

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

**BIYODİZEL ve GLİSERİN ile SU ve ORGANİK ÇÖZÜCÜLER**  
**ARASINDAKİ SIVI-SIVI KARIŞIMLARIN EXCESS MOLAR**  
**ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Ümit YAMAN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**Konya, 2007**

T.C  
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYODİZEL ve GLİSERİN ile SU ve ORGANİK ÇÖZÜCÜLER ARASINDAKİ  
SIVI-SIVI KARIŞIMLARIN EXCESS MOLAR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ümit YAMAN  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez 15.11.2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

  
Prof.Dr. Mustafa ERSÖZ

  
Doç.Dr. Ahmet GÜLCE

  
Yrd.Doç.Dr. Ufuk Sancar VURAL

**ÖZET****Yüksek Lisans Tezi****BİYODİZEL ve GLİSERİN ile SU ve ORGANİK ÇÖZÜCÜLER  
ARASINDAKİ SIVI-SIVI KARIŞIMLARIN EXCESS MOLAR  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ****Ümit YAMAN****Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü****Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı****Danışman : Yrd. Doç.Dr. Ufuk Sancar VURAL****2007, 61 Sayfa**

Biyodizel + benzen, toluen ve ksilen; gliserin + metanol ve su iki bileşenli karışımlarının 298,15 ve 303,15K'de, atmosferik basınç altında ve değişik mol kesri aralığında yoğunluk ( $\rho$ ), viskozite ( $\eta$ ) ve kırılma indisi ( $n_D$ ) değerleri ölçüldü. Yoğunluk, kırılma indisi ve viskozite ölçümleri sırasıyla Anton Paar DMA 35N, Abbe refraktometresi ve Oswalt viskozimetresi ile elde edildi. Excess molar hacim ( $V^E$ ), excess molar viskozite ( $\eta^E$ ), excess molar kırılma indisi ( $n^E$ ) ve excess molar Gibbs enerjileri deneysel ölçümlerden hesaplandı. İki bileşenli etkileşim parametrelerini hesaplamak için sonuçlar Redlich-Kister polinomal eşitliği ile uyumlu hale getirildi.

Biyodizel + benzen, toluen ve ksilen; gliserin + metanol ve su iki bileşenli karışımlarının excess molar hacimleri pozitif olarak bulundu. Sıcaklık, excess molar hacimlerde etkiliyken excess molar Gibbs enerjisinde zayıf, excess viskozite ve excess kırılma indisinde ise belirgin olduğu görülmektedir. Biyodizel ve diğer bileşenler arasında fiziksel etkileşim kuvvetleri olduğu gözlemlenmiştir. Hesaplanmış fonksiyonlar karışım bileşenleri arasındaki fiziksel etkileşimlerin açıklanmasında kullanılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Biyodizel, excess hacim, excess kırılma indisi, excess viskozite, ikili karışımlar

**ABSTRACT****MS Thesis****INVESTIGATION of EXCESS MOLAR PROPERTIES of LIQUID-LIQUID MIXTURES BETWEEN BIODIESEL and GLYCERINE WITH WATER and ORGANIC SOLVENTS****Ümit YAMAN****Selcuk University  
Graduate School of Chemical Engineering****Supervisor : Assis. Prof. Dr. Ufuk Sancar VURAL****2007, 61 Page**

Density ( $\rho$ ), viscosity ( $\eta$ ), and refractive index ( $n_D$ ) values of the binary mixtures of biodiesel + benzene, + toluene, and + xylene; glycerine + methyl alcohol, and + water over the entire range of mole fraction at 298.15 and 303.15K have been measured at atmospheric pressure. The density, refractive index, and viscosity measurements were obtained with Anton Paar DMA 35N densimeter, Abbe refractometer, Ostwald viscosimeter, respectively. The excess molar volume ( $V^E$ ), excess molar viscosity ( $\eta^E$ ), excess molar refractive index ( $n^E$ ), and excess molar Gibbs energy of activation ( $G^E$ ) have been calculated from the experimental measurements. These results were fitted to Redlich and Kister polynomial equation to estimate the binary interaction parameters.

It was found that the excess molar volumes of binary mixtures of biodiesel + benzene, + toluene, and + xylene; glycerine + methyl alcohol, and + water are positive. The temperature has effect on excess molar volume, slight effect on excess Gibbs energy of activation, and significant effect on viscosity, and excess refractive index. It was observed that there are the physical interaction forces between biodiesel and other components. The calculated functions have been used to explain the physical interaction between the mixing components.

**Keywords :** Biodiesel, excess volume, excess refractive indice, excess viscosity, binary mixtures

## ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Yrd.Doç.Dr. Ufuk Sancar VURAL yönetiminde hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, çalışmalarımın yönlendirilmesinde ve devam etmesinde her türlü desteğini benden esirgemeyen değerli danışman hocam sayın Yrd.Doç.Dr. Ufuk Sancar VURAL'a en içten saygı ve teşekkürlerimi arz ederim.

Çalışmalarım esnasında sürekli yardım ve desteklerini gördüğüm değerli arkadaşlarım, Armağan PAYAN, Mustafa SAMUR, Mustafa ÇEVİK, Mustafa KUL ve Arş.Gör. Salih Zeki BAŞ'a, ayrıca kromatografi çalışmalarında bana yardımcı olan S.Ü. Veteriner Fakültesi öğretim üyelerinden Prof.Dr. Behiç COŞKUN ve Zade Yağ Rafinasyon Tesislerine teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca hiçbir zaman maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen nişanlım Nilay İLİK'e ve tüm yaşantım boyunca her zaman yanımda olan sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Bu çalışmayı 06201051 nolu proje ile destekleyen S.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkürlerimi sunarım.

**Ümit YAMAN**

**Konya, 2007**

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Biyodizel ve Üretimi .....</b>	<b>1</b>
1.1.1 Transesterifikasyon .....	3
1.1.2 Bitkisel yağların seyreltilmesi .....	5
1.1.3 Piroлиз yoluyla bitkisel yağlardan biyodizel.....	5
1.1.4 Süperkritik yöntem .....	6
<b>1.2 Karışımlar .....</b>	<b>6</b>
1.2.1. İdeal karışımlar .....	7
1.2.1.1. Raoult kanunu .....	9
1.2.2. İdeal çözeltilerin termodinamiği .....	12
1.2.3. İdeal ve İdeal Olmayan Çözeltilerde Kısmi Molar Özellikler .....	16
1.2.4 İdeal Olmayan Sistemler (Gerçek Karışımlar) .....	20
<b>1.3. Excess Molar Özellikler .....</b>	<b>20</b>
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....</b>	<b>26</b>
2.1. Literatür Özetleri.....	26
<b>3. MATERYAL VE METOT .....</b>	<b>28</b>
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	28
3.2 Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Aletler .....	28
3.3 Deneysel kısım .....	28
3.3.1. Biyodizel sentezi.....	28
3.3.2. İki Bileşenli (Biyodizel+Benzen, Toluen, Ksilen ve Gliserin+Metanol, Su) Sistemler.....	31
<b>4. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME .....</b>	<b>34</b>
4.1. Biyodizel+(Benzen, Toluen, Ksilen) iki bileşenli karışımları.....	34
4.1.1. Excess Molar Hacim .....	34
4.1.2. Excess Molar Viskozite.....	37
4.1.3. Excess Molar Kırılma İndisi .....	41

4.1.4. Excess Molar Gibbs Aktivasyon Enerjisi .....	44
4.2. Gliserin + (Metil Alkol, H <sub>2</sub> O) iki bileşenli karışımları.....	47
4.2.1. Excess Molar Hacim .....	47
4.2.2. Excess Molar Kıırma İndisi.....	49
5. ÖNERİ ve TARTIŞMALAR .....	52
6. EKLER.....	53
7. KAYNAK LAR.....	58

## 1. GİRİŞ

### 1.1. Biyodizel ve Üretimi

Biyodizel alternatif dizel yakıtı olarak bitkisel ve hayvansal yağlar gibi yenilenebilir biyolojik kaynaklardan yapılmaktadır. Herhangi bir toksik özellik taşımaması ve biyobozunabilirliğin yanı sıra düşük emisyon profiliyle de çevresel açıdan son derece önemli bir yakıttır (Krawczyk, 1996).

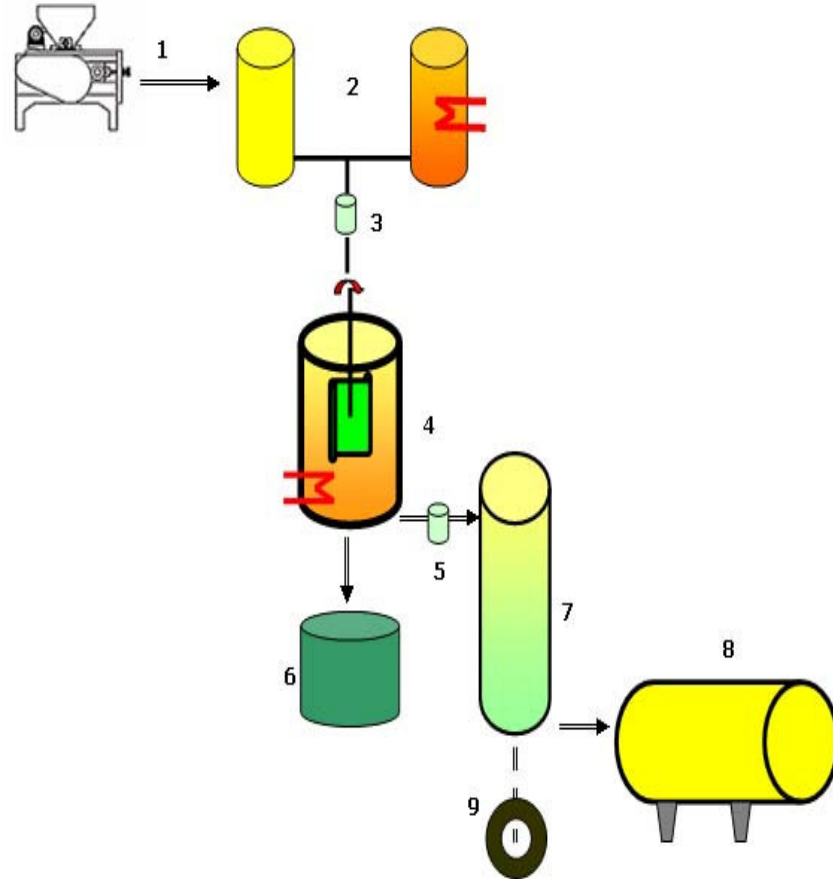
Yaklaşık yüzyıl kadar önce Rudolph DIESEL kendi icat ettiği dizel motorunu yakıt olarak bitkisel yağla test etmiştir (Shay, 1993). Ucuz olan petrolün gelmesiyle rafine edilmiş uygun fraksiyonlar dizel motorlarda yakıt olarak kullanılmıştır. 1930 ve 1940 yıllarında bitkisel yağlar dizel yakıt olarak kullanılmıştır fakat bu genellikle sadece acil durumlar için geçerli olmuştur. Son zamanlarda çevresel endişeler, fosil kökenli yakıtların azalması ve petrol fiyatlarının artması sebebiyle bitkisel ve hayvansal kökenli yakıtlardan Biyodizel yapılmasına tekrar ilgi duyulmuştur (Ma, 1999). Petrol kullanımının artarak devam etmesi, lokal hava kirliliklerinin artması ve CO<sub>2</sub> tarafından küresel ısınma problemlerine neden olmaktadır (Shay, 1993). Petrol dizeli tüketiminin de diğer yakıt türlerine oranla daha fazla olduğunu düşünürsek biyodizelin yakıt olarak kullanılması çevresel kirliliğin önlenmesi açısından da son derece büyük bir öneme sahip olduğu anlaşılmaktadır.

Bitkisel yağlar ekstrakte edilerek veya preslenerek ham yağ olarak elde edilir. Bu durumda yağlar genellikle serbest yağ asitleri, fosfolipitler, steroller, su, koku ve diğer katkı maddelerini içerirler. Tam rafine edilmiş bitkisel yağlarda ise küçük miktarlarda su ve serbest yağ asitleri bulunmaktadır. Serbest yağ asidi ve su içeriğinin, baz katalizörü varlığında gliseritlerle alkolün transesterifikasyon reaksiyonunda olumsuz yönde belirgin etkileri vardır (Ma, 1999).

Dizel yakıt olarak yapılan önemli araştırmalar bitkisel yağ ağırlıklı olmuştur. Bu araştırmalar palm, soya, ayçiçeği, hindistan cevizi ve kanola gibi bitkilerden elde edilen yağları içermektedir. Hayvansal yağlar için her ne kadar sıkça bahsedilse de bitkisel yağlara eşdeğer ölçüde bir çalışma yapılmamıştır. Bitkisel yağlara uygulanan bazı metotlar hayvansal yağların doğal özelliklerinin farklılığından dolayı uygulanmaz .

Bazı doğal gliseritler yüksek oranda doymamış yağ asitleri içerirler ve bu sebepten ötürü oda sıcaklığında sıvı haldedirler. Biyodizel gibi yakıt olarak direk kullanımlarına yüksek viskoziteleri engel olur.

### Proses Akım Şeması



- |   |                             |
|---|-----------------------------|
| 1. YAĞ ÇIKARMA MAKİNASI                   | 5. FİLTRE                   |
| 2. BİTKİSEL ve ATIK YAĞ DEPOLAMA TANKLARI | 6. GLİSERİN DEPOLAMA TANKI  |
| 3. FİLTRE                                 | 7. BİYODİZEL YIKAMA ÜNİTESİ |
| 4. REAKTÖR & AYRIŞTIRMA TANKI             | 8. BİYODİZEL DEPOLAMA TANKI |
|   | 9. RÖGAR                    |

**Şekil 1.1.** Biyodizel üretimi proses akım şeması

Hayvansal yağlar oldukça fazla miktarda doymuş yağ asitleri içerirler ve oda sıcaklığında katı haldedirler. Orijinal formunda dizel motorlarda yakıt olarak kullanılamazlar. Motor dayanıklılığı ve yağlama yağının kirlenmesi, motorda karbon

tortusu gibi problemlerden dolayı dizel yakıt olarak hayvansal ve bitkisel yağlarla ilişkilendirilecek şekilde varolan motorlara uyumlu olan geliştirmelerin yapılması gerekmektedir. Biyodizel üretimi için dört esas yöntem geniş ölçüde çalışılmıştır (Ma, 1999). Bunlar özetle karışım halinde ve direk olarak kullanım, mikroemülsiyon, piroliz ve transesterifikasyon yöntemleridir.

Endüstride ise en yaygın olarak kullanılan metot bazik katalizörlü transesterifikasyon yöntemidir. Bu yöntemin tercih sebepleri; düşük sıcaklık ve basınçta gerçekleşmesi, yüksek dönüşüm yüzdesi (%98) ve minimal yan reaksiyonlar ile minimal reaksiyon süresi, herhangi bir ara ürüne ihtiyaç duymadan direkt dönüşüm, donanım için özel materyal ihtiyacının olmaması şeklinde sıralanabilir.

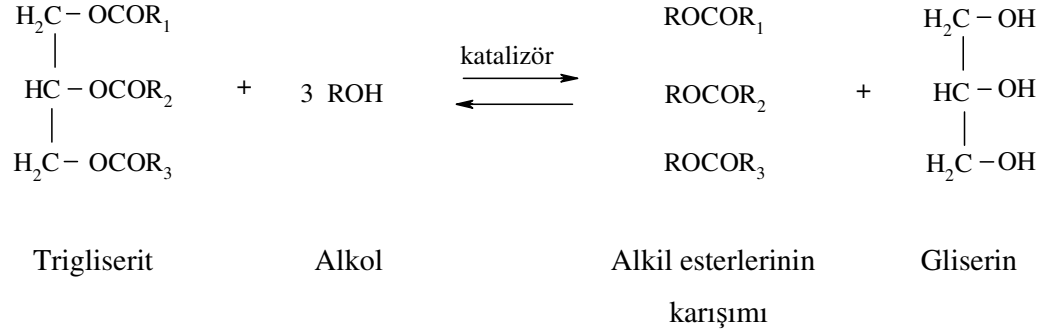
Biyodizel üretiminde en çok üzerinde durulan konular arasında fazların ayrılma süresi ve biyodizele çeşitli organik bileşikler katılarak biyodizelin akaryakıt kalitesini artırma yönündedir. Laboratuvar şartlarında yapılan deneylerin gerçek proseslere aktarılmasında termodinamik fonksiyonların önemi büyüktür. Özellikle excess molar özellikler gibi, bir prosesin ideal karışım hesaplarına dayalı tasarımının gerçekleştirilmesinde, dikkate alınması gereken konulardan biridir. Excess molar özelliklerin belirlenmesi karışımlarda bileşenler arasındaki etkileşim türlerinin termodinamik açıdan ortaya çıkarılması yönünde kimya mühendisliği proses tasarımında önemli parametreleri oluşturacaktır.

Bu tez çalışmasında bitkisel yağlardan elde edilen biyodizel ile benzen, toluen ve ksilen arasındaki iki bileşenli karışımları ve gliserin ile metanol ve su arasındaki iki bileşenli karışımları hazırlanarak, bu karışımlara ait excess termodinamik özellikleri iki farklı sıcaklıkta belirlenmeye çalışılacaktır. Böylece biyodizel ve gliserinin polar ve apolar ortamlarda birbirleri arasındaki etkileşim şekli ile ilgili fizikokimyasal parametreler belirlenmeye çalışılacaktır.

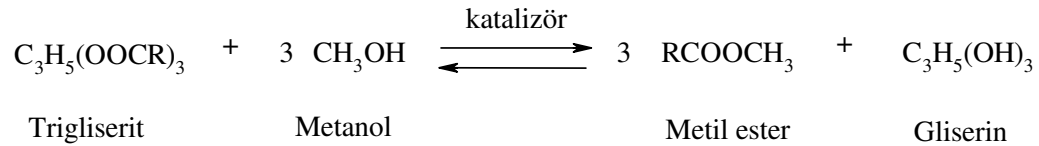
### **1.1.1 Transesterifikasyon**

Transesterifikasyon reaksiyonu 1-8 C içeren primer veya sekonder monohidrik alifatik bir alkol ve bir katalizör kullanarak ilerlemesi aşağıda gösterilmiştir (Demirbaş, 2005).

Genel bir reaksiyon ifadesiyle Biyodizel reaksiyonu şöyledir;



Eğer metanol kullanılırsa, proses şu şekilde eşitlikle gösterilebilir;



Denkleminde ki trigliserit hem bitkisel hem de hayvansal yağ olabilir. Kimya bakış açısıyla, bitkiler ve hayvanlardan elde edilen yağlar arasında ki farklar yağ moleküllerinin içerdiği yağ asitlerinin yapısal değişimleri neticesinde olmaktadır. Pek çok yağda asidin karbon zinciri uzunluğu C<sub>16</sub> ve C<sub>18</sub> arasında uzanmaktadır. Aynı zamanda asit moleküllerinin doyunluk seviyelerinde de (çift bağların yeri ve sayısı) farklılıklar vardır. Doygunluk, yağların fiziksel özelliklerini saptamada temel faktördür. Oda sıcaklığında yüksek doymamış bitkisel yağlar düşük viskoziteli sıvılar iken tamamen doymuş hayvansal yağlar ise katıdır. Olaya transesterifikasyon işlemi açısından bakıldığında moleküler yapıdaki bu farklılıkların proses parametreleri veya enerji ihtiyacı açısından hiçbir önemi yoktur.

Teorikte transesterifikasyon reaksiyonu bir denge reaksiyonudur. Reaksiyonda metanolün fazlası kullanılır ve reaksiyon dengesi sağ tarafa kayar ve düşünülen ürün olarak daha fazla metil esteri üretilir. Katalizör ise reaksiyon hızını ve verimini arttırmak için kullanılır (Demirbaş, 2005).

Transesterifikasyon reaksiyonlarında metanol, etanol, propanol, butanol ve amil alkoller kullanılabilir. Bunlar arasında metanol ve etanol en sık kullanılanlardır.

Etanol, çevrede biyolojik olarak daha az sakıncalı ve tarımsal ürünlerden türetilmiş olduğu için transesterifikasyon reaksiyonlarında metanole kıyasla tercih edilebilir. Buna rağmen metanol, fiziksel ve kimyasal avantajları, düşük fiyatından dolayı daha uygundur. Transesterifikasyon reaksiyonları alkali, asit ve enzimlerle katalizlenebilir (Demirbaş, 2005).

Transesterifikasyon reaksiyonunda yağ ve alkol oranı stokiometrik olarak 1:3 dür fakat bazı çalışmalar göstermiştir ki transesterifikasyon reaksiyonlarında (baz katalizli) yağ ve alkol için gerekli olan ideal oran 6:1 şeklindedir. Bu oran (6:1) alkolün büyük miktarını kullanmadan alkali katalizör için önemli oranda dönüşümler verebilmesine yönelik en sık kullanılan orandır (Marchetti, 2005).

Katalizör, reaksiyonun hızını ve verimini arttırmak için kullanılır (Demirbaş, 2005). Katalizörün miktarı kütlece %0,5-1 olacak şekilde reaktörlerde kullanılmalıdır fakat bazı araştırmacılar kütlece %0,005-0,35 arasında değişen değerlerde kullanılmasını tavsiye ve tercih ederler (Marchetti, 2005).

Reaksiyon sıcaklığı da önemsenmesi gereken bir değişkendir. Reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli standart değer 60°C'dır. Bununla beraber katalizörün tipine bağlı olarak farklı sıcaklıklar dönüşümün farklı derecelerini verecektir (Marchetti, 2005).

### **1.1.2 Bitkisel yağların seyreltilmesi**

Yağın viskozitesi saf etanol ile harmanlama yoluyla düşürülebilmektedir. Ayçiçeği yağının 25 birimi ve dizelin 75 birimlik kısmı dizel yakıt olarak harmanlanmıştır. Viskozite 313 K de 4,88 cSt'dir. Maksimum koşullarda belirtilmiş ASTM değeri 313 K de 4,00 cSt'dir. Diğer çalışma aynı kızartma yağlarında seyreltme teknikleri kullanılması yoluyla yürütülmüştür. Etanolün kaynama noktası petrol dizelinin kaynama noktasından daha düşüktür. Etanol yanmamış karışım içinden yanma işleminin ilerlemesine yardımcı olabilir (Demirbaş, 2002).

### **1.1.3 Piroliz yoluyla bitkisel yağlardan biyodizel**

Piroliz, oksijenin yokluğunda ısı yoluyla bitkisel yağların bozulmasıdır ki bu alkanlar, alkenler, alkadienler, karboksilik asitler, aromatikler ve küçük miktarda gazlı ürünlerin üretimiyle sonuçlanır. Piroliz işlemi işletme durumlarına bağlı olarak

üç alt sınıfa bölünebilmiştir; geleneksel piroliz, hızlı piroliz ve flaş piroliz. Trigliceridlerin pirolizinin mekanizması Schwab tarafından verilmiştir (Demirbaş, 2002).

Yağların pirolizi bilimsel açıdan dünyada yüzyıldan fazla araştırılmıştır. Bitkisel yağların ilk pirolizi bitkisel yağlardan petrol sentezi çalışmalarında yürütülmüştür. Piroliz kavram olarak basittir. Esas bileşenler alkanlar ve alkenlerdir. Bu toplam besleme akımının kütlesinin yaklaşık %60'ını içerir. Karboksilik asitler diğer %9,6-16,1 lik kısmı içerir. Bitkisel yağların sıvı biyoyakıt ürününe katalitik parçalanması Pioch tarafından çalışılmıştır (Demirbaş, 2002).

#### 1.1.4 Süperkritik yöntem

Bu yöntemde; otoklav değişik molar oranlarda sıvı metanol ve bitkisel yağın belirli miktarları ile yüklenir. Sonraki her bir süreç ise, gaz havalandırılması ve otoklavın toplama kabı içerisine boşaltılmasıdır. Muhteviyatın tamamı metanolla yıkama yoluyla otoklavdan uzaklaştırılır. Metanolün kritik sıcaklık ve kritik basıncı sırasıyla 512,4 K ve 8,0 MPa dır. Reaksiyon sıcaklığında artış gözlenir ve bu ester dönüşümünde olumlu bir etkiye sahiptir (Demirbaş, 2002).

#### 1.2 Karışımlar

Farklı hallerde bulunabilen maddelerin hiçbir kurala uymaksızın bir araya getirilmesi ile oluşan sistemlere genel olarak *karışım* adı verilir. Karışımda yer alan, saf olarak elde edilebilen ve belli bir kimyasal formülü bulunan her element ya da bileşik karışımın *bileşeni* olarak adlandırılır. Bir karışımda tüm intensif özelliklerin aynı olduğu bölgelere *faz* adı verilir. Tek bir faz içeren karışımlar homojen karışım, iki ya da daha fazla faz içerenler ise heterojen karışımlar olarak adlandırılır. Bu ifaden de anlaşılacağı gibi karışımlar değişik yönden sınıflandırılabilirler. Karışım içerisinde iyon, molekül ya da benzer gruplar arasındaki çekme ya da itme gibi etkileşimler dikkate alındığı zaman karışımları iki gruba ayırmak mümkündür. Birincisi; karışım içerisindeki iyon, molekül ya da benzer gruplar arasındaki çekme ya da itme gibi etkileşimlerin bulunmadığı karışımlar *ideal karışımlar*, bu tür etkileşimlerin bulunduğu karışımlar ise *gerçek karışımlar* olarak adlandırılır.

Görüldüğü gibi karışımlarla ilgili bu tür sınıflandırmalar gazlarla ilgili ideallik tanımına benzemektedir. Karışımların çözücü ve çözünenin birbiri içerisinde moleküler düzeyde dağılarak tek fazlı bir karışım oluşturması halinde oluşan karışım **çözelti** olarak adlandırılır (Yıldız 1995, Sarıkaya 1993).

Termodinamik açıdan ideal ve gerçek karışımlarla ilgili farklı yaklaşımlar da yapılabilir. Karışma sırasında ortaya çıkan hacim değişmesi ve ısı alışverişi aynı zamanda karışımın ideal olmadığı anlamına gelmektedir. Örneğin, karışımlar ele alınırken üzerinde çok durulan benzen ve toluenin karışması sırasında bir hacim değişmesi gözlenmez iken su ve sülfat asidi karıştırılırken önemli ölçüde hacim değişmesi ve ısı alışverişi gözlenmektedir. Buna göre benzen–toluen karışımının ideal bir karışım, su-sülfat asidi karışımı ise ideal olmayan (gerçek) bir karışım olduğu söylenir.

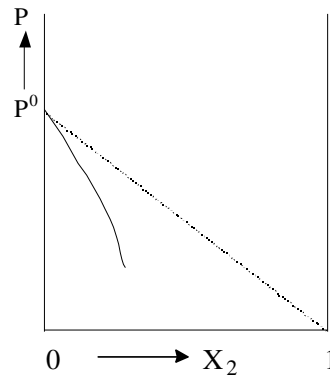
Yukarıdaki ifadelerden görülebileceği gibi iki veya daha fazla bileşen bir çözelti oluşturduğu zaman hacim değişmesi, sıcaklık değişmesi ile diğer bazı termodinamik hal fonksiyonları gibi değişmeler meydana gelmektedir. Çözeltilerle ilgili termodinamik ifadelere girmeden önce idealite yaklaşımına açıklık getirmek için karışım oluşturulduğu zaman her bir saf bileşenin buhar basınçlarındaki değişmeler ele alınabilir ve buna göre çözeltilerle ilgili idealite tanımı yapılabilir.

### **1.2.1. İdeal karışımlar**

Yukarıda ideal karışımlarla ilgili yaklaşımın ideal gaz tanımına benzer olarak yapılabileceği ifade edilmişti. Kısaca hatırlamak gerekirse; gazların basınçları düşürüldüğü zaman hacimlerinin arttığını, basınç sıfıra yaklaştığında basınç hacim çarpımlarının da limit değere yaklaştığını biliyoruz. Bunun sonucunda hacim sonsuza yaklaşacağından moleküller arası itme ya da çekme kuvvetleri de sıfıra yaklaşır. Tanecikler arasında itme ya da çekme kuvvetlerinin bulunmadığı bu durum gazların ideal davrandığı durum olarak kabul edilir. Buna göre basınç arttıkça hacim azalacağından moleküller arası kuvvetler etkili olur ve gazlar ideallikten saparlar. Gazların yüksek sıcaklıkta tanecikler arası itme ve çekme kuvvetlerinin azalması ve taneciklerin bağımsız olarak davranması durumu için de ideal hal olarak ifade edebiliriz. İdeal gazlardaki bu yaklaşımlara benzer şekilde çözeltiler içinde idealite tanımı yapılabilir. Bu amaçla çözücüsü uçucu fakat çözüneni uçucu olmayan bir

çözelti örneği olarak çözeltilinin buhar basıncının konsantrasyona göre değişimini ele alabiliriz.

Çözücüsü uçucu fakat çözüneni uçucu ve elektrolit olmayan bir çözeltilde çözünen madde uçucu olmadığından çözeltilinin buhar basıncı sadece çözücüye aittir. Böyle bir çözelti hazırlandığı zaman saf çözücünün buhar basıncının ( $P^{\circ}$ ) çözücünün çözeltildeki buhar basıncından ( $P$ ) büyük, yani  $P^{\circ} > P$  olduğu görülür. Çözünen maddenin konsantrasyonu arttırıldıkça buhar basıncının azaldığı gözlenir. Çözeltilinin buhar basıncının (bu örnekte çözeltildeki çözücünün buhar basıncı) ( $P$ ) çözünen maddenin mol kesri ( $x_2$ ) ile değişim grafiği Şekil 1.2de görülmektedir.



**Şekil 1.2** Buhar basıncının çözünen maddenin mol kesrine ( $x_2$ ) göre değişimi

$x_2=0$  da yani sadece çözücü bulunduğu durumda  $P=P^{\circ}$  dır. Çözünen maddenin mol kesri  $x_2$  arttıkça çözeltildeki çözücünün buhar basıncı ( $P$ ) azalır. Şekil 1.2de kesikli çizgiden de görüldüğü gibi çözeltilinin buhar basıncı  $x_2=0$  olduğu noktada  $P=P^{\circ}$  ve  $x_2=1$  olduğu noktada  $P=0$  olur. Çözücü ve çözünen maddenin kombinasyonuna bağlı olarak yüksek konsantrasyonlarda deneysel olarak ölçülen buhar basıncı Şekil 1.2deki kesikli çizginin altına veya üstüne düşebilir ya da tam kesikli çizgi üstünde olabilir.

Bütün çözeltiler için deneysel olarak çizilen eğri  $x_2 = 0$  noktasında kesikli çizgiye teğettir ve çözelti ne kadar seyreltikse kesikli çizgiye o kadar yaklaşır. Kesikli çizgi ideal çözeltiliye karşılık gelen eğridir. Buna göre bir çözelti için çizilen  $P-x_2$  eğrisi kesikli çizgiye ne kadar yakınsa, çözeltilinin ideal çözeltili davranışına o kadar yaklaştığı söylenebilir. Şekil 1.2'deki doğrunun ayrıntılı olarak ele alınması

bize ideal çözelti tanımına ilişkin bazı matematik bağıntılar verir. Bunları Raoult kanunu adı altında toplayabiliriz (Yıldız 1995, Sarıkaya 1993).

### 1.2.1.1. Raoult kanunu

Şekil 1.2'de ideal çözelti davranışını temsil ettiğini söylediğimiz kesikli çizginin doğru denklemi

$$P = a + b x_2 \quad (1.1)$$

Şeklinde yazılabilir. Buna göre  $x_2 = 0$  da  $P = P^\circ = a$  olur.  $x_2 = 1$  de ise  $P = 0$  yani  $a+b = 0$  veya  $b = -a = -P^\circ$  olur. Bundan dolayıdır ki 1.1 eşitliği  $P = (1 - x_2) P^\circ$  olarak yazılabilir.  $x_1$  çözücünün mol kesri ve  $x_2$ 'de çözünen maddenin mol kesri olmak üzere  $x_1 + x_2 = 1$  olduğundan  $x_1 = 1 - x_2$  olur. Buna göre;

$$P = x_1 P^\circ \quad (1.2)$$

yazılır. Yani çözücüsü uçucu, çözüneni uçucu olmayan bir çözeltinin buhar basıncı; çözücünün çözeltideki mol kesri ile saf çözücünün buhar basıncının çarpımına eşittir. Bu ifade Raoult kanunu ya da 1. Raoult kanunu olarak bilinmektedir. Bir çözeltinin ideal davranışa yaklaşması Raoult kanununa uyma derecesi ile belirlenir. Buna göre: **her konsantrasyonda Raoult kanununa uyan çözeltilere ideal çözelti** denir (Yıldız 1995, Sarıkaya 1993).

Saf çözücüye göre çözeltinin buhar basıncındaki (çözeltideki çözücünün buhar basıncındaki) düşme;  $\Delta P = P^\circ - P$  bağıntısı ile hesaplanır. Yukarıdaki ifadelerden

$$P^\circ - P = P^\circ - x_1 P^\circ \quad (1.3)$$

ya da

$$\Delta P = P^\circ - P = (1 - x_1) P^\circ \quad (1.4)$$

bağıntısı yazılır. Burada mol kesri tanımına göre  $(1 - x_1) = x_2$  olduğundan

$$\Delta P = x_2 P^\circ \quad (1.5)$$

olur. Bu bağıntı saf çözücü ve çözeltinin buhar basıncı arasındaki farka göre Raoult kanununun bir başka ifadesi ya da ikinci Raoult kanunu olarak bilinmektedir. Buna

göre uçucu olmayan maddelerin seyreltik çözeltilerinde saf çözücüye göre buhar basıncındaki düşme çözünen madenin mol kesri ile orantılıdır.

Çözeltideki çözünmüş madde konsantrasyonu arttıkça çözücü ile çözünen arasındaki moleküler etkileşimler de artar. Dolayısıyla çözeltinin buhar basıncı da azalır. Çözeltiyi seyrelttikçe buhar basıncının arttığı görülür. Bu şartlarda çözelti Raoult kanununa uygunluk gösterir. Şekil 1.2’de kesikli çizgi ideal çözeltiye karşılık gelen eğridir.

Buraya kadar anlattıklarımızda Raoult kanununa uyan iki bileşenli sistemlerin sıvı-buhar dengesini incelemek suretiyle ideal hali anlatmaya çalıştık. Moleküller arası etkileşimlerin olmadığı sistemleri ideal hal olarak tanımladık. Bu etkileşimlerin etkin olduğu karışımlar ideallikten sapar. İdeallikten sapan çözeltilerde, bileşen moleküllerinin birbirlerini fazla itmeleri veya çekmelerine göre buhar basıncında minimum veya maksimum durum gözlenir. Bu hallerde sırasıyla Raoult kanunundan pozitif ya da negatif sapmadan söz edilir. Buhar basıncının maksimumunun olduğu sistemlerde, bunun doğal sonucu olarak da bir kaynama noktası minimumu; buhar basıncının minimumunun olduğu sistemlerde, bunun doğal sonucu olarak da bir kaynama noktası maksimumu görülür. Bu sapsmalar ilişkin diyagramlar incelendiğinde (Şekil 1.3) Raoult kanununa uyan ideal karışımlara ait hal diyagramlarından çok farklı olduğu görülmektedir. Sabit sıcaklıkta çizilen ( $P-x_2, y_2$ ) faz diyagramında denel yoldan belirlenen  $P_1$  ve  $P_2$  kısmi basınç eğrileri bileşen çözünen durumunda iken Henry doğruları ile, çözücü durumunda iken ise Raoult doğruları ile çakışmaktadır.

İdeal karışımların faz diyagramlarında rastlanmadığı halde Raoult yasasından büyük ölçüde sapma gösteren karışımların faz diyagramlarında A ile gösterilen dönüm noktaları bulunmaktadır. Bu dönüm noktalarında sıvı fazın bileşime çizilen doygun sıvı eğrisi ile buhar bileşime göre çizilen doygun buhar eğrisi birbirine teğet olmaktadır. Sıvı buhar bileşimleri aynı olan bu A noktalarının temsil ettiği sistemlere **azeotropik karışım** ya da **azeotrop** adı verilmektedir. Damıtma işlemi sıvı ve buhar bileşimlerinin farklı olmasına dayanılarak yapılan ayırma işlemi olduğuna göre azeotropik karışımlar birbirinden ayrılamazlar. Karışım damıtılmak istendiğinde, bileşenlerden biri ile azeotropik karışım ayrılır. Sistemin üzerindeki basınç

değiştirilerek azeotropik karışımın bileşimi değiştirilebilir ya da tümüyle ortadan kaldırılabılır.

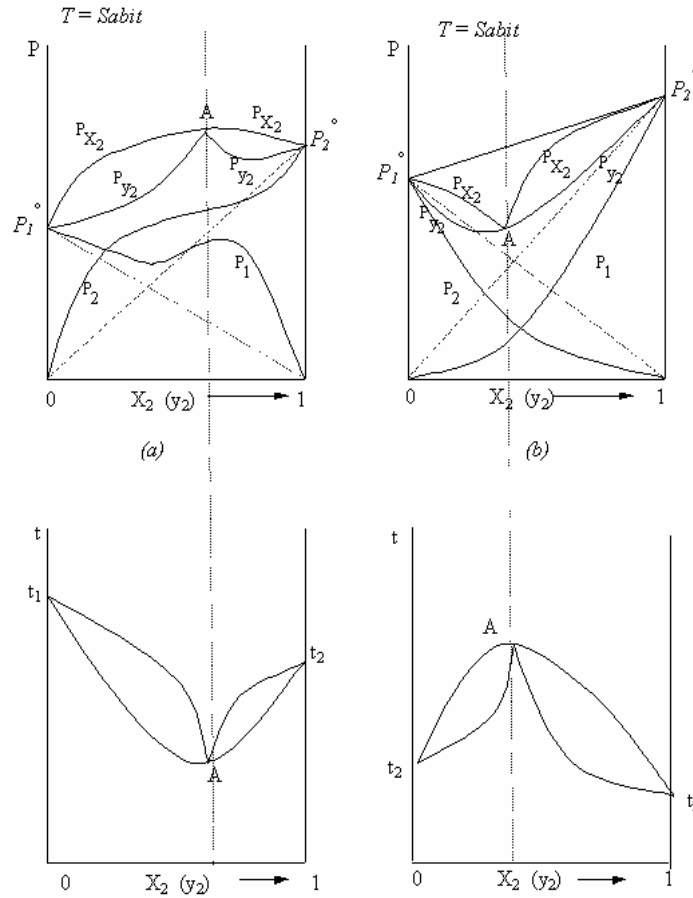
**Tablo 1.** Azeotropik Karışım Veren Bazı İki Bileşenli Karışımlar

Bileşenler		Kaynama sıcaklıkları (°C)			%2. Bileşen
1. Bileşen	2. Bileşen	1. Bileşen	2. Bileşen	Azeotrop	
<i>Minimum sıcaklıkta kaynayanlar (pozitif sapma)</i>					
H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	100	78,30	78,15	95,57
H <sub>2</sub> O	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	100	97,19	87,72	71,69
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	CS <sub>2</sub>	56,25	46,25	39,25	67
CHCl <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	61,2	78,2	59,3	6,8
<i>Maksimum sıcaklıkta kaynatanlar (negatif sapma)</i>					
H <sub>2</sub> O	HCl	100	-85	110	20,3
H <sub>2</sub> O	HI	100	-34	127	57
H <sub>2</sub> O	HNO <sub>3</sub>	100	86	120,5	68

Raoult kanunundan büyük ölçüde sapma gösteren karışımlar (Şekil 1.3a) için toplam basıncın maksimuma ulaştığı A noktasında kaynama sıcaklığı minimuma ulaşır. Bu yüzden sabit sıcaklıkta çizilen  $P-x_2, Y_2$  faz diyagramı ile sabit basınçta çizilen  $t-x_2, Y_2$  faz diyagramları birbirinin tersi gibi görünmektedir.

Raoult kanunundan büyük ölçüde sapma gösteren karışımlar (Şekil 1.3b) için toplam basıncın minimuma ulaştığı A noktasında kaynama sıcaklığı maksimuma ulaşır. Bu tür karışımlar için de çizilen  $P-x_2, Y_2$  faz diyagramı ile  $t-x_2, Y_2$  faz diyagramları birbirinin tersi gibi görünmektedir.

Tablo 1'de bu özellikleri gösteren bazı ikili karışımlar verilmektedir. Bu benzeri sıvılara ait basınç-bileşim ve sıcaklık-bileşim faz diyagramları ise Şekil 1.3 de görülmektedir (Alpaut 1980).



**Şekil 1.3** Raoult kanunundan artı ve eksi sapma gösteren iki bileşenli karışımların basınç-bileşim faz diyagramları (a): Raoult yasasından pozitif sapmalar (b): Raoult yasasından negatif sapmalar

### 1.2.2. İdeal çözeltilerin termodinamiği

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

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

Bir ideal gaz karışımındaki her hangi bir  $i$  bileşeni için türetilen ve eşitlik 1.6 ile verilen kimyasal potansiyel ifadesinden sezgi ile bir sıvı veya katı haldeki karışımın her hangi bir  $i$  bileşeni için kimyasal potansiyel :

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln x_i \quad (1.6)$$

şeklinde yazılabilir. Buna göre karışımındaki her hangi bir  $i$  bileşeni için  $\mu_i$  şeklinde simgelenen kimyasal potansiyel sıcaklık, basınç ve derişime bağlı olduğu halde  $\mu_i^\circ$  şeklinde simgelenen saf  $i$  bileşenin kimyasal potansiyeli yalnızca sıcaklık ve basınca bağlıdır. Sıcaklık ve basınç standart değerlerinde iken  $\mu_i$  niceliğe saf  $i$  bileşenin standart kimyasal potansiyeli adı verilir.

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

$$\left( \frac{\partial(\mu_i/T)}{\partial T} \right)_{P, n_j} = \left( \frac{\partial(\mu_i^\circ/T)}{\partial T} \right)_{P, n_j} = - \frac{\bar{H}_i}{T^2} = \frac{H_i}{T^2} \quad (1.7)$$

$$\left( \frac{\partial(\mu_i/T)}{\partial P} \right)_{T, n_j} = \left( \frac{\partial(\mu_i^\circ/T)}{\partial P} \right)_{T, n_j} = \frac{\bar{V}_i}{T} = \frac{V_i}{T} \quad (1.8)$$

Eşitlik 1.7'ye eşitliğine göre kimyasal potansiyel ve standart kimyasal potansiyelin sıcaklıkla kısmi değişme hızları birbirine eşit, eşitlik 1.8'e göre de basınçla kısmi değişme hızları birbirine eşittir. İdeal karışımlardaki bileşenlerin kısmi molar entalpi ve kısmi molar hacimleri karışımın bileşiminden bağımsızdır.

Mutlak anlamda bir ideal karışım ideal bir yaklaşımdır. Bazı koşullarda ideal karışım varsayımına çok yaklaşan karışımlar kısaca ideal karışım olarak nitelenirler.

Aynı ve farklı moleküller arasındaki çekme ya da itme gibi etkileşmeler aynı olduğundan ideal karışımların hazırlanması sırasında hacim değişimi ve ısı alışverişi gözlenmez. Yani, bir ideal karışımdaki her bileşen için  $V_i$ ,  $H_i$  ve  $E_i$  kısmi molar özellikleri sırayla saf bileşenin aynı koşullardaki  $V_i^\circ$ ,  $H_i^\circ$  ve  $E_i^\circ$  molar özelliklerine eşittir. Hacim değişimi  $\Delta V_k$ , entalpi değişimi  $\Delta H_k$  ve iç enerji değişimi  $\Delta E_k$  olmak üzere ideal bir karışım için sırayla ;

$$\Delta V_k = V_k - V = \sum(n_i V_i)_k - \sum n_i V_i = \sum n_i (V_i - V)^{\text{id}} = 0 \quad (1.9)$$

$$\Delta H_k = H_k - H = \sum(n_i H_i)_k - \sum n_i H_i = \sum n_i (H_i - H)^{\text{id}} = 0 \quad (1.10)$$

$$\Delta E_k = E_k - V = \sum(n_i E_i)_k - \sum n_i E_i = \sum n_i (E_i - E)^{\text{id}} = 0 \quad (1.11)$$

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

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

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

$$\Delta G_k = G_k - G = \sum n_i \mu_i - \sum n_i \mu_i^\circ = \sum n_i (\mu_i - \mu_i^\circ) = RT \sum n_i \ln x_i \quad (1.12)$$

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

$$\Delta S_k = -(\partial \Delta G_k / \partial T)_p = -R \sum n_i \ln x_i \quad (1.13)$$

$$[\partial (\Delta G_k / T) / \partial T]_p = -\Delta H_k / T^2 = 0 \quad (1.14)$$

$$[\partial (\Delta G_k / T) / \partial P]_T = \Delta V_k / T = 0 \quad (1.15)$$

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

$$\Delta G_a = W_a = G - G_k = \sum n_i \mu_i^\circ - \sum n_i \mu_i = -\sum n_i (\mu_i - \mu_i^\circ) = -RT \sum n_i \ln x_i \quad (1.16)$$

$$\Delta S_a = -(\partial G_a / \partial T)_p = R \sum n_i \ln x_i \quad (1.17)$$

eşitlikleri yazılabilir. Kısaca  $\Delta G_k$ ,  $\Delta S_k$  ve  $W_k$  sırayla karışma serbest enerjisi, karışma entropisi ve karışma işi;  $\Delta G_a$ ,  $\Delta S_a$  ve  $W_a$  ise sırayla ayırma serbest enerjisi, ayırma entropisi ve ayırma işi olarak adlandırılır. Bir mol karışımın karışma serbest entalpisi, karışma işi ve karışma entropisi yanında ayırma serbest entalpisi, ayırma işi ve ayırma entropisi için sırayla;

$$\Delta G_k = W_k = \Delta G_k / \sum n_i = RT \sum x_i \ln x_i \quad (1.18)$$

$$\Delta S_k = \Delta S_k / \sum n_i = -R \sum x_i \ln x_i \quad (1.19)$$

$$\Delta G_a = W_a = \Delta G_a / \sum n_i = -RT \sum x_i \ln x_i \quad (1.20)$$

$$\Delta S_a = \Delta S_a / \sum n_i = R \sum x_i \ln x_i \quad (1.21)$$

eşitlikleri yazılabilir.

### 1.2.3. İdeal ve ideal olmayan çözeltilerde kısmi molar özellikler

Bir sistemin kütesine bağlı olan mol sayısı ve hacim gibi toplanarak elde edilen değişkenler *ekstensif özellik* ya da *kapasitif özellik*, kütesinden bağımsız

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

$$f = n.F \quad (1.22)$$

eşitliği yazılabilir.

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

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

$$\left( \frac{\partial f}{\partial n_i} \right)_{T,P, n_{j \neq i}} dn_i \equiv \bar{F}_i \quad (1.23)$$

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

$$f \equiv v, \left( \frac{\partial v}{\partial n_i} \right)_{T,P, n_{j \neq i}} dn_i \equiv \bar{V}_i \text{ Kısmi mol hacmi} \quad (1.24)$$

$$f \equiv g, \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P, n_{j \neq i}} dn_i \equiv \bar{G}_i \text{ Kısmi molar serbest enerji} \quad (1.25)$$

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

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

$$V_k = n_1 V_1 + n_2 V_2 \quad (1.26a)$$

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

$$V_k = \bar{V}_1 n_1 + \bar{V}_2 n_2 \quad (1.26b)$$

bağıntısı ile verilir. Karışımın mol hacmi ise;

$$\bar{V}_k = \frac{V_k}{n_1 + n_2} = \frac{\bar{V}_1 n_1}{n_1 + n_2} + \frac{\bar{V}_2 n_2}{n_1 + n_2} \quad (1.27)$$

ya da

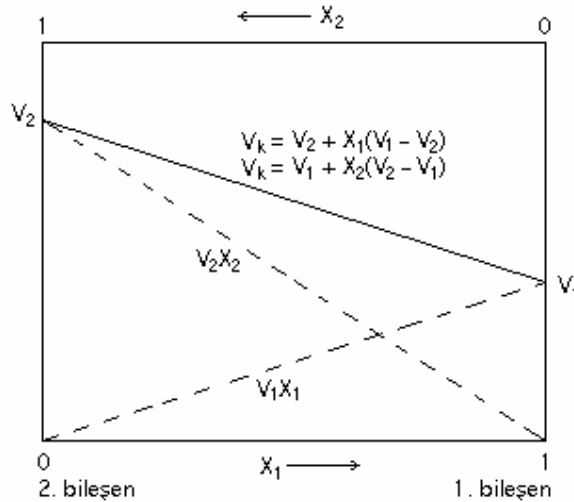
$$\bar{V}_k = x_1 \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2 \quad (1.28)$$

şeklinde yazılır.  $x_2 = 1 - x_1$  olduğu hatırlanarak,

$$\bar{V}_k = \bar{V}_2 + x_1(\bar{V}_1 - \bar{V}_2) \quad (1.29a)$$

$$\bar{V}_k = \bar{V}_1 + x_2(\bar{V}_2 - \bar{V}_1) \quad (1.29b)$$

denklem 1.29 grafiğe alındığında Şekil 1.4'deki grafik elde edilir.



**Şekil 1.4.** İdeal karışımlarda, karışımın mol hacminin, bileşenlerin mol kesri ile değişimi

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

$$V_k = \bar{\Phi}_1 g_1 + \bar{\Phi}_2 g_2 \quad (1.30)$$

ve karışımın öz hacmi,

$$\bar{\Phi}_k = \frac{V_k}{g_1 + g_2} = \bar{\Phi}_1 w_1 + \bar{\Phi}_2 w_2 \quad (w_1 \text{ ve } w_2 \text{ ağırlık kesirleri}) \quad (1.31)$$

$w_1 + w_2 = 1$  olduğu hatırlanarak;

$$\bar{\Phi}_k = \bar{\Phi}_2 + w_1 (\bar{\Phi}_1 - \bar{\Phi}_2) \quad (1.32)$$

bağıntısı bulunur. Bu denklemin grafiği de Şekil 1.4deki gibi bir doğrudur.

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

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

veya

$$n_i d\bar{F}_i = 0 \quad (1.33)$$

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

$$\begin{aligned} x_1 d\bar{F}_1 + x_2 d\bar{F}_2 + \dots + x_i d\bar{F}_i &= 0 \\ x_i d\bar{F}_i &= 0 \end{aligned} \quad (1.34)$$

şeklinde yazılır. Kısmi molar özellik olarak kısmi mol hacmi alınır, 2 bileşenli bir sistem için denklem 1.34,

$$x_1 d\bar{V}_1 + x_2 d\bar{V}_2 = 0 \quad (1.35)$$

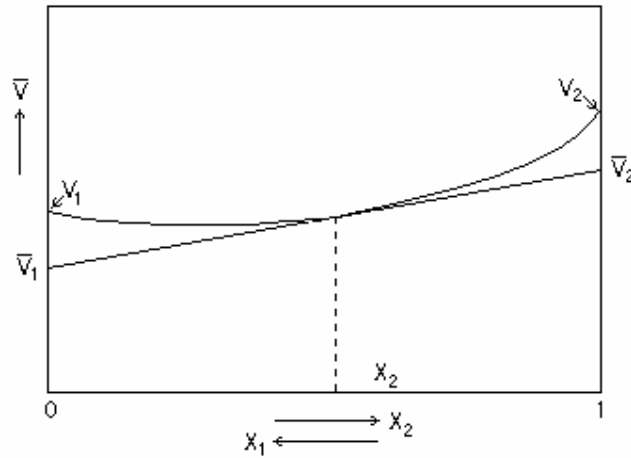
$d\bar{V}_1$  ve  $d\bar{V}_2$  nin  $\bar{V}_1 - V$  ve  $\bar{V}_2 - V$  aralığında değişeceği düşünülerek 1.35 denkleminin integrasyonu ile karışımın mol hacmi  $V$  için,

$$\bar{V}_k = x_1 \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2 \quad (1.36)$$

$$\bar{V}_k = \bar{V}_2 + x_1(\bar{V}_1 - \bar{V}_2) \quad (1.37)$$

bağıntıları bulunur. İdeal karışımlar için  $\bar{V}_1 = V_1$  ve  $\bar{V}_2 = V_2$  yazılırsa eşitlik 1.29 elde edilir.

İdeal olmayan karışımlarda ise  $\bar{V}_1$  ve  $\bar{V}_2$  x'in değişmesiyle sürekli değişeceğinden 1.37 nolu denklemin grafiği bir eğri verir (Şekil 1.5.).



**Şekil 1.5.** İdeal olmayan karışımlar için karışımın mol hacminin bileşenlerin mol kesirleri ile değişimi

Şekil 1.5'deki  $V$  eğrisinin herhangi bir bileşimdeki bileşenleri o bileşimdeki noktadan eğriye bir teğet çizmekle bulunur. Teğetin ordinat eksenlerini kestiği noktalar, bileşenlerin kısmi mol hacimlerini verir. Teğetin eğimi ise o andaki kısmi mol hacimleri farkıdır. Bağıntı 1.37'den,

$$\bar{\Phi}_k = \bar{\Phi}_2 + w_1(\bar{\Phi}_1 - \bar{\Phi}_2) \quad (1.38)$$

kısmi öz hacimleri cinsinden de ifade edilebilir (Yıldız 1998b).

Buraya kadar anlattıklarımız kadarıyla ideal bir çözeltinin özelliklerini Raoult kanunu çerçevesinde izah etmeye çalıştık. Tüm bunları dikkate aldığımızda bir ideal çözeltiyi nitelendiren özellikler şöyle özetlenebilir: 1) Daha fazla çözücü ilavesiyle seyreltmelerde ısı alışverişi olmaz. 2) Bileşenlerin kısmi molar hacimleri çözeltinin bileşimine bağlı değildir. 3) Raoult kanununa uyarlar (Stanley, 1989).

### 1.2.4. İdeal olmayan sistemler (Gerçek Karışımlar)

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

### 1.3. Excess Molar Özellikler

Gerçek çözeltilerin termodinamik özellikleri, karışımın gözlenen termodinamik fonksiyon değeri ile aynı karışımın ideal olması durumundaki termodinamik fonksiyon değeri arasındaki fark excess termodinamik fonksiyon olarak tanımlanmıştır. Gerçek ve ideal karışımların termodinamik fonksiyonları sırayla  $Y$  ve  $Y_i$ , olmak üzere excess termodinamik özellik ( $Y^E$ ) aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$Y^E = Y - Y_i \quad (1.39)$$

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

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

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

$$\mu_i^E = \mu_i - \mu_i = (\mu_i + RT \ln \gamma_{x_i}) - (\mu_i^0 + RT \ln x_i) = RT \ln \gamma_i \quad (1.40)$$

$$G^E = \sum x_i \mu_i^E = RT \sum x_i \ln \gamma_i \quad (1.41)$$

$$S^E = \sum x_i S_i^E = (\partial G^E / \partial T)_{p,x} = -R \sum x_i \ln \gamma_i - RT \sum x_i (\partial \ln \gamma_i / \partial T)_{p,x} \quad (1.42)$$

$$H^E = G^E + TS_p^E = -RT^2 \sum x_i (\partial \ln \gamma_i / \partial T)_{p,x} = -RT^2 (-\Delta H / RT^2) = \sum x_i \overline{\Delta H} \quad (1.43)$$

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

$$\Delta H_i = \mu_i^E = RT \ln \gamma_{(i)} \quad (1.44)$$

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

$$(\ln \gamma_1) / x_2^2 = (\ln \gamma_2) / x_1^2 = W / RT \quad (1.45)$$

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

Excess termodinamik fonksiyonlar arasındaki termodinamik eşitlikleri Tablo 2.'deki gibi sıralayabiliriz.

Burada verilen eşitlikler kullanılarak bilinen excess termodinamik fonksiyonlardan bilinmeyen excess termodinamik fonksiyonlara geçilir. Aynı eşitlikler mol karışım için de benzer şekilde yazılabilir.

**Tablo 2.** Karışımların termodinamik özellikleri

Özellik	İdeal Karışım	Gerçek Karışım
Hacim	$\bar{V}^{id}_i = \underline{V}_i$ $\Delta \underline{V}^{id}_{mix} = 0$	$\bar{V}^E_i = \bar{V}_i - \underline{V}_i$ $\underline{V}^E = \Delta \underline{V}_{mix}$
İç Enerji	$\bar{E}^{id}_i = \underline{E}_i$ $\Delta \underline{E}^{id}_{mix} = 0$	$\bar{E}^E_i = \bar{E}_i - \underline{E}_i$ $\underline{E}^E = \underline{E}_{mix}$
Entalpi	$\bar{H}^{id}_i = \underline{H}_i$ $\Delta \underline{H}^{id}_{mix} = 0$	$\bar{H}^E_i = \bar{H}_i - \underline{H}_i$ $\underline{H}^E = \underline{H}_{mix}$
Entropi	$\bar{S}^{id}_i = \underline{S}_i - R \ln x_i$ $\Delta \underline{S}^{id}_{mix} = -R \sum_{i=1}^{\delta} X_i \ln x_i$	$\bar{S}^E_i = \bar{S}_i - \underline{S}_i + R \ln x_i$ $\underline{S}^E_i = \Delta \underline{S}_{mix} + R \sum_{i=1}^{\delta} X_i \ln x_i$
Gibbs Ser. Enerji	$\bar{G}^{id}_i = \underline{G}_i + RT \ln x_i$ $\Delta \underline{G}^{id}_i = RT \sum_{i=1}^{\delta} X_i \ln x_i$	$\bar{G}^E_i = \bar{G}_i - \underline{G}_i - RT \ln x_i$ $\underline{G}^E_i = \Delta \underline{G}_{mix} - RT \sum_{i=1}^{\delta} X_i \ln x_i$
Helmholtz S. E.	$\bar{A}^{id}_i = \underline{A}_i + RT \ln x_i$ $\Delta \underline{A}^{id}_{mix} = RT \sum_{i=1}^{\delta} X_i \ln x_i$	$\bar{A}^E_i = \bar{A}_i - \underline{A}_i - RT \ln x_i$ $\underline{A}^E = \Delta \underline{A}_{mix} - RT \sum_{i=1}^{\delta} X_i \ln x_i$

Karışımların viskozite ve kırılma indisi verilerinden excess viskozite ve excess molar kırılma indisleri tespit edilebilir.  $\eta^E$  ve  $n^E$  sırasıyla karışımın excess viskozitesi ve excess kırılma indisi olmak üzere:

$$\eta^E = \eta - (x_1\eta_1 + x_2\eta_2) \quad (1.46)$$

$$n^E = n - (x_1n_1 + x_2n_2) \quad (1.47)$$

Bu bağıntıda  $\eta_1$  ve  $\eta_2$  saf bileşenlerin  $\eta$  karışımın viskozitesi;  $n_1$  ve  $n_2$  ise saf bileşenlerin,  $n$  karışımın kırılma indisleridir.

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

$$\Delta G^E = RT \left( \ln \left( \frac{\eta V}{\eta_2 V_2} \right) - X_1 \ln \left( \frac{\eta_1 V_1}{\eta_2 V_2} \right) \right) \quad (1.48)$$

İki veya daha fazla bileşenli sıvı-sıvı karışımların excess molar hacimleri eşitlik 1.49 ile ifade edilir.

$$V^E = \sum_{i=1}^N x_i M_i (d^{-1} - d^{-1}_i) \quad (1.49)$$

Burada  $V^E$  excess molar hacim,  $x_i$ ,  $d_i$  ve  $M_i$  sırasıyla  $i$  bileşeninin mol kesri, yoğunluğu ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) ve mol tartısı,  $d$  karışımının yoğunluğudur ( $\text{g.mol}^{-1}$ ).

Bu tür karışımların kırılma indisi de eşitlik 1.50'deki gibidir.

$$\delta n_D = n_D - \sum_{i=1}^N x_i n_{D_i} \quad (1.50)$$

(1.50) eşitliğinde  $n_D$  karışımının kırılma indisi,  $x_i$  ve  $n_{D_i}$   $i$  bileşeninin mol kesri ve kırılma indisi,  $\delta n_D$  ise excess kırılma indisidir.

Genel olarak  $Y_{12}^E$  bir excess özellik olmak üzere iki bileşenli karışımların excess molar özellikleri Redlich-Kister eşitlik 1.51 ile tanımlanmaktadır.

$$Y_{12}^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^N A_i (x_1 - x_2)^i \quad (1.51)$$

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

Benzer şekilde üç bileşenli sistemlerin excess molar özellikleri

$$Y_{123} = Y_{12} + Y_{13} + Y_{23} + x_1x_2x_3 (C_1 + C_2x_1 + C_3x_2) \quad (1.52)$$

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

İki ve üç bileşenli karışımların excess molar özelliklerini ifade eden polinomal denklemin katsayıları en küçük kareler yöntemiyle hesaplanmaktadır. Bu hesaplamalardaki standart sapma değerleri eşitlik 1.53'den hesaplanır.

$$r = \left[ \frac{\sum_{i=1}^{n_{veri}} (z_{deneysel} - z_{hesaplanan})}{n_{veri} - n_{par}} \right]^{1/2} \quad (1.53)$$

Burada  $z$  özelliğin değeri,  $n_{ver}$  deneysel veri sayısı,  $n_{par}$  parametre sayısıdır. Bu bilgiler ışığında excess molar hacim şu şekilde tarif edilir.

$$V^E = V - \sum_{i=0}^2 x_i V_i \quad (1.54)$$

$V^E$  excess molar hacim,  $V$  karışımın,  $x_i$  ve  $V_i$  ise her bir bileşenin mol kesri ve hacmidir. Molar hacim şu şekilde de yazılabilir.

$$V^E = \left[ \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{d_m} \right] - \frac{x_1 M_1}{d_1} - \frac{x_2 M_2}{d_2} \quad (1.55)$$

Bu ifadede  $d_1$  ve  $d_2$  1. ve 2. bileşenlerin yoğunluklarıdır.  $M_1$  ve  $M_2$  1. ve 2. bileşenlerin molekül ağırlıklarıdır.  $d_m$  ise karışımın yoğunluğudur. Her bileşenin ( $\bar{V}_i$ ) kısmı molar hacmi aşağıdaki gibi tarif edilir.

$$\bar{V}_i = \left( \frac{\delta V}{\delta n_j} \right)_{T,P,n_l \neq j} \quad (1.56)$$

$$\bar{V}_1 = V^E + V_1 - x_2 \left( \frac{\delta V^E}{\delta X_2} \right)_{P,T} \quad (1.57)$$

$$\bar{V}_2 = V^E + V_2 + (1-x_2) \left( \frac{\partial V^E}{\partial X_2} \right)_{P,T} \quad (1.58)$$

Saf Bileşenlerin molar hacimleri  $\bar{V}_1$  ve  $\bar{V}_2$ 'dir. Bunlar formül 1.57 ve 1.58'den hesaplanabilir. Redlich–Kister eşitliği formül 1.59 kullanılarak kolay bir yoldan  $\bar{V}_1$  ve  $\bar{V}_2$  değerleri hesaplanabilir.

$$V^E = x_2 (1-x_2) \sum A_n (1-x_2)^{n-1} \quad (1.59)$$

Formül 1.59  $x_2$  ve diğer parametreler formül 1.57 ve 1.58'de uygulanarak karışımı oluşturan maddelerin molar hacmi çıkarılır.

$$\bar{V}_1 = V_1 + x_2^2 \sum A_i (1-2x)^{i-1} + 2x_2^2 (1-x_2) \sum A_i (i-1)(1-2x_2) \quad (1.60)$$

$$\bar{V}_2 = V_2 + (1-X_2)^2 \sum A_i (1-2X_2)^{i-1} + 2X_2(1-X_2)^2 \sum A_i (i-1)(1-2X_2)^{i-2} \quad (1.61)$$

$x_2=0$   $x_1=0$  değerleri yerine konursa

$$\bar{V}_1^\infty = V_1 + \sum A_i (-1)^{i-1} \quad (1.62)$$

$$\bar{V}_2^\infty = V_2 + \sum A_i \quad (1.63)$$

Formül 1.62 ve 1.63 saf bileşenlerin sonsuz kısmi molar hacimlerini göstermektedir.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Literatür Özetleri

George ve arkadaşları (2003), metil metakrilat ile benzen, toluen, *p*-ksilen, sikloheksan ve dieterlerin yapmış olduğu ikili karışımların 298,15-318,15 K sıcaklık aralığında excess molar hacimleri ve 298,15 K sıcaklıkta da excess molar entalpilerinin deneysel olarak tespit etmişlerdir. Excess molar fonksiyonların her ikisinin kalitatif analizlerini, hidrokarbonun türü ve ester moleküllerinin boyutunu dikkate alarak hesaplamışlar ve sonuç olarak dipol-dipol ve  $n-\pi$  etkileşimlerinin yanı sıra ester moleküllerinin dipolar etkileşimlerinin zayıflamasından bahsetmişlerdir.

Resa ve arkadaşları (2002), yoğunluk, excess molar hacimler, kırılma indisleri ve kırılma indisi değişimlerini etil asetat ile benzen, metilbenzen, etilbenzen, 1,4-Dimetilbenzen, 1-Metiletilbenzen, 1,3,5-Trimetilbenzen, 1,1-Dimetiletilbenzen arasındaki ikili karışımlar için 298,15 K sıcaklıkta hesaplamışlar ve excess molar hacimler ve kırılma indisi değişimlerini Redlich-Kister denkleminde uyarlamışlardır. Aromatik moleküllerin özel şekli ve benzen halkasının  $\pi$  elektronlarının etkileşimlerinin etil asetat varlığında oldukça değiştiğini gözlemlemişlerdir. Moleküller arası etkileşimlerin kuvvetli olduğunu bunun sonuçlarının ise pozitif sapmalar olduğunu belirtmişlerdir.

Resa ve arkadaşları (2001), vinil asetat ile toluen, etilbenzen, *p*-ksilen, izopropilbenzen, butilbenzen, izobutilbenzen, mesitilen ve *t*-butilbenzenin yapmış olduğu ikili karışımların excess molar hacimleri 298,15 K sıcaklıkta hesaplamışlar ve sterik engelin kısmi excess molar hacim üzerine davranış koşullarını araştırmışlardır.

Wang ve Liu (2004), DMSO( Dimetilsülfoksit) + benzen, toluen, etilbenzen ya da stirenin yoğunluğu üzerine deneysel verileri titreşim esasına dayalı bir dansimetre ile atmosfer basıncı altında 293,15-353,15 K sıcaklıkta elde etmişlerdir. Bu verilerden excess molar hacimleri hesaplamış ve hesaplanmış miktarlar Redlich-Kister denkleminde yerine konularak standart hata değerlerini ve katsayılarını türetmişlerdir. Yükselen sıcaklıklarda çalışılmış ve excess molar hacimleri bulmuşlardır.

Peralta ve arkadaşları (2002), benzen + metil akrilat, etil akrilat, bütül akrilat ve stirenin ikili sistemlerinin yoğunluklarını, Anton Paar DMA 5000 model bir dansimetre kullanarak atmosfer basıncı altında ve 298,15 K sıcaklıkta sistemin fonksiyonu olarak ölçmüşlerdir. Excess molar ( $V^E$ ) hesaplamalarını Redlich-Kister denklemi ve Legendre polinomal serisiyle ilişkilendirerek yapmışlardır. Excess molar hacimleri bütün sistemler için pozitif olarak gözlemlemişlerdir.

Iloukhani ve arkadaşları (2005), toluenin n-pentan, n-hekzan, n-heptan, n-oktan, n-nonan ve n-dekan olarak adlandırılan n-alkanlar ile oluşturduğu ikili karışımların dinamik viskozite ve yoğunluklarını ölçmüşlerdir.

Villa ve arkadaşları (2000), Çeşitli alkol ve eter ikili karışımlarını 318,15 K'de excess özelliklerini sıcaklıkla ilişkisini ortaya koymuştur. Eterdeki oksijen gruplarının sayısına bağlı olarak, excess molar hacim eğrilerinin alkol bölgesine kaydığı gözlenmiştir. 1-Propanol ile asimetric eğri hekzanol ile ise simetric eğriler ortaya çıkmıştır. Bu davranışın serbest hacim etkilerinden ileri geldiğini ifade etmişlerdir. 1-Propanol için  $\partial V / \partial T > 0$  olarak alkoldeki kendi arasındaki birleşme karakterinden ortaya çıkan değişim gözlenmiştir. 1-Hekzanol için ise  $\partial V / \partial T$  değerlerinin yapısal etkileşimlere bağlı olduğunu gözlemişlerdir.

Stavarache (2005), bitkisel yağların, küçük molekülü alkollerle transesterifikasyonunun baz katalizli ortamda, 28-40 kHz gibi düşük frekanslı ultrasonik ses vasıtasıyla gerçekleştirerek, biyodizel elde etmiştir. Ultrasonik ses kullanıldığında reaksiyon zamanının mekanik karıştırmaya göre 10-40 dakika daha kısa olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca kullanılan katalizör miktarının da 2-3 kat düştüğünü gözlemişlerdir. Alkol/yağ oranının da 6/1 şeklinde düştüğü görülmüştür. Küçük molekülü alkollerle reaksiyonun çok hızlı olduğu, buna karşın sekonder ve tersiyer alkollerle reaksiyonun 60 dakika civarında veya daha uzun olduğu gözlenirken, reaksiyon veriminin % 98-99 civarında olduğunu tespit etmişlerdir.

Ma ve arkadaşları (1999), transesterifikasyon reaksiyonlarının biyodizel üretiminde kullanılan en genel üretim seçeneği olduğunu, yağların su ve serbest yağ asiti içeriğinin, reaksiyon zamanı ve sıcaklığı, katalizör ve trigliseritlerin alkol ile molar oranlarının transesterifikasyon reaksiyonlarındaki etkilerini anlatmıştır.

### **3. MATERYAL VE METOT**

#### **3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler**

Deneylerde kullanılan benzen, toluen, ksilen, metil alkol ve gliserin Carlo Erba firmasından, sodyum hidroksit ise Merck firmasından temin edilmiştir. Biyodizel üretimi için kullanılan yağ Çotanak marka rafine edilmiş soya yağıdır.

#### **3.2 Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Aletler**

Dansimetre: Anton Paar DMA 35N

Refraktometre: Abbe refraktometresi

Viskozimetre: Oswald Viskozimetresi

Saf Su Cihazı : MILLIPORE Ultra Saf Su Cihazı

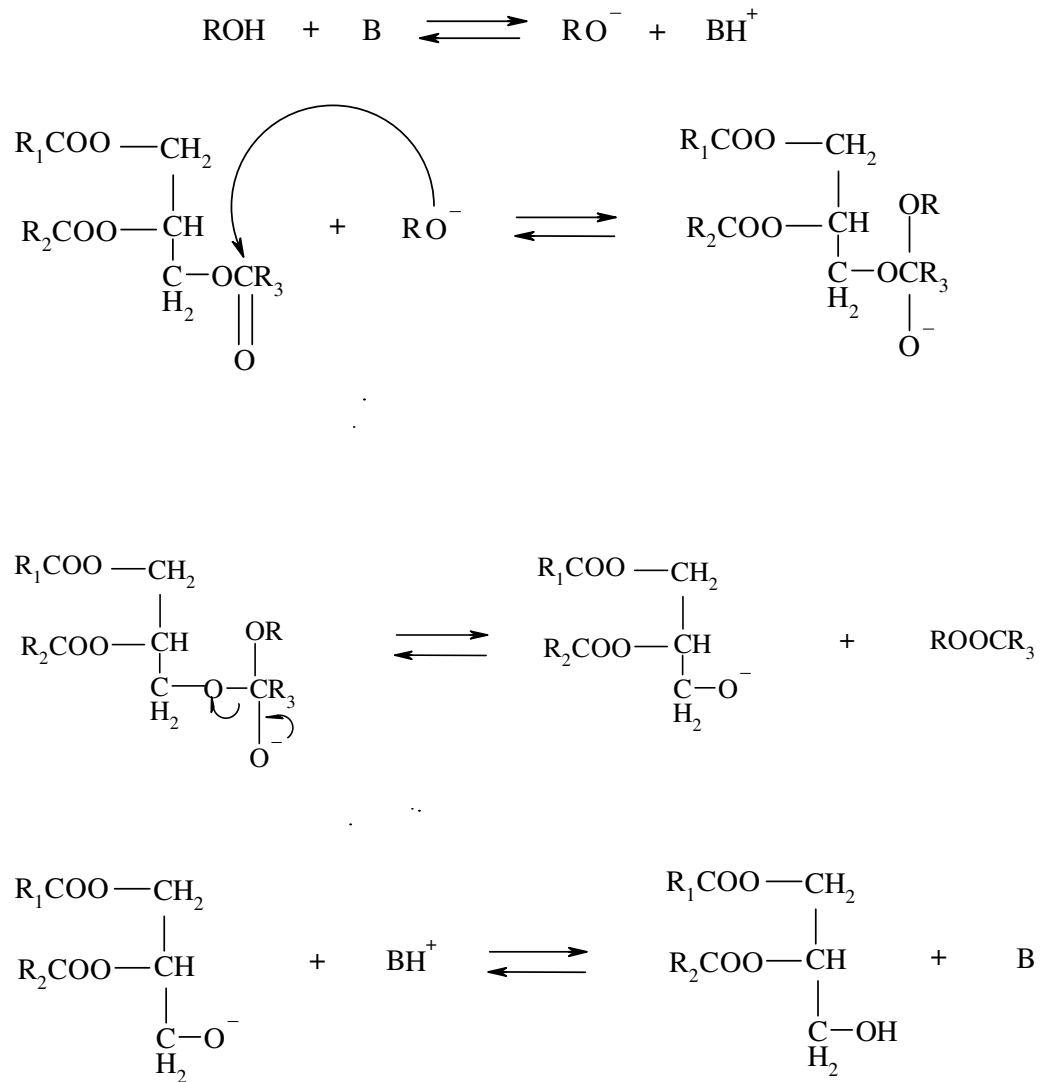
GC : 15A Shimadzu

HPLC : Agilent 1100 series

#### **3.3 Deneysel kısım**

##### **3.3.1. Biyodizel üretimi**

Biyodizel eldesi için öncelikle 80 mL metanol ve 0,75 g sodyum hidroksit yardımıyla sodyummetoksit oluşumu gerçekleştirilir. İdeal yağ ve alkol oranı olarak yağın 1 birimlik oranına karşılık alkolün en az 6 birimlik oranı kullanılmalıdır. Soya yağından alınan 250 mL'lik yağ 500 mL'lik bir balon içerisinde ısıtıcı vasıtasıyla 50-55°C sıcaklığa gelene kadar ısıtılır. Daha sonra sodyum metoksit yavaşça ilave edilir ve sıcaklık 70°C'a kadar çıkarılır. Bu sıcaklıkta reaksiyon sürekli karıştırma altında iki saat devam ettirilir. İki saat sonunda reaksiyon tamamlanıp gliserin ve biyodizel fazlarının ayrılması için dinlenmeye bırakılır. Dinlenme süresi sekiz saat olarak belirlenmiştir. Dinlenme işleminin sonunda gliserin ve biyodizel fazlarının net bir şekilde ayrıldığı gözlenmelidir. Ayrılan biyodizel 45-50°C sıcaklık aralığında 80 mL su ile yıkama suyunun pH'sı 6-7 olana kadar yıkama işlemine tabi tutulur. Her bir yıkama işleminin sonunda biyodizel ortamdan alınmalı ve her bir yıkama işlemi için bir saat beklenmelidir. Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı vasıtasıyla sürekli karıştırma altında biyodizel fazı içerisinde bulunan suyun uzaklaştırılması sağlanır.



**Şekil 3.1.** Bitkisel yağların baz katalizli transesterifikasyon reaksiyonunun mekanizması ( B: Baz)



**Şekil 3.2.** Biodizel üretiminde reaksiyon tamamlandıktan hemen sonra (üst sol), sekiz saatlik dinlendirmeden sonra (üst sağ), yıkama işlemi esnasında (alt sol) ve kurutma işleminin ardından elde edilmiş biodizel (alt sağ) için oluşan görüntüler.

**Tablo 3.1.** Soya yağının yağ asiti kompozisyonu

C	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	20:4	22:3	22:5	doymuş	doymamış
%	10,69	4,302	23,05	53,28	7,19	0,36	0,15	0,64	15,16	84,84

Kullanılan GC Cihazı GC 15A Shimadzu marka, GP %10 SP 2330 Chromosorb Carbowax kolon dolgu malzemesine sahip, 3,2-1,6 inch kolon uzunluğu olan, FID dedektörlü cihazdır. Numune 190°C'da 31 dakika, daha sonra 1dakikada 30°C artışla 220°C'a getirilen kolon içinde 8 dakika kalmıştır. Toplam işlem süresi 40dakikadır.

Biyodizel için yapılan HPLC trigliserit analizinde ilk üç dakika içinde meydana gelen piklerin biyodizel için olduğu daha sonra oluşan piklerin ise biyodizele dönüşmemiş trigliserit olduğu düşünülmektedir.

### 3.3.2. İki Bileşenli (Biyodizel+Benzen, Toluen, Ksilen ve Gliserin+Metanol, Su) Sistemler

Biyodizel ile benzen, toluen ve ksilenin her biri için mol kesirleri 0-1 arasında olacak şekilde ayrı ayrı olmak üzere belli hacimsel oranlarda kapaklı tüpler içerisinde 20 adet karışım hazırlandı. Bu hazırlanan karışımlar için 298,15 K ve 303,15 K sıcaklıklarda yoğunluk, viskozite ve kırılma indisi ölçümleri yapıldı. Anton Paar DMA 35N marka dansimetre ile su banyosunda çalışmak istediğimiz sıcaklıkta termal dengeye gelmiş numunelerin yoğunluk ölçümleri yapıldı. Her bir ölçümün sağlıklı olabilmesi için dansimetre deiyonize su ve metanol ile temizlendikten sonra kullanıldı ve her ölçüm iki defa tekrarlandı. Aynı işlemler gliserin + metanol, su ikili karışımları için de yapılmıştır. Bulunan değerler ilgili Tablo ve grafiklerde yer almaktadır.

Viskozite ölçümlerinde Oswald viskozimetresi kullanarak karışımlar için akma süreleri bulundu ve bağıl viskoziteler hesaplandı. Oswald viskozimetresi ile yapılan ölçümlerde referans sıvı olarak su kullanılmıştır. Kullanacağımız viskozimetrede çalışacağımız sıcaklık ayarlanıp viskozimetrenin içinde bulunduğu su dolu kap (sıcaklığın homojen dağılımı için) ile viskozimetrenin termal dengeye gelmesinin ardından suyun akma süreleri bulundu. Saf suyun değişik sıcaklıklardaki viskozite ve yoğunluk değerlerinden faydalanıldı.

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\rho_1.t_1}{\rho_2.t_2} \quad (3.1)$$

Burada  $\rho_1$  ,  $\eta_1$  ve  $t_1$  sırasıyla saf suyun deney yapılan sıcaklıktaki yoğunluğu, viskozitesi ve Oswald viskozimetresindeki akma süresi;  $\rho_2$  ,  $\eta_2$  ve  $t_2$  ise sırasıyla karışımın yoğunluğu, viskozitesi ve Oswald viskozimetresindeki akma süresidir. Bu verilerden ve bağıntı 3.1'den karışımlara ait viskoziteler hesaplandı. Her bir ölçüm üç defa tekrarlanıp bulunan akma sürelerinin aritmetik ortalaması alınmıştır. Bulunan değerler ilgili Tablo ve grafiklerde yer almaktadır.

Kırılma indisi değerleri sirkülasyonlu su banyosu ile su akışını sağlayan hortumlara bağlı Abbe Refraktometresinde ölçülmüştür. Abbe Refraktometresi, sıvıların kırılma indislerini çabuk ve 0.00002 duyarlıkla ölçebilen yalnız bir damla üzerinde çalışmaya elverişli olan bir alettir. Deneyde ilk önce saf maddelerin daha sonra ise karışımların kırılma indisleri tayin edildi. Aynı işlemler gliserin + metanol, su ikili karışımları için de yapılmıştır. Daha sonra artık kırılma indislerini hesaplamak için ilgili bağıntılar kullanılmıştır. Tüm bu işlemler 298,15 K ve 303,15 K sıcaklıklarda gerçekleştirildi. Bulunan değerler ilgili Tablo ve grafiklerde yer almaktadır.

Karışımların artık fonksiyonları ise kaynaklarda belirtildiği gibi excess hacimleri için;

$$V^E = \left[ \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{d_m} \right] - \frac{x_1 M_1}{d_1} - \frac{x_2 M_2}{d_2} \quad (3.2)$$

bağıntısından hesaplandı. Burada  $d_m$  karışımın yoğunluğunu  $d_1$  ve  $d_2$  ise saf maddelerin yoğunluklarını verir.  $x_1$  ve  $x_2$  ise bileşenlerin mol kesirlerini göstermektedir.

Oswald viskozimetresi ile bulunan viskozitelerde karışımın excess viskoziteleri aşağıdaki bağıntıyla hesaplandı;

$$\eta^E = \eta - (x_1 \eta_1 + x_2 \eta_2) \quad (3.3)$$

Burada  $\eta_1$  ve  $\eta_2$  saf bileşenlerin viskozitelerini  $\eta$  ise karışımın viskozitesini göstermektedir.

Abbe Refraktometresi kullanılarak karışımların bulunan kırılma indisi değerleri artık kırılma indisi değerlerinin hesaplanması için bağıntı 3.4 kullanılır;

$$n^E = n - (x_1 n_1 + x_2 n_2) \quad (3.4)$$

Burada  $n_1$  ve  $n_2$  saf bileşenlerin kırılma indislerini  $n$  ise karışımın kırılma indisini göstermektedir.

Yapmış olduğumuz excess viskozite, excess hacim ve excess kırılma indislerinin hepsi deneysel verilere dayalı olarak hesaplandı. Excess Gibbs serbest

enerjisini ise bulunan viskozite verileri yardımıyla aşağıdaki bağıntıdan teorik olarak hesaplandı.

$$\Delta G^E = RT \left( \ln \left( \frac{\eta V}{\eta_2 V_2} \right) - X_1 \ln \left( \frac{\eta_1 V_1}{\eta_2 V_2} \right) \right) \quad (3.5)$$

Bu veriler sayesinde bulunan değerler ilgili Tablolarda yer almaktadır. Excess termodinamik özellikler, her bir sıcaklıkta mol kesirlerine karşı grafiğe geçirilmek suretiyle gözlemlenmiştir.

Karışımların excess molar özelliklerini ifade eden polinomal denklemin (Redlich–Kister eşitliği, Eş.3.6.) katsayıları en küçük kareler yöntemine göre Sigma Plot (2000) bilgisayar programı ile tayin edildi. Sonuçlar Ek Tablolarda verildi. Bu hesaplamalardaki standart sapma değerleri ise eşitlik 3.7’den hesaplandı.

$$Y_{12}^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^N A_i (x_1 - x_2)^i \quad (3.6)$$

$$r = \left[ \frac{\sum_{i=1}^{n_{veri}} (z_{deneysel} - z_{hesaplanan})}{n_{veri} - n_{pan}} \right]^{1/2} \quad (3.7)$$

## 4. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME

### 4.1. Biyodizel+(Benzen, Toluen, Ksilen) iki bileşenli karışımları

#### 4.1.1. Excess Molar Hacim

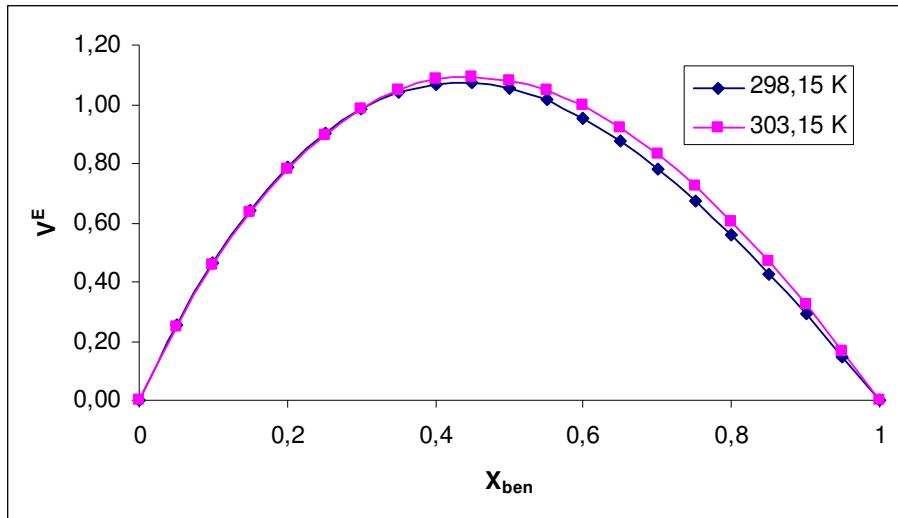
Karışımların excess molar özelliklerine etki eden genel olarak üç etken vardır. Bunlardan birincisi bileşenler arasındaki van der Waals kuvvetleri, kütleli çekim kuvvetleri gibi fiziksel kuvvetler; ikincisi bileşenlerin kimyasal yapısına bağlı yük-transfer kompleksleri, polarlaşma gibi kimyasal kuvvetlerdir ve üçüncüsü ise moleküllerin kimyasal yapısına bağlı geometrik yapılanmalardır.

Tablo 4.1’de iki bileşenli biyodizel + (benzen, toluen ve ksilen) karışımlarına ait excess molar hacim değişimleri ve Şekil 4.1-Şekil 4.3’de excess molar hacim değişim değerlerinin, düşük sıcaklıklarda toluen>benzen>ksilen şeklinde sıralandığı görülmektedir. Bu sıralama şu şekilde açıklanabilir; düşük sıcaklıklarda aynı kinetik enerjiye sahip olan üç bileşen için,  $v_{tol} > v_{xy}$  olduğu için toluen, ksilene göre daha yüksek hızda hareket etmekte ve biyodizel ile toluen arasındaki boşluk yapı diğerlerine göre daha yüksek olmaktadır. Gerçekte, benzenin toluen ve ksilenden daha yüksek hızda hareket etmesi ve daha büyük bir hacim oluşturması gerekirdi. Oysa benzenin excess molar hacmi toluenden düşük görülmektedir. Bu durum ise, benzenin  $\pi$  elektronları ile, biyodizelin ester grubunda yer alan oksijen üzerindeki elektron çifti arasındaki, ölçülemeyecek büyüklükteki  $n-\pi$  yük-transfer etkileşiminin olmasıdır. Toluen ve ksilende de olması beklenen  $n-\pi$  etkileşimi, her iki molekülün de sterik engel oluşturabilecek yapısından dolayı, karışımlarda etkin olamamaktadır.

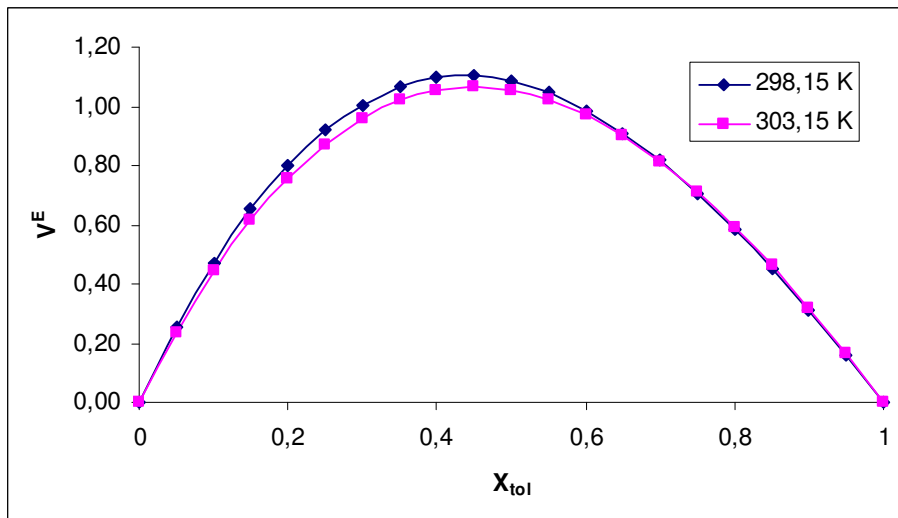
Daha yüksek sıcaklıklarda,  $V^E$  değerleri ksilen>benzen>toluen şeklinde değişmektedir. Bu sıralamanın nedeni de şu şekilde açıklanabilir: Yüksek sıcaklıkta, ksilen molekülleri yeterli kinetik enerjiye sahip olup dallanmış sterik yapıları sebebiyle kendi aralarında bir kümelenme oluşturarak, daha büyük bir hacimsel yapı meydana getirmektedir. Böylece en yüksek  $V^E$  değerleri ksilen için gözlenmektedir. Toluen ve benzen için  $V^E$  değerleri, düşük sıcaklıkta olduğu gibi birbirine yakın olup, benzenin  $V^E$  değeri toluenden daha da büyüktür. Yüksek sıcaklıkta benzen ile biyodizel arasında  $n-\pi$  etkileşimi ortadan kalkmakta, benzenin moleküler hızı toluenden daha yüksek olmaktadır. Böylece daha yüksek bir hacim teşkil etmektedir.

**Tablo 4.1** Biyodizel+(benzen, toluen, ksilen) ikili karışımları için farklı sıcaklıklarda yoğunluk ve excess molar hacim ( $V^E$ )değerleri

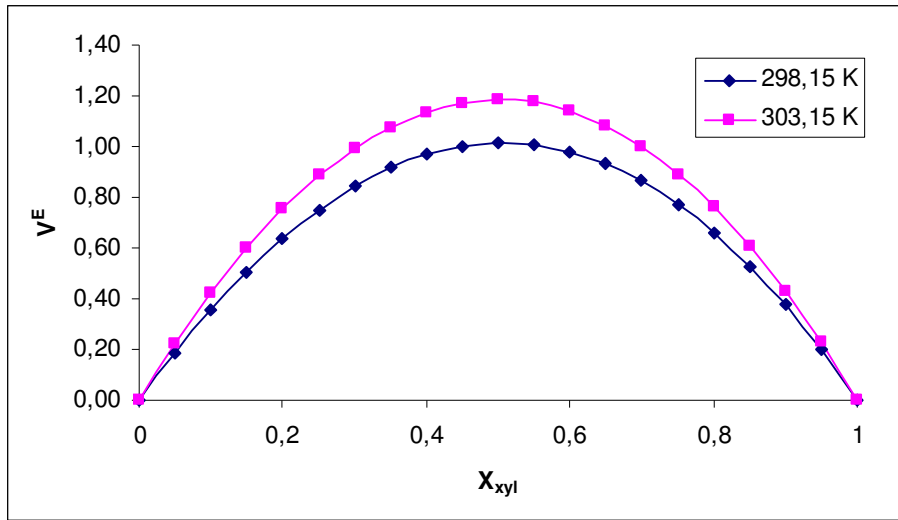
X	<i>Benzen</i>				<i>Toluen</i>				<i>Ksilen</i>			
	<i>d (g.cm<sup>-3</sup>)</i>		<i>V<sup>E</sup> (cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>)</i>		<i>d (g.cm<sup>-3</sup>)</i>		<i>V<sup>E</sup> (cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>)</i>		<i>d (g.cm<sup>-3</sup>)</i>		<i>V<sup>E</sup> (cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>)</i>	
	298,15 K	303,15 K	298,15 K	303,15 K	298,15 K	303,15 K	298,15 K	303,15 K	298,15 K	303,15 K	298,15 K	303,15 K
<b>0,00</b>	0,8815	0,8776	0,00000	0,0000	0,8815	0,8776	0,00000	0,00000	0,8815	0,8776	0,00000	0,00000
<b>0,05</b>	0,8797	0,8757	0,25129	0,24460	0,8809	0,8768	0,25364	0,23692	0,8796	0,8753	0,18763	0,22404
<b>0,10</b>	0,8792	0,8751	0,46551	0,45538	0,8795	0,8752	0,47073	0,44135	0,8785	0,8744	0,35661	0,42476
<b>0,15</b>	0,8783	0,8739	0,64437	0,63362	0,8785	0,8750	0,65284	0,61452	0,8774	0,8732	0,50675	0,60211
<b>0,20</b>	0,8777	0,8734	0,78960	0,78064	0,878	0,8747	0,80159	0,75764	0,8769	0,8723	0,63787	0,75606
<b>0,25</b>	0,8772	0,8726	0,90294	0,89778	0,8775	0,8739	0,91859	0,87196	0,8763	0,8716	0,74987	0,88655
<b>0,30</b>	0,8766	0,8722	0,98616	0,98637	0,8762	0,8725	1,00546	0,95872	0,8750	0,8710	0,84236	0,99355
<b>0,35</b>	0,8761	0,8718	1,04102	1,04776	0,8749	0,8714	1,06385	1,01919	0,8741	0,8704	0,91537	1,07701
<b>0,40</b>	0,8754	0,8710	1,06930	1,08330	0,8743	0,8707	1,09543	1,05462	0,8731	0,8688	0,96863	1,13689
<b>0,45</b>	0,8749	0,8708	1,07282	1,09436	0,8729	0,8692	1,10185	1,06630	0,8721	0,8672	1,00198	1,17314
<b>0,50</b>	0,8744	0,8703	1,05337	1,08232	0,8722	0,8679	1,08480	1,05551	0,8717	0,8665	1,01521	1,18572
<b>0,55</b>	0,8742	0,8699	1,01277	1,04858	0,8712	0,8670	1,04598	1,02354	0,8712	0,8658	1,00816	1,17459
<b>0,60</b>	0,8740	0,8694	0,95285	0,99451	0,8699	0,8662	0,98708	0,97171	0,8701	0,8651	0,98062	1,13969
<b>0,65</b>	0,8736	0,8691	0,87546	0,92152	0,869	0,8651	0,90982	0,90130	0,8691	0,8641	0,93241	1,08100
<b>0,70</b>	0,8733	0,8687	0,78243	0,83102	0,8681	0,8641	0,81592	0,81366	0,8680	0,8626	0,86334	0,99846
<b>0,75</b>	0,8732	0,8684	0,67562	0,72443	0,8672	0,8631	0,70709	0,71008	0,8676	0,8620	0,77321	0,89203
<b>0,80</b>	0,8730	0,8680	0,55688	0,60317	0,8661	0,8614	0,58508	0,59191	0,8671	0,8615	0,66184	0,76167
<b>0,85</b>	0,8728	0,8677	0,42808	0,46866	0,8648	0,8604	0,45162	0,46048	0,8665	0,8610	0,52903	0,60733
<b>0,90</b>	0,8727	0,8673	0,29109	0,32234	0,8636	0,8596	0,30846	0,31712	0,8648	0,8584	0,37459	0,42897
<b>0,95</b>	0,8726	0,8670	0,14777	0,16564	0,8626	0,8582	0,15733	0,16318	0,8636	0,8579	0,19831	0,22654
<b>1,00</b>	0,8725	0,8668	0,00000	0,00000	0,8614	0,8574	0,00000	0,0000	0,8611	0,8567	0,00000	0,00000



Şekil 4.1 Biodizel+benzen ikili karışım için tayin edilen excess molar hacimler



Şekil 4.2 Biodizel+toluen için tayin edilmiş excess molar hacimler



Şekil 4.3 Biyodizel+ksilen için tayin edilmiş excess molar hacimler

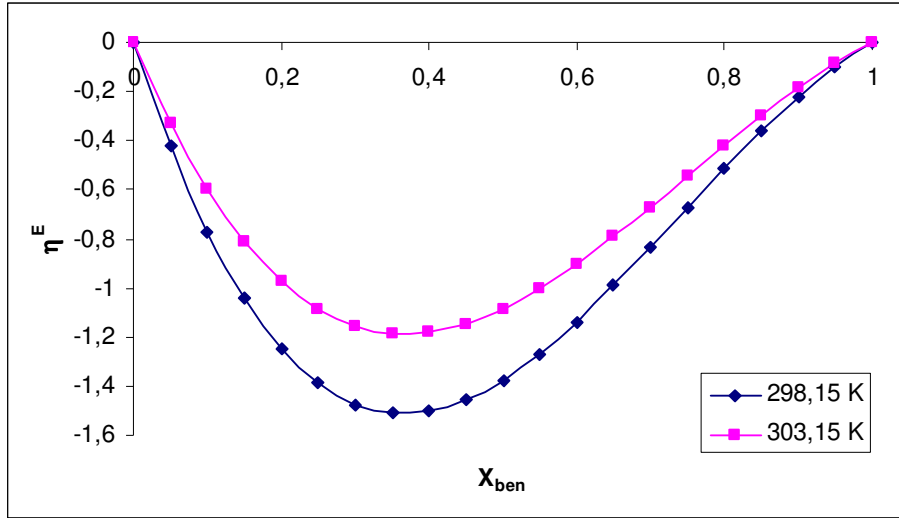
Sonuçta, biyodizel ile benzen, toluen ve ksilen arasındaki etkileşimler fiziksel dispersiyon kuvvetleri (London çekim kuvvetleri) sonucu oluşmakta ve pozitif  $V^E$  değerleri ortaya çıkmaktadır. Karışımları oluşturan apolar yapılar nedeniyle, bileşenler arasında kimyasal çekim kuvvetleri gözlenememiştir.

#### 4.1.2. Excess Molar Viskozite

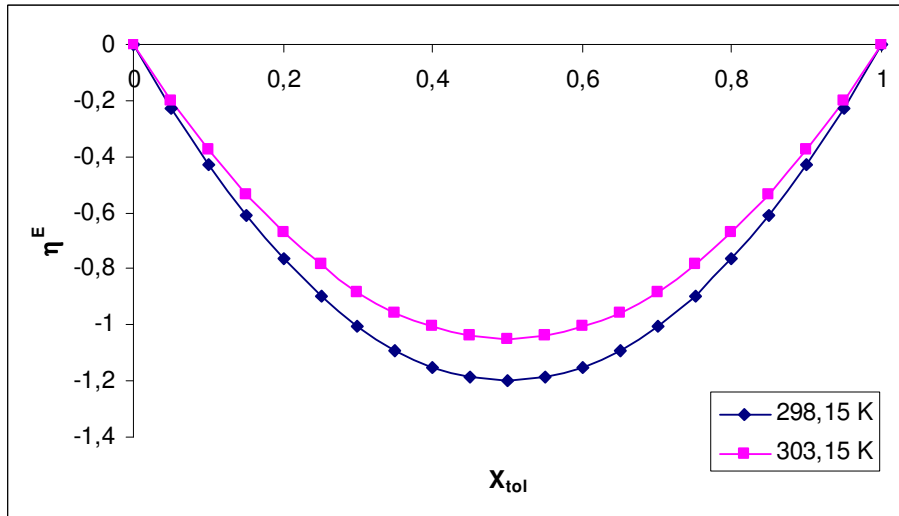
İki bileşenli biyodizel + (benzen, toluen, ksilen) karışımları için 25 ve 30°C sıcaklıklarda excess molar viskozite değerleri Tablo 4.2 ve Şekil 4.4-Şekil 4.6'da, mol kesrine bağlı olarak verilmiştir. Excess molar viskozite değerleri 25°C için ksilen<benzen<toluen şeklinde iken, 30°C için ksilen<toluen<benzen şeklinde görülmektedir. Şekillerden ve bu sıralamadan görüldüğü gibi, ksilen her iki sıcaklıkta da en düşük excess molar viskozite değerlerine sahiptir. Biyodizel ile ksilen, toluen ve benzen arasındaki iki bileşenli karışımlarda excess molar viskozite değerleri de fiziksel kuvvetlerin etkin olduğunu göstermektedir.

Gerçekte ksilen ve biyodizel arasında iki bileşenli karışımlar için kimyasal kuvvetlerin etkili olması durumunda değerlerin pozitif olması beklenmekteydi. Şekillerden görüldüğü üzere, sıcaklıkla değişimde de ksilen için en büyük fark

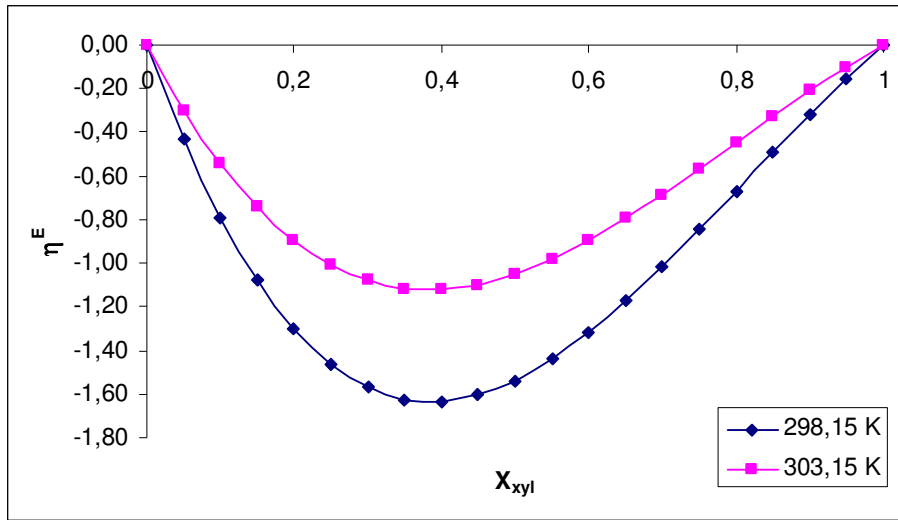
oluşmaktadır. Bu durum ksilenin iki metil grubu ile dallanmış olması ve geometrik yapısı nedeniyle sterik engelli bir yapıya sahip olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.4 Biodizel+benzen ikili karışım için tayin edilen excess viskoziteleri



Şekil 4.5 Biodizel+toluen için tayin edilmiş excess viskoziteler



**Şekil 4.6** Biyodizel+ksilen için tayin edilmiş excess viskoziteler

Toluende sıcaklıkla değişim oranı daha az iken benzen de daha yüksek görülmektedir. Toluenin yüksek sıcaklıklarda biyodizel ile n- $\pi$  moleküler etkileşime eğilimi bunun nedeni olabilir. Her ne kadar toluen ve benzen arasında bir sıralama farkı görülmüş olsa da bu sıralamada viskozite ölçümünden kaynaklanan deney hataları da ön plana çıkmış olabilir.

DeneySEL viskozite değerlerinin genelde ilk iki rakam aynı iken, son hanelerde küçük farklar görülmektedir. Ölçümlerin bu kadar yakın olmasında, biyodizelin uzun zincirli çok daha büyük bir geometrik yapısına karşın, ksilen, toluen ve benzenin daha küçük bir moleküler yapı ile karışmasında, biyodizelin viskozite değerlerinin yanında çok daha düşük viskoziteye sahip olan diğer üç bileşenin viskozite ölçümlerinde çok belirgin bir fark oluşturamamasından olabilir. Viskozite ile ilgili ölçümlerin gelişmiş ve özel cihazlarla yapılması durumunda bu farklar daha belirgin olarak ölçülecektir.

**Tablo 4.2** Biyodizel+(benzen, toluen, ksilen) ikili karışımları için farklı sıcaklıklarda excess molar viskozite ( $\eta^E$ ) değerleri

X	<i>Benzen</i>				<i>Toluen</i>				<i>Ksilen</i>			
	$\eta$		$\eta^E$		$\eta$		$\eta^E$		$\eta$		$\eta^E$	
	298,15 K	303,15 K	298,15 K	303,15 K	298,15 K	303,15 K	298,15 K	303,15 K	298,15 K	303,15 K	298,15 K	303,15 K
<b>0,00</b>	5,13483	4,36267	0,00000	0,00000	5,13483	4,36267	0,00000	0,00000	5,13483	4,36267	0,00000	0,00000
<b>0,05</b>	4,26571	3,56647	-0,42433	-0,32906	5,02879	3,77598	-0,22761	-0,19933	4,61966	3,76353	-0,43311	-0,29964
<b>0,10</b>	3,97788	3,26514	-0,76968	-0,59763	4,64943	3,28275	-0,43126	-0,37768	4,37128	3,20058	-0,79099	-0,54669
<b>0,15</b>	3,15663	2,93625	-1,04176	-0,81001	4,08578	3,0573	-0,61095	-0,53504	3,52503	2,80812	-1,07860	-0,74465
<b>0,20</b>	2,53931	2,36346	-1,24629	-0,97051	3,5447	2,76199	-0,76669	-0,67142	2,8288	2,50588	-1,30086	-0,89704
<b>0,25</b>	2,3715	2,25199	-1,38900	-1,08345	2,95596	2,53972	-0,89846	-0,78682	2,57765	2,33484	-1,46271	-1,00737
<b>0,30</b>	2,1987	1,95842	-1,47560	-1,15312	2,63773	2,19943	-1,00628	-0,88124	2,28871	2,13722	-1,56910	-1,07913
<b>0,35</b>	2,04034	1,74818	-1,51182	-1,18386	2,45686	1,98563	-1,09013	-0,95468	1,94588	1,87817	-1,62495	-1,11585
<b>0,40</b>	1,8692	1,60084	-1,50337	-1,17995	2,25157	1,66333	-1,15003	-1,00714	1,7614	1,63904	-1,63522	-1,12103
<b>0,45</b>	1,7075	1,49899	-1,45597	-1,14572	2,05157	1,39713	-1,18597	-1,03861	1,62471	1,49345	-1,60484	-1,09817
<b>0,50</b>	1,46802	1,35562	-1,37535	-1,08546	1,87796	1,35056	-1,19795	-1,04910	1,5008	1,37998	-1,53874	-1,05079
<b>0,55</b>	1,25243	1,1724	-1,26722	-1,00350	1,66541	1,31563	-1,18597	-1,03861	1,2741	1,20838	-1,44186	-0,98239
<b>0,60</b>	1,16297	1,08328	-1,13730	-0,90414	1,47761	1,14999	-1,15003	-1,00714	1,1563	1,1331	-1,31916	-0,89649
<b>0,65</b>	1,07129	1,03733	-0,99132	-0,79169	1,28553	0,94201	-1,09013	-0,95468	1,09129	1,05283	-1,17555	-0,79658
<b>0,70</b>	0,95738	0,93659	-0,83499	-0,67045	1,11225	0,90549	-1,00628	-0,88124	1,01461	0,9936	-1,01598	-0,68619
<b>0,75</b>	0,91237	0,88456	-0,67402	-0,54475	1,09113	0,87638	-0,89846	-0,78683	0,94071	0,84581	0,84540	-0,56881
<b>0,80</b>	0,88236	0,82976	-0,51416	-0,41888	1,07793	0,78218	-0,76669	-0,67142	0,86014	0,76112	-0,66873	-0,44796
<b>0,85</b>	0,78957	0,76554	-0,36110	-0,29717	0,93865	0,72926	-0,61095	-0,53504	0,79068	0,69967	-0,49091	-0,32715
<b>0,90</b>	0,71011	0,70189	-0,22058	-0,18391	0,79277	0,68904	-1,43126	-0,37768	0,73234	0,66259	-0,31690	-0,20988
<b>0,95</b>	0,66844	0,62661	-0,0983	-0,08341	0,65745	0,64458	-0,22761	-0,19933	0,68455	0,63491	-0,15161	-0,09966
<b>1,00</b>	0,60176	0,56012	0,00000	0,00000	0,55745	0,52671	0,00000	0,00000	0,65742	0,60253	0,00000	0,00000

### 4.1.3. Excess Molar Kırılma İndisi

Karışımların deneysel kırılma indisleri de birbirine çok yakın gözlenmiştir. Bu ölçümlerde de yine biyodizelin çok daha büyük olan moleküler yapısı ön plana çıkmakta, karışımların kırılma indisini perdeleyici etki ortaya çıkarmaktadır (Tablo 4.3). Ölçüm cihazlarının daha gelişmiş olması durumunda bu farklar daha belirgin olarak ölçülecektir.

Kırılma indisi ve viskozite ile ilgili excess molar özelliklerin belirlenmesinde en az 6 basamaklı ölçümlerin yapılması kaçınılmazdır. Mevcut cihazlarla ölçümler maksimum 5 basamakta yapılmıştır.

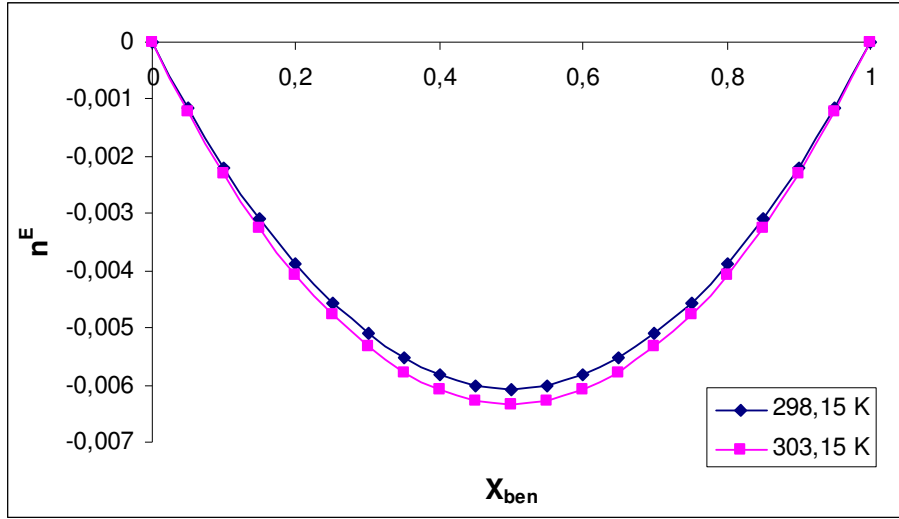
Şekil 4.7-Şekil 4.9'dan görüldüğü gibi excess molar kırılma indislerinde toluen ve ksilen için sıcaklığa bağlı olarak çok büyük farklar ortaya çıkmaktadır. Düşük sıcaklıkta ksilen için elde edilen excess molar kırılma indisi pozitif iken yüksek sıcaklıklarda negatif değerler almaktadır. Toluenin kırılma indisi ise sıcaklıkla ksilen göre negatif yönde büyük bir değişim göstermektedir. Daha homojen yapıya sahip olan benzen de ise negatif sapma farkı sıcaklığa bağlı olarak daha azdır.

Ksilen ve toluende bu büyük farklar, her iki molekülün de benzene göre daha büyük moleküler yapıya sahip olması yanında, metil grupları ile fonksiyonlanmış yapıları nedeniyle gerek sterik bir geometriye sahip olmaları ve gerekse de benzenden daha polar olmalarına neden olan halkanın elektron yoğunluğunu artırması, sonuç olarak benzenle kıyaslandığında daha heterojen bir karışım meydana getirmeleridir.

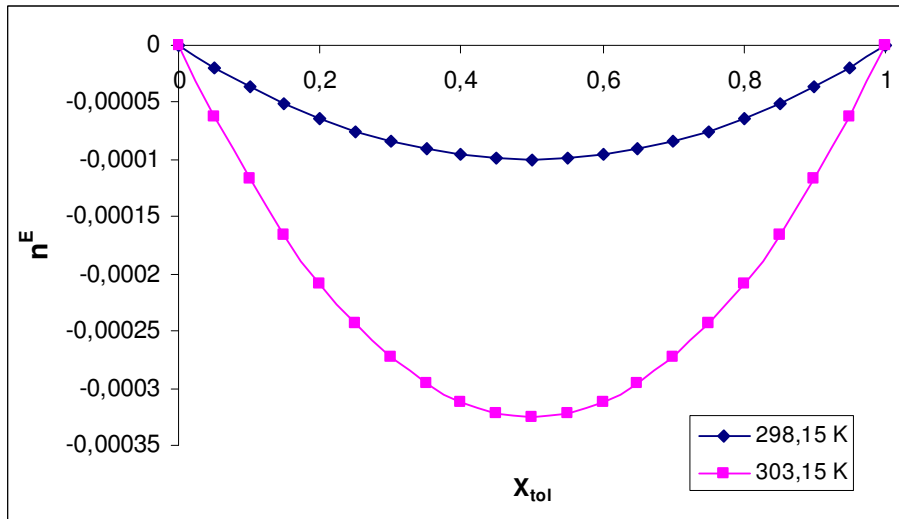
Kimyasal kuvvetler etkili olması durumunda bu değişim daha belirgin ölçülebilirdi. Heterojen davranış eğilimi fiziksel kuvvetleri ön plana çıkarmakta ve sıcaklıkla çok hızlı değişimler sergilemektedir.

**Tablo 4.3** Biyodizel+(benzen, toluen, ksilen) ikili karışımları için farklı sıcaklıklarda excess molar kırma indisleri ( $n^E$ ) değerleri

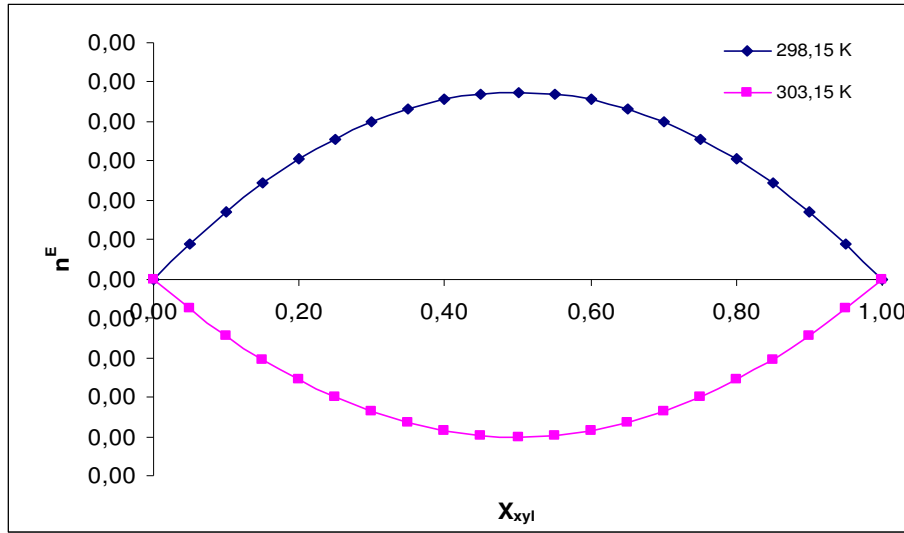
X	Benzen				Toluen				Ksilen			
	$n_D$		$n^E$		$n_D$		$n^E$		$n_D$		$n^E$	
	298,15 K	303,15 K	298,15 K	303,15 K	298,15 K	303,15 K	298,15 K	303,15 K	298,15 K	303,15 K	298,15 K	303,15 K
<b>0,00</b>	1,45566	1,45465	0,00000	0,00000	1,45627	1,45526	0,000000	0,00000	1,45566	1,45465	0,00000	0,00000
<b>0,05</b>	1,45867	1,45666	-0,00115	-0,00121	1,45767	1,45666	-19.10 <sup>-5</sup>	-62.10 <sup>-5</sup>	1,45867	1,45666	9.10 <sup>-5</sup>	-0,00008
<b>0,10</b>	1,45968	1,45768	-0,00219	-0,00229	1,45867	1,45767	-36.10 <sup>-5</sup>	-1,210 <sup>-5</sup>	1,46068	1,45867	1,7.10 <sup>-5</sup>	-0,00014
<b>0,15</b>	1,46068	1,45868	-0,00310	-0,00324	1,46068	1,45967	-51.10 <sup>-5</sup>	-1,7.10 <sup>-5</sup>	1,46269	1,46068	2,4.10 <sup>-5</sup>	-0,00020
<b>0,20</b>	1,46069	1,45969	-0,00389	-0,00406	1,46269	1,46268	-64.10 <sup>-5</sup>	-2,1.10 <sup>-5</sup>	1,46469	1,46269	0,00030	-0,00026
<b>0,25</b>	1,46269	1,46169	-0,00456	-0,00476	1,4657	1,46369	-75.10 <sup>-5</sup>	-2,4.10 <sup>-5</sup>	1,4667	1,46369	0,00036	-0,00030
<b>0,30</b>	1,46369	1,46269	-0,00510	-0,00533	1,46771	1,4657	-84.10 <sup>-5</sup>	-2,7.10 <sup>-5</sup>	1,46871	1,4667	0,00040	-0,00034
<b>0,35</b>	1,4657	1,46469	-0,00553	-0,00578	1,46971	1,46771	-91.10 <sup>-5</sup>	-3,0.10 <sup>-5</sup>	1,47072	1,46971	0,00043	-0,00036
<b>0,40</b>	1,46671	1,46571	-0,00583	-0,00610	1,47072	1,46971	-96.10 <sup>-5</sup>	-3,1.10 <sup>-5</sup>	1,47273	1,47072	0,00046	-0,00038
<b>0,45</b>	1,46871	1,46772	-0,00601	-0,00629	1,47273	1,47072	-99.10 <sup>-5</sup>	-3,2.10 <sup>-5</sup>	1,47373	1,47172	0,00047	-0,00040
<b>0,50</b>	1,47072	1,46972	-0,00608	-0,00635	1,47373	1,47172	-100.10 <sup>-5</sup>	-3,2.10 <sup>-5</sup>	1,47574	1,47373	0,00048	-0,00040
<b>0,55</b>	1,47272	1,47172	-0,00601	-0,00629	1,47574	1,47373	-99.10 <sup>-5</sup>	-3,2.10 <sup>-5</sup>	1,47775	1,47575	0,00047	-0,00040
<b>0,60</b>	1,47574	1,47273	-0,00583	-0,00610	1,47775	1,47674	-96.10 <sup>-5</sup>	-3,1.10 <sup>-5</sup>	1,47976	1,47776	0,00046	-0,00038
<b>0,65</b>	1,47875	1,47373	-0,00553	-0,00578	1,47976	1,47875	-91.10 <sup>-5</sup>	-3,0.10 <sup>-5</sup>	1,48176	1,47976	0,00043	-0,00036
<b>0,70</b>	1,48176	1,47674	-0,00510	-0,00533	1,48277	1,47976	-84.10 <sup>-5</sup>	-2,7.10 <sup>-5</sup>	1,48477	1,48276	0,00040	-0,00034
<b>0,75</b>	1,48478	1,47975	-0,00456	-0,00476	1,48377	1,48076	-75.10 <sup>-5</sup>	-2,4.10 <sup>-5</sup>	1,48779	1,48577	0,00036	-0,00030
<b>0,80</b>	1,48678	1,48377	-0,00389	-0,00406	1,48578	1,48377	-64.10 <sup>-5</sup>	-2,1.10 <sup>-5</sup>	1,48879	1,48778	0,00030	-0,00026
<b>0,85</b>	1,4898	1,48678	-0,00310	-0,00324	1,48779	1,48678	-51.10 <sup>-5</sup>	-1,7.10 <sup>-5</sup>	1,4908	1,48979	0,00024	-0,00020
<b>0,90</b>	1,4918	1,48979	-0,00219	-0,00229	1,48979	1,48779	-36.10 <sup>-5</sup>	-1,2.10 <sup>-5</sup>	1,49181	1,4908	0,00017	-0,00014
<b>0,95</b>	1,49381	1,4918	-0,00115	-0,00121	1,4918	1,48879	-19.10 <sup>-5</sup>	-62.10 <sup>-5</sup>	1,49381	1,49281	0,00009	-0,00008
<b>1,00</b>	1,49783	1,49582	0,00000	0,00000	1,49281	1,4908	0,000000	0,00000	1,49481	1,49381	0,00000	0,00000



Şekil 4.7 Biodizel+benzen ikili karışım için tayin edilen excess kırılma indisleri



Şekil 4.8 Biodizel+toluen için tayin edilmiş excess kırılma indisleri



Şekil 4.9 Biyodizel+ksilen için tayin edilmiş excess kırılma indisleri

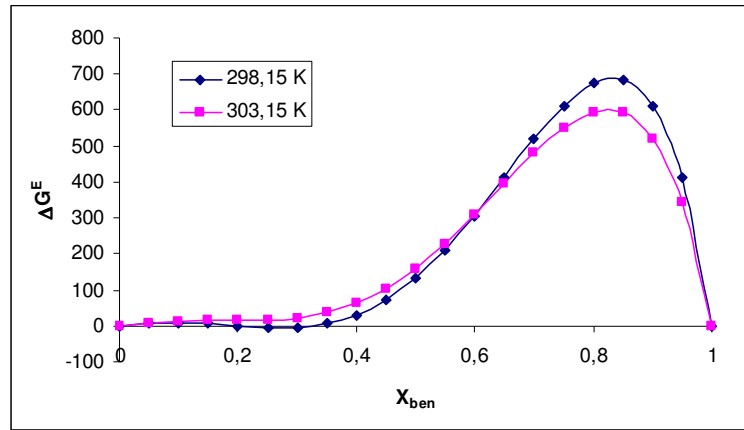
#### 4.1.4.Excess Molar Gibbs Aktivasyon Enerjisi

Excess molar serbest enerji viskozite değerlerine bağlı olarak ölçülmüştür. Bu nedenle viskozite değerlerindeki neticeler burada da etkili olmaktadır. Excess molar serbest enerji değerleri Tablo 4.4 ve Şekil 4.10-Şekil 4.12'den de verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi benzen diğer iki karışıma göre daha pozitif excess molar özellikler sergilemektedir.

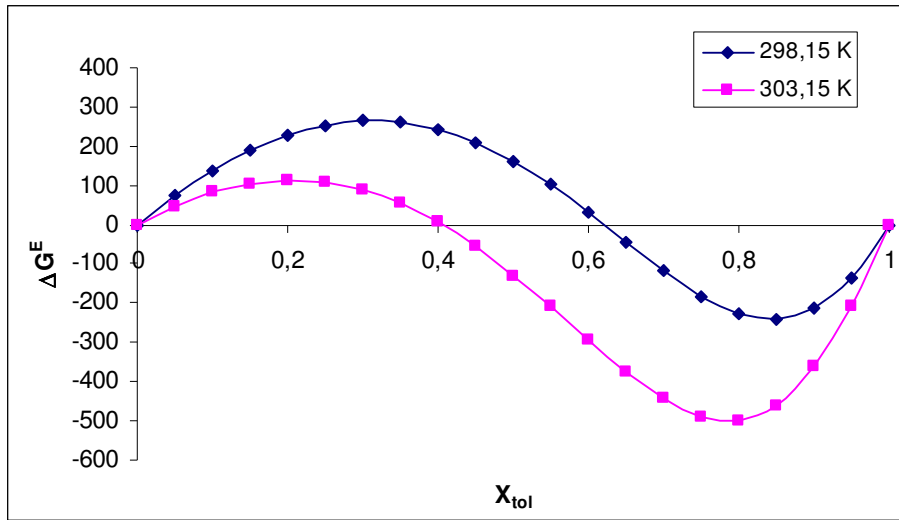
Benzen için çizilen grafikten, benzen konsantrasyonu arttıkça excess molar serbest enerjinin benzenin mol kesri ile arttığı görülmüştür. Ksilen için de benzer bir değişim görülmektedir. Yani ksilen konsantrasyonu arttıkça excess molar serbest enerjide pozitif değerlere sapmaktadır. Toluen için ise excess molar serbest enerji biyodizel konsantrasyonuna bağlı olarak artmakta, toluen konsantrasyonu ile azalmaktadır.

**Tablo 4.4** Biyodizel+(benzen, toluen, ksilen) ikili karışımları için farklı sıcaklıklarda excess molar Gibbs enerji ( $\Delta G^E$ )değerleri

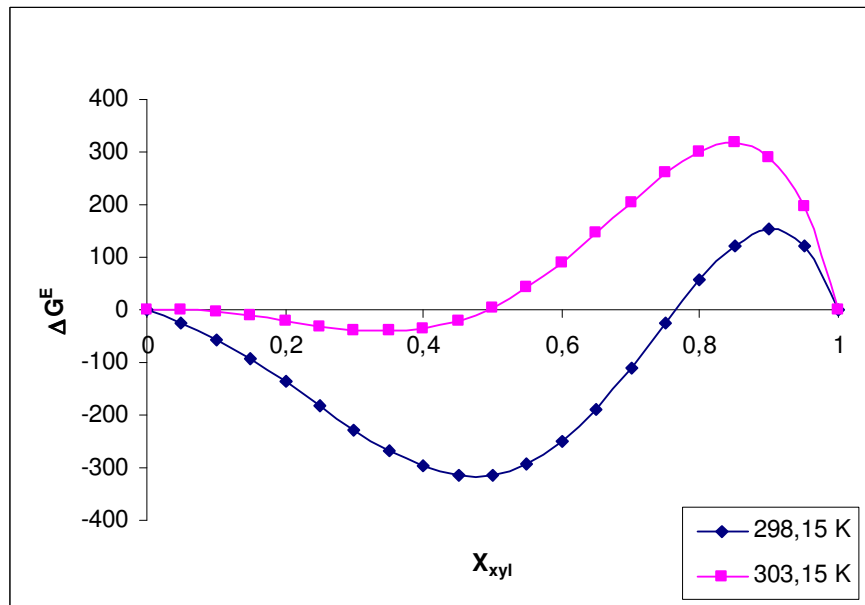
x	Benzen		Toluen		Ksilen	
	298,15 K	303,15 K	298,15 K	303,15 K	298,15 K	303,15 K
0,00	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
0,05	8,16699	9,46229	75,373743	47,41511	-23,70178	0,34520
0,10	9,33103	13,61343	139,03088	82,47354	-55,53141	-4,21062
0,15	5,61043	14,40016	190,32512	104,56124	-94,06563	-12,27029
0,20	-0,24271	14,23022	228,61393	113,10844	-137,34701	-22,11488
0,25	-4,82878	15,94245	253,28708	107,63572	-182,80788	-31,71294
0,30	-4,18416	22,69821	263,80743	87,82245	-227,23356	-38,77217
0,35	5,98839	37,76601	259,77255	53,60673	-266,80311	-40,85023
0,40	29,90091	64,18191	241,00527	5,32905	-297,25382	-35,53920
0,45	71,06677	104,29218	207,68463	-56,06629	-314,21396	-20,72958
0,50	131,54681	159,21977	160,53070	-128,75743	-313,72404	5,05489
0,55	211,17678	228,32908	101,05775	-209,69173	-292,91757	42,27874
0,60	306,93034	308,77448	31,90473	-294,16699	-250,76601	90,01407
0,65	412,52881	395,18841	-42,76598	-375,41000	-188,74491	145,59957
0,70	518,28629	479,49487	-116,85333	-444,30188	-111,28757	204,35940
0,75	611,01217	550,73711	-182,01707	-489,51799	-25,98195	259,35589
0,80	673,62407	594,70164	-227,73811	-498,43644	56,38871	301,08093
0,85	683,91769	592,98146	-242,08712	-459,08151	121,70297	316,89534
0,90	611,48573	520,84289	-213,50663	-362,95097	151,83514	289,86211
0,95	410,37835	342,50265	-133,56385	-207,91660	122,76680	196,25407
1,00	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000



**Şekil 4.10** Biyodizel+benzen ikili karışım için tayin edilen excess Gibbs serbest enerjileri



Şekil 4.11 Biodizel+toluen için tayin edilmiş excess Gibbs serbest enerjileri

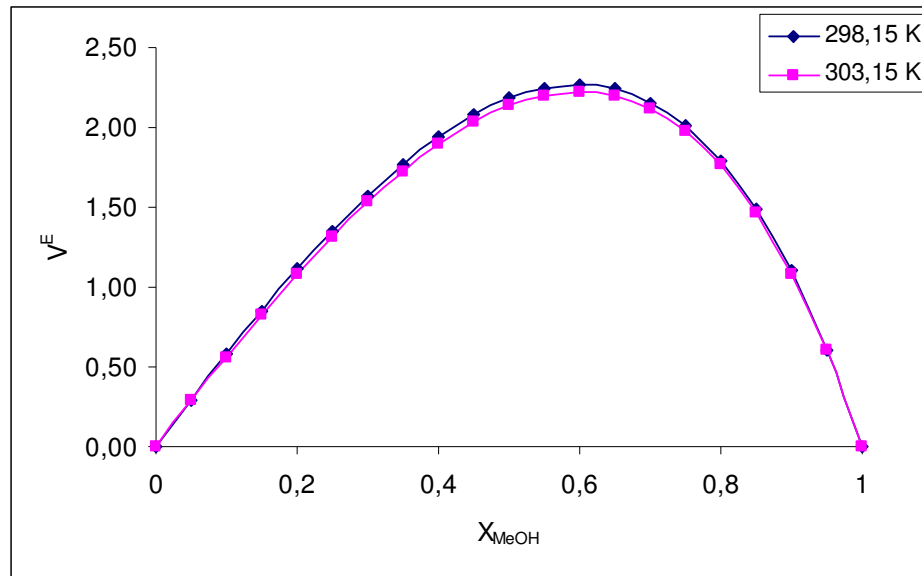


Şekil 4.12 Biodizel+ksilen için tayin edilmiş excess Gibbs serbest enerjileri

## 4.2. Gliserin + (Metil Alkol, H<sub>2</sub>O) iki bileşenli karışımları

### 4.2.1. Excess Molar Hacim

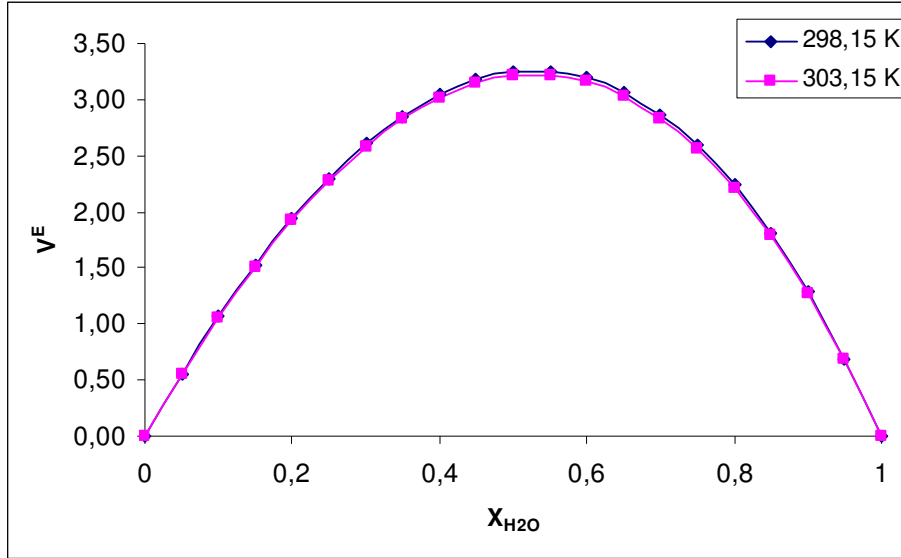
Gliserin ile metil alkol ve su iki bileşenli karışımları için elde edilen excess molar hacimlerle ilgili değişim Şekil 4.13 ve Şekil 4.14, Tablo 4.5’de görülmektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi biyodizel ile elde edilen değerlere benzer şekilde pozitif ve daha yüksek değerler elde edilmiştir. Gliserin ile yapılan karışımlarda da fiziksel çekim kuvvetlerinin moleküler etkileşimden çok daha baskın olduğu görülmektedir. Bunun nedeni gliserin molekülleri arasında su ve metil alkole göre daha güçlü olan hidrojen bağları olması, gliserinin kendi molekülleri arasında yığılma (bulk) yapı ortaya koymasından olabilir. Bu durum su ve gliserin için hesaplanan değerlerin diğerlerine göre en yüksek olmasından ve daha çok pozitif olmasından da anlaşılmaktadır. Su molekülleri de gliserine benzer şekilde metil alkole göre daha kuvvetli hidrojen bağlarına sahiptir. Moleküllerarası hidrojen bağları kimyasal etkileşimi perdelemektedir.



Şekil 4.13 Gliserin+metanol ikili karışımı için tayin edilmiş excess molar hacimler

**Tablo 4.5** Gliserin+metanol ikili karışımlarının yoğunluk ve excess molar hacim değerleri

x	Metanol				Su			
	d (g.cm <sup>-3</sup> )		V <sup>E</sup> (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )		d (g.cm <sup>-3</sup> )		V <sup>E</sup> (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	
	298,15 K	303,15 K	298,15K	303,15K	298,15K	303,15K	298,15 K	303,15 K
<b>0,00</b>	1,2569	1,2527	0,0000	0,00000	1,2569	1,2527	0,00000	0,00000
<b>0,05</b>	1,2319	1,2275	0,29542	0,28523	1,2495	1,2373	0,55766	0,55242
<b>0,10</b>	1,2059	1,2005	0,58071	0,56166	1,2419	1,2308	1,06806	1,05784
<b>0,15</b>	1,1733	1,1613	0,85359	0,82698	1,2283	1,2176	1,52966	1,51474
<b>0,20</b>	1,1467	1,1389	1,11160	1,07869	1,2136	1,2106	1,94084	1,92155
<b>0,25</b>	1,1383	1,1325	1,35210	1,31410	1,1965	1,1927	2,29990	2,27659
<b>0,30</b>	1,1301	1,1284	1,57222	1,53031	1,1845	1,1816	2,60507	2,57816
<b>0,35</b>	1,1138	1,1095	1,76885	1,72419	1,1694	1,1648	2,85450	2,82444
<b>0,40</b>	1,0944	1,0904	1,93860	1,89229	1,1553	1,152	3,04624	3,01354
<b>0,45</b>	1,0717	1,0686	2,07776	2,03087	1,1448	1,1392	3,17827	3,14349
<b>0,50</b>	1,0559	1,0504	2,18223	2,13580	1,1321	1,1295	3,24847	3,21223
<b>0,55</b>	1,0283	1,0236	2,24751	2,20251	1,1212	1,1176	3,25461	3,21758
<b>0,60</b>	1,0066	1,0014	2,26857	2,22594	1,1011	1,0987	3,19434	3,15728
<b>0,65</b>	0,9874	0,9837	2,23983	2,20044	1,0989	1,0942	3,06522	3,02896
<b>0,70</b>	0,9632	0,96	2,15503	2,11969	1,0748	1,0728	2,86468	2,83012
<b>0,75</b>	0,9464	0,9428	2,00714	1,97657	1,0638	1,0596	2,59002	2,55814
<b>0,80</b>	0,9273	0,9236	1,78818	1,76303	1,0476	1,0454	2,23838	2,21028
<b>0,85</b>	0,9031	0,8993	1,48911	1,46989	1,0362	1,0324	1,80680	1,78365
<b>0,90</b>	0,8822	0,8779	1,09962	1,08669	1,0183	1,0153	1,29211	1,27522
<b>0,95</b>	0,836	0,8302	0,60781	0,60137	1,0099	10068	0,69100	0,68179
<b>1,00</b>	0,7859	0,7821	0,00000	0,00000	0,997	0,9956	0,00000	0,00000



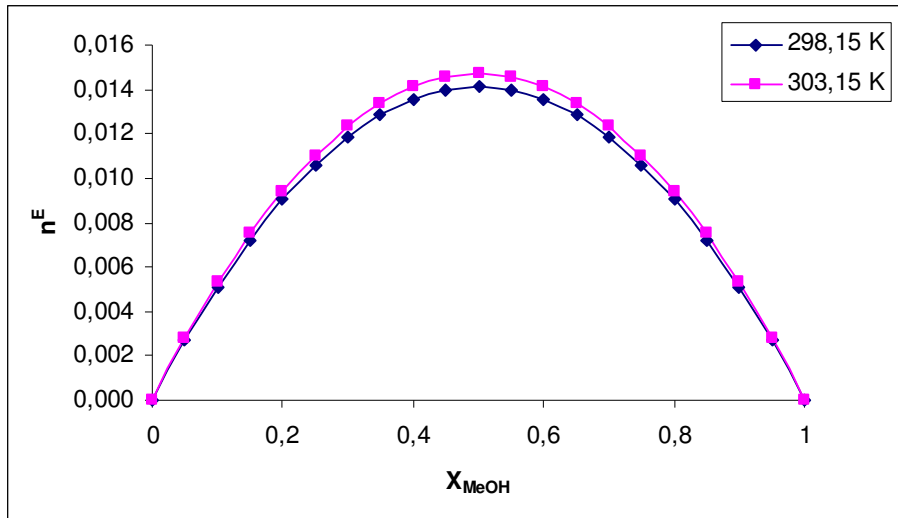
Şekil 4.14 Gliserin+su ikili karışımı için tayin edilmiş excess molar hacimler

#### 4.2.2. Excess Molar Kırılma İndisi

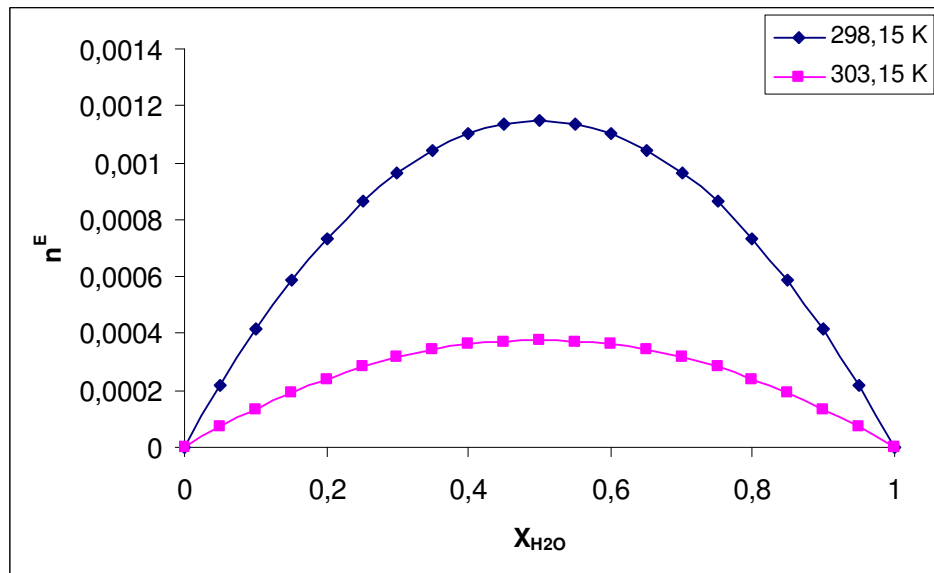
Gliserin ile metil alkol ve su molekülleri arasındaki excess molar kırılma indisi değişimleri Tablo 4.6 ile Şekil 4.15 ve Şekil 4.16’da görülmektedir. Gliserin ve su molekülleri arasındaki excess molar değişim metil alkole göre daha düşük değerlerde gözlenmiştir. Bunun nedeni excess molar hacimde de izah edilmeye çalışıldığı gibi moleküller arası hidrojen bağlarıdır. Gliserin molekülleri arasındaki hidrojen bağları ile su molekülleri arasındaki hidrojen bağları, moleküler yapıyı heterojen hale getirirken, metil alkole göre daha belirgin bir hacimsel değişim ortaya koymakta ve excess molar kırılma indisi değerleri metil alkole göre daha düşük gözlenmektedir.

**Tablo 4.6** Gliserin+metanol ikili karışımlarının excess molar kırılma indisleri

x	Metanol				Su			
	n <sub>D</sub>		n <sup>E</sup>		n <sub>D</sub>		n <sup>E</sup>	
	298,15 K	303,15 K	298,15K	303,15K	298,15K	303,15K	298,15K	303,15 K
<b>0,00</b>	1,46971	1,46871	0,00000	0,00000	1,46971	1,46871	0,00000	0,00000
<b>0,05</b>	1,4647	1,46369	0,00268	0,00279	1,46168	1,46068	0,000219	0,0000713
<b>0,10</b>	1,45666	1,45465	0,00508	0,00529	1,46068	1,45967	0,000414	00000135
<b>0,15</b>	1,44863	1,44562	0,00719	0,00750	1,45264	1,45163	0,000587	0,000191
<b>0,20</b>	1,4416	1,44059	0,00902	0,00941	1,44561	1,44461	0,000736	0,000240
<b>0,25</b>	1,43959	1,43858	0,01058	0,01103	1,43858	1,43758	0,000863	0,000281
<b>0,30</b>	1,43758	1,43657	0,01184	0,01235	1,43155	1,43055	0,000966	0,000315
<b>0,35</b>	1,43155	1,43055	0,01283	0,01338	1,42352	1,4215	0,001046	0,000341
<b>0,40</b>	1,42653	1,42552	0,01354	0,01411	1,41648	1,41241	0,001104	0,000360
<b>0,45</b>	1,4205	1,41949	0,01396	0,01455	1,40945	1,40844	0,001138	0,000371
<b>0,50</b>	1,41548	1,41447	0,01410	0,01470	1,40342	1,40241	0,001150	0,000375
<b>0,55</b>	1,40744	1,40643	0,01396	0,01455	1,39638	1,39537	0,001138	0,000371
<b>0,60</b>	1,4004	1,3994	0,01354	0,01411	1,38733	1,38633	0,001104	0,000360
<b>0,65</b>	1,39336	1,39236	0,01283	0,01338	1,38029	1,37929	0,001046	0,000341
<b>0,70</b>	1,38633	1,38632	0,01184	0,01235	1,37325	1,37225	0,000966	0,000315
<b>0,75</b>	1,3813	1,38029	0,01058	0,01103	1,36621	1,3652	0,000862	0,000281
<b>0,80</b>	1,37426	1,37327	0,00902	0,00941	1,35917	1,35817	0,000736	0,00024
<b>0,85</b>	1,36621	1,36521	0,00719	0,00450	1,35112	1,35011	0,000587	0,000191
<b>0,90</b>	1,36118	1,36018	0,00508	0,00529	1,3471	1,34609	0,000414	0,000135
<b>0,95</b>	1,34109	1,34005	0,00268	0,00279	1,33904	1,33904	0,000219	0,0000712
<b>1,00</b>	1,327	1,325	0,00000	0,00000	1,333	1,332	0,00000	0,00000



Şekil 4.15 Gliserin+metanol ikili karışımı için tayin edilmiş excess kırılma indisleri



Şekil 4.16 Gliserin+suyu ikili karışımı için tayin edilmiş excess kırılma indisleri

## 5. ÖNERİ ve TARTIŞMALAR

Biyodizel + (benzen, toluen ve ksilen) ve gliserin ile su ve metil alkol arasındaki iki bileşenli karışımların 298.15 K ve 303.15 K'deki excess termodinamik özellikleri incelendiğinde, etkileşim parametrelerinden karışımı oluşturan bileşenler arasında fiziksel çekim kuvvetlerinin çok daha etkili olduğu görülmüştür. Fiziksel etkileşimler sıcaklığa bağlı olarak farklılıklar gösterebilmektedir. Böylece bu tür moleküller ile biyodizel arasındaki karışımlarda kimyasal etkileşim parametreleri gözlenmemiştir. Bu nedenle, biyodizel ile benzen, toluen ve ksilen gibi organik bileşiklerin uygun karışımlarının hazırlanabileceği anlaşılmaktadır.

Biyodizelin uzun zincirli üç ayrı ester karışımı olması nedeniyle, organik moleküller ile küçük molekülü esterlerin etkileşiminden daha farklı sonuçlar gözlemek mümkün olmaktadır.

Yapılan çalışma biyodizel katkı maddeleriyle ilgili karışımlar için ışık tutacak niteliktedir.

Çalışmanın ileriki aşamalarda biyodizeldeki karışım esterler yerine saf esterler ve benzen, toluen, ksilen yanında amin, hidroksil, karboksil gibi farklı fonksiyonel gruplara sahip bileşikler ve ester grubu taşıyan yeni bileşikler ile daha geniş bir sıcaklık aralığında çalışmaların devam etmesi, bu alanda yapılan araştırmalara çok daha faydalı olacaktır.

## 6. EKLER

**Tablo 6.1** Biyodizel-benzen ikili karışımı için hesaplanmış Redlich-Kister eşitliği parametreleri

$v^E$ Bdzl-ben	298,15 K		303,15 K	
	Değer	Std sapma	Değer	Std sapma
A0	-1,213	3,338	$-9,250 \times 10^{-1}$	3,429
A1	31,01	7,583	31,87	7,792
A2	$2,939 \times 10^{-3}$	8,583	$1,721 \times 10^{-3}$	8,819
A3	-40,50	15,36	-41,61	15,78

$\Delta G^E$ Bdzl-ben	298,15 K		303,15 K	
	Değer	Std sapma	Değer	Std sapma
A0	$2,741 \times 10^3$	$4,239 \times 10^2$	$2,444 \times 10^3$	$5,086 \times 10^2$
A1	$8,076 \times 10^3$	$9,631 \times 10^2$	$8,076 \times 10^3$	$1,156 \times 10^3$
A2	$2,236 \times 10^3$	$1,090 \times 10^3$	$1,673 \times 10^3$	$1,308 \times 10^3$
A3	$-4,465 \times 10^3$	$1,951 \times 10^3$	$-5,706 \times 10^3$	$2,340 \times 10^3$

$\eta^E$ Bdzl-ben	298,15 K		303,15 K	
	Değer	Std sapma	Değer	Std sapma
A0	3,813	4,358	2,873	3,439
A1	-40,52	9,901	-31,98	7,814
A2	$1,786 \times 10^{-5}$	11,21	$1,354 \times 10^{-5}$	8,844
A3	52,88	20,05	41,73	15,83

$n^E$ Bdzl-ben	298,15 K		303,15 K	
	Değer	Std sapma	Değer	Std sapma
A0	$-6,277 \times 10^{-9}$	$1,925 \times 10^{-2}$	$-6,597 \times 10^{-9}$	$2,012 \times 10^{-2}$
A1	$-1,790 \times 10^{-1}$	$4,373 \times 10^{-2}$	$-1,871 \times 10^{-1}$	$4,571 \times 10^{-2}$
A2	$1,614 \times 10^{-8}$	$4,950 \times 10^{-2}$	$1,699 \times 10^{-8}$	$5,174 \times 10^{-2}$
A3	$2,336 \times 10^{-1}$	$8,857 \times 10^{-2}$	$2,441 \times 10^{-1}$	$9,258 \times 10^{-2}$

**Tablo 6.2** Biyodizel-toluen ikili karışımı için hesaplanmış Redlich-Kister eşitliği parametreleri

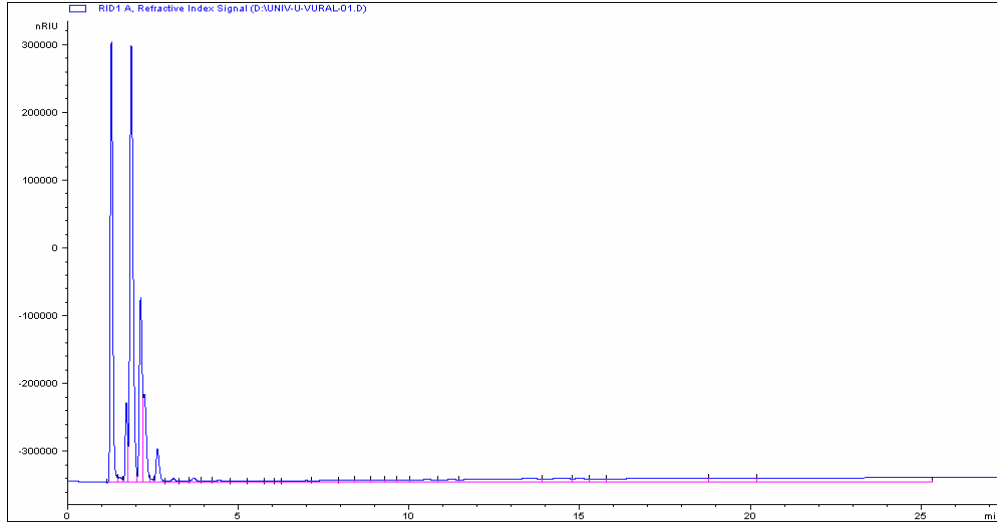
$V^E$	298,15 K		303,15 K	
	Değer	Std sapma	Değer	Std sapma
<b>Bdzl-Toluen</b>				
A0	-1,129	3,437	$-8,638 \times 10^{-3}$	3,345
A1	31,94	7,809	31,08	7,598
A2	$2,838 \times 10^{-3}$	8,839	$1,613 \times 10^{-3}$	8,600
A3	-41,71	15,82	-40,58	15,39
$\Delta G^E$	298,15 K		303,15 K	
	Değer	Std sapma	Değer	Std sapma
<b>Bdzl-toluen</b>				
A0	$-2,207 \times 10^3$	$5,110 \times 10^2$	$-3,191 \times 10^3$	$4,067 \times 10^2$
A1	$2,815 \times 10^3$	$1,161 \times 10^3$	$-6,049 \times 10^3$	$9,240 \times 10^2$
A2	$-3,998 \times 10^2$	$1,314 \times 10^3$	$1,168 \times 10^2$	$1,046 \times 10^3$
A3	$-5,758 \times 10^3$	$2,351 \times 10^3$	$5,926 \times 10^3$	$1,871 \times 10^3$
$\eta^E$	298,15 K		303,15 K	
	Değer	Std sapma	Değer	Std sapma
<b>Bdzl-Toluen</b>				
A0	$-1,228 \times 10^{-6}$	3,796	$-1,142 \times 10^{-6}$	3,324
A1	-35,29	8,624	-30,90	7,552
A2	$3,184 \times 10^{-6}$	9,761	$2,965 \times 10^{-6}$	8,548
A3	46,06	1,747	40,33	15,30
$n^E$	298,15 K		303,15 K	
	Değer	Std sapma	Değer	Std sapma
<b>Bdzl-toluen</b>				
A0	$-1,036 \times 10^{-10}$	$3,169 \times 10^{-4}$	$-3,368 \times 10^{-10}$	$1,030 \times 10^{-3}$
A1	$-2,946 \times 10^{-3}$	$7,199 \times 10^{-4}$	$-9,574 \times 10^{-3}$	$2,340 \times 10^{-3}$
A2	$2,668 \times 10^{-10}$	$8,148 \times 10^{-4}$	$8,668 \times 10^{-10}$	$2,648 \times 10^{-3}$
A3	$3,845 \times 10^{-3}$	$1,458 \times 10^{-3}$	$1,249 \times 10^{-2}$	$4,739 \times 10^{-3}$

**Tablo 6.3** Biyodizel-ksilen ikili karışımı için hesaplanmış Redlich-Kister eşitliği parametreleri

$V^E$	298,15 K		303,15 K	
	Değer	Std sapma	Değer	Std sapma
<b>Bdzl-xyl</b>				
A0	$1,249 \times 10^{-1}$	3,217	$2,922 \times 10^2$	3,757
A1	29,91	7,308	34,93	8,536
A2	$-1,474 \times 10^{-5}$	8,272	$3,287 \times 10^{-5}$	9,661
A3	-39,03	14,80	-45,58	17,29
$\Delta G^E$	298,15 K		303,15 K	
	Değer	Std sapma	Değer	Std sapma
<b>Bdzl-xyl</b>				
A0	$4,350 \times 10^2$	$9,922 \times 10^2$	$1,245 \times 10^3$	18,90
A1	$-6,460 \times 10^3$	$2,254 \times 10^3$	$2,423 \times 10^3$	42,95
A2	$1,581 \times 10^3$	$2,551 \times 10^3$	$1,242 \times 10^3$	48,61
A3	$1,209 \times 10^4$	$4,566 \times 10^3$	82,57	86,98
$\eta^E$	298,15 K		303,15 K	
	Değer	Std sapma	Değer	Std sapma
<b>Bdzl-xyl</b>				
A0	3,292	4,876	2,339	3,330
A1	-45,33	11,08	-30,95	7,565
A2	$2,804 \times 10^{-5}$	12,54	$-1,289 \times 10^{-5}$	8,562
A3	59,16	22,44	40,40	15,32
$n^E$	298,15 K		303,15 K	
	Değer	Std sapma	Değer	Std sapma
<b>Bdzl-xyl</b>				
A0	$4,374 \times 10^{-10}$	$1,512 \times 10^{-3}$	$-3,954 \times 10^{-10}$	$1,268 \times 10^{-3}$
A1	$1,401 \times 10^{-2}$	$3,436 \times 10^{-3}$	$-1,179 \times 10^{-2}$	$2,880 \times 10^{-3}$
A2	$-1,126 \times 10^{-9}$	$3,889 \times 10^{-3}$	$1,018 \times 10^{-9}$	$3,259 \times 10^{-3}$
A3	$-1,833 \times 10^{-2}$	$6,958 \times 10^{-3}$	$1,541 \times 10^{-2}$	$5,832 \times 10^{-3}$

**Tablo 6.4** Gliserin-metanol ve Gliserin-su ikili karışımları için hesaplanmış Redlich-Kister eşitliği parametreleri

$v^E$		298,15 K		303,15 K	
Gly-	Değer	Std sapma	Değer	Std sapma	
<b>MeOH</b>					
A0	3,424	6,915	3,462	6,768	
A1	65,18	15,71	63,82	15,38	
A2	$2,792 \times 10^{-1}$	17,78	$2,863 \times 10^{-1}$	17,40	
A3	-83,82	31,82	-82,03	31,14	
$n^E$		298,15 K		303,15 K	
Gly-	Değer	Std sapma	Değer	Std sapma	
<b>MeOH</b>					
A0	$1,449 \times 10^{-1}$	$4,468 \times 10^{-2}$	$1,529 \times 10^{-8}$	$4,657 \times 10^{-2}$	
A1	$4,153 \times 10^{-1}$	$1,015 \times 10^{-1}$	$4,332 \times 10^{-1}$	$1,058 \times 10^{-1}$	
A2	$-3,722 \times 10^{-8}$	$1,149 \times 10^{-1}$	$-3,942 \times 10^{-8}$	$1,198 \times 10^{-1}$	
A3	$-5,420 \times 10^{-1}$	$2,056 \times 10^{-1}$	$-5,654 \times 10^{-1}$	$2,143 \times 10^{-1}$	
$v^E$		298,15 K		303,15 K	
Gly-Su	Değer	Std sapma	Değer	Std sapma	
A0	1,542	10,29	1,496	10,18	
A1	95,88	23,39	94,80	23,12	
A2	$2,199 \times 10^{-2}$	26,47	$2,047 \times 10^{-2}$	26,17	
A3	$-1,249 \times 10^{-2}$	47,36	$-1,235 \times 10^{-2}$	46,83	
$n^E$		298,15 K		303,15 K	
Gly-Su	Değer	Std sapma	Değer	Std sapma	
A0	$1,191 \times 10^{-9}$	$3,644 \times 10^{-3}$	$3,887 \times 10^{-10}$	$1,188 \times 10^{-3}$	
A1	$3,388 \times 10^{-2}$	$8,279 \times 10^{-3}$	$1,105 \times 10^{-2}$	$2,700 \times 10^{-3}$	
A2	$-3,066 \times 10^{-9}$	$9,370 \times 10^{-3}$	$-1,000 \times 10^{-9}$	$3,055 \times 10^{-3}$	
A3	$-4,421 \times 10^{-2}$	$1,677 \times 10^{-2}$	$-1,442 \times 10^{-2}$	$5,468 \times 10^{-3}$	



Şekil 6.1 Biyodizel için HPLC kromatogramı

## 7. KAYNAKLAR

- Al-Hayan, M. N. M., Al-Bader, M. A. M., 2006, "Densities, excess molar volume, and refractive indices of 1,1,2,2-tetrabromoethane and 1-alkanols binary mixtures" *J. Chem. Thermodynamics* (38, 1100-1104).
- Al-Jimaz, A. S., Al-Kandary, A. J., Abdul-Latif, A. M., 2002, "Densities and viscosities for binary mixtures of phenetole with 1-pentanol, 1-hexanol, 1-heptanol, 1-octanol, 1-nonanol, and 1-decanol at different temperatures" *Fluid Phase Equilibria* (218, 247-260).
- Alpaut Okyay "Fizikokimya II Kimyasal Termodinamik" 1980 Hacettepe Üniversitesi.
- Baragi, J. G., Aralaguppi, M. I., 2006, "Excess and deviation properties for the binary mixtures of methylcyclohexane with benzene, toluene, *p*-ksilen, mesitylene, and anisole at T=( 298.15, 303.15, 308.15)K" *J. Chem. Thermodynamics* (38,1717-1724).
- Canoira, L., Alcantara, R., Martinez, M. J. G., Carrasco, J., 2005, "Biodiesel from Jojoba oil-wax: Transesterification with methanol and properties as a fuel" *Biomass and Bioenergy* (30,76-81).
- Castellari, C., Comelli, F., Francesconi, R., 2003, "Excess molar enthalpies of binary mixtures containing glycols or (polyethylene) glycols+ propylene carbonate at 308,15K" *Thermochimica Acta* (413, 249-253).
- Demirbaş, A., 2005, "Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods" *Progress in Energy and Combustion Science* (31, 466-487).
- Demirbaş, A., 2002, "Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey" *Energy Conversion and Management* (44, 2093- 2109).
- Fukuda, H., Kondo, A., Noda, H., 2001, "Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils-review" *Journal of Bioscience and Bioengineering* ( 5, 405-416).
- George, J., Sastry, N. V., Prasad, D. H. L., 2003, "Excess molar enthalpies and excess molar volumes of methyl methacrylate+ benzene,+ toluene, + *p*-

- ksilen,+ cyclohexane and + aliphatic diethers (diethyl, diisopropyl and dibutyl)” Fluid Phase Equilibria (214, 39-51).
- Giro, F., Gonçalves, M.F., Ferreira, A.G.M., Fonseca, I.M.A., 2002, “Viscosity and density data of the system water+ *n*-pentyl acetate+methanol Calculations with modified Redlich-Kwong-Soave equation of state” Fluid Phase Equilibria (204, 217-232).
- Houkhani, H., Rezaei-Sameti, M., Basiri-Parsa, J., 2005, “Excess molar volumes and dynamic viscosities For binary mixtures of toluene +*n*-alkanes (C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>) at T= 298.15K–Comparison with Prigogine-Flory-Patterson theory” J. Chem. Thermodynamics (38, 975-982).
- Joshi, M. R., Pegg, M. J., 2006, “Flow properties of biodiesel fuel blends at low temperatures” Fuel (86, 143-151).
- Kapadi, U. R., Hundiwale, D. G., Patil, N. B., Lande, M. K., 2002, “Effect of temperature on excess molar volumes viscosities of binary mixtures of ethylenediamine and water” Fluid Phase Equilibria (5134, 1-8).
- Kapadi, U. R., Hundiwale, D. G., Patil, N. B., Lande, M. K., 2002, “Viscosities, excess molar volume of binary mixtures of ethanolamine with water at 303.15, 308.15, 313.15K” Fluid Phase Equilibria ( 201, 335-341).
- Kapadi, U. R., Hundiwale, D. G., Patil, N. B., Lande, M. K., 2001, “Studies of viscosity and excess molar volume of binary mixtures propane-1,2 diol with water at various various temperatures” Fluid Phase Equilibria (192, 63-70).
- Kerschbaum, S., Rinke, G., 2003, “Measurement of the temperature dependent viscosity of biodiesel fuels” Fuel (83, 287-291).
- Krawczyk, T., 1996, “Biodiesel- Alternative fuel makes inroads but hurdles remain” INFORM (7, 801-829).
- Krisnangkura, K., Yimsuwan, T., Pairintra, R., 2005, “An empirical approach in predicting biodiesel viscosity at various temperatures” Fuel (85, 107-113).
- Ma, F., Hana, M. A., 1999, “Biodiesel production-a review” Bioresource Technology (70, 1-15).
- Marchetti, J.M., Miguel, V. U., Errazu, A. F., 2005, “Possible methods for biodiesel production” Renewable and Sustainable Energy Reviews ( 11, 1300-1311).

- Meher, L. C., Sagar, D. V., Naik, S. N., 2004, " Technical aspects of biodiesel production by transesterification- a review" *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (10, 248-268).
- Peralta, R. D., Infante, R., Cortez, G., Elizalde, L. E., Wisniak, J., 2004, "Density, excess volumes and partial volumes of the systems of *p*- ksilen+ ethyl acrylate, buthyl acrylate, methyl methacrylate and styrene at 298,15K" *Thermochimica Acta* (421, 59-68).
- Peralta, R. D., Infante, R., Cortez, G., Cisneros, A., Wisniak, J., 2002, "Densities and excess volume of benzene with ethyl acrylate, butyl acrylate, methyl methacrylate and styrene at 298.15 K" *Thermochimica Acta* (398, 39-46).
- Peralta, R.D., Infante, R., Cortez, G., Cisneros, A., Wisniak, J., 2002, "Densities and excess volumes of benzene with ethyl acrylate, butyl acrylate, methyl methacrylate and styrene at 298,15K" *Thermochimica Acta* ( 398, 39-46).
- Resa, J. M., Gonzalez, C., de Landaluce, S. O., Lanz, J., 2002, "Densities, excess molar volumes, and refractive indices, of ethyl acetate and aromatic hydrocarbons binary mixtures" *J. Chem. Thermodynamics* (34, 995-1004).
- Resa, J. M., Iglesias, M., 2001, "Excess volumes of binary mixtures of vinyl acetate and aromatic hydrocarbons" *J. Chem. Thermodynamics* (33, 723-732).
- Sandler I.Stanley,"*Chemical and Engineering Thermodynamics*" 1989, Universty of Delaware
- Sarıkaya Yüksel, "Fizikokimya" 1993 Ankara Üniv. Fen Fakültesi
- Shay, E. G., 1993, " Diesel fuel from vegetables oils : status and appartunities" *Biomass and Bioenergy* (4, 227-242).
- Smith, J.M., Van Ness, H.C., Abbott, M.M."Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics" 1996 McGraw-Hill İnternational Editions
- Stavarache, C., Vinatoru, M., Nishimura, R., Maeda, Y., 2005, "Fatty Acids methyl esters from vegatable oil by means of ultrasonic energy", *Ultrasonic Sonochemistry* (12, 367-372).
- Torres, R. B., Francesconi, A. Z., Volpe, P. L. O., 2004, "Thermodynamics of binary liquid mixtures: application of the Prigogine-Flory-Patteerson theory to excess molar volumes of acetonitrile+ 1-alkanol systems" *Journal of Molecular Liquids* ( 110, 81-85).

- Villa, S., Riesco, N., Carmona, F. J., de la Fuente, I. G., Gonzalez, J. A., Cobos, J. C., *Thermochim. Acta*, 362, 169 (2000)
- Wang, H., Liu, W., 2004, "Experimental densities and excess volumes for binary mixtures of ( dimethyl sulfoxide+ an aromatic hydrocarbon) at temperatures from (293,15 to 353,15)K at atmospheric pressure" *J. Chem. Thermodynamics* ( 36, 939-947).
- Wisniak, J., Villarreal, I., Peralta, R. D., Infante, R., Cortez, G., Soto, H., 2006, "Densities and volumes of mixing of the ternary system toluene + butyl acrylate + methyl methacrylate and its binaries at 298,15K" *J. Chem. Thermodynamics*
- Yıldız Salih "Fizikokimya II" 1998a Selçuk Üniversitesi, Konya
- Yıldız Salih "Fizikokimya Deneyleri" 1998b Selçuk Üniversitesi, Konya

## ÖZGEÇMİŞ

30.05.1981 tarihinde Rize'nin Pazar İlçesinde doğdu. 1998 yılında Samsun Namık Kemal Lisesi'nden, 2004 yılında Selçuk Üniversitesi Fen. Edb. Fak. Kimya Bölümü'nden mezun oldu. 2004 yılında S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı.