0100
0.8973	0.8369	-0.599	1.3998	0.0089
0.9429	0.8110	-0.255	1.3952	0.0063
<b><i>T</i> = 333.15 K</b>				
0.1081	0.9911	-0.199	1.4248	0.0052
0.2019	0.9826	-0.399	1.4234	0.0078
0.3029	0.9718	-0.578	1.4218	0.0104
0.4056	0.9586	-0.717	1.4194	0.0123
0.5054	0.9432	-0.855	1.4163	0.0133
0.5997	0.9253	-0.939	1.4135	0.0145
0.6598	0.9118	-0.986	1.4111	0.0146
0.7041	0.9004	-0.994	1.4089	0.0142
0.8135	0.8655	-0.921	1.4022	0.0121
0.8552	0.8485	-0.795	1.3995	0.0111
0.8972	0.8291	-0.666	1.3956	0.0089
0.9428	0.8034	-0.327	1.3915	0.0068



**Şekil 3.7** Pentan ve 1-bütanol karışımlarının atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda kırma indisi değişimlerinin ( $\Delta n_D$ ) 1-bütanolün mol kesri ( $x$ ) ile değişimi (○, 293.15K; ■, 303.15K; □, 313.15K; ▲, 323.15K ve △, 333.15K)

İkili karışımların yoğunluk ölçümlerinin kullanılmasıyla hesaplanan aşırı molar hacimlerin 1-bütanolün mol kesri ile değişimi Şekil 3.8’de verildi.



**Şekil 3.8** Pegdme 250 1-bütanol karışımlarının atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda aşırı molar hacimlerinin 1-bütanolün mol kesri ( $x$ ) ile değişimi (◆, 293.15K; □, 303.15K; ▲, 313.15K; ○, 323.15K; ■, 333.15K)

Deneyel olarak bulunan kırma indisi değişimleri ve aşırı molar hacim değerleri Redlich-Kister (1.34) eşitliğinde kullanılarak Redlich-Kister parametreleri hesaplandı. Her iki nicelik için deneyel ve teorik değerler arasındaki standart sapmalar belirlendi. Elde edilen veriler Çizelge 3.11’de gösterildi.



**Çizelge 3.11** Redlich-Kister parametreleri ve standart sapmalar

<i>x</i> 1-bütanol + (1- <i>x</i> ) Pegdme 250									
	<i>T</i> (K)	<i>A</i> <sub>0</sub>	<i>A</i> <sub>1</sub>	<i>A</i> <sub>2</sub>	<i>A</i> <sub>3</sub>	<i>A</i> <sub>4</sub>	<i>A</i> <sub>5</sub>	<i>A</i> <sub>6</sub>	$\sigma$
<i>V</i> <sup>E</sup> (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	293	-2.4384	-2.7061	-0.0745	1.0174	-0.6883	0.8940	3.3010	0.0039
	303	-2.8310	-2.3589	0.6358	-1.9534	-5.6169	3.8661	7.7203	0.0123
	313	-3.0085	-2.6276	0.1801	-1.4448	-6.9751	2.9621	9.5411	0.0156
	323	-3.2732	-2.6364	-1.1610					0.0341
	333	-3.3842	-2.7382	-1.9608					0.0295
$\Delta n_D$	293	0.0423	0.0344	0.0099	-0.0110				0.0002
	303	0.0461	0.0271	0.0147					0.0004
	313	0.0485	0.0244	0.0057	-0.0010	0.0499			0.0003
	323	0.0510	0.0225	0.0043	0.0082	0.0503			0.0002
	333	0.0535	0.0234	0.0487	-0.0006	-0.1172	0.0133	0.1587	0.0001

Deneysel kırma indisi değerleri, Lorentz-Lorenz (1.36), Dale-Gladstone (1.37), Eykman (1.38) eşitlikleri kullanılarak hesaplanan teorik değerlerle karşılaştırıldı ve deneysel değerlerle hesaplanan değerler arasındaki standart sapmalar belirlendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.12’de verildi.

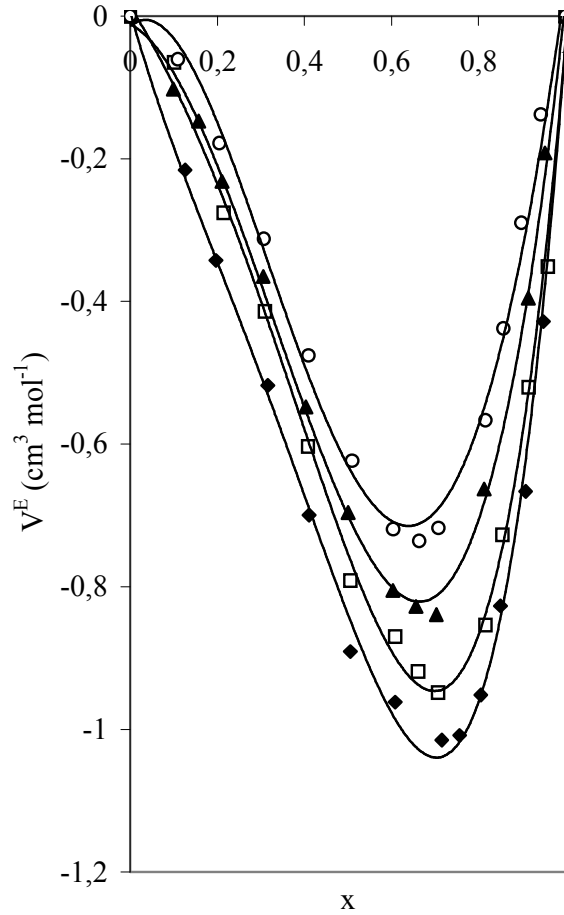
**Çizelge 3.12** Lorentz-Lorenz (1.36), Dale-Gladstone (1.37), Eykman (1.38) eşitlikleri kullanılarak hesaplanan teorik kırma indisi değerleriyle deneysel kırma indisi değerleri arasındaki standart sapmalar

<i>x</i> 1-bütanol + (1- <i>x</i> ) Pegdme 250					
	293.15K	303.15K	313.15K	323.15K	333.15K
<i>LL</i>	0.0008	0.0013	0.0019	0.0024	0.0032
<i>DG</i>	0.0007	0.0012	0.0017	0.0023	0.0031
<i>Ey</i>	0.0009	0.0015	0.0020	0.0026	0.0034

### 3.1.5 Pegdme 250 ve Alkol Karışımlarının Aşırı Hacim Değerlerine Alkol Türünün Etkisi

Pegdme 250 ve alkol ikili karışımlarının, geniş mol kesri (~0.098-0.96) aralığında 293.15K sabit sıcaklıkta kırma indisleri ve yoğunluk ölçümlerinin

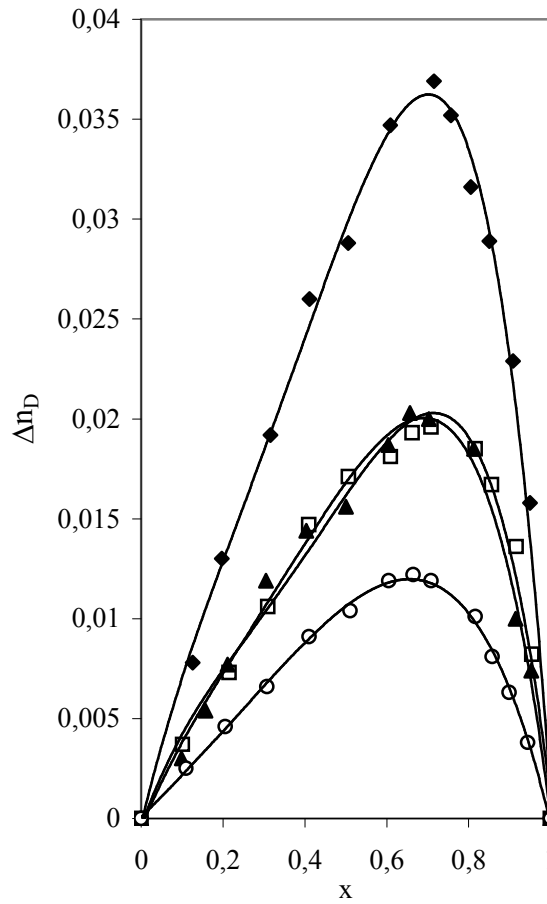
kullanılmasıyla aşırı hacimler belirlendi. Pegdme 250 + etanol, 1-propanol, 2-propanol, ve 1-bütanol sistemleri için 293.15K'de aşırı molar hacimlerin ( $V^E$ ) mol kesri ile değişimi Şekil 3.9 da verildi.



**Şekil 3.9** Pegdme 250 + etanol (◆), 1-propanol (□), 2-propanol (▲), ve 1-bütanol (○) sistemleri için 293.15K'de aşırı molar hacimlerin ( $V^E$ ) mol kesri ile değişimi. Noktalar deneysel verileri gösterir ve sürekli eğriler Çizelge 3.2-5-8 ve 11'deki Redlich Kister parametreleri kullanılarak, Redlich Kister eşitliğinden (1.34) yararlanılarak elde edilmiştir.

### 3.1.6 Pegdme 250 ve Alkol Karışımlarının Kırma İndisi Değişim Değerlerine Alkol Türünün Etkisi

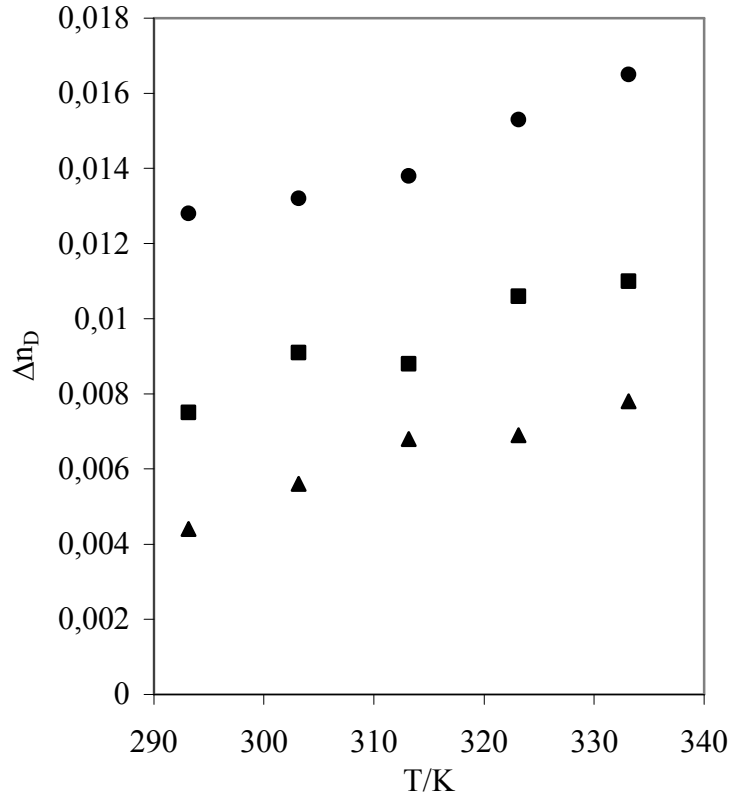
Pegdme 250 ve alkol karışımlarının geniş mol kesri ( $\sim 0.098-0.96$ ) aralığında 293.15K sabit sıcaklıkta Eşitlik (1.34) kullanılarak hesaplanan kırma indisi sapmalarının mol kesri ile değişimi Şekil 3.10'da grafik edildi.



**Şekil 3.10** Pegdme 250 + etanol (♦), 1-propanol (□), 2-propanol (▲), ve 1-bütanol (○) sistemleri için 293.15K'de kırma indisindeki değişimler. Noktalar deneysel verileri gösterir ve sürekli eğriler Çizelge 3.2-5-8 ve 11'deki Redlich Kister parametreleri kullanılarak, Redlich Kister eşitliğinden (1.34) yararlanılarak elde edilmiştir.

### 3.1.7 Pegdme 250 ve Alkol Karışımlarının Kırma İndisi Değişim Değerlerine Sıcaklığın Etkisi

Eşit molar bileşimlerdeki karışımlar için karışımın  $\Delta n_D$  kırma indisi sapma değerlerinin T sıcaklık ile değişimi Şekil 3.11’de verildi.



**Şekil 3.11** Eşit molar bileşimlerdeki karışımlar için karışımdaki  $\Delta n_D$  kırma indisi sapma değerlerinin T sıcaklığı ile değişimi: ●, (Pegdme 250 + etanol); ■, (Pegdme 250 + 1-propanol); ▲, (Pegdme 250 + 1-bütanol).

## 3.2 Pegmme 350 ve Alkol İkili Karışımları

### 3.2.1 Pegmme 350 ve Etanol İkili Karışımları

Pegmme 350 ve etanol ikili karışımlarının, geniş mol kesri (~0.1-0.95) aralığında 293.15K, 303.15K, 313.15K, 323.15K, 333.15K sıcaklıklarda kırma

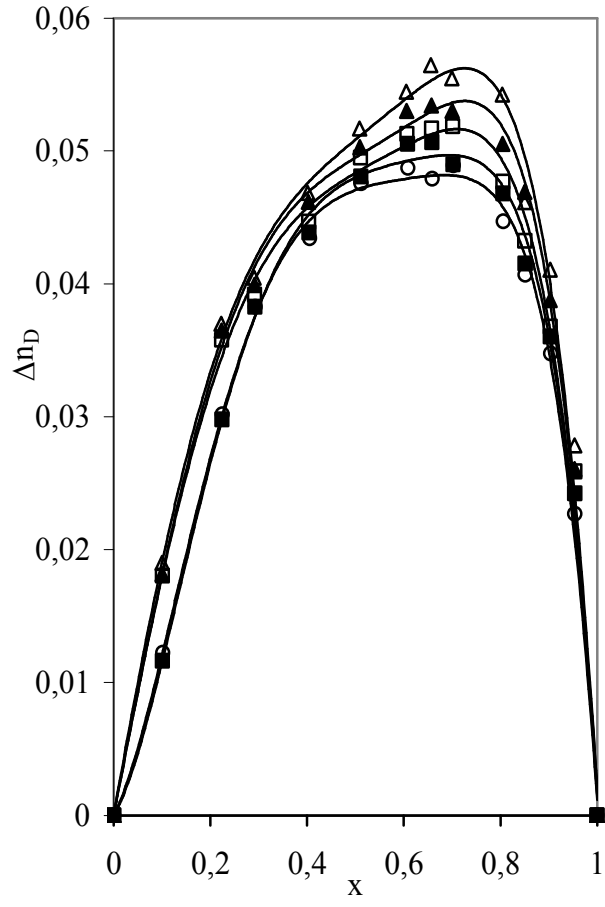
indisleri ve yoğunluk ölçümlerinin kullanılmasıyla kırma indisi değişimleri ve aşırı molar hacimleri belirlendi. Deneysel değerler Redlich-Kister eşitliği kullanılarak değerlendirildi. Deneysel değerler ve eşitliğin kullanılmasıyla hesaplanan değerler arasındaki sapmalar belirlendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.13’de verildi. Kırma indisi değişimlerinin mol kesri ile değişimi Şekil 3.12’de grafik edildi.

**Çizelge 3.13** Pegme 350 ve etanol karışımlarının belirli mol kesri aralığında ( $x$ ), atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda yoğunluk ( $\rho$ ), kırma indisi ( $n_D$ ), kırma indisi değişimleri ( $\Delta n_D$ ) ve aşırı molar hacim ( $V^E$ ) değerleri

<i>x Etanol + (1-x) Pegme 350</i>				
$x$	$\rho(\text{g cm}^{-3})$	$V^E(\text{cm}^3\text{mol}^{-1})$	$n_D$	$\Delta n_D$
<b><i>T= 293.15 K</i></b>				
0.1010	1.0844	-0.218	1.4516	0.0123
0.2246	1.0768	-0.535	1.4508	0.0302
0.2930	1.0715	-0.663	1.4498	0.0383
0.4049	1.0608	-0.852	1.4469	0.0434
0.5119	1.0473	-1.019	1.4433	0.0476
0.6083	1.0306	-1.099	1.4375	0.0487
0.6592	1.0192	-1.106	1.4330	0.0479
0.7023	1.0076	-1.086	1.4309	0.0489
0.8059	0.9688	-0.927	1.4192	0.0447
0.8514	0.9439	-0.756	1.4119	0.0407
0.9036	0.9069	-0.585	1.4022	0.0348
0.9539	0.8572	-0.379	1.3865	0.0227
<b><i>T= 303.15 K</i></b>				
0.1007	1.0758	-0.241	1.4495	0.0116
0.2242	1.0682	-0.366	1.4482	0.0298
0.2924	1.0630	-0.557	1.4464	0.0383
0.4042	1.0525	-0.715	1.4438	0.0439
0.5112	1.0390	-0.889	1.4402	0.0481
0.6076	1.0222	-0.986	1.4356	0.0505
0.6586	1.0108	-1.042	1.4320	0.0507
0.7017	0.9992	-1.017	1.4272	0.0490
0.8055	0.9603	-0.978	1.4174	0.0468
0.8511	0.9361	-0.842	1.4088	0.0415
0.9034	0.8991	-0.734	1.3995	0.0360
0.9538	0.8489	-0.456	1.3840	0.0242

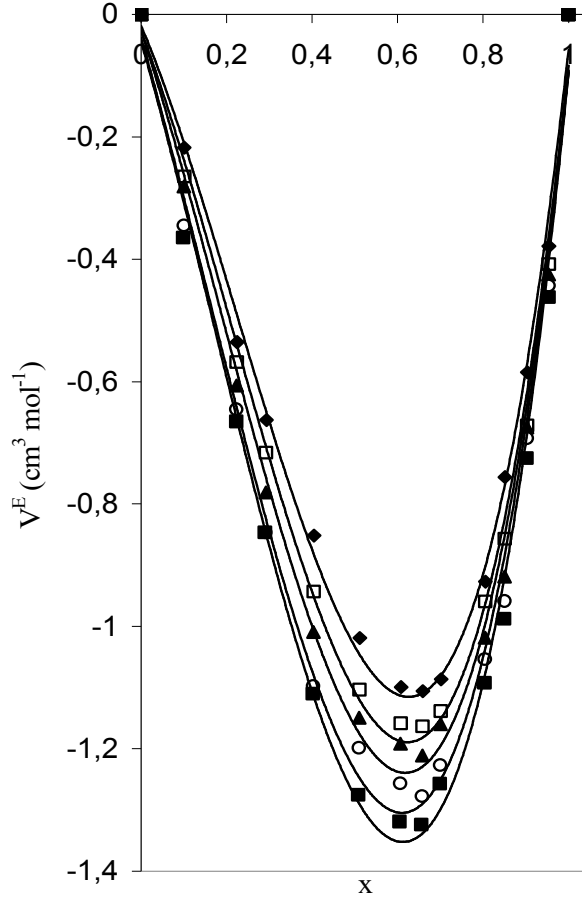
Çizelge 3.13'in devamı

<i>x Etanol + (1-x) Pegmme 350</i>				
<i>x</i>	$\rho(g\ cm^{-3})$	$V^E(cm^3\ mol^{-1})$	$n_D$	$\Delta n_D$
<b><i>T= 313.15 K</i></b>				
0.1004	1.0108	-0.273	1.4453	0.018
0.2236	1.0065	-0.397	1.4449	0.036
0.2917	0.9979	-0.610	1.4433	0.039
0.4034	0.9892	-0.765	1.4406	0.045
0.5103	0.9785	-0.953	1.4376	0.049
0.6068	0.9626	-1.030	1.4323	0.051
0.6578	0.9396	-1.082	1.4290	0.052
0.7010	0.9276	-1.044	1.4260	0.052
0.8050	0.9107	-0.989	1.4142	0.048
0.8506	0.8906	-0.861	1.4064	0.043
0.9031	0.8576	-0.664	1.3961	0.037
0.9537	0.8266	-0.471	1.3815	0.026
<b><i>T= 323.15 K</i></b>				
0.1001	1.0022	-0.303	1.4428	0.018
0.2229	0.9978	-0.405	1.4420	0.036
0.2909	0.9892	-0.623	1.4404	0.040
0.4025	0.9805	-0.781	1.4384	0.046
0.5094	0.9695	-0.926	1.4346	0.050
0.6059	0.9539	-1.056	1.4302	0.053
0.6570	0.9309	-1.110	1.4268	0.053
0.7003	0.9189	-1.074	1.4232	0.053
0.8044	0.9017	-0.990	1.4130	0.051
0.8502	0.8818	-0.880	1.4060	0.047
0.9027	0.8493	-0.727	1.3940	0.039
0.9535	0.8177	-0.482	1.3775	0.026
<b><i>T= 333.15 K</i></b>				
0.0998	0.9936	-0.327	1.4392	0.019
0.2223	0.9894	-0.481	1.4385	0.037
0.2901	0.9808	-0.701	1.4369	0.040
0.4016	0.9720	-0.841	1.4350	0.047
0.5084	0.9610	-0.987	1.4319	0.052
0.6050	0.9452	-1.089	1.4275	0.054
0.7130	0.6561	-1.137	1.4257	0.056
0.7547	0.6994	-1.105	1.4215	0.055
0.8036	0.8038	-1.030	1.4125	0.054
0.8494	0.8497	-0.925	1.4010	0.046
0.9075	0.9024	-0.757	1.3920	0.041
0.9486	0.9533	-0.495	1.3750	0.028



**Şekil 3.12** Pegmme 350 ve etanol karışımlarının atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda kırma indisi değişimlerinin ( $\Delta n_D$ ) etanolün mol kesri ( $x$ ) ile değişimi (○, 293.15K; ■, 303.15K; □, 313.15K; ▲, 323.15K ve △, 333.15K)

İkili karışımların yoğunluk ölçümlerinin kullanılmasıyla hesaplanan aşırı molar hacimlerin etanolün mol kesri ile değişimi Şekil 3.13’de verildi.



**Şekil 3.13** Pegme 350 etanol karışımlarının atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda aşırı molar hacimlerinin etanolün mol kesri ( $x$ ) ile değişimi (◆, 293.15K; □, 303.15K; ▲, 313.15K; ○, 323.15K; ■, 333.15K)

Deneyel olarak bulunan kırma indisi değişimleri ve aşırı molar hacim değerleri Redlich-Kister (1.34) eşitliğinde kullanılarak Redlich-Kister parametreleri hesaplandı. Her iki nicelik için deneysel ve teorik değerler arasındaki standart sapmalar belirlendi. Elde edilen veriler Çizelge 3.14’de gösterildi.



**Çizelge 3.14** Redlich-Kister parametreleri ve standart sapmalar

<i>x Etanol + (1-x) Pegmme 350</i>									
	<i>T (K)</i>	<i>A<sub>0</sub></i>	<i>A<sub>1</sub></i>	<i>A<sub>2</sub></i>	<i>A<sub>3</sub></i>	<i>A<sub>4</sub></i>	<i>A<sub>5</sub></i>	<i>A<sub>6</sub></i>	<i>σ</i>
<i>V<sup>E</sup></i> ( <i>cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup></i> )	293	-4.0030	-2.9337	-1.1797	4.1643	0.3848	-6.1630		0.0137
	303	-4.3473	-2.4403	-0.6843	0.9328	0.6354	-2.6790	-2.8763	0.0045
	313	-4.5706	-1.9414	-0.3994	-1.6787	-1.7303			0.0128
	323	-4.8584	-1.9801	-0.2599	-1.2788	-2.3274			0.0197
	333	-5.0808	-2.2480	0.6034	-0.8602	-3.8988			0.0139
<i>Δn<sub>D</sub></i>	293	0.1869	0.0457	0.1523	0.0591	-0.2317	0.1894	0.2807	0.0005
	303	0.1903	0.0593	0.1638	0.0252	-0.2978	0.2423	0.3599	0.0006
	313	0.1950	0.0883	0.1249	-0.2080	0.0904	0.4519		0.0006
	323	0.1996	0.0790	0.1456	-0.0984	0.0780	0.3322		0.0005
	333	0.2049	0.1014	0.1542	-0.1762	0.0838	0.4125		0.0011

Deneysel kırma indisi değerleri, Lorentz-Lorenz (1.36), Dale-Gladstone (1.37), Eykman (1.38) eşitlikleri kullanılarak hesaplanan teorik değerlerle karşılaştırıldı ve deneysel değerlerle hesaplanan değerler arasındaki standart sapmalar belirlendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.15’de verildi.

**Çizelge 3.15** Lorentz-Lorenz (1.36), Dale-Gladstone (1.37), Eykman (1.38) eşitlikleri kullanılarak hesaplanan teorik kırma indisi değerleriyle deneysel kırma indisi değerleri arasındaki standart sapmalar

<i>x Etanol + (1-x) Pegmme 350</i>					
	<i>293.15K</i>	<i>303.15K</i>	<i>313.15K</i>	<i>323.15K</i>	<i>333.15K</i>
<i>LL</i>	0.0195	0.0204	0.0214	0.0228	0.0242
<i>DG</i>	0.0193	0.0201	0.0212	0.0225	0.0239
<i>Ey</i>	0.0198	0.0207	0.0218	0.0232	0.0246

### 3.2.2 Pegmme 350 ve 1-Propanol İkili Karışımları

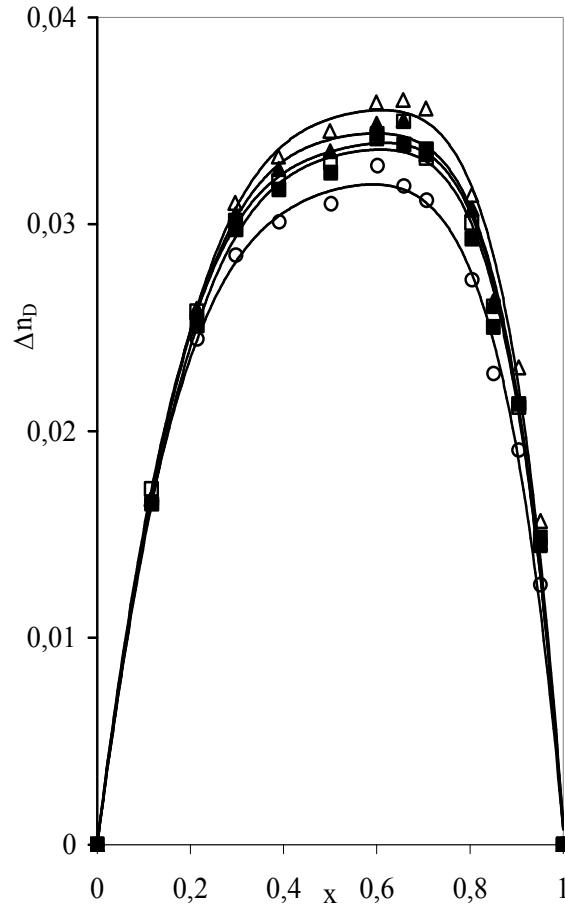
Pegmme 350 ve 1-propanol ikili karışımlarının, geniş mol kesri (~0.11-0.95) aralığında 293.15K, 303.15K, 313.15K, 323.15K, 333.15K sıcaklıklarda kırma indisleri ve yoğunluk ölçümlerinin kullanılmasıyla kırma indisi değişimleri ve aşırı molar hacimleri belirlendi. Deneysel değerler Redlich-Kister eşitliği kullanılarak değerlendirildi. Deneysel değerler ve eşitliğin kullanılmasıyla hesaplanan değerler arasındaki sapmalar belirlendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.16’de verildi. Kırma indisi değişimlerinin mol kesri ile değişimi Şekil 3.14’de grafik edildi.

**Çizelge 3.16** Pegmme 350 ve 1-propanol karışımlarının belirli mol kesri aralığında ( $x$ ), atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda yoğunluk ( $\rho$ ), kırma indisi ( $n_D$ ), kırma indisi değişimleri ( $\Delta n_D$ ) ve aşırı molar hacim ( $V^E$ ) değerleri

<i>x</i> 1-propanol + (1- <i>x</i> ) Pegmme 350				
<i>x</i>	$\rho(g\ cm^{-3})$	$V^E(cm^3\ mol^{-1})$	$n_D$	$\Delta n_D$
<b><i>T= 293.15 K</i></b>				
0.1173	1.0817	-0.181	1.4490	0.0166
0.2152	1.0743	-0.459	1.4481	0.0244
0.2982	1.0665	-0.606	1.4470	0.0285
0.3910	1.0562	-0.796	1.4442	0.0301
0.5020	1.0404	-0.966	1.4398	0.0310
0.6016	1.0215	-1.049	1.4369	0.0328
0.6588	1.0078	-1.069	1.4332	0.0318
0.7074	0.9937	-1.031	1.4302	0.0312
0.8050	0.9561	-0.835	1.4217	0.0273
0.8507	0.9325	-0.692	1.4150	0.0228
0.9053	0.8972	-0.516	1.4087	0.0191
0.9514	0.8585	-0.323	1.4000	0.0126
<b><i>T= 303.15 K</i></b>				
0.1171	1.0731	-0.206	1.4465	0.0165
0.2149	1.0657	-0.483	1.4458	0.0251
0.2978	1.0579	-0.627	1.4447	0.0297
0.3905	1.0477	-0.834	1.4421	0.0317
0.5015	1.0319	-0.997	1.4375	0.0325
0.6011	1.0130	-1.072	1.4345	0.0344
0.6583	0.9995	-1.117	1.4312	0.0338
0.7069	0.9854	-1.070	1.4286	0.0336
0.8047	0.9479	-0.874	1.4195	0.0293
0.8504	0.9245	-0.741	1.4130	0.0250
0.9052	0.8892	-0.558	1.4066	0.0213
0.9513	0.8506	-0.355	1.3979	0.0149

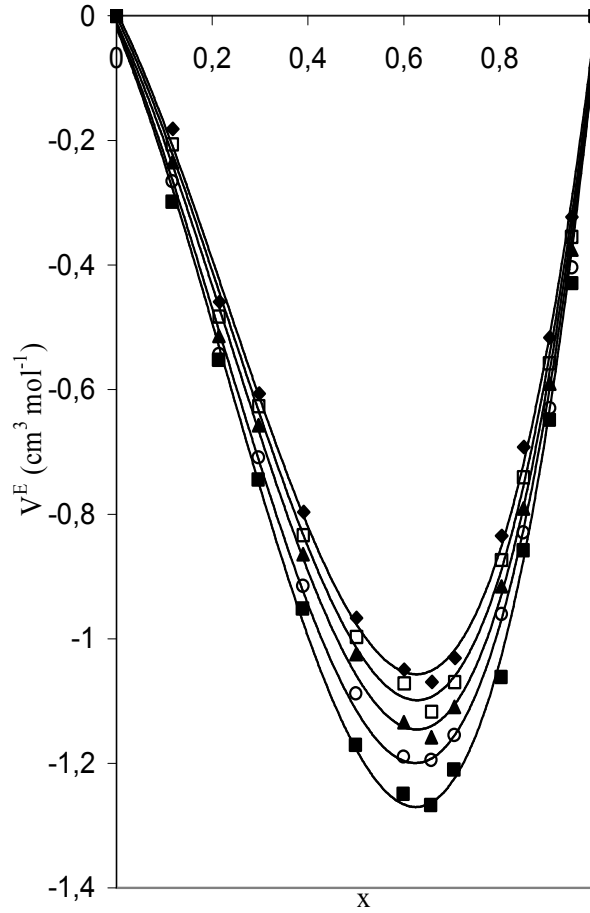
Çizelge 3.16'nın devamı

<i>x</i> 1-propanol + (1- <i>x</i> ) Pegmme 350				
<i>x</i>	$\rho(\text{g cm}^{-3})$	$V^E(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	$n_D$	$\Delta n_D$
<b><i>T</i> = 313.15 K</b>				
0.1168	1.0646	-0.235	1.4428	0.0172
0.2145	1.0572	-0.514	1.4422	0.0258
0.2973	1.0494	-0.657	1.4415	0.0302
0.3899	1.0392	-0.864	1.4390	0.0321
0.5008	1.0234	-1.024	1.4346	0.0330
0.6005	1.0047	-1.134	1.4310	0.0341
0.6577	0.9911	-1.158	1.4291	0.0349
0.7064	0.9770	-1.109	1.4250	0.0332
0.8043	0.9396	-0.916	1.4172	0.0300
0.8501	0.9163	-0.791	1.4110	0.0260
0.9049	0.8810	-0.590	1.4035	0.0211
0.9512	0.8423	-0.375	1.3946	0.0145
<b><i>T</i> = 323.15 K</b>				
0.1166	1.0561	-0.265	1.4394	0.0168
0.2141	1.0487	-0.543	1.4390	0.0257
0.2968	1.0410	-0.709	1.4381	0.0304
0.3894	1.0308	-0.915	1.4358	0.0327
0.5002	1.0151	-1.088	1.4313	0.0335
0.5999	0.9964	-1.189	1.4278	0.0349
0.6572	0.9827	-1.194	1.4252	0.0350
0.7059	0.9687	-1.155	1.4212	0.0334
0.8039	0.9314	-0.960	1.4138	0.0307
0.8498	0.9081	-0.829	1.4069	0.0261
0.9047	0.8729	-0.630	1.3996	0.0214
0.9511	0.8342	-0.404	1.3905	0.0146
<b><i>T</i> = 333.15 K</b>				
0.1163	1.0476	-0.299	1.4359	0.0167
0.2136	1.0401	-0.553	1.4351	0.0259
0.2961	1.0325	-0.744	1.4345	0.0310
0.3886	1.0223	-0.952	1.4322	0.0333
0.4995	1.0068	-1.170	1.4280	0.0345
0.5992	0.9880	-1.249	1.4245	0.0359
0.6565	0.9744	-1.267	1.4218	0.0360
0.7053	0.9603	-1.210	1.4190	0.0356
0.8034	0.9234	-1.061	1.4100	0.0314
0.8494	0.8996	-0.858	1.4026	0.0263
0.9045	0.8643	-0.648	1.3967	0.0231
0.9509	0.8258	-0.429	1.3870	0.0156



**Şekil 3.14** Pegme 350 ve 1-propanol karışımlarının atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda kırma indisi değişimlerinin ( $\Delta n_D$ ) 1-propanolün mol kesri ( $x$ ) ile değişimi (○, 293.15K; ■, 303.15K; □, 313.15K; ▲, 323.15K ve △, 333.15K)

İkili karışımların yoğunluk ölçümlerinin kullanılmasıyla hesaplanan aşırı molar hacimlerin 1-propanolün mol kesri ile değişimi Şekil 3.15’de verildi.



**Şekil 3.15** Pegmme 350 1-propanol karışımlarının atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda aşırı molar hacimlerinin 1-propanolün mol kesri ( $x$ ) ile değişimi (◆, 293.15K; □, 303.15K; ▲, 313.15K; ○, 323.15K; ■, 333.15K)

Deneyel olarak bulunan kırma indisi değişimleri ve aşırı molar hacim değerleri Redlich-Kister (1.34) eşitliğinde kullanılarak Redlich-Kister parametreleri hesaplandı. Her iki nicelik için deneyel ve teorik değerler arasındaki standart sapmalar belirlendi. Elde edilen veriler Çizelge 3.17’de gösterildi.

**Çizelge 3.17** Redlich-Kister parametreleri ve standart sapmalar

<i>x 1-propanol + (1-x) Pegmme 350</i>									
	T (K)	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	A <sub>5</sub>	A <sub>6</sub>	σ
$V^E$ ( $cm^3 mol^{-1}$ )	293	-3.9054	-2.4615						0.0207
	303	-4.0699	-2.5798						0.0263
	313	-4.1369	-3.1107	-0.9691	4.3890	0.7826	-6.5915		0.0105
	323	-4.3814	-3.0048	-0.5941	3.8047	-0.1279	-6.0918		0.0071
	333	-4.6107	-2.8324	-0.8582					0.0230
$\Delta n_D$	293	1246	0.0236	0.1483	-0.0493	-0.2652	0.0942	0.3007	0.0004
	303	0.1301	0.0252	0.1880	-0.0314	-0.4178	0.1018	0.4700	0.0003
	313	0.1320	0.0222	0.1703	-0.0154	-0.2984	0.0770	0.3360	0.0003
	323	0.1345	0.0201	0.1597	-0.0035	-0.2726	0.0749	0.3076	0.0004
	333	0.1374	0.0269	0.1940	-0.0207	-0.4340	0.0996		0.0004

Deneysel kırma indisi değerleri, Lorentz-Lorenz (1.36), Dale-Gladstone (1.37), Eykman (1.38) eşitlikleri kullanılarak hesaplanan teorik değerlerle karşılaştırıldı ve deneysel değerlerle hesaplanan değerler arasındaki standart sapmalar belirlendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.18’de verildi.

**Çizelge 3.18** Lorentz-Lorenz (1.36), Dale-Gladstone (1.37), Eykman (1.38) eşitlikleri kullanılarak hesaplanan teorik kırma indisi değerleriyle deneysel kırma indisi değerleri arasındaki standart sapmalar

<i>x 1-propanol + (1-x) Pegmme 350</i>					
	<i>293.15K</i>	<i>303.15K</i>	<i>313.15K</i>	<i>323.15K</i>	<i>333.15K</i>
<i>LL</i>	0.0150	0.0163	0.0169	0.0171	0.0178
<i>DG</i>	0.0148	0.0162	0.0168	0.0170	0.0177
<i>Ey</i>	0.0151	0.0165	0.0170	0.0180	0.0180

### 3.2.3 Pegmme 350 ve 2-Propanol İkili Karışımları

Pegmme 350 ve 2-propanol ikili karışımlarının, geniş mol kesri (~0.11-0.95) aralığında 293.15K, 303.15K, 313.15K, 323.15K, 333.15K sıcaklıklarda kırma

indisleri ve yoğunluk ölçümlerinin kullanılmasıyla kırma indisi değışmeleri ve aşırı molar hacimleri belirlendi. Deneysel değerler Redlich-Kister eşitliği kullanılarak değerlendirildi. Deneysel değerler ve eşitliğin kullanılmasıyla hesaplanan değerler arasındaki sapmalar belirlendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.19’de verildi. Kırma indisi değışimlerinin mol kesri ile değışimi Şekil 3.16’de grafik edildi.

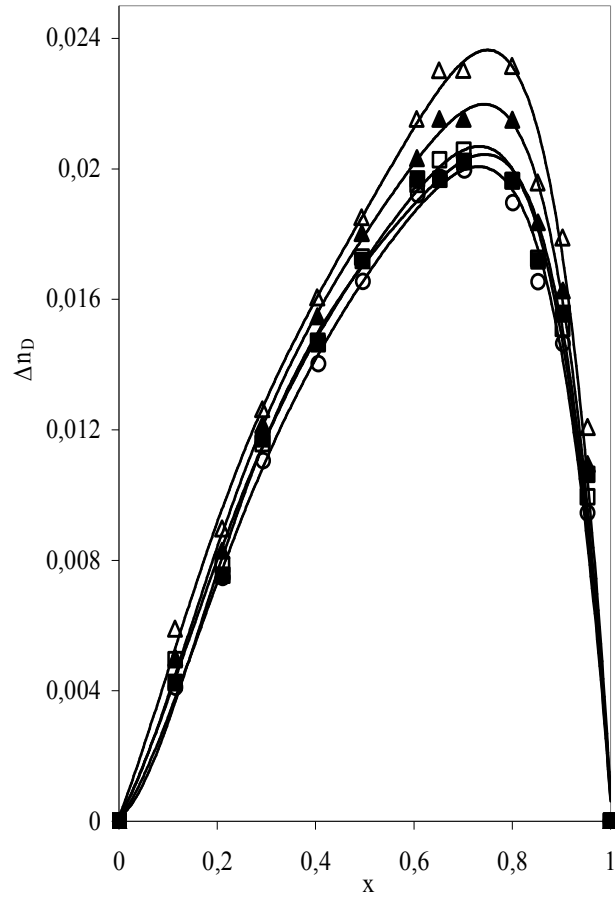
**Çizelge 3.19** Pegmme 350 ve 2-propanol karışımının belirli mol kesri aralığında ( $x$ ), atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda yoğunluk ( $\rho$ ), kırma indisi ( $n_D$ ), kırma indisi değışimleri ( $\Delta n_D$ ) ve aşırı molar hacim ( $V^E$ ) değerleri

<i>x iso-propanol + (1-x) Pegmme 350</i>				
$x$	$\rho(g\ cm^{-3})$	$V^E(cm^3\ mol^{-1})$	$n_D$	$\Delta_{mix}n_D$
<b><i>T= 293.15 K</i></b>				
0.1149	1.0810	-0.144	1.4304	0.0041
0.2113	1.0728	-0.366	1.4284	0.0075
0.2933	1.0645	-0.535	1.4274	0.0110
0.4059	1.0504	-0.718	1.4241	0.0140
0.4961	1.0365	-0.910	1.4216	0.0166
0.6082	1.0132	-0.980	1.4180	0.0192
0.6535	1.0014	-0.990	1.4160	0.0197
0.7025	0.9865	-0.979	1.4135	0.0200
0.8013	0.9462	-0.756	1.4070	0.0190
0.8529	0.9183	-0.641	1.4017	0.0165
0.9033	0.8838	-0.474	1.3970	0.0146
0.9535	0.8395	-0.264	1.3890	0.0094
<b><i>T= 303.15 K</i></b>				
0.1146	1.0724	-0.171	1.4272	0.0042
0.2108	1.0642	-0.394	1.4250	0.0075
0.2928	1.0559	-0.565	1.4245	0.0117
0.4053	1.0420	-0.791	1.4210	0.0146
0.4954	1.0280	-0.956	1.4184	0.0172
0.6076	1.0050	-1.076	1.4145	0.0197
0.6529	0.9933	-1.096	1.4119	0.0197
0.7019	0.9783	-1.060	1.4096	0.0202
0.8009	0.9384	-0.879	1.4034	0.0196
0.8525	0.9103	-0.720	1.3980	0.0172
0.9031	0.8757	-0.537	1.3935	0.0156
0.9534	0.8311	-0.283	1.3857	0.0106

Çizelge 3.19'un devamı

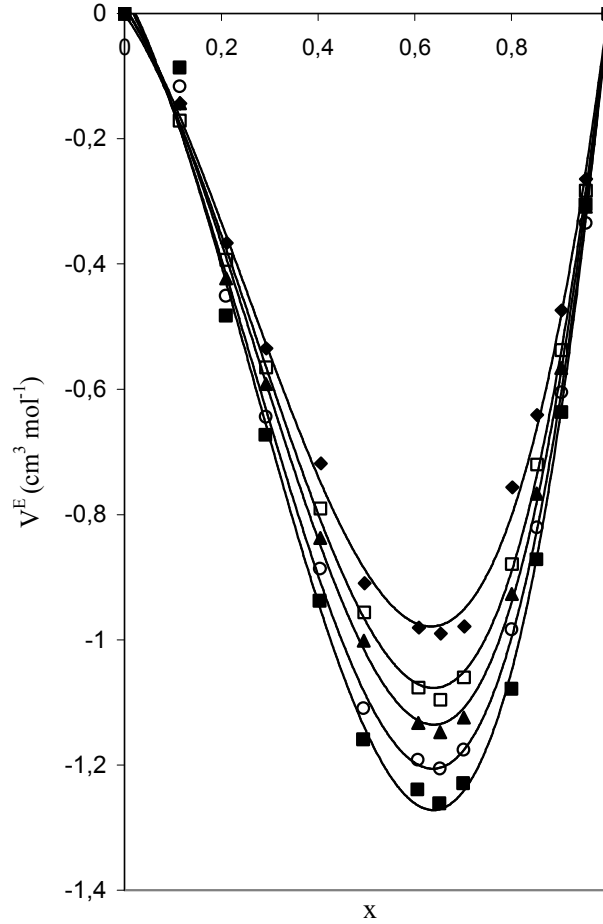
<i>x iso-propanol + (1-x) Pegmme 350</i>				
<i>x</i>	$\rho(\text{g cm}^{-3})$	$V^E(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	$n_D$	$\Delta n_D$
<b><i>T= 313.15 K</i></b>				
0.1143	1.0637	-0.143	1.4240	0.0049
0.2104	1.0557	-0.423	1.4215	0.0079
0.2922	1.0474	-0.592	1.4206	0.0116
0.4046	1.0336	-0.838	1.4174	0.0147
0.4947	1.0196	-1.001	1.4149	0.0173
0.6069	0.9967	-1.133	1.4108	0.0195
0.6522	0.9850	-1.147	1.4090	0.0203
0.7013	0.9701	-1.124	1.4065	0.0206
0.8004	0.9302	-0.927	1.4000	0.0196
0.8522	0.9021	-0.767	1.3947	0.0172
0.9028	0.8675	-0.566	1.3897	0.0151
0.9532	0.823	-0.308	1.3817	0.0099
<b><i>T= 323.15 K</i></b>				
0.1141	1.0550	-0.116	1.4205	0.0050
0.2099	1.0472	-0.451	1.4183	0.0083
0.2916	1.0390	-0.644	1.4175	0.0122
0.4039	1.0252	-0.887	1.4144	0.0155
0.4940	1.0115	-1.109	1.4118	0.0180
0.6062	0.9884	-1.191	1.4077	0.0203
0.6516	0.9767	-1.206	1.4063	0.0215
0.7007	0.9618	-1.176	1.4035	0.0215
0.8000	0.9220	-0.983	1.3978	0.0215
0.8518	0.8940	-0.821	1.3917	0.0184
0.9026	0.8593	-0.605	1.3867	0.0163
0.9531	0.8148	-0.334	1.3785	0.0110
<b><i>T= 333.15 K</i></b>				
0.1138	1.0463	-0.087	1.4174	0.0059
0.2095	1.0387	-0.483	1.4150	0.0090
0.2910	1.0305	-0.673	1.4140	0.0126
0.4032	1.0168	-0.938	1.4110	0.0161
0.4933	1.0031	-1.159	1.4083	0.0185
0.6056	0.9800	-1.239	1.4049	0.0215
0.6509	0.9684	-1.262	1.4038	0.0230
0.7001	0.9535	-1.229	1.4010	0.0230
0.7995	0.9141	-1.078	1.3954	0.0231
0.8515	0.8858	-0.872	1.3889	0.0196
0.9023	0.8511	-0.637	1.3843	0.0179
0.9530	0.8061	-0.305	1.3756	0.0121





**Şekil 3.16** Pegme 350 ve 2-propanol karışımlarının atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda kırma indisi değişimlerinin ( $\Delta n_D$ ) 2-propanolün mol kesri ( $x$ ) ile değişimi (○, 293.15K; ■, 303.15K; □, 313.15K; ▲, 323.15K ve △, 333.15K)

İkili karışımların yoğunluk ölçümlerinin kullanılmasıyla hesaplanan aşırı molar hacimlerin 2-propanolün mol kesri ile değişimi Şekil 3.17’de verildi.



**Şekil 3.17** Pegme 350 2-propanol karışımlarının atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda aşırı molar hacimlerinin 2-propanolün mol kesri ( $x$ ) ile değişimi (◆, 293.15K; □, 303.15K; ▲, 313.15K; ○, 323.15K; ■, 333.15K)

Deneysel olarak bulunan kırma indisi değişimleri ve aşırı molar hacim değerleri Redlich-Kister (1.34) eşitliğinde kullanılarak Redlich-Kister parametreleri hesaplandı. Her iki nicelik için deneysel ve teorik değerler arasındaki standart sapmalar belirlendi. Elde edilen veriler Çizelge 3.20’de gösterildi.

**Çizelge 3.20** Redlich-Kister parametreleri ve standart sapmalar

<i>x 2-propanol + (1-x) Pegmme 350</i>									
	<i>T (K)</i>	<i>A<sub>0</sub></i>	<i>A<sub>1</sub></i>	<i>A<sub>2</sub></i>	<i>A<sub>3</sub></i>	<i>A<sub>4</sub></i>	<i>A<sub>5</sub></i>	<i>A<sub>6</sub></i>	<i>σ</i>
<i>V<sup>E</sup></i> ( <i>cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup></i> )	293	-3.5590	-2.4310						0.0223
	303	-3.8515	-3.2067	-0.5333	2.5940	1.0047	-3.0953		0.0039
	313	-4.0379	-3.3651	-1.0096	3.1599	2.1817	-4.6893		0.0054
	323	-4.3999	-3.5206	0.9665	4.5837	-5.6183	-8.0864	8.6600	0.0097
	333	-4.6145	-3.5146	1.5135	3.6867	-10.9755	-7.8109	16.8325	0.0117
<i>Δn<sub>D</sub></i>	293	0.0662	0.0502	0.0703	0.0127	-0.1610	0.0422	0.2146	0.0002
	303	0.0684	0.0441	0.0743	0.0400	-0.2024	0.0278	0.2873	0.0003
	313	0.0687	0.0461	0.0739	0.0449	-0.1821	-0.0054	0.2615	0.0002
	323	0.0715	0.0467	0.0920	0.0632	-0.2270	-0.0162	0.3054	0.0003
	333	0.0741	0.0542	0.1166	0.0520	-0.2919	-0.0094	0.3871	0.0004

Deneysel kırma indisi değerleri, Lorentz-Lorenz (1.36), Dale-Gladstone (1.37), Eykman (1.38) eşitlikleri kullanılarak hesaplanan teorik değerlerle karşılaştırıldı ve deneysel değerlerle hesaplanan değerler arasındaki standart sapmalar belirlendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.21’de verildi.

**Çizelge 3.21** Lorentz-Lorenz (1.36), Dale-Gladstone (1.37), Eykman (1.38) eşitlikleri kullanılarak hesaplanan teorik kırma indisi değerleriyle deneysel kırma indisi değerleri arasındaki standart sapmalar

<i>x 2-propanol + (1-x) Pegmme 350</i>					
	<i>293.15K</i>	<i>303.15K</i>	<i>313.15K</i>	<i>323.15K</i>	<i>333.15K</i>
<i>LL</i>	0.0015	0.0018	0.0017	0.0025	0.0036
<i>DG</i>	0.0014	0.0017	0.0016	0.0023	0.0034
<i>Ey</i>	0.0013	0.0020	0.0020	0.0028	0.0039

### 3.2.4 Pegmme 350 ve 1-Bütanol İkili Karışımları

Pegmme 350 ve 1-bütanol ikili karışımlarının, geniş mol kesri (~0.096-0.95) aralığında 293.15K, 303.15K, 313.15K, 323.15K, 333.15K sıcaklıklarda kırma

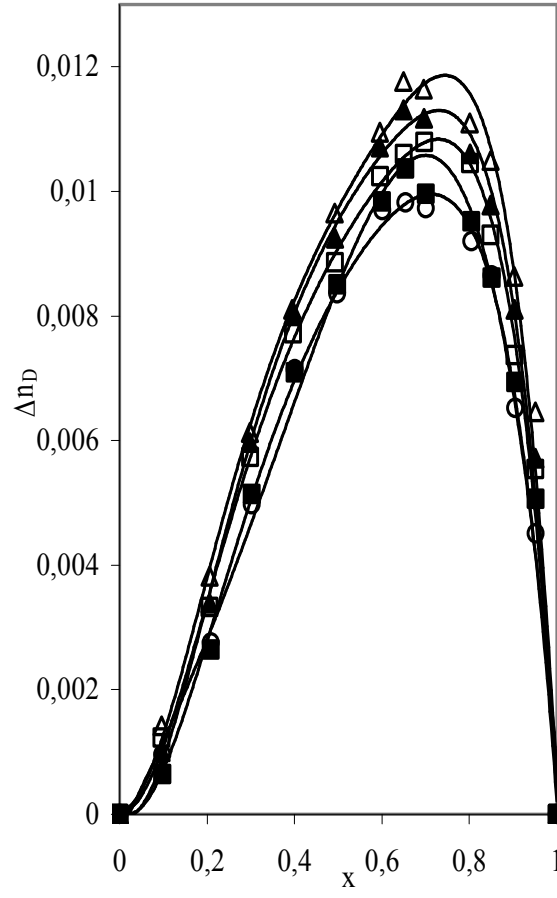
indisleri ve yoğunluk ölçümlerinin kullanılmasıyla kırma indisi değişimleri ve aşırı molar hacimleri belirlendi. Deneysel değerler Redlich-Kister eşitliği kullanılarak değerlendirildi. Deneysel değerler ve eşitliğin kullanılmasıyla hesaplanan değerler arasındaki sapmalar belirlendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.22’de verildi. Kırma indisi değişimlerinin mol kesri ile değişimi Şekil 3.18’de grafik edildi.

**Çizelge 3.22** Pegmme 350 ve 1-bütanol karışımlarının belirli mol kesri aralığında ( $x$ ), atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda yoğunluk ( $\rho$ ), kırma indisi ( $n_D$ ), kırma indisi değişimleri ( $\Delta n_D$ ) ve aşırı molar hacim ( $V^E$ ) değerleri

<i>x</i> 1-bütanol + (1- <i>x</i> ) Pegmme 350				
<i>x</i>	$\rho(g\ cm^{-3})$	$V^E(cm^3\ mol^{-1})$	$n_D$	$\Delta n_D$
<b><i>T</i> = 293.15 K</b>				
0.0979	1.0816	-0.110	1.4304	0.0010
0.2089	1.0712	-0.303	1.4285	0.0028
0.3025	1.0608	-0.472	1.4276	0.0050
0.4006	1.0479	-0.674	1.4265	0.0071
0.4974	1.0322	-0.837	1.4245	0.0084
0.6006	1.0107	-0.918	1.4224	0.0097
0.6539	0.9971	-0.937	1.4207	0.0098
0.7005	0.9832	-0.904	1.4191	0.0097
0.8047	0.9433	-0.703	1.4151	0.0092
0.8513	0.9202	-0.565	1.4130	0.0086
0.9046	0.8887	-0.434	1.4091	0.0065
0.9521	0.8534	-0.204	1.4055	0.0045
<b><i>T</i> = 303.15 K</b>				
0.0979	1.0730	-0.123	1.4268	0.0006
0.2089	1.0627	-0.325	1.4250	0.0026
0.3024	1.0524	-0.498	1.4243	0.0051
0.4005	1.0396	-0.702	1.4229	0.0071
0.4973	1.0241	-0.882	1.4210	0.0085
0.6005	1.0028	-0.969	1.4188	0.0098
0.6539	0.9893	-0.990	1.4175	0.0104
0.7005	0.9755	-0.955	1.4155	0.0100
0.8046	0.9361	-0.773	1.4115	0.0095
0.8513	0.9132	-0.640	1.4090	0.0086
0.9046	0.8816	-0.461	1.4055	0.0069
0.9521	0.8466	-0.233	1.4020	0.0050

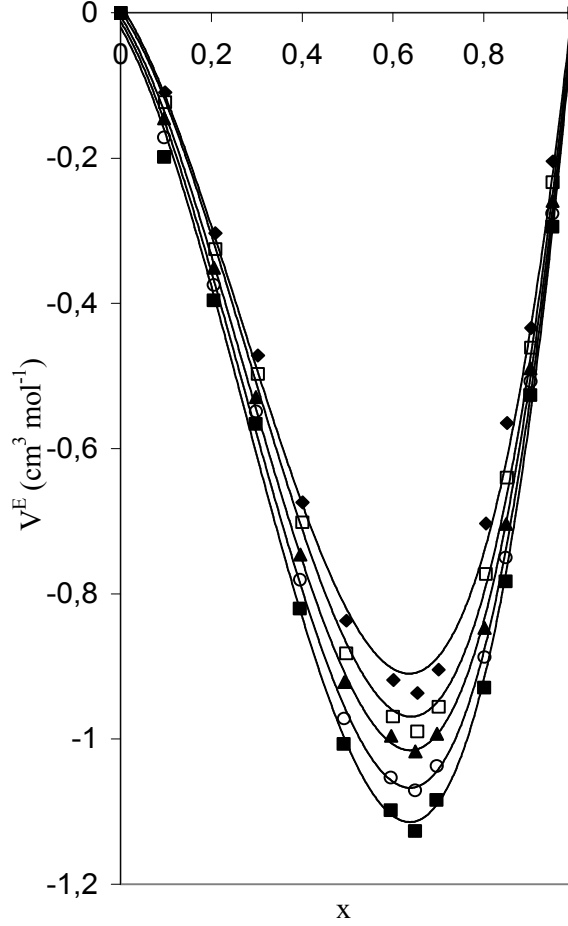
Çizelge 3.22'nin devamı

<i>x</i> 1-bütanol + (1- <i>x</i> ) Pegmme 350				
<i>x</i>	$\rho(\text{g cm}^{-3})$	$V^E(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	$n_D$	$\Delta n_D$
<b><i>T</i> = 313.15 K</b>				
0.0962	1.0641	-0.145	1.4234	0.0012
0.2058	1.0533	-0.351	1.4217	0.0033
0.2985	1.0425	-0.529	1.4209	0.0057
0.3961	1.0291	-0.746	1.4195	0.0077
0.4927	1.0128	-0.921	1.4173	0.0089
0.5961	0.9904	-0.996	1.4151	0.0102
0.6496	0.9763	-1.017	1.4136	0.0106
0.6966	0.9619	-0.993	1.4122	0.0108
0.8017	0.9210	-0.847	1.4082	0.0105
0.8489	0.8971	-0.704	1.4054	0.0093
0.9030	0.8639	-0.490	1.4016	0.0074
0.9512	0.8275	-0.259	1.3981	0.0055
<b><i>T</i> = 323.15 K</b>				
0.0960	1.0556	-0.171	1.4196	0.0010
0.2055	1.0448	-0.375	1.4181	0.0034
0.2981	1.0340	-0.549	1.4174	0.0060
0.3955	1.0207	-0.780	1.4160	0.0080
0.4921	1.0045	-0.972	1.4138	0.0092
0.5955	0.9822	-1.053	1.4116	0.0107
0.6491	0.9681	-1.071	1.4103	0.0113
0.6961	0.9537	-1.037	1.4085	0.0112
0.8013	0.9129	-0.887	1.4042	0.0106
0.8486	0.8891	-0.750	1.4017	0.0098
0.9028	0.8558	-0.507	1.3981	0.0081
0.9511	0.8195	-0.276	1.3940	0.0057
<b><i>T</i> = 333.15 K</b>				
0.0958	1.0471	-0.198	1.4160	0.0014
0.2051	1.0363	-0.396	1.4145	0.0038
0.2976	1.0255	-0.566	1.4135	0.0061
0.3950	1.0123	-0.820	1.4120	0.0081
0.4916	0.9961	-1.007	1.4101	0.0097
0.5950	0.9739	-1.098	1.4077	0.0109
0.6486	0.9599	-1.127	1.4066	0.0118
0.6956	0.9455	-1.084	1.4048	0.0116
0.8009	0.9048	-0.929	1.4005	0.0111
0.8483	0.8810	-0.783	1.3982	0.0105
0.9026	0.8477	-0.526	1.3944	0.0086
0.9510	0.8115	-0.295	1.3905	0.0065



**Şekil 3.18** Pegme 350 ve 1-bütanol karışımlarının atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda kırma indisi değişimlerinin ( $\Delta n_D$ ) 1-bütanolün mol kesri ( $x$ ) ile değişimi (○, 293.15K; ■, 303.15K; □, 313.15K; ▲, 323.15K ve △, 333.15K)

İkili karışımların yoğunluk ölçümlerinin kullanılmasıyla hesaplanan aşırı molar hacimlerin 1-bütanolün mol kesri ile değişimi Şekil 3.19’da verildi.



**Şekil 3.19** Pegme 350 1-bütanol karışımlarının atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda aşırı molar hacimlerinin 1-bütanolün mol kesri ( $x$ ) ile değişimi (◆, 293.15K; □, 303.15K; ▲, 313.15K; ○, 323.15K; ■, 333.15K)

Deneyel olarak bulunan kırma indisi değişimleri ve aşırı molar hacim değerleri Redlich-Kister (1.34) eşitliğinde kullanılarak Redlich-Kister parametreleri hesaplandı. Her iki nicelik için deneysel ve teorik değerler arasındaki standart sapmalar belirlendi. Elde edilen veriler Çizelge 3.23’de gösterildi.

**Çizelge 3.23** Redlich-Kister parametreleri ve standart sapmalar

<i>x</i> 1-bütanol + (1- <i>x</i> ) Pegmme 350									
	<i>T</i> (K)	<i>A</i> <sub>0</sub>	<i>A</i> <sub>1</sub>	<i>A</i> <sub>2</sub>	<i>A</i> <sub>3</sub>	<i>A</i> <sub>4</sub>	<i>A</i> <sub>5</sub>	<i>A</i> <sub>6</sub>	$\sigma$
<i>V</i> <sup>E</sup> (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	293	-3.3567	-2.6539	0.5980	0.8643				0.0131
	303	-3.5136	-2.8506	0.3032	0.8056				0.0070
	313	-3.6662	-2.6094						0.0116
	323	-3.8612	-2.7165						0.0162
	333	-4.0405	-2.8139						0.0212
$\Delta n_D$	293	0.0346	0.0252	-0.0021	0.0263	0.0271			0.0002
	303	0.0343	0.0272	0.0250	0.0206	-0.0923	0.0143	0.1213	0.0001
	313	0.0358	0.0241	0.0432	0.0394	-0.1315	-0.0091	0.1564	0.0002
	323	0.0378	0.0271	0.0371	0.0248	-0.1107	0.0181	0.1366	0.0001
	333	0.0389	0.0304	0.0366	0.0091	-0.0942	0.0390	0.1320	0.0001

Deneysel kırma indisi değerleri, Lorentz-Lorenz (1.36), Dale-Gladstone (1.37), Eykman (1.38) eşitlikleri kullanılarak hesaplanan teorik değerlerle karşılaştırıldı ve deneysel değerlerle hesaplanan değerler arasındaki standart sapmalar belirlendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.24’de verildi.

**Çizelge 3.24** Lorentz-Lorenz (1.36), Dale-Gladstone (1.37), Eykman (1.38) eşitlikleri kullanılarak hesaplanan teorik kırma indisi değerleriyle deneysel kırma indisi değerleri arasındaki standart sapmalar

<i>x</i> 1-bütanol + (1- <i>x</i> ) Pegmme 350					
	293.15K	303.15K	313.15K	323.15K	333.15K
<i>LL</i>	0.0010	0.0012	0.0011	0.0013	0.0016
<i>DG</i>	0.0010	0.0012	0.0011	0.0012	0.0015
<i>Ey</i>	0.0010	0.0012	0.0012	0.0014	0.0017

### 3.2.5 Pegmme 350 ve Metanol İkili Karışımları

Pegmme 350 ve metanol ikili karışımlarının, geniş mol kesri (~0.19-0.95) aralığında 293.15K, 303.15K, 313.15K, 323.15K, 333.15K sıcaklıklarda kırma indisleri ve yoğunluk ölçümlerinin kullanılmasıyla kırma indisi değişimleri ve aşırı



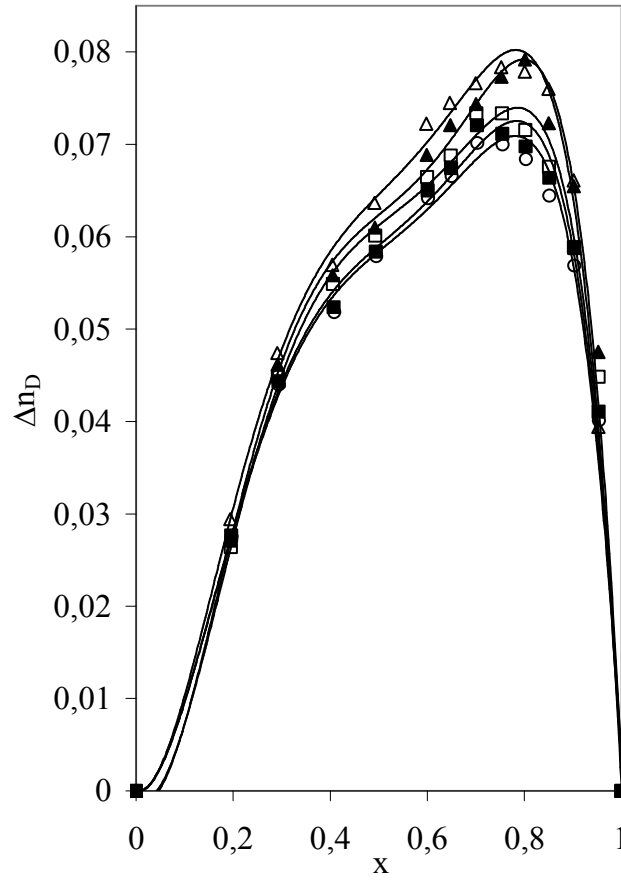
molar hacimleri belirlendi. Deneysel değerler Redlich-Kister eşitliği kullanılarak değerlendirildi. Deneysel değerler ve eşitliğin kullanılmasıyla hesaplanan değerler arasındaki sapmalar belirlendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.25’de verildi. Kırma indisi değişimlerinin mol kesri ile değişimi Şekil 3.20’de grafik edildi.

**Çizelge 3.25** Pegmme 350 ve metanol karışımlarının belirli mol kesri aralığında ( $x$ ), atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda yoğunluk ( $\rho$ ), kırma indisi ( $n_D$ ), kırma indisi değişimleri ( $\Delta n_D$ ) ve aşırı molar hacim ( $V^E$ ) değerleri

<i>x</i> Metanol+ (1- <i>x</i> ) Pegmme 350				
<i>x</i>	$\rho(\text{g cm}^{-3})$	$V^E(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	$n_D$	$\Delta n_D$
<b><i>T</i>= 293.15 K</b>				
0.1970	1.0821	-0.357	1.4471	0.0275
0.2945	1.0773	-0.581	1.4460	0.0440
0.4082	1.0700	-0.826	1.4420	0.0518
0.4950	1.0625	-0.982	1.4390	0.0579
0.6017	1.0495	-1.110	1.4342	0.0642
0.6504	1.0415	-1.145	1.4315	0.0666
0.7032	1.0304	-1.135	1.4296	0.0702
0.7552	1.0160	-1.072	1.4240	0.0700
0.8034	0.9981	-0.957	1.4174	0.0684
0.8517	0.9736	-0.788	1.4084	0.0644
0.9030	0.9368	-0.604	1.3955	0.0569
0.9533	0.8812	-0.398	1.3735	0.0401
<b><i>T</i>= 303.15 K</b>				
0.1964	1.0734	-0.366	1.4442	0.0277
0.2938	1.0686	-0.596	1.4430	0.0443
0.4073	1.0616	-0.905	1.4391	0.0524
0.4941	1.0541	-1.060	1.4360	0.0584
0.6009	1.0410	-1.171	1.4314	0.0650
0.6496	1.0329	-1.191	1.4287	0.0674
0.7024	1.0219	-1.191	1.4278	0.0720
0.7545	1.0078	-1.159	1.4214	0.0711
0.8028	0.9895	-0.998	1.4150	0.0698
0.8513	0.9655	-0.873	1.4065	0.0664
0.9027	0.9289	-0.692	1.3935	0.0588
0.9531	0.8726	-0.428	1.3705	0.0411

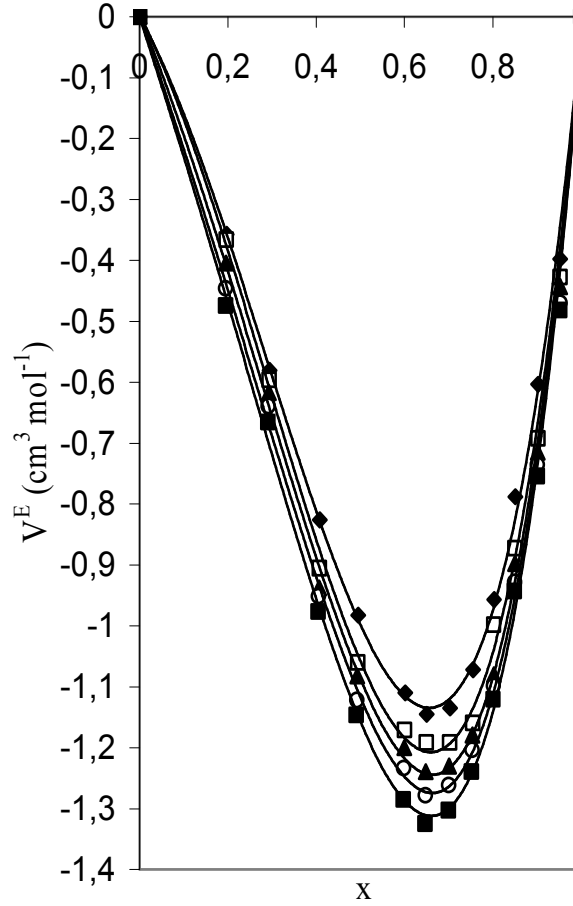
Çizelge 3.25'in devamı

<i>x</i> Metanol+ (1- <i>x</i> ) Pegmme 350				
<i>x</i>	$\rho(\text{g cm}^{-3})$	$V^E(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	$n_D$	$\Delta n_D$
<b><i>T</i>= 313.15 K</b>				
0.1957	1.0649	-0.405	1.4413	0.0264
0.2929	1.0600	-0.617	1.4395	0.0448
0.4063	1.0530	-0.938	1.4376	0.0549
0.4931	1.0454	-1.082	1.4337	0.0601
0.5998	1.0323	-1.200	1.4288	0.0664
0.6486	1.0243	-1.239	1.4260	0.0688
0.7015	1.0132	-1.230	1.4250	0.0734
0.7537	0.9989	-1.179	1.4195	0.0733
0.8021	0.9812	-1.080	1.4126	0.0715
0.8507	0.9566	-0.898	1.4035	0.0676
0.9023	0.9199	-0.715	1.3894	0.0589
0.9529	0.8634	-0.443	1.3700	0.0448
<b><i>T</i>= 323.15 K</b>				
0.1950	1.0564	-0.446	1.4388	0.0271
0.2919	1.0514	-0.639	1.4370	0.0461
0.4052	1.0443	-0.951	1.4346	0.0558
0.4919	1.0368	-1.122	1.4305	0.0610
0.5987	1.0236	-1.233	1.4270	0.0689
0.6476	1.0156	-1.278	1.4250	0.0721
0.7006	1.0044	-1.261	1.4216	0.0744
0.7529	0.9900	-1.204	1.4190	0.0773
0.8014	0.9722	-1.099	1.4157	0.0792
0.8501	0.9477	-0.928	1.4036	0.0723
0.9019	0.9108	-0.735	1.3912	0.0655
0.9527	0.8543	-0.470	1.3679	0.0475
<b><i>T</i>= 333.15 K</b>				
0.1944	1.0479	-0.474	1.4357	0.0294
0.2911	1.0429	-0.666	1.4341	0.0474
0.4042	1.0358	-0.977	1.4315	0.0569
0.4909	1.0283	-1.146	1.4289	0.0637
0.5977	1.0153	-1.285	1.4260	0.0722
0.6466	1.0073	-1.324	1.4230	0.0745
0.6997	0.9961	-1.302	1.4194	0.0766
0.7521	0.9817	-1.239	1.4155	0.0783
0.8008	0.9638	-1.121	1.4098	0.0779
0.8496	0.9393	-0.943	1.4027	0.0760
0.9016	0.9025	-0.754	1.3872	0.0661
0.9525	0.8461	-0.481	1.3550	0.0394



**Şekil 3.20** Pegme 350 ve metanol karışımlarının atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda kırma indisi değişimlerinin ( $\Delta n_D$ ) metanolün mol kesri ( $x$ ) ile değişimi (○, 293.15K; ■, 303.15K; □, 313.15K; ▲, 323.15K ve △, 333.15K)

İkili karışımların yoğunluk ölçümlerinin kullanılmasıyla hesaplanan aşırı molar hacimlerin metanolün mol kesri ile değişimi Şekil 3.21’de verildi.



**Şekil 3.21** Pegmme 350 metanol karışımlarının atmosferik basınçta ve farklı sıcaklıklarda aşırı molar hacimlerinin metanolün mol kesri ( $x$ ) ile değişimi (◆, 293.15K; □, 303.15K; ▲, 313.15K; ○, 323.15K; ■, 333.15K)

Deneyel olarak bulunan kırma indisi değişimleri ve aşırı molar hacim değerleri Redlich-Kister (1.34) eşitliğinde kullanılarak Redlich-Kister parametreleri hesaplandı. Her iki nicelik için deneyel ve teorik değerler arasındaki standart sapmalar belirlendi. Elde edilen veriler Çizelge 3.26’de gösterildi.

**Çizelge 3.26** Redlich-Kister parametreleri ve standart sapmalar

<i>x</i> Metanol + (1- <i>x</i> ) Pegmme 350									
	<i>T</i> (K)	<i>A</i> <sub>0</sub>	<i>A</i> <sub>1</sub>	<i>A</i> <sub>2</sub>	<i>A</i> <sub>3</sub>	<i>A</i> <sub>4</sub>	<i>A</i> <sub>5</sub>	<i>A</i> <sub>6</sub>	$\sigma$
<i>V</i> <sup>E</sup> (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	293	-3.9141	-2.8712	-3.3241	-4.0719	16.2389	9.5444	-23.9387	0.0065
	303	-4.2457	-2.5833	-1.9000	-7.9516	13.5420	15.4879	-25.6695	0.0115
	313	-4.3609	-2.5281	-2.2428	-9.4540	14.3286	18.9470	-28.2175	0.0059
	323	-4.5013	-2.8133	-1.8445	-7.6016	12.2558	16.8404	-26.6056	0.0054
	333	-4.6357	-3.1446	-2.1837	-5.5548	12.8581	14.0097	-26.2154	0.0044
$\Delta n_D$	293	0.2289	0.1183	0.3665	0.1541	-0.7829	0.2722	0.9046	0.0005
	303	0.2314	0.1231	0.3753	0.1451	-0.7683	0.3156	0.8682	0.0006
	313	0.2374	0.0914	0.4588	0.4956	-1.4256	-0.3127	1.9212	0.0008
	323	0.2438	0.1129	0.4291	0.3436	-0.9782	0.1215	1.2081	0.0011
	333	0.2601	0.1782	0.1571	-0.2875	0.6711	1.3365	-1.2962	0.0005

Deneysel kırma indisi değerleri, Lorentz-Lorenz (1.36), Dale-Gladstone (1.37), Eykman (1.38) eşitlikleri kullanılarak hesaplanan teorik değerlerle karşılaştırıldı ve deneysel değerlerle hesaplanan değerler arasındaki standart sapmalar belirlendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.27’de verildi.

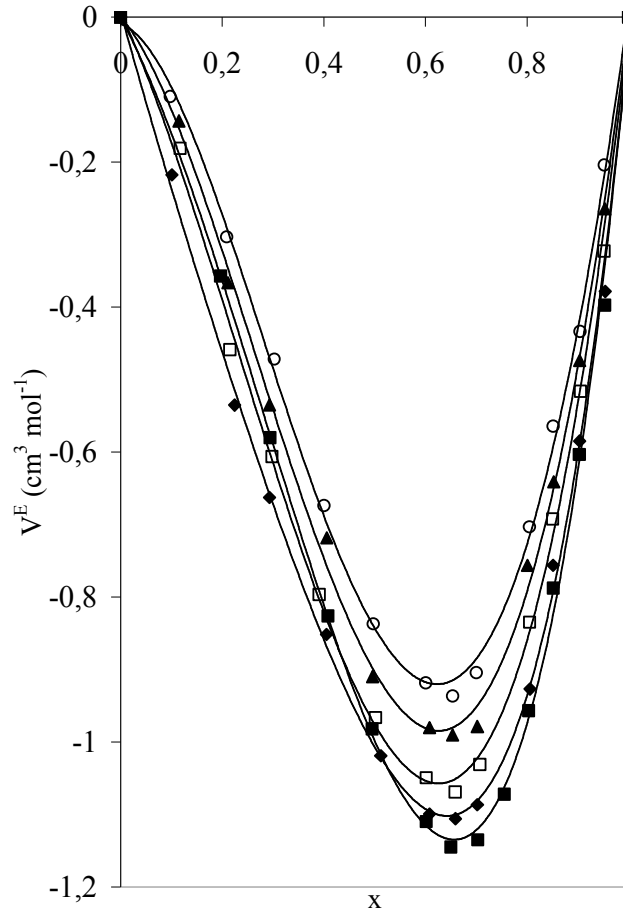
**Çizelge 3.27** Lorentz-Lorenz (1.36), Dale-Gladstone (1.37), Eykman (1.38) eşitlikleri kullanılarak hesaplanan teorik kırma indisi değerleriyle deneysel kırma indisi değerleri arasındaki standart sapmalar

<i>x</i> Metanol + (1- <i>x</i> ) Pegmme 350					
	293.15K	303.15K	313.15K	323.15K	333.15K
<i>LL</i>	0.0193	0.0202	0.0217	0.0245	0.0252
<i>DG</i>	0.0187	0.0196	0.0211	0.0239	0.0246
<i>Ey</i>	0.0201	0.0210	0.0226	0.0254	0.0094

### 3.2.6 Pegmme 350 ve Alkol Karışımlarının Aşırı Hacim Değerlerine Alkol Türünün Etkisi

Pegmme 350 ve alkol ikili karışımlarının, geniş mol kesri (~0.096-0.95) aralığında 293.15K sabit sıcaklıkta kırma indisleri ve yoğunluk ölçümlerinin

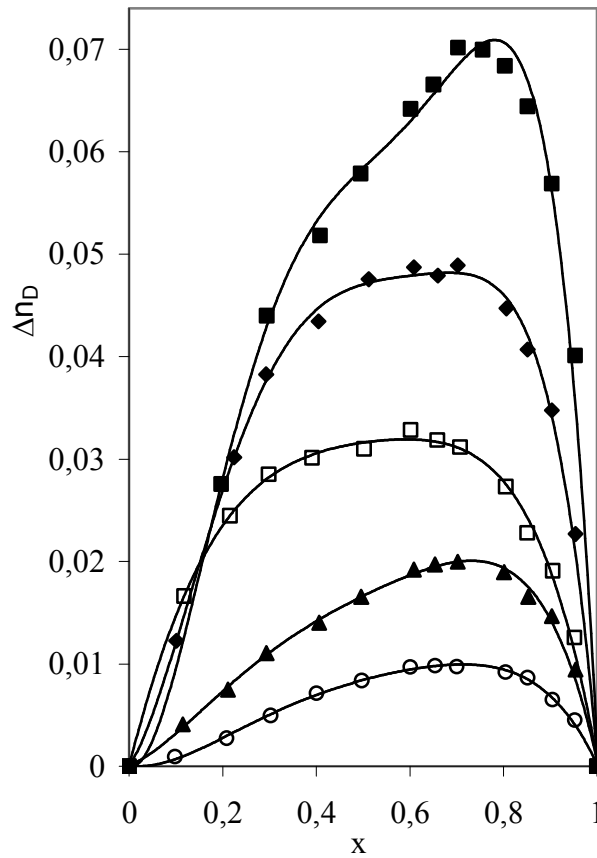
kullanılmasıyla aşırı hacimler belirlendi. Pegmme 350 + etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-bütanol ve metanol sistemleri için 293.15K'de aşırı molar hacimlerin ( $V^E$ ) mol kesri ile değişimi Şekil 3.22 da verildi.



**Şekil 3.22** Pegmme 350 + etanol (◆), 1-propanol (□), 2-propanol (▲), 1-bütanol (○) ve metanol (■) sistemleri için 293.15K'de aşırı molar hacimlerin ( $V^E$ ) mol kesri ile değişimi. Noktalar deneysel verileri gösterir ve sürekli eğriler Çizelge 3.14-17-20-23 ve 26'deki Redlich Kister parametreleri kullanılarak, Redlich Kister eşitliğinden (1.34) yararlanılarak elde edilmiştir.

### 3.2.7 Pegmme 350 ve Alkol Karışımlarının Kıırma İndisi Değişim Değerlerine Alkol Türünün Etkisi

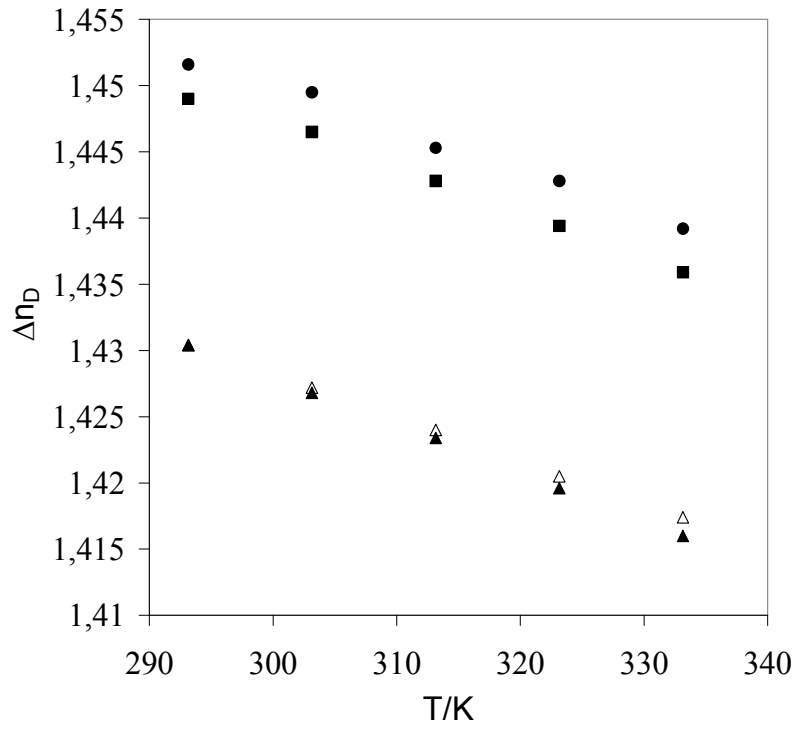
Pegmme 350 ve alkol karışımlarının geniş mol kesri ( $\sim 0.096-0.95$ ) aralığında 293.15K sabit sıcaklıkta Eşitlik (1.34) kullanılarak hesaplanan kıırma indisi sapmalarının mol kesri ile değişimi Şekil 3.23’de grafik edildi.



**Şekil 3.23** Pegmme 350 + etanol (◆), 1-propanol (□), 2-propanol (▲), 1-bütanol (○) ve metanol (■) sistemleri için 293.15K’de kıırma indisindeki değişimler. Noktalar deneysel verileri gösterir ve sürekli eğriler Çizelge 3.14-17-20-23 ve 26’deki Redlich Kister parametreleri kullanılarak, Redlich Kister eşitliğinden (1.34) yararlanılarak elde edilmiştir.

### 3.2.8 Pegmme 350 ve Alkol Karışımlarının Kırma İndisi Değişim Değerlerine Sıcaklığın Etkisi

Eşit molar bileşimlerdeki karışımlar için karışımın  $\Delta n_D$  kırma indisi sapma değerlerinin T sıcaklığa karşı değişimi Şekil 3.24’de verildi.



**Şekil 3.24** Eşit molar bileşimlerdeki karışımlar için karışımdaki  $\Delta n_D$  kırma indisi sapma değerlerinin T sıcaklığa karşı değişimi: ●, (Pegmme 350 + etanol); ■, (Pegmme 350 + 1-propanol); ▲, (Pegmme 350 + 1-bütanol); △, (Pegmme 350 + 2-propanol)



## 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

### 4.1 Pegdme 250 ve Alkol İkili Karışımları

Şekil 3.1-3-5-7 ( Pegdme 250 + etanol / 1-propanol / 2-propanol / 1-bütanol) ikili karışımlarının kırma indisi değişimlerinin alkollerin mol kesirleriyle değişimini göstermektedir.  $\Delta n_D$ 'nin deneysel değerleri, beş farklı izoterm için, 293.15-333.15K sıcaklık aralığında n-alkollerin mol kesirlerine karşı çizilen eğriye uyarlanmıştır. Kırma indisi değişimlerinin tüm izoterm için pozitif olduğu ve bileşimin etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-bütanol için sırasıyla yaklaşık 0.75, 0.7 0.65 ve 0.7 olması durumunda maksimuma ulaştığı gözlenmiştir. Çalışılan ikili karışımlarda bu bileşimler için sıcaklık arttığında karışımların kırma indisi değişimlerinin arttığı görülmüştür. Sıcaklık arttığında moleküller arasındaki etkileşmelerin sayısı azaldığı için, termal dalgalanma  $\Delta_{mix}n_D$ 'in bu davranışını doğrulamıştır.

Şekil 3.2-4-6-8 Redlich Kister eşitliğinin (Eşitlik (1.34)) uygulanması ile elde edilen eğrilerle birlikte x'e karşı grafik edilen beş sıcaklıktaki  $V^E$  değerini göstermektedir. Tüm durumlarda, Pegdme 250 + alkol karışımları için  $V^E$  değerleri negatiftir. Sıcaklık artışı ile belli bir değerde sistematik olarak artar. Böyle bir davranış, sıcaklıkla artan ve daha baskın hale gelen paketleme etkileri ile açıklanabilir.

Ayrıca, Şekil 3.9'dan sabit sıcaklıkta  $V^E$  daha az negatif olduğu için etanol > 1-propanol > 2-propanol > 1-bütanol serisi boyunca çapraz bağlı H bağlarının azaldığı sonucuna ulaşılabilir. Alkol moleküllerinin büyüklüğündeki artış karışım bileşenlerinin paketleme prosesini engeller ve bu alkol zincir uzunluğunun artmasıyla  $V^E$ 'de meydana gelen artışın nedenlerinden biridir.

$V^E$ -x eğrileri alkolce zengin mol kesirleri yönünde, maksimum seviyesinin biraz kaymasıyla 0.7 mol kesri civarında yaklaşık olarak simetriktir.  $V^E$ 'nin deneysel sırası

(Pegdme 250 + 2-propanol) > (Pegdme 250 + 1-propanol), 2 pozisyonundaki OH grubunun 1 pozisyonundaki OH grubundan daha az ulaşılabilir olması gerçeğinin bir sonucudur ve bu nedenle eter-alkol komplekslerinin oluşumu düz zincirli alkol karışımlarında daha fazla belirgindir.

Şekil 3.10 Pegdme 250 + etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-bütanol sistemleri için 293.15K'de kırma indisi değişimlerinin alkollerin mol kesirleriyle değişimini göstermektedir. Daha baskın olan paketleme etkilerinden dolayı etanol kırma indisi değişim değerlerinin daha fazla olduğu gözlenmiştir.

Eş molar (Pegdme 250 + etanol / 1-propanol / 1-bütanol) karışımları için  $\Delta n_D$ 'nin sıcaklığa bağlılığı karşılaştırılmıştır ve Şekil 3.11'de gösterilmiştir.  $\Delta n_D$  değerlerinin alkoldeki alkil zincir uzunluğu ile azaldığı görülmüştür. Beklendiği gibi, bir tane Pegdme 250'nin etrafında 1-bütanole göre daha fazla sayıda etanol çözücü molekülleri yer almaktadır [60]. Yüksek mol kesirlerinde bu sayının güçlü azalma eğilimi, alkollerin kendi aralarındaki assosiasyonlarından ileri gelmektedir. Bu parametre üzerine sıcaklığın etkisi azdır, fakat sıcaklık azaldığında değerde azalma olur.

#### 4.2 Pegmme 350 ve Alkol İkili Karışımları

Şekil 3.12-14-16-18-20 (Pegmme 350 + etanol / 1-propanol / 2-propanol / 1-bütanol / metanol) oluşturduğu ikili karışımlarının kırma indisi değişikliklerini gösterir.  $\Delta_{mix}n_D$ 'den deneysel değerleri, 293.15K - 333.15K sıcaklık aralığında beş izotermal n-alkollerin mol kesirlerine karşı çizilen eğriye uyarlanmıştır. Bu değişimin tüm izotermeler için pozitif olduğu ve bileşimin etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-bütanol, metanol için sırasıyla yaklaşık 0.65, 0.65, 0.7, 0.65 ve 0.7 olması durumunda maksimuma ulaştığı gözlenmiştir. Çalışılan karışımlarda bu bileşimler için sıcaklık arttığında karışımlardaki kırma indisi değişimlerinin arttığı görülmüştür. Moleküller arasındaki etkileşmelerin sayısı sıcaklık artışıyla azaldığı için, termal dalgalanma  $\Delta_{mix}n_D$ 'in davranışını doğrulayabilmiştir.

Şekil 3.13-15-17-19-21'de Redlich Kister eşitliğinin (1.34) düzeltilmesi ile elde edilen eğrilerle birlikte  $x$ 'e karşı grafik edilen beş sıcaklıktaki  $V^E$  değerini gösterir. Tüm durumlarda, Pegmme 350 + alkol karışımları için  $V^E$  değerleri negatiftir. Ve sıcaklık artışı ile belli bir değerde sistematik olarak artar. Böyle bir davranış, daha baskın olan paketleme etkileri ve sıcaklık artışı ile açıklanabilir.

Ayrıca, Şekil 3.22'den sabit sıcaklıkta  $V^E$  daha az negatif olduğu için metanol > etanol > 1-propanol > 2-propanol > 1-bütanol serisi boyunca çapraz bağlı H bağlarının azaldığı sonucuna ulaşılabilir. Alkol moleküllerinin büyüklüğündeki artış karışım bileşenlerinin paketleme prosesini engeller ve bu alkol zincir uzunluğunun artmasıyla artan  $V^E$ 'nin artmasının arkasındaki nedenlerden biridir.

$V^E$ - $x$  eğrileri alkolce zengin mol kesirleri yönünde, maksimum seviyesinin biraz kaymasıyla 0.65 mol kesri civarında yaklaşık olarak simetriktir.  $V^E$ 'nin deneysel sırası (Pegmme 350 + 2-propanol) > (Pegmme 350 + 1-propanol), 2 pozisyonundaki OH grubunun 1 pozisyonundaki OH grubundan daha az ulaşılabilir olması gerçeğinin bir sonucudur ve bu nedenle eter-alkol komplekslerinin oluşumu düz zincirli alkol karışımlarında daha fazla belirgindir.

Sıvı karışımların aşırı molar hacmi ( $V^E$ ); verilen sistemlerdeki moleküler arası kuvvetlerle, moleküllerin biçim ve büyüklüğüne bağlıdır. Geometrik paketleme etkileri, serbest hacim etkileri ve hidrojen bağı ve dipol-dipol gibi güçlü etkileşimler ve dipol indüklenmiş dipol etkileşimleri aşırı molar hacmi oldukça kompleks durumda önemli derecede etkiler.

Şekil 3.23 Pegmme 350 + etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-bütanol, metanol sistemleri için 293.15K'de kırma indisi değişimlerinin alkollerin mol kesirleriyle değişimini göstermektedir. Daha baskın olan paketleme etkilerinden dolayı metanol kırma indisi değişim değerlerinin daha fazla olduğu gözlenmiştir.

Eş molar (Pegmme 350 + etanol / 1-propanol / 2-propanol / 1-bütanol) karışımları için  $\Delta n_D$ 'nin sıcaklığa bağlılığı karşılaştırılmıştır ve Şekil 3.24'de gösterilmiştir.  $\Delta n_D$  değerlerinin alkoldeki alkil zincir uzunluğu ile azaldığı

görülmüştür. Beklendiği gibi, bir tane Pegmme 350'nin etrafında 1-bütanole göre daha fazla sayıda etanol çözücü molekülleri yer almaktadır. Yüksek mol kesirlerinde bu sayının güçlü azalma eğilimi, alkollerin kendi aralarındaki assosiasyonlarından ileri gelmektedir. Bu parametre üzerine sıcaklığın etkisi azdır, fakat sıcaklık azaldığında değerde azalma olur.

## KAYNAKLAR

- [1] Beşergil, B., Polimer Kimyası, Gazi kitapevi, Ankara, (2003), p.10.
- [2] İsmail, O.,Kuyulu, A., ‘Akrilik asit esaslı süper absorban kopolimerlerin sentezi ve bahçe bitkilerine uygulanması’, *YTÜD*, İstanbul, (2003), p.33.
- [3] Islam, M.N., Islam, M.M., Yeasmin, M.N., ‘Viscosity of aqueous solutions of 2-methoxyethanol, 2-ethoxyethanol, and ethanolamine’, *J. Chem. Thermodynamics*, 36, (2004) 889.
- [4] Ohji, H., Ogava, H., Murakami, S., Tamura, K., Grolier, J.P.E., ‘Excess volumes and excess thermal expansivities for binary mixtures of 2-ethoxyethanol with non-polar solvents at temperatures between 283.15K and 328.15K’, *Fluid Phase Equilibria*, 156, (1999) 101.
- [5] Conti, G., Gianni, P., Lepori, L., Matteoli, E., ‘Volumetric study of 2-methoxyethanol+tetrahydrofuran+cyclohexane at T=298.15K’, *J. Chem. Thermodynamics*, 35, (2003) 503.
- [6] Rubinstein, M., Colby, R.H., Polymer Physics, Oxford, New York, (2003), p.137.
- [7] Atkins, P.W., Physical Chemistry, ed. Yıldız, S.,Yılmaz, H., Kılıç, E., Oxford University, Tokyo, (1998), p.176.
- [8] Ruella, P., Farina, A., Cuendet, A., Kesselring, U.W., ‘60[Fullerene} in apolar solvents’, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1995) 1161.
- [9] Itsuki, H., Terasowa, S., Shinora, K., Ikezawa, H., ‘C<sub>m</sub>H<sub>2m+2</sub> as a solute in C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> solvent’, *J Chem. Thermodyn.*, 19, (1997) 555.
- [10] Meltzer ,Y. L. , Water-soluble polymers, technology and applications, (1972) p.103.
- [11] Davidson, R. L., Sittig, M., Water-soluble resin, Wiley, New York, (1992) p.137.
- [12] Tanemura, K., Suzuki, T., Nishida, Y., Satsumabayashi, K., Horaguchi, T., ‘Chemoselective Reduction of Aldehydes in the Presence of Ketones with NaBH<sub>4</sub> in Polyethylene Glycol Dimethyl Ethers’, *Synthetic Communications*, 35, (2005) 867.

- [13] Williams, P., Handbook of Industrial Water Soluble Polymers, Blackwell Publishing, Newyork, (2005).
- [14] Bevington, P., Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences, McGraw-Hill, NewYork, (1969).
- [15] Redlich O., Kister A.T., "Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions", *Ind.Eng.Chem.*, 40, 2, (1948) 345.
- [16] Iglesias, M., Orge, B., Tojo, J., 'Refractive-Indexes, Densities and Excess Properties on Mixing of the Systems Acetone Plus Methanol Plus Water and Acetone Plus Methanol Plus 1-Bütanol at 298.15 K', *Fluid Phase Equil.*, 126, 2, (1996) 203.
- [17] Hiroyuki, O., 'Excess volumes of (1-pentanol + cyclohexane or benzene) at temperatures between 283.15 K and 328.15 K', *J. Chem. Thermodynamics*, 34, (2004) 849.
- [18] Pal, A., Sharma, S., Kumar, H., 'Volumetric properties of binary mixtures of 2-alkoxyethanols with N,N-dimethylacetamide at 298.15 K', *Journal of Molecular Liquids*, 108, 1, (2003) 231.
- [19] Carmona, F.J., González, J.A., Fuente, I.G., Cobos J.C., 'Thermodynamic properties of *n*-alkoxyethanols + organic solvent mixtures XVIII.Excess volumes at 298.15K for 2-(2-alkoxyethoxy)ethanol + *n*-polyether', *Thermochimica Acta*, 409, (2004) 169.
- [20] Ohji, H., Tamura, K., Ogawa, H., 'Excess thermodynamic properties of (2-ethoxyethanol C 1,4-dioxane or 1,2-dimethoxyethane) at temperatures between (283.15 and 313.15) K', *J. Chem. Thermodynamics*, 32, (2000) 319.
- [21] Riesco, N., Villa, S., Gonzalez, J.A., Garcia de La Fuente, I. Cobos, J.C., 'Thermodynamic properties of *n*-alkoxyethanols . organic solvent mixtures XIII. Application of the Flory theory to 2-methoxyethanol . *n*-alkoxyethanols systems', *Thermochimica Acta*, 362, (2000) 89.
- [22] Tamura, K., Osakia, A., Murakamib, S., Laurent, B., Grolier, J.E., 'Thermodynamic properties of binary mixtures (x(2-alkoxyethanol)+(1-x) *n*-octane) densities at 298.15 and 303.15 K and speeds of sound at 298.15 K', *Fluid Phase Equilibria*, 173, (2000) 285.
- [23] Comellia, F.,Francesconib, R., Castellarib, C., 'Excess molar enthalpies of binary mixtures containing propylene carbonate . some *n*-alkoxy- and *n*-alkoxyethoxy-ethanols at 288.15, 298.15, and 313.15 K', *Thermochimica Acta*, 354, (2000) 89.

- [24] Pal, A., Bhardwaj, R.K., 'Speeds of sound and isentropic compressibilities of (n-alkoxyethanols+toluene) at T=298.15 K', *J. Chem. Thermodynamics*, 34, (2002) 1157.
- [25] Thenappan, T., Subramanian, M., 'Study of structure and dielectric behaviour of alcohols in non-polar solvents', *Journal of Molecular Liquids*, 102, 1, (2003) 21.
- [26] Valtz, A., Teodorescu, M., Wichterle, I., Richon, D., 'Liquid densities and excess molar volumes for water + diethylene glycolamine, and water, methanol, ethanol, 1-propanol + triethylene glycol binary systems at atmospheric pressure and temperatures in the range of 283.15–363.15 K', *Fluid Phase Equilibria*, 215, (2004) 129.
- [27] Ali, A., Nain, A.K., Lal, B., Chand, D., 'Densities, Viscosities, and Refractive Indices of Binary Mixtures of Benzene with Isomeric Butanols at 30°C', *International Journal of Thermophysics*, 25, 6, (2004) 1835.
- [28] Belda, R., Herraez, J.V., Diez, O., 'A study of the refractive index and surface tension synergy of the binary water/ethanol: influence of concentration', *Physics and Chemistry of Liquids*, 43, 1, (2005) 91.
- [29] Pecar, D., Dolecek, V., 'Volumetric properties of ethanol–water mixtures under high temperatures and pressures', *Fluid Phase Equilibria*, 230, (2005) 36.
- [30] Dzida, M., Marczak, W., 'Thermodynamic and acoustic properties of binary mixtures of alcohols and alkanes. II. Density and heat capacity of (ethanol + n-heptane) under elevated pressures', *J. Chem. Thermodynamics*, 37, (2005) 1.
- [31] Conesa, A., Shen, S., Coronas, A., 'Liquid Densities, Kinematic Viscosities, and Heat Capacities of Some Ethylene Glycol Dimethyl Ethers at Temperatures from 283.15 to 423.15 K', *International Journal of Thermophysics*, 19, 5, (1998) 1343.
- [32] Gupta, M., Vibhu, I., Shukla, J.P., 'Optical and volumetric study of molecular interactions in binary mixtures of tetrahydrofuran with 1-propanol and 2-propanol', *Physics and Chemistry of Liquids*, 41, 6, (2003) 575.
- [33] Arce, A., Rodii, E., Soto, A., 'Molar Volume, Molar Refraction, and Isentropic Compressibility Changes of Mixing at 25°C for the System Ethanol + Methanol + Dibutyl Ether', *Journal of Solution Chemistry*, 27, 10, (1998) 911.
- [34] Fontao, M.J., Iglesias, M., 'Effect of Temperature on the Refractive Index of Aliphatic Hydroxilic Mixtures (C2–C3)', *International Journal of Thermophysics*, 23, 2, (2002) 513.

- [35] Pereira, S.M., Rivas, M.A., Legido, J.L., Iglesias, T.P., ‘Speeds of sound, densities, isentropic compressibilities of the system (methanol + polyethylene glycol dimethyl ether 250) at temperatures from 293.15 to 333.15K’, *J. Chem. Thermodynamics*, 35, (2003) 383.
- [36] Tovar, C.A., Carballo, E., Cerdeirina, C.A., Paz Andrade, M.I., Romani, L., ‘Termodinamic properties of polyoxyethyleneglycol dimethyl ether+n-alkane mixtures’, *Fluid Phase Equilibria*, 136, (1997) 223.
- [37] Herraiz, J., Shen, S., Ferna´ndez, J., Coronas, A., ‘Thermophysical properties of methanol/some polyethylene glycol dimethyl ether by UNIFAC and DISQUAC group-contribution models for absorption heat pumps’, *Fluid Phase Equilibria*, 155, (1999) 327.
- [38] Pereira, S.M., Rivas, M.A., Mosteiro, L., Legido, J.L., Iglesias, T.P., ‘Relative permittivity increments for the binary mixture (methanol + polyethylene glycol dimethyl ether 250) at the temperatures from 283.15K to 323.15K’, *J. Chem. Thermodynamics*, 34, (2002) 1751.
- [39] Rivas, M.A., Pereira, S.M., Banerji, N., Iglesias, T.P., ‘Permittivity and density of binary systems of {dimethyl or diethyl carbonate}+n-dodecane from (T=288.15K to 328.15 K)’, *J. Chem. Thermodynamics*, 36 (2004) 183.
- [40] Rivas, M.A., Iglesias, T.P., Pereira, S.M., Banerji, N., ‘On the permittivity and density measurements of binary systems of {triglyme+(n-nonane or n-dodecane)} at various temperatures’, *J. Chem. Thermodynamics*, 37, (2005) 61.
- [41] Lopez, E.R., Garcia, J., Coronas, A., Fernandez, J., ‘Experimental and predicted excess enthalpies of the working pairs (methanol or trifluoroethanol+polyglycol ethers) for absorption cycles’, *Fluid Phase Equilibria*, 133, (1997) 229.
- [42] Jimenez, E., Cabanas, M., Segade, L., Garc´ia-Garabal, S., Casas, H., ‘Excess volume, changes of refractive index and surface tension of binary 1,2-ethanediol + 1-propanol or 1-bütanol mixtures at several temperatures’, *Fluid Phase Equilibria*, 180, (2001) 151.
- [43] Pereira, S.M., Iglesias, T.P., Legido, J.L., Rodr´ıguez, L., Vijande, J., ‘Changes of refractive index on mixing for the binary mixtures {x CH<sub>3</sub>OH+(1-x) CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>} and {x CH<sub>3</sub>OH+(1-x)CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>} (n=3–9) at temperatures from 293.15K to 333.15K’, *J. Chem. Thermodynamics*, 30, 980395, (1998) 1279.
- [44] Iglesias, T.P., Legido, J.L., Pereira, S.M., Cominges, B., Paz Andrade, M.I., ‘Relative permittivities and refractive indices on mixing for (n-hexane+1-pentanol,



or 1-hexanol, or 1-heptanol) at T=298.15 K', *J. Chem. Thermodynamics*, 32, (2000) 923.

[45] Pereira, S.M., Iglesias, T.P., Legido, J.L., Rivas, M.A., Real, J.N., 'Relative permittivity increments for (xCH<sub>3</sub>OH+(1-x) CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>) from T=283.15 K to T=323.15 K', *J. Chem. Thermodynamics*, 33, (2001) 433.

[46] Real, J.N., Iglesias, T.P., Pereira, S.M., Rivas, M.A., 'Analysis of temperature dependence of some physical properties of (n-nonane+tetraethylene glycol dimethyl ether)', *J. Chem. Thermodynamics*, 34, (2002) 1029.

[47] Rivas, M.A., Pereira, S.M., Iglesias, T.P., 'Relative permittivity of the mixtures (dimethyl or diethyl carbonate)+n-nonane from T=288.15K to T=308.15K', *J. Chem. Thermodynamics*, 34, (2002) 1897.

[48] Nhu, N.V., Liu, A., Sauermann, P., Kohler, F., 'On the thermodynamics of ethanol+hexane at elevated temperatures and pressures', *Fluid Phase Equilibria*, 145, (1998) 269.

[49] Orge, B., Iglesias, M., Rodriguez, A., Canosa, J.M., Tojo, J., 'Mixing properties of (methanol, ethanol, or 1-propanol) with (n-pentane, n-hexane, n-heptane and n-octane) at 298.15K', *Fluid Phase Equilibria*, 133, (1997) 213.

[50] Calvo, E., Pintos, M., Amigo, A., Bravo, R., 'Surface tension and density of mixtures of 1,3-dioxolane+ alkanols at 298.15 K analysis under the extended Langmuir model', *Journal of Colloid and Interface Science*, 272, (2004) 438.

[51] Fischer, E.W., Strobl, G.R., Dettenmair, M., Stamm, M., Steidle, 'Molecular orientational correlations and local order in n-alkane liquids', *N., Faraday Discuss., Chem. Soc.*, 68 (1979) 26.

[52] Tovar, C.A., Carballo, E., Cardeirira, C.A., Paz Andrade, M.I., Romani, L., 'Excess heat capacities of glyme-alkane mixtures : Influence of the upper critical solution temperature', *Faraday Trans., J. Chem. Soc.*, 93, 19, (1997) 3505.

[53] Stuken, U., 'Entwicklung und Erprobung eines neuen Stoffsystems für den Einsatz in Absorptionswärmespeichern', *Chem. Ing. Tech.*, 6492, 6, (1989) 493.

[54] Coronas, A., Valles, M., Chaudhari, S.K., Patil, K.R., 'Absorption heat pump with the TFE-TEGDME and TFE-H<sub>2</sub>O-TEGDME systems', *Applied Thermal Engineering*, 16, (1996) 335.

- [55] Pereira, S.M., Rivas, M.A. Legido, J.L., Iglesias, T.P., ‘Speeds of sound, densities, isentropic compressibilities of the system (methanol + polyethylene glycol dimethyl ether 250) at temperatures from 293.15 to 333.15K’, *J. Chem. Thermodynamics*, 35, (2003) 383.
- [56] Esteve, X., Olive, F., Patil, K.R., Chaudhari, S.K., Coronas, A., ‘Densities and viscosities of the binary mixtures of interest for absorption refrigeration systems and heat pumps’, *Fluid Phase Equilib.*, 110, (1995) 369
- [57] Esteve, X., Boer, D., Patil, K.R., Chaudhari, S.K., Coronas, A., ‘Densities, viscosities, and enthalpies of mixing of the binary system methanol + polyethylene glycol 250 dimethyl ether at 303.15 K’, *J. Chem. Eng. Data*, 39, (1994) 767.
- [58] Handbook of Chemistry and Physics, 67<sup>th</sup> edition., CRC Pres, Boca Raton, FL., 1986-1987.
- [59] Bevington, P., Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences, McGraw-Hill, NewYork, (1969).
- [60] Gonzalez, C., Iglesias, M., Lanz, J., Marino, G., Orge, B., Resa, J.M., ‘Temperature in fluence on refractive indices and isentropic compressibilities of alcohol (C2-C4) + olive oil mixtures’, *J. Food Eng.*, 50, (2001) 29.