

UNIVERSITETI I PRISHTINËS

“HASAN PRISHTINA”

FAKULTETI I SHKENCAVE MATEMATIKE - NATYRORE

DEPARTAMENTI I KIMISË



**BASHKËVEPRIMET NDËRMOLEKULARE NË
PËRZIERJET KUATERNARE, TERNARE, DHE
BINARE TË 1-PROPANOLIT, PIRIDINËS, BENZENIT
DHE NITROBENZENIT NË TEMPERATURA TË
NDRYSHME DHE NË PRESION ATMOSFERIK**

PUNIM I DOKTORATËS

Mentorët:

**Prof. Dr. Tahir Arbneshi
Prof. Asoc. Dr. Fisnik Aliaj**

Kandidati:

Msc. Arbër Musliu

PRISHTINË, 2026

UNIVERSITY OF PRISHTINA
“HASAN PRISHTINA”
FACULTY OF MATHEMATICAL AND NATURAL SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY



**INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN
QUATERNARY, TERNARY, AND BINARY MIXTURES
OF 1-PROPANOL, PYRIDINE, BENZENE, AND
NITROBENZENE AT DIFFERENT TEMPERATURES
AND ATMOSPHERIC PRESSURE**

DOCTORAL THESIS

Supervisors:

Prof. Dr. Tahir Arbneshi
Prof. Asoc. Dr. Fisnik Aliaj

Candidate:

Msc. Arbër Musliu

PRISHTINË, 2026

DEKLARATË E AUTORËSISË

Unë Arbër Musliu kandidat i studimeve të nivelit Doktoratë në drejtimin Kimi me nr. të ID: 200242300001 në Fakultetin e Shkencave Matematike Natyrore të Universitetit të Prishtinës “Hasan Prishtina” deklaroj se dorëshkrimi i dorëzuar është puna ime origjinale përpos ku është cekur ndryshe.

Me anë të kësaj deklarate vërtetoj se kjo tezë hulumtimi apo ndonjë pjesë e tij nuk është paraqitur më parë për arritjen e ndonjë shkalle ose ndonjë kualifikimi tjetër në Universitetin e Prishtinës

Unë kam treguar qartë praninë e të gjitha materialeve të shfrytëzuara dhe kam cituar burimet, duke përfshirë çdo diagram, foto, grafik ose tabelë.

Prishtinë, me _____

Kandidati:*Arbër Musliu*.....

Nënshkrimi:

Falënderime

Realizimi i kësaj teze të doktoratës përfaqëson një rrugëtim të gjatë shkencor, akademik dhe personal, i cili nuk do të ishte i mundur pa mbështetjen, udhëzimin dhe inkurajimin e shumë personave, të cilëve dëshiroj t'u shpreh mirënjohjen time të sinqertë.

Së pari, shpreh mirënjohjen time të sinqertë për udhëheqësitë shkencor të kësaj teze, Prof. Dr. Tahir Arbneshin dhe Prof. Dr. Fisnik Aliaj, për përkrahjen e vazhdueshme, udhëzimet profesionale, këshillat e vlefshme dhe durimin e treguar gjatë gjithë procesit të realizimit të këtij punimi. Përkushtimi, korrektësia shkencore dhe qasja kritike e tyre kanë qenë jashtëzakonisht e rëndësishme në formësimin dhe përfundimin e këtij hulumtimi.

Falënderime të veçanta i shpreh Prof. Dr. Naser Troni dhe Prof. Dr. Altin Mele për mbështetjen profesionale, këshillat e vlefshme dhe gatishmërinë për të ndihmuar gjatë këtij rrugëtimi akademik.

Mirënjohje të veçantë i shpreh edhe shefes së Departamentit të Kimisë, Prof. Dr. Sevdije Govori, për mbështetjen institucionale, mirëkuptimin dhe përkrahjen e vazhdueshme gjatë kësaj periudhe.

Në mënyrë të veçantë, dëshiroj të falënderoj Prof. Dr. Nimete Orqusha, profesororeshë e lëndës në të cilën jam i angazhuar si asistent në Fakultetin e Mjekësisë. Për mua, ajo ka qenë vazhdimisht një shembull i profesionalizmit, përkushtimit akademik, korrektësisë dhe qasjes njerëzore ndaj studentëve dhe bashkëpunëtorëve.

Gjithashtu, falënderoj kolegët e laboratorit Arbër Zeqiraj dhe Kaltrina Krasniqi, për ndihmën, bashkëpunimin dhe atmosferën pozitive që ka lehtësuar realizimin e pjesës eksperimentale të këtij punimi.

Falënderimet më të përzemërta ia kushtoj familjes time, për dashurinë, durimin, mirëkuptimin dhe mbështetjen e pakushtëzuar gjatë gjithë këtij rrugëtimi. Prania dhe inkurajimi i tyre kanë qenë burim force dhe motivimi në çdo fazë të studimeve të mia.

Në fund, falënderoj të gjithë miqtë që më kanë mbështetur moralisht dhe më kanë dhënë kurajë gjatë periudhave sfiduese të këtij procesi.

Me mirënjohje të thellë,

Arbër Musliu

Përmbajtja

DEKLARATË E AUTORËSISË	3
1. Hyrje	1
2. Pjesa Teorike.....	4
2.1 Studimi i vetive të sistemeve termodinamike me shumë komponentë	4
2.2 Vetitë termodinamike.....	4
2.3 Densiteti	6
2.4 Shpejtësia e zërit.....	10
2.5 Indeksi i thyerjes së dritës	11
2.7 Vetitë termodinamike shtesë të sistemeve me shumë komponente	13
2.7.1 Vëllimi molar shtesë.....	15
2.7.2 Ngjeshmëria izentropike shtesë.....	18
2.7.3 Indeksi shtesë i thyerjes.....	20
2.8 Korrelimi dhe parashikimi i vetive shtesë	21
2.9 Vlerësimi i papërcaktueshmërisë në matje	22
3.0 Bashkëveprimet molekulare.....	24
3.1 Momenti dipolar dhe polarizueshmëria.....	25
3.2 Bashkëveprimet Dipol – Dipol.....	27
3.3 Bashkëveprimet Dipol-Dipol i induktuar	27
3.4 Forcat e dispersionit (forcat e Londonit).....	28
3.5 Lidhja Hidrogjenore	30
3.6 Lidhja hidrogjenore në substance organike.....	32
3.7 Bashkëveprimet $\pi - \pi$	34
3.8 Komponime organike të përdorura dhe vetitë toksike të tyre	35
3.8.1 Propanoli.....	38
3.8.2 Piridina.....	38
3.8.3 Nitrobenzeni	39
3.8.4 Benzeni	40
4.0 PJESA EKSPERIMENTALE.....	41
4.1 Metoda e matjes së densitetit dhe shpejtësisë së zërit.....	45
4.2 Matja e indeksit të thyerjes së dritës	46

5.0 REZULTATET DHE DISKUTIMET	49
5.1 KARAKTERISTIKAT E SISTEMEVE BINARE	49
5.1.1 Propan-1-ol + Piridinë	50
5.1.2 Propan-1-ol + Nitrobenzen	53
5.1.3 Propan-1-ol + Benzen	57
5.1.4 Piridinë + Nitrobenzen	60
5.1.5 Piridinë + Benzen	63
5.1.6 Nitrobenzen + Benzen	67
5.1.7 Indeksi shtesë i thyerjes për të gjitha sistemet binare.....	70
5.2 KRAHASIMI I SISTEMEVE BINARE TË KËTIJ HULUMTIMI ME LITERATURËN ...	72
5.2.1 Vëllimi molar shtesë.....	72
5.2.2 Ngjeshmëria izentropike shtesë	75
5.2.3 Indeksi shtesë i thyerjes	77
5.3 KARAKTERISTIKAT E SISTEMEVE TERNARE.....	78
5.3.1 Propan-1-ol (1) + Piridinë (2) + Nitrobenzen (3)	78
5.3.2 Propan-1-ol (1) + Piridinë (2) + Benzen (4)	81
5.3.3 Propan-1-ol (1) + Nitrobenzen (3) + Benzen (4).....	83
5.3.4 Piridinë (2) + Nitrobenzen (3) + Benzen (4)	86
5.10 KARAKTERISTIKAT E SISTEMIT KUATERNAR	89
6.0 KORRELIMI I VETIVE TERMODINAMIKE DUKE PËRDORUR MODELIN JOUYBAN – ACREE	90
6.1 KORRELIMI I VETIVE TERMODINAMIKE TË SISTEMEVE BINARE	90
6.1.1 Korrelimi i densitetit (ρ)	91
6.1.2 Korrelimi i shpejtësisë së zërit (u)	93
6.1.3 Korrelimi i koeficientit të zgjerimit (α)	95
6.1.4 Korrelimi i ngjeshmërisë izentropike (κ_S).....	97
6.2 KORELIMI I VETIVE TERMODINAMIKE TË SISTEMEVE TERNARE	99
6.2.1 Korrelimi i densitetit (ρ)	100
6.2.2 Korrelimi i shpejtësisë së zërit (u)	101
6.2.3 Korrelimi i koeficientit të zgjerimit (α)	103
6.2.4 Korrelimi i ngjeshmërisë izentropike (κ_S).....	104
6.3 KORELIMI I VETIVE TERMODINAMIKE TË SISTEMIT KUATERNAR.....	106

7.0 PARASHIKIMI I VETIVE TERMODINAMIKE SHITESË DUKE PËRDORUR MODELET GJEOMETRIKE	109
7.1 PARASHIKIMI I VETIVE TERMODINAMIKE SHITESË PËR SISTEMET TERNARE	110
7.1.1 Propan-1-ol (1) + piridinë (2) + nitrobenzen (3)	112
7.1.2. Propan-1-ol (1) + piridinë (2) + benzen (4).....	114
7.1.3. Propan-1-ol (1) + nitrobenzen (3) + benzen (4)	117
7.1.4. Piridinë (2) + nitrobenzen (3) + benzen (4).....	120
7.2 PARASHIKIMI I VETIVE TERMODINAMIKE SHITESË PËR SISTEMIN KUATERNAR	123
8.0 KONKLUSIONE.....	128
9.0 REFERENCAT.....	133
SHTOJCA	147
Diagramet për Sistemet Ternare	156
Propan-1-ol + Piridinë + Nitrobenzen.....	156
Vëllimi molar shtesë.....	156
Ngjeshmëria izentropike shtesë.....	157
Propan-1-ol + Piridinë + Benzen.....	158
Vëllimi molar shtesë.....	158
Ngjeshmëria izentropike shtesë.....	159
Propan-1-ol + Nitrobenzen + Benzen	160
Vëllimi molar shtesë.....	160
Ngjeshmëria izentropike shtesë.....	161
Piridinë + Nitrobenzen + Benzen.....	162
Vëllimi molar shtesë.....	162
Ngjeshmëria izentropike shtesë.....	163

Lista e Figurave

Figura 1. Densimetrat me një dhe dy tuba ^[42]	9
Figura 2. Reflektimi dhe thyerja e një rreze drite në kufirin ndarës midis dy mjediseve optike me indekse thyerjeje η_1 dhe η_2 ($\eta_2 > \eta_1$).	13
Figura 3: a) molekula e CCl_4 është jo polare ndërsa b) molekula e CHCl_3 është molekulë polare ^[73]	26
Figura 4: a) Dipolët priren të rregullohen në mënyrë që skaji pozitiv i një dipoli të drejtohet drejt skajit negativ të dipolit fqinjë. b) bashkëveprimi elektrostatik në mes të dy molekulave polare. c) Intereksioni i shumë dipoleve në gjendje të lëngët ^[73, 76]	27
Figura 5. A) Molekulë jopolare me shpërdarje simetrike të densitetit elektronik. b) Në një moment, zhvendosja e ngarkesës shkakton dipole të çastit. c) Një dipol i induktuar ku dipoli i çastit në anën e majtë indukton molekulën në anën e djathtë si rezultat ndodh tërheqja dipol-dipol i induktuar ^[73]	28
Figura 6. Bashkëveprimet në mes të dipoleve të induktuara të cilat bashkëekzistojnë vetëm për një çast pasi rirregullime tjera pasoj në momentin tjetër. Bashkëveprime të tilla janë përgjegjëse për kondesimin e gazeve jopolare ^[77]	29
Figura 7. Pikat e vlimit për disa komponime me hidrogjen nga elementet e grupit 6A, 7A, 5A, 4A ^[77]	31
Figura 8. Lidhja hidrogjenore në mes të atomeve të hidrogjenit, azotit, flourit ^[77]	32
Figura 9. A) molekula polare e ujit, b) lidhja hidrogjenore ndërmjet molekulave të ujit ^[76]	32
Figura 10. Lidhja hidrogjenore ndërmolekulare në mes të dy molekulave të acidit acetik	33
Figura 11. Lidhja hidrogjenore në acidin salicilik	33
Figura 12. Konfiguracionet e benzenit si molekulë dimere ^[81]	34
Figura 13. Molekula e benzenit në gjendje kristalore sipas konfiguracionit “herringbone” ^[86]	35
Figura 14. Struktura molekulare e 1-propanolit ^[94]	38
Figura 15. Struktura molekulare e piridinës ^[80]	38
Figura 16. Struktura molekulare e nitrobenzenit ^[80]	39
Figura 17. Struktura molekulare e benzenit, këndet dhe gjatësitë e lidhjeve ^[97]	40
Figura 18. Strukturat rezonante të benzenit dhe orbitalet 2p në secilin atom të karbonit ^[97]	40
Figura 19. Instrumenti për matjen e densitetit dhe shpejtësisë së zërit.	45
Figura 20. Gypi oshilues i punuar nga gypi borosilikat.	45
Figura 21. Refraktometri Schmidt + Haensch	47
Figura 22. Refraktometri digjital Kruss DR6200-T	48
Figura 23. Vëllimi molar shtesë në varësi të përbërjes molare për sistemin propan-1-ol (1)+piridinë(2) në temperaturat (●) 293.15 K, (■) 298.15 K, (□) 303.15 K, (□) 313.15 K, dhe (□) 323.15 K. Vijat e plota (—) paraqesin rezultatet e llogaritura me polinomet e Redlich – Kister.	51
Figura 24. Ngjeshmëria izentropike shtesë në varësi të përbërjes molare për sistemin propan-1-ol (1)+piridinë(2) në temperaturat (●) 293.15 K, (■) 298.15 K, (□) 303.15 K, (□) 313.15 K, dhe (□) 323.15 K. Vijat e plota (—) paraqesin rezultatet e llogaritura me polinomet e Redlich – Kisterit.	53
Figura 25. Vëllimi molar shtesë në varësi të përbërjes molare për sistemin propan-1-ol (1) + nitrobenzen (3) në temperaturat (●) 293.15 K, (■) 298.15 K, (□) 303.15 K, (□) 313.15 K, dhe (□) 323.15 K. Vijat e plota (—) paraqesin rezultatet e llogaritura me polinomet e Redlich – Kisterit.	55
Figura 26. Ngjeshmëria izentropike shtesë në varësi të përbërjes molare për sistemin propan-1-ol (1) + nitrobenzen (3) në temperaturat (●) 293.15 K, (■) 298.15 K, (□) 303.15 K, (□) 313.15 K, dhe (□) 323.15 K. Vijat e plota (—) paraqesin rezultatet e llogaritura me polinomet e Redlich – Kisterit.	56
Figura 27. Vëllimi molar shtesë në varësi të përbërjes molare për sistemin propan-1-ol (1) + benzen (4) në temperaturat (●) 293.15 K, (■) 298.15 K, (□) 303.15 K, (□) 313.15 K, dhe (□) 323.15 K. Vijat e plota (—) paraqesin rezultatet e llogaritura me polinomet e Redlich – Kisterit.	58

Figura 28. Ngjeshmëria izentropike shtesë në varësi të përbërjes molare për sistemin propan-1-ol (1)+ benzen (4) në temperaturat (●) 293.15 K, (■) 298.15 K, (□) 303.15 K, (□) 313.15 K, dhe (□) 323.15 K. Vijat e plota (—) paraqesin rezultatet e llogaritura me polinomet e Redlich – Kisterit.....	59
Figura 29. Vëllimi molar shtesë në varësi të përbërjes molare për sistemin piridinë (2) + nitrobenzen (3) në temperaturat (●) 293.15 K, (■) 298.15 K, (□) 303.15 K, (□) 313.15 K, dhe (□) 323.15 K. Vijat e plota (—) paraqesin rezultatet e llogaritura me polinomet e Redlich – Kisterit.....	61
Figura 30. Ngjeshmëria izentropike shtesë në varësi të përbërjes molare për sistemin piridinë (2) + nitrobenzen (3) në temperaturat (●) 293.15 K, (■) 298.15 K, (□) 303.15 K, (□) 313.15 K, dhe (□) 323.15 K. Vijat e plota (—) paraqesin rezultatet e llogaritura me polinomet e Redlich – Kisterit.	63
Figura 31. Vëllimi molar shtesë në varësi të përbërjes molare për sistemin piridinë (2) + benzen (4) në temperaturat (●) 293.15 K, (■) 298.15 K, (□) 303.15 K, (□) 313.15 K, dhe (□) 323.15 K. Vijat e plota (—) paraqesin rezultatet e llogaritura me polinomet e Redlich – Kisterit.....	64
Figura 32. Ngjeshmëria izentropike shtesë në varësi të përbërjes molare për sistemin piridinë (2) + benzen (4) në temperaturat (●) 293.15 K, (■) 298.15 K, (□) 303.15 K, (□) 313.15 K, dhe (□) 323.15 K. Vijat e plota (—) paraqesin rezultatet e llogaritura me polinomet e Redlich – Kisterit.....	66
Figura 33. Vëllimi molar shtesë në varësi të përbërjes molare për sistemin nitrobenzen (3) + benzen (4) në temperaturat (●) 293.15 K, (■) 298.15 K, (□) 303.15 K, (□) 313.15 K, dhe (□) 323.15 K. Vijat e plota (—) paraqesin rezultatet e llogaritura me polinomet e Redlich – Kisterit.....	68
Figura 34. Ngjeshmëria izentropike shtesë në varësi të përbërjes molare për sistemin nitrobenzen (3) + benzen (4) në temperaturat (●) 293.15 K, (■) 298.15 K, (□) 303.15 K, (□) 313.15 K, dhe (□) 323.15 K. Vijat e plota (—) paraqesin rezultatet e llogaritura me polinomet e Redlich – Kisterit.	69
Figura 35. Indekset shtesë të thyerjes në varësi të përbërjes në temperaturë 298.15 K për sistemet binare: propan-1-ol + benzen (●), piridinë + nitrobenzen (■), propan-1-ol + nitrobenzen (▶), nitrobenzen + benzen (□), propan-1-ol + piridinë (◆) dhe piridinë + benzen (★). Vijat e plota (—) paraqesin rezultatet e llogaritura me polinomet e Redlich – Kisterit.	71
Figura 36. Krahasimi i vëllimit molar shtesë të rezultateve të këtij hulumtimi me literaturën për sistemet: a) propan-1-ol + piridinë, b) propan-1-ol + nitrobenzen, c) propan-1-ol + benzen, d) piridinë + benzen, e) nitrobenzen + benzen.	74
Figura 37. Krahasimi i ngjeshmërisë izentropike shtesë të rezultateve eksperimentale me literaturën për sistemet: a) propan-1-ol + piridinë, b) propan-1-ol + benzen, c) piridinë + benzen.	76
Figura 38. Krahasimi i indeksit shtesë të thyerjes të rezultateve eksperimentale me literaturën për sistemet: a) propan-1-ol + benzen, b) piridinë + benzen.	77
Figura 39. Izovijat për vëllimin molar shtesë në temperaturë 298.15K për sistemin propan-1-ol (1) + piridinë (2) + nitrobenzen (3).	79
Figura 40. Izovijat për ngjeshmërinë izentropike shtesë në temperaturë 298.15K për sistemin propan-1-ol (x_1) + piridinë (x_2) + nitrobenzen (x_3).	80
Figura 41. Izovijat për vëllimin molar shtesë në temperaturë 298.15K për sistemin propan-1-ol (x_1) + piridinë (x_2) + benzen (x_3).	81
Figura 42. Izovijat për ngjeshmërinë izentropike shtesë në temperaturë 298.15K për sistemin propan-1-ol (x_1) + piridinë (x_2) + benzen (x_3).	83
Figura 43. Izovijat për vëllimin molar shtesë në temperaturë 298.15K për sistemin propan-1-ol (1) + nitrobenzen (3) + benzen (4).....	84
Figura 44. Izovijat për ngjeshmërinë izentropike shtesë në temperaturë 298.15K për sistemin propan-1-ol (1) + nitrobenzen (3) + benzen (4).....	86
Figura 45. Izovijat për vëllimin molar shtesë në temperaturë 298.15K për sistemin piridinë (2) + nitrobenzen (3) + benzen (4).....	87

Figura 46. Izovijjat për ngjeshmërinë izentropike shtesë në temperaturë 298.15K për sistemin piridinë (2) + nitrobenzen (3) + benzen (4).	88
Figura 47. Densiteti i modeluar (ρ_{mod}) në funksion të densitetit eksperimental (ρ_{exp}), për sistemet: (a) propan-1-ol (1) + piridinë (2), (b) propan-1-ol (1) + nitrobenzen (3), (c) propan-1-ol (1) + benzen (4), (d) piridinë (2) + nitrobenzen (3), (e) piridinë (2) + benzen (4) dhe (f) nitrobenzen (3) + benzen (4).	93
Figura 48. Shpejtësia e zërit të modeluar (u_{mod}) në funksion të shpejtësisë së zërit eksperimental (u_{exp}), për sistemet: (a) propan-1-ol (1) + piridinë (2), (b) propan-1-ol (1) + nitrobenzen (3), (c) propan-1-ol (1) + benzen (4), (d) piridinë (2) + nitrobenzen (3), (e) piridinë (2) + benzen (4) dhe (f) nitrobenzen (3) + benzen (4).	95
Figura 49. Koeficienti i zgjeruar i modeluar (α_{mod}) në funksion të koeficientit të zgjerimit eksperimental (α_{exp}), për sistemet: (a) propan-1-ol (1) + piridinë (2), (b) propan-1-ol (1) + nitrobenzen (3), (c) propan-1-ol (1) + benzen (4), (d) piridinë (2) + nitrobenzen (3), (e) piridinë (2) + benzen (4) dhe (f) nitrobenzen (3) + benzen (4).	97
Figura 50. Ngjeshmëritë izentropike të modeluar (κ_S, mod) në funksion të ngjeshmërive izentropike eksperimentale (κ_S, exp), për sistemet: (a) propan-1-ol (1) + piridinë (2), (b) propan-1-ol (1) + nitrobenzen (3), (c) propan-1-ol (1) + benzen (4), (d) piridinë (2) + nitrobenzen (3), (e) piridinë (2) + benzen (4) dhe (f) nitrobenzen (3) + benzen (4).	99
Figura 51. Densiteti i modeluar (ρ_{mod}) në funksion të densitetit eksperimental (ρ_{exp}), për sistemet: (a) propan-1-ol (1) + piridinë (2) + nitrobenzen (3), (b) propan-1-ol (1) + piridinë (2) + benzen (4), (c) propan-1-ol (1) + nitrobenzen (3) + benzen (4), (d) piridinë (2) + nitrobenzen (3) + benzen (4).	101
Figura 52. Shpejtësia e zërit e modeluar (u_{mod}) në funksion të shpejtësisë së zërit eksperimental (u_{exp}), për sistemet: (a) propan-1-ol (1) + piridinë (2) + nitrobenzen (3), (b) propan-1-ol (1) + piridinë (2) + benzen (4), (c) propan-1-ol (1) + nitrobenzen (3) + benzen (4), (d) piridinë (2) + nitrobenzen (3) + benzen (4).	102
Figura 53. Koeficienti i zgjerimit i modeluar (α_{mod}) në funksion të koeficientit të zgjerimit eksperimental (α_{exp}), për sistemet: (a) propan-1-ol (1) + piridinë (2) + nitrobenzen (3), (b) propan-1-ol (1) + piridinë (2) + benzen (4), (c) propan-1-ol (1) + nitrobenzen (3) + benzen (4), (d) piridinë (2) + nitrobenzen (3) + benzen (4).	104
Figura 54. Ngjeshmëria izentropike e modeluar (κ_S, mod) në funksion të ngjeshmërisë izentropike eksperimentale (κ_S, exp), për sistemet: (a) propan-1-ol (1) + piridinë (2) + nitrobenzen (3), (b) propan-1-ol (1) + piridinë (2) + benzen (4), (c) propan-1-ol (1) + nitrobenzen (3) + benzen (4), (d) piridinë (2) + nitrobenzen (3) + benzen (4).	105
Figura 55. Korrelimi i vetive termodinamike duke përdorur modelin Jouyban – Acree për sistemin kuaternar propan-1-ol (1) + piridinë (2) + nitrobenzen (3) + benzen (4).	108
Figura 56. Izovijjat e vëllimit molar shtesë të sistemit ternar propan-1-ol (1) + piridinë (2) + nitrobenzen (3) në temperaturën 298.15 K; (—) korelimet sipas Cibulkes, (---) modeli asimetric Hillert ^b	113
Figura 57. Izovijjat e ngjeshmërisë izentropike shtesë të sistemit ternar propan-1-ol (1) + piridinë (2) + nitrobenzen (3) në temperaturën 298.15 K; (—) korelimet sipas Cibulkes, (---) modeli simetric Muggianu.	114
Figura 58. Izovijjat e vëllimit molar shtesë të sistemit ternar propan-1-ol (1) + piridinë (2) + benzen (4) në temperaturën 298.15 K; (—) korelimet sipas Cibulkes, (---) modeli asimetric Hillert ^b	116
Figura 59. Izovijjat e ngjeshmërisë izentropike shtesë të sistemit ternar propan-1-ol (1) + piridinë (2) + benzen (4) në temperaturën 298.15 K; (—) korelimet sipas Cibulkes, (---) modeli asimetric Hillert ^b	117
Figura 60. Izovijjat e vëllimit molar shtesë të sistemit ternar propan-1-ol (1) + nitrobenzen (3) + benzen (4) në temperaturën 298.15 K; (—) korelimet sipas Cibulkes, (---) modeli simetric Muggianu.	119
Figura 61. Izovijjat e ngjeshmërisë izentropike shtesë të sistemit ternar propan-1-ol (1) + nitrobenzen (3) + benzen (4) në temperaturën 298.15 K; (—) korelimet sipas Cibulkes, (---) modeli asimetric Hillert ^b	120

Figura 62. Izovijat e vëllimit molar shtesë të sistemit ternar piridinë (2) + nitrobenzen (3) + benzen (4) në temperaturën 298.15 K; (—) korelimet sipas Cibulkes, (---) modeli asimetrik Toop ^c	122
Figura 63. Izovijat e ngjeshmërisë izentropike shtesë të sistemit ternar piridinë (2) + nitrobenzen (3) + benzen (4) në temperaturën 298.15 K; (—) korelimet sipas Cibulkes, (---) modeli simetrik Muggianu. .	123
Figura 64. Parashikimi i vetive termodinamike shtesë të bazuar në modelin Hillert ^c për vëllimin molar shtesë dhe modelin Hillert ^b për ngjeshmërinë izentropike shtesë për sistemin kuaternar propan-1-ol(1) + piridinë(2) + nitrobenzen(3) + benzen(4).	126
Figura sh 1. Izovijat për vëllimin molar shtesë në temperaturë a) 293.15K, b) 303.15K, c) 313.15K, d) 323.15K për sistemin propan-1-ol (1) + piridinë (2) + nitrobenzen (3).	156
Figura sh 2. Izovijat për ngjeshmërinë izentropike shtesë në temperaturë a) 293.15K, b) 303.15K, c) 313.15K, d) 323.15K për sistemin propan-1-ol (1) + piridinë (2) + nitrobenzen (3).	157
Figura sh 3. Izovijat për vëllimin molar shtesë në temperaturë a) 293.15K, b) 303.15K, c) 313.15K, d) 323.15K për sistemin propan-1-ol (1) + piridinë (2) + benzen (4).	158
Figura sh 4. Izovijat për ngjeshmërinë izentropike shtesë në temperaturë a) 293.15K, b) 303.15K, c) 313.15K, d) 323.15K për sistemin propan-1-ol (1) + piridinë (2) + benzen (4).	159
Figura sh 5. Izovijat për vëllimin molar shtesë në temperaturë a) 293.15K, b) 303.15K, c) 313.15K, d) 323.15K për sistemin propan-1-ol (1) + nitrobenzen (3) + benzen (4).	160
Figura sh 6. Izovijat për ngjeshmërinë izentropike shtesë në temperaturë a) 293.15K, b) 303.15K, c) 313.15K, d) 323.15K për sistemin propan-1-ol (1) + nitrobenzen (3) + benzen (4).	161
Figura sh 7. Izovijat për vëllimin molar shtesë në temperaturë a) 293.15K, b) 303.15K, c) 313.15K, d) 323.15K për sistemin piridinë (2) + nitrobenzen (3) + benzen (4).	162
Figura sh 8. Izovijat për ngjeshmërinë izentropike shtesë në temperaturë a) 293.15K, b) 303.15K, c) 313.15K, d) 323.15K për sistemin piridinë (2) + nitrobenzen (3) + benzen (4).	163

Lista e Tabelave

Tabela 1. Disa nga vetitë termofizike	5
Tabela 2. Të dhënat për komponimet organike të përdorura	41
Tabela 3. Densiteti, shpejtësia e zërit dhe indeksi i thyerjes për substancat e pastërta në regjionin e temperaturave të matura dhe presion atmosferik	42
Tabela 4. Përzierjet eksperimentale të planifikuara për sistemet binare, trenare dhe sistemin kuaternar. .	44
Tabela 5. Karakteristikat teknike të refraktometrit Kruss DR6200-T	48
Tabela 6. Rrënja katrore e shmangies mesatare (RMSD) të vlerave eksperimentale dhe vlerave të modeluara për sistemin ternar, propan-1-ol (1) + piridinë (2) + nitrobenzen (3) në temperaturën 298.15 K në shtypje lokale atmosferike.	112
Tabela 7. Rrënja katrore e shmangies mesatare (RMSD) të vlerave eksperimentale dhe vlerave të modeluara për sistemin ternar, propan-1-ol (1) + piridinë (2) + benzen (4) në temperaturën 298.15 K në shtypje lokale atmosferike	115
Tabela 8. Rrënja katrore e shmangies mesatare (RMSD) të vlerave eksperimentale dhe vlerave të modeluara për sistemin ternar, propan-1-ol (1) + nitrobenzen (3) + benzen (4) në temperaturën 298.15 K në shtypje lokale atmosferike.	118
Tabela 9. Rrënja katrore e shmangies mesatare (RMSD) të vlerave eksperimentale dhe vlerave të modeluara për sistemin ternar, piridinë (2) + nitrobenzen (3) + benzen (4) në temperaturën 298.15 K në shtypje lokale atmosferike.	121
Tabela 10. Rrënja katrore e shmangies mesatare (RMSD) të vlerave eksperimentale dhe vlerave të modeluara për sistemin kuaternar, propan-1-ol(1) + piridinë(2) + nitrobenzen(3) + benzen(4) në temperaturën 298.15 K në shtypje lokale atmosferike.	126
Tabela sh 1. Koeficientet A_k ($k = 0$ deri në p) dhe devijimi standard $\sigma(Y)$ për paraqitjen matematikore të polinomeve të Redlich – Kister të vetive Y në temperaturën T për sistemet të përzierjeve binare:	147
Tabela sh 2. Koeficientet Jauban-Acree (J-A), devijimi mesatar absolut në përqindje AAPD % dhe koeficienti i korelacionit R^2 për sistemin propan-1-ol (1) + piridinë (2).....	148
Tabela sh 3. Koeficientet Jauban-Acree (J-A), devijimi mesatar absolut në përqindje AAPD % dhe koeficienti i korelacionit R^2 për sistemin propan-1-ol (1) + nitrobenzen (3)	149
Tabela sh 4. Koeficientet Jauban-Acree (J-A), devijimi mesatar absolut në përqindje AAPD % dhe koeficienti i korelacionit R^2 për sistemin propan-1-ol (1) + benzen (4).....	149
Tabela sh 5. Koeficientet Jauban-Acree (J-A), devijimi mesatar absolut në përqindje AAPD % dhe koeficienti i korelacionit R^2 për sistemin piridinë (2) + nitrobenzen (3).....	149
Tabela sh 6. Koeficientet Jauban-Acree (J-A), devijimi mesatar absolut në përqindje AAPD % dhe koeficienti i korelacionit R^2 për sistemin piridinë (2) + benzen (4)	149
Tabela sh 7. Koeficientet Jauban-Acree (J-A), devijimi mesatar absolut në përqindje AAPD % dhe koeficienti i korelacionit R^2 për sistemin nitrobenzen (3) + benzen (4).....	150
Tabela sh 8. Koeficientet e Cibulkes, C_0 , C_1 , dhe C_2 dhe devijimi standard i fittingut (përqasjes) σ për sistemet ternare në temperaturën T	150
Tabela sh 9. Koeficientet Jauban-Acree (J-A), devijimi mesatar absolut në përqindje AAPD % dhe koeficienti i korelacionit R^2 për sistemin propan-1-ol (1) + piridinë (2) + nitrobenzen (3).....	151
Tabela sh 10. Koeficientet Jauban-Acree (J-A), devijimi mesatar absolut në përqindje AAPD % dhe koeficienti i korelacionit R^2 për sistemin propanol (1) + piridinë (2) + benzen (4).....	152
Tabela sh 11. Koeficientet Jauban-Acree (J-A), devijimi mesatar absolut në përqindje AAPD % dhe koeficienti i korelacionit R^2 për sistemin propanol (1) + nitrobenzen (3) + benzen (4).....	152
Tabela sh 12. Koeficientet Jauban-Acree (J-A), devijimi mesatar absolut në përqindje AAPD % dhe koeficienti i korelacionit R^2 për sistemin piridinë (2) + nitrobenzen (3) + benzen (4).	153

Tabela sh 13. Koeficientet e Cibulkes, C_0 , C_1 , C_2 , C_3 dhe devijimi standard i fittingut (përqasjes) σ për sistemin kuaternar në temperaturën T.....	153
Tabela sh 14. Koeficientet Jauban-Acree (J-A), devijimi mesatar absolut në përqindje AAPD % dhe koeficienti i korelacionit R^2 për sistemin kuaternar: propan-1-ol (1) + piridinë (2) + nitrobenzen (3) + benzen (4).	154
Tabela sh 15. Pasiguritë standarde dhe të zgjeruara për sistemet binare për vëllimin molar shtesë dhe ngjeshmërinë izentropike shtesë të llogaritura për temperaturën 298.15K.	155
Tabela sh 16. Pasiguritë e zgjeruara për sistemet trenare për vëllimin molar shtesë dhe ngjeshmërinë izentropike shtesë të llogaritura për temperaturën 298.15K.	155
Tabela sh 17. Pasiguritë e zgjeruara për sistemin kuaternar për vëllimin molar shtesë dhe ngjeshmërinë izentropike shtesë të llogaritura për temperaturën 298.15K.	155

1. Hyrje

Komponimet organike të tilla si 1-propanoli, piridina, benzeni dhe nitrobenzeni përfaqësojnë klasa të rëndësishme të komponimeve kimike, një alkool primar protik, një aminë heterociklike, një hidrokarbur tipik aromatik dhe një nitrokomponim aromatik. Këto lëngje organike të vetme ose në përzierje gjejnë zbatime të shumta në industri, si p.sh., inxhinieri kimike, farmaceutike, ushqimit, dhe mjedisit ^[1, 2].

Janë bërë përpjekje për të studiuar përzierjet binare që përfshijnë 1-propanol, piridinë, benzen dhe nitrobenzen ^[3-10] por janë të pakta përpjekjet për të studiuar vetitë e ndryshme termodinamike për përzierjet ternare dhe kuaternare. Në literaturën tashmë të botuar, vetitë eksperimentale për përzierjet binare në një interval të temperaturës dhe presionit janë të bollshme. Të dhënat janë të disponueshme për disa sisteme ternare, por zakonisht në një temperaturë dhe presion të vetëm, atë atmosferik. Të dhënat për sistemet kuaternare janë praktikisht inekzistente. Studimi i sistemeve kuaternare, ternare dhe binare të formuara nga këto komponime në temperatura të ndryshme në presion atmosferik ofron njohuri të vlefshme për karakteristikat e tretjes dhe bashkëveprimet ndërmolekulare^[11-13]. Puna eksperimentale përfshin përgatitjen e përzierjeve të këtyre tretësve organikë në përqëndrime të ndryshme dhe matjen e densitetit, shpejtësisë së zërit dhe koeficientit të thyerjes së dritës së këtyre përzierjeve në intervale të ndryshme të temperaturës nën presionin atmosferik. Kombinimi i teknikave eksperimentale dhe modelimeve përdoren për të karakterizuar vetitë e përzierjeve në mënyrë gjithëpërfshirëse.

Përcaktimi eksperimental i saktë i vetive termodinamike për këto përzierje është thelbësor si nga aspekti praktik ashtu edhe nga ai teorik. Nga pikëpamja inxhinierike, të dhënat termofizike dhe njohja e saktë e vetive termodinamike janë thelbësore për projektimin e sigurt dhe efikas të proceseve që përfshijnë këto komponime kimike ^[14-17]. Këto veti shpesh përcaktohen përmes ekuacioneve të gjendjes ose vetive termodinamike shtesë që bazohen në të dhënat eksperimentale. Me fjalë të tjera, pa të dhëna eksperimentale për përzierjet, aftësia jonë për të modeluar dhe shkallëzuar proceset mbetet shumë e kufizuar. Nga pikëpamja shkencore, matja e vetive si vëllimi molar shtesë (V^E), entalpia shtesë (H^E) dhe ngjeshmëria izentropike shtesë (K_s^E) mundëson përcaktimin e shmangieve nga sjellja e tretësirave ideale. Këto veti shtesë përcaktohen si ndryshimi midis vlerës reale të vetisë së përzierjes dhe vlerës që do të kishte përzierja nëse do të

ishite ideale (pra, nëse nuk do të ndodhte bashkëveprimi ndërmolekulare gjatë përzierjes) [18–21]. Ato janë tregues i drejtpërdrejtë i forcave ndërmolekulare: për shembull, një H^E shumë negativ tregon çlirimin e konsiderueshëm të energjisë gjatë përzierjes, duke treguar për ndërveprime të forta (si formimi i komplekseve ose lidhjeve me hidrogjen), ndërsa një H^E pozitiv tregon nevojën për energji për të thyer ndërveprimet ekzistuese (p.sh. prishjen e rrjeteve të lidhjeve të hidrogjenit në 1-propanol) pa u formuar ndërveprime të reja po aq të forta. Shenja dhe madhësia e vetive shtesë tregon natyrën dhe shkallën e ndërveprimeve ndërmolekulare, duke përcaktuar nëse ndërveprimet mbizotëruese janë tërheqëse apo shtytëse [22, 23]. Studimi eksperimental i këtyre vetive në temperatura të ndryshme ndihmon në kuptimin e mënyrës se si ndërveprimet molekulare ndryshojnë me energjinë termike, shembull i thjeshtë mund të jetë atëherë kur lidhjet me hidrogjen mund të dobësohen në temperatura më të larta, duke çuar në ulje të devijimeve nga idealiteti [24]. Duke matur densitetin, shpejtësinë e zërit, dhe koeficientin e thyerjes së dritës të përzierjeve tona, ne përftojmë jo vetëm vëllimin molar shtesë V_m^E , por edhe ngjeshmërinë izentropike κ_S^E dhe gjithashtu vetitë që rrjedhin prej tyre. Të dhënat e fituara mund të përdoren për të testuar modelet parashikuese, dhe modelet korreluese. Në thelb të dhënat eksperimentale përbëjnë bazën themelore që mundëson llogaritjen dhe parashikimin e vetive termodinamike shtesë në sisteme e tilla.

Përveç ekuacioneve molekulare të gjendjes, studimi fokusohet edhe në modelet gjeometrike dhe korreluese të sistemeve kuaternare dhe sistemeve trenare. Këto janë modele gjysmë-empirike, empirike ose teorike që parashikojnë vetitë e përzierjes kuaternare ose trenare duke u bazuar në sjelljen e nën-sistemeve binare të tyre. Shembuj tipikë përfshijnë modelet simetrike të Kohler [25], dhe Muggianu [26], si dhe modelet asimetrike të Hillert [27] dhe Toop [28] dhe modelin e përgjithshëm të Chou [29]. Këto modele janë përdorur në këtë studim për të parashikuar vetitë termodinamike shtesë të sistemit kuaternar 1-propanol (1) + piridinë (2) + nitrobenzen (3) + benzen (4) duke u mbështetur në nën-sistemet e tija ternare dhe binare. Modele të tilla do të plotësojnë tutje studimin tonë duke ofruar njohuri për ndikimin e forcave ndërmolekulare në këto përzierje. Kështu, modelet simetrike supozojnë se çdo ndërveprim ndërmjet përbërësve kontribuon në mënyrë proporcionale me përbërjen, duke mos favorizuar asnjë përbërës, ndërsa modelet asimetrike lejojnë që një përbërës (zakonisht ai që është në sasi më të vogël ose me madhësi shumë të ndryshme molekulare) të ketë një ndikim të veçantë në atë sistem. Përdorimi i këtyre modeleve ka vlerë të madhe shkencore, pasi lejon të vlerësohet nëse përzierja sillet “në mënyrë ideale” apo nëse shfaqen sjellje që shmangen nga idealiteti. Në analizën tonë, ne krahasojmë parashikimet e

modeleve simetrike dhe asimetrike si dhe modelet korreluese për të përcaktuar se cilat nga këto modele përshkruajnë më saktë vetitë shtesë eksperimentale [24, 30, 31]. Modele korreluese të tilla si Jouyban–Acree janë përdorur në korrelimin e vetive shtesë termodinamike nga të dhënat eksperimentale^[32]. Ky model tashmë përdoret shpesh në shkencat farmaceutike, inxhinierinë kimike, kiminë e gjelbërt dhe shkencën e materialeve për korrelimin e vetive të përzierjeve në varësi të përbërjes dhe temperaturës. Modele të ngjashme për korrelimin e vetive shtesë të tilla si polinomet e Redlich-Kister për përzierjet binare dhe ekuacionet e Cibulka për përzierjet trenare janë përdorur për të siguruar koherencën e rezultateve të fituara eksperimentalisht [33, 34]. Si përfundim, ky studim përfshin hulumtimin sistematik të vetive të sistemeve kuaternare, trenare dhe binare që përfshijnë 1-propanolin, piridinën, benzenin dhe nitrobenzenin duke kontribuar në thellimin e të kuptuarit të ndërveprimeve ndërmolekulare në sistemet me tretës të përzier që përmbajnë komponentë protikë, aromatikë polarë dhe jopolarë, i shpjeguar përmes të dhënave termodinamike. Kuptimi i këtyre ndërveprimeve molekulare nuk është vetëm me vlerë akademike, por edhe praktikisht i dobishëm në industrinë që ndikohen nga këto ndërveprime molekulare (nga formulimi i tretësve në farmaceutikë deri te projektimi i proceseve të ndarjes në petrokimi). Në fund, matjet dhe modelet e zhvilluara në këtë punim shtojnë njohuritë dhe mundësojnë parashikimin e saktë të vetive termodinamike të këtyre përzierjeve, si shtyllë themelore e inxhinierisë kimike dhe të kërkimit në kiminë e aplikuar.

2. Pjesa Teorike

2.1 Studimi i vetive të sistemeve termodinamike me shumë komponentë

Studimi i vetive termodinamike të përzierjeve organike shumëkomponentëshe është i rëndësishëm si nga pikëpamja teorike, ashtu edhe nga ajo praktike. Të dhënat termodinamike (si densiteti, shpejtësia e zërit, indeksi i thyerjes, etj) janë thelbësore për të kuptuar sjelljen komplekse të sistemeve të tilla. Këto të dhëna mundësojnë projektimin e proceseve kimike që përfshijnë këto lëngje dhe gjithashtu ju mundësojnë studiuesve të testojnë dhe zhvillojnë modele që përfshijnë ndikimin e strukturës molekulare në vetitë makroskopike të lëngjeve në përzierje. Në veçanti, studimi i përzierjeve ternare dhe përzierjeve kuaternare shkon përtej studimeve të përzierjeve binare duke ofruar njohuri edhe me gjerë për ndërveprimet komplekse e të shumta që ndodhin në këto tretësira. Matja e vetive termodinamike në intervale të ndryshme të temperaturave dhe informacioni që marrim nga vetitë shtesë të këtyre vetive jep një pasqyrë të mirë të vetë përzierjes duke përfshirë ndërveprimet që mbizotërojnë, paketimet e mundëshme molekulare, ngjeshmërinë e përzierjes apo edhe shmangiet nga idealiteti.

2.2 Vetitë termodinamike

Studimi i përzierjeve të lëngshme jo elektrolite apo në rastin tonë me natyrë organike dhe konsiderimi i tyre si sisteme termodinamike ofron bazën konceptuale të domosdoshme për të kuptuar ndikimin e përbërjes, temperaturës dhe ndërveprimeve molekulare në vetitë makroskopike të përzierjeve komplekse organike në gjendje të lëngshme. Në kuadër të këtij hulumtimi, sistemet e studiuara përfshijnë përzierje organike të lëngshme shumëkomponentëshe të përbëra nga 1-propanoli, piridina, benzeni dhe nitrobenzeni, të studiuara në temperatura të ndryshme dhe në presion atmosferik. Përzierje të tilla janë studiuar si sisteme të mbyllura (në raporte të caktuara masash apo vëllimesh) nën kushte izotermike dhe izobarike (në temperaturë dhe presion konstant). Sjellja termodinamike e përzierjeve të lëngshme shpesh herë është jo-ideale, kjo për shkak të forcave të ndryshme ndërmolekulare që janë të pranishme në këto përzierje (p.sh. lidhjet hidrogjenore, ndërveprimet dipol–dipol, apo edhe bashkëveprimet π – π , etj). Në përzierje të tilla është e rëndësishme të njihen disa nga vetitë termofizike termodinamike në mënyrë që të identifikohen kontribute të tilla të mundshme molekulare në përzierje. Këto veti termofizike klasifikohen në dy grupe kryesore: vetitë termodinamike, të cilat i përkasin sistemeve në gjendje

ekuilibri, dhe vetitë e transportit, që lidhen me fluidet në kushte jashtë ekuilibrit. **Tabela 1** prezanton vetitë kryesore termofizike.

Tabela 1. Disa nga vetitë termofizike

<i>Vetitë termofizike</i>	
<i>Termodinamike</i>	Densiteti Shpejtësia e zërit Koeficienti i thyerjes së dritës Kapaciteti termik Entalpia dhe entropia Tensioni sipërfaqësor Temperatura e ndryshimit fazor
<i>Transportit</i>	Viskoziteti Përçueshmëria termike Koeficienti i difuzionit

Studimi i vetive termodinamike kontribuon në të kuptuarit e sjelljes jo-ideale të këtyre komponimeve organike dhe grupeve funksionale të tyre në përzierje. Vetitë e tilla termodinamike si densiteti, shpejtësia e zërit, koeficienti i thyerjes së dritës dhe vetitë termodinamike të rrjedhura, përfshirë vëllimin shtesë, entalpinë molare shtesë, ngjeshmërinë izentropike, ngjeshmërinë izotermike, energjinë shtesë të Gibbs-it, kapacitetin termik izobarik dhe izohorik kanë një rëndësi të madhe për të kuptuar ndërveprimet ndërmolekulare, natyrën dhe forcën e tyre dhe gjithashtu paketimet molekulare mes lëngjeve të pastërta dhe përzierjeve binare, ternare dhe kuaternare të këtyre lëngjeve në studim. Këto përzierje analizohen në varësi të masave, raporteve vëllimore apo molare të tyre, temperaturës apo edhe intervale të ndryshme të temperaturave të cilat rezultojnë në shmangie nga idealiteti i tretësirave ideale sepse procesi i përzierjes së këtyre lëngjeve mund të shkëpusë ndërveprimet ekzistuese ose të sjellë ndërveprime të reja favorshme molekulare. Devijime të tilla tregohen përmes vetive shtesë termodinamike të llogaritura të cilat tregojnë dallimin mes vlerës reale të asaj vetie termodinamike dhe vlerës së parashikuar nga sjellja ideale. Shenja dhe madhësia e këtyre vetive shtesë termodinamike tregojnë nëse ndërveprimet midis molekulave të ndryshme janë më të forta ose më të dobëta në varësi të temperaturës dhe natyrës së përbërjes së lëngjeve që studiohen.

2.3 Densiteti

Dendësia është madhësi intensive që lidhet me natyrën e substancës dhe gjithashtu një ndër vetitë fizike më të rëndësishme të lëngjeve. Dendësia e një substance, ρ , është raporti i masës së saj ndaj vëllimit. Si masa ashtu edhe vëllimi janë madhësi ekstensive. Ato përcaktojnë sasinë e substancave që janë fizikisht të pranishme në përzierje. Densiteti si madhësi skalare shprehet në njësi g/cm^3 , ose kg/m^3 . Rrjedhimisht densiteti ndryshon jo vetëm me masën molekulare, por edhe me ndërveprimet dhe strukturën molekulare. Matematikisht densiteti shënohet si në ekuacionin 1:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1)$$

ku, ρ , paraqet densitetin, m masën dhe V vëllimin.

Dendësia e lëngjeve si veti termofizike gjenë zbatim të rëndësishëm si në kërkimin shkencor po ashtu edhe në fushën industriale duke ndihmuar në zgjidhjen e shume problemeve industriale, si në kontrollin e cilësisë në prodhimin e lëngjeve industriale ose përcaktimin e përqendrimit të lëngjeve në industrinë ushqimore pastaj karakterizimin dhe identifikimin e substancave të reja apo përzierjeve si dhe aplikime të shumta në industrinë e vajrave, lëngjeve toksike organike ose gazrave toksik, duke gjetur zbatim të rëndësishëm edhe në simulimin dhe parashikimin e sjelljeve të këtyre lëngjeve pasi ato të jenë liruar në mjedis ^{[35][36]}. Për më tepër densiteti i një përzierje kërkohet shpesh për vlerësimin e vetive të tjera kimike si p.sh., vëllimet molare apo edhe vëllimet molare parçiale të cilat na japin njohuri mbi paketimin e atyre molekulave në atë përzierje apo edhe bashkëveprimeve molekulare apo strukturore të mundshme. Kjo nënkupton se sa më ngjeshur është paketuar një substancë me masë të caktuar aq më shumë këto molekula supozohen të jenë afër njëra tjetrës që rrjedhimisht do të rezultojë në densitet me të lartë. Ekzistojnë shumë teknika që përdoren për matjen e drejtpërdrejtë të dendësisë së lëngjeve. Varësisht nga qëllimi i përdorimit, dendësia e lëngjeve mund të matet në të dy mënyra qoftë në mënyrë statike apo dinamike. Në përgjithësi, matjet statike të dendësisë së lëngjeve janë të optimizuara mirë, të sakta dhe kanë rezolucion më të lartë sesa shumica e teknikave dinamike. Piknometrat dhe metodat e bazuara në shtytje (buoyancy) janë shembuj të teknikave statike që mund të përshtaten për të mbuluar matje në intervale të vogla dendësie me përpikmëri dhe saktësi të lartë. Në ditët e sotme, shumë prodhues ofrojnë instrumente dinamike që më parë njiheshin si statike. Gjithashtu, shumë pajisje për matjen statike të dendësisë janë të kompjuterizuara dhe të pajisura me softuerin përkatës. Në përgjithësi,

matjet e tipit statik përdoren në kushte laboratorike, ndërsa metodat dinamike përdoren për matje në kohë reale, aty ku vetitë e një lëngu ndryshojnë me kalimin e kohës^[37]. Disa nga metodat e matjeve të dendësisë me pajisje tashmë të njohura janë:

1. Matja e densitetit me piknometër
2. Matja me densimetra të tipit me shtypje (buoyancy)
3. Hidrometri për matjen e densitetit
4. Matja e densitetit me gyp vibrues

1. Matja e densitetit me piknometër- Piknometrat janë enë statike me vëllim të fiksuar që përdoren për përcaktimin e dendësisë së lëngjeve, duke matur me saktësi masën e një vëllimi të njohur të mostrës. Vëllimi përcaktohet përmes kalibrimit me ujë të tridistiluar dhe të deajruar, zakonisht duke përdorur një kapilar që mundëson mbushje dhe lexim të saktë. Dendësia llogaritet nga raporti masë ndajvëllim, ndërsa pesha specifike përcaktohet si raporti i masës së mostrës ndaj masës së ujit. Arritja e saktësisë së lartë kërkon kontroll rigoroz të temperaturës, pastrim të kujdesshëm dhe përdorimin e peshoreve të sakta precize e me përpikmëri të lartë. Piknometrat mund të jenë prej qelqi ose metali, ku ata metalike preferohen për matje në presion të lartë, për sa kohë që mbeten të lehta dhe jomagnetike. Kjo teknikë ofron saktësi të lartë për matjen e dendësisë dhe peshës specifike, por kërkon përdorim të kujdesshëm, kushte laboratorike të kontrolluara dhe shkathtësi laboratorike, duke e bërë procesin relativisht të gjatë dhe të kushtueshme. Densiteti i lëngut të panjohur llogaritet përmes kësaj shprehje:

$$\rho_{i \text{ panjohur}} = \frac{m_{e \text{ panjohur}}}{m_{H_2O}} \rho_{H_2O} \quad (2)$$

Ndryshimi në densitetin piknometrik për shkak të parametrave operativë mund të ndikojë në saktësinë e rezultatit deri në 0.01 g cm^{-3} . Është evidentuar ndikimi i sasisë së mostrës dhe madhësisë së enës, duke theksuar nevojën për një procedurë të mirëpërcaktuar për të siguruar rezultate të krahasueshme. Nëse matjet kryhen në kushte optimale në të njëjtën ditë (p.sh. për një vëllim standard të caktuar), mund të arrihet një saktësi prej 0.02%; përndryshe, ajo mund të bjerë në 0.1% ose më pak^[38].

- 2. Matja me densimetra të tipit me shtypje (buoyancy)-** matjet me densimetra të tillë bazohen në parimin e Arkimedit për shtypje dhe përcaktojnë dendësinë e lëngjeve nga forca e shtytjes që vepron mbi një trup plotësisht të zhytur, me masë dhe vëllim të njohur, e cila matet paraprakisht duke përdorur një peshore me saktësi të lartë. Për të arritur rezultate të sakta, është e nevojshme të bëhen korrigjime lidhur me efektet e tensionit sipërfaqësor, zgjerimit termik të trupit të zhytur dhe ndikimit të temperaturës në matje. Kjo metodë ofron saktësi të lartë dhe përdoret shpesh për kalibrimin e pajisjeve të tjera për matjen e dendësisë. Densimetrat e avancuara magnetike të cilat punojnë me këtë parim eliminojnë gabimet që lidhen me tensionin sipërfaqësor dhe mundësojnë matjen e dendësisë në kushte presioni të lartë, presioni të ulët të avullit ose nën kushte të rrezikshme. Saktësia dhe preciziteti i matjes së densitetit për këtë metodë e shprehur në përqindje të vlerës absolute është $0.01 \pm 0.1\%$. Densiteti mesatar i ujit të dejonizuar në $22.7\text{ }^\circ\text{C}$, i matur duke përdorur shiringën 1 mL, është $1.028 \pm 0.003\text{ g cm}^{-3}$ [39][37].[38]
- 3. Hidrometri për matjen e densitetit-** Hidrometrat janë instrumente të përdorura gjerësisht për matjen e dendësisë së lëngjeve dhe funksionojnë mbi bazën e parimit të shtytjes së Arkimedit. Ato janë të ndërtuara nga qelqi, me formë barkore, ku pjesa e zgjatur është praktikisht një gyp i shkalluar, ku thellësia e zhytjes së tij ndryshon në varësi të dendësisë së lëngut ku edhe lexohen vlerat drejtpërdrejt nga gypi i shkalluar. Kjo teknikë ka kosto të ulët, është e thjeshtë në përdorim dhe ofron rezultate të mira brenda intervaleve të caktuara të matjeve. Megjithatë, hidrometrat janë të brishtë (lehtë të thyeshme), kanë intervale të kufizuar matjeje dhe për punë me saktësi të lartë kërkojnë korrigjime për temperatura dhe tension sipërfaqësor. Aktualisht rezultat më i mirë arrihet me hidrometra komercial që kanë ndarje të shkallës prej 0.1 kg m^{-3} , për të cilët pasiguria relative është rreth 12×10^{-6} [40].
- 4. Matja e densitetit me gyp vibrues-** Densimetrat me tub vibrues masin dendësinë e lëngjeve duke u bazuar në ndryshimet në frekuencën rezonante të tubit që vibron në drejtim transversal të mbushur me mostër, ku frekuenca varet nga masa totale që vibron. Kjo teknikë është veçanërisht e përshtatshme për lëngjet me viskozitet të lartë dhe gjithashtu mundëson matje me saktësi të lartë. Densimetrat me një tub janë më të thjeshta dhe shpesh më pak të sakta përshkak të humbjeve në presion, ndërsa densimetrat me dy tuba që dridhen

në antifazë përmirësojnë ekuilibrin dinamik, ndjeshmërinë dhe qëndrueshmërinë ndaj këtyre efekteve. Saktësia e matjeve zakonisht varet nga kalibrimi i kujdesshëm i pajisjes. Zakonisht metoda bouyancy përdor për qëllime të kalibrimit. Para procesit të kalibrimit, densimetrat me tub vibrues i nënshtrohen një cikli stabilizimi (kondicionimi) për të siguruar qëndrueshmëri ndaj kushteve të temperaturës dhe presionit. Densimetri kalibrohet me ujë të pastër dhe izo-oktan, i cili është një nga lëngjet standarde për densitetin, dhe më pas pasiguria e matjes është vlerësuar të jetë 0.1 kg m^{-3} ose 0.024% për densitetin, 0.26 kPa ose 0.022% për presionin dhe 3 mK për temperaturën^[41].

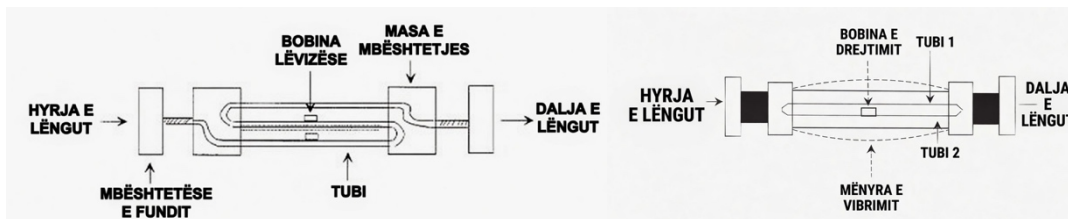


Figura 1. Densimetrat me një dhe dy tuba^[42]

Pjesa më e madhe e bazës teorike që shpjegon densimetrat vibrues mund të përfitohet nga një model i thjeshtë masë-oshilator. Pikënisja e përfitimit të kësaj baze teorike fillon me formulën e njohur që përcakton periodën T të lëkundjes rezonante të oshilatorit (3) me masë m dhe konstant elastike c :

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{m}{c}} \quad (3)$$

Oshilatori i masës së densimetrit me tub vibrues (4) përbëhet nga: masa e elementit vibrues M dhe masa e lëngut që merr pjesë në lëkundje, e cila përkufizohet si vëllimi i lëngut pjesëmarrës V i shumëzuar me dendësinë e tij ρ .

$$m = M + \rho \times V \quad (4)$$

Nëse e zëvendësojmë m në ekuacionin më lartë (3) për periodën e lëkundjes atëherë fitojmë:

$$\rho = \frac{c}{4\pi^2 V} \times T^2 - \frac{M}{V} \quad (5)$$

Ky ekuacion (5) lidh formulën e periodës së lëkundjes së një densimetri me tub vibrues me dendësinë e lëngut që matet në këtë tub. Ekuacionin mund të ndajmë për arsye praktike dhe të

shënojmë:

$$A = \frac{c}{4\pi^2 V} \quad , \quad B = \frac{M}{V} \quad (6)$$

Le të formulojmë ekuacionin përfundimtar për matjen e densitetit:

$$\rho = A \times T^2 - B \quad (7)$$

Ekuacioni (7) si i tillë përmban dy të panjohura, A dhe B të cilat janë quajtur si konstante të transduktorit dhe përcaktohet përmes procesit të kalibrimit. Ky proces kryhet duke matur të paktën dy materiale standarde me dendësi të njohur, zakonisht ajrin dhe ujin [37, 43].

2.4 Shpejtësia e zërit

Shpejtësia e zërit përkufizohet si distanca e valës zanore që udhëton nëpër një mjedis për njësi të kohës. Vala e tillë karakterizohet me frekuencë, gjatësi valore dhe shpejtësi. Tek një gaz ideal, shpejtësia e zërit varet vetëm nga temperatura dhe përbërja, ndërsa në rastin e lëngjeve reale ekziston gjithashtu varësia nga presioni dhe frekuenca^[44]. Shpejtësia e zërit është veti termodinamike thelbësore e rëndësishme në disa aplikime teknike qofshin ato në proceset e matjes për përcaktimin e udhëtimit të masës apo vëllimit të lëngut nëpër sisteme industriale apo edhe në proceset e monitorimit të prodhimit në industritë e tilla. Të dhënat e shpejtësisë së zërit japin informacione të drejtpërdrejta dhe të sakta mbi vetitë adiabatike të lëngjeve dhe gjithashtu ndihmojnë për zhvillimin e ekuacioneve të sakta të gjendjes. Në teori kjo veti termodinamike mund të llogaritet sipas ekuacionit (8) të mëposhtëm:

$$u^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s \quad (8)$$

Ku p është presioni, ρ densiteti dhe S është entropia.

Matja e shpejtësisë së zërit u , është një burim i rëndësishëm informacioni për vetitë termo-fizike të komponimeve kimike në përzierjet e lëngjeve, e cila ofron mundësinë e llogaritjeve të disa të dhënave termodinamike në ekuilibër të cilat nuk fitohen lehtësisht me metoda eksperimentale^[45]. Këto të dhëna mundësojnë përfitimin e ekuacioneve që përshkruajnë lëngjet dhe rrjedhimisht mund të shërbejnë për nxjerrjen e disa vetive tjera termofizike dhe termodinamike, si koeficienti i

zgjerimit izobarik, ngjeshmërinë izentropike dhe izotermike, koeficientin e presionit termik, kapacitetet e nxehtësisë izobarike dhe izohorike, koeficientin e Xhul-Tomsonit etj^[46].

Duke përdorur të dhënat mbi densitetin dhe shpejtësinë e zërit mund të llogarisim ngjeshmërinë izentropike me anë të ekuacionit të Newton-Laplasit (9):

$$\kappa_s = \frac{1}{\rho u^2} \quad (9)$$

Rrjedhmisht, matjet e tilla ofrojnë informacione të vlefshme mbi strukturën mikroskopike dhe forcat e lidhjes ndërmjet molekulave në përzierje dhe natyrës fizike të bashkëveprimeve molekulare të përzierjeve. Rritja e shpejtësisë së zërit pas përzierjes tregon se sistemi është bërë më pak i ngjeshshëm (me i ngurtë), gjë që zakonisht vjen si pasojë e bashkëveprimeve më të forta ndërmolekulare dhe paketimit më të ngjeshur të molekulave. Nga ana tjetër, ulja e shpejtësisë së zërit pas përzierjeve nën nivelin e pritur tregon se përzierja është më e ngjeshshme, gjë që zakonisht vjen për shkak se ndërveprimet e molekulave të ndryshme janë dobësuar ose zhdukur. Ndërveprimet e forta si ato të lidhjeve hidrogjenore apo forcat dipol-dipol mund të ulin ngjeshmërinë dhe rritur shpejtësinë e zërit, ndërsa ndërveprimet e dobëta apo efektet sterike mund të rrisin ngjeshmërinë dhe të ulin shpejtësinë e zërit. Për sa më sipër, matjet e shpejtësisë së zërit janë shumë të rëndësishme për të studiuar ndryshimet strukturore në nivel molekular dhe për të nxjerrë përfundime mbi llojin e bashkëveprimeve që veprojnë në një përzierje^[47].

2.5 Indeksi i thyerjes së dritës

Indeksi i thyerjes i një mjedisi të caktuar është veti fizike e atij mjedisi. Ai është madhësi pa njësi që përshkruan mënyrën se si drita ose çdo rrezatim tjetër mund të përhapet nëpër atë mjedis.

Indeksi i thyerjes përcakton shkallën e përkuljes së dritës. Ai mund të përkufizohet si raporti ndërmjet shpejtësisë së dritës në vakum dhe shpejtësisë së dritës në mjedisin tjetër, siç shprehet në ekuacionin më poshtë (10):

$$n_D = \frac{c}{v} \quad (10)$$

ku n_D është indeksi i thyerjes së mjedisit, c është shpejtësia e dritës në vakum, ndërsa v është shpejtësia e dritës në mjedis. Pra vetia e materies për të ndryshuar shpejtësinë e dritës gjatë kalimit nëpër të quhet indeks i thyerjes n_D . Indeksi tregon gjithashtu se sa herë shpejtësia e dritës në një

mjedis është më e vogël sesa shpejtësia e saj në vakum. Duke ditur që indeksi i thyerjes varet nga gjatësia valore e dritës atëherë indeksi i thyerjes mund të shënohet edhe si:

$$n_D = \sqrt{\varepsilon_r \mu_r} \quad (11)$$

ku n_D paraqet indeksin e thyerjes, ε_r paraqet permitivitetin relativ (konstantën dielektrike) të materialit apo mjedisit dhe μ_r permabiliteti i mjedisit (përshkushmëria magnetike) të materialit apo substancës gjithashtu^[48, 49].

Indeksi i thyerjes, η , është konstante për një tretës të pastër. Ai mund të përkufizohet si:

$$\eta = \frac{\text{Shpejtësia e dritës në mjedisin 2}}{\text{Shpejtësia e dritës në mjedisin 1}} \quad (12)$$

Zakonisht shprehet si η_{12} dhe përfaqëson indeksin e thyerjes së lëngut në mjedisin 2 në raport me mjedisin 1. Në këtë rast drita rënëse ndodhet në mjedisin 1, ndërsa drita e thyer ndodhet në mjedisin 2. Nëse mjedisi 1 merret si vakum, atëherë kjo vlerë quhet indeksi absolut i thyerjes i mjedisit 2. Normalisht, indeksi i thyerjes merret i barabartë me 1 në vakum. Kështu për qëllime praktike, indeksi i thyerjes së ajrit merret 1.0008, vlerë e cila ka ndikim shumë të vogël në thyerjen e dritës, duke justifikuar përdorimin e indeksit absolut të thyerjes kur drita rënëse ndodhet në ajër.

Një tjetër përkufizim i zakonshëm i indeksit të thyerjes është raporti i sinusit të këndit të rënies (mjedisit 1), θ_1 , ndaj sinusit të këndit të thyerjes (mjedisit 2), θ_2 dhe jepet nga ekuacioni 13:

$$\eta = \frac{\sin\theta_1}{\sin\theta_2} \quad (13)$$

Ky përkufizim përdoret më së shpeshti në kontekstin e përhapjes së dritës, me vakumin si mjedis referencë, megjithëse janë marrë si referencë edhe mjedise të tjera (p.sh. ajri në presion dhe temperaturë të caktuar)^[50].

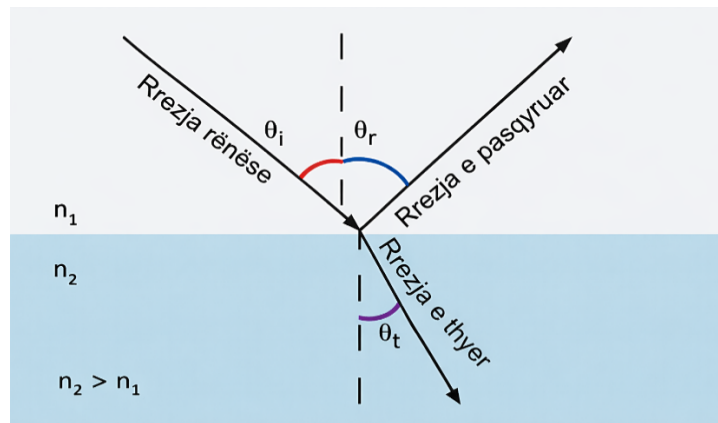


Figura 2. Reflektimi dhe thyerja e një rreze drite në kufirin ndarës midis dy mjediseve optike me indekse thyerjeje η_1 dhe η_2 ($\eta_2 > \eta_1$).

Indeksi i thyerjes i përbërësve të pastër dhe përzierjeve të tyre është një veti optike e lëndës e cila ndikohet nga faktorë të tillë si dendësia, gjatësia valore, presioni dhe temperatura e mjedisit. Shpejtësia e valëve elektromagnetike (dritës) zvogëlohet në mjedise me dendësi të lartë, duke shkaktuar rritje të indeksit të thyerjes. Indeksi i thyerjes është në përpjesëtim të zhdrejtë me temperaturën. Për më tepër, ai varet edhe nga gjatësia valore e dritës rënëse. Studimet e tilla të indeksit të thyerjes me ndryshimin e përbërjes në temperatura të ndryshme jep informacion të rëndësishëm mbi ndryshimet strukturore të substancave në përzierje. Gjithashtu përdoret edhe për llogaritjen e vetive të tjera termodinamike nga të dhënat e fituara nga matja e indeksit të thyerjes të cilat mund të shpjegojnë devijimet nga idealiteti në përzierje të tilla^[51–53].

2.7 Vetitë termodinamike shtesë të sistemeve me shumë komponente

Termodinamika e sistemeve shumëkomponentëshe ka rëndësi të veçantë në shkencat teorike ashtu edhe në ato të aplikuar. Përveç rëndësisë së saj konceptuale, ajo luan një rol kyç në aplikime të shumta shkencore dhe industriale, dhe për këtë arsye përdoret gjerësisht nga kimistë dhe inxhinierë. Vetitë termofizike dhe termodinamike të lëngjeve të pastra dhe të përzierjeve të lëngshme janë me interes të veçantë në kiminë dhe inxhinierinë kimike. Këto veti përdoren zakonisht për të interpretuar, korreluar dhe parashikuar sjelljen termodinamike bazuar në kontributet që vijnë nga niveli molekular. Ato shërbejnë gjithashtu për të vlerësuar përdorimin e lëngjeve në përzierje të ndryshme dhe për të vlerësuar vetitë e përzierjeve me natyrë kimike të ngjashme. Për më tepër, njohja e saktë e këtyre vetive është e domosdoshme në projektimin dhe optimizimin e pajisjeve industriale, pasi mundëson saktësi të lartë në llogaritjet e proceseve dhe

impianteve. Për shkak të ndjeshmërisë së tyre ndaj ndryshimeve që vijnë nga forcat ndërmolekulare dhe gjeometria molekulare, atëherë këto veti termodinamike të përzierjeve të lëngshme janë të vlefshme edhe për testimin dhe validimin e teorive ekzistuese të përzierjeve të tilla. Një proces përzierjeje i zhvilluar në presion dhe temperaturë konstante përkufizohet si transformim termodinamik në të cilin sasi të caktuara të disa substancave të pastra, secila që përfaqëson një sistem homogjen njëkomponentësh, kombinohen për të formuar sistem homogjen shumëkomponentësh, të quajtur përzierje, në të njëjtat kushte presioni dhe temperature. Gjatë këtij procesi, gjendja e fazore e komponentëve mbetet e pandryshuar dhe vetitë e përzierjes së formuar nuk mund të merren si shumë e thjeshtë e vetive të komponentëve të pastër. Kjo sjellje rrjedh nga ndërveprimet ndërmolekulare midis strukturave të ndryshme molekulare, të pranishme në përzierje. Kështu, vetitë termodinamike të përzierjes zakonisht ndryshojnë nga shuma e vetive përkatëse të përbërësve të pastër. Ky fakt çon në futjen dhe përdorimin e koncepteve të vetive molare të përzierjes, apo në përgjithësi vetive shtesë termodinamike të cilat janë thelbësore për përshkrimin termodinamik të sistemeve shumëkomponentëshe. Në studimin e përzierjeve reale të lëngshme, vetitë termodinamike shtesë kanë rëndësi të veçantë pasi ato ofrojnë informacion sasior mbi devijimet nga sjellja ideale. Këto funksione shtesë përdoren për të karakterizuar natyrën jo-ideale të përzierjeve të lëngshme, ku shenja dhe madhësia e tyre pasqyrojnë si vlerën ashtu edhe drejtimin e devijimit nga idealiteti. Vlerat pozitive ose negative të vetive termodinamike tepërore tregojnë ndryshime në forcën dhe natyrën e ndërveprimeve ndërmolekulare që ndodhin brenda përzierjes krahasuar me sistemin ideal përkatës. Krahasim i përzierjeve reale me idealitetin (14) bëhet me anë të këtyre funksioneve shtesë të shënuara me X^E , të cilat përkufizohen si ndryshimi midis asaj vetie reale të përzierjes, X , dhe vetisë së përzierjes ideale, X^{id} :

$$X^E = X - X^{id} \quad (14)$$

Vetia termodinamike e shënuar me X mund të jetë ose veti molare shtesë ekstensive ose thjesht veti intensive. Duhet theksuar se vetitë e tilla shtesë termodinamike janë veçanërisht të përdorur dhe shumë të dobishme për të studiuar efektet strukturale dhe interaksionet molekulare në përzierjet e lëngëta të cilat japin informacione konkrete në devijimet e përzierjeve reale nga idealiteti.

2.7.1 Vëllimi molar shtesë

Kur dy ose më shumë komponime përzihen me njëri-tjetrin, masa totale e përzierjes është e barabartë me shumën e masave të secilit komponim në atë përzierje. Megjithatë, kjo nuk vlen për vëllimin. Kur dy ose më shumë lëngje të përzieshme përzihen, vëllimi i përzierjes nuk është domosdoshmërisht i barabartë me shumën e vëllimeve të secilit komponim. Pra formimi i një përzierjeje binare ideale të lëngshme do të shoqërohej pa ndryshim vëllimi. Megjithatë, për shkak të ndërveprimeve molekulare ndërmjet komponentëve të përzierjes binare reale, përzierja e lëngshme që formohet mund të shfaqë rritje ose zvogëlim të vëllimit. Kjo rritje ose zvogëlim i vëllimit gjatë përzierjes së lëngjeve mund të merret si kriter që tregon për ndërveprimet molekulare midis komponentëve. Nëse vetitë termodinamike shtesë i shënojmë me X^E atëherë vlera saj do të tregoj në mënyrë kualitative dhe kuantitative devijimet nga sjellja ideale të këtyre përzierjeve me dy ose me shumë komponente. Pasi që, X^E paraqet vetitë termodinamike shtesë (p.sh., V , U , H , S , G , *etj*), atëherë vlera e saj tregon ndryshimin në mes të vlerës reale të vetisë së një tretësire dhe vlerës që ajo do të kishte si tretësirë ideale në temperaturë, presion dhe përbërje të njejtë. Për përzierjet me dy komponentë, ekuacioni i përgjithshëm shkruhet kështu (15):

$$X^E = X - x_1X_1 - x_2X_2 \quad (15)$$

Ku X^E paraqet vetinë termodinamike shtesë, e cila mund të jetë vëllimi molar, energjia e brendshme e sistemit, entalpia, entropia, energjia e lirë e Gibbs-it, ngjeshmëria izentropike shtesë, indeksi shtesë i thyerjes. Ndërsa x_1 dhe x_2 paraqesin fraksionet molare përderisa X_1 dhe X_2 paraqesin vetinë termodinamike të lëngjeve të pastërta.

Rrjedhimisht, vëllimi molar shtesë i një përzierje (V^E) përcaktohet si diferenca në mes të vëllimit të përzierjes reale dhe vlerës përkatëse të përzierjes ideale në kushte të njëja të temperaturës, presionit, dhe përbërjes. Duke u bazuar në ekuacionin e përgjithshëm të vetive termodinamike shtesë (15) atëherë, për vëllimin molar shtesë mund të shkruajmë (16):

$$V_m^E = V_m - x_1V_{m,1} - x_2V_{m,2} \quad (16)$$

V_m^E paraqet vëllimin molar shtesë të përzierjes, $V_{m,1}$ dhe $V_{m,2}$ paraqesin vëllimet molare të lëngjeve të pastra dhe x_1 dhe x_2 paraqesin fraksionet molare të lëngjëve të pastra. Pasi që vëllimi molar shtesë paraqet ndryshimin ndërmjet vëllimit real dhe ideal të përzierjes atëherë ekuacionin (16) thjesht mund ta shkruajmë:

$$V_m^E = V_m - V_m^{id} \quad (17)$$

Ndryshimet e vëllimit ndodhin si rezultat i kombinimit faktorëve të mëposhtëm:

1. Dallimeve në madhësi dhe formën e komponentëve në përzjerje
2. Dallimet në energjinë e ndërveprimeve ndërmolekulare midis molekulave të njëjta dhe të ndryshme,
3. Formimi i specieve të reja kimike,
4. Ndikimi i formimit të lidhjeve hidrogjenore, dhe
5. Ndryshimet strukturore, si p.sh. orientimet e reja të molekulave.

Të dhënat e vëllimit molar shtesë të përzjerjeve të lëngshme përdoren për të kuptuar devijimin e sistemit real nga idealiteti dhe natyrën e ndërveprimeve specifike midis molekulave të komponentëve [54-56].

Nëse vëllimi molar shënohet me:

$$V_m = \frac{M}{\rho} \quad (18)$$

Atëherë, $M = x_1M_1 - x_2M_2$

Kështu vëllimi molar ideal mund të shprehet me ekuacionin (19):

$$V_m^{id} = \frac{x_1M_1}{\rho_1} + \frac{x_2M_2}{\rho_2} \quad (19)$$

Rrjedhimisht vëllimi molar shtesë merr formën:

$$V_m^E = \frac{x_1M_1 - x_2M_2}{\rho} - \left(\frac{x_1M_1}{\rho_1} + \frac{x_2M_2}{\rho_2} \right) \quad (20)$$

M_1 dhe M_2 paraqesin masat molare lëngjëve të pastra, ndërsa ρ paraqet densitetin e përzjerjes së lëngjëve, ρ_1 dhe ρ_2 paraqesin densitetet e lëngjëve të pastra.

Për përzjerjet me dy ose me shumë komponent ekuacioni për vëllimin molar shtesë mund të shënohet si ekuacioni (21):

$$V_m^E = \sum_{i=1}^N x_i M_i (\rho^{-1} - \rho_i^{-1}) \quad (21)$$

N- paraqet numrin e komponentëve në përzierje.

Nëse shyrtojmë rastin për një përzierje me dy komponentë, atëherë ndryshimit në vëllimin molar shtesë gjatë përzierjes së lëngut A dhe lëngut B mund ti atribuohen një mori procesesh.

1. Prishja e ndërveprimeve molekulare A-A dhe B-B midis molekulave të njëjta (A-A dhe B-B) kërkon energji, duke dhënë kontribut pozitiv në vëllimin molar shtesë. Kjo ndodh sepse për të mposhtur forcat tërheqëse që mbajnë molekulat e njëjta të lidhura së bashku duhet të thithet energji.
2. Bashkëveprimi A-B apo formimi i ndërveprimeve midis molekulave të ndryshme (A-B) çliron energji, duke rezultuar në zvogëlim të vëllimit të përzierjes, dhe në një kontribut negativ edhe në entalpinë molare shtesë. Kur molekulat A dhe B ndërveprojnë mes tyre ato shpesh formojnë lidhje të reja më stabile energjetikisht më të favorshme të cilat çlirojnë energji dhe ulin entalpinë e sistemit.
3. Efektet strukturore ose rregullimi strukturor i molekulave gjatë përzierjes mund të ketë si efekt pozitiv edhe efekt negativ në vëllimin molar shtesë, rrjedhimisht edhe në entalpinë molare shtesë. Efektet pozitive dhe negative mund të vijnë varësisht nga bashkëveprimet specifike qofshin nga efekti i paketimit të molekulave apo edhe nga dallimet në madhësi dhe formë të komponentëve të cilat rezultojnë përfundimisht në organizime të ndryshme molekulare ndërmjet specieve të pranishme në përzierje. Për shembull, nëse struktura e re e formuar gjatë përzierjes është më pak stabile, atëherë ajo kërkon energji shtesë duke kontribuar në vlera pozitive të vëllimit molar shtesë dhe rrjedhimisht edhe në entalpinë molare shtesë. Në të kundërtën nëse struktura është më stabile ajo mund të çlirojë energji duke kontribuar kështu në vlera negative të vëllimit dhe entalpisë molare shtesë^[55, 57].

Le të shyrtojmë një rast ku përzierja përbëhet nga dy komponentë. Duhet theksuar se vëllimi nuk ndryshon gjatë përzierjes së dy lëngjeve për tu formuar tretësirë termodinamikisht ideale në temperaturë dhe presion konstant, por ndryshimi në vëllim ndodh atëherë kur përzihen dy lëngje reale dhe kontributet termodinamike merren parasysh^[58].

Vëllimi i një përzierje (V), është funksion i temperaturës (T), presionit (P), dhe numrit të moleve (n):

$$V = V(T, P, n_1, n_2, n_3, \dots, n_j) \quad (22)$$

Në temperaturë dhe presion konstant kemi:

$$V = V(n_1, n_2, n_3, \dots, n_j) \quad (23)$$

Vëllimi i komponentëve të papërzier $V_{papërzier}$ në temperaturë dhe presion konstant mund të shkruhet:

$$V_{m,papërzier} = \sum_{i=1}^N x_i V_{m,i}^0 = V_{m,ideal} \quad (24)$$

Ku, $V_{m,i}^0$ është vëllimi molar i lëngut i .

Në momentin e përzierjes së lëngjeve, vëllimi i përzierjes $V_{m,përzierjes}$ nuk është i barabartë me shumën e vëllimeve të lëngjeve të pastërta, mirëpo vëllimi në këtë rast mund të shkruhet:

$$V_{m,përzierjes} = (V_{m, reale}) \neq x_1 V_{m,1} + x_2 V_{m,2} \dots x_i V_{m,i} = \sum_{i=1}^N x_i V_{m,i} \quad (25)$$

Pra, vëllimi molar shtesë për sisteme me dy dhe tre komponentë mund të shkruhet:

$$V_m^E = V_{m,përzierjes} - V_{m,papërzier} = V_{m, reale} - V_{m, ideale} = \sum_{i=1}^N x_i (V_{m,i} - V_{m,i}^0) \quad (26)$$

Ku, V_m^E , paraqet vëllimin molar shtesë për përzierje me dy dhe me tre komponentë në temperaturë dhe presion konstant [59, 60].

2.7.2 Ngjeshmëria izentropike shtesë

Matja e shpejtësisë së zërit, u , në lëngje jep informacione të rëndësishme mbi vetitë termodinamike të substancave kimike. Kjo veti termodinamike që ndikon në ndërveprimet ndërmolekulare në përzierjet e lëngjshme e quajmë ngjeshmëri izentropike κ_s . Ngjeshmëria izentropike (adiabatike) κ_s lidhet me ngjeshmërinë e lëngut nga ndryshimet në presion në kushte ku nuk ka shkëmbim të

nxehtësisë (në entropi konstante). Ngjeshja e një lëngu nënkupton zvogëlimin e vëllimit të lëngut për shkak të presionit të jashtëm që vepron mbi atë lëng. Përderisa të gjitha gazet janë të ngjeshshme, tek lëngjet kjo është e kundërta, ato zakonisht janë pak të ngjeshshme ose praktikisht të “pangjeshshme”. Do të thotë në rastet kur presioni ndryshon vëllimin (V) apo densitetin (ρ) e lëngut atëherë themi se lëngu është i ngjeshshëm. Në të kundërtën një lëng i pangjeshur është një lëng i cili nuk e ndryshon vëllimin e tij për shkak të ndryshimit të presionit të jashtëm. Kjo nënkupton që vëllimi i lëngut të ngjeshshëm zvogëlohet me rritjen e presionit mbi atë lëng ndërsa vëllimi i lëngut të pangjeshshëm mbetet konstant [45, 61].

Pra ngjeshmëria izentropike, κ_s , definohet si ndryshim i vëllimit të lëngut nën ndikimin e presionit në entropi konstante. Për llogaritjen e ngjeshmërisë izentropike përdoret ekuacioni (27)[62]:

$$\kappa_s = \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right) \quad (27)$$

Ngjeshmëria izentropike mund të përcaktohet edhe me metoda direkte edhe indirekte. Në metodën indirekte ai është llogaritur prej shpejtësisë ultrasonike të zërit (u), dhe densitetit (ρ) duke përdorur ekuacionin e Newton – Laplace-it (28):

$$\kappa_s = \frac{1}{\rho u^2} \quad (28)$$

Për një përzierje ideale, ngjeshmëria izentropike konsiderohet të jetë madhësi shtesë në funksion të fraksionit vëllimor. Për këtë arsye ndryshimi në mes të ngjeshmërisë izentropike së përzierjes reale dhe ideale quhet ngjeshmëri izentropike shtesë. Ndryshe mund të themi se ngjeshmëria izentropike shtesë κ_s^E gjendet duke llogaritur ndryshimin në mes të ngjeshmërisë izentropike eksperimentale κ_s dhe ngjeshmërisë izentropike ideale κ_s^{id} ,

$$\kappa_s^E = \kappa_s - \kappa_s^{id} \quad (29)$$

Ndërsa ngjeshmëria izentropike ideale κ_s^{id} mund të llogaritet duke përdorur ekuacionin (30)[63]:

$$\kappa_s^{id} = \sum_{i=1}^p \phi_i (\kappa_{S,i} + TV_{m,i} \alpha_{P,i}^2 / C_{P,i}) - T \left(\sum_{i=1}^p x_i V_{m,i} \right) \left(\sum_{i=1}^p \phi_i \alpha_{P,i} \right)^2 / \sum_{i=1}^p x_i C_{P,i} \quad (30)$$

Ku, ϕ_1 dhe $\kappa_{s,i}$ paraqesin fraksionin molar dhe ngjeshmërinë izentropike të komponentës së pastërt i , T - temperaturën, $V_{m,i}$ -vëllimin molar të komponentës i , $\alpha_{p,i}$ dhe $C_{p,i}$ – paraqesin koeficientin e zgjerimit termik izobarik respektivisht kapacitetin termik molar izobarik të komponentës i .

2.7.3 Indeksi shtesë i thyerjes

Për të vlerësuar ndryshimin e një vetie që vie përshkak të përgatitjes së përzierjes të lëngshme nga dy substanca të pastërta A dhe B kërkon që ajo veti të përcaktohet gjithashtu para procesit të përzierjes. Kështu indeksi i thyerjes para përzierjes, $n(\text{para përzierjes})$, mund të paraqitet me ekuacionin (31):

$$n(\text{parapërzierjes}) = \phi_1 n_1 + \phi_2 n_2 \quad (31)$$

Ndërsa, indeksi ideal i thyerjes sipas ekuacionit të Newtonit është ^[64–66]:

$$n^{id} = (\phi_1 n_1^2 + \phi_2 n_2^2)^{\frac{1}{2}} \quad (32)$$

Shihet se ekuacioni i indeksit të thyerjes para përzierjes dhe pas përzierjes ideale të këtyre dy substancave të pastërta A dhe B japin vlera të ndryshme të indeksit të thyerjes. Kështu ndryshimin në indeksin ideal të thyerjes së përzierjes mund ta shënojmë me Δn_{mix}^{id} ndërsa ekuacioni mund të shkruhet si (33):

$$\Delta n_{mix}^{id} = n^{id} - n_{\text{parapërzierjes}} \quad (33)$$

Ngjashëm edhe për përzierjet reale, ndryshimi i indeksit të thyerjes së përzierjes reale përkufizohet si diferenca midis vlerës reale të indeksit të thyerjes dhe vlerës para përzierjes në të njëjtat kushte (presion, temperaturë, dhe përbërje). Ekuacioni tani merr formën:

$$\Delta n_{mix} = n - n_{\text{parapërzierjes}} \quad (34)$$

Rrjedhimisht, indeksi shtesë i thyerjes, n^E , i bie të jetë:

$$n^E = n - n^{id} \quad (35)$$

Duke i zëvendësuar dhe rregulluar ekuacionet e mësipërme indeksi shtesë i thyerjes merr formën:

$$n^E = \Delta n_{mix} - \Delta n_{mix}^{id} \quad (36)$$

Përfundimisht, për paraqitjen e indeksit eksperimental shtesë të thyerjes si funksion i përbërjes në temperaturë dhe presion konstant ekuacionin (36) mund ta shkruajmë si ^[67]:

$$(n^E)^2 = n^2 - (n^2)^{id} = n^2 - (\phi_1(n_1)^2 + \phi_2(n_2)^2) \quad (37)$$

Ose thjeshtë:

$$n^E = n - (\phi_1 n_1^2 + \phi_2 n_2^2)^{\frac{1}{2}} \quad (38)$$

2.8 Korrelimi dhe parashikimi i vetive shtesë

Në të vërtetë nuk ekziston një teori e përgjithshme që të përshkruaj në mënyrë adekuate varësinë e përbërjes së përzierjes me madhësitë termodinamike shtesë. Zakonisht, ekuacionet e korrelimit të përdorura janë empirike ose gjysmë-empirike. Kështu, për përzierjet binare ekuacioni më i përdorur për korrelimin e të dhënave termodinamike shtesë për sistemet binare njihet si ekuacioni i Redlich-Kister. Ky është një ekuacion polinomial i cili gjithashtu është përdorur edhe në rastin tonë në mënyrë të që bëhet analiza e të dhënave eksperimentale të vetive termodinamike shtesë si vëllimi molar shtesë, ngjeshmëria izentropike shtesë, dhe indeksi shtesë i thyerjes, në funksion të përbërjes së saj në përzierjet binare. Duhet theksuar se sipas përkufizimit të Redlich-Kister, çfardo vetie termodinamike shtesë e një komponente të pastër është zero. Ekuacioni i Redlich-Kister për, k , parametra duket kështu ^[33]:

$$X^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^{k-1} A_i (x_1 - x_2)^i \quad (39)$$

X^E - paraqet vetitë termodinamike shtesë, x_1 dhe x_2 paraqesin fraksionin molar të përbërjes 1 dhe 2, k paraqet numrin e parametrave të A_i ndërsa i , shkallën e zgjerimit të këtyre parametrave. Polinomi RK përbëhet prej një seri termash eksponenciale, ku termat e rendit më të lartë përfaqësojnë korrigjime ndaj termave të rendit më të ulët. Çdo term i shumës përfshin variablat $x_1 x_2$, prandaj shuma bëhet zero për komponimet e pastërta. Për vetitë termodinamike të përdorura në rastin tonë ekuacioni merr formën:

$$X^E = x_1(1 - x_1) \sum_{i=0}^{k-1} A_i (2x_1 - 1)^i \quad (X^E = V_m^E, \kappa_s^E, n^E) \quad (40)$$

Koeficientët A_i janë gjetur duke nga përdorur metodën e regresionit linear të katrorëve të vegjël duke zgjedhur numër të caktuar parametrash k , të vlerësuara përmes F-testeve në 99.5% nivel besueshmërie.

Ngjashëm, vetitë termodinamike shtesë për përzjerjet ternare janë korreluar duke përdorur ekuacionin e Cibulka [34]:

$$X_{123} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j>i} X_{ij} + x_1 x_2 (1 - x_1 - x_2)(C_0 + C_1 x_1 + C_2 x_2) \quad (41)$$

X_{123} – paraqet vetitë termodinamike shtesë në shqyrtim të tilla si vëllimi molar shtesë V_m^E , κ_s^E , dhe n^E . X_{ij} është kontributi binar i çdo çifti i - j i llogaritur duke përdorur ekuacionin e Redlich-Kisterit, ndërsa C_0 , C_1 dhe C_2 janë koeficientët e Cibulkës. Të dhënat eksperimentale të korreluara sipas modelit Cibulka japin informacione për të kuptuar ndikimin e komponentit të tretë mbi ndërveprimet ndërmolekulare dhe gjithashtu ndryshimeve të natyrës dhe intensitetit të bashkëveprimeve në mes të çifteve molekulare në përzjerjet ternare.

Devijimi standard i vetive termodinamike shtesë të korreluara përmes këtyre modeleve në kuadër të këtij hulumtimi është llogaritur me shprehjen (42):

$$\sigma(X^E) = \left(\frac{\sum_{i=1}^n (X_{exp}^E - X_{ilog}^E)}{N - n} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (42)$$

Ku n paraqet numrin e parametrave A_i , N , është numri i matjeve përderisa i , merr nga një vlerë për çdo N të dhënë eksperimentale X_{exp}^E , ndërsa X_{ilog}^E – është vlera përkatëse e llogaritur (koreluar) për vetinë termodinamike shtesë në shqyrtim^[68].

2.9 Vlerësimi i papërcaktueshmërisë në matje

Vlerësimi i papërcaktueshmërisë së matjeve realizohet zakonisht përmes dy mënyrave kryesore: papërcaktueshmërisë së tipit A dhe papërcaktueshmërisë së tipit B. Papërcaktueshmëria e tipit A përcaktohet mbi bazën e analizës statistikore të rezultateve të përsëritura të matjeve, ndërsa papërcaktueshmëria e tipit B vlerësohet duke u mbështetur në burime jo-statistikore, si specifikimet e instrumenteve, të dhënat e kalibrimit, certifikatat e materialeve referente (standarde)

ose informacionet e mëparshme eksperimentale. Llogaritja e papërcaktueshmërive shpesh bëhet duke i kombinuar kontributet që rrjedhin nga të dy llojet e papërcaktueshmërive. Në këtë punim llogaritja e papërcaktueshmërisë bëhet me metodën e kombinuar ^[69].

Madhësitë fizike mund të përcaktohet direkt dhe indirekt, nëse madhësia e cila matet indirekt është y dhe madhësia e cila matet direkt është x , atëherë funksioni y mund të shkruhet si $y = f(x_1, x_2, x_3 \dots x_n)$. Papërcaktueshmëria standarde e madhësisë së llogaritur është dhënë me ekuacionin (43):

$$u^2(y) = \left(\frac{\partial y}{\partial x_1}\right)^2 u^2(x_1) + \left(\frac{\partial y}{\partial x_2}\right)^2 u^2(x_2) + \left(\frac{\partial y}{\partial x_3}\right)^2 u^2(x_3) + \dots + \left(\frac{\partial y}{\partial x_n}\right)^2 u^2(x_n) \quad (43)$$

ose në formë me të thjeshtë si:

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial y}{\partial x_i}\right)^2 u^2(x_i) \quad (44)$$

Me anë të këtij ekuacioni janë llogaritur papërcaktueshmëritë standarde, duke u bazuar në papërcatueshmëritë standarde të madhësive $(x_1, x_2, x_3 \dots x_n)$.

Papërcaktueshmëria e zgjeruar është:

$$U(y) = k u(y) \quad (45)$$

ku k është faktori i zgjerimit, ky faktor zgjidhet për të përcaktuar intervalin e pasigurisë që mbulon vlerën e vërtetë të madhësisë me një probabilitet të lartë besueshmërie. Zakonisht merret faktori i zgjerimit $k = 2$, që do të thotë se niveli i besueshmërisë është 95%. $u(y)$ është papërcaktueshmëria standarde.

Papërcaktueshmëria e zgjeruar në nivelin e besueshmërisë k është

$$U(y) = k \sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial x_1}\right)^2 u^2(x_1) + \left(\frac{\partial y}{\partial x_2}\right)^2 u^2(x_2) + \left(\frac{\partial y}{\partial x_3}\right)^2 u^2(x_3) + \dots + \left(\frac{\partial y}{\partial x_n}\right)^2 u^2(x_n)} \quad (46)$$

Përkatësisht:

$$U(y) = k \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial y}{\partial x_i}\right)^2} u^2(x_i) \quad (47)$$

ku n është numri i madhësive të cilat mund të maten direkt.

Papercaktueshmëria standarde e temperaturës është vlerësuar të jetë $u(T) = 0.01 K$, në fraksione molare $u(x_1) = 1 \cdot 10^{-4}$. Papercaktueshmëria e zgjeruar në nivel të besueshmërisë $k = 2$, (95%) në densiteti ρ , është vlerësuar të jetë $U(\rho) = 0.0005 \frac{g}{cm^3}$, në shpejtësi të zërit u , është $U(u) = 0.5 \frac{m}{s}$, në indeksin e thyerjes është $U(n) = 0.0004$. Për sistemet binare papercaktueshmëria e zgjeruar ($k = 2$) për vëllimin molar shtesë është vlerësuar të jetë më e vogël se $U(V_m^E) = 0.012 cm^3 \cdot mol^{-1}$, për ngjeshmërinë izentropike shtesë $U(\kappa_S^E) = 1.3 Tpa^{-1}$ dhe për indeksin shtesë të thyerjes $U(\Delta n) = 0.0004$. Për sistemet ternare papercaktueshmëria e zgjeruar në vëllimin molar shtesë është vlerësuar të jetë më e vogël se $U(V_m^E) = 0.015 cm^3 \cdot mol^{-1}$, ndërsa për ngjeshmërinë izentropike shtesë $U(\kappa_S^E) = 1.9 Tpa^{-1}$. Për sistemin kuaternar papercaktueshmëria e zgjeruar në vëllimin molar shtesë V_m^E , është $U(V_m^E) = 0.024 cm^3 \cdot mol^{-1}$, përderisa për ngjeshmërinë izentropike shtesë κ_S^E , është $U(\kappa_S^E) = 3.4 Tpa^{-1}$. Të gjitha vlerat për papercaktueshmëritë për sistemet binare, ternare dhe sistemit kuaternar janë dhënë në shtojcë në **Tabela sh 15**, **Tabela sh 16** dhe **Tabela sh 17**.

3.0 Bashkëveprimet molekulare

Përveç lidhjeve kimike midis atomeve ose joneve, ekzistojnë edhe lloje të tjera forcash tërheqëse që veprojnë midis molekulave (ose atomeve), të njohura si forca ndërmolekulare. Për dallim nga forcat intramolekulare (forcat që mbajnë të lidhura atomet brenda molekulës, si lidhjet jonike ose kovalente), forcat intermolekulare (ndërmolekulare) janë forca tërheqëse midis molekulave të njëjta ose në mes të molekulave të ndryshme dhe përgjithësisht konsiderohen forca shumë më të dobëta sesa forcat intramolekulare. Energjia e këtyre ndërveprimeve është shumë më e ulët sesa energjia e lidhjeve kovalente dhe jonike prandaj këto bashkëveprime shpesh quhen ndërveprime të dobëta jo-kovalente. Forca e bashkëveprimeve molekulare përcakton gjendjen apo vetitë fizike të një substance të thjeshtë apo komponimi qofshin në gjendje të lëngët ose të ngurtë (p.sh., pika e vlimit, pika e shkrirjes). Në fakt, nëse nuk do të kishte forca tërheqëse ndërmolekulare, nuk do

të kishte lëngje apo trupa të ngurtë, pra gjithçka do të ishte në gjende të gaztë. Kur një gaz ftohet mjaftueshëm, ai kondensohet në lëng apo në trup të ngurtë, kjo nuk mund të ndodh pa forcat tërheqëse të cilat bëjnë që molekulat e gazit të lidhen me njëra-tjetrën. Pika e vlimit të substancave na jep informacione të rëndësishme për forcën e bashkëveprimeve midis molekulave. Që të arrihet pika e vlimit atëherë duhet të aplikohet një energji e mjaftueshme që të tejkalohet energjia tërheqëse midis molekulave në mënyrë që të arrijmë fazën e avullit. Nëse kërkohet më shumë energji për të ndarë molekulat e substancës A sesa molekulat e substancës B atëherë kjo tregon se molekulat e substancës A janë të mbajtura më fort nga ndërveprimet molekulare sesa molekulat e substancës B, rrjedhimisht edhe pika e vlimit të A është më e lartë sesa e B. I njëjti parim vlen edhe për pikën e shkrirjes. Pika e shkrirjes së një substance rritet me rritjes e forcave molekulare [70, 71].

Të gjitha forcat tërheqëse midis atomeve dhe molekulave neutrale njihen si **forca të van der Walsit**, edhe pse shpesh herë ju referohemi si forca të tërheqjes. Termi forcat e van der Walsit përfshin forcat ndërmolekulare të tilla si ndërveprimet dipol-dipol, dipol i induktuar- dipol dhe forcat e dispersionit (forcat e Londonit). Këto forca janë të forca të dobëta tërheqëse që veprojnë në numër të madh të molekulave duke përfshirë tërheqjen në mes të specieve pozitive me ato negative që do të thotë tërheqje në mes të molekulare polare me dipol të përhershëm ose molekulave jo polare (ose atomeve) me dipole momentale të induktuara. Në anën tjetër lidhja hidrogjenore ndodh në molekulat të cilat përmbajnë atome të hidrogjenit të lidhura me atome shumë elektronegative [71, 72].

3.1 Momenti dipolar dhe polarizueshmëria

Një moment dipolar, μ , ekziston në molekulë atëherë kur qendrat e ngarkesës pozitive dhe negative nuk janë të mbivendosura. Një mënyrë për të përcaktuar nëse molekula zotëron moment dipolar është duke bërë mbledhjen vektoriale të dipoleve të lidhjeve, duke marrë parasysh madhësinë dhe drejtimin e tyre.

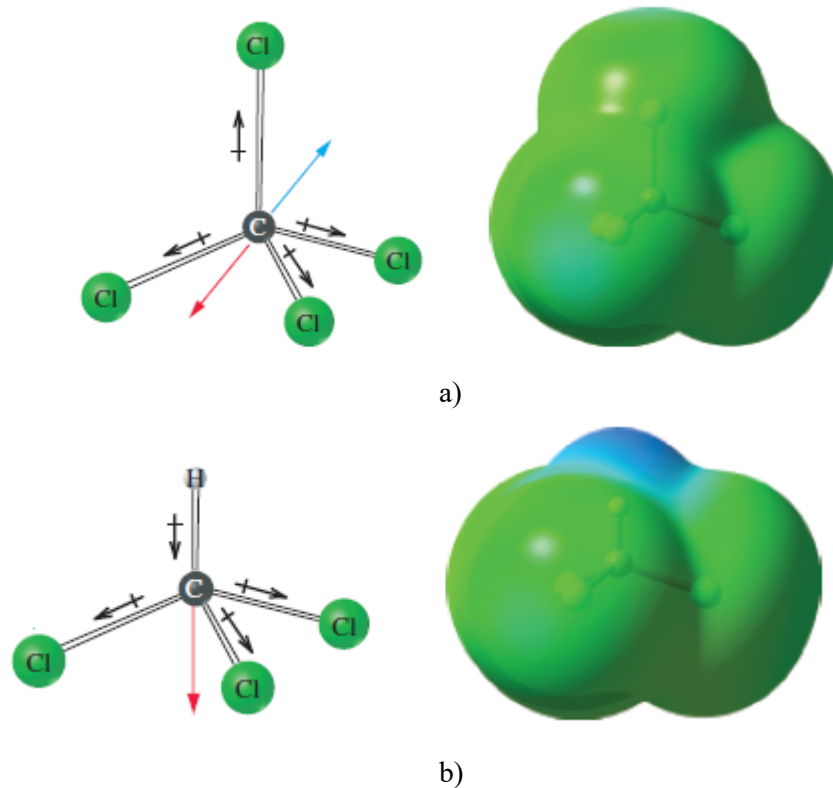


Figura 3: a) molekula e CCl_4 është jo polare ndërsa b) molekula e $CHCl_3$ është molekulë polare ^[73].

Siç shihet në **figurën 3**, molekula e CCl_4 nuk posedon moment dipolar të përhershëm sepse dipolet e lidhjeve anulohen plotësisht dhe për këto arsye konsiderohet jopolare. Në anën tjetër, molekula $CHCl_3$ posedon moment dipolar pra dipolet e lidhjeve nuk anulohen dhe kështu molekula konsiderohet polare. Është me rëndësi të dallojmë molekulat polare dhe jopolare për shkak se molekulat polare ndërveprojnë me njëra-tjetër më fort sesa molekulat jopolare ^[73, 74].

Polarizueshmëria, α , e molekulës jep informacion se si reja elektronike e saj mund të deformohet nga forma e saj “normale” për shembull nga aplikimi i fushës elektrike të jashtme ose nga bashkëveprimi me një molekulë tjetër. Polarizueshmëria e një molekule varet nga mënyra se sa është e përhapur reja e saj elektronike. Polarizueshmëria shpesh shprehet në njësi vëllimi, gjë që tregon qartë se ajo lidhet me vëllimin e resë elektronike të molekulës ^[74, 75].

3.2 Bashkëveprimet Dipol – Dipol

Forcat dipol–dipol janë forca që veprojnë midis molekulave polare pra midis skajit pozitiv të molekulës polare dhe skajit negativ të molekulës tjetër polare. Kjo do të thotë se ato ndodhin midis molekulave që posedojnë momente dipolare të përhershme. Pra molekulat e tilla polare kanë prirje të orientohen në mënyrë që skaji pozitiv i një dipoli të drejtohet drejt skajit negativ të dipoleve fqinje. Me fjalë të tjera, molekulat orientohen në mënyrë që të maksimizojnë ndërveprimet midis dipoleve me shenja të kundërta dhe të minimizojnë ndërveprimet midis dipoleve me të njëjtën shenjë apo ngarkesë. Sa më i madh të jetë momenti dipolar, aq më e madhe është forca e ndërveprimit.

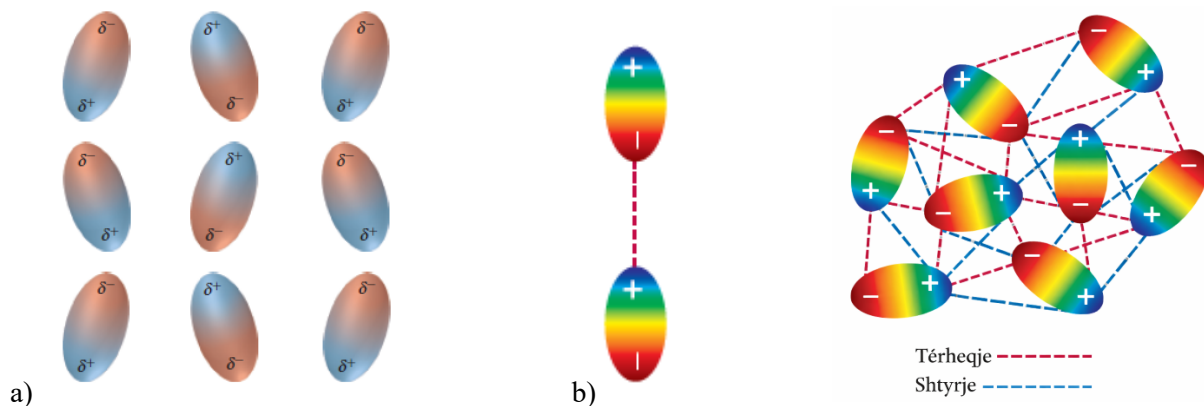


Figura 4: a) Dipolët prirjen të rregullohen në mënyrë që skaji pozitiv i një dipoli të drejtohet drejt skajit negativ të dipolit fqinjë. b) bashkëveprimi elektrostatik në mes të dy molekulave polare. c) Intereaksioni i shumë dipoleve në gjendje të lëngët^[73, 76].

3.3 Bashkëveprimet Dipol-Dipol i induktuar

Forcat dipol–dipol i induktuar janë ndërveprime në mes të molekulës polare me moment dipolar të përhershëm dhe dipolit të induktuar të molekulës tjetër. Pra momenti dipolar i një molekule shkakton ndryshim të momentin dipolar të një molekule fqinje. Këto bashkëveprime molekulare rrjedhin nga fakti që të gjitha molekulat janë të polarizueshme. Reja elektronike e një molekule qoftë polare ose jopolare gjithmonë mund të ndyshojë kur një molekulë tjetër polare gjendet afër. Nëse një molekulë polare vendoset pranë një molekule jopolare, shpërndarja elektronike e molekulës jopolare deformohet nga forca e ushtruar nga molekula polare. Dipoli i sapoformuar i cili rezulton në molekulën jopolare quhet dipol i induktuar, kjo sepse ky dipol i formuar në këtë molekulë krijohet për shkak molekulës polare pra është induktuar nga molekula polare. Forca e këtij ndërveprimit varet nga natyra e molekulës polare (madhësia e dipolit të përhershëm) dhe

natyra e molekulës jopolare (polarizueshmëria e molekulës neutrale). Sa më i madh të jetë momenti dipolar i molekulës polare, aq më e madhe është aftësia e saj për të induktuar një dipol në molekulën fqinje. Siç e kemi përmendur tashmë, polarizueshmëria tregon shkallën e lehtësisë së ndyshimit të densitetit elektronik në molekulën neutrale. Në përgjithësi, sa më i madh të jetë numri i elektroneve dhe sa më e shpërndarë të jetë reja elektronike e molekulës aq më e madhe është polarizueshmëria e saj. Molekulat jopolare që kanë numër të madh të elektroneve tregojnë polarizueshmëri më të lartë, duke rritur kështu lehtësinë që të induktohet një dipol ^[77].

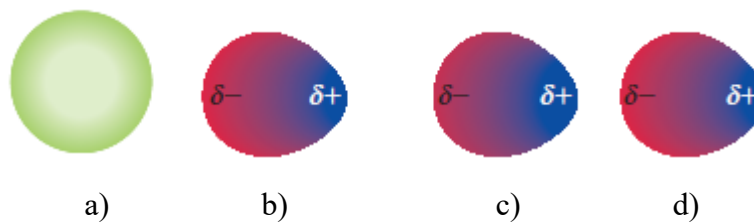


Figura 5. A) Molekulë jopolare me shpërdarje simetrike të densitetit elektronik. b) Në një moment, zhvendosja e ngarkesës shkakton dipole të çastit. c) Një dipol i induktuar ku dipoli i çastit në anën e majtë indukon molekulën në anën e djathtë si rezultat ndodh tërheqja dipol-dipol i induktuar ^[73].

3.4 Forcat e dispersionit (forcat e Londonit)

Forcat e Londonit, të cilat quhen ndryshe edhe si forca të dispersion janë forca të tërheqjes në mes të molekulave (atomeve) jopolare përshkak të polarizueshmërisë së tyre. Polarizueshmëria gjithashtu na jep shpjegim se pse gazet që përmbajnë atome ose molekula jopolare janë në gjendje të kondensojnë (psh., He ose N₂). Nëse shqyrtojmë atomin e heliumit atëherë ne rishtaz mund të themi elektronet në atomin e heliumit janë jopolare dhe për këtë arsyeje nuk posedojnë moment dipolar të përhershëm, pra elektronit e tij lëvizin në një distancë të caktuar nga bërthama. Në një moment të caktuar ka gjasa që atomi të ketë moment dipolar të krijuar përshkak se elektronet në një moment mund të gjenden në njërin anë të bërthamës. Pikërisht në këtë moment atomi do të kishte moment dipolar të çastit. Lëvizjet e elektroneve në një atom ndikojnë në lëvizjet e elektroneve në atomet fqinje. Dipoli i çastit të njërit atom mund të induktojë një dipol çasti në atomin fqinjë, duke bërë që atomet të tërhiqen nga njëri-tjetri. Në temperatura të ulëta, kjo tërheqje është e mjaftueshme duke e bërë që gazi i heliumit të kondenzohet^[74].

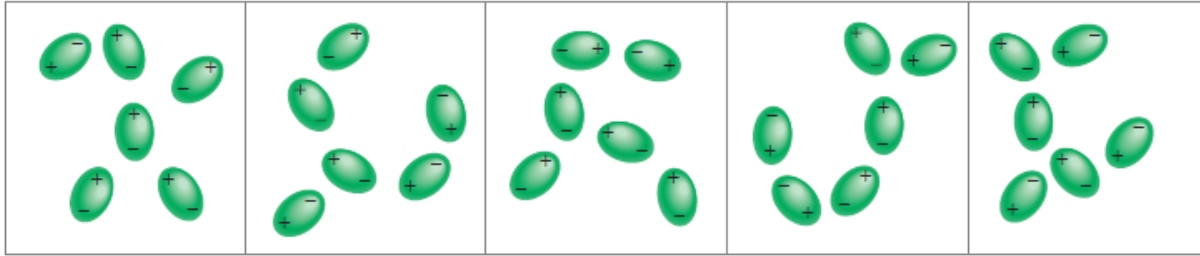


Figura 6. Bashkëveprimet në mes të dipoleve të induktuara të cilat bashkëekzistojnë vetëm për një çast pasi rirregullime tjera pasoj në momentin tjetër. Bashkëveprime të tilla janë përgjegjëse për kondesimin e gazeve jopolare^[77].

Forcat e dispersionit rriten me rritjen masës molare, sepse molekulat me masë molare më të madhe kanë më shumë elektrone që do të thotë mundësi më të madhe të polarizimit të tyre, rrjedhimisht forat e dispersionit (shpërndarjes) rriten me rritjen e numrit të elektroneve. Shembull tipik paraqesin alkanet me varg të drejtë ku pikat e shkrires dhe të vlimit të tyre rriten me rritjen e numrit të atomeve të karbonit. Kjo vjen përshkak të rritjes së forcave të dispersionit tek molekulat më të mëdha (pikat e shkrires rriten me rritjen e numrit të elektroneve në molekulë). Metani, etani, propani dhe butani janë gaze në temperaturë dhome, mirëpo alkanet pasuese të këtij rendi janë lëngje, ndërsa ato të rendit më të lartë p.sh me 17 atome të karbonit janë në gjendje të ngurtë. Duhet përmendur se struktura molekulare ndikon në intensitetin e forcave të dispersionit. Shembull konkret mund të jetë molekula e butanit dhe 2-metilpropanit të cila kanë formulë molekulare të njëjtë C_4H_{10} , mirëpo atomet në këto molekula janë të rregulluara ndryshe. Tek butani, atomet e karbonit janë të vendosura në varg të drejtë, ndërsa tek 2-metilpropani vargu është më i shkurtër me një degëzim. Bashkëveprimet molekulare janë më të mëdha tek butani sesa tek 2-metilpropani sepse sa më e shtrirë të jetë molekula apo thënë ndryshe sa më e madhe sipërfaqja e molekulës aq më e madhe është mundësia e polarizimit të elektroneve. Tek 2-metilpropani mundësia e polarizimit është disi më e ulët për shkak se në këtë rast ka më pak kontakt në mes të molekulave^[75, 77].

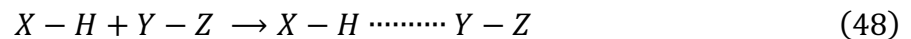


Në disa raste forcat e dispersionit (shpërndarjes) janë të krahasueshme ose edhe më të mëdha sesa forcat dipol-dipol midis molekulave polare. Nëse krahasojmë pikat e vlimit të CH_3F ($-78.4^\circ C$) dhe

CCl_4 (76.5°C) duke konsideruar që CH_3F ka moment dipolar 1.8D dhe CCl_4 është molekulë jopolare, atëherë shihet qartë se CH_3F ka pikë të vlimit shumë të ulët sesa CCl_4 . CCl_4 vlon në temperaturë shumë të lartë sesa CH_3F sepse thjesht përmban më shumë elektrone. Si rezultat forcat e dispersionit (shpërndarjes) janë më të mëdha tek CCl_4 sesa forcat e shpërndarjes së bashku me forcat dipol-dipol midis molekulave të CH_3F . Duhet theksuar që forcat e dispersionit ekzistojnë në mes të specieve të të gjitha llojeve, qofshin ato polare apo jopolare [76, 78].

3.5 Lidhja Hidrogjenore

Lidhja me hidrogjen përfaqëson një formë të veçantë të ndërveprimit dipol–dipol. Ajo përkufizohet si forca tërheqëse që krijohet midis atomit të hidrogjenit, i cili është i lidhur me një atom me elektronegativitet të lartë në molekulë, dhe një atomi tjetër elektronegativ në molekulën tjetër fqinje. Ky bashkëveprim mund të ndodhë ndërmjet molekulave të ndryshme (lidhje hidrogjenore ndërmolekulare) ose brenda të së njëjtës molekulë (lidhje hidrogjenore intramolekulare). Në shumicën e rasteve, atomi me elektronegativitet të lartë është oksigjeni, azoti ose fluori, të cilët karakterizohen nga prania e të paktën një çifti të lirë elektronikë, të cilët janë të aftë të marrë pjesë në formimin e lidhjes hidrogjenore. Një lidhje hidrogjenore tipike mund të paraqitet në këtë mënyrë:



Pikat në ekuacionin (48) tregojnë lidhjen hidrogjenore të formuar ndërsa X dhe Y janë atomet e oksigjenit, azotit ose fluorit. Si pasojë e elektronegativitetit të lartë, këto atome kanë ngarkesë parciais negative (δ^-), ndërkohë që atomi i hidrogjenit bart ngarkesë parciais pozitive (δ^+). Në raste të caktuara, atomet X dhe Y mund të jenë të njëjtë. Lidhja hidrogjenore klasifikohet si bashkëveprim me natyrë elektrostatiske, kontributet e të cilit vijnë nga përmasat shumë të vogla të atomit të hidrogjenit, duke mundësuar afërsi të konsiderueshme të dipolëve ose të ngarkesave që marrin pjesë në bashkëveprim. Lidhja hidrogjenore konsiderohet të jetë më e fortë se ndërveprimet tipike dipol–dipol dhe forcat e dispersionit (forcat e Londonit), por mbetet më e dobët krahasuar me lidhjet kovalente dhe ato jonike. Të dhënat e para që sugjerojnë praninë e lidhjes hidrogjenore u bazuan në analizën e pikave të vlimit të përbërjeve të ndryshme. Në përgjithësi, brenda një grupi substancash me strukturë të ngjashme që përfshijnë elemente të të njëjtit grup të sistemit periodik, vërehet një rritje graduale e pikës së vlimit me shtimin e masës molare. Kjo tendencë lidhet me

intensifikimin e forcave të dispersionit, të cilat bëhen më të theksuara në molekulat që përmbajnë numër më të madh elektronesh [73, 76].

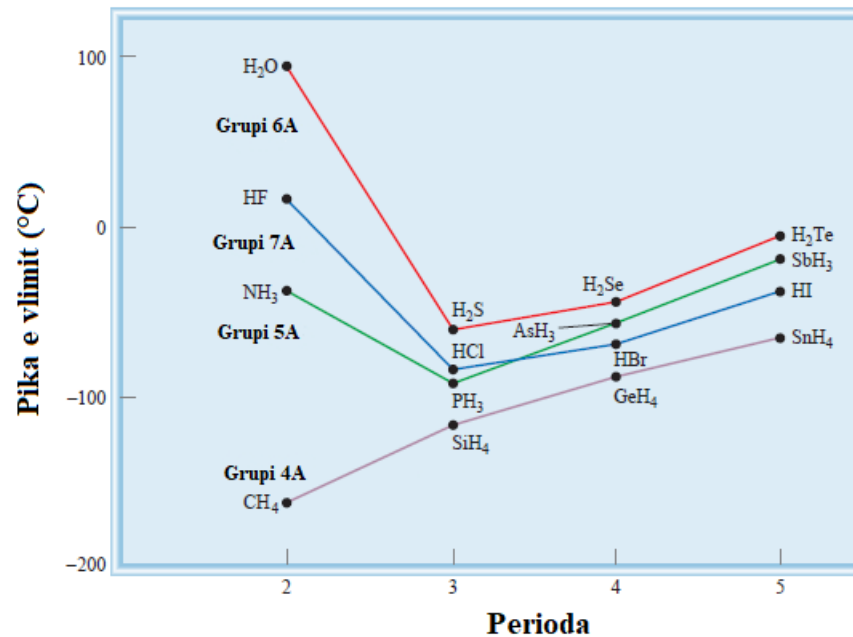


Figura 7. Pikat e vlimit për disa komponime me hidrogjen nga elementet e grupit 6A, 7A, 5A, 4A [77].

Nëse analizojmë **figurën 7**. Shohim se komponimet që vijnë nga elementet e grupit 4A e respektojnë këtë prirje. Komponimi me masë molare më të vogël CH₄ shfaq pikë të vlimit më të ulët ndërsa përbërja me masë molare më të lartë, SnH₄, ka pikë më të lartë të vlimit brenda këtij grupi. Megjithatë, komponime me hidrogjen të elementeve të grupeve 5A, 6A dhe 7A nuk e ndjekin të njëjtën tendencë. Brenda secilës prej këtyre grupeve, përbërja me masën më të vogël molare (NH₃, H₂O dhe HF) paraqet pikën më të lartë të vlimit, duke devijuar nga pritshmëritë e bazuara në rritjen e masës molare. Ky fakt sugjeron praninë e bashkëveprimeve ndërmolekulare dukshëm më të forta në NH₃, H₂O dhe HF, krahasuar me komponimet e tjera përkatëse në të njëjtin grup. Ky bashkëveprim ndërmolekular me njihet si lidhje hidrogjenore. Ajo përfaqëson bashkëveprime specifike dipol–dipol, që zhvillohet ndërmjet atomit të hidrogjenit të përfshirë në lidhje polare (si N—H, O—H ose F—H) brenda një molekule dhe një atomi me elektronegativitet të lartë, si oksigjeni, azoti ose fluori në molekulën tjetër. Duhet theksuar se atomet e oksigjenit, azotit dhe fluorit kanë të paktën një çift të lirë elektronik, e cila mund të marrë pjesë në bashkëveprime me atomin e hidrogjenit gjatë formimit të lidhjes hidrogjenore [73, 75–77].

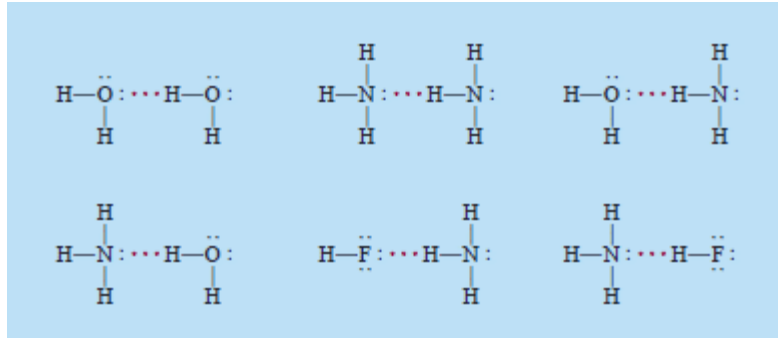


Figura 8. Lidhja hidrogjenore në mes të atomeve të hidrogjenit, azotit, flourit ^[77].

Energjia mesatare e një lidhje hidrogjenore është relativisht e lartë krahasuar me bashkëveprimet e thjeshta dipol-dipol, duke arritur vlera deri rreth 40 kJ/mol. Kjo është arsyeja pse lidhjet hidrogjenore kanë ndikim të rëndësishëm në strukturën dhe vetitë fiziko-kimike të shumë përbërjeve.

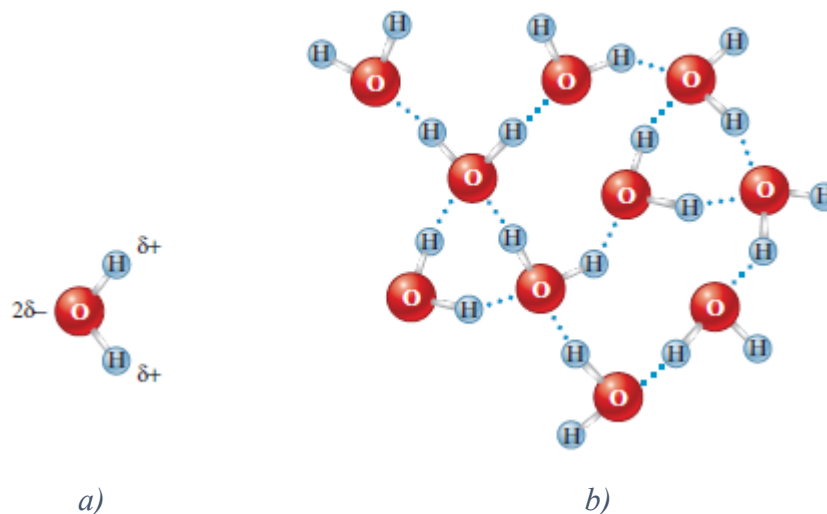


Figura 9. A) molekula polare e ujit, b) lidhja hidrogjenore ndërmjet molekulave të ujit ^[76].

3.6 Lidhja hidrogjenore në substance organike

Hidrokarburet, në përgjithësi, nuk janë të afta të formojnë lidhje hidrogjenore, pasi atomet e karbonit karakterizohen nga elektronegativitet relativisht i ulët. Si rezultat, lidhjet C–H nuk janë mjaftueshëm polare për të mundësuar formimin e lidhje hidrogjenore. Megjithatë, numër i madh I komponimeve organike përmbajnë atome të oksigjenit ose azoti, kështu që lidhja hidrogjenore përbën një bashkëveprim molecular shumë të përhapur në kiminë organike. Një shembull tipik paraqitet nga metanoli (CH₃OH) dhe etanoli (CH₃CH₂OH). Këto përbërje shfaqin pika vlimi dukshëm më të larta sesa do të parashikohej në bazë të masave molare të tyre, kjo pasi prania e

lidhjes polare O–H në strukturën e tyre mundëson formimin e lidhjeve hidrogjenore ndërmjet molekulave.

Acidi acetik, CH_3COOH , i plotëson të gjitha kushtet strukturore të nevojshme për formimin e lidhjeve hidrogjenore. Megjithatë, pika e tij e vlimit rezulton më e ulët sesa do të pritej për një substancë me bashkëveprime të forta ndërmolekulare. Ky fenomen shpjegohet me faktin se në acidin acetik formohen lidhje hidrogjenore të mirëfillta, të cilat janë mjaftueshëm të forta për të çuar në bashkimin e dy molekulave në struktura të dyfishta të quajtura dimere (**fig.10**). Gjatë procesit të avullimit, një pjesë e konsiderueshme e këtyre dimerëve mbetet e paprishur. Përderisa lidhjet hidrogjenore brenda dimerit nuk është e nevojshme të prishen plotësisht për të ndodhur kalimi në fazën e avullit, energjia e kërkuar për avullim është më e vogël nga sa do të parashikohej, çka reflektohet në pikë të vlimit relativisht më të ulët ^[76].

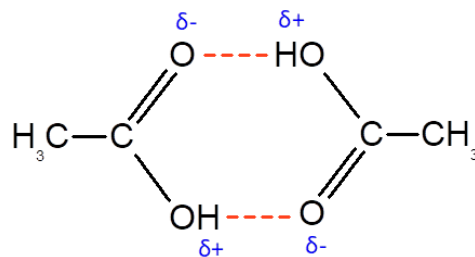


Figura 10. Lidhja hidrogjenore ndërmolekulare në mes të dy molekulave të acidit acetik.

Në disa komponime organike, lidhja hidrogjenore mund të gjendet brenda të njëjtës molekulë, ajo mund të formohet midis dy atomeve ose grupeve funksionale, në këto raste kemi të bëjmë me lidhje hidrogjenore intramolekulare. Një shembull i tillë paraqitet tek acidi salicilik, ku formimi i një lidhje të tillë kontribon në stabilitetin strukturor të molekulës (**fig. 11**).

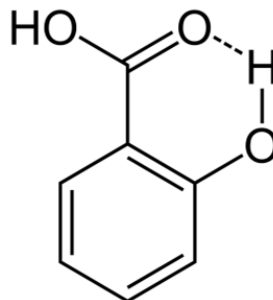


Figura 11. Lidhja hidrogjenore në acidin salicilik

3.7 Bashkëveprimet $\pi - \pi$

Në përgjithësi, komponimet organike aromatike ngjajnë me hidrokarbure të tjera për sa i përket vetive të tyre fizike. Ato janë jopolare, të patretshme në ujë dhe më pak të dendura se sa uji. Pika e vlimit e benzenit nuk ndryshon shumë nga ajo e hidrokarbureve të tjera me masë molare të ngjashme, gjë që sugjeron se forcat ndërmolekulare në fazën e lëngshme janë afërsisht të njëjta për të gjitha këto substanca. Bashkëveprimet tërheqëse ndërmolekulare të molekulave të benzenit janë interesante për tu studiuar për shkak të formimit të dimereve apo asociateve jokovalente në mes të dy molekulare të benzenit. Ekzistojnë disa gjeometri që karakterizojnë bashkëveprimet e mundëshme në dimerin e benzenit të cilat gjithashtu mund ti konsiderojmë që përfaqësojnë shumicën e bashkëveprimeve të sistemeve tjera aromatike [79, 80]. Këto gjeometri përfshijnë konfiguracionet paralele ose perpendikulare (pingule). Ato paralele mund të jenë faqe për faqe “face to face” ose thjeshtë vetëm paralele (njëra mbi tjetrën) (a) dhe paralele të zhvendosura “parallel displaced” (b), ndërsa ato perpendikulare janë konfiguracione faqe me skaj ku njëra përfaqëson gjeometrinë në formë të shkronjës “T” (c) dhe tjetra në formë të shkronjës “Y” (d) (fig. 12).

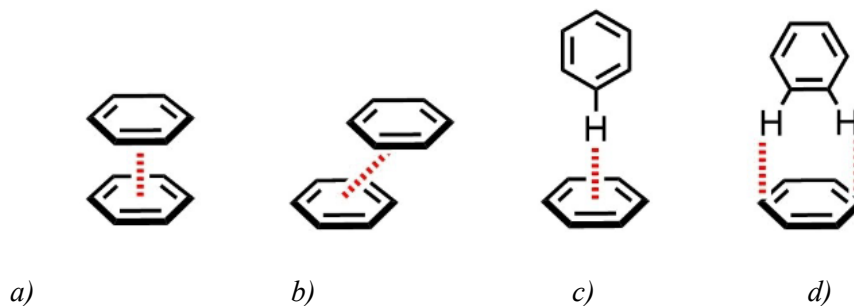


Figura 12. Konfiguracionet e benzenit si molekulë dimere [81].

Konfiguracioneve paralele “face to face”, (a) dhe (b), përgjithësisht iu referohemi si $\pi - \pi$ stacking, ndërkaq konfiguracionet skaj me faqe zakonisht interpretohen si bashkëveprime CH – π . Në këto raste bashkëveprimi përfshin sipërfaqen π të njërës molekulë të benzenit dhe lidhjen C-H të molekules tjetër fqinje. Gjeometria paralele e quajtur $\pi - \pi$ stacking, është më pak stabile për shkak të repulsioneve në mes të sistemeve elektronike π të dy molekulave të benzenit duke reduktuar njëkohësisht disa bashkëveprime stabilizuese ndërmolekulare të tilla si focat tërheqëse të van der Walsit. Zhvendosja e njërës unazë në raport me unazën tjetër tek gjeometria “parallel displaced” redukton në një far mase këtë repulsion elektron-elektron, çka e bënë këtë

konfiguracion termodinamikisht më të favorshëm sesa konfiguracioni (a). Përderisa në anën tjetër të dyja konfiguracionet perpendikulare (c) dhe (d) shmangin gjithashtu këtë repulsion $\pi - \pi$ në mënyrë të konsiderueshme ku rrjedhimisht geometria (c) paraqitet pak më stabile sesa (d) [80]. Dimeri i benzenit në konfiguracionin e shkronjës “T” (c), stabilizohet nga forcat e dispersionit të Londonit, por destabilizohet nga ndërveprimet shtytëse kuadrupol/kuadrupol. Duke u zhvendosur disi njëra nga molekulat e benzenit në konfiguracionin (b) “parralel displaced” bënë që të reduktohen këto ndërveprime shtytëse dhe në këtë mënyrë kjo geometri të përfaqësoj konfiguracionin më stabil të dimerëve të benzenit [82–85].

Megjithatë dallimet energjetike në mes të katër konfiguracioneve të dimereve të benzenit është relativisht e ulët, pra vetëm disa kJ/mol, kështu që faktor të ndryshëm si ato të efekteve sterike dhe elektronike mund të favorizojnë geometrinë paralele kundrejt atyre perpendikulare edhe në prani të substituentëve në unazë.

Duhet theksuar se në gjendjet e ngurtë molekulat e benzenit paktohen në konfiguracionin e njohur “herringbone” i cili karakterizohet nga kombinimet geometrike paralele dhe atyre perpendikulare ndërmjet molekulave [79, 80, 86].

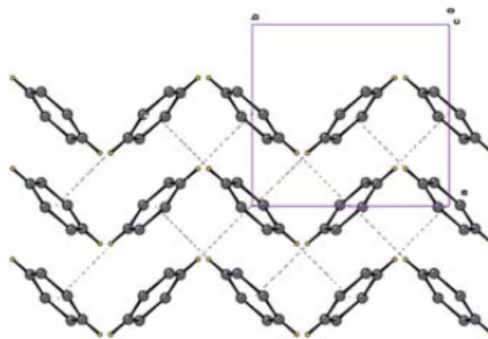


Figura 13. Molekula e benzenit në gjendje kristalore sipas konfiguracionit “herringbone” [86].

3.8 Komponente organike të përdorura dhe vetitë toksike të tyre

Tretës organikë mund të jetë një substancë e cila ka aftësinë të tretë një substancë tjetër pa shkaktuar ndryshime në vetitë kimike të asnjërës prej tyre. Këta tretësit organik njihen si tretës me bazë karboni dhe vetitë e tyre të përgjithshme bazohen kryesisht në avullueshmërinë e tyre, pikën e vlimit, masën molekulare dhe ngjyrën. Tretësit organikë gjejnë përdorim të gjerë në lloje të ndryshme të industrisë. Ata përdoren në formulimin e procesve industriale për prodhimin e bojërave, ngjitësve, prodhimin e polimerëve, plastikave, tekstileve, produkteve bujqësore dhe

farmaceutike, në industrine e derivateve, proceset e ekstraktimit etj. Hulimtuesit, shkencëtarët, si dhe punonjësit e industrisë kimike dhe të institucioneve kërkimore i përdorin këta tretës në mënyrë të vazhdueshme gjatë punës së tyre profesionale, çka mund të ketë ndikim të ndjeshëm në gjendjen e tyre shëndetësore. Për më tepër, edhe individët që nuk janë drejtpërdrejt të përfshirë në ambientet e tilla të punës mund të ekspozohen në mënyrë indirekte, si pasojë e ndotjes së mjedisit përfshirë tokën, ujin dhe ajrin të shkaktuar nga këto substanca ^[87]. Gjithashtu është e vështirë të flasim për sinteza organike pa i përdorur tretës të tillë organik. Përzgjedhja e tretësve për përdorim zakonisht bazohet në eksperiencën e mëparshme me substanca të caktuara ose në hulumtime të dokumentuara në literaturë, të cilat bazohen në praktikën laboratorike. Megjithatë, kjo qasje nuk mbetet e njëjtë në ditët e sotme, për shkak të kërkesave dhe rregulloreve gjithnjë e më të rrepta që duhet të merren në konsideratë, si fuqia tretëse dhe avullueshmëria, të cilat janë të lidhura direkt me toksicitetin dhe ekspozimin tek studiuesit, komunitetin dhe për mjedisin në tërësi. Kjo ka nxitur interesim për alternativa gjithnjë e më të përshtatshme, sinteza organike pa përdorim tretësish përderisa përdorimi i tretësve miqësor me mjedisin po avancohet me ritme të shpejta ^[88].

Komponimet organike të përdorura në hulumtimin tonë përfshijnë propanolin si alkool i primar (tretës polar protik), piridinën si komponim aromatik heterociklik (tretës polar aprotik aromatik), nitrobenzenin si nitrokomponim aromatik (tretës polar aprotik aromatik), dhe benzeni (tretës jopolar aprotik aromatik).

Dihet se tretësit organik shpesh kanë veti toksike dhe janë të rrezikshme për shëndetin e njeriut. Vetë të tilla kanë edhe komponimet organike të përdorura në hulumtimin tonë. Në përgjithësi është evidentuar që alkoolet kanë veti të forta toksike për sistemin nervor qendror krahasuar me analogët e tyre alifatikë. Nëse i klasifikojmë alkoolet sipas potencialit toksik për sistemin nervor qendror, alkoolet terciare me grupe të shumëfishta të grupe OH janë më potente sesa alkoolet sekondare e të cilat janë me potente se alkoolet primare. Alkoolet gjithashtu tregojnë veti irrituese, dhe në përgjithësi janë më irrituese sesa shumica e komponimeve organike të ngjashme alifatike (alkanet), mirëpo janë dukshëm më pak irrituese krahasuar me aminat, aldehidet dhe ketonet përkatëse.

Përqendrimet të larta të propanolit (n-propanol apo isopropanol) mund të shkaktojnë gjithashtu intoksike dhe dëmtime në sistemin nervor qendror. Isopropanoli evidentohet që është më pak toksik sesa n-propanoli mirëpo të dy këto substanca janë më toksike sesa etanoli. Tek njerëzit,

ekspozimi i shkurtër prej disa qindra pjesë për milion (ppm) ndaj izopropanolit në ajër zakonisht shkakton irrim të lehtë të syve, hundës dhe fytit ^[89-91].

Komponimet organike të azotit gjithashtu përdoren gjerësisht në industri të ndryshme. Piridina është komponim amë për derivatet e komponime analoge të saj. Si heterocikël gjashtëantareshe e pangopur është komponim i ndezshëm e cila i ngjan benzenit, e cila përbëhet nga pesë atome të karbonit dhe një atom i azotit i zëvendësuar. Piridina dhe derivatet e saj përdoren gjerësisht si tretës dhe si lëndë e parë për prodhimin e kemikateve industriale, eksplozivëve, bojërave, dezinfektuesve, herbicideve, insekticideve, antihistaminikëve etj. Molekula bazë dhe derivatet e saj përthithen mirë nga trakti gastrointestinal, mushkëritë dhe lëkura. Kjo substancë tregon efekte të padëshiruara në sistemin nervor qendror, traktin gastrointestinal, mëlqinë dhe veshkat. Ekspozimi përmes inhalimit ndaj piridinës në përqendrim 125 ppm, për 4 orë në ditë gjatë 2 jave, ka shkakuar anoreksi, të vjella, shqetësime gastrike, dhimbje koke, lodhje, dhe depresion përderisa inhalimi i avujve shkakton irrim të mukozave ^[89, 90, 92].

Nitrobenzeni gjithashtu përdoret si tretës në përgatitjen e komponimeve të tjera të organike. Avulli i tij përthithet lehtësisht përmes lëkurës dhe mushkërive. Efekti kryesor toksik i nitrobenzenit lidhet kryesisht me formimin e methemoglobinës, megjithëse mekanizmi se si shkaktohet kjo gjendje nuk është ende plotësisht i qartë. Në rastet e helmimit subakut dhe kronik, hemoliza shkakton anemi si simptomë kryesore, por janë raportuar edhe simptoma të tjera si dhimbje koke, konfuzion, marramendje, humbje e funksionit kognitiv, hiperalgjezi, parestezi, dhe polineurit, si dhe dëmtim i shpretkës dhe mëlçisë. Gjithashtu ekziston rreziku për toksicitet në sistemin riprodhues, kjo është evidentuar përmes efektit të uljes së fertilitetit ^[90, 92].

Në anën tjetër bezeni i njohur si komponim aromatik me gjashtë atome të karbonit është i klasifikuar në grupin A si kancerogjen për njerëzit në rrethana të caktuara me ekspozim intensiv. Përshkak të përdorimit të gjerë të benzenit për shume vite, ky komponim është studiuar është studiuar më shumë se çdo tjetër. Përqendrimet në ajër rreth 250 ppm shpesh shkaktojnë marramendje, përgjumje, dhimbje koke, irrim të mukozave. Gjatë ekspozimeve akute, efektet kryesore janë ato në sistemin nervor qendror përderisa edhe efekte të tjera kardiake janë të njohura. Ndryshimet patalogjike të vërejtura tek helmimet akute me benzen përfshijnë irrim të rëndë të traktit respirator, edema dhe hemoragji pulmonare, kongjestion renal, dhe edemë cerebrale etj.

Përderisa ekspozimi për një kohë më të gjatë ndaj benzenit është i njohur me lidhjen e tij me disa tipe të leukemisë [89, 90, 93].

3.8.1 Propanoli

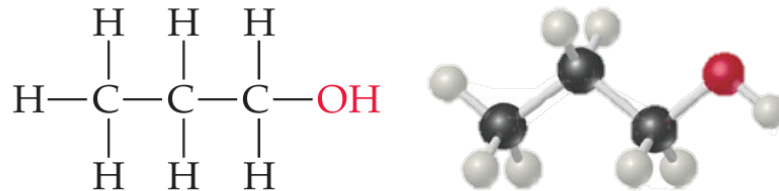


Figura 14. Struktura molekulare e 1-propanolit [94]

1-propanoli është alkool primar dhe njëkohësisht izomer strukturor i 2-propanolit me të cilin edhe shfaqin veti të ngjashme. Ai njihet gjithashtu me edhe si alkool propilik i cili në kushtet e temperaturës së dhomës paraqitet si lëng pa ngjyrë, i ndezshëm dhe me avullueshmëri relativisht të lartë. Në aspektin industrial, 1-propanoli përdoret kryesisht si tretës për dyllëra, vajra bimore, rrëshira, si dhe për etere dhe estere të celulozës. Ai gjen aplikim edhe në bojërat për shtypje të letrës, si agjent për largimin e lubrifikantëve e gjithashtu edhe si lëndë e parë në prodhimin e insekticideve herbicideve dhe barnave. Në përqendrime më të vogla përdoret gjithashtu në produkte për dezinfektimin dhe pastrimin e duarve. Një përdorim tjetër me rëndësi është roli i tij si intermediat kimik në sintezën e një game të gjerë përbërjesh organike. Në mjediset jo-profesionale, ekspozimi kryesor ndaj 1-propanolit lidhet me praninë e tij në disa pije dhe në produkte të caktuara ushqimore [91, 94].

3.8.2 Piridina

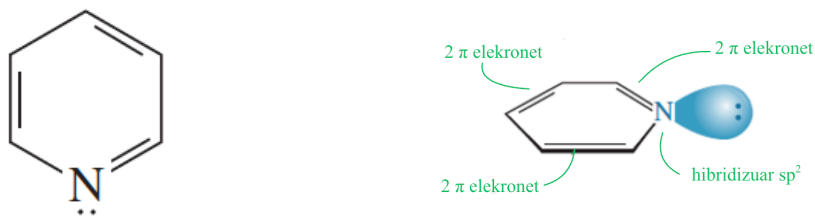


Figura 15. Struktura molekulare e piridinës [80].

Piridina është komponim heterociklik i cili përmban një atom të azotit brenda unazës me formulë kimike C_5H_5N . Duhet theksuar se një çift elektronik i azotit në molekulën e piridinës është i vendosur në orbitale sp^2 i cili nuk delokalizohet në sistemin aromatik π . Për këtë arsye piridina është nukleofile e mirë sepse çifti i vetmuar i elektroneve në azot nuk mund të delokalizohet përgjatë unazës aromatike. Orbitalet p të sistemit aromatik në pamje të parë janë të njëjta sikur te

benzeni mirëpo këtu atomi i azotit është më elektronegativ sesa atomi i karbonit gjë që ulë energjinë e të gjitha orbitaleve të sistemit π duke e bërë molekulën të vështirë për reaksione elektrofilike përderisa atomi i azotit në anën tjetër e bënë piridinën më reaktive ndaj reaksioneve nukleofilike përshkak të uljes së energjisë të orbitale LUMO të sistemit π [95]. Piridina është një lëng pa ngjyrë me erë të theksuar intenzive, me pikë të vlimit 115.28°C dhe pikë të ngrirjes - 41.68 °C. Densiteti 0.9819 g/cm³ është i afërt me densitetin e ujit. Piridina është aminë terciare ose bazë e dobët e cila mund të reagojë me acide për të formuar kripëra kuaternere të saj. Piridina dhe derivatet e saj janë të pranishme në mjedis kryesisht si rezultat i përdorimit të saj të gjerë në sektorin bujqësor, veçanërisht si insekticide dhe herbicide, si dhe nga aktivitetet industriale që përfshijnë prodhimin e preparateve farmaceutike, në industrinë e prodhimit dhe procese të ndryshme të sintezës kimike [92].

3.8.3 Nitrobenzeni

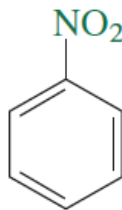


Figura 16. Struktura molekulare e nitrobenzenit [80].

Nitrobenzeni është lëng vajor pa ngjyrë në të verdhë të zbehtë i përbërë nga një unazë benzeni me një grup nitro të zëvendësuar me një hidrogjen të unazës, formula kimike e të cilit është C₆H₅NO₂. Grupi nitro- deaktivizon fuqishëm unazën e benzenit ndaj substituimit elektrofil. Kjo përshkak se grupi nitro është tërheqës i elektroneve dhe si rrjedhojë deaktivizon pozitat orta dhe para. Përderisa pozita meta është relativisht më e pasur me densitet elektronik në krahasim me pozitat orto dhe para, atakimi elektrofilik ka më shumë gjasa që të ndodhë në pozicionet meta. Kështu, gjatë reaksioneve të zëvendësimit elektrofil në unazë, grupi NO₂, drejton reaksionin në pozitat meta [95]. Përdorimi i tij është kryesisht i lidhur me sintezën e anilinës, i cili tutje përdoret për prodhimin e poliuretaneve. Nitrobenzeni përdoret si tretës gjatë rafinimit të naftës dhe derivateve të saj, si dhe për prodhimin e etereve, acetateve të celulozës, vajërave lubrifikues, në prodhimin e ngjyrave, barnave, pesticideve etj [92, 96].

3.8.4 Benzeni

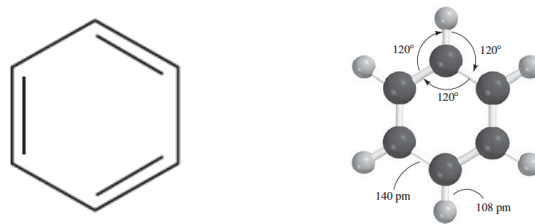


Figura 17. Struktura molekulare e benzenit, këndet dhe gjatësitë e lidhjeve^[97].

Benzeni është komponim aromatik me formulë molekulare C_6H_6 , i cili përbëhet nga një unazë prej gjashtë atome të karbonit, secili i lidhur me nga një atom të hidrogjenit. Benzeni është molekulë planare me strukturë molekulare heksagonale me elektrone π të delokalizuara, duke i dhënë kësaj molekule karakterin e saj aromatik dhe stabilitet të lartë. Siç shihet në **figurën 17**, të gjitha atomet e karbonit kanë gjatësi të lidhjes 140pm dhe kënd të lidhjes (120°) që i korrespondojnë hibridizimit sp^2 . Gjatësia e lidhjes prej 140pm në benzen shfaqet të jetë në mes të vlerës tipike të lidhjes njëfishe sp^3-sp^3 dhe lidhjes dyfishe sp^2-sp^2 . Çdo orbitale p mbivendoset në mënyrë të barabartë me dy orbitalet p, duke mundësuar gjashtë elektroneve π të jenë të lira të udhëtoj përgjatë gjithë unazës. Pra struktura e benzenit është një hibrid i dy strukturave rezonante të tyre. Anjëra strukturë e vetme nuk është e saktë në vetvete, përderisa struktura reale është diku ndërmjet këtyre dy strukturave rezonante. Për këtë arsye dy strukturat rezonante të benzenit shpeshherë përfaqësohen nga një strukturë e vetme heksagonale duke përdorur një rreth në brendi për të treguar ekuivalencën e lidhjeve karbon-karbon ^[97, 98].

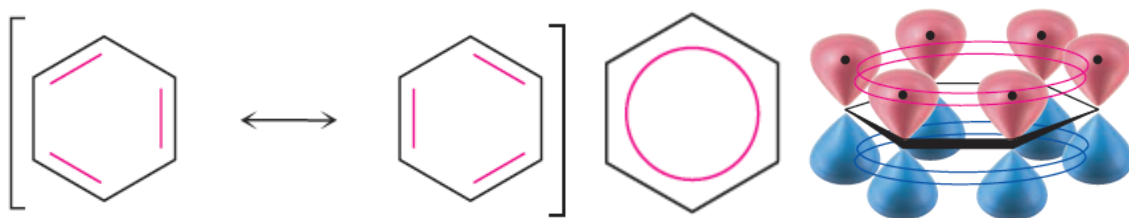


Figura 18. Strukturat rezonante të benzenit dhe orbitalet 2p në secilin atom të karbonit^[97].

Për shkak të strukturës dhe vetive të tij aromatike, benzeni tregon karakteristika të veçanta kimike. Ai është lëng pa ngjyrë, shumë i ndezshëm dhe erë të embël karakteristike. Ka pikë të vlimi $80.1^\circ C$. Për shkak të stabilitetit aromatik të tij, benzeni i nënshtrohet reaksioneve të zëvendësimit në vend të reaksioneve të adicionimit (shtimit) që janë tipike reaksione të alkeneve. Reaksionet ku merr pjesë benzeni janë të njohura si zëvendësimi elektrofilik aromatik i cili ndodh kur një elektrofil (të tilla si grupi nitro ose një halogjen) zëvendëson një atom të hidrogjenit. Ai ka densitet



0.879 g/cm³, i cili është më i ulët sesa ai i ujit ku edhe është i praktikisht i “patretshëm” në ujë, mirpo tretet në tretës organik të tillë si eteri, alkooli, kloroformi etj. Tretshmëria e tij në tretës jopolar dhe natyra e tij jopolare kontribon në shumëllojshmërinë e përdorimeve të tij në reaksione kimike dhe aplikime industriale. Në industri benzeni përdoret si lëndë e parë për një numër të gjerë procesve, duke përfshirë përfitimin e plastikës, fibrave sintetike, derivateve të naftës, produkteve farmaceutike. Ai përdoret gjithashtu për prodhimin e polistireneve, si dhe të anilinës e cila përdoren në industrinë e ngjyrave, ndërsa në laborator përdoret si tretës në reaksione organike si dhe shpeshherë si standard në spektroskopinë NMR përshkak të shiftit karakteristik të tij kimik në spektrin NMR [94, 95, 97, 98].

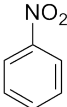

4.0 PJESA EKSPERIMENTALE

Të gjitha matjet eksperimentale të densitetit, shpejtësisë së zërit dhe indeksit të thyerjes për sistemet binare, ternare dhe për sistemin kuaternar janë realizuar në laboratorin e termodinamikës teorike dhe eksperimentale në Departamentin e Fizikës të Fakultetit të Shkencave Matematiko-Natyrore, Universiteti i Prishtinës. Përzierjet me përbërje të ndryshme, të shprehura në fraksione molare, janë përgatitur duke përdorur substanca me pastërti të lartë të furnizuara nga prodhues të njohur.

Para fillimit të punës eksperimentale është përpiluar në detaje plani i çdo eksperimenti duke u bazuar gjithashtu në vetitë fizike dhe kimike të komponimeve organike të planifikuara për matje. Plani i punës përfshin studimin e përzierjeve të zgjedhura për hulumtim në të gjithë intervalin e pëqendrimit të tyre në përzierjet binare, ternare dhe kuaternare. Përzierjet në fraksione të ndryshme molare janë përgatitur duke përdorur substanca të pastërtisë së lartë të dhëna në **Tabela 2**.

Tabela 2. Të dhënat për komponimet organike të përdorura.

Substanca	Formula kimike	Struktura kimike	CAS #	Prodhuesi	Pastërtia (%)
Propan-1-ol	C ₃ H ₈ O		71-23-8	Sigma-Aldrich ^a	≥99.9
				Sigma-Aldrich ^b	≥99.9
Piridinë	C ₅ H ₅ N		110-86-1	Lach-Ner ^a	≥99.9
				Merck ^b	>99.8

Nitrobenzen	C ₆ H ₅ NO ₂		98-95-3	Thermo Scientific	≥99.0
Benzen	C ₆ H ₆		71-43-2	Lach-Ner ^a Sigma-Aldrich ^b	≥99.9 >99.8

^{a,b}Janë lëngjet e ndryshme të përdorura gjatë matjeve eksperimentale.

Në mënyrë që të identifikohen më lehtë substancat e përdorura, atyre do ju referohemi me indeksin ^a dhe ^b. Në këtë mënyrë rezultatet e fitura nga matjet eksperimentale do të mund të dallohen me lehtësi.

Pastërtia e substancave të përdorura është kontrolluar duke i krahasuar vlerat e matura për densitetin, shpejtësinë e zërit, dhe indeksin e thyerjes, me vlerat referente të substancave të pastërta të deklaruara në literaturë. Kjo bëhet përshkak se rezultatet e fituara eksperimentalisht lidhen direkt me pastërtinë e substancave të pastërta të përdorura, rrjedhimisht edhe me kualitetin e matjeve dhe rezultateve. Në **Tabela 3** shihet që vlerat eksperimentale të lëngjeve organike të matura korrespondojnë mirë me vlerat referente të literaturës.

Tabela 3. Densiteti, shpejtësia e zërit dhe indeksi i thyerjes për substancat e pastërta në regjionin e temperaturave të matura dhe presion atmosferik.

Substancat	Temp. (K)	$\rho(\text{gcm}^{-3})$		$u(\text{ms}^{-1})$		n			
		Eksp.	Lit.	Eksp.	Lit.	Eksp.	Lit.		
Propan-1-ol	293.15	0.80356 ^a	0.803963 ^[3]	1222.6 ^a	1222.55 ^[99]	1.3831 ^a	1.38288 ^[102]		
		0.80356 ^b	0.803476 ^[99]	1222.6 ^b	1223.9 ^[100]				
	298.15	0.79956 ^a	0.799953 ^[3]	1205.3 ^a	1206.3 ^[102]				
		0.79956 ^b	0.79956 ^[102]	1205.5 ^b	1205.64 ^[99]				
	303.15	0.79552 ^a	0.795915 ^[3]	1188.3 ^a	1188.77 ^[99]			1.38309 ^[103]	1.38286 ^[104]
		0.79552 ^b	0.795437 ^[99]	1188.3 ^b	1189.81 ^[105]				
	313.15	0.78735 ^a	0.78733 ^[102]	1154.6 ^a	1156.8 ^[102]	1.38309 ^[103]	1.38309 ^[103]		
		0.78735 ^b	0.787262 ^[99]	1154.6 ^b	1155.35 ^[99]				
	323.15	0.77921 ^a	0.778897 ^[99]	1120.8 ^a	1121.93 ^[99]	1.38309 ^[103]	1.38309 ^[103]		
		0.77899 ^b	0.77933 ^[100]	1121.1 ^b	1122.0 ^[100]				
	Piridinë	293.15	0.98310 ^a	0.983038 ^[3]	1437.8 ^a	1442.0 ^[107]	1.5069 ^a	1.5070 ^[111]	
			0.98312 ^b	0.983191 ^[107]	1437.6 ^b	1442.04 ^[108]			
298.15		0.97807 ^a	0.978252 ^[110]	1417.3 ^a	1417.81 ^[110]	1.5069 ^a			1.50616 ^[3]
		0.97809 ^b	0.978249 ^[107]	1417.2 ^b	1417.8 ^[107]				
298.15		0.97807 ^a	0.978252 ^[110]	1417.3 ^a	1417.81 ^[110]	1.5069 ^a			1.5071 ^[112]
		0.97809 ^b	0.978249 ^[107]	1417.2 ^b	1417.8 ^[107]				
298.15		0.97807 ^a	0.978252 ^[110]	1417.3 ^a	1417.81 ^[110]	1.5069 ^a	1.5071 ^[112]		
		0.97809 ^b	0.978249 ^[107]	1417.2 ^b	1417.8 ^[107]				

	303.15	0.97302 ^a 0.97305 ^b	0.972967 ^[3] 0.973224 ^[107] 0.973228 ^[108]	1396.9 ^a 1396.8 ^b	1398.0 ^[107] 1397.97 ^[108] 1396.9 ^[109]		
	313.15	0.96291 ^a 0.96294 ^b	0.962940 ^[113] 0.96294 ^[114] 0.9679 ^[115]	1356.5 ^a 1356.4 ^b	1355.32 ^[113] 1356.5 ^[114]		
	323.15	0.95274 ^a 0.95276 ^b	0.95278 ^[114] 0.9533 ^[116] 0.95279 ^[117]	1316.3 ^a 1316.3 ^b	1316.3 ^[114]		
Nitrobenzen	293.15	1.20335	1.20305 ^[118]	1474.7	1475 ^[119]		
	298.15	1.19840	1.19834 ^[120] 1.198332 ^[121] 1.1985 ^[122]	1456.6	1462.50 ^[120] 1461 ^[121] 1648.4 ^[122]	1.5485	1.54992 ^[123] 1.54992 ^[118] 1.5493 ^[124]
	303.15	1.19344	1.1896 ^[125] 1.1941 ^[126] 1.19346 ^[127]	1438.7	1407 ^[125] 1444.3 ^[126] 1437 ^[127]		
	313.15	1.18353	1.183263 ^[121] 1.1832 ^[128] 1.18321 ^[123]	1403.3	1405 ^[119]		
	323.15	1.17362	1.1730 ^[129]	1368.5			
Benzen	293.15	0.87891 ^a 0.87900 ^b	0.87901 ^[130] 0.879023 ^[113] 0.87902 ^[131]	1323 ^a 1323.1 ^b	1322.8 ^[130] 1322.74 ^[113] 1322.9 ^[131]		
	298.15	0.87357 ^a 0.87367 ^b	0.873689 ^[113] 0.87368 ^[132] 0.87367 ^[133]	1299.4 ^a 1299.5 ^b	1299.08 ^[113] 1299.3 ^[132] 1301.9 ^[133]	1.4978 ^a	1.4977 ^[111] 1.496 ^[134] 1.49792 ^[135]
	303.15	0.86822 ^a 0.86832 ^b	0.868338 ^[113] 0.86833 ^[130] 0.86832 ^[133]	1275.9 ^a 1276.0 ^b	1275.58 ^[113] 1275.8 ^[130] 1277.7 ^[133]		
	313.15	0.85747 ^a 0.85757 ^b	0.85766 ^[113] 0.85761 ^[132] 0.85759 ^[136]	1229.6 ^a 1229.7 ^b	1228.39 ^[113] 1229.7 ^[132] 1229.5 ^[131]		
	323.15	0.84664 ^a 0.84675 ^b	0.84678 ^[132] 0.84676 ^[131] 0.84676 ^[130]	1184.1 ^a 1184.3 ^b	1184.3 ^[132] 1184.1 ^[131] 1184.0 ^[130]		

^{a,b} duke iu referuar Tabela 2, për komponimet organike të përdorura.

Të gjitha përzierjet binare, trenare dhe kuaternare janë përgatitur sipas masës së llogaritur paraprakisht dhe janë matur me saktësi pak para zhvillimit të matjeve duke u përzier në enë hermetike të qelqit e duke marrë parasysh vetitë volatile të lëngjeve të përdorura. Konvertimi nga masat në fraksionet molare është bazuar në tabelat për masat atomike relative të publikuara nga IUPAC ^[137]. Matjet e masës janë realizuar duke përdorur peshore analitike të tipit KERN & Sohn ABS220-4N me saktësi prej $\pm 1 \times 10^{-4}$ g (0.1mg). Papërcaktueshmëria standarde në fraksionin molar të përzierjeve të studiuara është vlerësuar të jetë më e ulët se $\pm 1 \times 10^{-4}$.

Matjet e densitetit (ρ) dhe shpejtësisë së zërit (u) u kryen në të gjithë intervalin e përbërjes duke u realizuar në presionin atmosferik prej ~ 950 hPa në temperaturat 293.15, 298.15, 303.15, 313.15, dhe 323.15 K. Ndërsa matjet e koeficientit të thyerjes së dritës (n) janë kryer vetëm në temperaturën 298.15K në presion atmosferik të njëjtë.

Densiteti dhe shpejtësia e zërit e substancave të pastra dhe të përzierjeve të studiuara janë matur duke përdorur analizatorin e densitetit dhe shpejtësisë së zërit të prodhuesit Anton Paar, Austri, Graz, model DSA 5000M((**figura 19**). Riprodhueshmëria e rezultateve të densitetit dhe shpejtësisë së zërit nga instrumenti ishte $\pm 1 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ndërsa për matjet e shpejtësisë së zërit $\pm 1 \times 10^{-1} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Në anën tjetër, indeksi i thyerjes (n) është matur duke përdorur refraktometrin KRUSS model DR6200-T (**figura 22**).

Për realizimin e objektivave të këtij hulumtimi, janë zhvilluar matje eksperimentale të cilat përfshijnë kombinimin e tretësve të përzgjedhur për studim. Në **tabelën 4** janë paraqitur sistemet binare, ternare dhe sistemi kuaternar i përzierjeve në të cilat janë kryer matjet dhe modelimi.

Tabela 4. Përzierjet eksperimentale të planifikuara për sistemet binare, ternare dhe sistemin kuaternar.

Sistemet binare	Sistemet ternare	Sistemi kuaternar
Propanol-1-ol (1) + piridinë (2)	Propanol-1-ol (1) + piridinë (2) + nitrobenzen (3)	Propan-1-ol (1) + piridinë (2) + nitrobenzen (3) + benzen (4)
Propan-1-ol (1) + nitrobenzen	Propan-1-ol (1) + piridinë (2) + benzen (4)	
Propan-1-ol (1) + benzen (4)	Propan-1-ol (1) + nitrobenzen (3) + benzen (4)	
Piridinë (2) + nitrobenzen (3)	Piridinë (2) + nitrobenzen (3) + benzen (4)	
Piridinë (2) + benzen (4)		
Nitrobenzen (3) + benzen (4)		

4.1 Metoda e matjes së densitetit dhe shpejtësisë së zërit

Matja e densitetit dhe shpejtësisë së zërit për lëngjet e pastërta dhe në përzierje është matur duke përdorur pajisjen e prodhuesit Anton Paar, model DSA5000M.

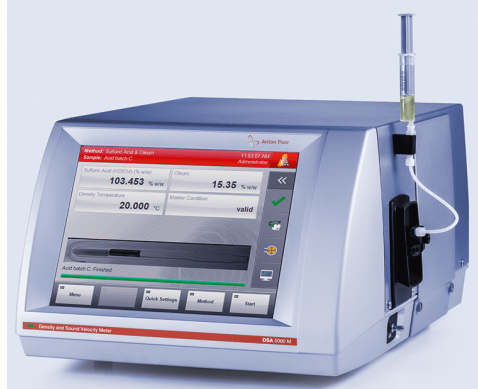


Figura 19. Instrumenti për matjen e densitetit dhe shpejtësisë së zërit.

Densimetri i tillë bazohet në oshilimin e tubit në formë të shkronjës “U”, ku edhe vendoset mostra dhe matet perioda e oshilimit. Ky tub mbushet me përzierjen e parapërgatitur dhe marrëdhënia në mes të periodës së oshilimit τ dhe densiteti të përzierjes ρ është:

$$\rho = A + B\tau^2 \quad (49)$$

A dhe B janë konstante të instrumentit për secilin oshilator dhe mund të përcaktohen gjatë kalibririmit të pajisjes duke i bërë dy matje me mostra që i dihen densiteti, p.sh., ajër të thatë apo ujë të dejonizuar.

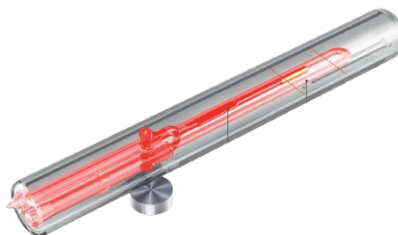


Figura 20. Gypi oshilues i punuar nga gypi borosilikat.

Funksionimi i densimetrit të tipit me oshilator bazohet në parimin e oshlimit harmonik, ku tubi “U” mbushet me mostrë që do të analizohet dhe i nënshtrohet një force elektromagnetike. Matja e frekuencës dhe periodës së vibrimit të tubit të mbushur me mostrën mundëson përcaktimin e vlerës së densitetit të saj. Tubi “U” vibron në frekuencën e cila është funksion i masës së sistemit. Kjo

metodë siguron matje me saktësi të lartë të densitetit. Një lëvizje e plotë vajte-ardhje përbën një periodë ndërsa kohëzgjatja e saj është perioda e oshilimit τ . Numri i periodave të tilla të oshilimit për sekondë është frekuenca e saj ν . Çdo tub qelqi vibron në një frekuencën karakteristike. Kjo frekuencë ndryshon kur tubi mbushet me përzjerje të lëngshme. Meqenëse frekuenca është funksion i masës, kur masa rritet, frekuenca zvogëlohet në këtë rast perioda e oshilimit τ rritet. Lidhja në mes të frekuencës dhe periodës së oshilimit shprehet me ekuacionin:

$$\vartheta = \frac{1}{\tau} \quad (50)$$

Të dy celulat matëse janë të vendosura në bllok termostatik, temperatura e të cilit kontrollohet përmes kombinimit të elementeve termoelektrike Peltier dhe termometrit të intergruar Pt-100.

Shpejtësia e zërit matet duke përdorur teknikën e kohës së përhapjes. Celula e matjes së shpejtësisë së zërit përbëhet nga një zgavër rrethore me diametër 8 mm dhe thellësi 5 mm. Mostra vendoset mes dy përcjellësve piezoelektrik. Një përcjellës emeton valë zanorë përmes zgavrës së mbushur në të cilën gjendet mostra me frekuencë afërsisht 3 MHz, ndërsa përcjellësi i dytë pranon valën e emetuar. Në këtë mënyrë, shpejtësia e zërit përcaktohet duke njohur distancën ndërmjet dy përcjellësve, përkatësisht emetuesit dhe pranuesit të valës zanore, si dhe duke matur kohën që i nevojitet valës për t'u përhapur nga emetuesi deri te pranuesi. Pas çdo matje, celula menjëherë pastrohet me etanol i cili tret mbetjet e mostrës e pastaj lahet me aceton ose me ujë të bidistiluar me qëllim që të largohet lëngu pastrues i parë dhe të sigurohet që celula është e gatshme për tharje. Instrumenti është kalibruar në mënyrë periodike duke përdorur ujë ultra të pastër (e përgatitur me osmozë reverse) në kushte të njëjta.

Riprodhueshmëria standarde e matjeve të shpejtësisë së zërit dhe densitetit janë ± 0.5 m/s, respektivisht $\pm 0.5 \times 10^{-5}$ g/cm³ për densitetin. Pasigura standarde për shpejtësinë e zërit e deklaruar është ± 0.1 m/s ndërsa për densitetin $\pm 0.1 \times 10^{-5}$ g/cm³ [46].

4.2 Matja e indeksit të thyerjes së dritës

Indekset e thyerjes për sistemet binare propan-1-ol + piridinë, piridinë + benzen dhe propan-1-ol + benzen janë matur duke përdorur refraktometrin e prodhuesit Schmidt + Haensch (modeli AR12) që punon me llambë me avuj të Na me dritë me gjatësi të valës ~589 nm. Temperatura e refraktometrit është kontrolluar me ndihmën e një banje me ujë me pompë qarkulluese. Refraktometri është kalibruar rregullisht me ujë të tridistiluar për të siguruar saktësinë e matjeve.

Të paktën tre matje janë realizuar për secilën përzierje, dhe për të gjitha llogaritjet është marrë në konsideratë vlera mesatare.

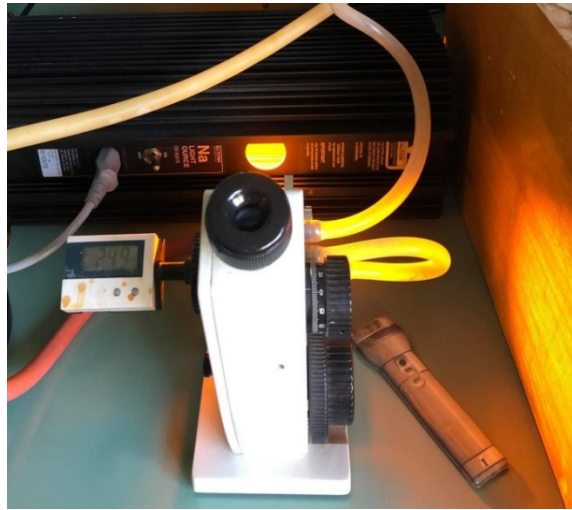


Figura 21. Refraktometri Schmidt + Haensch

Matja e indeksit të thyerjes për sistemet propan-1-ol + nitrobenzen, piridinë + nitrobenzen dhe nitrobenzen + benzen janë realizuar duke përdorur refraktometrin digjital të prodhuesit Kruss GmbH, Hamburg, Gjermani model DR6200-T. Matjet bazohen në matjen e këndit kritik të thyerjes duke përdorur sensor optik me saktësi ± 0.00002 ; ± 0.02 % *Brix*. Kjo pajisje përdor dritën LED me gjatësi valore 589.3 nm (gjatësia valore e dritës së Natriumit -D). Sensori optik CCD detekton vijën e hijes që ndan zonën e ndriçuar (reflektimit) nga zona e pandriçuar (thyerjes).



Figura 22. Refraktometri digital Kruss DR6200-T

Instrumenti kontrollon temperaturën e mostrës me saktësi $\pm 0.1K$ në intervalin 10-80 °C për të siguruar rezultate të sakta dhe riprodhueshmëri të lartë. Ngrohja dhe ftohja realizohet nëpërmjet elementeve Peltier të integruar

Tabela 5. Karakteristikat teknike të refraktometrit Kruss DR6200-T

Rangu	Saktësia	Rezolucioni
1.33000 – 1.58000	0.00002	0.00001

Përzierja që analizohet injektohet në celulën për matje me anë të shiringës. Pas injektimit vendoset temperatura në të cilën do të kryhet matja në aparat dhe presim deri sa ajo të stabilizohet. Pasi realizohet matja pason hapi i pastrimit të pajisjes që bëhet me alkool dhe me ujë të distiluar tri herë. Kalibrimi i refraktometrit është bërë në mënyrë periodike pas çdo matje, duke përdorur ujë ultra të pastër (të fituar me osmozë reverse) si standard.

5.0 REZULTATET DHE DISKUTIMET

Të gjitha matjet eksperimentale për densitetin dhe shpejtësinë e zërit janë realizuar në temperaturat 293.15, 298.15, 303.15, 313.15, dhe 323.15 K, ndërsa për indeksin e thyerjes matjet janë kryer vetëm në temperaturë 298.15K. Të gjitha këto matje janë studiuar në tërë intervalin e fraksioneve molare në shtypje lokale atmosferike. Nga këto të dhëna janë llogaritur vëllimet molare shtesë, ngjeshmëria izentropike shtesë dhe gjithashu indeksi shtesë i thyerjes. Për të gjitha sistemet binare u përdor ekuacioni i Redlich-Kister për të korreluar vlerat eksperimentale dhe llogaritur devijimet mesatare standarde, ndërsa ekuacioni Cibulka u përdor për të korreluar vlerat eksperimentale për sistemet trenare dhe kuaternare duke u bazuar në vlerat e parametrave të fituara nga ekuacioni i Redlich-Kister për sistemet korresponduese binare. Faktorë të ndryshëm ndikojnë në rritjen apo uljen e vlerave të këtyre vetive shtesë termodinamike të cilat shpesh i atribuohen bashkëveprimeve të forta specifike molekulare (lidhja hidrogjenore, interaksioneve dipol-dipol, focave të dispersionit ose interaksionve tjera më komplekse), duke përfshirë prishjen apo formimin e këtyre bashkëveprimeve varësisht nga përbërja dhe temperatura, pengesat sterike dhe paketimet e molekulare të cilat vijnë përshkak të strukturave të ndryshme molekulare në përbërjen e këtyre përzierjeve. Të gjitha këto ndryshime në vëllim molar shtesë, ngjeshmëri izentropike shtesë, dhe indeks shtesë të thyerjes do të diskutohen në vazhdim.

5.1 KARAKTERISTIKAT E SISTEMEVE BINARE

Përzierjet organike që përmbajnë dy komponime organike të ndryshme i quajmë përzierje binare. Nëse përbërësit përzihen me njëri tjetrin në nivel molekular atëherë përzierja do të jetë homogjene. Nëse përzierja në gjendje ekuilibri është homogjene apo heterogjene përcaktohet nga varësia e përbërjes me entropinë dhe ndryshimeve energjetike gjatë procesit të përzierjes. Vetia më e rëndësishme e një përzierje njëfazore është përbërja e saj, e cila në rastin tonë trajtohet si fraksion molar. Fraksioni molar preferohet të përdoret në analizën e përzierjeve, sepse sjellja e përzierjeve është proporcionale me numrin e grimcave (pra me sasinë e substancës) dhe jo me karakteristikat të tjera fizike të tilla si masa e tyre.

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (51)$$

Vetitë termodinamike të këtyre përzierjeve binare janë shumë të rëndësishme për të kuptuar sjelljen fiziko-kimike të tyre, ato poashtu përdoren për të fituar informacione mbi bashkëveprimet

molekulare potenciale midis përbërësve. Përderisa në anën tjetër, vetitë shtesë të tyre shërbejnë për të kuptuar llojin e këtyre bashkëveprimeve dhe njëkohësisht vetitë e këtyre përzierjeve përgjatë gjithë intervalit të fraksioneve molare. Në këtë hulumtim fraksionet molare të secilës përzierje janë paraqitur grafikisht si funksion i vetive termodinamike të studiuara për secilin sistem veç e veç. Koeficientët e Redlich-Kisterit dhe devijimet standarde për të gjitha sistemet binare në të gjitha temperaturat janë paraqitur në **tabelën sh 1** në shtojcë.

5.1.1 Propan-1-ol + Piridinë

Të dhënat për vetitë termodinamike të sistemit binar propan-1-ol (1) + piridinë (2), janë fituar nga matjet eksperimentale (densitetit, shpejtësisë së zërit dhe indeksi i thyerjes si veti termofizike) të realizuara në regjion të temperaturave prej 293.15-323.15K, (përveç indeksit të thyerjes e cila është matur vetëm në 298.15K) nga të cilat janë derivuar vetitë shtesë termodinamike të tilla si vëllimi molar shtesë, ngjeshmëria inentropike shtesë dhe indeksi shtesë i thyerjes. Rezultatet e fituara nga përpunimi i të dhënave të marra nga matjet eksperimentale dhe derivimi i tyre në veti shtesë termodinamike për këtë sistem janë paraqitur grafikisht në **figurën 23 dhe 24**.

5.1.1.1 Vëllimi molar shtesë

Vëllimi molar shtesë i sistemit propan-1-ol + piridinë përgjatë gjithë intervalit të fraksioneve molare në temperatura 293.15K, 298.15K, 303.15K, 313.15K dhe 323.15K nën presion atmosferik është paraqitur në **figurën 23**. Grafiku tregon vlera negative përgjatë gjithë regjionit të fraksioneve molare në të gjitha temperaturat e studiuara. Vlerat më negative të vëllimit molar shtesë shënohen në temperaturën 293.15K, përderisa vlerat më pak negative i korrespondojnë temperaturës 323.15K.

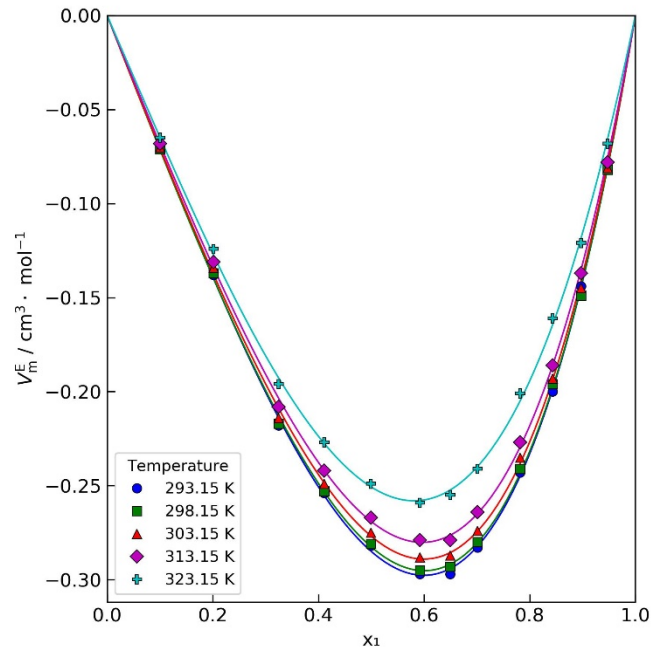


Figura 23. Vëllimi molar shtesë në varësi të përbërjes molare për sistemin propan-1-ol (1)+piridinë(2) në temperaturat (●) 293.15 K, (■) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (◆) 313.15 K, dhe (⊕) 323.15 K. Vijat e plota (—) paraqesin rezultatet e llogaritura me polinomet e Redlich – Kister.

Vlerat e tilla për vëllimin molar shtesë tregojnë që vëllimi total i përzierjes tregon një trend në rritje me rritjen e temperaturës. Rezultatet e tilla mund të atribuohen bashkëveprimeve molekulare midis komponentëve në përzierje. Grafiku sugjeron vlerat më të ulëta të vëllimeve molare shtesë përgjatë intervalit 0.5-0.7 të fraksionit molar x_1 . Lakorja tregon se gjatë rritjes së fraksionit molar x_1 , molekulat e propanolit fillojnë të ndërhyjnë në paketimin e molekulave të piridinës duke prishur strukturën e njohur të unazave anti-paralele të zhvendosura kundrejt njëra-tjetrës, e cila rezulton si më e qëndrueshme për dimeret dhe trimeret sipas llogaritjeve të kryera nga Mishra et al^[138]. Këto struktura duket se prishen nga bashkëveprimet ndërmolekulare me rritjen e fraksionit molar të propanolit. Duke ditur që piridina njihet si pranues i protoneve për shkak të çiftit elektronik të lirë të pranishëm në atomin e azotit dhe propanoli, si dhurues i protoneve atëherë pritet të kemi ndërveprime të ndjeshme të van der Walsit. Bashkëveprimi më i fortë ndërmjet këtyre molekulave pritet të jetë formimi i lidhjeve hidrogjenore në mes të atomit N të piridinës dhe H të propanolit (N---HO)^[139, 140]. Gjithashtu ekzistojnë edhe bashkëveprime në mes të unazës aromatike të piridinës dhe propanolit të tilla si bashkëveprimet π -HO. Të dyja këto kontribute janë të pranishme në përzierje përshtirë edhe kontribute të tjera sterike dhe ato të paketimit të molekulës. Bashkëveprimet N---OH janë të më të theksuara në këtë përzierje në krahsim me bashkëveprimet

π -OH. Grafiku tregon që me rritjen e temperaturës vlerat e V^E rriten, që do të thotë se bashkëveprimet e tilla dobësohen për shkak të rritjes së energjisë dhe se molekulat lëvizin në mënyrë të çrregullt për shkak të rritjes së energjisë termike. Supozohen edhe bashkëveprime të tjera edhe pse më të dobëta të tilla si forcat e dispersionit ose edhe bashkëveprime të dipoleve përshkak të gjeometrisë së ndyshme të molekulave. Përderisa piridina ka aftësi të vet-asociohet pjesërisht në gjendje të pastër, ngjashëm edhe alkolet kanë aftësinë e vet-asociimit duke krijuar vargje të gjatë përmes lidhjeve hidrogjenore [141-144]. Në përgjithësi ekzistojnë disa kontribute të cilat japin këto vlera të vëllimit molar shtesë V_m^E në këtë përzierje: i) një kontribut pozitiv vjen nga disocimi i piridinës së asociuar dhe nga disocimi i strukturave të propanolit të lidhura me lidhje hidrogjenore, ii) kontribut tjetër pozitiv vjen nga ndërveprimet e tipit london (forcat e dispersionit), iii) kontributi negativ vjen për shkak të formimit të kompleksit N---OH midis atomit të H të grupit hidrosil të alkoolit dhe çiftit të vetmuar elektronik në atomin e azotit të piridinës, dhe iv) kontribut tjetër negativ vjen për shkak të efekteve strukturore. Është e mundur që sjellja e përzierjes të ndikohet gjithashtu nga efekti dhurues i elektroneve nga π -unaza aromatike duke çuar në ndërveprime π --HO midis unazës aromatike dhe alkoolit. Kontributi negativ që rrjedh nga efektet strukturore fiton rëndësi më të madhe krahasuar me kontributin që vjen nga formimi i kompleksit me lidhje hidrogjenore, pasi ky i fundit pritet të zvogëlohet me rritjen e temperaturës. Në **figurën 23**, shihet se me rritjen e temperaturës përzierja fillon të bëhet më ideale, dhe vëllimi molar shtesë merr vlera më pak negative. Shkak për këtë janë forcat e bashkëveprimit ndërmolekular që dobësohen duke e bërë përzierjen më pak të ngjeshur, sepse rritja e temperaturës rrit energjinë kinetike të molekulave.

5.1.1.2 Ngjeshmëria izentropike shtesë

Ngjeshmëria izentropike e sistemit propan-1-ol + piridinë së bashku me lakoret e fitura nga korrelimi i të dhënave eksperimentale me ekuacionin e Redlich-Kister-it janë paraqitur në **figurën 24**. Të dhënat përgjatë gjithë temperaturave dhe fraksioneve molare tregojnë vlera negative për ngjeshmërinë izentropike përderisa minimumet gjenden ndërmjet vlerave 0.5-0.7 të fraksionit molar të propan-1ol.

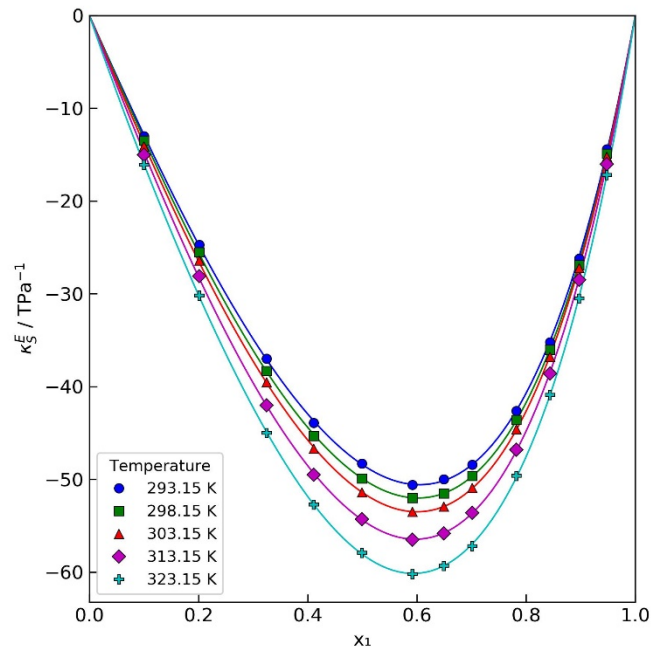


Figura 24. Ngjeshmëria izentropike shtesë në varësi të përbërjes molare për sistemin propan-1-ol (1)+piridinë(2) në temperaturat (●) 293.15 K, (■) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (◆) 313.15 K, dhe (+) 323.15 K. Vijat e plota (—) paraqesin rezultatet e llogaritura me polinomet e Redlich – Kisterit.

Vlerat më negative të ngjeshmërisë izentropike shtesë vërehen në temperaturën 323.15 K, ndërsa ato më pak negative në temperaturën 293.15 K. Vlerat e tilla tregojnë se përzjerja është më pak e ngjeshshme sesa një përzjerje ideale. Për shkak të ndryshimeve strukturore të cilat ndodhin me rritjen e temperaturës, edhe ndryshimet e ngjeshmërisë izentropike tregojnë se përzjerja në temperaturën 323.15 K bëhet më pak e ngjeshshme. Nëse analizojmë figurën në fraksione molare afër 0, vëmë re se temperaturat e larta prishin vetë-asocijimin e molekulave të propanolit duke përmirësuar bashkëveprimet me molekulat e piridinës. Edhe pse lidhjet janë më të dobëta për shkak të rritjes së temperaturës, ndërveprimet e shtuara bëjnë që molekulat të paktohen më ngjeshur. Shihet se për fraksionin molar 0.6 të propanolit kemi një minimum të lakores ku ndërveprimet janë më të fortat. Ky fakt tregon se, kontributi më i rëndësishëm vjen nga lidhjet hidrogjenore që krijohen ndërmjet alkoolit dhe piridinës.

5.1.2 Propan-1-ol + Nitrobenzen

Rezultatet e fituara nga përpunimi i të dhënave të fituara nga matjet eksperimentale së bashku me të dhënat të fituara nga ekuacioni i Redlich-Kisterit për sistemin propan-1-ol + nitrobenzen janë paraqitur në vijim në **figurat 25 dhe 26**. Të dhënat tregojnë vlera negative për V_m^E dhe κ_s^E për të gjithë përbërjen dhe temperaturat e studiuara.

5.1.2.1 Vëllimi molar shtesë

Vëllimet molare shtesë si dhe rezultatet e fitura nga llogaritjet me ekuacionin Redlich- Kister për të gjitha temperaturat e studiuara në sistemin propan-1-ol + nitrobenzen janë paraqitur në **figurën 25**. Vëllimet molare shtesë janë negative në të gjithë intervalin e temperaturave dhe përbërjeveduke qenë më negative në temperaturën 293.15K dhe më pak negative me rritjen e temperaturës. Lakoret tregojnë ndryshim të madh në mes të vlerave të V_m^E për temperaturën 293.15K në krahasim me 323.15K, gjë që mund të shpjegohet me bashkëveprimet që ndodhin në këtë sistem. Minimumet e vëllimeve molare shtesë në të gjitha temperaturat shtrihen në mes të vlerave 0.6-0.8 në fraksionin molar të propanolit. Këto vlera negative tregojnë se përzierja zë më pak vend sesa dy komponentët veç e veç në gjendje të pastër që tregon . Nitrobenzeni ka moment të madh dipolar, duke shfaqur ndërveprime të forta dipol-dipol dhe tendencë për të formuar dimere antiparalele në gjendjen e tij të pastër^[145]. Alkoolet primare janë të vet-acociuara në vargjeve lineare me lidhje hidrogjenore. Shkalla këtij asociimi zvogëlohet me rritjen e gjatësisë së zinxhirit të alkoolit me rritjen e temperaturës^[146-149]. Përzierja e nitrobenzenit me alkoole primare çon në prishjen e ndërveprimeve të forta vetë-asociuese në të dy komponentët në gjendje të pastër, dhe në formimin e ndërveprimeve të reja specifike ndërmjet alkoolit dhe nitrobenzenit. Këto përfshijnë lidhje hidrogjenore ndërmjet grupit -OH të alkoolit dhe atomeve të oksigjenit të grupit -NO₂^[150] si dhe bashkëveprime të forta dipol-dipol ndërmjet tyre^[151, 152].

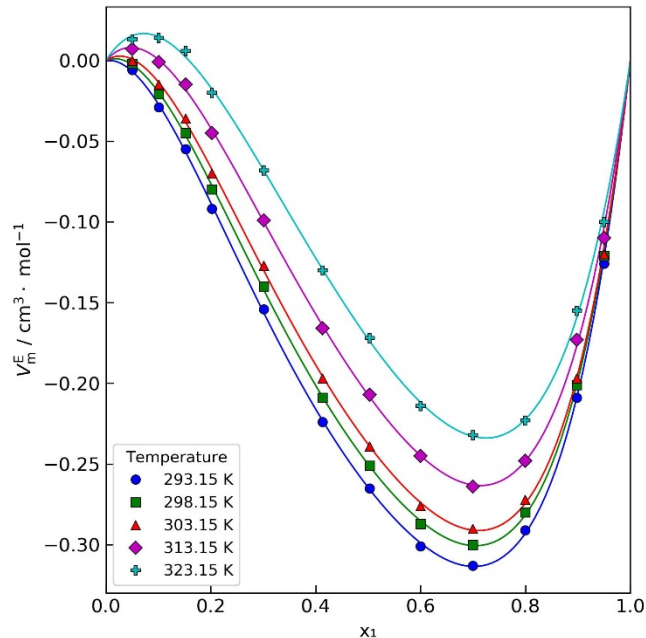


Figura 25. Vëllimi molar shtesë në varësi të përbërjes molare për sistemin propan-1-ol (1) + nitrobenzen (3) në temperaturat (●) 293.15 K, (■) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (◆) 313.15 K, dhe (⊕) 323.15 K. Vijat e plota (—) paraqesin rezultatet e llogaritura me polinomet e Redlich – Kisterit.

Vlerat negative të vëllimit molar shtesë tregojnë se ndodh tkurrje e vëllimit duke nënkuptuar se bashkëveprimet ndërmjet alkoolit dhe nitrobenzenit mundësojnë paketim më të ngjeshur të molekulave në përzjerje. Efekti i gjatësisë së vargut të alkooleve primare qartëson edhe më tej këtë sjellje. Trendet e studiuara që përfshijnë rritjen e vargut të alkooleve primare dhe rrjedhimisht edhe karakterit jopolar, tregojnë se ndikimi relativ i lidhjeve hidrogjenore ndërmjet grupit -OH dhe grupit -NO₂, zvogëlohet për shkak të pengesave hapsinore^[153]. Më tej mund të themi se bashkëveprimet dispersive tek propanoli i pastër bëhen edhe më të rëndësishme. Prishja e vet-asocimeve të alkoolit të pastër dhe ndërveprimi më i dobët me molekulat e nitrobenzenit kontribuojnë në rritjen e vëllimit duke rezultuar në vlera më pak negative të vëllimit molar shtesë. Temperatura me vëllimin molar shtesë pasqyron një ekuilibër midis bashkëveprimeve specifike ndërmolekulare (lidhje hidrogjenore dhe forca dipol-dipol) dhe gjithashtu riorganizim strukturor. Në grafik, vlerat e vëllimit molar shtesë dukshëm bëhen më pak negative me rritjen e temperaturës. Kjo mund të shpjegohet nga se me rritjen e temperaturës shkaktohen shkëputje të lidhjeve hidrogjenore duke rritur njëkohësisht edhe distancën në mes të molekulave.

5.1.2.2 Ngjeshmëria izentropike shtesë

Lakoret e paraqitura në **figurën 26**, shfaqin të dhënat e fituara eksperimentalisht dhe të llogaritura nga ekuacioni i Redlich-Kister për ngjeshmëritë izentropike shtesë për sistemin propan-1-ol (1) dhe nitrobenzen (3). Grafikët tregojnë varësinë e ngjeshmërisë izentropike shtesë nga fraksioni molar x_1 në të gjitha temperaturat e studiuara (293.15K, 298.15K, 303.15K, 313.15K dhe 323.15K). Nga figura shihet ngjeshmëria izentropike shtesë është negative në të gjithë intervalet e temperaturave ndërsa minimumet paraqiten në mes 0.6-0.8 të fraksioneve molare x_1 .

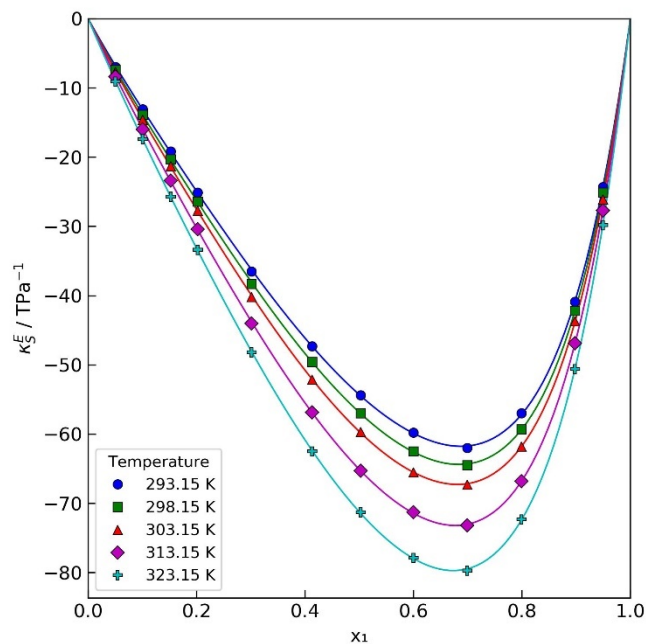


Figura 26. Ngjeshmëria izentropike shtesë në varësi të përbërjes molare për sistemin propan-1-ol (1) + nitrobenzen (3) në temperaturat (●) 293.15 K, (■) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (◆) 313.15 K, dhe (+) 323.15 K. Vijat e plotë (—) paraqesin rezultatet e llogaritura me polinomet e Redlich – Kisterit.

Vlen të theksohet se vlerat e V_m^E bëhen më pak negative me rritjen e temperaturës në dallim nga κ_s^E ku vlerat bëhen më negative. Kështu përdërisa përzierja zgjerohet me temperaturën, rezistenca e saj ndaj ngjeshjes rritet. Kjo sjellje vë për sepse lëvizja termike mund të dobësojë bashkëveprimet specifike ndërmolekulare, veçanërisht lidhjet hidrogjenore duke rritur kështu lëvizshmërinë molekulare, distancat mesatare ndërmolekulare dhe duke shkaktuar kështu zgjerim të vëllimit të përzierjes (vlera më pak negative të V_m^E). Në anën tjetër vlerat e κ_s^E tregojnë riorganizim strukturor të molekulave të cilat mund t'i atribuohen bashkëveprimeve dipol-dipol dhe paketim më efikas të molekulave duke reduktuar hapësirat dhe duke prodhuar struktura më kompakte dhe më pak të ngjeshshme, pavarësisht zgjerimi të vëllimit. Bashkëveprimet e forta dipol-dipol në mes të

molekulave të ndryshme mund t'i kundërvihen disa nga faktorëve që rrisin vëllimin e lirë, duke ulur kështu ngjeshshmërinë. Tendenca të ngjashme vërehen në përzierjet etanol + piridinë^[113], propan-1-ol + piridinë (në hulumtimin tonë), ku ngjeshmëria pasqyron efektet e kombinuara të bashkëveprimeve specifike dhe efikasitetit të paketimit.

5.1.3 Propan-1-ol + Benzen

Të dhënat eksperimentale së bashku me polinomet e Redlich-Kisterit të llogaritura për sistemin propan-1-ol + benzen janë paraqitur në **figurën 27 dhe 28**. Rezultatet e fituara për vetitë termodinamike shtesë si vëllimi molar shtesë dhe ngjeshmëria izentropike shtesë tregojnë vlera pozitive në maksimumet e tyre përgjatë intervalit 0.2-0.5 të fraksioneve molare në të gjitha temperaturat e studiuara.

5.1.3.1 Vëllimi molar shtesë

Varësia e vëllimit molar shtesë në sistemin propan-1-ol + benzen nga përbërja në temperaturat 293.15K, 298.15K, 303.15K, 313.15K dhe 323.15K nën presion atmosferik është paraqitur në **figurën 27**. Grafikët tregojnë vlera pozitive për pjesën më të madhe të përbërjeve deri pranë vlerës 0.7 të x_1 ku vlerat bëhen negative, me përjashtim ato për temperaturat 313.15K dhe 323.15K. Maksimumi i vlerave pozitive shënohet në intervalin 0.2-0.4 të x_1 ndërsa i vlerave negative ndërmjet 0.7-1. Interesant është fakti se në temperaturën 313.15K dhe 323.15K nuk shfaqen vlera negative të vëllimit molar shtesë .

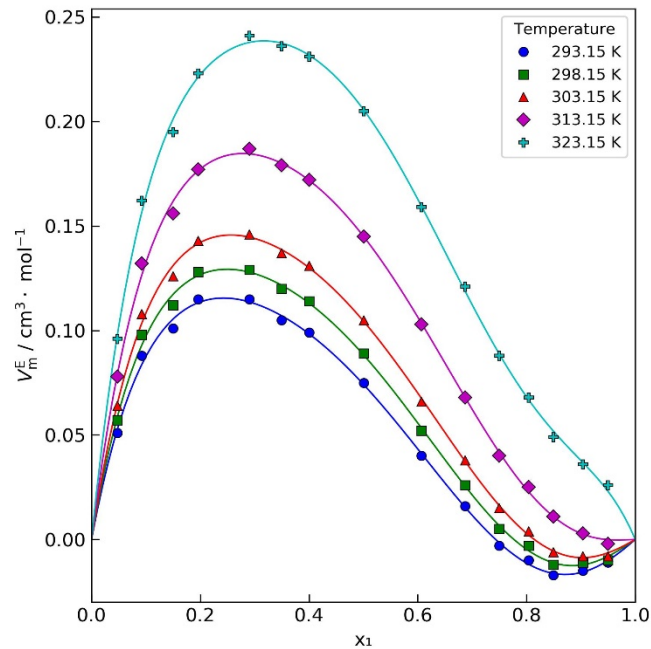


Figura 27. Vëllimi molar shtesë në varësi të përbërjes molare për sistemin propan-1-ol (1) + benzen (4) në temperaturat (●) 293.15 K, (■) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (◆) 313.15 K, dhe (⊕) 323.15 K. Vijat e plota (—) paraqesin rezultatet e llogaritura me polinomet e Redlich – Kisterit.

Vlerat pozitive të vëllimit molar shtesë në të gjitha temperaturat tregojnë se nuk ka bashkëveprim të theksuara ndërmjet komponentëve në përzjerje në atë regjion të fraksioneve molare dhe se vlerat e tilla pozitive mund të atribuohen shkëputjeve të lidhjeve hidrogjenore në strukturën e 1-propanolit ku vlerat më pozitive theksohen në temperaturën 323.15K. Pra duke shtuar sasi të benzenit në propanolin e pastër fitojmë vlera pozitive të vëllimit molar shtesë gati në të gjithë përbërjen e përzjerjes që do të thotë se përzjerja zë vëllim më të madh në krahasim me përzjerjen ideale. Rrjedhimisht kjo tregon qartë shkëputjen e vet-asociateve të lidhjeve hidrogjenore mes molekulave të propanolit me shtimin e një komponente jo-polare aromatike. Duke krahasuar rezultatet e tona me studime të ngjashme qofshin, benzen + metanol^[4], etanol^[111], butanol^[136], mund të themi se vëllimi molar shtesë rritet me rritjen e gjatësisë së vargut të alkoolit sipas rradhës metanol < etanol < propanol < butanol. Pra vlerat e vëllimit molar shtesë përputhen me rritjen e numrit të atomeve të karbonit, dhe gjithashtu aftësisë së vetë-asocimit të tyre. Për secilin alkan-1-ol, vëllimi molar shtesë rritet me temperaturën, ndërsa shkalla e rritjes bëhet më e madhe me rritjen e gjatësisë së zinxhirit të alkoolit^[4, 111, 136]. Vlerat negative të vëllimit molar shtesë për këtë përzjerje në fraksione më të mëdha molare në rezultatet e tona dhe gjithashtu në përzjerjet me metanolin dhe etanolin në punimet e shqyrtuara tregojnë praninë e efekteve të rëndësishme strukturore, si përshtatja gjeometrike e molekulave të benzenit në rrjetin e alkanolit të lidhur me lidhje hidrogjenore gjë që

çon në zvogëlimin e vëllimit. Formimi i komplekseve përmes bashkëveprimeve π -HO ndërmjet propanolit dhe benzenit mund të ndikojë edhe më shumë në sjelljen e përzierjes, siç edhe shpjegohet nga studimet spektroskopike dhe teorike [154]. Vetë-asocimi i alkooleve zvogëlohet me rritjen e gjatësisë së vargut [144, 155], ndërsa forcat e dispersionit në mes të benzenit dhe pjesës alkilike të alkoolit rriten për përzierjet e benzenit me alkoole primare [156, 157]. Prandaj mund të themi se sjella e përzierjes së sistemit propan-1-ol + benzen pasqyron konkurrencën midis forcave të lidhjeve hidrogjenore të molekulave të propanolit, forcave të dispersionit në mes të grupit alkilik të alkoolit dhe benzenit, forcës së lidhjes π -HO në mes të molekulave të benzenit dhe propanolit si dhe efekteve strukturore ose gjeometrike.

5.1.3.2 Ngjeshmëria izentropike shtesë

Të dhënat eksperimentale bashkë me vlerat e fituara nga ekuacioni i Redlich-Kister për ngjeshmërinë izentropike shtesë për përzierjen propan-1-ol + benzen janë paraqitur në **figurën 28**. Kjo figurë tregon vlera pozitive për ngjeshmërinë izentropike shtesë për pjesën më të madhe të fraksionit molar x_1 , të propanolit, me maksimumet në regjionin 0.25-0.45 përderisa në fraksionet molare në mes të vlerave 0.65-1, grafiku shfaq vlera negative.

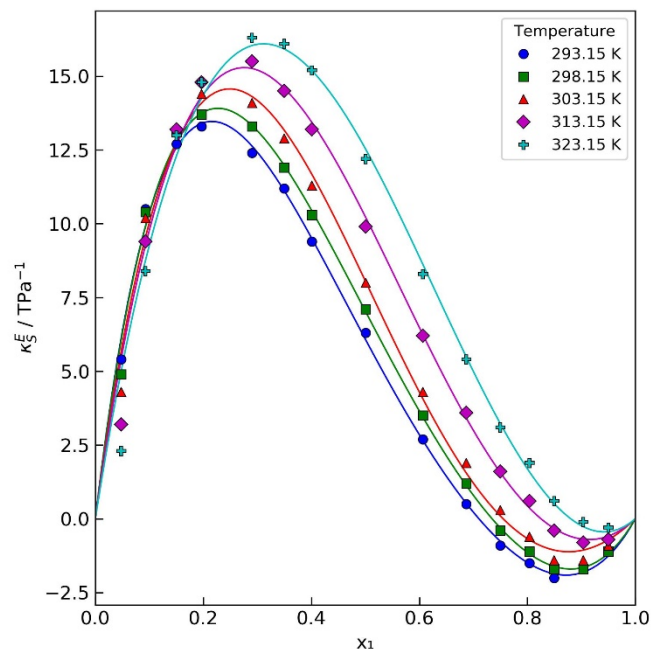


Figura 28. Ngjeshmëria izentropike shtesë në varësi të përbërjes molare për sistemin propan-1-ol (1) + benzen (4) në temperaturat (●) 293.15 K, (■) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (◆) 313.15 K, dhe (⊕) 323.15 K. Vijat e plota (—) paraqesin rezultatet e llogaritura me polinomet e Redlich – Kisterit.

Duke ditur se vlerat pozitive të ngjeshmërisë izentropike shtesë tregojnë aftësi të ngjeshjes së këtyre lëngjeve e cila kryesisht vë për shkak të vëllimit të lirë ose hapsirave në mes të molekulave. Në anën tjetër vlerat negative i atribuohen ngjeshmërisë më të ulët që nënkupton edhe paketim më të ngjeshur të molekulave së bashku. Duke u bazuar në këto fakte atëherë nënkuptojmë se trendi pozitiv tregon se përzierja është më e ngjeshshme se përzierja ideale. Duke ditur se alkoolekzistojnë si grupe të vet-asocuar atëherë shtimi i disa moleve të propanolit në tretësirën e benzenit bën që molekulat e këtij të fundit të shpërndahen vargjet e propanolit dhe në këtë mënyrë të dobësohet paketimi i molekulave dhe rrjedhimisht përzierja të bëhet më e ngjeshshme. Nëse e analizojmë këtë trend në varësi të temperaturës atëherë shihet që vlerat e ngjeshmërisë bëhen edhe më të mëdha në temperatura më të larta, kjo për shkak se energjia termike dhe më tutje kontribuon në shpërndarjen e lidhjeve hidrogjenore ndërmjet molekulave të alkooleve dhe interaksioneve “stacking” π - π tek molekulat e benzenit. Nëse analizojmë trendin në regjionin $x_1 > 0.7$, atëherë në këtë zone mund të themi se qëndron e kundërta, pasi vlerat negative tregojnë se përzierja është shumë më pak e ngjeshshme sesa përzierja ideale. Pra në regjionin e pasur me molekula të propanolit përzierja e tillë lejon molekulat e benzenit të ndërfaqenë rrjetin e lidhjeve hidrogjenore të propan-1-ol duke mbushur hapësirat në mes molekulave përmes interaksioneve π -HO. Gjithashtu vlerat negative të ngjeshmërisë, tregojnë për interaksione më të fuqishme në përzierje, kjo shpjegohet pasi që kontribute të ndryshme vijnë në konsiderat në këtë përzierje, të tilla si lidhjet hidrogjenore, paketimet gjeometrike, interaksionet π -HO. Vlerat më pak negative në temperaturat më të larta vijnë për shkak të dobësimit të këtyre interaksioneve molekulare ndërmjet molekulave duke rezultuar në zgjerim më të madh të vëllimit dhe gjithashtu ngjeshmëri më të madhe.

5.1.4 Piridinë + Nitrobenzen

Sistemi piridinë + nitrobenzen do të diskutohet përmes grafikëve në vijim të cilat paraqesin rezultatet e fituara për vetitë termodinamike shtesë të derivuara nga matjet eksperimentale dhe të dhënat e korreluara të llogaritura nga ekuacioni i Redlich-Kisterit. Matjet eksperimentale janë realizuar në temperaturat 293.15K, 298.15K, 303.15K, 313.15K, 323.15K duke mbuluar të gjithë intervalin e fraksioneve molare. Është interesante të vihet në pah që vëllimet molare shtesë kanë vlera pozitive përgjatë gjithë fraksioneve molare të studiuara përderisa ngjeshmëria izentropike shtesë jep vlera negative. Për shkak se ky është nënsistem që i takon sistemit ternar të propan-1-ol + piridinë + nitrobenzen atëherë fraksionet molare për piridinën do të shënohen si x2.

5.1.4.1 Vëllimi molar shtesë

Vëllimet molare shtesë për sistemin piridinë + nitrobenzen të fituara nga matjet eksperimentale në të gjitha temperaturat e studiuara së bashku me vlerat e llogaritura nga korrelimi i modelit të Redlich-Kisterit përgjatë gjithë intervalit të fraksioneve molare janë paraqitur në **figurën 29**. Vëllime molare shtesë për këtë sistem kanë vlera pozitive përderisa maksimumet paraqiten në mes të vlerave 0.4-0.7 të fraksioneve molare të piridinës. Vlerat më pozitive fitohen në temperaturën 293.15K ndërsa vlerat me pak pozitive në 323.15K, njëherish kjo tregon edhe varësinë e temperaturës me vëllimin molar shtesë.

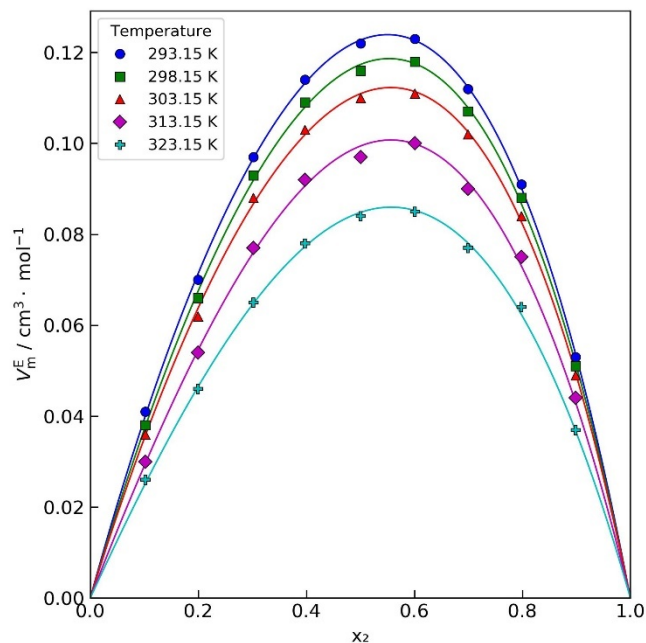


Figura 29. Vëllimi molar shtesë në varësi të përbërjes molare për sistemin piridinë (2) + nitrobenzen (3) në temperaturat (●) 293.15 K, (■) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (◆) 313.15 K, dhe (+) 323.15 K. Vijat e plota (—) paraqesin rezultatet e llogaritura me polinomet e Redlich – Kisterit.

Vlerat pozitive të V_m^E tregojnë zgjerim apo rritje të vëllimit gjatë përzierjes, duke nënkuptuar se bashkëveprimet piridinë – nitrobenzen ose janë më të dobëta sesa vetë-asocimet e përbërësve të pastër ose përzierja e tillë nuk tregon paketim efikas të molekulave në mes vete. Si piridina ($2.37\text{D}^{[158]}$) ashtu edhe nitrobenzeni ($4.03\text{D}^{[158]}$) janë molekula shumë polare, prandaj bashkëveprimet dipol-dipol priten të jenë forta. Megjithatë, $V_m^E > 0$ tregon se këto bashkëveprime nuk janë mjaftueshëm të forta që ti kundërvihet efektit të zgjerimit të vëllimit që vjen si pasojë e prishjes së bashkëveprimeve në mes molekulave të njëjta në përbërësit e pastër, ose për shkak të pengesave hapsinore dhe mospërputhjes gjeometrike gjatë përzierjes. Konfiguracioni “twist” i

nitrobenzenit i cili veçohet përshkak të këndit torsional rreth 21° ^[159], ndërmjet grupit voluminoz -NO₂ dhe unazës së benzenit, ka gjasa që të pengoj rregullime të afërta me molekulën e piridinës, duke kontribuar kështu në zgjerim apo rritje të përgjithshme të vëllimit krahasuar me situatën e kundërt tek përzierja piridinë + benzen, ku gjeometria planare e të dy molekulave favorizon paketimin e ngjeshur të molekulave dhe për rrjedhojë kemi zvogëlim të vëllimit siç edhe është shpjeguar më poshtë ku është shqyrtuar ky sistem.

5.1.4.2 Ngjeshmëria izentropike shtesë

Rezultatet për ngjeshmëria izentropike shtesë për sistemin piridinë + nitrobenzen janë paraqitur grafikisht në **figurën 30**. Lakoret e fituara nga matjet eksperimentale dhe të dhënat e llogaritura nga ekuacioni i Redlich-Kisterit për të gjitha temperaturat e studiuara përgjatë gjithë intervalit të fraksioneve molare japin vlera negative ndonëse minimumet gjenden në mes të fraksioneve 0.4-0.6 të moleve të piridinës. Grafiku tregon vlera më negative të ngjeshmërisë izentropike shtesë në temperaturën 323.15K krahasuar me ato në 293.15K. Vlerat negative të κ_s^E tregojnë se përzierja është pak më pak e ngjeshshme sesa përzierja ideale. Kjo tregon se ekzistojnë rregullime strukturore për shkak të bashkëveprimeve specifike ndërmjet molekulave të ndryshme të cilat kanë gjasa të ngjeshin më mirë përzierjen, edhe pse nuk mund të jenë mjaftueshme të forta për të dominuar sjelljen e saj.

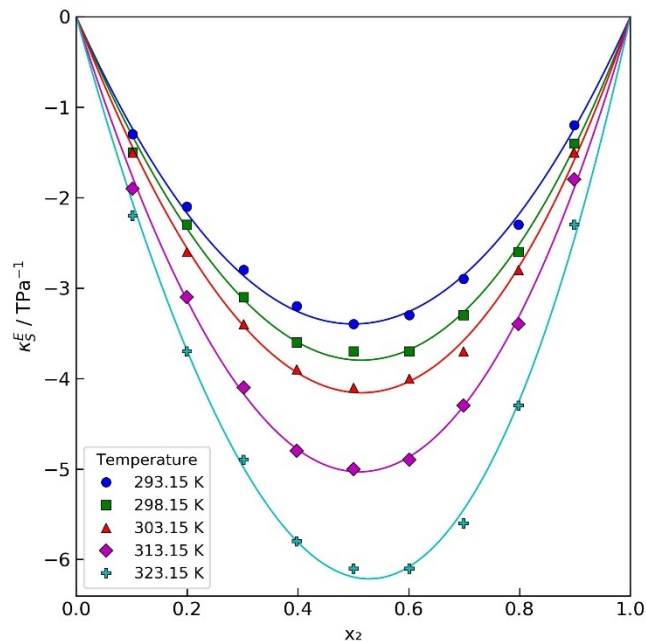


Figura 30. Ngjeshmëria izentropike shtesë në varësi të përbërjes molare për sistemin piridinë (2) + nitrobenzen (3) në temperaturat (●) 293.15 K, (■) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (◆) 313.15 K, dhe (✚) 323.15 K. Vijat e plota (—) paraqesin rezultatet e llogaritura me polinomet e Redlich – Kisterit.

Bashkëveprimet specifike ndërmjet piridinës dhe nitrobenzenit (π - π stacking dhe lidhjet dipol-dipol) janë shpesh më rezistente ndaj ngjeshmërisë sesa bashkëveprimet në lëngjet e tyre të pastërta dhe se kjo theksohet kur raporti në mes të molekulave të piridinës dhe nitrobenzenit është 1:1. Zvogëlimi progresiv i të dy vlerave të V_m^E dhe κ_s^E , me rritjen e temperaturës për sistemin piridinë + nitrobenzen tregon se temperaturat më të larta favorizojnë paketim të ngjeshur molekular, duke rezultuar në tkurrje më të theksuar të vëllimit dhe ulje të ngjeshshmërisë.

5.1.5 Piridinë + Benzen

Matjet e realizuara në intervalin e temperaturave 293.15K, 298.15K, 303.15K, 313.15K, 323.15K për sistemin piridinë + benzen gjatë gjithë përbërjes molare dhe gjithashtu korelimi i vetive shtesë të llogaritura nga të dhënat eksperimentale duke përdorur modelin e Redlich-Kisterit për vëllimet molare shtesë, ngjeshmërinë izentropike shtesë dhe indeksin shtesë të thyerjes janë paraqitur në **figurën 31 dhe 32**. Duhet theksuar se sistemi i tillë është shumë interesant për tu studiuar përshkak të natyrës së vetive të këtyre dy komponimeve. Duke ditur se benzeni përmban 6 elektrone π të cilat janë të delokalizuar në unazën 6 antarëshe të karbonit ndërsa në anën tjetër piridina e cila përmban gjithashtu 6 elektrone π të cilat janë të delokalizuar në unazën e cila përmban një atom të azotit të zëvendësuar me një atom të karbonit, dhe i cili përmban një çift të lirë elektronik në orbitalen sp^2 e që nuk përfshihet në unazën aromatike, bënë që kjo përzierje të tregoj veti më komplekse për interpretim.

5.1.5.1 Vëllimi molar shtesë

Vëllimi molar shtesë i derivuar nga vetitë termodinamike të matura eksperimentalisht për përzierjen piridinë + benzen së bashku me të dhënat e fituara nga polinomi i Redlich-Kisterit janë paraqitur në **figurën 31**. Përshkak që ky është nënsistem i takon sistemit ternar të propan-1-ol + piridinë + benzen atëherë fraksionet molare për piridinën do të shënohen si x_2 . Lakorja e cila paraqitet pothuajse simetrike në formë të shkronjës “U” tregon se rezultatet e fituara kanë vlera negative përgjatë gjithë temperaturave të studiuara dhe gjithashtu përgjatë gjithë fraksioneve molare. Minimumet në të gjitha temperaturat paraqiten në mes të regjionit 0.3 deri në 0.6 të fraksionit molar të piridinës ndërsa vlerat më negative të vëllimit molar shtesë në këtë përzierje paraqiten në temperaturën 323.15K.

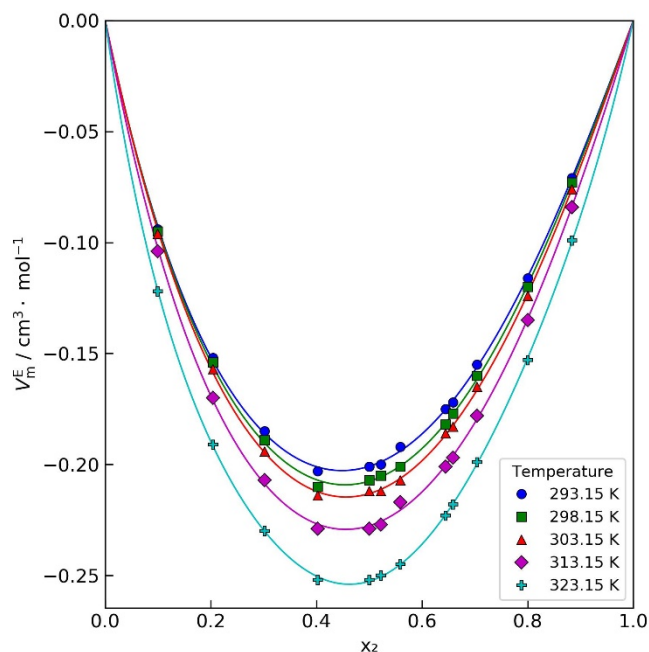


Figura 31. Vëllimi molar shtesë në varësi të përbërjes molare për sistemin piridinë (2) + benzen (4) në temperaturat (●) 293.15 K, (■) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (◆) 313.15 K, dhe (⊕) 323.15 K. Vijat e plota (—) paraqesin rezultatet e llogaritura me polinomet e Redlich – Kisterit.

Vlerat negative të grafikut sugjerojnë se vëllimi i përzierjes është më i vogël sesa shuma e vëllimeve të përbërësve të pastër, pra në këtë rast kemi zvogëlim të vëllimit, të cilit rrjedhimisht i atribuohen bashkëveprimet specifike, qofshin brenda molekulës së njejtë apo në mes molekulave të piridinës dhe benzenit si dhe kontributi i cili vije nga efektet paketuuese strukturore. Vetë-asocimi i piridinës vjen si rezultat i bashkëveprimeve ndërmolekulare ndërmjet dipolit të saj dhe çiftit të lirë elektronik në atomin e azotit^[138]. Prania e atomit të azotit në piridinë mundëson formimin e komplekseve planare të lidhura me lidhje hidrogjenore (C-H---N)^[138, 160, 161]. Një kontribut sa do i vogël vjen gjithashtu edhe për shkak se piridina është molekulë polare me dipol permanent ndërsa benzeni molekulë jopolare por lehtësisht i polarizueshëm^[162, 163]. Prania e molekulave të piridinës shkakton dipol të përkohshëm në molekulën e benzenit duke inicuar një forcë tërheqëse në mes dipoleve që i afron molekulat edhe me te. Vlerat e forta negative të V_m^E në të gjitha temperaturat tregojnë paketim efikas ndërmjet molekulave në përzierje kjo për shkak të konformacionit të ngjashëm të molekulave të piridinës dhe benzenit, që favorizon rregullime planare të paketuara ngushtë. Kjo mbështetet edhe nga studimet teorike të cilat përfshijnë llogaritje të tilla ^[138, 160, 161]. Uljet e dukshme të V_m^E me rritjen e temperaturës tregojnë se temperaturat më të larta mund të përmirësojnë më tej rregullimet e paketimit, duke çuar në devijime më të forta nga sjella ideale.

Simetria e kurbës, pra tkurrja maksimale rreth përbërjes ekuimolare në mes të piridinës dhe benzenit tregon se bashkëveprimet ndërmjet molekulave janë më të forta kur secila molekulë rrethohet maksimalisht me molekulën e ndryshme fqinje. Në përgjithësi grafiku tregon se ekzistojnë bashkëveprime të forta në përzierjen e benzenit me piridinën në të cilën efektet pakëtuese strukturore dhe gjeometrike të këtyre molekulave zvogëlojnë vëllimin gjatë përzierjes edhe në temperatura më të larta dhe se polinomi i Redlich-Kisterit korrelohet në mënyrë empirike të gjitha këto të dhëna.

5.1.5.2 Ngjeshmëria izentropike shtesë

Rezultatet e matjeve të dhënat e korreluara nga polinomi Redlich-Kister për ngjeshmërinë izentropike shtesë për përzierjen piridinë + benzen janë paraqitur në **figurën 32**. Ngjeshmëria izentropike shtesë paraqitet në vlera negative përgjatë gjithë regjionit të temperaturave të studiuara dhe fraksioneve molare në këtë përzierje. Me rritjen e temperaturës nga temperatura 293.15-323.15K vlerat fillojnë e bëhen edhe më negative duke shfaqur ndryshim të madh mes diferencës së vlerave negative në temperaturën 293.15K dhe 323.15K. Përshkak që ky sistem binar është nënsistem i sistemit ternar propan-1-ol + piridinë + benzen atëherë x_2 paraqet fraksionin molar të piridinës. Të gjitha lakoret shfaqen pothuajse parabolike ku minimumet gjenden në mes të vlerave 0.3 – 0.7 (piku më i ulët kur $x_2=0.5$ ku edhe tregon devijim maksimal nga idealiteti) të fraksionit molar të piridinës përderisa vlerat bëhen gjithnjë e më negative me rritjen e temperaturës përgjatë këtij regjioni të fraksionit molar.

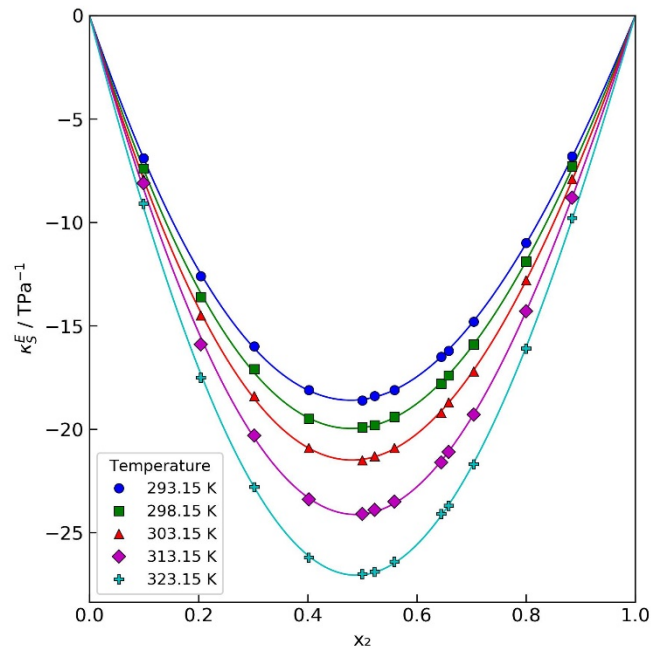


Figura 32. Ngjeshmëria izentropike shtesë në varësi të përbërjes molare për sistemin piridinë (2) + benzen (4) në temperaturat (●) 293.15 K, (■) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (◆) 313.15 K, dhe (+) 323.15 K. Vijat e plota (—) paraqesin rezultatet e llogaritura me polinomet e Redlich – Kisterit.

Vlerat negative nënkuptojnë se përzjerja është më pak e ngjeshshme sesa përzjerja ideale e të dy përbërësve, kjo do të thotë se molekulat janë ngushtë më të pakitura së bashku sesa kur janë në gjendjen e pastërt. Për shkak se piridina dhe benzeni kanë struktura të ngjashme me njëra tjetrën ata mund të paktohen në mënyrë efektive me njëra tjetrën. Vlerat negative të κ_S^E sugjerojnë se unazat aromatike janë të renditura në atë mënyrë që minimalizojnë hapsira të lira në mes tyre. Kjo është e shpjeguar edhe nga Khue et al^[164] ku është llogaritur se ekziston gjeometria ku piridina dhe benzeni renditen në atë mënyrë që dipoli i piridinës bashkëvepron me unazën e benzenit dhe në këtë mënyrë ka efekt stabilizues për heteroatomit në molekulën e piridinës. Në këtë përzjerje, ndërveprimet dipol-dipol i induktuar priten të kontribuojnë në energjinë e interaksioneve për shkak të polarizueshmërisë së benzenit në krahasim me piridinën. Prania e azotit në molekulën e piridinës krijon dipol të përhershëm duke zvogëluar polarizueshmërinë e saj dhe duke reduktuar shtrirjen hapsinore të dendësisë elektronike. Prania e atomit të azotit në piridinë bën që ndërveprimet elektrostetike brenda dimerëve të tyre të jenë shumë më të ndjeshme dhe të gatshme ndaj orientimit të këtyre monomerëve. Gjithashtu shfaqen edhe kontribute të tjera të tilla si bashkëveprimet π - π , CH---N dhe π ---H bond. Në piridinë, atomi i azotit tërheq dendësinë elektronike nga atomet e hidrogjenit që ndodhen në pozicionin para ndaj tij, duke rritur ngarkesën pozitive të tyre krahasuar me vlerën e tyre në molekulën e benzenit. Kjo bënë që piridina të shfaqet

si dhurues i lidhjeve π -H përderisa benzeni të jetë pranues lidhjes π -H. Në përgjithësi gjeometria e kompleksit piridinë-benzen është gjetur të jetë më fort e lidhur sesa vet dimerët e benzenit^[138, 160, 164] gjë që edhe i justifikojnë rezultatet tona.

5.1.6 Nitrobenzen + Benzen

Vetitë termodinamike shtesë të derivuara nga matjet eksperimentale dhe gjithashtu rezultatet e fituara nga modeli korrelues i Redlich-Kister për sistemin nitrobenzen + benzen janë paraqitur grafikisht në **figurën 33, 34 dhe 35**. Të dhënat japin vlera negative për vëllimin molar shtesë dhe ngjeshmërinë izentropike shtesë në të gjitha temperaturat e studiuara. Rezultatet e tilla janë paraqitur në varësi nga fraksioni molar x_2 , kjo për shkak se ky nënsistem i përket sistemit ternar piridinë + nitrobenzen + benzen, kështu që rrjedhimisht x_2 përfaqëson fraksionet molare të nitrobenzenit.

5.1.6.1 Vëllimi molar shtesë

Vëllimi molar shtesë për sistemin nitrobenzen + benzen jep vlera negative në të gjitha temperaturat e studiuara përgjatë gjithë intervalit të fraksioneve molare. Në **figurën 33**, shihet se minimumet shtrihen në regjionin 0.3-0.5 të fraksionit molar të nitrobenzenit duke u vërejtur hendek relativisht i gjerë në mes të vlerave të fituara në temperaturën 293.15K dhe atë në 323.15K.

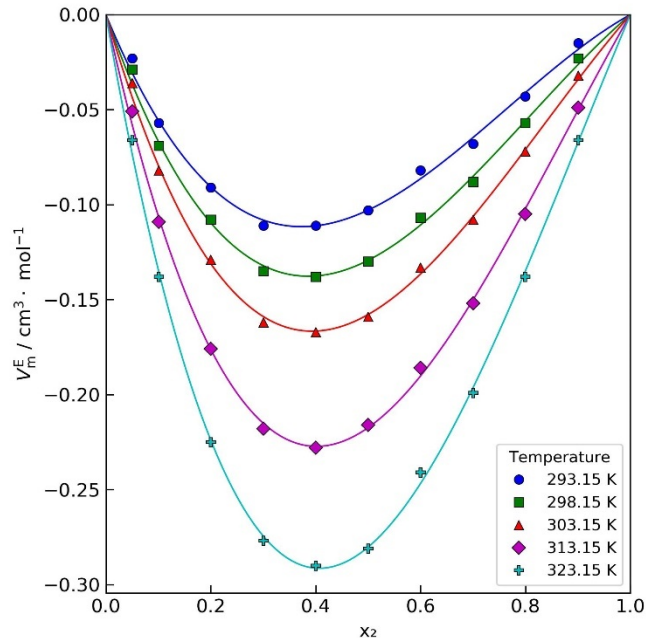


Figura 33. Vëllimi molar shtesë në varësi të përbërjes molare për sistemin nitrobenzen (3) + benzen (4) në temperaturat (●) 293.15 K, (■) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (◆) 313.15 K, dhe (⊕) 323.15 K. Vijat e plota (—) paraqesin rezultatet e llogaritura me polinomet e Redlich – Kisterit.

Vlerat e tilla negative tregojnë zvogëlim të vëllimit të përzierjes e cila është më e dukshme në temperaturën 323.15K në fraksionin rreth 0.4 të nitrobenzenit. Kjo do të thotë se përzierja zë vend më pak sesa përzierja ideale e të dy lëngjeve, me fjalë të tjera molekulat paktohen më ngjeshur në përzierje sesa në gjendjen e tyre të pastër. Për shkak që nitrobenzeni përmban grupin $-\text{NO}_2$ i cili është grup tërheqës i elektroneve bën që pjesa aromatike e tij të jetë më e varfër me elektrone përderisa benzeni në anën tjetër është i pasur me elektrone dhe gjithashtu lehtësisht i polarizueshëm. Këto dy unaza mund të bashkëveprojnë në njëfarë mase me njëra tjetrën sipas llojit π -akceptor--- π -donor duke i afruar këtë molekula edhe më shumë. Meqë nitrobenzeni ka moment dipolar relativisht të madh ($4.03\text{D}^{[158]}$), atëherë, forcat e shpërndarjes përbëjnë bashkëveprimet kryesore të tërheqjes në kompleksin nitrobenzen + benzen.

Rëndësia e forcave të dispersionit është shpjeguar edhe nga Tsuzuki et al ^[145], ku janë llogaritur energjitë e bashkëveprimeve tek ky kompleks. Grupi nitro ka gjithashtu efekte të konsiderueshme në energjitë e bashkëveprimeve të kompleksit të tipit “displaced-parallel”. Është llogaritur se energjia totale e këtij bashkëveprimi në mes të nitrobenzenit dhe benzenit është më e madh se sa ai i dimerit të benzenit për të njëjtën gjeometri, rrjedhimisht, forcat e shpërndarjes në kompleksin nitrobenzen-benzen janë dukshëm më të mëdha sesa ato në dimerin e benzenit^[145]. Lakoret pothuajse simetrike në formë të shkronjës “U” tregojnë se bashkëveprimet ndërmjet molekulave

të ndryshme janë më të forta kur të dy përbërësit janë të pranishëm në sasi pothuajse ekuimolare. Pranë përbërjes ekuimolare, secila molekulë është kryesisht e rrethuar nga fqinjë të ndryshëm, duke maksimalizuar formimin e komplekseve nitrobenzen-.

5.1.6.2 Ngjeshmëria izentropike shtesë

Të dhënat për ngjeshmërinë izentropike shtesë për sistemin nitrobenzen + benzen tregojnë vlera negative në të gjitha temperaturat e studiuara përgjatë gjithë intervalit të përbërjeve. Rezultatet eksperimentale dhe llogaritjet nga ekuacioni i Redlich-Kisterit janë paraqitur në **figurën 34**. Minimumet e ngjeshmërisë izentropike shtesë në funksion të përbërjes në të gjitha temperaturat shfaqen afërsisht rreth fraksionit molar 0.4 të nitrobenzenit. Lakoret ngjajnë të jenë pothuajse simetrike në formë të shkronjës “U” përderisa minimumet thellohen edhe më tej me temperaturën. Vlerat më negative tregojnë se përzjerja është më pak e ngjeshshme (më e ngurtë) sesa përzjerja ideale, molekulat paketohen në mënyrë më efektive dhe se i rezistojnë ngjeshjes edhe më shumë.

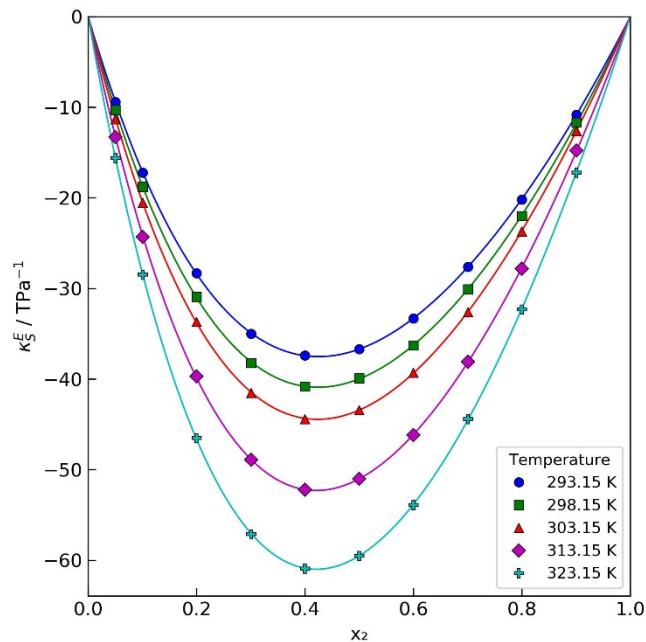


Figura 34. Ngjeshmëria izentropike shtesë në varësi të përbërjes molare për sistemin nitrobenzen (3) + benzen (4) në temperaturat (●) 293.15 K, (■) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (◆) 313.15 K, dhe (+) 323.15 K. Vijat e plota (—) paraqesin rezultatet e llogaritura me polinomet e Redlich – Kisterit.

Shihet se bashkëveprimet më të forta ndërmjet molekulave ndodhin kur përbërja e nitrobenzenit dhe benzenit është afërsisht ekuimolare. Afër përbërjes ekuimolare, tentohet që secila molekulë të

ketë fqinjë molekula tjera të llojit të ndryshëm, kështu duke maksimalizuar bashkëveprimet dipol-dipol dhe π - π , duke lejuar që molekulat të paktohen në mënyrë efikase në strukturën e njëra-tjetrës. Efektet strukturore të tilla si ndryshimet në madhësinë dhe formën e molekulës, mundësojnë akomodimin intersticial të këtyre molekulave duke çuar më edhe më tej në tkurrjen e përzierjes dhe uljen e vlerave të ngjeshmërisë izentropike shtesë^[165]. Vlerat e tilla negative të ngjeshmërisë izentropike shtesë në këtë përzierje i atribuohen interaksioneve dipol-dipol apo dipol-dipol i induktuar në mes të molekulave të llojit të ndryshëm. Studimet e ngjashme, tregojnë se si ngjeshmëria izentropike shtesë dhe gjithashtu vëllimi molar shtesë bëhen më negative me rritjen e temperaturës sepse temperatura favorizon prishjen e asocimeve të molekulave të njëjta dhe rritë bashkëveprimet dipol-dipol ndërmjet molekulave të ndryshme, duke çuar në struktura më kompakte.

5.1.7 Indeksi shtesë i thyerjes për të gjitha sistemet binare

Matjet e indeksit të thyerjes për të gjitha përzierjet binare të sistemeve tona janë studiuar në temperaturën 298.15K, duke llogaritur prej tyre indeksin shtesë të thyerjes me qëllim që të vemë në dukje se sa indeksi i thyerjes së një përzierje devijon nga idealiteti. Të dhënat e tilla eksperimentale janë korreluar me ekuacionin Redlich-Kister për përzierjet binare, ndërsa rezultatet janë paraqitur grafikisht në **figurën 35**. Lakoret për secilën përzierje shfaqin vlera maksimale ose minimale në intervalin 0.35 – 0.55 të fraksioneve vëllimore. Përzierja piridinë + benzen jep vlerat më të larta pozitive, ndërsa përzierja propan-1-ol + piridinë ka vlera pak më të ulëta. Në anën tjetër përzierja nitrobenzen + benzen jep vlera më pak negative sesa të gjitha sistemet tjera binare. Vlera më negative tregon sistemi propan-1-ol + benzen ndërsa vlera më pak negative shfaqin përzierjet piridinë + nitrobenzen dhe propan-1-ol + nitrobenzen. Duhet theksuar se të gjitha këto vlera janë vlera të ulëta dhe për këtë arsyeje grafiku është paraqitur si $10^3 n_D^E$ në funksion të fraksioneve vëllimore.

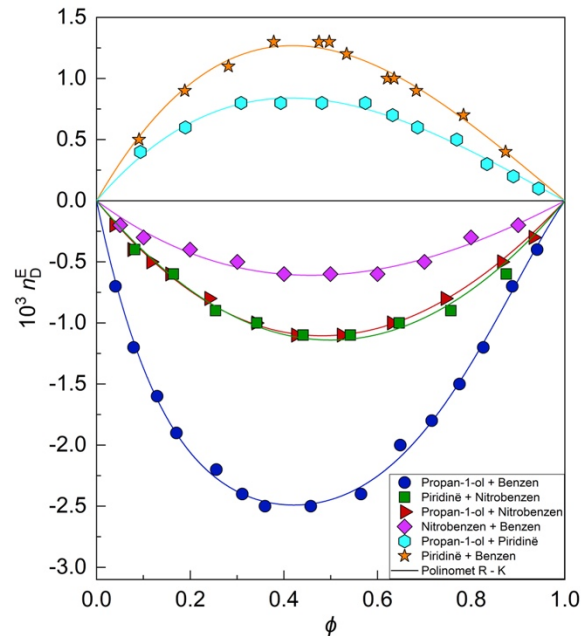


Figura 35. Indeks shtesë të thyerjes në varësi të përbërjes në temperaturë 298.15 K për sistemet binare: propan-1-ol + benzen (●), piridinë + nitrobenzen (■), propan-1-ol + nitrobenzen (▲), nitrobenzen + benzen (◆), propan-1-ol + piridinë (◐) dhe piridinë + benzen (★). Vijat e plota (—) paraqesin rezultatet e llogaritura me polinomet e Redlich – Kisterit.

Vlerat negative në indeksin shtesë të thyerjes tregojnë për bashkëveprime të dobëta ndërmolekulare në përzierje, ndërsa vlerat pozitive tregojnë bashkëveprime specifike të forta ose paketim më të ngjeshur të përzierjes. Bazuar në lakoret e secilës përzierje, konkludojmë se bashkëveprimet më të forta ndërmolekulare ekzistojnë në përzierjet piridinë + benzen dhe propan-1-ol + piridinë, përshkak të natyrës së tyre molekulare, përderisa përzierja propan-1-ol + benzen tregon vlera më negative se sa përzierjet piridinë + nitrobenzen apo propan-1-ol + nitrobenzen. Dyshja benzen + nitrobenzen jep vlera të indeksit shtesë të thyerjes më pak negative në krahasim me tri sistemet binare të përmendura më lartë. Vlerat e këtij sistemi janë më afër sjelljes ideale sesa sistemet tjera sa i përket kësaj madhësie, kjo bazuar në vlerat e indeksit shtesë të thyerjes.

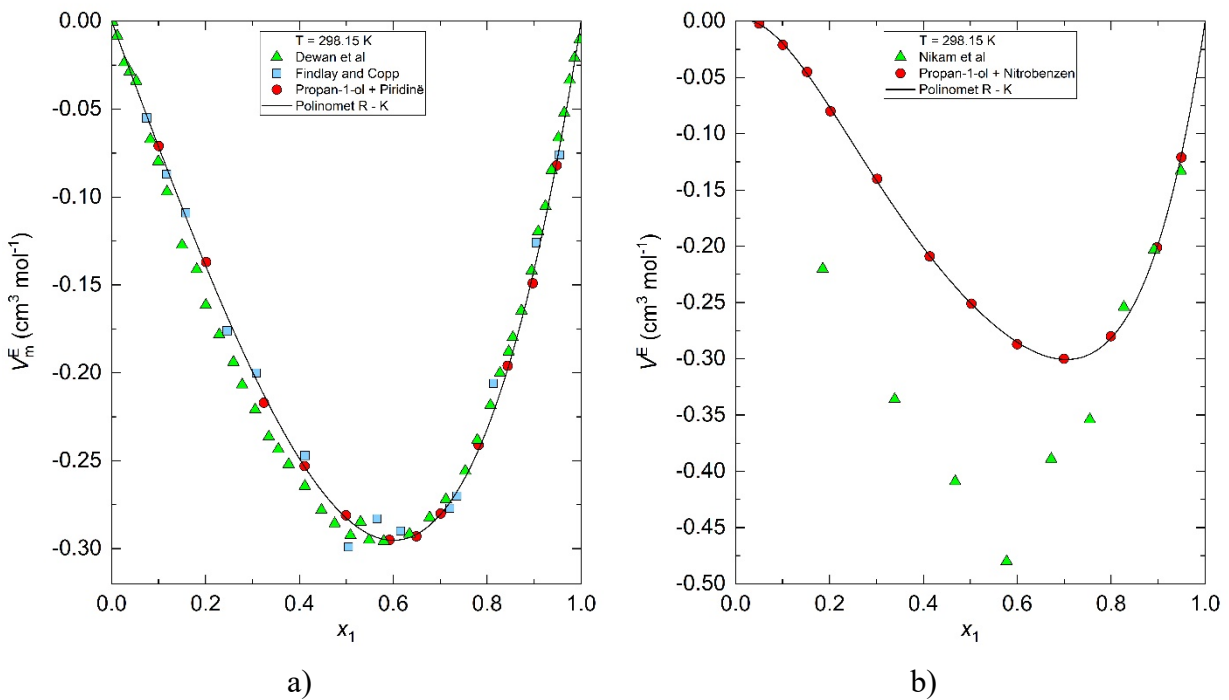
5.2 KRAHASIMI I SISTEMEVE BINARE TË KËTIJ HULUMTIMI ME LITERATURËN

Analiza krahasuese ndërmjet rezultateve të fituara eksperimentale dhe të dhënave të disponueshme nga literatura të publikuara deri më tani përbën pjesën më të rëndësishme të karakterizimit termodinamik të përzjerjeve të tilla. Krahasimi i tillë shërben jo vetëm si mjet për vlersimin e besueshmërisë dhe validimin e metodologjisë eksperimentale por gjithashtu mundëson për të identifikuar trendet sistematike dhe gjithashtu për të kontribuar me njohuri shtesë aty ku të dhënat e literaturës mbeten të pakta ose jo të besueshme. Për këtë arsye krahasimi me të dhënat e literaturës është thelbësore për të vlerësuar nëse tendencat eksperimentale në këtë hulumtim janë në përputhje me ato të raportuara më parë për sistemet e njëjta në kushte të njëjta. Krahasimi i të dhënave për vëllimin molar shtesë, ngjeshmërinë izentropike shtesë dhe indeksin shtesë të thyerjes për të gjitha sistemet binare të disponueshme në literaturë është bërë vetëm në temperaturën 298.15 K për shkak se të dhënat në temperaturat e tjera janë edhe më të pakta apo pothuajse inekzistente për këto përzjerje.

5.2.1 Vëllimi molar shtesë

Të dhënat eksperimentale dhe të disponueshme nga literatura për vëllimin molar shtesë për përzjerjet binare të studiuara janë paraqitur në **figurën 36**. Vëllimi molar shtesë eksperimental i përzjerjes propan-1-ol + piridinë i krahasuar me literaturën ekzistuese është paraqitur në **figurën 36 (a)**. Nga grafiku shihet se rezultatet eksperimentale të këtij punimi (●) janë në përputhje shumë të mirë me vlerat e publikuara nga literatura. Përputhje më të mirë me rezultatet e këtij hulumtimit kanë të dhënat e raportuara nga Findlay dhe Copp^[166] (■), ndërsa të dhënat nga Dewan et al^[167] (▲) konfirmojnë trendin përshkak numrit të madh të matjeve përgjatë fraksioneve molare. Në **figurën 36 (b)**, është paraqitur lakorja e të dhënave eksperimentale dhe atyre të raportuara nga Nikam et al^[7] (▲) për sistemin propan-1-ol + nitrobenzen. Në këtë figurë vërejmë mospërputhje të të dhënave eksperimentale të fitura nga ne me ato të fitura nga literatura e shqyrtuar. Të dhënat e raportuara nga Nikam et al^[7] tregojnë vlera shumë më negative sesa vlerat eksperimentale të matura në këtë studim. Përputhshmëri kemi vetëm për vlera mbi 0.8 të fraksioneve molare x_1 . **Figura 36 (c)** paraqet krahasimin e rezultateve eksperimentale të vëllimin molar shtesë për sistemin propan-1-ol + benzen me literaturën e shqyrtuar. Meqenëse të dhëna për këtë sistem raportohen edhe nga burime të tjera, janë marrë 4 hulumtime për krahasim. Të dhënat tona

eksperimentale (●) shihen të jenë në përputhje mjaft të mirë me hulumtimet nga Syla et al^[131] (▲), Mejia et al^[8] (◆) apo Kijevcanin et al^[168] (★) ndërsa Kim et al^[10] (■) raporton vlera më pozitive. Kjo përputhje e mirë mbështet besueshmërinë e matjeve të kryera dhe konfirmon sjelljen termodinamike të këtij sistemi. Në anën tjetër përzierja piridinë + benzen është shqyrtuar në **figurën 36** (d). Të dhënat eksperimentale për vëllimin molar shtesë (●) të krahasuara me Aliaj et al (▲), Zeqiraj et al (■), Garrett et al (◆) tregojnë përputhshmëri mjaft të mirë të të dhënave. Të dy autorët, Aliaj dhe Zeqiraj^[4] (▲) dhe Zeqiraj et al^[112] (■), raportojnë vlera në mes të regjionit ku gjenden edhe rezultatet e tona eksperimentale (●), ndërsa Garrett et al^[169] (◆) raporton vlera më pak negative për vëllimin molar shtesë për këtë sistem.



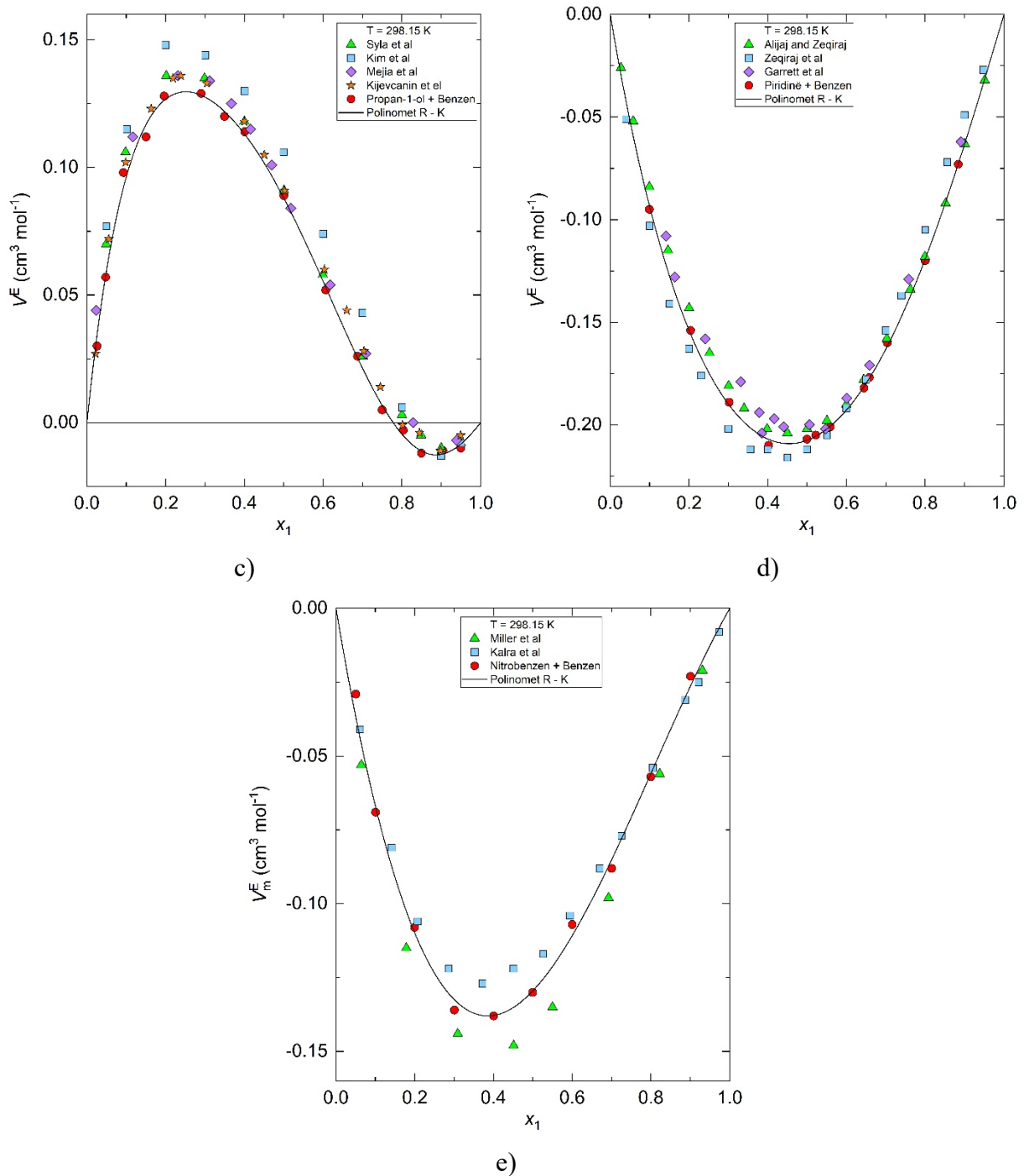


Figura 36. Krahasimi i vëllimit molar shtesë të rezultateve të këtij hulumtimi me literaturën për sistemet: a) propan-1-ol + piridinë, b) propan-1-ol + nitrobenzen, c) propan-1-ol + benzen, d) piridinë + benzen, e) nitrobenzen + benzen.

Vëllimi molar shtesë eksperimental i krahasur me të dhënat nga literatura e disponueshme për sistemin nitrobenzen + benzen është paraqitur në **figurën 36** (e). Vërehet se V_m^E të raportuara për këtë sistem nga Miller et al^[6] (▲), dhe Kalra et al^[170] (■) ndryshojnë shumë nga rezultatet e fituara

eksperimentalisht në këtë hulumtim (●). Miller et al^[6] (▲) raporton vlera pak më negative ndërsa të dhënat Kalra et al^[170] (■) paraqiten në regjionin më pak negativ. Edhe pse ekzistojnë dallime në mes të rezultateve tona dhe autorëve në shqyrtim, të gjitha këto të dhëna konfirmojnë të njëjtin trend negativ në të gjithë intervalin e përbërjes, njëkohësisht duke dëshmuar praninë e minimumit të vlerave të V_m^E në intervalin e fraksioneve molare në mes 0.35 – 0.5 të x_1 . Këto devijme të vogla mund t'i atribuohen në mënyrë të arsyeshme dallimeve në pastërtinë e mostrave, metodën eksperimentale, kontrollin e temperaturës etj. Prandaj në përgjithësi mund të themi se të gjitha rezultatet eksperimentale janë në përputhshmëri me literaturën e shqyrtuar dhe se rezultatet eksperimentale përkojnë me trendet nga literatura e shqyrtuar para këtij hulumtimi.

Duhet theksuar se të dhëna për sistemin piridinë + nitrobenzen nuk ekzistojnë nga autor të tjerë kështu të dhënat nga kjo përzierje nuk janë shqyrtuar për krahasim.

5.2.2 Ngjeshmëria izentropike shtesë

Rezultatet eksperimentale dhe ato të krahasuara me literaturën ekzistuese për ngjeshmërinë izentropike shtesë për përzierjet binare në temperaturën 298.15 K janë paraqitur në **figurën 37**. Rezultatet eksperimentale dhe të krahasuara me literaturën për ngjeshmëria izentropike shtesë për përzierjen propan-1-ol + piridinë janë paraqitur në **figurën 37** (a). Grafiku paraqet krahasimin e rezultateve tona (●) me rezultatet e raportuara nga Mehta dhe Chauhan^[171] (▲), të cilat ndjekin të njëjtin trend të përgjithshëm duke treguar vlera shumë negative të κ_S^E në të gjithë intervalin e përbërjes. Këto të dhëna parqesin përputhshmëri të mirë me rezultatete e tona edhe pse disa dallime në madhësi janë të dukshme. Të dhënat nga Mehta dhe Chauhan^[171] (▲), paraqiten më diçka më pak negative sesa rezultatet e këtij hulumtimi. Në **figurën 37** (b), është paraqitur krahasimi i të dhënave të κ_S^E të sistemin propan-1-ol + benzen me matjet e raportuara nga Syla et al^[131] (▲). Nga grafiku shihet se rezultatet e tona eksperimentale (●) ndjekin të njëjtin trend pozitiv të përgjithshëm si vlerat e publikuara nga Syla et al^[131] (▲), edhe pse dallime në madhësi të κ_S^E janë të dukshme pasi vlerat e literaturës paraqiten relativisht më pozitive sesa studimi ynë. Krahasimi i ngjeshmërisë izentropike shtesë të matjeve eksperimentale me literaturën për sistemin piridinë + benzen është paraqitur në **figurën 37** (c). Krahasim i rezultateve është bërë me dy burime të literaturës për këtë sistem. Grafiku tregon se rezultatet e studimit tonë (●),

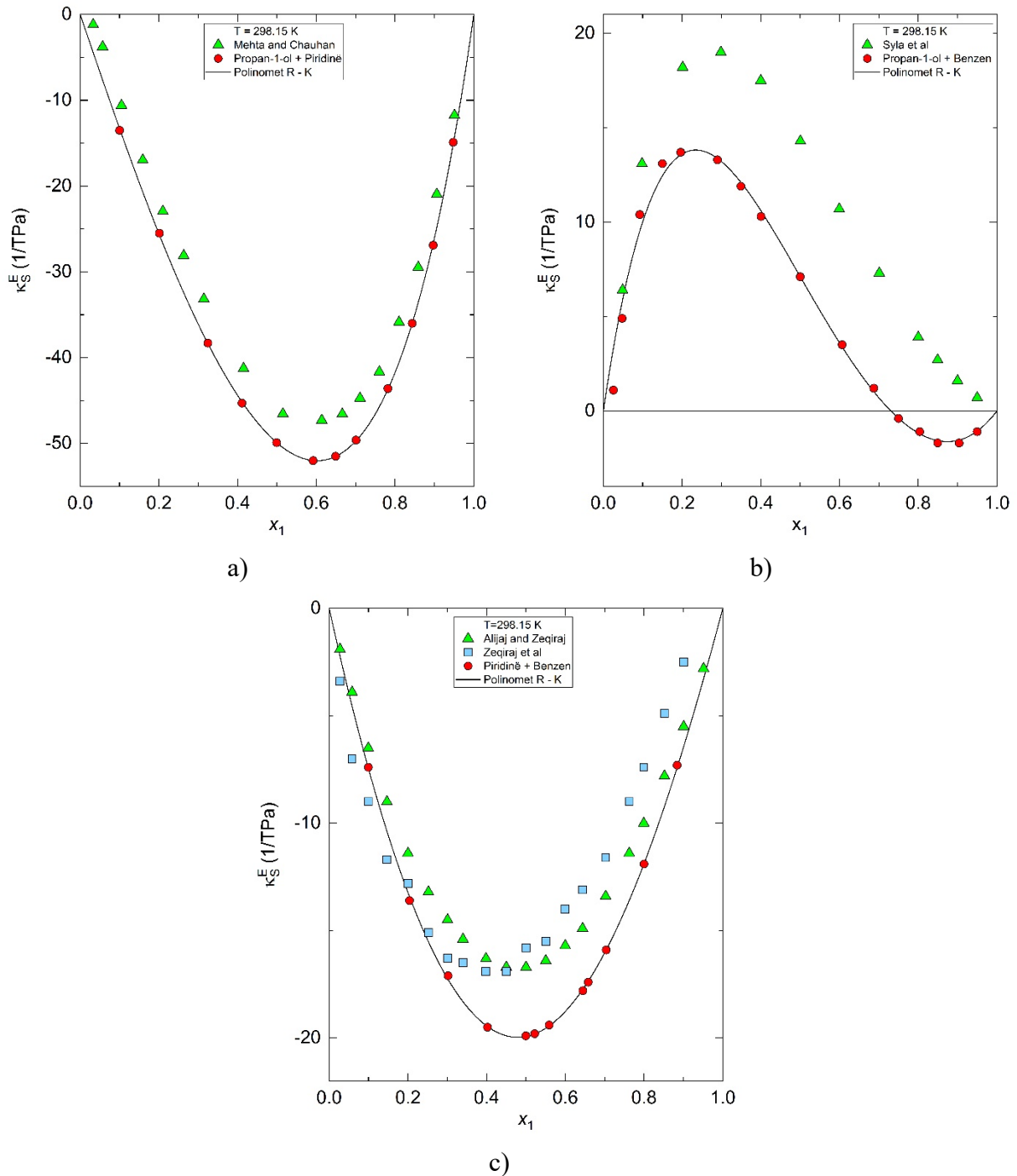


Figura 37. Krahasimi i ngjeshmërisë izentropike shesë të rezultateve eksperimentale me literaturën për sistemet: a) propan-1-ol + piridinë, b) propan-1-ol + benzen, c) piridinë + benzen.

krahasuar me të dhënat e raportuara nga Alijaj dhe Zeqiraj^[4] (\blacktriangle) dhe Zeqiraj et al^[112] (\blacksquare) janë në përputhje të mirë cilësore, këto të dhëna konfirmojnë karakterin negativ të κ_s^E në të gjithë intervalin e fraksioneve molare dhe praninë e minimumit afërsisht në fraksionin 0.5 të x_1 . Megjithatë, disa

dallime sasiore janë të dukshme, vlerat e literaturës paraqiten më pak negative sesa matjet tona eksperimentale. Pavarësisht këtyre dallimeve sasiore, trendi i përgjithshëm mbetet i ngjashëm.

Vlen të përmendet se përshkak të mungesës së literaturës për përzjerjet tjera, sistemet e tilla nuk është e mundur të trajtohen për krahasim.

5.2.3 Indeksi shtesë i thyerjes

Krahasimi i rezultateve eksperimentale me rezultatet e raportuara nga literatura për indeksin shtesë të thyerjes për sistemet binare në temperaturë 298.15 K është paraqitur në **figurën 38**. Krahasimi i rezultateve eksperimentale (●), me matjet e raportuara nga Kim et al^[10] (▲) për përzjerjen propan-1-ol + benzen është paraqitur në **figurën 38** (a). Grafiku tregon se rezultatet e studimit tonë ndjekin të njëjtën varësi të përgjithshme nga përbërja sikurse edhe rezultatet e raportuara nga Kim et al^[10], duke konfirmuar karakterin negativ të n_D^E në të gjithë intervalin e përbërjeve. Dallime në madhësi janë të dukshme në mes të të dhënave, ku vlerat e literaturës paraqiten disi më negative sesa matjet e studimit tonë.

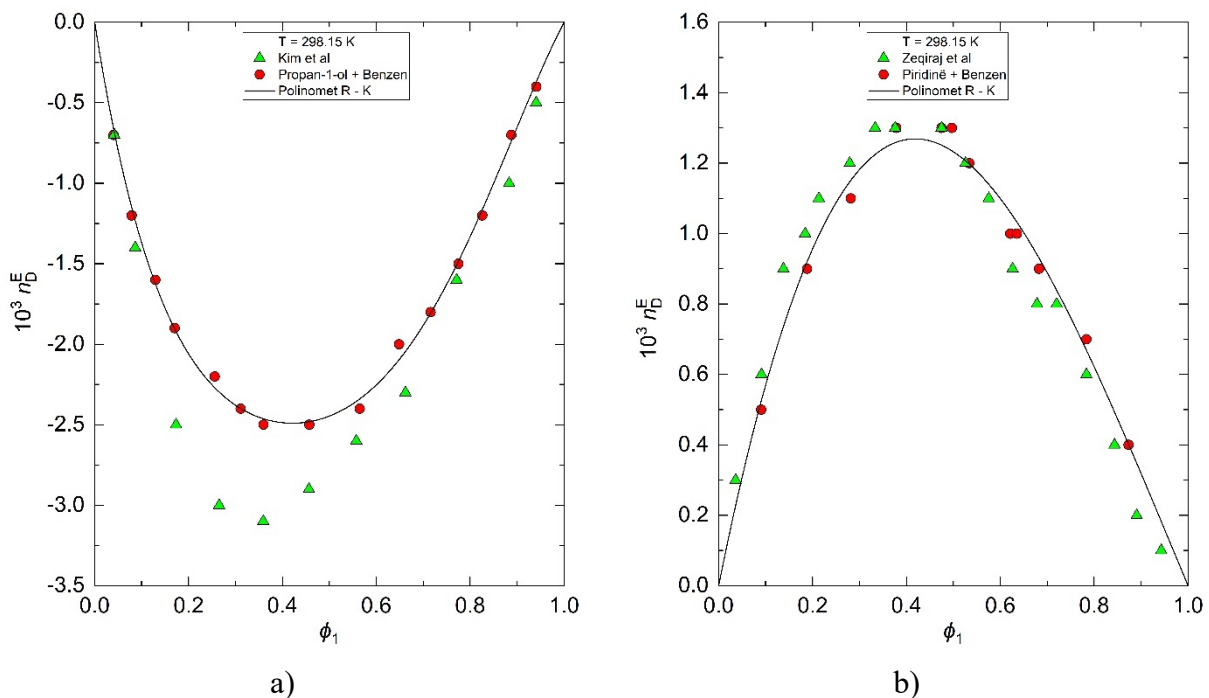


Figura 38. Krahasimi i indeksit shtesë të thyerjes të rezultateve eksperimentale me literaturën për sistemet: a) propan-1-ol + benzen, b) piridinë + benzen.

Në **figurën 38** (b), është paraqitur krahasimi i indeksit shtesë të thyerjes së rezultateve eksperimentale (●) me të dhënat e raportuara nga Zeqiraj et al^[112] (▲) për sistemin piridinë + benzen. Nga grafiku shihet se të dhënat e studimit tonë (●), përputhen shumë mirë me të dhënat

nga literatura (▲), si në aspektin cilësor po ashtu në varësi nga përbërja. Të dy grupet e të dhënave paraqesin vlera pozitive përgjatë gjithë intervalit të fraksioneve molare dhe shfaqin maksimumin në të njëjtin regjion të x_1 .

Matje të indeksit shtesë të thyerjes për përzierjet e tjera të studiuara nuk ka të raportuara në literaturë, për këtë arsye krahasimi i rezultateve për këto sisteme nuk është e mundur.

5.3 KARAKTERISTIKAT E SISTEMEVE TERNARE

Studimi i përzierjeve ternare është i rëndësishëm për të kuptuar sjelljen e komponentëve në përzierje pasi vetitë e këtyre sistemeve përcaktohen përmes bashkëveprimeve molekulare apo efekteve të kombinuara të të tre përbërësve. Për dallim nga përzierjet binare ku merret në konsideratë vetëm një lloj i bashkëveprimit mes molekulave të ndryshme, tek sistemet ternare situata është më komplekse. Ky ndërlikim vjen përshkak se të gjitha këto efekte të kombinuara varen drejtpërdrejt nga përbërja e secilës komponente në përzierje. Këto efekte janë shpesh të vështira për t'u interpretuar, përshkak se ato vijnë nga kontributi i njëkohshëm i lidhjeve hidrogjenore, ndërveprimeve dipolare, focave të dispersionit (Londonit) apo edhe nga efektet gjeometrike të të tre përbërësve. Shenja dhe madhësia e vetive shtesë termodinamike të studiuara japin informacion të vlefshëm për sjelljen e përzierjeve ternare. Vlerat negative zakonisht tregojnë zvogëlim të vëllimit apo ulje të ngjeshmërisë, rrjedhimisht bashkëveprime më të forta tërheqëse të cilat dëshmojnë struktura më kompakte, ndërsa vlerat pozitive zakonisht tregojnë rritje të vëllimit të lirë ose shpesh prishje të rregullsisë strukturore në krahasim me përbërësit e pastër. Prandaj, studimi i vetive shtesë termodinamike është i rëndësishëm për identifikimin e natyrës së bashkëveprimeve molekulare, efekteve strukturore dhe efikasitetit të paketimit në këto përzierje. Për të përshkruar sjelljen e sistemeve ternare në të gjithë intervalin e fraksioneve molare të x_1 , x_2 , dhe x_3 , janë përdorur diagramet të cilat mundësojnë vizualizimin e rajoneve me vlera pozitive dhe negative. Paraqitja grafike e tillë mundëson identifikimin e pozicioneve të maksimumeve dhe minimumeve të vlerave të V_m^E dhe K_S^E si dhe ndikimin e secilit përbërës në sjelljen e përgjithshme të sistemit.

5.3.1 Propan-1-ol (1) + Piridinë (2) + Nitrobenzen (3)

Në figurën 39 dhe 40, është paraqitur vëllimi molar shtesë respektivisht ngjeshmëria izentropike shtesë për sistemin ternare propan-1-ol + piridinë + nitrobenzen në temperaturë 298.15 K. Duke qenë se të gjithë këta grafikë shfaqin një prirje të ngjashme sa i përket varësisë nga temperatura,

janë shqyrtuar vetëm diagramet e vëllimit molar shtesë dhe të ngjeshmërisë izentropike shtesë në temperaturën 298.15 K. Në **figurën sh1** dhe **sh2** në shtojcë janë paraqitur diagramet e vëllimit molar shtesë dhe ngjeshmërisë izentropike shtesë për sistemin propan-1-ol + piridinë + nitrobenzen për temperaturat 293.15 K, 303.15 K, 313.15 K, dhe 323.15 K. Koeficientët e Cibulkës dhe shmangiet standarde janë paraqitur po ashtu në shtojcë në **tabelën sh 8**.

5.3.1.1 Vëllimi molar shtesë

Rezultatet eksperimentale për vëllimin molar shtesë për sistemin ternar propan-1-ol + piridinë + nitrobenzen në temperaturë 298.15 K janë paraqitur në **figurën 39**. Diagrami i vëllimit molar shtesë shfaq vlera pozitive dhe negative në të gjithë intervalin e fraksioneve molare duke treguar sjellje të theksuara jo-ideale. Vlerat më negative të V_m^E gjenden në regjionin e pasur me propanol çka edhe tregon për tkurrje të vëllimit në këtë përbërje. Me rritjen e fraksioneve molare të piridinës vlerat e V_m^E bëhen më pak negative, deri ku edhe bëhen pozitive. Në regjione të fraksioneve molare të përbërësve në përzierje të ndara me vlera zero të vëllimit molar shtesë, $V_m^E = 0$, përzierja sillet si përzierje ideale. Vlerat më pozitive gjenden në intervalin e pasur me piridinë dhe nitrobenzen,

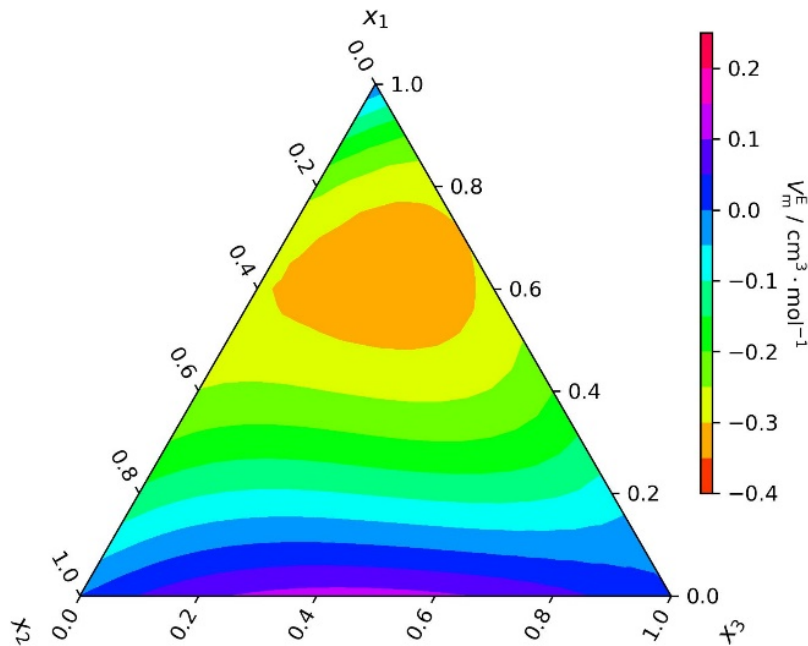


Figura 39. Izovijat për vëllimin molar shtesë në temperaturë 298.15K për sistemin propan-1-ol (1) + piridinë (2) + nitrobenzen (3).

specifikisht në përberjet që përmbajnë sasi të konsiderueshme të piridinës dhe të nitrobenzenit. Vlerat pozitive tregojnë zgjerim të vëllimit, që do të thotë se vëllimi i përzierjes është me i madh sesa ai ideal. Në të kundërtën, vlerat negative tregojnë efekte që lidhen me zvogëlimin e vëllimit.

Në përgjithësi, vlerat e vëllimit molar shtesë devijojnë shumë nga vlerat ideale në të gjithë intervalin e përbërjes duke dominuar vlerat negative në shumicën e përbërjes.

5.3.1.2 Ngjeshmëria izentropike shtesë

Të dhënat për ngjeshmërinë izentropike shtesë në temperaturë 298.15 K për sistemin propan-1-ol + piridinë + nitrobenzen janë paraqitur në **figurën 40**. Nga grafiku shihet se ngjeshmëria izentropike shtesë për këtë sistem ternar është negative përgjatë gjithë fraksioneve molare. Kjo tregon se përbërja reale është më pak e ngjeshshme sesa përzjerja ideale e këtij sistemi. Vlerat më negative paraqiten në pjesën e pasur me propan-1-ol dhe nitrobenzen, pra në regjionin ku fraksioni molar i piridinës është i ulët. Kjo tregon se vlerat më të ulta të ngjeshmërisë gjenden aty ku propanoli dhe nitrobenzeni janë përbërësit dominues. Me rritjen e përbërjes së piridinës, κ_s^E bëhet më pak negative në mënyrë progresive. Kjo tregon se me shtimin e piridinës në përzjerjen e propanolit dhe nitrobenzenit vlerat e ngjeshmërisë izentropike shtesë, pra zvogëlon shkallën me të cilën përzjerja i reziston ngjeshjes megjithëse nuk e ndryshon karakterin e përgjithshëm negativ të κ_s^E . Në përgjithësi grafiku tregon se ngjeshmëria izentropike shtesë e sistemit ternar varet fort nga përbërja në përzjerje dhe kjo pasqyron ekuilibrin ndërmjet bashkëveprime molekulare të ndryshme, efekteve gjeometrike në mes të molekulave dhe modifikimit të rradhitjes së molekulave kur shtohet edhe përbërësi i tretë në përzjerje.

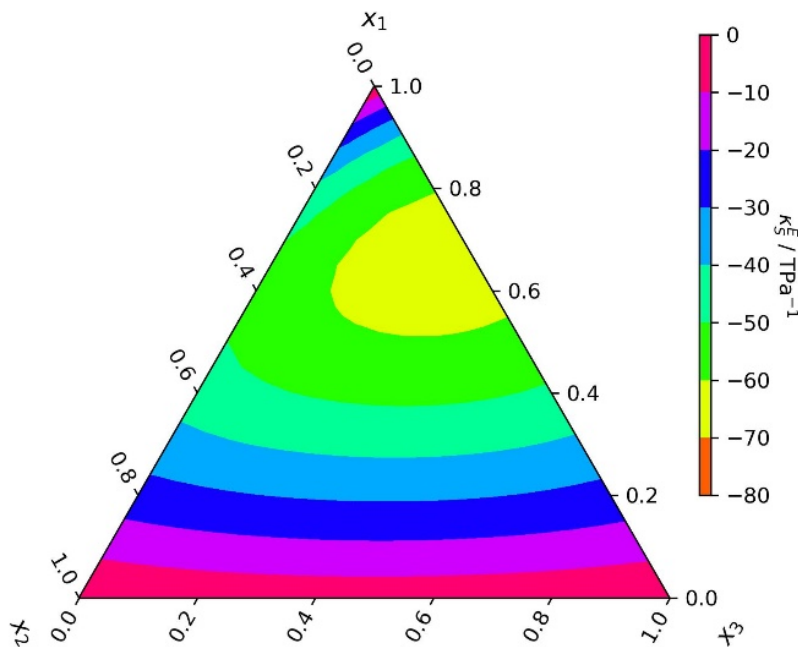


Figura 40. Izovijat për ngjeshmërinë izentropike shtesë në temperaturë 298.15K për sistemin propan-1-ol (x_1) + piridinë (x_2) + nitrobenzen (x_3).

5.3.2 Propan-1-ol (1) + Piridinë (2) + Benzen (4)

Rezultatet për vëllimin molar shtesë dhe ngjeshmëria izentropike shtesë për sistemin propan-1-ol + piridinë + benzen në temperaturë 298.15 K janë paraqitur në **figurën 41** dhe **42**. U përzgjedh vetëm një temperaturë 298.15 K, për shkak se varësia nga temperatura ndjek trend të ngjashëm. Të gjitha diagramet për vëllimin molar shtesë dhe ngjeshmërinë izentropike shtesë për temperaturat 293.15 K, 303.15K, 313.15K dhe 323.15 K janë paraqitur në shtojcë në **figurën sh 3 dhe sh 4**. Përshkak se ky sistem është trajtuar si sistem në vete atëherë fraksioneve molare x_3 , do të t'i referohemi përbërjes së benzenit. Gjithashtu në shtojcë në **tabelën sh 8** janë paraqitur koeficientët e Cibulkës dhe devijimet standarde për këtë sistem ternar.

5.3.2.1 Vëllimi molar shtesë

Në **figurën 41** është paraqitur vëllimi molar shtesë i sistemit ternar propan-1-ol + piridinë + benzen në temperaturë 298.15 K. Nga figura shihet se V_m^E në këtë sistem paraqitet si në vlera negative poashtu edhe në vlera pozitive përgjatë intervalit të përbërjes, duke treguar sjellje të theksuar jo ideale. Gjithashtu shihet se vlera e V_m^E varet fort nga pjesëmarrja relative e secilit përbërës në përzierje. Në intervalin ku izovija e përshkon vlerën zero, $V_m^E = 0$, përbërja shfaq sjellje ideale.

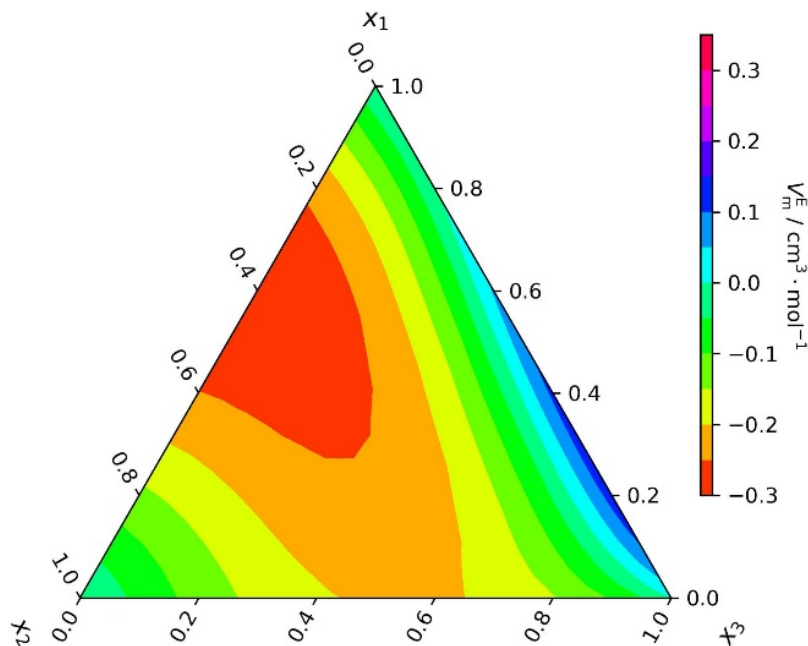


Figura 41. Izovijat për vëllimin molar shtesë në temperaturë 298.15K për sistemin propan-1-ol (x_1) + piridinë (x_2) + benzen (x_3).

Vlerat më negative ndodhen përgjatë anës së trekëndëshit të varfër me benzen dhe të pasur me propan-1-ol + piridinë ndërsa minimumi arrihet pothuajse në vlera barazmolare të propanolit dhe piridinës. Kjo tregon zvogëlim të theksuar të vëllimit gjatë përzierjes në këtë intervaltë përbërjeve. Me rritjen e fraksioneve molare të benzenit, vlerat negative bëhen më pak të theksuara dhe gradualisht kalojnë në vlera afër zeros. Në regjionin e pasur me benzen, ku pjesëmarrja e piridinës dhe propanolit është e ulët, vlerat e V_m^E bëhen pozitive. Vlerat e tilla tregojnë zgjerim të vëllimit gjatë përzierjes së këtë përbërje që do të thotë se përzierja reale zë vëllim më të madh sesa përzierja ideale përkatëse. Kjo tendencë le të kuptoj se prania e benzenit dobëson efektet e tkurrjes së vëllimit të gjetura në regjionin e pasur me propanol + piridinë. V_m^E në këtë sistem ternar pasqyron ekuilibrin në mes të efekteve që zvogëlojnë vëllimin, që vijnë kryesisht nga bashkëveprimet ndërmjet propanolit dhe piridinës dhe efekteve të zgjerimit të vëllimit të favorizuara nga prania e benzenit.

5.3.2.2 Ngjeshmëria izentropike shtesë

Të dhënat për ngjeshmërinë izentropike shtesë të sistemit propan-1-ol + piridinë + benzen në temperaturë 298.15 K janë paraqitur në **figurën 42**. Nga figura shihet se κ_s^E , ky sistem ternar paraqet jep vlera negative dhe po ashtu vlera pozitive përgjatë intervalit të përbërjes, duke treguar gjithashtu sjellje të theksuara joideale. Ndërsa përgjatë përbërjes molare ku vlera e $\kappa_s^E = 0$, përzierja sillet si përzierje ideale. Vlerat më negative të κ_s^E vërehen në regjionin e pasur me propan-1-ol + piridinë, veçanërisht aty ku përmbajtja e benzenit është e ulët. Këto vlera negative tregojnë se përzierja reale është më pak e ngjeshshme sesa përzierja ideale përkatëse, që do të thotë se përzierja reale e tillë rrit rezistencën ndaj ngjeshjes.

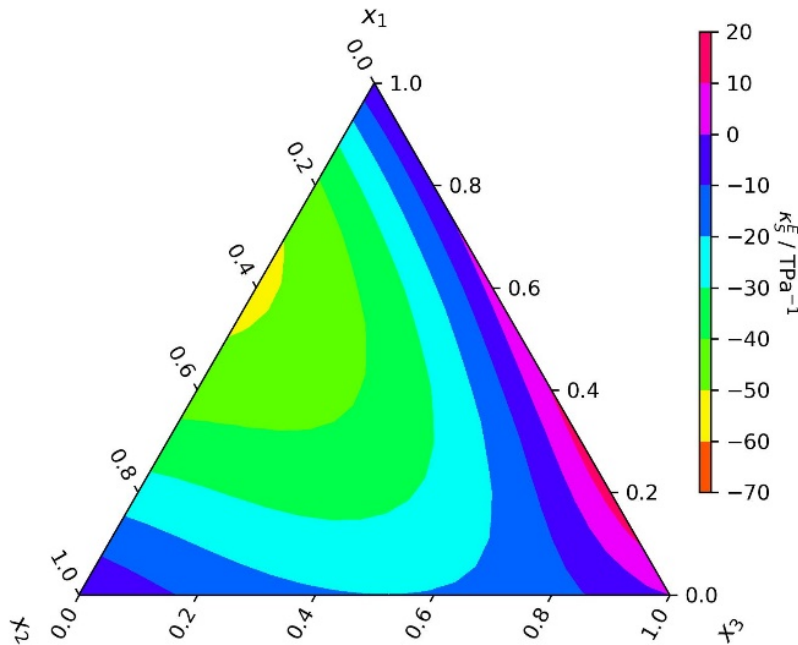


Figura 42. Izovijat për ngjeshmërinë izentropike shtesë në temperaturë 298.15K për sistemin propan-1-ol (x_1) + piridinë (x_2) + benzen (x_3).

Me rritjen e fraksionit molar të benzenit, vlerat negative bëhen më pak të theksuara derisa edhe arrijn zeron. Në drejtim të regjionit të pasur me benzen veçanërisht kur pjesëmarrja e benzenit është e theksuar dhe sasi të vogla të propanolit dhe piridinës (pjesëmarrje edhe më të ulët) marrin pjesë në përzjerje, ngjeshmëria izentropike shtesë bëhet pozitive. Këto vlera pozitive tregojnë se përzjerja reale është më e ngjeshshme se ajo ideale, duke treguar paketim më pak të ngjeshur dhe rritje të vëllimit të lirë në këtë regjion. Kjo le të kuptoj se me shtimin e një sasise të konsiderueshme të benzenit, dobësohen bashkëveprimet në mes të propanolit dhe piridinës dhe favorizohen strukturat me vëllim të lirë (vëllim të zgjeruar). Ky sistem ternar pasqyron konkurrencën ndërmjet dy efekteve të kundërta. Në regjionin e pasur me propan-1-ol + piridinë, dominojnë vlerat fort negative ndërsa në regjionin e pasur me benzen vlerat e κ_s^E bëhen pozitive. Ky kalim nga vlerat negative në pozitive përgjatë interвалit të fraksioneve molare tregon se sjellja e ngjeshshmërisë në këtë sistem është shumë e ndjeshme nga pjesëmarrja e benzenit në përzjerje.

5.3.3 Propan-1-ol (1) + Nitrobenzen (3) + Benzen (4)

Matjet eksperimentale për vëllimin molar shtesë dhe ngjeshmërinë izentropike shtesë për sistemin ternar propan-1-ol + nitrobenzen + benzen në temperaturë 298.15 K janë paraqitur në **figurën 43** dhe **44**. Varësia ndaj temperaturës tregon ecuri lineare për këtë sistem, për këtë arsye V_m^E dhe κ_s^E

për temperaturat 293.15 K, 303.15K, 313.15 K, dhe 323.15 K janë paraqitur në shtojcë në **figurën sh 5** dhe **sh 6**. Përshkak se ky sistem është trajtuar si sistem i pavarur, atëherë fraksionet molare të nitrobenzenit janë shënuar si x_2 , ndërsa fraksionet molare të benzenit janë shënuar me x_3 . Po ashtu në shtojcë në **tabelën sh 8**, janë paraqitur koeficientët e Cibulkës dhe devijimet standarde për këtë sistem ternar.

5.3.3.1 Vëllimi molar shtesë

Vëllimi molar shtesë për sistemin propan-1-ol + nitrobenzen + benzen në temperaturë 298.15 K është paraqitur në **figurën 43**. Diagrami tregon se V_m^E është negative pothuajse në të gjithë intervalin e fraksioneve molare, vlera të cilat ndryshojnë me përbërjen në përzierje. Vlerat e tilla shfaqin sjelle joideale të shoqëruara me zvogëlim të vëllimit të përzierjes. Përgjatë izovijës së përbërjes molare që ndajnë vlerat negative dhe pozitive, ku vlera $V_m^E = 0$, përzierja shfaq karakteristika të përzierjes ideale.

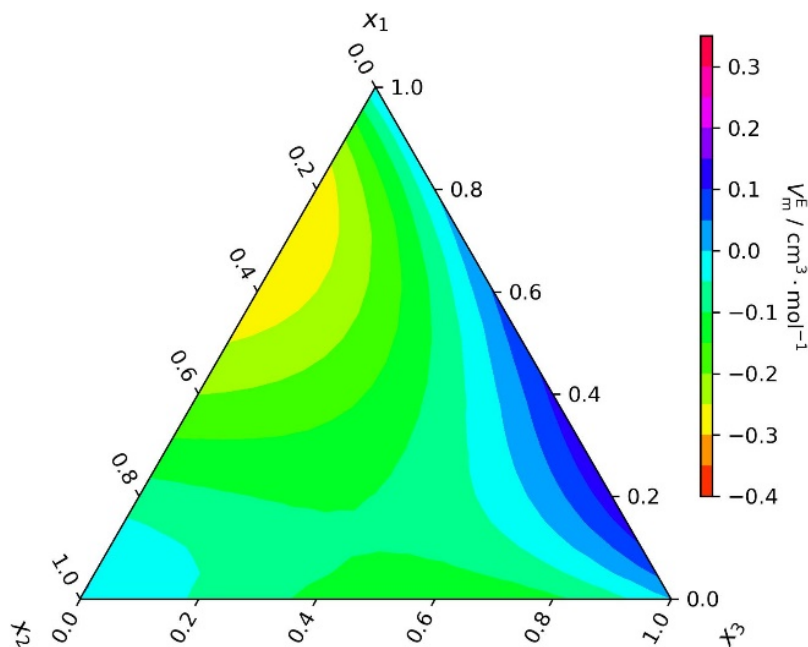


Figura 43. Izovijat për vëllimin molar shtesë në temperaturë 298.15K për sistemin propan-1-ol (1) + nitrobenzen (3) + benzen (4).

Vlerat më negative vërehen përgjatë fraksioneve më përbërje të pasur me propan-1-ol, duke treguar se efekti i zvogëlimit të vëllimit të përzierjes është më i fortë kur përmbajtja e propanolit është më e lartë. Rrjedhmisht, prania në sasi të konsiderueshme të propanolit jep strukturë më të dendur të lëngut në këtë sistem ternar. Grafiku tregon se ndërmjet propanolit dhe dy komponimeve aromatike, tkurrja është më e theksuar në praninë e nitrobenzenit sesa të benzenit. Me fjalë të tjera,

përzierjet të pasura me propan-1-ol dhe nitrobenzen shfaqin vlera më negative të V_m^E sesa ato të pasura me propan-1-ol dhe benzen. Kështu me rritjen e moleve të benzenit fitohen vlera më pak negative, edhe pse përzierja ende shfaq zvogëlim në vëllim, madhësia e devijimit nga sjellja ideale është më e vogël. Në anën tjetër vlerat më pozitive vërehen përgjatë intervalit molar ku përbërja është e pasur me benzen dhe sasi ekuimolare të propanolit dhe nitrobenzenit. Në këtë rast kemi zgjerim të vëllimit të përzierjes në këto regjione molare që do të thotë se përzierja e tillë zë vëllim më të madh krahasuar me përzierjen ideale përkatëse. Në përgjithësi, V_m^E devijojnë shumë nga vlerat ideale në të gjithë intervalin e përbërjes molare duke dominuar vlerat negative në shumicën e përbërjes.

5.3.3.2 Ngjeshmëria izentropike shtesë

Të dhënat eksperimentale për ngjeshmërinë izentropike shtesë për sistemin propan-1-ol + nitrobenzen + benzen në temperaturë 298.15 K janë paraqitur në **figurën 44**. Shihet se kjo përzierje ternare shfaq edhe vlera negative edhe vlera pozitive përgjatë gjithë intervalit të përbërjes. Vlerat më negative të κ_S^E vërehen në regjionin e pasur me propan-1-ol, veçanërisht kur nitrobenzeni është i pranishëm në sasi të konsiderueshme, përzierja e tillë është më pak e ngjeshshme sesa përzierja ideale përkatëse. Në anën tjetër vlerat më pak negative vërehen në regjionin e pasur me benzen. Me rritjen e fraksioneve molare të benzenit, vlerat negative bëhen gradualisht më pak të theksuara derisa arrijnë të bëhen pozitive. Vlerat pozitive të ngjeshmërisë izentropike shtesë nënkuptojnë se përzierja reale është më e ngjeshshme se ajo ideale përkatëse, çka edhe tregon efikasitet më të ulët të paketimit dhe rritje të vëllimit të lirë në këtë regjion. Në regjionin ku ngjeshmëria izentropike shtesë ka vlerën zero, $\kappa_S^E = 0$ përzierja sillet si ideale për sa i përket këtij parametri. Kalimi nga vlerat shumë negative në vlera pozitive të κ_S^E , tregon se përbërja molare e benzenit luan rol të rëndësishëm në ndryshimin e vetive të këtij sistemi.

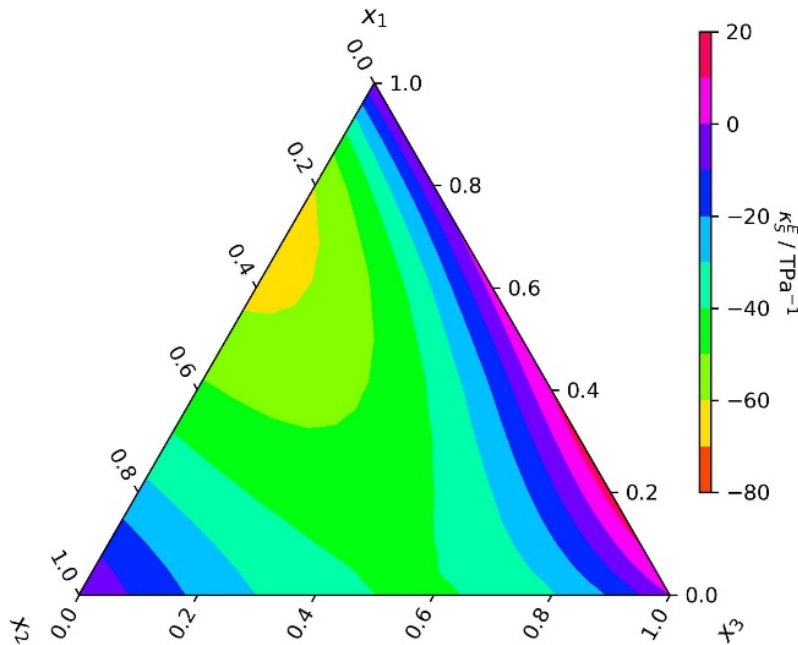


Figura 44. Izovijat për ngjeshmërinë izentropike shtesë në temperaturë 298.15K për sistemin *propan-1-ol* (1) + *nitrobenzen* (3) + *benzen* (4).

5.3.4 Piridinë (2) + Nitrobenzen (3) + Benzen (4)

Rezultatet eksperimentale për vëllimin molar shtesë dhe ngjeshmërinë izentropike shtesë për përzierjen piridinë + nitrobenzen + benzen në temperaturë 298.15 K janë paraqitur në **figurën 45** dhe **46**. Për shkak se trendi mbetet pothuajse i njëjtë në varësi të temperaturës, atëherë të dhënat për V_m^E dhe κ_s^E në temperaturat 293.15 K, 303.15 K, 313.15 K dhe 323.15 K janë paraqitur grafikisht në shtojcë në **figurën sh 7** dhe **sh 8**. Për arsye se ky sistem është trajtuar si sistemi i pavarur atëherë fraksioneve molare të piridinës i referohemi me x_1 , fraksionet molare të nitrobenzenit janë shënuar me x_2 ndërsa fraksionet molare të benzenit janë shënuar me x_3 . Gjithashtu, në shtojcë në **tabelën sh 8** janë dhënë edhe koeficientët e Cibulkës dhe devijimet standarde për këtë sistem.

5.3.4.1 Vëllimi molar shtesë

Rezultatet eksperimentale për vëllimin molar shtesë në temperaturën 298.15 K për përzierjen piridinë + nitrobenzen + benzen janë paraqitur grafikisht në **figurën 45**. Grafiku tregon vlera si pozitive ashtu edhe negative të V_m^E përgjatë fraksioneve molare të përbërjes duke shfaqur sjellje të theksuar joideale. Ndërsa në regjione të fraksioneve molare të përbërësve në përzierje ku izovija

me vlerë 0 të vëllimit molar shtesë, $V_m^E = 0$, ndan zonat me vlera pozitive dhe negative, përzierja shfaq sjellje të përzierjes ideale. Vlerat pozitive vërehen kryesisht në regjionin e pasur me piridinë dhe nitrobenzen ndonëse përbërja e benzenit mbetet e ulët në këtë regjion. Vlerat e tilla pozitive i atribuohen zgjerimit vëllimor, rrjedhimisht kjo do të thotë se përzierja reale zë vëllim më të madh sesa përzierja ideale e së njëjtës përbërje. Me rritjen e përbërjes molare të benzenit, vlerat e V_m^E zvogëlohen në mënyrë progresive duke kaluar në regjionin negativ. Vlerat më negative gjenden në përbërjen molare të pasur me benzen, specifikisht në regjionin që përmban sasi të konsiderueshme të piridinës dhe përbërje të ulët të nitrobenzenit.

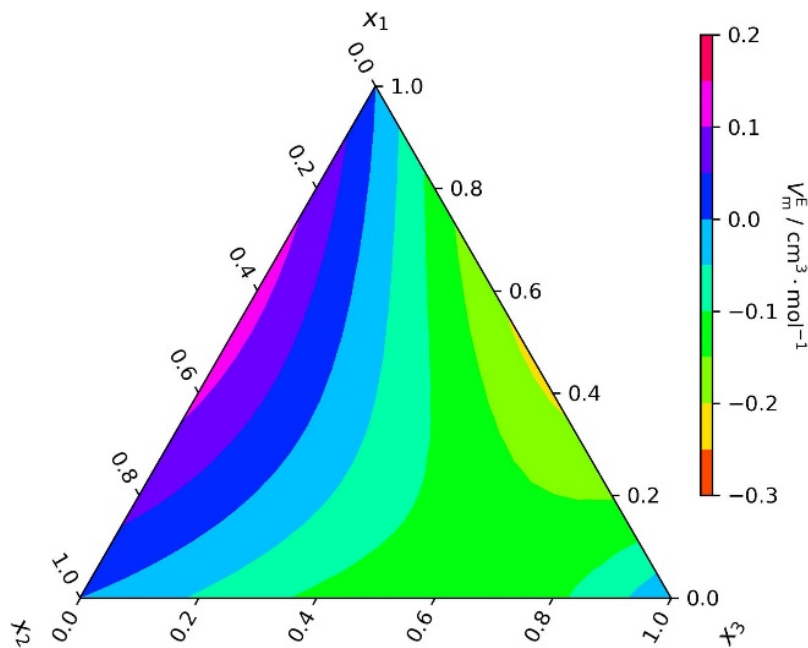


Figura 45. Izovijat për vëllimin molar shtesë në temperaturë 298.15K për sistemin piridinë (2) + nitrobenzen (3) + benzen (4).

Këto vlera negative tregojnë zvogëlim të vëllimit, që do të thotë se përzierja reale zë vëllim më të vogël sesa përzierja ideale e së njëjtës përbërje. Kjo tregon se benzeni favorizon efektin e tkurrjes së vëllimit në këtë sistem ternar, sjellje e secila sugjeron se në praninë e benzenit molekulat kanë aftësi të rregullohen në mënyrë më efektive dhe rrjedhimisht të kenë strukturë më të dendur. Me fjalë të tjera, shtimi i benzenit rrit efektin e tkurrjes së vëllimit, përderisa piridina e zvogëlon atë. Vlera e V_m^E ndryshon ndjeshëm me përbërjen, çka tregon se pjesëmarrja e secilës komponente ndikon ndjeshëm në vetitë e këtij sistemi.

5.3.4.2 Ngjeshmëria izentropike shtesë

Të dhënat eksperimentale për ngjeshmërinë izentropike shtesë për përzierjen piridinë + nitrobenzen + benzen në temperaturë 298.15 K janë paraqitur në mënyrë grafike në **figurën 46**. Diagrami tregon se ngjeshmëria izentropike shtesë është negative në të gjithë intervalin e fraksioneve molare. Kjo nënkupton se në të gjitha përbërjet e studiuara, përzierja reale është më pak e ngjeshshme sesa përzierja ideale përkatëse.

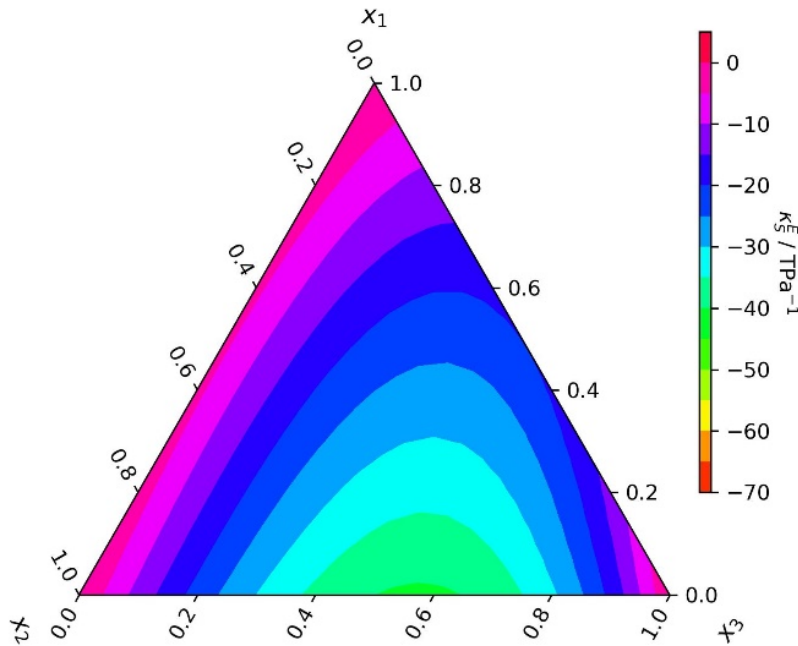


Figura 46. Izovijat për ngjeshmërinë izentropike shtesë në temperaturë 298.15K për sistemin piridinë (2) + nitrobenzen (3) + benzen (4).

Vlerat më pak negative gjenden në regjionin e pasur me piridinë ndërkohë që përbërja e nitrobenzenit dhe benzenit është ekuimolare. Me rritjen e përbërjes molare të nitrobenzenit dhe benzenit, vlerat e κ_s^E bëhen gradualisht më negative. Vlera më të theksuara negative vërehen në regjionin që përmban sasi të konsiderueshme nitrobenzenit dhe të benzenit përderisa pjesëmarrja e piridinës është e ulët. Këto vlera negative tregojnë se përzierja bëhet dukshëm më pak e ngjeshshme në këtë interval përbërjeje. Kjo ulje e vlerave të κ_s^E nuk është plotësisht simetrike, prandaj regjioni me vlera fort më negative shtrihet në përbërje ku si benzeni ashtu edhe nitrobenzeni janë të pranishme në mënyrë të konsiderueshme në krahasim më pjesëmarrjen e ulët të piridinës. Si përfundim, diagrami tregon trend të qartë të varur nga përbërja duke lënë të kuptojmë se përzierjet e pasura me piridinë shfaqin vlera më pak negative, ndërsa përzierjet e pasura me nitrobenzen dhe benzen japin vlera më të theksuara negative. Me fjalë të tjera,

zëvendësimi i piridinës me nitrobenzen dhe benzen rrit shkallën në të cilën përzierja i reziston ngjeshjes.

5.10 KARAKTERISTIKAT E SISTEMIT KUATERNAR

Studimi i përzierjeve kuaternare tenton të përmirësojë të kuptuarit e sjelljes termodinamike të sistemeve me shumë komponente. Përderisa sistemet binare dhe ternare ofrojnë njohuri të rëndësishme për bashkëveprimet me dy përbërës dhe tre përbërës, përzierjet e tilla kuaternare japin pasqyrë më gjithëpërfshirëse se si shumë përbërës bashkëveprojnë njëkohësisht brenda përzierjes. Mënyra e sjelljes së sistemit me katër komponente vjen si rezultat i ekuilibrit të ndërlikuar ndërmjet vetë-asocimit, bashkëveprimeve molekulare ndërmjet përbërësve të ndryshëm, madhësisë, formës dhe gjeometrisë molekulare, si dhe rregullimit strukturor në fazën e lëngshme. Me rritjen e numrit të përbërësve, interpretimi i sjelljes së tyre bëhet edhe më i vështirë, pasi vetitë e fituara nuk kontrollohen më nga një bashkëveprim dominues i vetëm, por nga mbivendosja apo kombinimi i disa kontributeve që veprojnë njëkohësisht. Në sistemin kuaternar të studiuar, përkatësisht propan-1-ol (1) + piridinë (2) + nitrobenzen (3) + benzen (4), kompleksiteti i sjelljes gjatë përzierjes vjen nga karakteri shumë i ndryshëm i katër përbërësve. Propan-1-oli është alkool me veti vet-asocuese i cili klasifikohet si tretës protik polar i aftë të formojë lidhje hidrogjenore. Piridina është komponim heterociklik aromatik polar aprotik që posedon një dipol permanent dhe gjithashtu i aftë të pranoj lidhje hidrogjenore. Nitrobenzeni është komponim aromatik polar aprotik me moment dipolar të lartë. Ndërsa benzeni është komponim aromatik aprotik jopolar. Për shkak të këtyre dallimeve, përzierja kuaternare pritet të shfaq veti të kombinuara nga ndikimi i lidhjeve hidrogjenore, bashkëveprimeve dipol-dipol, efekteve dipol të induktuara, bashkëveprimeve të tipit π , si dhe kontributeve që vijnë nga paketimi strukturor. Si rezultat, sjellja termodinamike është shumë më komplekse sesa ajo e sistemeve përkatëse binare dhe ternare. Në këtë kapitull do të paraqiten dhe diskutohen vetitë termofizike të përzierjes kuaternare të studiuar në funksion të përbërjes së përzierjes. Në total janë përgatitur 84 përzierje, në mënyrë që të mbulohet e gjithë regjioni i përbërjes molare të sistemit propan-1-ol(1) + piridinë(2) + nitrobenzen(3) + benzen(4), në intervalin e temperaturave 293.15K, 298.15K, 303.15K, 313.15K, 323.15K, në shtypje lokale atmosferike. Siç edhe është diskutuar përgjatë kapitujve të krahasimit të rezultateve, shohim se ekzistojnë shumë pak sisteme binare të studiuar nga autorët e tjerë në intervalin e temperaturave të studiuar në këtë hulumtim, ndërsa sistemet ternare dhe sistemi kuaternar nuk janë të studiuar nga autorët e tjerë. Vëllimi molar shtesë dhe ngjeshmëria izentropike shtesë në këtë sistem

kuaternar jep vlera negative në të gjitha fraksionet molare dhe temperaturat e studiuara. Të gjithë koeficientët e Cibulkës dhe devijimet standarde janë paraqitur në shtojcë në **tabelën sh 13**.

6.0 KORRELIMI I VETIVE TERMODINAMIKE DUKE PËRDORUR MODELIN JOUYBAN – ACREE

Modeli Jouyban-Acree (J-A)^[172], është model matematikor i përdorur gjerësisht për të përshkruar me saktësi varësinë e vetive të ndryshme fiziko-kimike nga përbërja dhe temperatura në përzierje binare dhe përzierjet me shumë komponente. Ai përdoret me sukses për të korreluar një sërë vetish, si densiteti, shpejtësia e zërit, vëllimi molar, vizkoziteti, dhe indeksi i thyerjes. Avantazhi kryesor i këtij modeli është se ai mund të përdoret për të korreluar të dhënat eksperimentale në intervale të gjera të përbërjes dhe temperaturës duke përdorur numër relativisht të vogël parametrash. Ky model kombinon kontributin e vetive të përbërësve të pastër me terma shtesë të cilat marrin parasysh sjelljen jo-ideale të përzierjeve. Për sistemet binare, modeli përfshin terma që lidhen me bashkëveprimet midis dy komponentëve në përzierje ndërsa për sistemet ternare ai mund të zgjerohet duke i konsideruar edhe bashkëveprimet në sistemet binare edhe kontributet që vijnë nga bashkëveprimet e të tre komponenteve në sistemin ternar. Në të njëjtën mënyrë, modeli mund të zgjerohet dhe të përdoret gjithashtu edhe për sistemet me katër komponente. Veçori tjetër e rëndësishme e këtij modeli është aftësia e tij për të korreluar me saktësi të lartë jo vetëm vetitë e matura drejtpërdrejt të tilla si densiteti apo shpejtësia e zërit, por edhe madhësitë e derivuara prej tyre, si ngjeshmëria izentropike dhe koeficienti i zgjerimit izobarik. Ky model konsiderohet instrument empirik shumë i rëndësishëm në analizën e të dhënave termodinamike për interpretimin apo korrelimin e sjelljes së përzierjeve të sistemeve me interes praktik dhe teorik.

6.1 KORRELIM I VETIVE TERMODINAMIKE TË SISTEMEVE BINARE

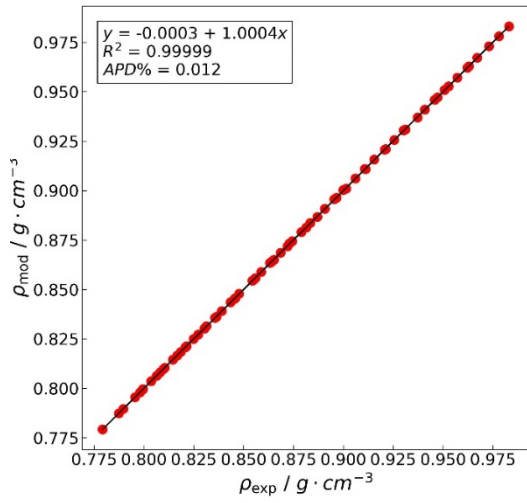
Për përzierjet binare të studiuara, modeli Jouyban-Acree (J-A)^[172], është përdorur për të korreluar densitetin, shpejtësinë e zërit, koeficientin e zgjerimit izobarik dhe ngjeshmërinë izentropike. Modeli i tillë që përshkruan këto vetitë termofizike të përzierjeve binare në varësi të përbërjes dhe temperaturës duket kështu:

$$\ln Q_{ij,T} = x_1 \ln Q_{i,T} + x_j \ln Q_{j,T} + \sum_{k=0}^2 J_k \left[\frac{x_i x_j (x_i - x_j)^k}{T} \right] \quad (52)$$

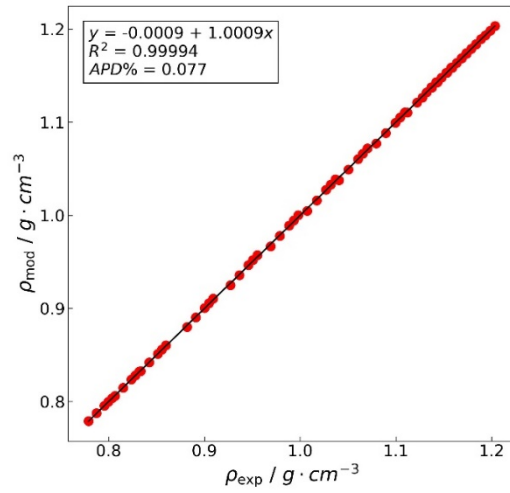
Ku Q janë vlerat e densitetit, shpejtësisë së zërit, koeficientit të zgjerimit izobarik dhe ngjeshmërinë izentropike të përzierjes binare; $Q_{i,T}$ dhe $Q_{j,T}$ janë densiteti, shpejtësia e zërit, koeficienti i zgjerimit izobarik dhe ngjeshmëria izentropike në temperaturën T të komponentës i dhe j ; përkatësisht për çdo çift binar $i-j$ ($i = 1, 2, \text{ dhe } 3; i < j$); x_i dhe x_j janë fraksionet molare të komponentës i dhe j . Ndërsa J_k paraqet koeficientët e modelit korreleues Jouyban – Acree të cilët mund të llogariten nga regresioni $\ln Q_{ij,T} - x_i \ln Q_{i,T} - x_j \ln Q_{j,T}$ në funksion të $x_i x_j / T$, $x_i x_j (x_i - x_j) / T$, dhe $x_i x_j (x_i - x_j)^2 / T$ duke përdorur metodën e katrorëve më të vegjël me ordinatën në origjinë zero ^[173]. Vlerësimet e koeficientëve të këtij modeli janë bërë duke i larguar koeficientët të cilët e kanë domethënien ($p > 0.05$). Koeficientët korreleues për densitetin, shpejtësinë e zërit, koeficientin e zgjerimit, dhe ngjeshmërinë izentropike për të gjitha sistemet binare të studiuara janë paraqitur në shtojcë në tabelat sh 2, sh 3, sh 4, sh 5, sh 6 dhe sh 7.

6.1.1 Korrelimi i densitetit (ρ)

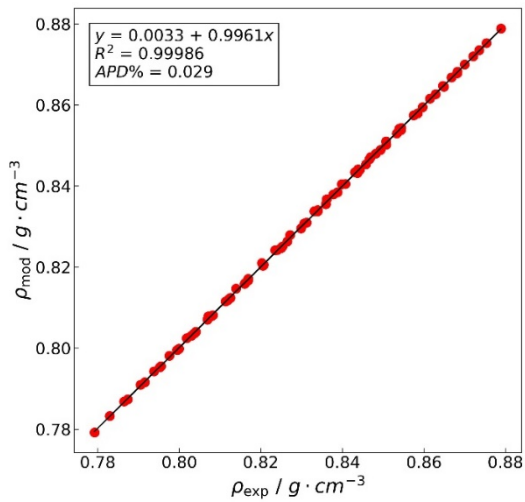
Densiteti i modeluar (ρ_{mod}) duke përdorur modelin e Jouyban – Acree në funksion të densitetit eksperimental (ρ_{exp}), për të gjitha sistemet binare në të gjitha temperaturat e studiuara janë paraqitur në figurën 47. Krahasimi në mes të vlerave eksperimentale dhe atyre të korreluara me modelin e Jouyban – Acree tregon përputhje shumë të mirë në të gjithë intervalin e temperaturave të studiuara. Duke u bazuar në përqindjen absolute mesatare të devijimit mund të themi se më së miri korrelojnë densitetet e përzierjes piridinë + benzen ndërsa më së dobëti korrelojnë ato të sistemit nitrobenzen + benzen. Për të gjitha sistemet binare vlerat e koeficientit të korelacionit R^2 në mes të të dhënave eksperimentale dhe të korreluara për densitetin, nuk janë më të ulëta sesa $R^2 = 0.99986$ ndërsa vlerat e APD-së nuk janë më të larta sesa 0.084. Këto rezultate konfirmojnë se modeli Jouyban – Acree ofron korrelacion shumë të saktë për densitetin te të gjitha përzierjet binare të studiuara.



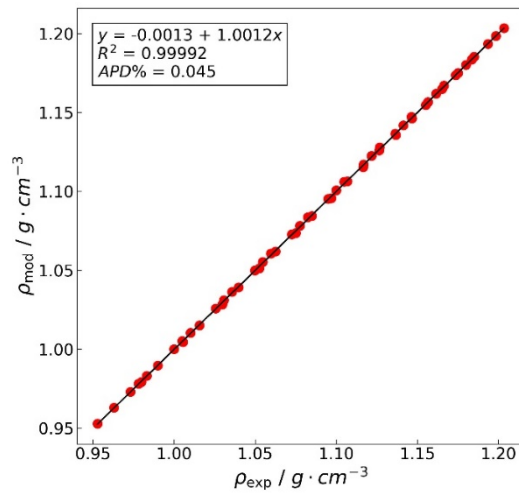
a)



b)



c)



d)

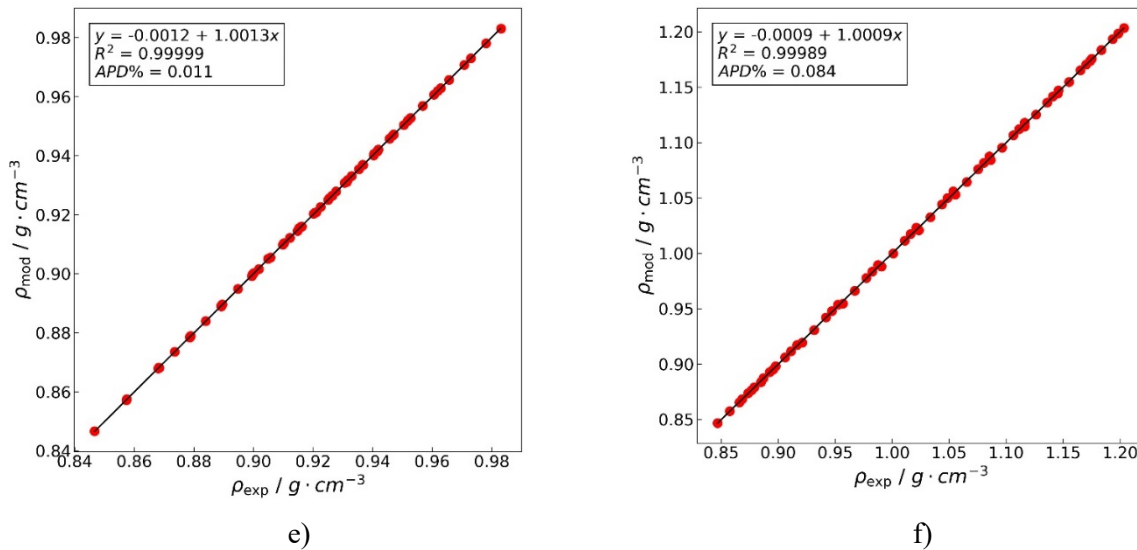
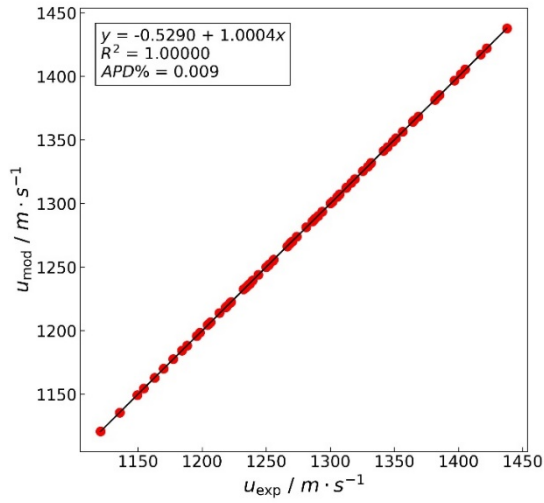


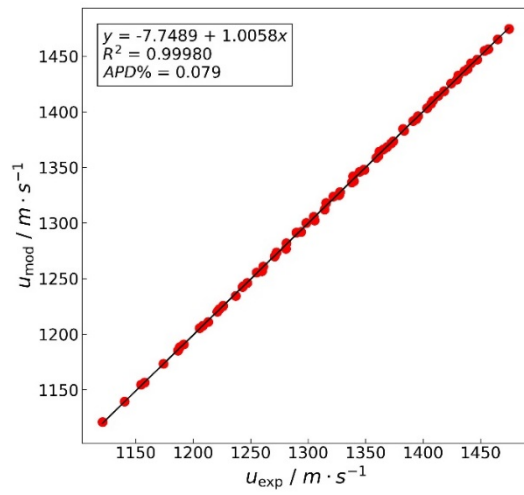
Figura 47. Densiteti i modeluar (ρ_{mod}) në funksion të densitetit eksperimental (ρ_{exp}), për sistemet: (a) propan-1-ol (1) + piridinë (2), (b) propan-1-ol (1) + nitrobenzen (3), (c) propan-1-ol (1) + benzen (4), (d) piridinë (2) + nitrobenzen (3), (e) piridinë (2) + benzen (4) dhe (f) nitrobenzen (3) + benzen (4).

6.1.2 Korrelimi i shpejtësisë së zërit (u)

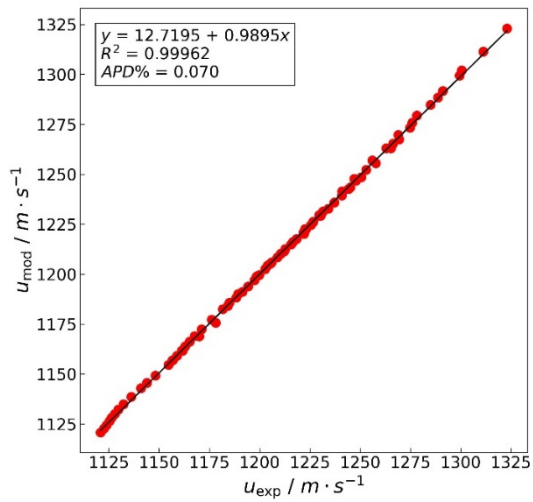
Të dhënat eksperimentale për shpejtësinë e zërit (u_{exp}), në funksion të shpejtësisë së zërit të modeluar (u_{mod}) duke përdorur modelin Jouyban – Acree për të gjitha përzierjet binare në të gjitha temperaturat e studiuara janë paraqitur në **figurën 48**. Krahasimi ndërmjet vlerave eksperimentale dhe atyre të korreluara me modelin Jouyban – Acree për shpejtësinë e zërit për të gjitha përzierjet binare të studiuara tregon përputhje shumë të mirë në të gjithë intervalin e temperaturave të studiuara. Bazuar në përqindjen absolute mesatare të devijimit mund të themi se më së miri korrelojnë të dhënat e përzierjes propan-1-ol + piridinë ndërsa më së dobëti korrelojnë ato të përzierjes nitrobenzen + benzen. Për të gjitha sistemet binare vlerat e koeficientit të korelacionit R^2 në mes të të dhënave eksperimentale dhe të korreluara për shpejtësinë e zërit, nuk janë më të ulëta sesa $R^2 = 0.99986$ ndërsa vlerat e APD-së nuk janë më të larta sesa 0.114. Këto rezultate konfirmojnë se modeli Jouyban – Acree ofron korrelacion shumë të saktë për shpejtësinë e zërit të të gjitha përzierjet binare të studiuara.



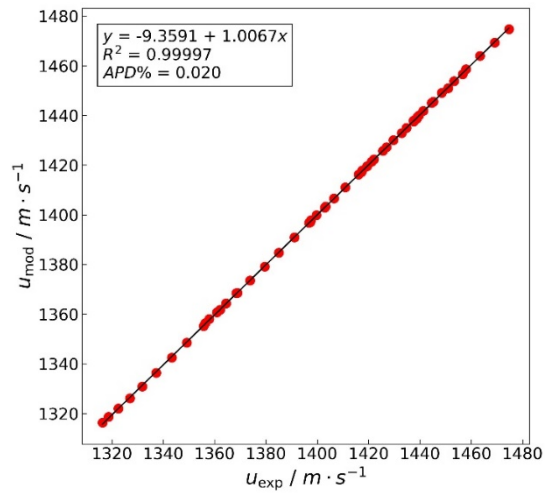
a)



b)



c)



d)

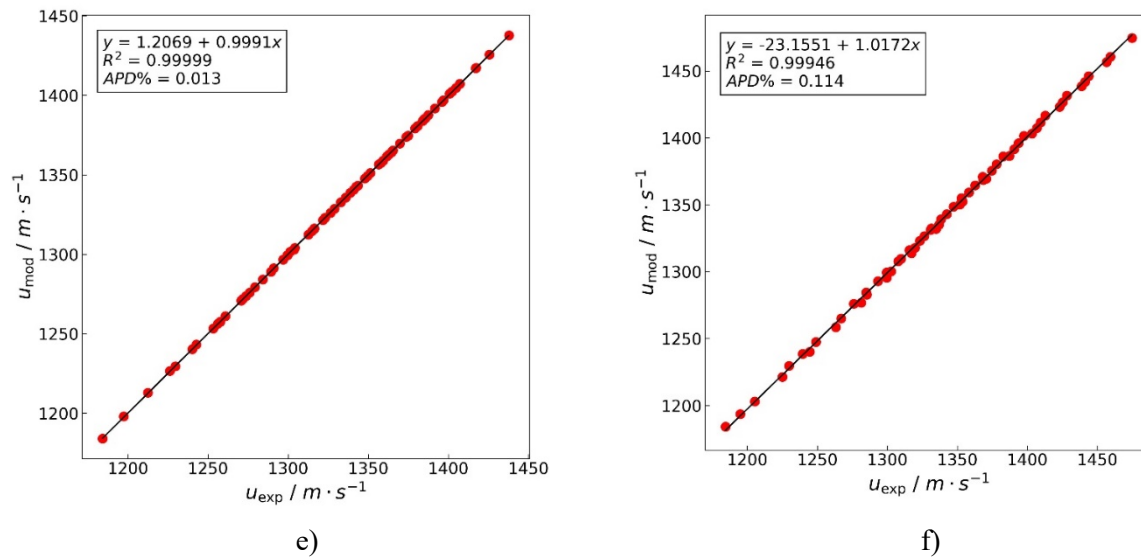
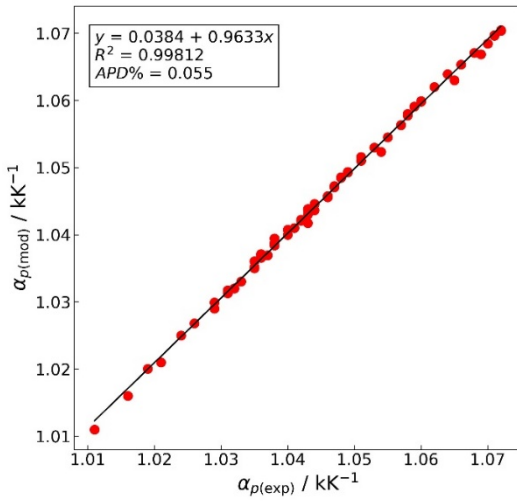


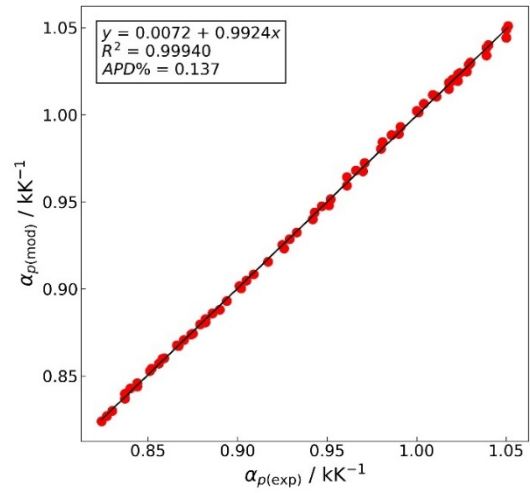
Figura 48. Shpejtësia e zërit të modeluar (u_{mod}) në funksion të shpejtësisë së zërit eksperimental (u_{exp}), për sistemet: (a) propan-1-ol (1) + piridinë (2), (b) propan-1-ol (1) + nitrobenzen (3), (c) propan-1-ol (1) + benzen (4), (d) piridinë (2) + nitrobenzen (3), (e) piridinë (2) + benzen (4) dhe (f) nitrobenzen (3) + benzen (4).

6.1.3 Korrelimi i koeficientit të zgjerimit (α)

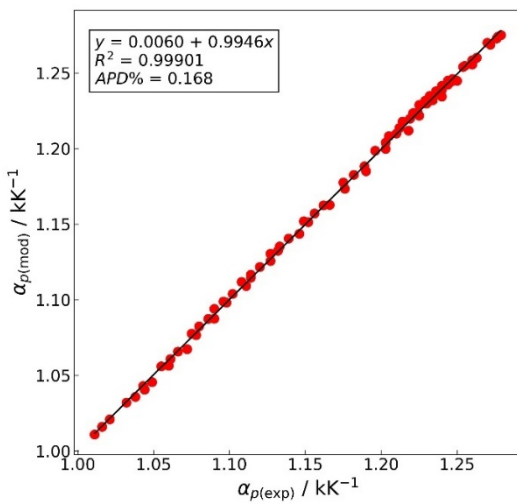
Koeficienti i zgjerimit eksperimental (α_{exp}), në funksion të koeficientit të zgjerimit të modeluar (α_{mod}) duke përdorur modelin Jouyban – Acree për të gjitha përzierjet binare në të gjitha temperaturat e studiuara janë paraqitur në **figurën 49**. Krahasimi ndërmjet vlerave eksperimentale dhe atyre të korreluara me modelin Jouyban – Acree për koeficientin e zgjerimit për të gjitha përzierjet binare të studiuara tregon përputhje shumë të mirë në të gjithë intervalin e temperaturave të studiuara. Bazuar në përqindjen absolute mesatare të devijimit mund të themi se më së miri korrelojnë të dhënat e përzierjes piridinë + benzen ndërsa më së dobëti korrelojnë ato të përzierjes propan-1-ol + benzen. Për të gjitha sistemet binare vlerat e koeficientit të korelacionit R^2 në mes të të dhënave eksperimentale dhe atyre të llogaritura për koeficientin e zgjerimit, nuk janë më të ulëta sesa $R^2 = 0.99812$ ndërsa vlerat e APD-së nuk janë më të larta sesa 0.168. Këto rezultate konfirmojnë se modeli Jouyban – Acree ofron korelacion shumë të saktë për koeficientin e zgjerimit të të gjitha përzierjet binare të studiuara.



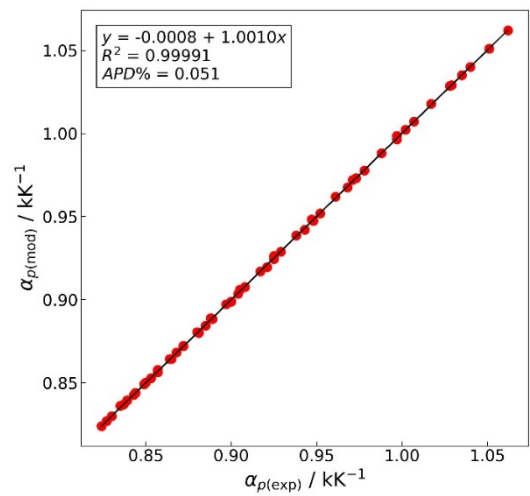
a)



b)



c)



d)

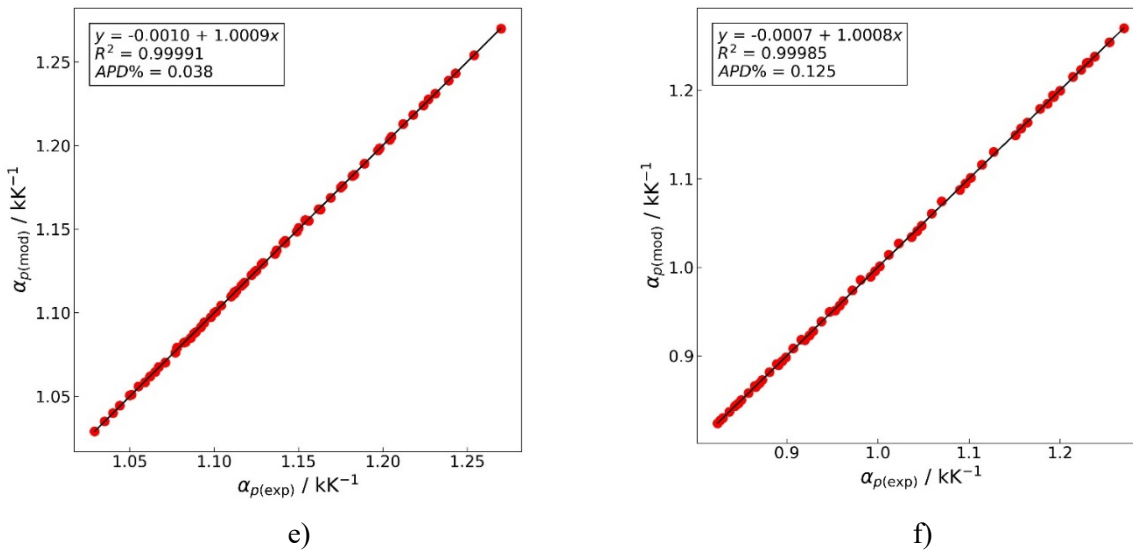
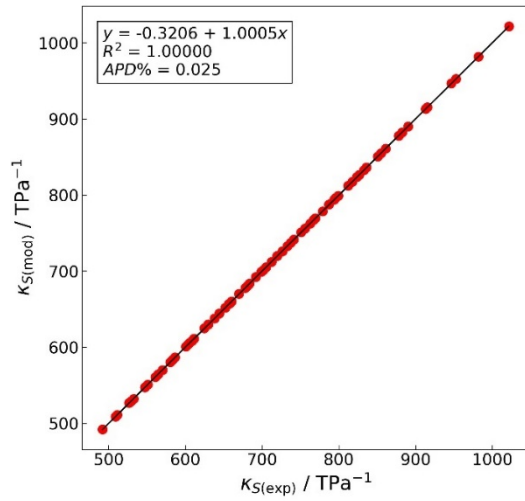


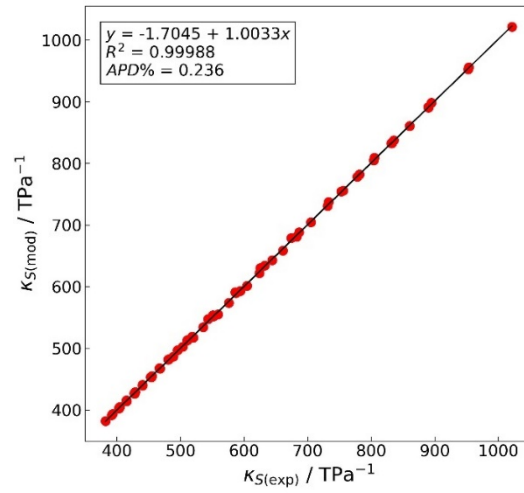
Figura 49. Koeficienti i zgjeruar i modeluar (α_{mod}) në funksion të koeficientit të zgjerimit eksperimental (α_{exp}), për sistemet: (a) propan-1-ol (1) + piridinë (2), (b) propan-1-ol (1) + nitrobenzen (3), (c) propan-1-ol (1) + benzen (4), (d) piridinë (2) + nitrobenzen (3), (e) piridinë (2) + benzen (4) dhe (f) nitrobenzen (3) + benzen (4).

6.1.4 Korrelimi i ngjeshmërisë izentropike (κ_S)

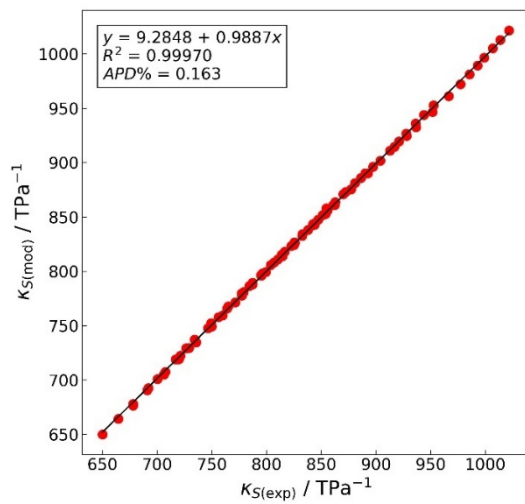
Të dhënat eksperimentale të ngjeshmërisë izentropike ($\kappa_{S,exp}$) në funksion të ngjeshmërisë izentropike të modeluar ($\kappa_{S,mod}$) duke përdorur modelin Jouyban – Acree për të gjitha përzierjet binare në të gjitha temperaturat e studiuara janë paraqitur në **figurën 50**. Krahasimi ndërmjet vlerave eksperimentale dhe atyre të korreluara me modelin Jouyban – Acree për ngjeshmërinë izentropike për të gjitha përzierjet binare të studiuara tregon përputhje shumë të mirë në të gjithë intervalin e temperaturave të studiuara. Bazuar në përqindjen absolute mesatare të devijimit mund të themi se më së miri korrelojnë të dhënat e përzierjes propan-1-ol + piridinë ndërsa më së dobëti korrelojnë ato të përzierjes nitrobenzen + benzen. Për të gjitha sistemet binare vlerat e koeficientit të korelacionit R^2 në mes të të dhënave eksperimentale dhe të korreluara për ngjeshmërinë izentropike, nuk janë më të ulëta sesa $R^2 = 0.99962$ ndërsa vlerat e APD-së nuk janë më të larta sesa 0.312. Këto rezultate konfirmojnë se modeli Jouyban – Acree ofron korrelacion shumë të saktë për ngjeshmërinë izentropike të të gjitha përzierjet binare të studiuara.



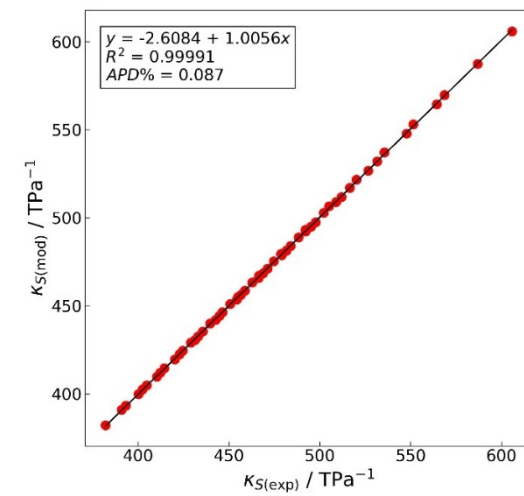
a)



b)



c)



d)

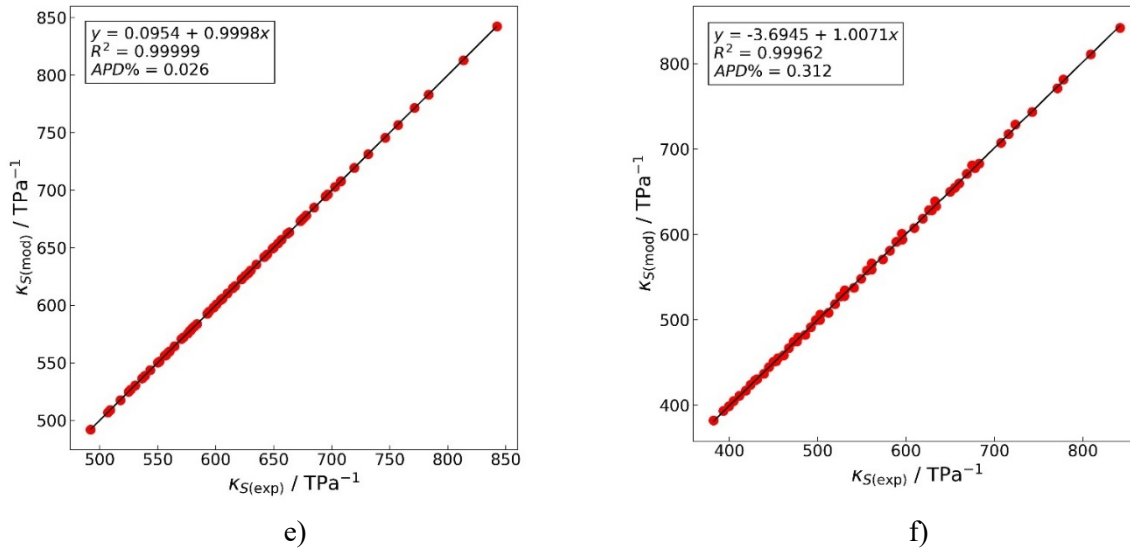


Figura 50. Ngjeshmëritë izentropike të modeluar ($\kappa_{S,mod}$) në funksion të ngjeshmërive izentropike eksperimentale ($\kappa_{S,exp}$), për sistemet: (a) propan-1-ol (1) + piridinë (2), (b) propan-1-ol (1) + nitrobenzen (3), (c) propan-1-ol (1) + benzen (4), (d) piridinë (2) + nitrobenzen (3), (e) piridinë (2) + benzen (4) dhe (f) nitrobenzen (3) + benzen (4).

6.2 KORELIMI I VETIVE TERMODINAMIKE TË SISTEMEVE TERNARE

Për përzierjet ternare të studiara, modeli Jouyban-Acree (J-A), është përdorur për të korreluar densitetin, shpejtësinë e zërit, koeficientin e zgjerimit izobarik dhe ngjeshmërinë izentropike. Modeli i tillë që përshkruan këto vetitë termofizike të përzierjeve ternare në varësi të përbërjes dhe temperaturës duket kështu:

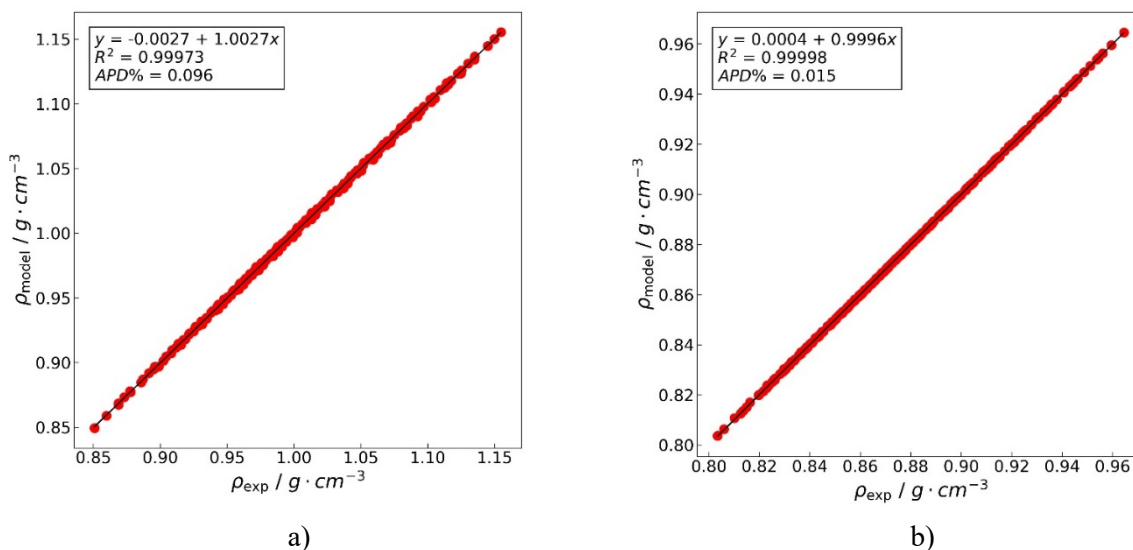
$$\ln Q_{1,2,3,T} = x_1 \ln Q_{1,T} + x_2 \ln Q_{2,T} + x_3 \ln Q_{3,T} + x_1 x_2 \sum_{k=0}^2 \left[\frac{A_k (x_1 - x_2)^k}{T} \right] + x_1 x_3 \sum_{k=0}^2 \left[\frac{B_k (x_1 - x_3)^k}{T} \right] + x_2 x_3 \sum_{k=0}^2 \left[\frac{C_k (x_2 - x_3)^k}{T} \right] + x_1 x_2 x_3 \sum_{k=0}^2 \left[\frac{D_k (x_1 - x_2 - x_3)^k}{T} \right] \quad (53)$$

ku $Q_{123,T}$, janë vlerat numerike të densitetit, shpejtësisë së zërit, koeficientit të zgjerimit izobarik dhe ngjeshmërisë izentropike të përzierjes ternare; $Q_{1,T}$, $Q_{2,T}$, dhe $Q_{3,T}$ janë densiteti, shpejtësia e zërit, koeficienti i zgjerimit izobarik dhe ngjeshmëria izentropik në temperaturën T të komponentës 1, 2, dhe 3; x_1 , x_2 dhe x_3 janë fraksionet molare të komponentës 1,2 dhe 3. Koeficientët e modelit korrelues për përzierjen ternare A_k , B_k , C_k , and D_k mund të llogariten nga regresioni $\ln Q_{123,T} - x_1 \ln Q_{1,T} - x_2 \ln Q_{2,T} - x_3 \ln Q_{3,T}$ në $x_1 x_2 / T$, $x_1 x_2 (x_1 - x_2) / T$, $x_1 x_2 (x_1 - x_2)^2 / T$, $x_1 x_3 / T$, $x_1 x_3 (x_1 - x_3) / T$, $x_1 x_3 (x_1 - x_3)^2 / T$, $x_2 x_3 / T$, $x_2 x_3 (x_2 - x_3) / T$, $x_2 x_3 (x_2 - x_3)^2 / T$, $x_1 x_2 x_3 / T$,

$x_1x_2x_3(x_1 - x_2 - x_3)/T$, $x_1x_2x_3(x_1 - x_2 - x_3)^2/T$, duke përdorur analizën e katrorëve më të vegjël me intercept zero^[173]. Vlerësimet e koeficientëve të këtij modeli janë bërë duke i larguar koeficientët të cilët e kanë signifkancën ($p > 0.05$). Koeficientët korreloes për densitetin, shpejtësinë e zërit, koeficientin e zgjerimit, dhe ngjeshmërinë izentropike për të gjitha sistemet ternare të studiuara janë paraqitur në shtojcë në tabelat sh 9, sh 10, sh 11, dhe sh 12.

6.2.1 Korrelimi i densitetit (ρ)

Të dhënat eksperimentale të densitetit (ρ_{exp}) në funksion të densitetit të modeluar (ρ_{mod}) duke përdorur modelin e Jouyban – Acree për të gjitha sistemet ternare në të gjitha temperaturat e studiuara janë paraqitur në figurën 51. Krahasimi në mes të vlerave eksperimentale të densitetit dhe atyre të korreluara me modelin e Jouyban – Acree për katër sistemet ternare tregon përputhje shumë të mirë në të gjithë intervalin e temperaturave të studiuara. Duke u bazuar në përqindjen absolute mesatare të devijimit mund të themi se më së miri korrelojnë densitetet e përzierjes propan-1-ol + piridinë + benzen ndërsa më së dobëti korrelojnë ato të sistemit propan-1-ol + piridinë + nitrobenzen. Për të gjitha sistemet ternare vlerat e koeficientit të korelacionit R^2 në mes të të dhënave eksperimentale dhe të korreluara për densitetin, nuk janë më të ulëta sesa $R^2 = 0.99970$ ndërsa vlerat e APD-së nuk janë më të larta sesa 0.096. Këto rezultate konfirmojnë se modeli Jouyban – Acree ofron korrelacion shumë të saktë për densitetin te të gjitha përzierjet ternare të studiuara.



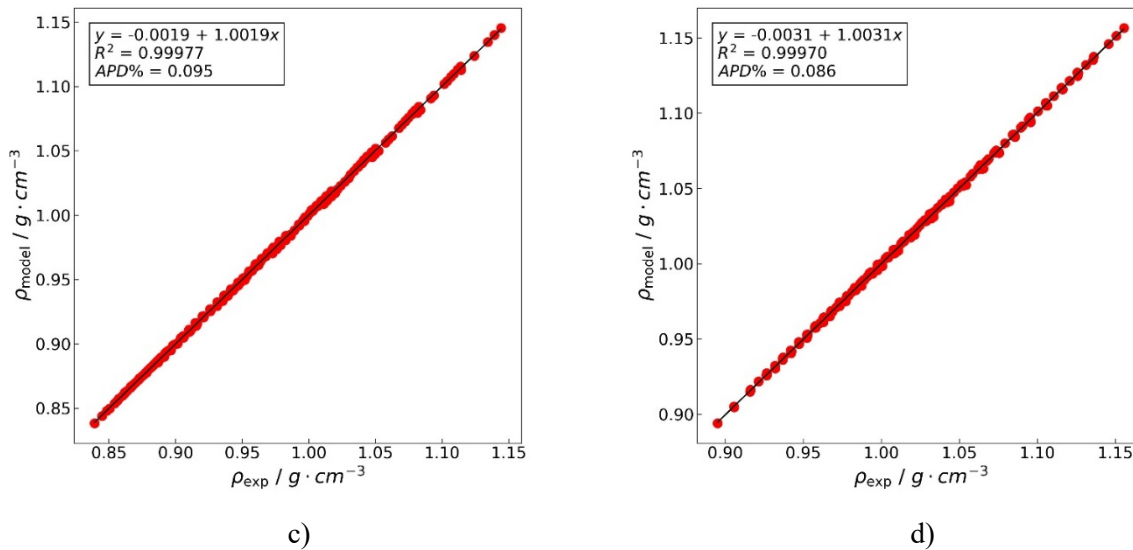


Figura 51. Densiteti i modeluar (ρ_{mod}) në funksion të densitetit eksperimental (ρ_{exp}), për sistemet: (a) propan-1-ol (1) + piridinë (2) + nitrobenzen (3), (b) propan-1-ol (1) + piridinë (2) + benzen (4), (c) propan-1-ol (1) + nitrobenzen (3) + benzen (4), (d) piridinë (2) + nitrobenzen (3) + benzen (4).

6.2.2 Korrelimi i shpejtësisë së zërit (u)

Të dhënat eksperimentale për shpejtësinë e zërit (u_{exp}) kundrejt shpejtësisë së zërit të modeluar (u_{mod}) duke përdorur modelin e Jouyban – Acree për të gjitha sistemet ternare në të gjitha temperaturat e studiuar janë paraqitur në **figurën 52**. Krahasimi në mes të vlerave eksperimentale të shpejtësisë së zërit dhe atyre të korreluara me modelin e Jouyban – Acree për katër sistemet ternare tregon përputhje shumë të mirë në të gjithë intervalin e temperaturave të studiuar. Duke u bazuar në përqindjen absolute mesatare të devijimit mund të themi se më së miri korrelojnë shpejtësitë e zërit të përzierjes propan-1-ol + piridinë + benzen ndërsa më së dobëti korrelojnë ato të sistemit propan-1-ol + nitrobenzen + benzen. Për të gjitha sistemet ternare vlerat e koeficientit të korelacionit R^2 në mes të të dhënave eksperimentale dhe të korreluara për shpejtësinë e zërit, nuk janë më të ulëta sesa $R^2 = 0.99926$ ndërsa vlerat e APD-së nuk janë më të larta sesa 0.122. Këto rezultate konfirmojnë se modeli Jouyban – Acree ofron korrelacion shumë të saktë për shpejtësinë e zërit për të gjitha përzierjet ternare të studiuar.

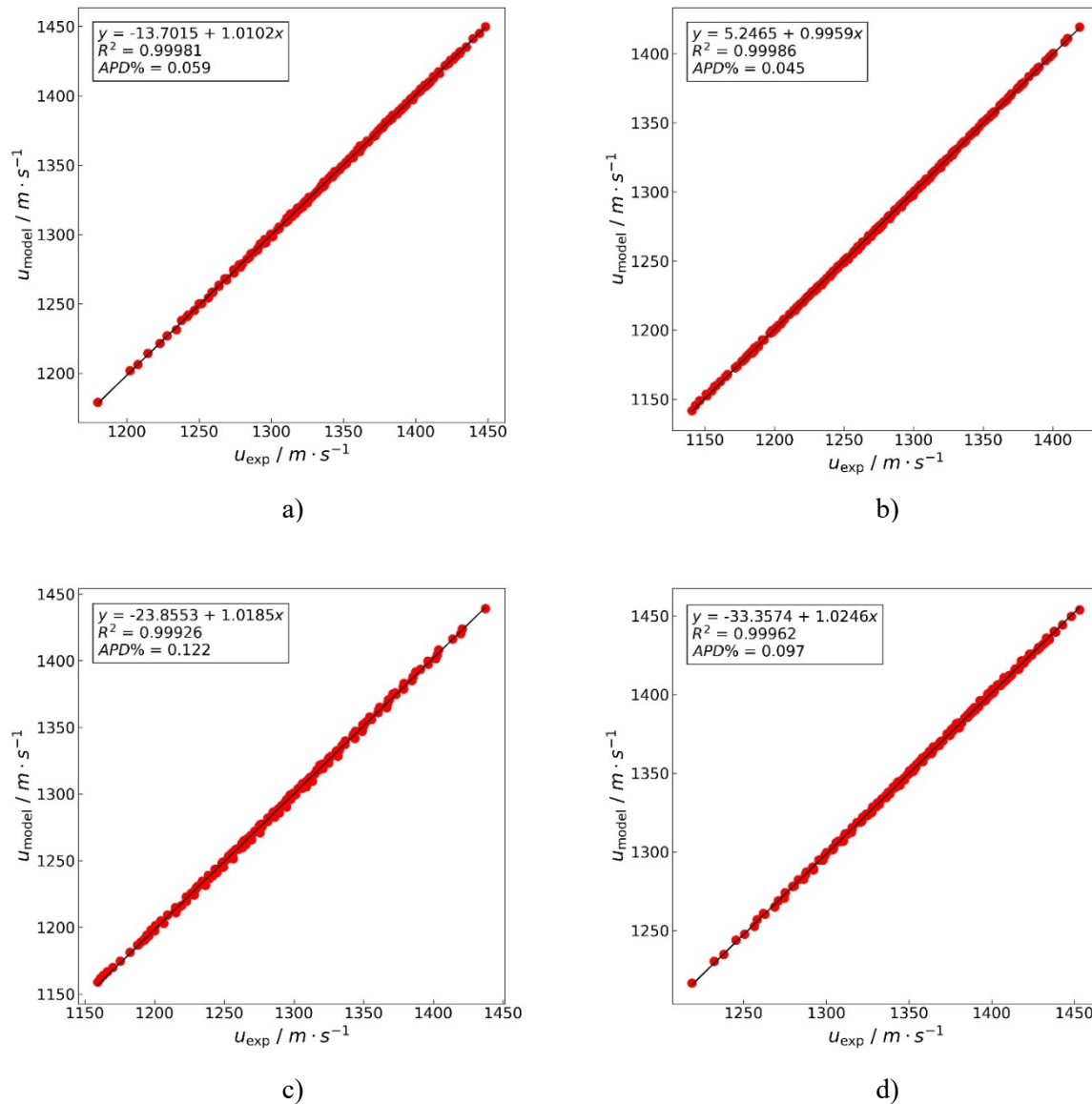
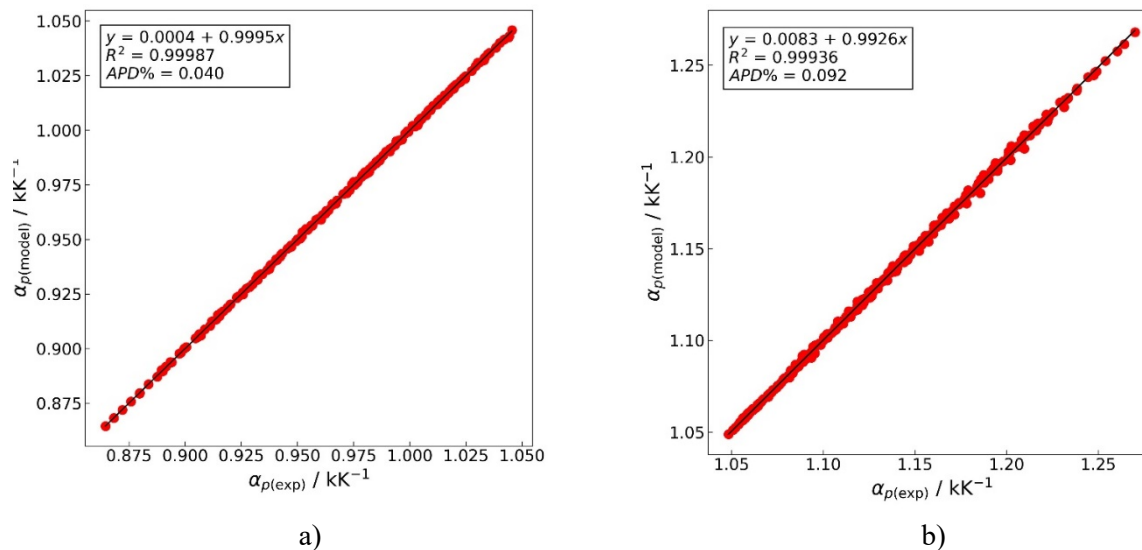


Figura 52. Shpejtësia e zërit e modeluar (u_{mod}) në funksion të shpejtësisë së zërit eksperimental (u_{exp}), për sistemet: (a) propan-1-ol (1) + piridinë (2) + nitrobenzen (3), (b) propan-1-ol (1) + piridinë (2) + benzen (4), (c) propan-1-ol (1) + nitrobenzen (3) + benzen (4), (d) piridinë (2) + nitrobenzen (3) + benzen (4).

6.2.3 Korrelimi i koeficientit të zgjerimit (α)

Koeficienti i zgjerimit eksperimental (α_{exp}), në funksion të koeficientit të zgjerimit të modeluar (α_{mod}) duke përdorur modelin Jouyban – Acree për të gjitha sistemet ternare në të gjitha temperaturat e studiuara janë paraqitur në **figurën 53**. Krahasimi në mes të vlerave eksperimentale të koeficientit të zgjerimit dhe atyre të korreluara me modelin Jouyban – Acree për katër sistemet ternare tregon përputhje shumë të mirë në të gjithë intervalin e temperaturave të studiuara. Duke u bazuar në përqindjen absolute mesatare të devijimit mund të themi se më së miri korrelojnë të dhënat e sistemit propan-1-ol + piridinë + nitrobenzen ndërsa më së dobëti korrelojnë ato të përzierjes piridinë + nitrobenzen + benzen. Për të gjitha sistemet ternare vlerat e koeficientit të korelacionit R^2 në mes të të dhënave eksperimentale dhe të korreluara për koeficientin e zgjerimit, nuk janë më të ulëta sesa $R^2 = 0.99936$ ndërsa vlerat e APD-së nuk janë më të larta sesa 0.125. Këto rezultate konfirmojnë se modeli Jouyban – Acree ofron korrelacion shumë të saktë për koeficientin e zgjerimit për të gjitha përzierjet ternare të studiuara.



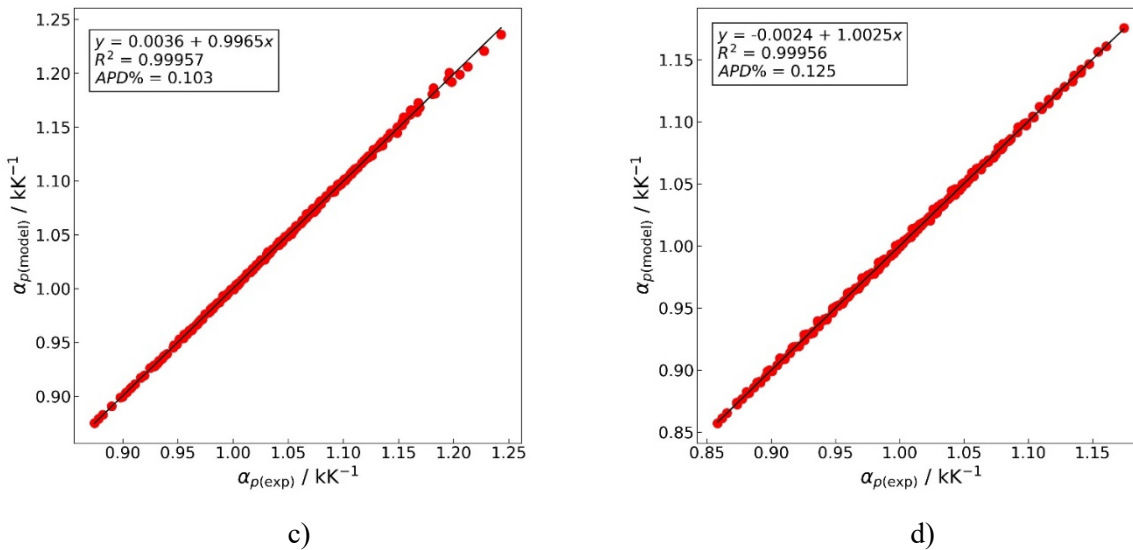


Figura 53. Koeficienti i zgjerimit i modeluar (α_{mod}) në funksion të koeficientit të zgjerimit eksperimental (α_{exp}), për sistemet: (a) propan-1-ol (1) + piridinë (2) + nitrobenzen (3), (b) propan-1-ol (1) + piridinë (2) + benzen (4), (c) propan-1-ol (1) + nitrobenzen (3) + benzen (4), (d) piridinë (2) + nitrobenzen (3) + benzen (4).

6.2.4 Korrelimi i ngjeshmërisë izentropike (κ_S)

Rezultatet për ngjeshmërinë izentropike eksperimentale ($\kappa_{S,exp}$) në funksion të ngjeshmërisë izentropike të modeluar ($\kappa_{S,mod}$) duke përdorur modelin Jouyban – Acree për të gjitha sistemet ternare në të gjitha temperaturat e studiuara janë paraqitur në **figurën 54**. Krahasimi në mes të vlerave eksperimentale të ngjeshmërisë izentropike dhe atyre të korreluara me modelin Jouyban – Acree për katër sistemet ternare tregon përputhje shumë të mirë në të gjithë intervalin e temperaturave të studiuara. Duke u bazuar në përqindjen absolute mesatare të devijimit mund të themi se më së miri korrelojnë të dhënat e sistemit propan-1-ol + piridinë + benzen ndërsa më së dobëti korrelojnë ato të përzierjes propan-1-ol + nitrobenzen + benzen. Për të gjitha sistemet ternare vlerat e koeficientit të korelacionit R^2 në mes të të dhënave eksperimentale dhe të korreluara për ngjeshmërinë izentropike, nuk janë më të ulëta sesa $R^2 = 0.99946$ ndërsa vlerat e APD-së nuk janë më të larta sesa 0.340. Këto rezultate konfirmojnë se modeli Jouyban – Acree ofron korrelacion shumë të saktë për ngjeshmërinë izentropike për të gjitha përzierjet ternare të studiuara.

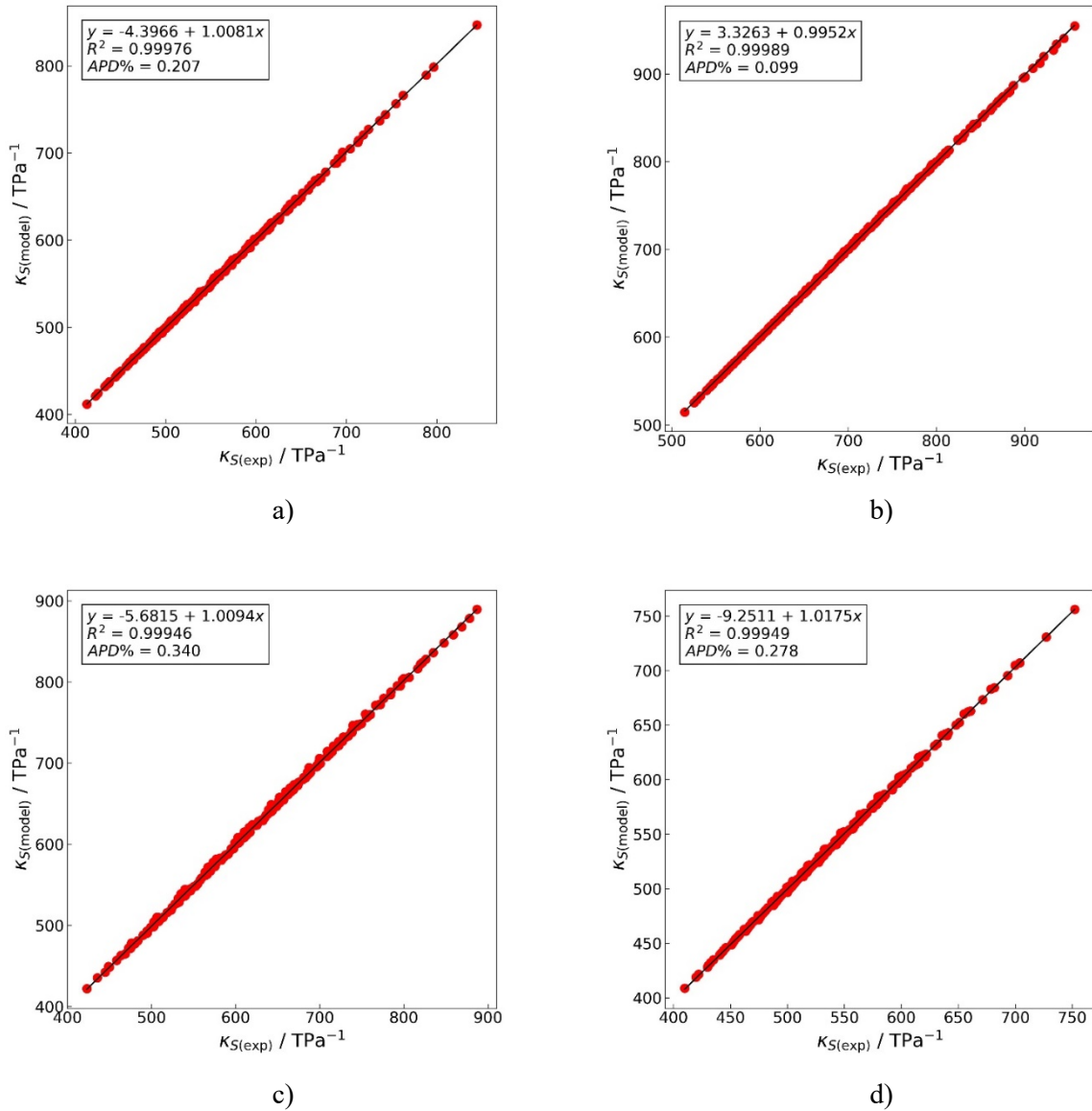


Figura 54. Ngjeshmëria izentropike e modeluar ($\kappa_{S, \text{mod}}$) në funksion të ngjeshmërisë izentropike eksperimentale ($\kappa_{S, \text{exp}}$), për sistemet: (a) propan-1-ol (1) + piridinë (2) + nitrobenzen (3), (b) propan-1-ol (1) + piridinë (2) + benzen (4), (c) propan-1-ol (1) + nitrobenzen (3) + benzen (4), (d) piridinë (2) + nitrobenzen (3) + benzen (4).

6.3 KORELIMI I VETIVE TERMODINAMIKE TË SISTEMIT KUATERNAR

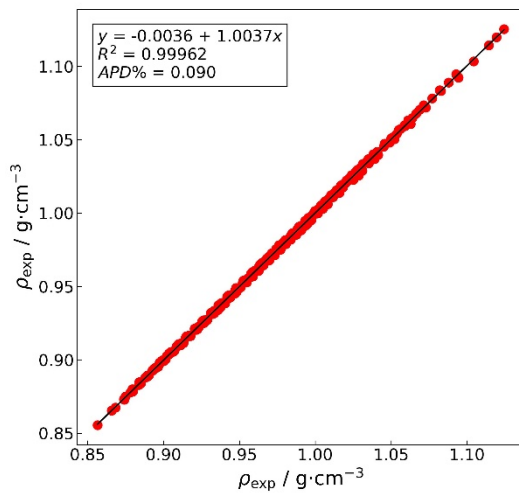
Për përzierjet kuaternare të studiuara, modeli Jouyban-Acree (J-A), është përdorur për të korreluar densitetin, shpejtësinë e zërit, koeficientin e zgjerimit izobarik dhe ngjeshmërinë izentropike. Modeli i tillë që përshkruan këto vetitë termofizike të përzierjeve me katër komponente në varësi të përbërjes dhe temperaturës, duket kështu:

$$\begin{aligned}
 \ln Q_{1,2,3,4,T} = & x_1 \ln Q_{1,T} + x_2 \ln Q_{2,T} + x_3 \ln Q_{3,T} + x_4 \ln Q_{4,T} + x_1 x_2 \sum_{k=0}^1 \left[\frac{A_k (x_1 - x_2)^k}{T} \right] \\
 & + x_1 x_3 \sum_{k=0}^1 \left[\frac{B_k (x_1 - x_3)^k}{T} \right] + x_1 x_4 \sum_{k=0}^1 \left[\frac{C_k (x_1 - x_4)^k}{T} \right] \\
 & + x_2 x_3 \sum_{k=0}^1 \left[\frac{D_k (x_2 - x_3)^k}{T} \right] + x_2 x_4 \sum_{k=0}^1 \left[\frac{E_k (x_2 - x_4)^k}{T} \right] \\
 & + x_3 x_4 \sum_{k=0}^1 \left[\frac{F_k (x_3 - x_4)^k}{T} \right] + x_1 x_2 x_3 \sum_{k=0}^1 \left[\frac{G_k (x_1 - x_2 - x_3)^k}{T} \right] \\
 & + x_1 x_2 x_4 \sum_{k=0}^1 \left[\frac{I_k (x_1 - x_2 - x_4)^k}{T} \right] \\
 & + x_2 x_3 x_4 \sum_{k=0}^1 \left[\frac{J_k (x_2 - x_3 - x_4)^k}{T} \right] + x_1 x_2 x_3 x_4 \sum_{k=0}^1 \left[\frac{K_k (x_1 - x_2 - x_3 - x_4)^k}{T} \right] \quad (54)
 \end{aligned}$$

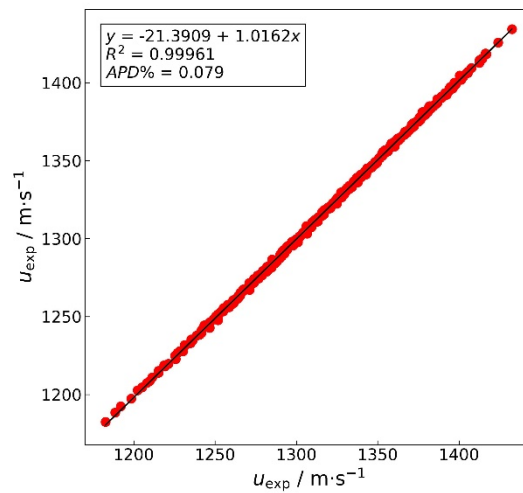
ku $Q_{123,4,T}$, janë vlerat numerike të densitetit, shpejtësisë së zërit, koeficientit të zgjerimit izobarik dhe ngjeshmërisë izentropike të përzierjes kuaternare; $Q_{1,T}$, $Q_{2,T}$, $Q_{3,T}$ dhe $Q_{4,T}$ janë densiteti, shpejtësia e zërit, koeficienti i zgjerimit izobarik dhe ngjeshmëria izentropike në temperaturën T të komponentës 1, 2, 3 dhe 4; x_1 , x_2 , x_3 dhe x_4 janë fraksionet molare të komponentës 1,2, 3 dhe 4. Koeficientet e modelit korreloes për përzierje kuaternare A_k , B_k , C_k , D_k , E_k , F_k , G_k , I_k , J_k dhe K_k mund të llogariten nga regresioni $\ln Y_{123,4,T} - x_1 \ln Y_{1,T} - x_2 \ln Y_{2,T} - x_3 \ln Y_{3,T} - x_4 \ln Y_{4,T}$ në $x_1 x_2 / T$, $x_1 x_2 (x_1 - x_2) / T$, $x_1 x_3 / T$, $x_1 x_3 (x_1 - x_3) / T$, $x_1 x_4 / T$, $x_1 x_4 (x_1 - x_4) / T$, $x_2 x_3 / T$, $x_2 x_3 (x_2 - x_3) / T$, $x_2 x_4 / T$, $x_2 x_4 (x_2 - x_4) / T$, $x_3 x_4 / T$, $x_3 x_4 (x_3 - x_4) / T$, $x_1 x_2 x_3 / T$, $x_1 x_2 x_3 (x_1 - x_2 - x_3) / T$, $x_1 x_2 x_4 / T$, $x_1 x_2 x_4 (x_1 - x_2 - x_4) / T$, $x_2 x_3 x_4 / T$, $x_2 x_3 x_4 (x_2 - x_3 - x_4) / T$, $x_1 x_2 x_3 x_4 / T$ dhe $x_1 x_2 x_3 x_4 (x_1 - x_2 - x_3 - x_4) / T$ duke përdorur analizën e katrorëve më të vegjël me intercept zero^[173]. Vlerësimet e koeficientëve të këtij modeli janë bërë duke i larguar

koeficientet të cilët e kanë signifkancën ($p > 0.05$). Koeficientët korrelues për densitetin, shpejtësinë e zërit, koeficientin e zgjerimit, dhe ngjeshmërinë izentropike për sistemin kuaternar të studiuar janë paraqitur në shtojcë në **tabelën sh 14**.

Rezultatet eksperimentale për densitetin (ρ_{exp}), shpejtësinë e zërit (u_{exp}), koeficientin e zgjerimit (α_{exp}), dhe ngjeshmërinë izentropike ($\kappa_{S,exp}$) në funksion të të dhënave të modeluara ((ρ_{mod}) , (u_{mod}), (α_{mod}), ($\kappa_{S,mod}$)), duke përdorur modelin Jouyban – Acree në të gjithë intervalin e temperaturave janë paraqitur në **figurën 55**.



a)



b)

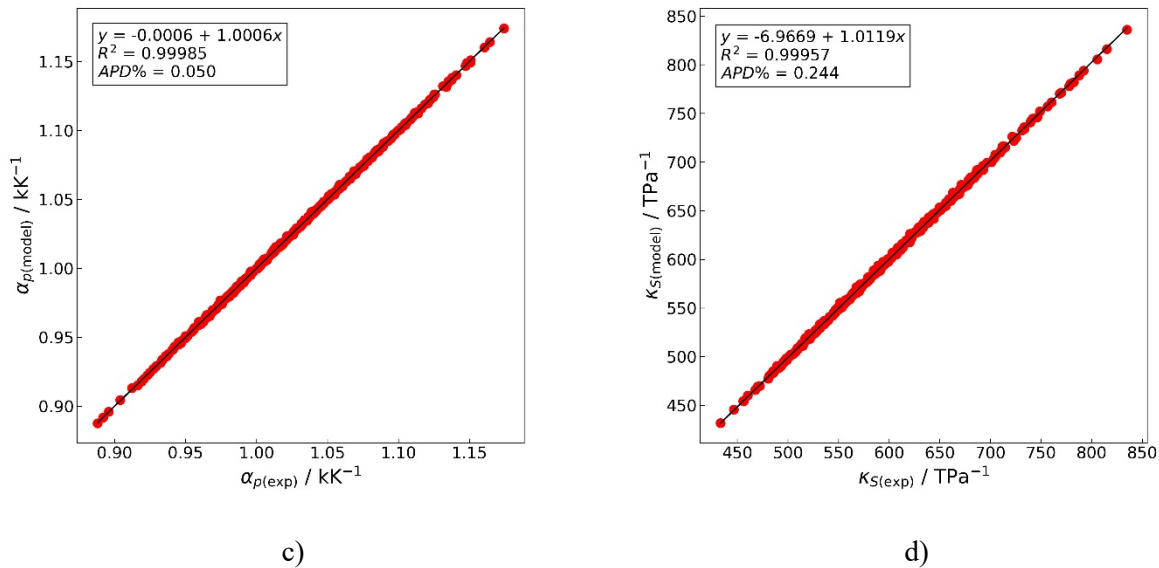


Figura 55. Korrelimi i vetive termodinamike duke përdorur modelin Jouyban – Acree për sistemin kuaternar propan-1-ol (1) + piridinë (2) + nitrobenzen (3) + benzen (4).

Krahasimi i vlerave eksperimentale dhe atyre të korreluara me modelin Jouyban-Acree për densitetin, shpejtësinë e zërit, koeficientin e zgjerimit, dhe ngjeshmërinë izentropike për sistemin kuaternar propan-1-ol + piridinë + nitrobenzen + benzen tregon përputhshmëri shumë të mirë në të gjithë intervalin e temperaturave të studiuar. Indikatorët statistikor mbështesin edhe më tej këtë konkluzion. Duke u bazuar në shmangien absolute mesatare në përqindje mund të themi se më së miri korrelojnë të dhënat për koeficientin e zgjerimit, pastaj për shpejtësinë e zërit, densitetin, e së fundmi për ngjeshmërinë izentropike. Vlerat e koeficientit të korelacionit R^2 në mes të të dhënave eksperimentale dhe të korreluara janë shumë të larta përkatësisht, 0.99985 për koeficientin e zgjerimit, 0.99962 për densitetin, 0.99961 për shpejtësinë e zërit dhe 0.99957 për ngjeshmërinë izentropike. Pra për të gjitha vetitë termodinamike për sistemin kuaternar vlera e korelacionit R^2 në mes të të dhënave eksperimentale dhe të korreluara nuk është më e ulët sesa $R^2 = 0.99957$ ndërsa vlerat e APD-së nuk është më e lartë sesa 0.244. Këto rezultate konfirmojnë se modeli Jouyban – Acree ofron korrelacion shumë të saktë për të gjitha vetitë termodinamike për sistemin kuaternar të studiuar.

7.0 PARASHIKIMI I VETIVE TERMODINAMIKE SHITESË DUKE PËRDORUR MODELET GJEOMETRIKE

Modelet gjeometrike i përkasin metodave parashikuese të vetive termofizike shitesë të cilat përdoren gjerësisht për interpretimin dhe vlerësimin e vetive shitesë të sistemeve ternare. Meqenëse përcaktimi eksperimental i këtyre vetive në të gjithë intervalin e përbërjes së sistemit ternar shpesh është i vështirë të studiohet dhe gjithashtu kërkon kohë për tu realizuar, këto modele parashikuese janë veçanërisht të rëndësishme për vlerësimin e këtyre vetive shitesë të sistemeve ternare duke u bazuar në të dhënat e fituara eksperimentalisht nga nënsistemet binare përkatëse. Pra, me anë të këtyre modeleve, vetitë shitesë termofizike të sistemeve trenare mund të parashikohen duke u bazuar në sjelljen e tre përzierjeve binare përkatëse duke zbatuar rregullat gjeometrike të përzierjes. Për këtë arsye shpesh modelet gjeometrike nuk përdoren vetëm për qëllime parashikuese, por edhe si instrumente vlerësuese për saktësinë e të dhënave eksperimentale duke analizuar nëse sjellja ternare pasqyron sjelljen e përzierjeve binare përkatëse. Duke u bazuar në literaturë, modelet gjeometrike më të përdorura në literaturë, përfshijnë modelet simetrike të Kohler dhe Muggianu, dhe modelet asimetrike Toop dhe Hillert. Modele simetrike sugjerojnë se nënsistemet binare kontribuojnë në mënyrë të barabartë në parashikimin e vetive shitesë të sistemit ternar përkatës, përderisa modelet asimetrike veçojnë njërin nga përbërësit e zgjedhur duke i atribuar kontribute të pabarabarta sistemeve binare. Modelet simetrike janë zakonisht më të përshatshme kur të tre sistemet binare shfaqin sjellje joideale të krahasueshme me njëri tjetrin, ndërsa modelet asimetrike janë më të përshatshme për përshkrimin e sistemeve ku njëri prej përbërësve ndyshon shumë nga të tjerët për nga madhësia e molekulës, polariteti, apo aftësia për asocime ndërmolekulare. Përputhja e kënaqshme në mes të vlerave të parashikuara nga modelet dhe të dhënave eksperimentale tregon se sjellja ternare pasqyrohet nga bashkëveprimet në sistemet binare, ndërsa shmangiet më të mëdha tregojnë praninë e ndërveprimeve më specifike të cilat nuk përshkruhen plotësisht nga të dhënat binare.

7.1 PARASHIKIMI I VETIVE TERMODINAMIKE SHITESË PËR SISTEMET TERNARE

Për përzjerjet ternare të studiuara, modelet simetrike dhe asimetrike janë përdorur për parashikimin e vetive termofizike shtesë të tilla si vëllimi molar shtesë dhe ngjeshmëria izentropike shtesë^[174-176]. Modelet simetrike të përdorura janë modelet e Kohler^[25] dhe Muggianu^[26], ndërsa modelet asimetrike të përdorura janë ato të Toop dhe Hillert^[27]. Qëllimi kryesor i përdorimit të këtyre modeleve është të vlersohet aftësia e tyre për të parashikuar vetitë termofizike shtesë për sistemet ternare duke u bazuar në kontributet përkatëse binare. Një analizë e tillë, shpjegon lidhjen në mes të sjelljes binare dhe asaj ternare të komponentëve në të dy llojet e përzjerjes. Modelet parashikuese të përdorura shprehen nëpërmjet ekuacioneve si më poshtë:

Modeli Kohler

$$Y_{123}^E = (x_1 + x_2)^2 Y_{12}^E \left(\frac{x_1}{x_1 + x_2}; \frac{x_2}{x_1 + x_2} \right) + (x_1 + x_3)^2 Y_{13}^E \left(\frac{x_1}{x_1 + x_3}; \frac{x_3}{x_1 + x_3} \right) + (x_2 + x_3)^2 Y_{23}^E \left(\frac{x_2}{x_2 + x_3}; \frac{x_3}{x_2 + x_3} \right) \quad (55)$$

Modeli Muggianu

$$Y_{123}^E = \frac{4x_1x_2}{(1+x_1-x_2)(1+x_2-x_1)} Y_{12}^E \left(\frac{1+x_1-x_2}{2}; \frac{1+x_2-x_1}{2} \right) + \frac{4x_1x_3}{(1+x_1-x_3)(1+x_3-x_1)} Y_{13}^E \left(\frac{1+x_1-x_3}{2}; \frac{1+x_3-x_1}{2} \right) + \frac{4x_2x_3}{(1+x_2-x_3)(1+x_3-x_2)} Y_{23}^E \left(\frac{1+x_2-x_3}{2}; \frac{1+x_3-x_2}{2} \right) \quad (56)$$

Modeli Toop^a

$$Y_{123}^E = \frac{x_2}{1-x_1} Y_{12}^E(x_1; 1-x_1) + \frac{x_3}{1-x_1} Y_{13}^E(x_1; 1-x_1) + (1-x_1)^2 Y_{23}^E \left(\frac{x_2}{x_2+x_3}; \frac{x_3}{x_2+x_3} \right) \quad (57)$$

Modeli Toop^b

$$Y_{123}^E = \frac{x_1}{1-x_2} Y_{12}^E(1-x_2; x_2) + (1-x_2)^2 Y_{13}^E \left(\frac{x_1}{x_1+x_3}; \frac{x_3}{x_1+x_3} \right) + \frac{x_3}{1-x_2} Y_{23}^E(x_2; 1-x_2) \quad (58)$$

Modeli Toop^c

$$Y_{123}^E = (1 - x_3)^2 Y_{12}^E \left(\frac{x_1}{x_1 + x_2}; \frac{x_2}{x_1 + x_2} \right) + \frac{x_1}{1 - x_3} Y_{13}^E(1 - x_3; x_3) + \frac{x_2}{1 - x_3} Y_{23}^E(1 - x_3; x_3) \quad (59)$$

Modeli Hillert^a

$$Y_{123}^E = \frac{x_2}{1 - x_1} Y_{12}^E(x_1; 1 - x_1) + \frac{x_3}{1 - x_1} Y_{13}^E(x_1; 1 - x_1) + \frac{x_2 x_3}{v_{23} v_{32}} Y_{23}^E(v_{23}; v_{32}) \quad (60)$$

$$\text{ku: } v_{23} = \frac{1+x_2-x_3}{2} \text{ dhe } v_{32} = \frac{1+x_3-x_2}{2}$$

Modeli Hillert^b

$$Y_{123}^E = \frac{x_1}{1 - x_2} Y_{12}^E(1 - x_2; x_2) + \frac{x_1 x_3}{v_{13} v_{31}} Y_{13}^E(v_{13}; v_{31}) + \frac{x_3}{1 - x_1} Y_{23}^E(x_2; 1 - x_2) \quad (61)$$

$$\text{ku: } v_{13} = \frac{1+x_1-x_3}{2} \text{ dhe } v_{31} = \frac{1+x_3-x_1}{2}$$

Modeli Hillert^c

$$Y_{123}^E = \frac{x_1 x_2}{v_{12} v_{21}} Y_{12}^E(v_{12}; v_{21}) + \frac{x_1}{1 - x_3} Y_{13}^E(1 - x_3; x_3) + \frac{x_2}{1 - x_3} Y_{23}^E(1 - x_3; x_3) \quad (62)$$

$$\text{ku: } v_{12} = \frac{1+x_1-x_2}{2} \text{ dhe } v_{21} = \frac{1+x_2-x_1}{2}$$

Y_{123}^E – vetitë shtesë (V_m^E , dhe κ_S^E), Y_{12}^E – kontributi binar i çiftit 1-2, Y_{13}^E – kontributi binar i çiftit 1-3, Y_{23}^E – kontributi binar i çiftit 2-3, x_1, x_2, x_3 – fraksionet molare përkatëse.

Si tregues statistikor për të testuar aftësinë e këtyre modeleve gjeometrike si parashikues të vetive termodinamike shtesë për përzjerjet ternare është përdorur rrënja katrore e shmangies mesatare(RMSD):

$$RMSD = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |(Y_{i,mod} - Y_{i,exp})^2|} \quad (63)$$

ku Y i referohet vetive termodinamike shtesë si V_m^E dhe κ_S^E , n është numri i matjeve, exp i referohet të dhënave eksperimentale dhe mod i referohet të dhënave të modeluara.

7.1.1 Propan-1-ol (1) + piridinë (2) + nitrobenzen (3)

Të gjitha modelet gjeometrike të përdorura për të parashikuar V_m^E dhe κ_S^E në temperaturën 298.15 K për sistemin ternar propan-1-ol + piridinë + nitrobenzen janë paraqitur në **tabelën 6**. Sipas tabelës, modeli Hillert i tipit b jep vlerën më të ulët të devijimit për V_m^E ($0.016 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) që do të thotë se është modeli që jep performancën më të mirë në parashikimin e vëllimit molar shtesë të këtij sistemi ternar në temperaturë 298.15 K. Rrjedhimisht kjo tregon se modeli riprodhon në mënyrë të knaqshme sjelljen e përgjithshme të sistemit duke trajtuar piridinën si komponente asimetrike. Vlen të theksohet se vlera e devijimit të këtij modeli është shumë e përafërt me vlerën e papërcaktueshmërisë së zgjeruar ($U(V_m^E) = 0.015 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) të këtij sistemi ternar.

Tabela 6. Rrënja katrore e shmangies mesatare (RMSD) të vlerave eksperimentale dhe vlerave të modeluara për sistemin ternar, propan-1-ol (1) + piridinë (2) + nitrobenzen (3) në temperaturën 298.15 K në shtypje lokale atmosferike.

Vetia/Modeli	V_m^E	κ_S^E
Kohler	0.029	4.1
Muggianu	0.025	2.0
Toop ^a	0.054	3.0
Toop ^b	0.023	5.4
Toop ^c	0.021	7.5
Hillert ^a	0.054	3.0
Hillert ^b	0.016	4.1
Hillert ^c	0.021	7.2

^aPropan-1-ol është komponenta asimetrike

^bPiridina është komponenta asimetrike

^cNitrobenzeni është komponenta asimetrike

Krahasimi i të dhënave eksperimentale të korreluara me ekuacionin e Cibulkës me vlerat fituara nga përdorimi i modelit gjeometrik Hillert i tipit b për vëllimin molar shtesë për këtë sistem ternar është paraqitur në **figurën 56**. Shihet se përputhja ndërmjet izovijave të korreluara dhe atyre të parashikuara është më e mirë pranë kufijve binarë, ndërsa devijime më të mëdha vërehen në regjionin qendror të grafikut. Sjellja e tillë e këtyre modeleve është e pritshme, kjo përshkak se modelet gjeometrike bazohen vetëm në kontribute binare dhe si rrjedhoj janë shumë më të sakta pranë nënsistemeve binare sesa në pjesën e brendshme të grafikut.

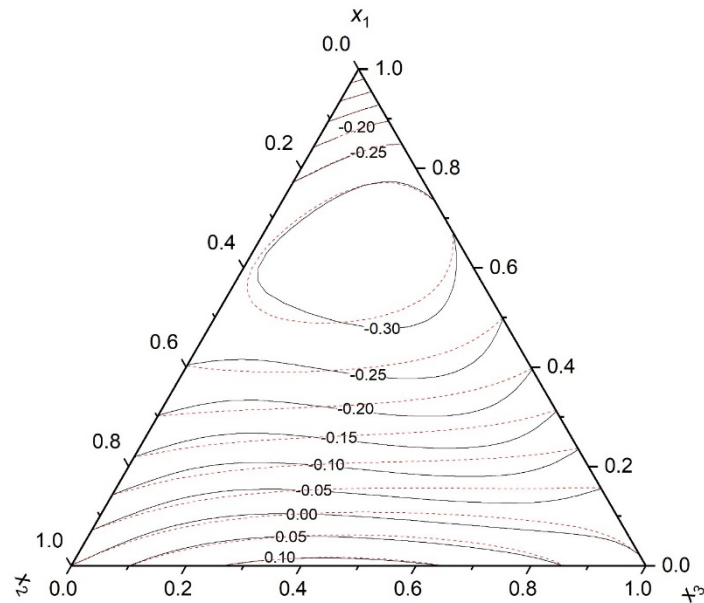


Figura 56. Izovijat e vëllimit molar shtesë të sistemit ternar propan-1-ol (1) + piridinë (2) + nitrobenzen (3) në temperaturën 298.15 K; (—) korelimet sipas Cibulkes, (---) modeli asimetrik Hillert^b.

Në anën tjetër, **tabelën 6**, tregon se modeli simetrik Muggianu jep vlerën më të ulët të devijimit për κ_S^E (2.0 T Pa^{-1}), që edhe e identifikon atë si modelin me performancën më të mirë për parashikimin e ngjeshmërisë izentropike shtesë për këtë sistem trenar. Vlera e devijimit të këtij modeli është shumë e përafërt me vlerën e papërcaktueshmërisë së zgjeruar ($U(\kappa_S^E) = 1.9 \text{ T Pa}^{-1}$). Ndryshe nga rasti i vëllimit molar shtesë, rezultate më të mira për parashikimin e ngjeshmërisë izentropike shtesë jep modeli simetrik Muggianu. Kjo do të thotë se sjella e κ_S^E në këtë sistem varet në mënyrë të barabartë nga të tre çiftet binare pa qenë e nevojshme t'i jepet përparësi njërës komponente (duke e konsideruar atë si asimetrik).

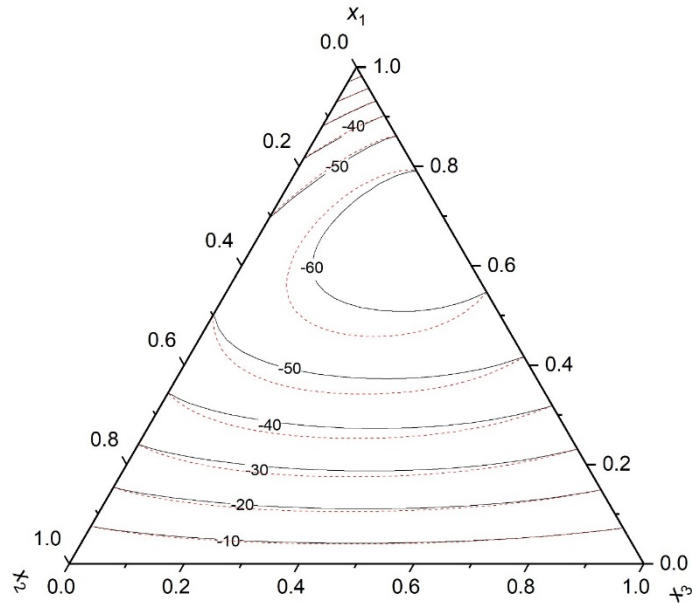


Figura 57. Izovijata e ngjeshmërisë izentropike shtesë të sistemit ternar propan-1-ol (1) + piridinë (2) + nitrobenzen (3) në temperaturën 298.15 K; (—) korelimet sipas Cibulkes, (---) modeli simetrik Muggianu.

Krahasimi i të dhënave eksperimentale të korreluara me ekuacionin e Cibulkës me vlerat e fituara nga përdorimi i modelit gjeometrik Muggianu për ngjeshmërinë izentropike shtesë për sistemin ternar në shqyrtim është paraqitur në **figurën 57**. Nga figura, shihet se modeli parashikon shumë mirë sjelljen e sistemit, pasi që izovijata e parashikuara ndjekin nga afër vlerat e korreluara. Përputhja është veçanërisht e kënaqshme pranë kufijve binarë, ndërsa devijime të vogla vërehen në regjionin qendror të përbërjes.

7.1.2. Propan-1-ol (1) + piridinë (2) + benzen (4)

Shmangiet ndërmjet vlerave eksperimentale të matura në këtë studim me ato që parashikojnë modelet gjeometrike të përdorura për V_m^E dhe κ_S^E të sistemit ternar propan-1-ol + piridinë + benzen në temperaturë 298.15 K jepen në **tabelën 7**. Ky model riprodhon në mënyrë të kënaqshme sjelljen e përgjithshme të sistemit duke konsideruar piridinën si komponente asimetrike. Papërcaktueshmëria e zgjeruar për këtë sistem ternar vlersohet të jetë ($U(V_m^E) = 0.008 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) për vëllimin molar shtesë përkatësisht ($U(\kappa_S^E) = 1.9 \text{ T Pa}^{-1}$) për ngjeshmërinë izentropike shtesë. Nga tabela shihet se, modeli Hillert i tipit b jep vlerën më të ulët të devijimit për V_m^E ($0.029 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) dhe për κ_S^E (3.7 T Pa^{-1}) që do të thotë se ky model jep performacën më të mirë në parashikimin e vëllimit molar shtesë dhe ngjeshmërisë izentropike shtesë të këtij sistemi ternar në

temperaturën 298.15 K. Ky model riprodhon në mënyrë të kënaqshme sjelljen e përgjithshme të sistemit duke konsideruar piridinën si komponente asimetrike. Papërcaktueshmëria e zgjeruar për këtë sistem trenar vlersohet të jetë $U(V_m^E) = 0.008 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ për vëllimin molar shtesë përkatësisht $U(\kappa_S^E) = 1.9 \text{ T Pa}^{-1}$ për ngjeshmërinë izentropike shtesë.

Tabela 7. Rrënja katrore e shmangies mesatare (RMSD) të vlerave eksperimentale dhe vlerave të modeluara për sistemin ternar, propan-1-ol (1) + piridinë (2) + benzen (4) në temperaturën 298.15 K në shtypje lokale atmosferike.

Vetia/Modeli	V_m^E	κ_S^E
Kohler	0.043	5.8
Muggianu	0.042	5.6
Toop ^a	0.064	8.8
Toop ^b	0.032	4.2
Toop ^c	0.033	4.2
Hillert ^a	0.065	8.8
Hillert ^b	0.029	3.7
Hillert ^c	0.034	4.4

^aPropan-1-ol është komponenta asimetrike

^bPiridina është komponenta asimetrike

^cBenzeni është komponenta asimetrike

Krahasimi i të dhënave eksperimentale të korreluara me ekuacionin e Cibulkës me vlerat e fituara nga përdorimi i modelit gjeometrik Hillert të tipit b për vëllimin molar shtesë për këtë sistem është paraqitur në **figurën 58**. Në figurë, shihet se përputhja ndërmjet izovijave të korreluara dhe atyre të parashikuara është më e mirë pranë kufijve binarë, ndërsa devijime më të dukshme shfaqen në regjionin qendror të përbërjes. Modelet e tilla bazohen vetëm në kontributet e sistemeve binare që do të thotë se parashikimet janë shumë më të sakta në brinjët e trekëndëshit, pra pranë nënsistemeve binare, në krahasim me pjesën qendrore të trekëndëshit. Vlerat më të ulta të devijimit të modelit Hillert të tipit b në krahasim me modelet tjera, tregon se trajtimi i piridinës si komponente asimetrike është i përshtatshëm për përshkrimin e V_m^E të këtij sistemi.

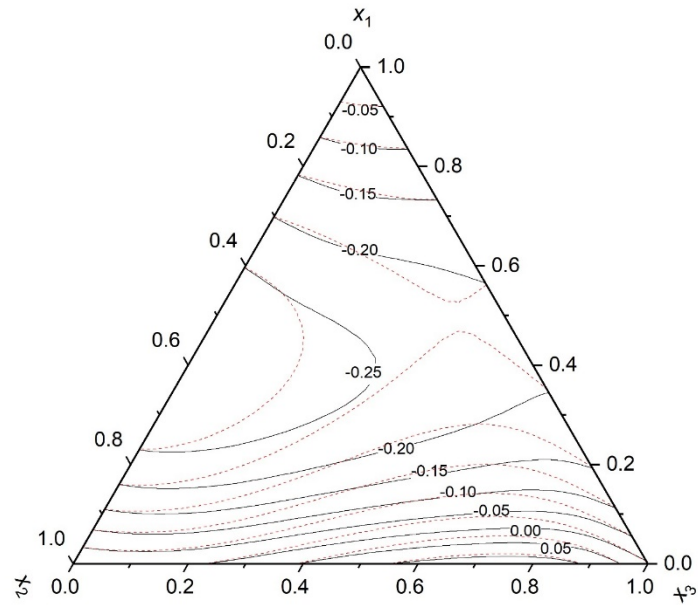


Figura 58. Izovijat e vëllimit molar shtesë të sistemit ternar propan-1-ol (1) + piridinë (2) + benzen (4) në temperaturën 298.15 K; (—) korelimet sipas Cibulkes, (---) modeli asimetrik Hillert^b.

Tabela 7, tregon gjithashtu se modeli asimetrik Hillert i tipit b për ngjeshmërinë izentropike shtesë jep vlera më të ulëta të devijimit për κ_S^E në krahasim me modelet tjera. Ashtu si në rastin e V_m^E , parashikimi më i mirë i κ_S^E arrihet kur piridina zgjidhet si përbërësi asimetrik në mënyrë që përfaqësimi i sjelljes së ngjeshmërisë izentropike shtesë të përshkruhet më mirë në krahasim me modelet tjera të shqyrtuara.

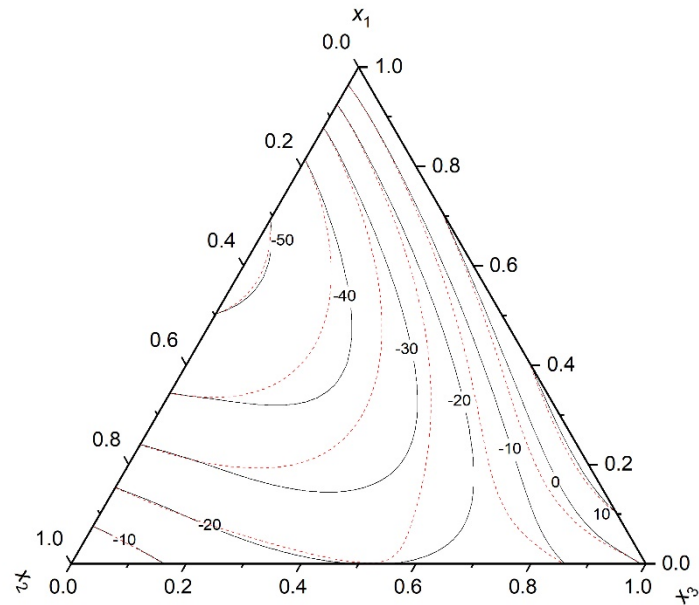


Figura 59. Izovijata e ngjeshmërisë izentropike shtesë të sistemit ternar propan-1-ol (1) + piridinë (2) + benzen (4) në temperaturën 298.15 K; (—) korrelimet sipas Cibulkës, (---) modeli asimetric Hillert^b.

Krahasimi i të dhënave eksperimentale të korrelyuara me ekuacionin e Cibulkës me vlerat e fituara nga përdorimi i modelit gjeometrik Hillert të tipit b për ngjeshmërinë izentropike shtesë për sistemin ternar në shqyrtim është paraqitur në **figurën 59**. Nga figura shihet se përputhja ndërmjet izovijave të korrelyuara dhe atyre të parashikuara është më e mirë pranë kufijve binarë për shkak se modelet gjeometrike për parashikimin e këtyre sjelljeve bazohen në kontributet binare, ndërsa devijime të dukshme vërehen në regjioni qëndror të përbërjes.

7.1.3. Propan-1-ol (1) + nitrobenzen (3) + benzen (4)

Shmangiet ndërmjet vlerave eksperimentale të matura në këtë studim me ato që parashikojnë modelet gjeometrike të përdorura për V_m^E dhe κ_S^E të sistemit ternar propan-1-ol + nitrobenzen + benzen në temperaturën 298.15 K janë paraqitur në **tabelën 8**. Nga tabela vlersojmë se modeli simetrik Muggianu jep vlerën më të ultë të devjimit për V_m^E ($0.010 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) që do të thotë se ky model përshkruan më mirë vëllimin molar shtesë të këtij sistemi në temperaturë 298.15 K. Kjo tregon se modeli përfaqëson në mënyrë të knaqshme sjelljen e përgjithshme të sistemit. Vlen të theksohet se vlera e devjimit të këtij modeli është më e vogël ($0.010 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) sesa vlera e papërcaktueshmërisë së zgjeruar ($U(V_m^E) = 0.012 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) për vëllimin molar shtesë të këtij sistemi.

Tabela 8. Rrënja katrore e shmangies mesatare (RMSD) të vlerave eksperimentale dhe vlerave të modeluara për sistemin ternar, propan-1-ol (1) + nitrobenzen (3) + benzen (4) në temperaturën 298.15 K në shtypje lokale atmosferike.

Vetia/Modeli	V_m^E	κ_S^E
Kohler	0.011	4.9
Muggianu	0.010	5.3
Toop ^a	0.036	10.2
Toop ^b	0.037	1.7
Toop ^c	0.016	4.1
Hillert ^a	0.036	10.4
Hillert ^b	0.038	1.4
Hillert ^c	0.015	4.8

^aPropan-1-ol është komponenta asimetrike

^bNitrobenzeni është komponenta asimetrike

^cBenzeni është komponenta asimetrike

Krahasimi i të dhënave eksperimentale të korreluara me ekuacionin e Cibulkës me vlerat e fituara nga përdorimi i modelit simetrik të Muggianu për vëllimin molar shtesë për sistemin propan-1-ol + nitrobenzen + benzen është paraqitur në **figurën 60**. Nga figura shihet se, përputhja ndërmjet izovijave të korreluara dhe atyre të parashikuara është më e mirë pranë kufijëve binarë përshkak se modelet gjeometrike bazohen vetëm në kontribute binare dhe si rezultat japin parashikime më të sakta afër nënsistemeve binare, në anën tjetër, devijime të dukshme vërehen në izovijën me vlerë -0.10, pra në regjionin e brendshëm trekëndëshit. Në përgjithësi, mund të themi se izovijat e modelit përputhen mirë me vlerat eksperimentale të korreluara.

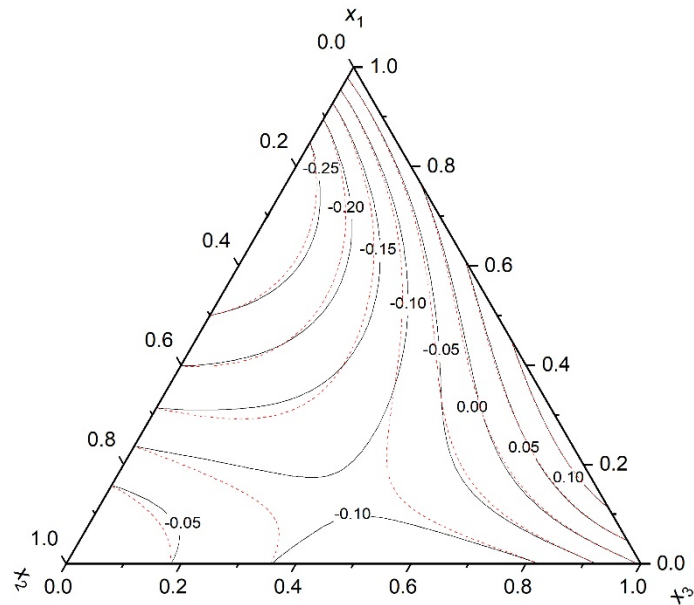


Figura 60. Izovijat e vëllimit molar shtesë të sistemit ternar *propan-1-ol* (1) + *nitrobenzen* (3) + *benzen* (4) në temperaturën 298.15 K; (—) korelimet sipas *Cibulkes*, (---) modeli simetrik *Muggianu*.

Nga **tabela 8**, vlerësojmë gjithashtu se modeli asimetrik Hillert i tipit b përshkruan më saktë sjelljen e ngjeshmërisë izentropike shtesë për këtë sistem i cili ka vlerën më të ulët të devijimit (1.4 T Pa^{-1}) në krahasim me modelet e tjera të shqyrtuara. Vlera e shmangies së këtij modeli për parashikimin e κ_S^E , ka vlerën më të ulët sesa papërcaktueshmëria e zgjeruar ($U(\kappa_S^E) = 1.9 \text{ T Pa}^{-1}$).

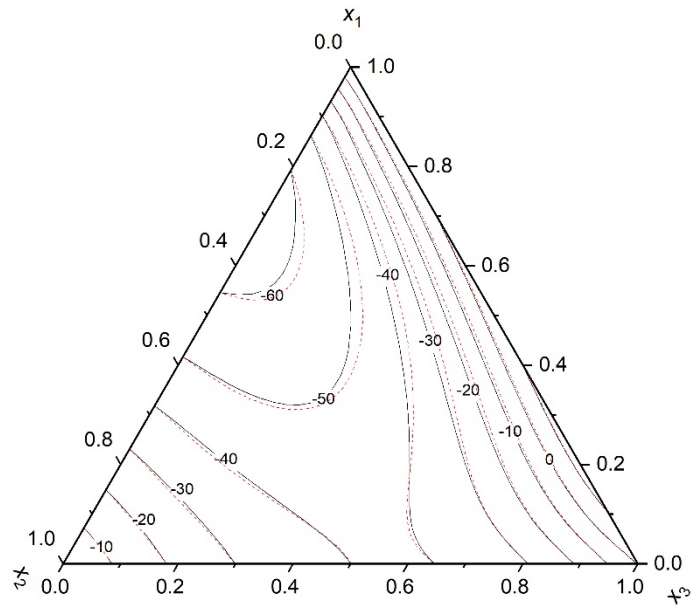


Figura 61. Izovijat e ngjeshmërisë izentropike shtesë të sistemit ternar propan-1-ol (1) + nitrobenzen (3) + benzen (4) në temperaturën 298.15 K; (—) korelimet sipas Cibulkes, (---) modeli asimetrik Hillert^b

Krahasimi i të dhënave eksperimentale të korreluara me ekuacionin e Cibulkës me vlerat e fituara nga përdorimi i modelit gjeometrik Hillert të tipit b për ngjeshmërinë izentropike shtesë për sistemin ternar në shqyrtim është paraqitur në **figurën 61**. Si figura, po ashtu edhe treguesi statistikor i paraqitur në **tabelën 8**, tregon izovijat e të dhënave eksperimentale të korreluara dhe izovijat e modelit përputhen mjaft mirë njëra me tjetrën dhe se sjellja e ngjeshmërisë izentropike shtesë në këtë sistem ternar përshkruhet më së miri kur nitrobenzeni trajtohet si komponente asimetrike.

7.1.4. Piridinë (2) + nitrobenzen (3) + benzen (4)

Shmangiet ndërmjet vlerave eksperimentale të matura në këtë studim me ato që parashikojnë modelet gjeometrike simetrike dhe asimetrike të përdorura për V_m^E dhe κ_S^E të sistemit ternar piridinë + nitrobenzen + benzen në temperaturën 298.15 K janë paraqitur në **tabelën 9**. Nga tabela shihet se modeli asimetrik Toop i tipit c, tregon performancë më të mirë për parashikimin e vëllimit molar shtesë të këtij sistemi ternar në temperaturë 298.15 K. Vlera e devijimit për modelin Toop të tipit c ($0.017 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) tregon se ky model riprodhon në mënyrë të knaqshme sjelljen e përgjithshme të sistemit. Këtë e konfirmon edhe vlera e papërcaktueshmërisë së zgjeruar ($U(V_m^E) = 0.011 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) e cila është e përafërt me vlerën devijimit të këtij modeli.

Tabela 9. Rrënja katrore e shmangies mesatare (RMSD) të vlerave eksperimentale dhe vlerave të modeluara për sistemin ternar, piridinë (2) + nitrobenzen (3) + benzen (4) në temperaturën 298.15 K në shtypje lokale atmosferike.

Vetia/Modeli	V_m^E	κ_S^E
Kohler	0.027	0.8
Muggianu	0.026	0.6
Toop ^a	0.033	0.9
Toop ^b	0.031	1.8
Toop ^c	0.017	0.6
Hillert ^a	0.033	0.7
Hillert ^b	0.030	1.8
Hillert ^c	0.017	0.7

^aPiridina është komponenta asimetrike

^bNitrobenzeni është komponenta asimetrike

^cBenzeni është komponenta asimetrike

Krahasimi i të dhënave eksperimentale të korreluara me ekuacionin e Cibulkës me vlerat e fituara nga përdorimi i modelit asimetrik Toop të tipit c për vëllimin molar shtesë për sistemin piridinë + nitrobenzen + benzen është paraqitur në **figurën 62**. Përputhja ndërmjet izovijave të korreluara dhe atyre të parashikuara është më e mirë pranë kufijve binarë, ndërsa shmangiet bëhen të dukshme në zonën qendrore të trekëndëshit të përbërjes. Sjellje të tilla janë tipike për modelet gjeometrike pasi ato bazohen vetëm në kontributet binare dhe si rrjedhojë japin parashikime më të sakta pranë regjionit të sistemeve binare në krahasim me pjesën e brendshme të trekëndëshit. Duhet theksuar se në këtë sistem, rezultatet stastikore konfirmojnë se modelet asimetrike veçanërisht të tipit c, të cilat konsiderojnë benzenin komponente asimetrike, shfaqen më të përshtatshmit për parashikimin e V_m^E të këtij sistemi ternar.

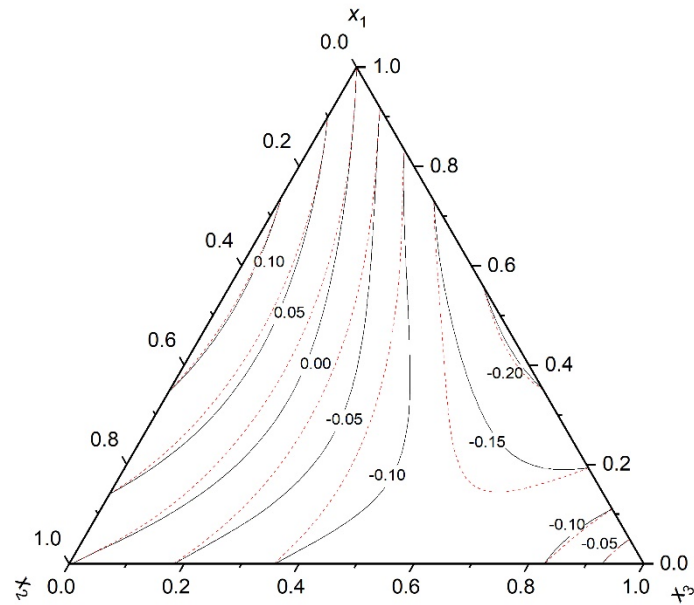


Figura 62. Izovijat e vëllimit molar shtesë të sistemit ternar piridinë (2) + nitrobenzen (3) + benzen (4) në temperaturën 298.15 K; (—) korelimet sipas Cibulkes, (---) modeli asimetrik Toop^c.

Nga **tabela 9**, vlerësojmë gjithashtu se modeli simetrik Muggianu përshkruan më së miri sjelljen e ngjeshmërisë izentropike shtesë për këtë sistem, i cili ka vlerën më të ulët të devjimit për κ_S^E (0.6 T Pa⁻¹). Duhet theksuar devijimi i këtij modeli për parashikimin e κ_S^E , ka vlerë më të ulët sesa papërcaktueshmëria e zgjeruar ($U(\kappa_S^E) = 1.4$ T Pa⁻¹) e matjeve të κ_S^E për këtë sistem.

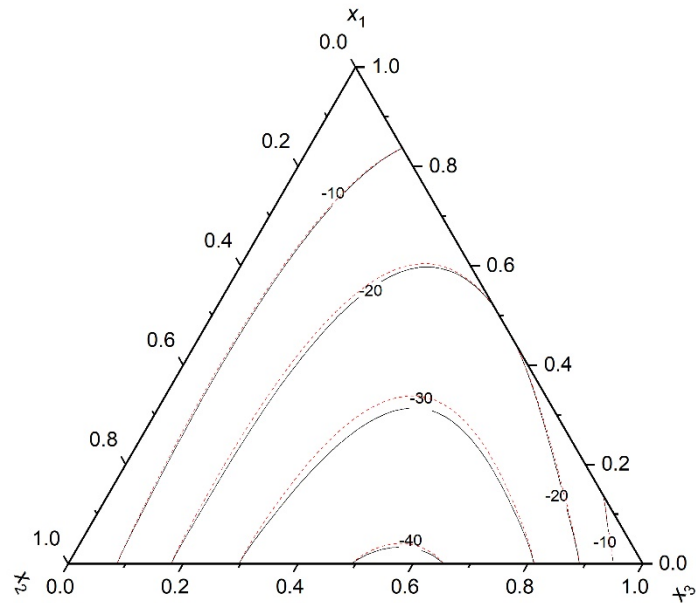


Figura 63. Izovijata e ngjeshmërisë izentropike shtesë të sistemit ternar piridinë (2) + nitrobenzen (3) + benzen (4) në temperaturën 298.15 K; (—) korelimet sipas Cibulkes, (---) modeli simetrik Muggianu.

Krahasimi i të dhënave eksperimentale të korreluara me ekuacionin e Cibulkës me vlerat e fituara nga përdorimi i modelit simetrik Muggianu për ngjeshmërinë izentropike shtesë për sistemin piridinë + nitrobenzen + benzen është paraqitur në **figurën 63**. Si nga figura ashtu edhe nga rezultatet statistikore të paraqitura në **tabelën 9**, tregojnë se ngjeshmëria izentropike shtesë mund të përshkruhet në mënyrë të kënaqshme përmes këtij modeli. Izovijata e parashikuara nga modeli i përshkruhet nga afër izovijata e korreluara nga të dhënat eksperimentale dhe se përputhja është e shumë e mirë jo vetëm pranë kufinjëve binarë por edhe në pjesën qendrore të përbërjes.

7.2 PARASHIKIMI I VETIVE TERMODINAMIKE SHITESË PËR SISTEMIN KUATERNAR

Për përzierjen kuaternare të studiuar, modelet simetrike dhe asimetrike janë përdorur për parashikimin e vetive termofizike shtesë të tilla si vëllimi molar shtesë dhe ngjeshmëria izentropike shtesë. Modelet simetrike të përdorura janë modelet e Kohler dhe Muggianu, ndërsa modelet asimetrike të përdorura janë ato të Toop dhe Hillert. Modelet e tilla janë zhvilluar në atë mënyrë që të mund të përdoren për parashikimin e vetive termofizike edhe për sistemin kuaternar. Ato duken kështu:

Modeli Kohler

$$\begin{aligned}
Y_{1234}^E &= (x_1 + x_2)^2 Y_{12}^E \left(\frac{x_1}{x_1 + x_2}; \frac{x_2}{x_1 + x_2} \right) + (x_1 + x_3)^2 Y_{13}^E \left(\frac{x_1}{x_1 + x_3}; \frac{x_3}{x_1 + x_3} \right) \\
&+ (x_1 + x_4)^2 Y_{14}^E \left(\frac{x_1}{x_1 + x_4}; \frac{x_4}{x_1 + x_4} \right) + (x_2 + x_3)^2 Y_{23}^E \left(\frac{x_2}{x_2 + x_3}; \frac{x_3}{x_2 + x_3} \right) \\
&+ (x_2 + x_4)^2 Y_{24}^E \left(\frac{x_2}{x_2 + x_4}; \frac{x_4}{x_2 + x_4} \right) + (x_3 + x_4)^2 Y_{34}^E \left(\frac{x_3}{x_3 + x_4}; \frac{x_4}{x_3 + x_4} \right)
\end{aligned} \tag{64}$$

Modeli Muggianu

$$\begin{aligned}
Y_{1234}^E &= \frac{4x_1x_2}{(1+x_1-x_2)(1+x_2-x_1)} Y_{12}^E \left(\frac{1+x_1-x_2}{2}; \frac{1+x_2-x_1}{2} \right) \\
&+ \frac{4x_1x_3}{(1+x_1-x_3)(1+x_3-x_1)} Y_{13}^E \left(\frac{1+x_1-x_3}{2}; \frac{1+x_3-x_1}{2} \right) \\
&+ \frac{4x_1x_4}{(1+x_1-x_4)(1+x_4-x_1)} Y_{14}^E \left(\frac{1+x_1-x_4}{2}; \frac{1+x_4-x_1}{2} \right) \\
&+ \frac{4x_2x_3}{(1+x_2-x_3)(1+x_3-x_2)} Y_{23}^E \left(\frac{1+x_2-x_3}{2}; \frac{1+x_3-x_2}{2} \right) \\
&+ \frac{4x_2x_4}{(1+x_2-x_4)(1+x_4-x_2)} Y_{24}^E \left(\frac{1+x_2-x_4}{2}; \frac{1+x_4-x_2}{2} \right) \\
&+ \frac{4x_3x_4}{(1+x_3-x_4)(1+x_4-x_3)} Y_{34}^E \left(\frac{1+x_3-x_4}{2}; \frac{1+\boxtimes_4-x_3}{2} \right)
\end{aligned} \tag{65}$$

Modeli Toop

$$\begin{aligned}
Y_{1234}^E &= \frac{x_2}{1-x_1} Y_{12}^E(x_1; 1-x_1) + \frac{x_3}{1-x_1} Y_{13}^E(x_1; 1-x_1) \\
&+ \frac{x_4}{1-x_1} Y_{14}^E(x_1; 1-x_1) + (x_2 + x_3)^2 Y_{23}^E \left(\frac{x_2}{x_2 + x_3}; \frac{x_3}{x_2 + x_3} \right) \\
&+ (x_2 + x_4)^2 Y_{24}^E \left(\frac{x_2}{x_2 + x_4}; \frac{x_4}{x_2 + x_4} \right) + (x_3 + x_4)^2 Y_{34}^E \left(\frac{x_3}{x_3 + x_4}; \frac{x_4}{x_3 + x_4} \right)
\end{aligned} \tag{66}$$

Modeli Hillert

$$\begin{aligned}
Y_{1234}^E = & \frac{x_2}{1-x_1} Y_{12}^E(x_1; 1-x_1) + \frac{x_3}{1-x_1} Y_{13}^E(x_1; 1-x_1) + \frac{x_4}{1-x_1} Y_{13}^E(x_1; 1-x_1) \\
& + \frac{4x_2x_3}{(1+x_2-x_3)(1+x_2-x_3)} Y_{23}^E\left(\frac{1+x_2-x_3}{2}; \frac{1+x_3-x_2}{2}\right) \\
& + \frac{4x_2x_4}{(1+x_2-x_4)(1+x_2-x_4)} Y_{24}^E\left(\frac{1+x_2-x_4}{2}; \frac{1+x_4-x_2}{2}\right) \\
& + \frac{4x_3x_4}{(1+x_3-x_4)(1+x_4-x_3)} Y_{34}^E\left(\frac{1+x_3-x_4}{2}; \frac{1+x_4-x_3}{2}\right) \quad (67)
\end{aligned}$$

Y_{1234}^E – vetitë shtesë (V_m^E , dhe κ_S^E), Y_{12}^E – kontributi binar i çiftit 1-2, Y_{13}^E – kontributi binar i çiftit 1-3, Y_{14}^E – kontributi binar i çiftit 1-4, Y_{23}^E – kontributi binar i çiftit 2-3, Y_{24}^E – kontributi binar i çiftit 2-4, Y_{34}^E – kontributi binar i çiftit 3-4, x_1, x_2, x_3 dhe x_4 fraksionet molare përkatëse.

Tregues statistikor për të testuar aftësinë e këtyre modeleve gjeometrike si parashikues të vetive termodinamike shtesë për përzjerjet kuaternare është përdorur rrënja katrore e shmangies mesatare (RMSD):

$$RMSD = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |(Y_{i,mod} - Y_{i,exp})^2|} \quad (68)$$

ku Y i referohet vetive termodinamike shtesë si V_m^E dhe κ_S^E , n është numri i matjeve, exp i referohet të dhënave eksperimentale dhe mod i referohet të dhënave të modeluara.

Meqenëse, në literaturën e publikuar nuk ka të dhëna të raportuara për matje eksperimentale apo të dhëna të modeluara, në mënyrë që të jetë e mundur krahasimi i rezultateve, atëherë modelet gjeometrike simetrike dhe asimetrike janë përdorur për të parashikuar vlerat e V_m^E dhe κ_S^E për këtë sistem kuaternar. Modelet e përdorura dhe devijimet mesatare për sistemin kuaternar propan-1-ol(1) + piridinë(2) + nitrobenzen(3) + benzen(4) në temperaturën 298.15K janë paraqitur në **tabelën 10**.

Tabela 10. Rrënja katrore e shmangies mesatare (RMSD) të vlerave eksperimentale dhe vlerave të modeluara për sistemin kuaternar, propan-1-ol(1) + piridinë(2) + nitrobenzen(3) + benzen(4) në temperaturën 298.15 K në shtypje lokale atmosferike.

Vetia/Modeli	V_m^E	κ_S^E
Kohler	0.029	4.9
Muggianu	0.030	5.1
Toop ^a	0.074	10.7
Toop ^b	0.020	3.8
Toop ^c	0.018	4.0
Hillert ^a	0.075	11.0
Hillert ^b	0.019	3.5
Hillert ^c	0.017	3.5

Krahasimi i të dhënave eksperimentale të korreluara me vlerat e fituara nga përdorimi i modelit gjeometrik Hillert të tipit c për vëllimin molar shtesë respektivisht Hillert të tipit b për ngjeshmërinë izentropike shtesë në të gjithë regjionin e temperaturave për sistemin kuaternar propan-1-ol(1) + piridinë(2) + nitrobenzen(3) + benzen(4) është paraqitur në **figurën 64**.

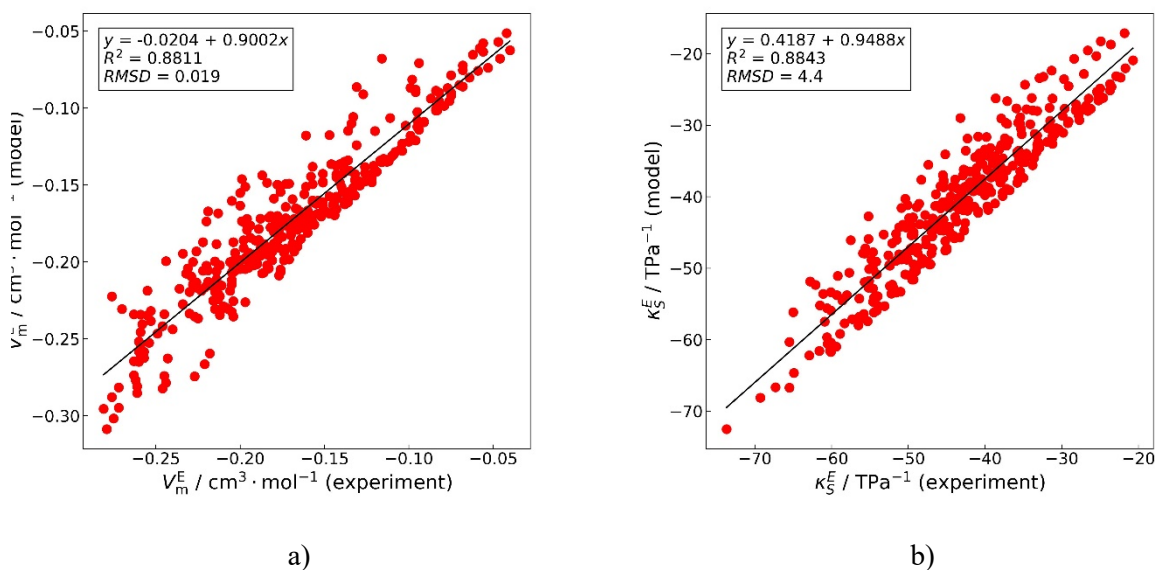


Figura 64. Parashikimi i vetive termodinamike shtesë të bazuar në modelin Hillert^c për vëllimin molar shtesë dhe modelin Hillert^b për ngjeshmërinë izentropike shtesë për sistemin kuaternar propan-1-ol(1) + piridinë(2) + nitrobenzen(3) + benzen(4).

Krahasimi i tillë ndërmjet vlerave eksperimentale dhe atyre të modeluara për vëllimin molar shtesë dhe ngjeshmërinë izentropike shtesë për sistemin propan-1-ol(1) + piridinë(2) + nitrobenzen(3) + benzen(4) tregon se modeli asimetrik Hillert b ka performancë më të lartë në parashikimin e këtyre

vetive termodinamike shtesë. Për vëllimin molar shtesë, modeli Hillert i tipit c jep korrelacion relativisht të mirë, me $R^2 = 0.8811$, ndërsa vlera e devijimit ($0.019 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) tregon se ky model riprodhon trendin e përgjithshëm të sistemit. Në mënyrë të ngjashme për ngjeshmërinë izentropike shtesë, modeli Hillert i tipit b jep korrelacion me vlerë $R^2 = 0.8843$, përderisa vlera e devijimit (4.4 T Pa^{-1}) tregon se ky model përshkruan në mënyrë të knaqshme trendin e përgjithshëm të sistemit. Vlera e devijimit (RMSD) të modelit për parashikimin e V_m^E , është më e ulët sesa vlera e papërcaktueshmërisë së zgjeruar ($U(V_m^E) = 0.024 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) të matjeve eksperimentale, përderisa në anën tjetër, vlera e devijimit të modelit për parashikimin e κ_S^E , ka vlerë më të lartë sesa përcaktueshmëria e zgjeruar ($U(\kappa_S^E) = 3.4 \text{ T Pa}^{-1}$) e matjeve të κ_S^E për këtë sistem. Rezultate të tilla janë të pritshme për sistemet me shumë komponente, kjo përshkak të kompleksitetit të kontributeve që vijnë nga pjesëmarrja molare e përbërësve në përzierje. Në përgjithësi mund të themi se modelet e tilla gjeometrike mund të konsiderohen të përshtatshme për parashikimin e vëllimit molar shtesë dhe ngjeshmërisë izentropike shtesë tek përzierjet me katër komponente. Sekuenca për vëllimin molar shtesë bazuar në vlerat e RSMD ndjek rendin: Hillert^c < Toop^c < Hillert^b < Toop^b < Kohler < Muggianu < Toop^a < Hillert^a. Sekuenca për ngjeshmërinë izentropike shtesë bazuar në vlerat e RSMD ndjekë rendin: Hillert^b = Hillert^c < Toop^b < Toop^c < Kohler < Muggianu < Toop^a < Hillert^a.

8.0 KONKLUSIONE

Në këtë hulumtim janë studiuar në mënyrë sistematike vetitë termofizike dhe termodinamike të përzierjeve binare, ternare dhe kuaternare të përbëra nga propan-1-oli, piridina, nitrobenzeni dhe benzeni në temperatura të ndryshme dhe presion atmosferik. Përmes matjeve eksperimentale të densitetit, shpejtësisë së zërit dhe indeksit të thyerjes, si dhe përmes llogaritjeve të vetive shtesë përkatëse, është bërë e mundur të vlerësohet sjellja joideale e këtyre përzierjeve dhe njëkohësisht të interpretohet natyra e bashkëveprimeve molekulare që karakterizojnë strukturën e tyre në fazën e lëngshme. Metodologjia e hulumtimit përfshin gjithashtu modelimin dhe parashikimin e vetive termofizike dhe termodinamike me qëllim testimin e përshtatshmërisë së këtyre modeleve ekzistuese. Bazuar në matjet e densitetit, shpejtësisë së zërit dhe indeksit të thyerjes janë llogaritur vëllimet molare shtesë, ngjeshmëria izentropike shtesë për sistemin kuaternar dhe sistemet ternare, ndërsa për sistemet binare përveç vëllimit molar shtesë dhe ngjeshmërisë izentropike shtesë është llogaritur edhe indeksi shtesë i thyerjes. Matjet eksperimentale të densitetit dhe shpejtësisë së zërit për sistemet binare, ternare dhe sistemin kuaternar janë realizuar në temperaturat 293.15K, 298.15K, 303.15K, 313.15K dhe 323.15 K ndërsa indeksi i thyerjes është matur vetëm për sistemet binare në temperaturën 298.15K.

Rezultatet e fituara tregojnë se sjellja termodinamike e sistemeve të studiuara është e lidhur ngushtë me natyrën kimike të përbërësve. Propanoli si alkool primar protik polar është i aftë të formojë lidhje hidrogjenore dhe gjithashtu ka veti vet-asocuese, piridina në anën tjetër si komponim heterociklik polar aprotik përmban çift elektronik të lirë në atomin e azotit e aftë për të pranuar lidhje hidrogjenore. Nitrobenzeni dhe benzeni, si komponime aromatike, njëri shumë polar aprotik ndërsa tjetri jopolar aprotik kontribuojnë përmes bashkëveprimeve dipol-dipol, dipol-dipol i induktuar, forcave të dispersionit, dhe bashkëveprimeve të mundshme π - π . Këto janë ndër arsyt kryesore pse përzierja e këtyre komponimeve nuk shfaq sjellje ideale, por shoqërohet me ndryshime të dukshme në vëllim molar, ngjeshmëri izentropike dhe indeks të thyerjes. Është vërejtur se me rritjen e temperaturës, densiteti dhe shpejtësia e zërit zvogëlohen për të gjitha lëngjet e përdorura.

Të dhënat eksperimentale të vetive shtesë për sistemet binare janë korreluar me sukses duke përdorur përdorur polinomet Redlich-Kister, ndërsa për përzierjet ternare korrelimi i vetive shtesë është bërë duke përdorur ekuacionin Cibulka. Përputhja e mirë ndërmjet të dhënave eksperimentale

dhe të dhënave të fituara nga këto ekuacione tregon se këto modele janë të përshtatshme për korrelimin e vetive shtesë të sistemeve të studiuara. Këto korrelime janë veçanërisht të rëndësishme sepse sigurojnë bazën e nevojshme për përdorimin e modeleve gjeometrike në parashikimin e vetive të këtyre sistemeve. Efikasiteti i këtyre modeleve tregohet edhe në sistemet binare dhe ternare. Në sistemet binare kjo arrihet duke përdorur numër të vogël të koeficientëve RK dhe duke rezultuar në vlera të devijimeve më të vogla sesa vlera e papërcaktueshmërisë së zgjeruar ($k = 2$). Ngjashëm, edhe tek sistemet ternare, ekuacioni i Cibulka është treguar shumë efikas në korrelimin e vetive shtesë duke dhënë vlera të shmangies standarde më të ulëta sesa vlerat e papërcaktueshmërisë së zgjeruar.

Vetitë termodinamike shtesë dhe indeksi shtesë i thyerjes për sistemet binare janë korreluar duke përdorur polinomet e Redlich-Kisterit (RK). Vëllimi molar shtesë është korreluar me 2 parametra për sistemet nitrobenzen + benzen dhe piridinë + nitrobenzen në temperaturat 313.15 K dhe 323.15K. Sistemet propan-1-ol + piridinë dhe piridinë + nitrobenzen në temperaturat 293.15K, 298.15K, dhe 303.15K janë korreluar me 3 parametra RK për V_m^E . Sistemet propan-1-ol + nitrobenzen dhe piridinë + benzen (përveç temperaturës 323.15K) janë korreluar duke përdorur 4 parametra, ndërsa sistemet propan-1-ol + benzen, dhe piridinë + benzen në temperaturën 323.15K janë korreluar me 5 parametra RK për V_m^E . Për ngjeshmërinë izentropike shtesë përzierja piridinë + nitrobenzen është korreluar me 2 parametra RK, ndërsa përzierjet piridinë + nitrobenzen dhe nitrobenzen + benzen në temperaturën 303.15K dhe 323.15K janë korreluar me 3 parametra RK. Me 4 parametra është korreluar përzierja propan-1-ol + piridinë përveç temperaturës 323.15K, pastaj përzierja propan-1-ol + benzen në temperaturat 293.15K dhe 293.15 K, dhe përzierja nitrobenzen + benzen në temperaturat 303.15K dhe 323.15K. Përzierja propan-1-ol + piridinë në temperaturën 323.15K, dhe përzierja propan-1-ol + nitrobenzen janë korreluar me 5 parametra RK për κ_S^E . Për indeksin shtesë të thyerjes në temperaturë 298.15K, përzierja piridinë + nitrobenzen është korreluar me një parametër RK, përzierja propan-1-ol + piridinë, propan-1-ol + nitrobenzen, piridinë + benzen dhe nitrobenzen + benzen është korreluar me 2 parametra, ndërsa përzierja propan-1-ol + benzen korrelohet me 4 parametra RK.

Vëllimi molar shtesë dhe ngjeshmëria izentropike shtesë për sistemet ternare janë korreluar duke përdorur ekuacionin Cibulka^[lit]. Këto veti termodinamike shtesë janë korreluar me tre parametra Cibulka për secilin sistem ternar dhe për çdo temperaturë, përderisa vetitë termodinamike shtesë

për sistemin kuaternar janë parashikuar me modelet matematikore gjeometrike simetrike (Kohler^[lit] dhe Muggianu^[lit]), dhe asimetrike (Toop^[lit] dhe Hillert^[lit]).

Vëllimi molar shtesë paraqitet negativ në sistemet: propan-1-ol + piridinë, propan-1-ol + nitrobenzen, piridinë + benzen dhe nitrobenzen + benzen. Në të gjitha këto raste me rritjen e temperaturës vlera e vëllimit molar shtesë zvogëlohet më tej dhe bëhet edhe më negative. Në anën tjetër sistemi propan-1-ol + benzen dhe piridinë + nitrobenzen shfaq vlera pozitive të vëllimit molar shtesë ku këto vlera bëhen edhe më pozitive me rritjen e temperaturës në sistemin propanol + benzen ndërsa bëhen më pak pozitive në sistemin piridinë + nitrobenzen. Për ngjeshmërinë izentropike shtesë të gjitha sistemet binare janë negative përveç sistemit propan-1-ol + benzen i cili shfaq vlera pozitive të κ_S^E . Tek të gjitha këto sisteme me rritjen e temperaturës vlerat e κ_S^E bëhen edhe më negative përderisa te sistemi propan-1-ol + benzen me rritjen e temperaturës vlerat bëhen edhe më pozitive. Në temperaturën 298.15K, sistemet propan-1-ol + benzen, piridinë + nitrobenzen, propan-1-ol + nitrobenzen dhe nitrobenzen + benzen shfaqin vlera negative të indeksit shtesë të thyerjes. Sistemi benzen + nitrobenzen shfaq vlera më pak negative sesa sistemet tjera, që i bie se ky sistem devijon më së paku nga përzierja ideale në këtë temperaturë. Në anën tjetër, vlera pozitive të n_D^E shfaqin sistemet piridinë + benzen dhe propan-1-ol + piridinë.

Vëllimi molar shtesë shfaq vlera pozitive dhe negative në sistemin ternar propan-1-ol + piridinë + nitrobenzen përderisa me rritjen e temperaturës vlerat negative bëhen më dominuese. Për dallim nga V_m^E , ngjeshmëria izentropike shtesë e këtij sistemi jep vetëm vlera negative përgjatë gjithë regjionit të fraksioneve molare dhe gjithashtu në të gjitha temperaturat. Sistemi ternar propan-1-ol + piridinë + benzen jep vlera negative dhe pozitive për vëllimin molar shtesë dhe ngjeshmërinë izentropike shtesë në të gjitha temperaturat. Përzierja tjetër ternare, propan-1-ol + nitrobenzen + benzen shfaq vlera pozitive dhe negative për të gjitha përbërjet dhe temperaturat., ndërkohë që vlerat e ngjeshmërisë izentropike janë negative në të gjitha temperaturat e studiuara. Ngjashëm, përzierja piridinë + nitrobenzen + benzen jep vlerat pozitive dhe negative për vëllimin molar shtesë ndërkohë që κ_S^E shfaqet të jetë negative në të gjithë përbërjen molare dhe temperaturat. Te sistemi kuaternar, propan-1-ol + piridinë + nitrobenzen + benzen, vëllimi molar shtesë dhe ngjeshmëria izentropike shtesë shfaq vlera negative në të gjitha fraksionet molare dhe intervalet e temperaturave të studiuara.

Krahasimi i të dhënave eksperimentale të sistemeve binare me literaturën ekzistuese tregoi përputhje të kënaqshme të rezultateve. Dallimet e vogla të vërejtura mund t'i atribuohen pastërtisë së lëngjeve apo mostrave të përgatitura paraprakisht, metodave eksperimentale, apo mënyrës së përpunimit të të dhënave. Për disa sisteme, sidomos për sistemin piridinë + nitrobenzen për V_m^E , sistemet propan-1-ol + nitrobenzen, piridinë + nitrobenzen, nitrobenzen + benzen për κ_S^E , dhe sistemet propan-1-ol + piridinë, propan-1-ol + nitrobenzene, piridinë + nitrobenzen, nitrobenzen + benzen për n_D^E , mungesa e të dhënave të mëparshme në literaturë e bënë këtë punim kontribut të rëndësishëm eksperimental. Për sistemet ternare dhe sistemin kuaternar, këto të dhëna përbëjnë risi për literaturën shkencore pasi që deri më tani nuk ekzistojnë publikime apo të dhëna të raportuara.

Modeli Jouyban – Acree rezultoi shumë i suksesshëm për korrelimin e densitetit (ρ), shpejtësisë së zërit (u), koeficientit të zgjerimit (α) dhe ngjeshmërisë izentropike (κ_S) në funksion të përbërjes dhe temperaturës. Për sistemet binare vlerat e koeficientit të korrelacionit nuk ishin më të ulëta sesa $R^2 = 0.99812$ (për koeficientin e zgjerimit) ndërsa vlerat e APD-së nuk ishin më të larta sesa 0.312 (për ngjeshmërinë izentropike). Te sistemet ternare vlerat e koeficientit të korrelacionit nuk ishin më të ulëta sesa $R^2 = 0.99926$ (për shpejtësinë e zërit) ndërsa vlerat e APD-së nuk ishin më të larta sesa 0.340 (për ngjeshmërinë izentropike). Te sistemi kuaternar vlerat e koeficientit të korrelacionit nuk ishin më të ulëta sesa $R^2 = 0.99957$ (për ngjeshmërinë izentropike) ndërsa vlerat e APD-së nuk ishin më të larta sesa 0.244 (për ngjeshmërinë izentropike).

Modelet gjeometrike simetrike dhe asimetrike u përdorën për parashikimin e vetive termodinamike shtesë të sistemeve ternare dhe sistemit kuaternar. Rezultatet treguan se aftësia parashikuese e këtyre modeleve varet nga natyra e sistemit, vetia që parashikohet dhe zgjedhja e komponentit asimetrik. Për vëllimin molar shtesë te sistemet ternare, modeli gjeometrik asimetrik Hillert i tipit b tregon saktësi më të mirë në parashikimin e kësaj vetie. Ndërsa për parashikimin e ngjeshmërisë izentropike shtesë saktësinë më të mirë e tregon modeli simetrik Muggianu për sistemet propan-1-ol + piridinë + nitrobenzen dhe piridinë + nitrobenzen + benzen, dhe modeli asimetrik Hillert i tipit b për sistemet propanol + piridinë + benzen dhe propan-1-ol + nitrobenzen + benzen. Për sistemin kuaternar, propan-1-ol + piridinë + nitrobenzen + benzen, modelet gjeometrike asimetrike Hillert të tipit b dhe c treguan saktësi më të lartë për parashikimin e vëllimit molar shtesë dhe ngjeshmërinë izentropike. Modeli asimetrik Hillert i tipit c për vëllimin molar shtesë dha

koeficientin e korrelacionit me vlerë $R^2 = 0.8811$ dhe $RSMD = 0.019$, ndërsa modeli Hillert i tipit b për ngjeshmërinë izentropike shtesë dha koeficientin e korrelacionit me vlerë $R^2 = 0.8843$ dhe $RSMD = 4.4$. Rradha për saktësinë e parashikimit të vëllimit molar shtesë bazuar në vlerat e $RSMD$ është $Hillert^c < Toop^c < Hillert^b < Toop^b < Kohler < Muggianu < Toop^a < Hillert^a$. Rradha për saktësinë e parashikimit të ngjeshmërisë izentropike shtesë bazuar në vlerat e $RSMD$ është $Hillert^b = Hillert^c < Toop^b < Toop^c < Kohler < Muggianu < Toop^a < Hillert^a$.

Ky studim konfirmon se kombinimi i matjeve eksperimentale me modelet korreleuese dhe parashikuese ofron njohuri plotësuese për studimin e përzierjeve organike me shumë komponente. Të dhënat e fituara jo vetëm që plotësojnë mungesën e informacionit eksperimental për disa sisteme binare, trenare dhe kuaternare por edhe shërbëjnë për vlerësimin e efikasitetit të llogaritjeve teorike të modeleve korreleuese dhe parashikuese të vetive të përzierjeve komplekse.

Si përfundim, hulumtimi i realizuar në këtë disertacion kontribuon në zgjerimin e njohurive mbi bashkëveprimet ndërmolekulare në përzierjet organike shumëkomponentëshe që përmbajnë një alkool protik, një bazë heteroaromatike, një komponim aromatik polar dhe një komponim aromatik jopolar. Rezultatet eksperimentale dhe modeluese të këtij punimi kanë rëndësi si në aspektin inxhinierik të kimisë së tretësirave ashtu edhe në atë termodinamik të lëngjeve. Për më tepër, ato ofrojnë aplikime praktike në inxhinierinë kimike, formulimin e tretësve, proceset e ndarjes dhe zhvillimin e modeleve parashikuese për sisteme të ngjashme. Të dhënat dhe interpretimet e paraqitura në këtë punim mund të shërbejnë si referencë për studime të ardhshme mbi përzierje të tjera organike me kompleksitet të ngjashëm.

9.0 REFERENCAT

- [1] Ali, A.; Nain, A. K.; Lal, B.; Chand, D. Densities, Viscosities, and Refractive Indices of Binary Mixtures of Benzene with Isomeric Butanols at 30°C. *Int. J. Thermophys.*, **2004**, *25* (6), 1835–1847. <https://doi.org/10.1007/s10765-004-7738-1>.
- [2] Speight, J. G. *Fuel Science and Technology Handbook*; Marcel Dekker, 1990.
- [3] Kijevčanin, M. Lj.; Živković, E. M.; Djordjević, B. D.; Radović, I. R.; Jovanović, J.; Šerbanović, S. P. Experimental Determination and Modeling of Excess Molar Volumes, Viscosities and Refractive Indices of the Binary Systems (Pyridine + 1-Propanol, +1,2-Propanediol, +1,3-Propanediol, and +glycerol). New UNIFAC-VISCO Parameters Determination. *J. Chem. Thermodyn.*, **2013**, *56*, 49–56. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.06.031>.
- [4] Aliaj, F.; Zeqiraj, A. Thermodynamic Excess Properties of Binary Mixtures of Methanol + Pyridine, Methanol + Benzene, and Pyridine + Benzene at Several Temperatures and Atmospheric Pressure. *Phys. Chem. Liquids*, **2023**, *61* (4), 240–252. <https://doi.org/10.1080/00319104.2023.2188213>.
- [5] Wang, H.; Wu, Y.; Dong, W. A Study of Densities and Volumetric Properties of Binary Mixtures Containing Nitrobenzene at T= (293.15 to 353.15) K. *J. Chem. Thermodyn.*, **2005**, *37* (8), 866–886. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2004.12.008>.
- [6] Miller, L. P.; Wachter, H. N.; Fried, V. Densities and Molar Volumes of Binary Solutions of Nitrobenzene in Electron Donating Solvents. *J. Chem. Eng. Data*, **1975**, *20* (4), 417–419. <https://doi.org/10.1021/je60067a007>.
- [7] Nikam, P. S.; Jadhav, M. C.; Hasan, M. Density and Viscosity of Mixtures of Nitrobenzene with Methanol, Ethanol, Propan-1-Ol, Propan-2-Ol, Butan-1-Ol, 2-Methylpropan-1-Ol, and 2-Methylpropan-2-Ol at 298.15 and 303.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, **1995**, *40* (4), 931–934. <https://doi.org/10.1021/je00020a044>.
- [8] Mejía, A.; Segura, H.; Cartes, M. Vapor–Liquid Equilibrium, Densities, and Interfacial Tensions for the System Benzene + Propan-1-Ol. *Phys. Chem. Liquids*, **2008**, *46* (2), 175–190. <https://doi.org/10.1080/00319100701459350>.
- [9] Mariano, A.; Postigo, M.; Artigas, H.; Pardo, J.; Royo, F. M. Densities and Viscosities of the Ternary Mixture (Benzene + 1-Propanol + Ethyl Acetate) at 298.15 K. *Phys. Chem. Liquids*, **2000**, *38* (5), 567–581. <https://doi.org/10.1080/00319100008030304>.
- [10] Kim, H.-D.; Hwang, I.-C.; Park, S.-J. Isothermal Vapor–Liquid Equilibrium at 323.15K and Excess Molar Volumes and Refractive Indices at 298.15K for the Ternary System Propyl Vinyl Ether+1-Propanol+benzene and Its Binary Sub-Systems. *Fluid Phase Equilib.*, **2008**, *274* (1–2), 73–79. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2008.09.005>.
- [11] Tsierkezos, N. G.; Molinou, I. E.; Filippou, A. C. Thermodynamic Properties of Binary Mixtures of Cyclohexanone with N-Alkanols (C1–C5) at 293.15 K. *J. Solution Chem.*, **2005**, *34* (12), 1371–1386. <https://doi.org/10.1007/s10953-005-8508-9>.

- [12] Ciocirlan, O.; Teodorescu, M.; Dragoescu, D.; Iulian, O.; Barhala, A. Densities and Excess Molar Volumes of the Binary Mixtures of Cyclohexanone with Chloroalkanes at Temperatures between (288.15 and 318.15) K. *J. Chem. Eng. Data*, **2010**, *55* (2), 968–973. <https://doi.org/10.1021/je900404r>.
- [13] González, B.; Calvar, N.; Domínguez, Á.; Tojo, J. Dynamic Viscosities of Binary Mixtures of Cycloalkanes with Primary Alcohols at T= (293.15, 298.15, and 303.15) K: New UNIFAC-VISCO Interaction Parameters. *J. Chem. Thermodyn.*, **2007**, *39* (2), 322–334. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2006.06.008>.
- [14] Shimizu, S.; Watanabe, N.; Kataoka, T.; Shoji, T.; Abe, N.; Morishita, S.; Ichimura, H. Pyridine and Pyridine Derivatives. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley, 2000. https://doi.org/10.1002/14356007.a22_399.
- [15] Miller, R. N. Coal Liquefaction Process Using Pretreatment with a Binary Solvent Mixture. US4617105A, October 14, 1986.
- [16] Wang, W.; Wang, F.; Ran, R.; Park, H. J.; Jung, D. W.; Kwak, C.; Shao, Z. Coking Suppression in Solid Oxide Fuel Cells Operating on Ethanol by Applying Pyridine as Fuel Additive. *J. Power Sources*, **2014**, *265*, 20–29. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.111>.
- [17] Franck, H.-G.; Stadelhofer, J. W. Production and Uses of Benzene Derivatives. In *Industrial Aromatic Chemistry*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1988; pp 132–235. https://doi.org/10.1007/978-3-642-73432-8_5.
- [18] Chen, H.-W.; Tu, C.-H. Densities, Viscosities, and Refractive Indices for Binary and Ternary Mixtures of Acetone, Ethanol, and 2,2,4-Trimethylpentane. *J. Chem. Eng. Data*, **2005**, *50* (4), 1262–1269. <https://doi.org/10.1021/je050010l>.
- [19] Han, K.-J. and others. Densities and Refractive Indices of the Ternary System Ethyl Tert-Butyl Ether (ETBE) + Ethanol + Benzene and Its Binary Sub-Systems at 298.15 K. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2007**, *13* (3), 360–366.
- [20] Dubey, G. P.; Sharma, M.; Dubey, N. Study of Densities, Viscosities, and Speeds of Sound of Binary Liquid Mixtures of Butan-1-ol with n-Alkanes (C6, C8, and C10) at T= (298.15, 303.15, and 308.15) K. *J. Chem. Thermodyn.*, **2008**, *40* (2), 309–320. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2007.05.016>.
- [21] Noh, H.-J.; Park, S.-J.; In, S.-J. Excess Molar Volumes and Deviations of Refractive Indices at 298.15K for Binary and Ternary Mixtures with Pyridine or Aniline or Quinoline. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2010**, *16* (2), 200–206. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.01.038>.
- [22] Prathibha, R.; Bhanuprakash, P.; Narasimha Rao, C.; Bahadur, I.; Sivakumar, K.; Jyothi, N. V. V. Molecular Interaction Studies Based on Thermophysical and Excess Thermodynamic Properties of Cinnamaldehyde with 1-Butanol, Isobutanol, 1-Pentanol, Isopentanol at Different Temperatures. *J. Chem. Thermodyn.*, **2022**, *172*, 106815. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2022.106815>.

- [23] Rajalakshmi, R.; Ravikumar, S.; Sivakumar, K.; Pandiyan, V. Excess Thermodynamic Properties of Intermolecular Interactions in Binary Liquid Mixtures of Furfural with Alkyl Acetates (C1-C5) at Different Temperatures. *Chemical Data Collections*, **2019**, *24*, 100299. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2019.100299>.
- [24] Scatchard, G.; Ticknor, L. B.; Goates, J. R.; McCartney, E. R. Heats of Mixing in Some Non-Electrolyte Solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *74* (15), 3721–3724. <https://doi.org/10.1021/ja01135a002>.
- [25] Kohler, F. Zur Berechnung Der Thermodynamischen Daten Eines Ternaren Systems Aus Den Zugehörigen Binären Systemen. *Monatsh. Chem.*, **1960**, *91* (4), 738–740. <https://doi.org/10.1007/BF00899814>.
- [26] Muggianu, Y.-M.; Gambino, M.; Bros, J.-P. Enthalpies de Formation Des Alliages Liquides Bismuth-Étain-Gallium à 723 K. Choix d'une Représentation Analytique Des Grandeurs d'excès Intégrales et Partielles de Mélange. *Journal de Chimie Physique*, **1975**, *72*, 83–88. <https://doi.org/10.1051/jcp/1975720083>.
- [27] Hillert, M. Empirical Methods of Predicting and Representing Thermodynamic Properties of Ternary Solution Phases. *Calphad*, **1980**, *4* (1), 1–12. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(80\)90016-4](https://doi.org/10.1016/0364-5916(80)90016-4).
- [28] W., T. G. Predicting Ternary Activities Using Binary Data. *Trans. TMS-AIME*, **1965**, *223*, 850–855.
- [29] Chou, K.; Austin Chang, Y. A Study of Ternary Geometrical Models. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, **1989**, *93* (6), 735–741. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19890930615>.
- [30] Yu, Z.; Leng, H.; Luo, Q.; Zhang, J.; Wu, X.; Chou, K.-C. New Insights into Ternary Geometrical Models for Material Design. *Mater. Des.*, **2020**, *192*, 108778. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108778>.
- [31] Radojković, N.; Tasić, A.; Grozdanić, D.; Djordjević, B.; Malić, D. Excess Volumes of Acetone + Benzene, Acetone + Cyclohexane, and Acetone + Benzene + Cyclohexane at 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.*, **1977**, *9* (4), 349–356. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(77\)90056-8](https://doi.org/10.1016/0021-9614(77)90056-8).
- [32] Acree, W. E. . *Thermodynamic Properties of Nonelectrolyte Solutions*; Academic Press, 1985.
- [33] Redlich, O.; Kister, A. T. Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions. *Ind. Eng. Chem.*, **1948**, *40* (2), 345–348. <https://doi.org/10.1021/ie50458a036>.
- [34] Cibulka, I. Estimation of Excess Volume and Density of Ternary Liquid Mixtures of Non-Electrolytes from Binary Data. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, **1982**, *47* (5), 1414–1419. <https://doi.org/10.1135/cccc19821414>.
- [35] Wilhelm, Emmerich.; Letcher, T. M. . *Volume Properties : Liquids, Solutions and Vapours*; Royal Society of Chemistry, 2015.

- [36] *Physico-Chemical Analysis of Molten Electrolytes*; Elsevier, 2006. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52116-3.X5000-4>.
- [37] Hawkes, S. J. The Concept of Density. *J. Chem. Educ.*, **2004**, *81* (1), 14. <https://doi.org/10.1021/ed081p14>.
- [38] Viana, M. About Pycnometric Density Measurements. *Talanta*, **2002**, *57* (3), 583–593. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00058-9](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00058-9).
- [39] Hughes, S. W. Measuring Liquid Density Using Archimedes' Principle. *Phys. Educ.*, **2006**, *41* (5), 445–447. <https://doi.org/10.1088/0031-9120/41/5/011>.
- [40] Loreface, S.; Malengo, A. Calibration of Hydrometers. *Meas. Sci. Technol.*, **2006**, *17* (10), 2560–2566. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/17/10/005>.
- [41] Kayukawa, Y.; Hasumoto, M.; Watanabe, K. Rapid Density-Measurement System with Vibrating-Tube Densimeter. *Review of Scientific Instruments*, **2003**, *74* (9), 4134–4139. <https://doi.org/10.1063/1.1599058>.
- [42] Webster, J. G. . *The Measurement, Instrumentation, and Sensors Handbook*; CRC Press, 1999.
- [43] Liptak, B. G. . *Instrument Engineers Handbook, Fourth Edition, Three Volume Set*; CRC Press, 2012.
- [44] Meier, K.; Kabelac, S. Speed of Sound Instrument for Fluids with Pressures up to 100 MPa. *Review of Scientific Instruments*, **2006**, *77* (12). <https://doi.org/10.1063/1.2400019>.
- [45] Azevedo, R. G. de; Szydlowski, J.; Pires, P. F.; Esperança, J. M. S. S.; Guedes, H. J. R.; Rebelo, L. P. N. A Novel Non-Intrusive Microcell for Sound-Speed Measurements in Liquids. Speed of Sound and Thermodynamic Properties of 2-Propanone at Pressures up to 160 MPa. *J. Chem. Thermodyn.*, **2004**, *36* (3), 211–222. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2003.12.001>.
- [46] Fortin, T. J.; Laesecke, A.; Freund, M.; Outcalt, S. Advanced Calibration, Adjustment, and Operation of a Density and Sound Speed Analyzer. *J. Chem. Thermodyn.*, **2013**, *57*, 276–285. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.09.009>.
- [47] Peshwe, A. G.; Gorea, K. U. Ultrasonic Studies on 1, 4-Dioxane and Methanol Binary Liquid Mixtures at Different Temperatures. *International Journal of Chemical Sciences*, **2012**, *10* (2), 741–750.
- [48] Pradhan, S.; Mishra, S. An Eye on Molecular Interaction Studies of Non-Aqueous Binary Liquid Mixtures with Reference to Dielectric, Refractive Properties and Spectral Characteristics. *J. Mol. Liq.*, **2019**, *279*, 317–326. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.138>.
- [49] Makhlof, H.; Muñoz-Rujas, N.; Aguilar, F.; Belhachemi, B.; Montero, E. A.; Bahadur, I.; Negadi, L. Density, Speed of Sound and Refractive Index of Mixtures Containing 2-Phenoxyethanol with Propanol or Butanol at Various Temperatures. *J. Chem. Thermodyn.*, **2019**, *128*, 394–405. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.08.029>.
- [50] Iglesias-Otero, M. A.; Troncoso, J.; Carballo, E.; Romani, L. Density and Refractive Index in Mixtures of Ionic Liquids and Organic Solvents: Correlations and Predictions. *J. Chem. Thermodyn.*, **2008**, *40* (6), 949–956. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2008.01.023>.

- [51] Beysens, D.; Wesfreid, J. Critical Behavior of the Refractive Index in a Binary Fluid. *J. Chem. Phys.*, **1979**, *71* (1), 119–123. <https://doi.org/10.1063/1.438109>.
- [52] Kouissi, T.; Bouanz, M. Density and Refractive Index Measurements of Critical Mixture 1,4-Dioxane+water+saturated KCl in Homogenous Phase Region. *Fluid Phase Equilib.*, **2010**, *293* (1), 79–86. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2010.02.018>.
- [53] Khodier, S. A. Refractive Index of Standard Oils as a Function of Wavelength and Temperature. *Opt. Laser Technol.*, **2002**, *34* (2), 125–128. [https://doi.org/10.1016/S0030-3992\(01\)00101-3](https://doi.org/10.1016/S0030-3992(01)00101-3).
- [54] Van Ness, H. C. Chemical Thermodynamics, Vol. 2. *Fluid Phase Equilib.*, **1979**, *2* (4), 312. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(79\)80017-5](https://doi.org/10.1016/0378-3812(79)80017-5).
- [55] Letcher, T. M. The Excess Volumes of Some Mixtures of Saturated and Unsaturated C6 Hydrocarbons. *J. Chem. Thermodyn.*, **1975**, *7* (3), 205–209. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(75\)90057-9](https://doi.org/10.1016/0021-9614(75)90057-9).
- [56] Walas, S. M. Thermodynamic Functions and Equilibrium. In *Phase Equilibria in Chemical Engineering*; Elsevier, 1985; pp 109–137. <https://doi.org/10.1016/B978-0-409-95162-2.50010-5>.
- [57] Letcher, T. M.; Redhi, G. G. Thermodynamic Excess Properties for Binary Mixtures of (Benzonitrile + a Carboxylic Acid) at T = 298.15 K. *Fluid Phase Equilib.*, **2002**, *198* (2), 257–266. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(01\)00794-4](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(01)00794-4).
- [58] Battino, R. Volume Changes on Mixing for Binary Mixtures of Liquids. *Chem. Rev.*, **1971**, *71* (1), 5–45. <https://doi.org/10.1021/cr60269a002>.
- [59] Patil, P. P.; Patil, S. R.; Borse, A. U.; Hundiwale, D. G. DENSITY, EXCESS MOLAR VOLUME AND APPARENT MOLAR VOLUME OF BINARY LIQUID MIXTURES. **2011**, *4* (3), 599–604.
- [60] Shana'a, M. Y.; Canfield, F. B. Liquid Density and Excess Volume of Light Hydrocarbon Mixtures at –165°C. *Trans. Faraday Soc.*, **1968**, *64* (0), 2281–2286. <https://doi.org/10.1039/TF9686402281>.
- [61] Lj., M.; D., B.; R., I.; M., E.; . A.; P., S. Modeling of Volumetric Properties of Organic Mixtures Based on Molecular Interactions. In *Molecular Interactions*; InTech, 2012. <https://doi.org/10.5772/36110>.
- [62] Tosun, İ. Thermodynamic Property Relations. In *The Thermodynamics of Phase and Reaction Equilibria*; Elsevier, 2021; pp 17–51. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820530-3.00010-6>.
- [63] Prabhakara Rao, M. V.; Naidu, P. R. Isentropic Compressibilities of Mixtures of an Alcohol + Methylcyclohexane. *J. Chem. Thermodyn.*, **1974**, *6* (12), 1195–1196. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(74\)90157-8](https://doi.org/10.1016/0021-9614(74)90157-8).
- [64] Real, J. N.; Iglesias, T. P.; Pereira, S. M.; Rivas, M. A. Analysis of Temperature Dependence of Some Physical Properties of (-Nonane+ Tetraethylene Glycol Dimethyl Ether). *J. Chem. Thermodyn.*, **2002**, *34* (7), 1029–1043. <https://doi.org/10.1006/jcht.2002.0981>.
- [65] Kurtz, S. S.; Ward, A. L. The Refractivity Intercept and the Specific Refraction Equation of Newton. I. Development of the Refractivity Intercept and Comparison with Specific Refraction Equations. *J. Franklin Inst.*, **1936**, *222* (5), 563–592. [https://doi.org/10.1016/S0016-0032\(36\)90986-9](https://doi.org/10.1016/S0016-0032(36)90986-9).

- [66] Buep, A. H.; Baron, M. Dielectric Properties of Binary Systems. 7. Carbon Tetrachloride with Benzene, with Toluene, and with p-Xylene at 298.15 and 308.15 K. *J. Phys. Chem.*, **1988**, *92* (3), 840–843. <https://doi.org/10.1021/j100314a049>.
- [67] Reis, J. C. R.; Lampreia, I. M. S.; Santos, Â. F. S.; Moita, M. L. C. J.; Douh ret, G. Refractive Index of Liquid Mixtures: Theory and Experiment. *ChemPhysChem*, **2010**, *11* (17), 3722–3733. <https://doi.org/10.1002/cphc.201000566>.
- [68] Bevington, P. R. .; Robinson, D. Keith. *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*; McGraw-Hill, 2003.
- [69] Hibbert, D. B. Les Kirkup, Bob Frenkel: An Introduction to Uncertainty in Measurement Using the GUM (Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement). *Accreditation and Quality Assurance*, **2007**, *12* (1), 51–52. <https://doi.org/10.1007/s00769-006-0221-x>.
- [70] Hiroyuki Ohshima. Van Der Waals Interaction between Two Particles. In *Fundamentals of Soft Interfaces in Colloid and Surface Chemistry*; 2024; pp 197–215. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-16116-2.00008-4>.
- [71] Israelachvili, J. N. Van Der Waals Forces. In *Intermolecular and Surface Forces*; Elsevier, 2011; pp 107–132. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-375182-9.10006-5>.
- [72] St hr, M.; Van Voorhis, T.; Tkatchenko, A. Theory and Practice of Modeling van Der Waals Interactions in Electronic-Structure Calculations. *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, *48* (15), 4118–4154. <https://doi.org/10.1039/C9CS00060G>.
- [73] Petrucci, R. H. .; Herring, F. Geoffrey.; Madura, J. D. .; Bissonnette, Carey. *General Chemistry : Principles and Modern Applications*; Pearson, 2017.
- [74] Ebbing, D. D. .; Gammon, S. D. . *General Chemistry*; Houghton Mifflin Co., 2007.
- [75] Flowers, Paul.; Theopold, Klaus.; Langley, Richard.; Robinson, W. R. .; Blaser, Mark.; Bott, Simon.; Carpenetti, Donald.; Eklund, Andrew.; El-Giar, Emad.; Frantz, Don.; et al. *Chemistry*; OpenStax College, Rice University, 2015.
- [76] Zumdahl, S. A. .; Zumdahl, S. S. .; DeCoste, D. J. .; Adams, G. M. . *Chemistry*; Cengage Learning, Inc., 2024.
- [77] Chang, Raymond. *General Chemistry : The Essential Concepts*; McGraw-Hill, 2008.
- [78]  ngy n, J.; Dobson, John.; Jansen, Georg.; Gould, Tim.; Hirst, Jonathan. *London Dispersion Forces in Molecules, Solids and Nano-Structures : An Introduction to Physical Models and Computational Methods*; Royal Society of Chemistry, 2020.
- [79] Atwood, J. L. .; Gokel, G. W. .; Barbour, L. J. . *Comprehensive Supramolecular Chemistry II*; Elsevier, 2017.
- [80] Carey, F. A. .; Giuliano, R. M. . *Organic Chemistry*; McGraw-Hill, 2014.

- [81] Petroselli, M.; Ballester, P. Molecular Balances as Physical Organic Chemistry Tools to Quantify Non-Covalent Interactions. *Chemistry – A European Journal*, **2025**, *31* (16). <https://doi.org/10.1002/chem.202404351>.
- [82] Riley, K. E.; Hobza, P. On the Importance and Origin of Aromatic Interactions in Chemistry and Biodisciplines. *Acc. Chem. Res.*, **2013**, *46* (4), 927–936. <https://doi.org/10.1021/ar300083h>.
- [83] Park, Y. C.; Lee, J. S. Accurate Ab Initio Binding Energies of the Benzene Dimer. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110* (15), 5091–5095. <https://doi.org/10.1021/jp0582888>.
- [84] Ringer, A. L.; Sinnokrot, M. O.; Lively, R. P.; Sherrill, C. D. The Effect of Multiple Substituents on Sandwich and T-Shaped π - π Interactions. *Chemistry – A European Journal*, **2006**, *12* (14), 3821–3828. <https://doi.org/10.1002/chem.200501316>.
- [85] Sinnokrot, M. O.; Valeev, E. F.; Sherrill, C. D. Estimates of the Ab Initio Limit for Π - π Interactions: The Benzene Dimer. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124* (36), 10887–10893. <https://doi.org/10.1021/ja025896h>.
- [86] Nayak, S. K.; Sathishkumar, R.; Row, T. N. G. Directing Role of Functional Groups in Selective Generation of C–H \cdots π Interactions: In Situ Cryo-Crystallographic Studies on Benzyl Derivatives. *CrystEngComm*, **2010**, *12* (10), 3112. <https://doi.org/10.1039/c001190h>.
- [87] Smallwood, I. McN. *Handbook of Organic Solvent Properties*; Arnold ; Halsted Press, 1996.
- [88] Tanaka, K.; Toda, F. Solvent-Free Organic Synthesis. *Chem. Rev.*, **2000**, *100* (3), 1025–1074. <https://doi.org/10.1021/cr940089p>.
- [89] Reichardt, C. . *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*; Wiley-VCH, 2004.
- [90] Teaf, C. M. Properties and Effects of Organic Solvents. In *Principles of Toxicology*; Wiley, 2000; pp 367–408. <https://doi.org/10.1002/0471231800.ch16>.
- [91] Cho, E.-S.; Lee, Y.-H.; Han, J.-H.; Kim, S.; Park, K.; Jo, J.; Lee, S.-B. Evaluation of 1-Propanol Toxicity in B6C3F1 Mice via Repeated Inhalation over 28 and 90 Days. *J. Toxicol.*, **2020**, *2020*, 1–7. <https://doi.org/10.1155/2020/9172569>.
- [92] Snyder, Robert.; Browning, Ethel. *Ethel Browning's Toxicity and Metabolism of Industrial Solvents*; Elsevier ; Sole distributor for the USA and Canada, Elsevier Science Pub. Co., 1990.
- [93] Joshi, D. R.; Adhikari, N. An Overview on Common Organic Solvents and Their Toxicity. *J. Pharm. Res. Int.*, **2019**, 1–18. <https://doi.org/10.9734/jpri/2019/v28i330203>.
- [94] Brown, T. L. . *Chemistry : The Central Science*; Prentice Hall, 2012.
- [95] Clayden, Jonathan.; Greeves, Nick.; Warren, S. G. . *Organic Chemistry*; Oxford University Press, 2012.
- [96] Kumer, A.; Ahmed, B.; Sharif, M.; Al-Mamun, A. A Theoretical Study of Aniline and Nitrobenzene by Computational Overview. *Asian Journal of Physical and Chemical Sciences*, **2017**, *4* (2), 1–12. <https://doi.org/10.9734/AJOPACS/2017/38092>.

- [97] McMurry, John. *Organic Chemistry*; Cengage Learning, 2016.
- [98] Solomons, T. W. Graham.; Fryhle, C. B. .; Snyder, S. A. . *Organic Chemistry*; John Wiley & Sons, Inc., 2016.
- [99] Varfolomeev, M. A.; Zaitseva, K. V.; Rakipov, I. T.; Solomonov, B. N.; Marczak, W. Speed of Sound, Density, and Related Thermodynamic Excess Properties of Binary Mixtures of Butan-2-One with C1–C4 n-Alkanols and Chloroform. *J. Chem. Eng. Data*, **2014**, *59* (12), 4118–4132. <https://doi.org/10.1021/je5007604>.
- [100] González, E. J.; Calvar, N.; Domínguez, Á.; Macedo, E. A. Osmotic and Apparent Molar Properties of Binary Mixtures Alcohol + 1-Butyl-3-Methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate Ionic Liquid. *J. Chem. Thermodyn.*, **2013**, *61*, 64–73. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.01.032>.
- [101] Calvar, N.; González, E. J.; Domínguez, Á.; Macedo, E. A. Acoustic, Volumetric and Osmotic Properties of Binary Mixtures Containing the Ionic Liquid 1-Butyl-3-Methylimidazolium Dicyanamide Mixed with Primary and Secondary Alcohols. *J. Chem. Thermodyn.*, **2012**, *50*, 19–29. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.02.007>.
- [102] García-Abarrio, S. M.; Torcal, M.; Haya, M. L.; Urieta, J. S.; Mainar, A. M. Thermophysical Properties of {(±)-Linalool + Propan-1-Ol}: A First Stage towards the Development of a Green Process. *J. Chem. Thermodyn.*, **2011**, *43* (4), 527–536. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2010.11.007>.
- [103] González, E. J.; González, B.; Macedo, E. A. Thermophysical Properties of the Pure Ionic Liquid 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium Dicyanamide and Its Binary Mixtures with Alcohols. *J. Chem. Eng. Data*, **2013**, *58* (6), 1440–1448. <https://doi.org/10.1021/je300384g>.
- [104] Requejo, P. F.; González, E. J.; Macedo, E. A.; Domínguez, Á. Effect of the Temperature on the Physical Properties of the Pure Ionic Liquid 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Methylsulfate and Characterization of Its Binary Mixtures with Alcohols. *J. Chem. Thermodyn.*, **2014**, *74*, 193–200. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2014.01.030>.
- [105] Dubey, G. P.; Kaur, P. Molecular Interactions in Binary Mixtures of 1-Butoxy-2-Propanol with Alcohols at Different Temperatures: A Thermophysical and Spectroscopic Approach. *J. Chem. Thermodyn.*, **2014**, *79*, 100–108. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2014.07.019>.
- [106] Resa, J. M.; González, C.; Goenaga, J. M.; Iglesias, M. Influence of Temperature on Ultrasonic Velocity Measurements of Ethanol+water+1-Propanol Mixtures. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2007**, *87* (1), 237–245. <https://doi.org/10.1007/s10973-006-7821-x>.
- [107] Sharma, V. K.; Solanki, S.; Bhagour, S. Thermodynamic Properties of Ternary Mixtures Containing Ionic Liquid and Organic Liquids: Excess Molar Volume and Excess Isentropic Compressibility. *J. Chem. Eng. Data*, **2014**, *59* (4), 1140–1157. <https://doi.org/10.1021/je4004965>.
- [108] Sharma, V. K.; Bhagour, S.; Solanki, S.; Rohilla, A. Thermodynamic Properties of Ternary Mixtures Containing Ionic Liquids and Organic Solvents. *J. Chem. Eng. Data*, **2013**, *58* (7), 1939–1954. <https://doi.org/10.1021/je301353z>.
- [109] Alonso, I.; Mozo, I.; De La Fuente, I. G.; González, J. A.; Cobos, J. C. Thermodynamics of Ketone + Amine Mixtures Part V. Volumetric and Speed of Sound Data at (293.15, 298.15 and 303.15) K for

- Mixtures of 2-Heptanone with Aniline, N-Methylaniline or Pyridine. *J. Solution Chem.*, **2011**, *40* (12), 2057–2071. <https://doi.org/10.1007/s10953-011-9774-3>.
- [110] Sharma, V. K.; Bhagour, S.; Solanki, S.; Sheetal; Jangra, S. K. Excess Molar Enthalpies for [Emim][BF₄] + Pyrrolidin-2-One or 1-Methyl Pyrrolidin-2-One + Pyridine or Water Mixtures. *J. Chem. Thermodyn.*, **2014**, *68*, 235–243. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.09.015>.
- [111] Aliaj, F.; Sylá, N.; Kurtishaj, A.; Elezaj, N.; Tolaj, Z.; Arbneshti, T.; Zeqiraj, A. Densities, Refractive Indices, and Derived Properties of Binary Mixtures of Ethanol with Benzene and Pyridine at Various Temperatures Under Atmospheric Pressure. *Int. J. Thermophys.*, **2020**, *41* (4), 49. <https://doi.org/10.1007/s10765-020-02632-9>.
- [112] ZEQRÁJ, A.; GJEVORI, A.; LLOZANA, A.; SYLA, N.; ALIAJ, F. Thermodynamic Properties of Ethanol + Pyridine, Ethanol + Benzene, and Pyridine + Benzene Mixtures at Temperature 298.15 K and Under Atmospheric Pressure. *International Journal of Thermodynamics*, **2023**, *26* (1), 48–55. <https://doi.org/10.5541/ijot.1173589>.
- [113] Aliaj, F.; Gjevori, A.; Sylá, N.; Elezaj, N.; Ziberi, B.; Dalipi, B. Physical Properties of the Binary Mixtures of Ethanol + Benzene and Ethanol + Pyridine at Five Temperatures under Atmospheric Pressure. *Acta Phys. Pol. A*, **2020**, *137* (4), 465–472. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.137.465>.
- [114] Aliaj, F.; Zeqiraj, A.; Musliu, A.; Hernández, A. A Study on the Mixing Behavior of Glycerol with Aniline, Pyridine, and Piperidine over the Temperature Range 293.15 K to 323.15 K and Atmospheric Pressure. *Int. J. Thermophys.*, **2024**, *45* (11), 159. <https://doi.org/10.1007/s10765-024-03450-z>.
- [115] Satheesh, B.; Ega, J. K.; Siddoju, K.; Marupati, S.; Jyostna, T. S. Thermodynamic Properties of Binary Liquid Mixtures of Isoamyl Alcohol with Heterocyclic Compounds at Varying Temperatures. *Chemical Data Collections*, **2022**, *37*, 100812. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2021.100812>.
- [116] Dikio, E. D.; Vilakazi, G.; Ngoy, P. Density, Dynamic Viscosity and Derived Properties of Binary Mixtures of m-Xylene, o-Xylene, and p-Xylene, with Pyridine at T=293.15, 303.15, 313.15 and 323.15K. *J. Mol. Liq.*, **2013**, *177*, 190–197. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2012.10.021>.
- [117] Visak, Z. P.; Ilharco, L. M.; Garcia, A. R.; Najdanovic-Visak, V.; Fareleira, J. M. N. A.; Caetano, F. J. P.; Kijevcanin, M. L.; Serbanovic, S. P. Volumetric Properties and Spectroscopic Studies of Pyridine or Nicotine Solutions in Liquid Polyethylene Glycols. *J. Phys. Chem. B*, **2011**, *115* (26), 8481–8492. <https://doi.org/10.1021/jp202464h>.
- [118] Yu, L.; Dong, H.; Wu, C.; Zhang, Y. The Density, Refractive Index, and Thermodynamic Behaviour of Binary Mixtures of 1,3-Diethenyl-1,1,3,3-Tetramethyldisiloxane with Aromatic Hydrocarbons. *J. Chem. Thermodyn.*, **2014**, *72*, 139–151. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.12.025>.
- [119] Neruchev, Yu. A.; Bolotnikov, M. F.; Zotov, V. V. Investigation of Ultrasonic Velocity in Organic Liquids on the Saturation Curve. *High Temperature*, **2005**, *43* (2), 266–309. <https://doi.org/10.1007/s10740-005-0067-7>.

- [120] Kinart, C. M.; Ćwiklińska, A.; Kinart, Z.; Bald, A.; Kinart, W. J. Studies on the Intermolecular Interactions in the Binary Mixtures of Nitrobenzene with 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, 2-Propoxyethanol and 2-Butoxyethanol at T = 298.15 K. *Phys. Chem. Liquids*, **2012**, *50* (5), 679–696. <https://doi.org/10.1080/00319104.2012.712971>.
- [121] Sastry, N. V.; Thakor, R. R.; Patel, M. C. Excess Molar Volumes, Viscosity Deviations, Excess Isentropic Compressibilities and Deviations in Relative Permittivities of (Alkyl Acetates (Methyl, Ethyl, Butyl and Isoamyl) + n-Hexane, + Benzene, + Toluene, + (o-, m-, p-) Xylenes, + (Chloro-, Bromo-, Nitro-) Benzene at Temperatures from 298.15 to 313.15 K. *J. Mol. Liq.*, **2009**, *144* (1–2), 13–22. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2008.09.006>.
- [122] Singh, S.; Rattan, V. K.; Kapoor, S.; Kumar, R.; Rampal, A. Thermophysical Properties of Binary Mixtures of Cyclohexane + Nitrobenzene, Cyclohexanone + Nitrobenzene, and Cyclohexane + Cyclohexanone at (298.15, 303.15, and 308.15) K. *J. Chem. Eng. Data*, **2005**, *50* (1), 288–292. <https://doi.org/10.1021/je049661s>.
- [123] Lv, Y.; Shao, F.; Dong, H.; Wu, C. Volumetric and Refractive Properties of 1,3,5,7-Tetravinyl-1,3,5,7-Tetramethylcyclotetrasiloxane with Methoxybenzene, Chlorobenzene, Tert-Butylbenzene and Nitrobenzene at T = (298.15–318.15) K. *J. Chem. Thermodyn.*, **2019**, *129*, 99–107. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.09.021>.
- [124] Dewan, R.; Roy, M. N. Physico-Chemical Studies of Sodium Tetraphenylborate and Tetrabutylammonium Tetraphenylborate in Pure Nitrobenzene and Nitromethane and Their Binaries Probed by Conductometry, Refractometry and FT-IR Spectroscopy. *J. Chem. Thermodyn.*, **2012**, *54*, 28–34. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.03.002>.
- [125] Lavanya, T. G.; Saravanakumar, K.; Baskaran, R.; Kubendran, T. R. Density, Viscosity, Sound Speed, and Thermoacoustical Parameters of Benzaldehyde with Chlorobenzene or Nitrobenzene at 303.15 K, 308.15 K, and 313.15 K. *Int. J. Thermophys.*, **2013**, *34* (7), 1280–1287. <https://doi.org/10.1007/s10765-013-1492-1>.
- [126] Ali *, A.; Nain, A. K.; Sharma, V. K.; Ahmad, S. Study of Molecular Interaction in Ternary Mixtures through Ultrasonic Speed Measurements. *Phys. Chem. Liquids*, **2004**, *42* (4), 375–383. <https://doi.org/10.1080/00319100410001679882>.
- [127] Prabhavathi, C. L.; Kumar, K. S.; Venkateswarlu, P.; Raman, G. K. Speed of Sound and Isentropic Compressibilities of N - Methylcyclohexylamine with Benzene and Substituted Benzenes at 303.15 K. *Phys. Chem. Liquids*, **2000**, *38* (6), 705–712. <https://doi.org/10.1080/00319100008030317>.
- [128] Joshi, S. S.; Aminabhavi, T. M.; Balundgi, R. H.; Shukla, S. S. Densities and Viscosities of Binary Liquid Mixtures of Nitrobenzene with Cyclohexane and N,N-Dimethylformamide. *J. Chem. Eng. Data*, **1990**, *35* (2), 185–187. <https://doi.org/10.1021/je00060a027>.
- [129] Almasi, M. Temperature Dependence and Chain Length Effect on Density and Viscosity of Binary Mixtures of Nitrobenzene and 2-Alcohols. *J. Mol. Liq.*, **2015**, *209*, 346–351. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.05.045>.

- [130] Krasniqi, R.; Zeqiraj, A.; Aliaj, F. Excess Thermodynamic Properties of Binary and Ternary Mixtures of Butan-1-Ol, Benzene, and Acetophenone: An Experimental and Modeling Approach. *Int. J. Thermophys.*, **2026**, *47* (3), 44. <https://doi.org/10.1007/s10765-026-03721-x>.
- [131] Sylá, N.; Aliaj, F.; Hernández, A.; Zeqiraj, A. Thermophysical Properties of Propan-1-Ol + Cyclohexane + Benzene and the Binary Mixtures Propan-1-Ol + Cyclohexane and Propan-1-Ol + Benzene at Six Temperatures and Atmospheric Pressure: Experimental Data and Modeling. *Int. J. Thermophys.*, **2025**, *46* (12), 183. <https://doi.org/10.1007/s10765-025-03654-x>.
- [132] Aliaj, F.; Hernández, A.; Krasniqi, R.; Elshani, V.; Sylá, N.; Misini, M.; Zeqiraj, A. A Study on Thermophysical Properties of Binary Mixtures of N-Hexane with Benzene and Some Alkyl-Substituted Benzenes within Temperature Range (293.15–323.15) K: Experimental and Modeling Approach. *Fluid Phase Equilib.*, **2024**, *584*, 114129. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2024.114129>.
- [133] Mariano, A.; Mussari, L.; Camacho, A.; Canzonieri, S.; Postigo, M. Thermophysical Properties for the Ternary Systems Toluene (1) + Benzene (2) + Methyl Acetate (3), at Various Temperatures from 288.15 K to 318.15 K. *Phys. Chem. Liquids*, **2013**, *51* (6), 731–741. <https://doi.org/10.1080/00319104.2013.812018>.
- [134] Kamble, S. P.; Sudake, Y. S.; Patil, S. S.; Khirade, P. W.; Mehrotra, S. C. Solute–Solvent Interaction of Benzene with Acetic Acid at Different Temperatures. *J. Solution Chem.*, **2014**, *43* (11), 1830–1843. <https://doi.org/10.1007/s10953-014-0229-5>.
- [135] González, B.; Domínguez, I.; González, E. J.; Domínguez, Á. Density, Speed of Sound, and Refractive Index of the Binary Systems Cyclohexane (1) or Methylcyclohexane (1) or Cyclo-Octane (1) with Benzene (2), Toluene (2), and Ethylbenzene (2) at Two Temperatures. *J. Chem. Eng. Data*, **2010**, *55* (2), 1003–1011. <https://doi.org/10.1021/je900468u>.
- [136] Zeqiraj, A.; Llozana, A.; Gjevori, A.; Arbnesi, T.; Krasniqi, R.; Elshani, V.; Sylá, N.; Aliaj, F. Densities and Excess Molar Volumes of the Butan-1-Ol + Cyclohexane + Benzene Ternary System within the Temperature Range (293.15–333.15) K and under Ambient Pressure. *J. Chem. Eng. Data*, **2024**, *69* (8), 2700–2712. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.4c00235>.
- [137] Meija, J.; Coplen, T. B.; Berglund, M.; Brand, W. A.; De Bièvre, P.; Gröning, M.; Holden, N. E.; Irrgeher, J.; Loss, R. D.; Walczyk, T.; et al. Atomic Weights of the Elements 2013 (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, **2016**, *88* (3), 265–291. <https://doi.org/10.1515/pac-2015-0305>.
- [138] Mishra, B. K.; Sathyamurthy, N. π – π Interaction in Pyridine. *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109* (1), 6–8. <https://doi.org/10.1021/jp045218c>.
- [139] Findlay, T.; Kidman, A. Infrared Studies of Hydrogen Bonding between Pyridine and Alcohols. *Aust. J. Chem.*, **1965**, *18* (4), 521–530. <https://doi.org/10.1071/CH9650521>.
- [140] Sierański, T. Discovering the Stacking Landscape of a Pyridine-Pyridine System. *J. Mol. Model.*, **2017**, *23* (12), 338. <https://doi.org/10.1007/s00894-017-3496-4>.
- [141] Warycha, S.; Rytting, J. H. Vapor Pressure Studies of Pyridine, Picolines and 2,6-Lutidine in Isooctane. *J. Solution Chem.*, **1984**, *13* (8), 589–598. <https://doi.org/10.1007/BF00647227>.

- [142] Peral, F.; Gallego, E. Self-Association of Pyridine and Some of Its Derivatives in Aqueous Solution: Influence of Alkyl Substituents. *J. Mol. Struct.*, **1994**, *326*, 59–68. [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(94\)08330-4](https://doi.org/10.1016/0022-2860(94)08330-4).
- [143] Fletcher, A. N.; Heller, C. A. Self-Association of Alcohols in Nonpolar Solvents. *J. Phys. Chem.*, **1967**, *71* (12), 3742–3756. <https://doi.org/10.1021/j100871a005>.
- [144] Letcher, T. M.; Deenadayalu, N. Excess Molar Enthalpies and Excess Molar Volumes of Binary Mixtures of Benzene and Alkanols with Quinoline. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2000**, *60* (3), 857–860. <https://doi.org/10.1023/A:1010155607684>.
- [145] Tsuzuki, S.; Honda, K.; Uchimaru, T.; Mikami, M. Intermolecular Interactions of Nitrobenzene-Benzene Complex and Nitrobenzene Dimer: Significant Stabilization of Slipped-Parallel Orientation by Dispersion Interaction. *J. Chem. Phys.*, **2006**, *125* (12). <https://doi.org/10.1063/1.2354495>.
- [146] Reilly, J. T.; Thomas, A.; Gibson, A. R.; Luebehusen, C. Y.; Donohue, M. D. Analysis of the Self-Association of Aliphatic Alcohols Using Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**, *52* (40), 14456–14462. <https://doi.org/10.1021/ie302174r>.
- [147] Nodland, E. Studies of Self Association in Alcohols as Functions of Concentrations and Temperature. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **1999**, *49* (1), 33–40. [https://doi.org/10.1016/S0169-7439\(99\)00024-6](https://doi.org/10.1016/S0169-7439(99)00024-6).
- [148] Nodland, E. Studies of Self-Association in Alcohols (ROH) as Functions of Concentrations and Temperature. Part II: Curve Resolution of Concentration Series. *Appl. Spectrosc.*, **2000**, *54* (9), 1339–1349. <https://doi.org/10.1366/0003702001951011>.
- [149] Tu, C.-H.; Lee, S.-L.; Peng, I.-H. Excess Volumes and Viscosities of Binary Mixtures of Aliphatic Alcohols (C1 –C4) with Nitromethane. *J. Chem. Eng. Data*, **2001**, *46* (1), 151–155. <https://doi.org/10.1021/je0002080>.
- [150] Lee, I.; Kang, C. H.; Lee, B.-S.; Lee, H. W. Thermodynamic Studies on the Structure of Iso-Dielectric Binary Mixtures of Methanol with Ethylene Glycol, Acetonitrile, Nitrobenzene and Nitromethane. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **1990**, *86* (9), 1477. <https://doi.org/10.1039/ft9908601477>.
- [151] Gonzalez, J. A.; Hevia, F.; Sanz, L. F.; García de la Fuente, I.; Alonso-Tristán, C. Thermodynamics of Mixtures Containing a Very Strongly Polar Compound. 12. Systems with Nitrobenzene or 1-Nitroalkane and Hydrocarbons or 1-Alkanols. *Fluid Phase Equilib.*, **2018**, *471*, 24–39. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.04.022>.
- [152] González, J. A.; Hevia, F.; Sanz, L. F.; De La Fuente, I. G.; Cobos, J. C. Characterization of 1-Alkanol + Strongly Polar Compound Mixtures from Thermophysical Data and the Application of the Kirkwood-Buff Integrals and Kirkwood-Fröhlich Formalisms. *Fluid Phase Equilib.*, **2019**, *492*, 41–54. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.03.012>.

- [153] Reichardt, C. Empirische Parameter Der Lösungsmittelpolarität Als Lineare „Freie Enthalpie“-Beziehungen. *Angewandte Chemie*, **1979**, *91* (2), 119–131. <https://doi.org/10.1002/ange.19790910206>.
- [154] Brinkley, R. L.; Gupta, R. B. Hydrogen Bonding with Aromatic Rings. *AIChE Journal*, **2001**, *47* (4), 948–953. <https://doi.org/10.1002/aic.690470417>.
- [155] Takigawa, T.; Minamihounoki, T.; Tamura, K. Excess Enthalpies and Excess Volumes of Binary Mixtures of Hydrofluoroether with Alcohols. *J. Chem. Thermodyn.*, **2002**, *34* (6), 841–847. <https://doi.org/10.1006/jcht.2001.0933>.
- [156] Kumar, K. S.; Reddy, N. V. Excess Volumes of Binary Mixtures of Benzene + 1-Alkanols at 303.15 K. *Phys. Chem. Liquids*, **2001**, *39* (1), 117–123. <https://doi.org/10.1080/00319100108030331>.
- [157] Diaz Peña, M.; Mendiña, C. Excess Enthalpies at 298.15 K of Binary Mixtures of Benzene with n-Alkanes. *J. Chem. Thermodyn.*, **1974**, *6* (4), 387–393. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(74\)90169-4](https://doi.org/10.1016/0021-9614(74)90169-4).
- [158] Riddick, J. A. .; Bunger, W. B. .; Weissberger, Arnold. *Organic Solvents : Physical Properties and Methods of Purification*; Wiley-Interscience, 1970.
- [159] Dorofeeva, O. V.; Vishnevskiy, Y. V.; Vogt, N.; Vogt, J.; Khristenko, L. V.; Krasnoshchekov, S. V.; Shishkov, I. F.; Hargittai, I.; Vilkov, L. V. Molecular Structure and Conformation of Nitrobenzene Reinvestigated by Combined Analysis of Gas-Phase Electron Diffraction, Rotational Constants, and Theoretical Calculations. *Struct. Chem.*, **2007**, *18* (6), 739–753. <https://doi.org/10.1007/s11224-007-9186-6>.
- [160] Hohenstein, E. G.; Sherrill, C. D. Effects of Heteroatoms on Aromatic π - π Interactions: Benzene–Pyridine and Pyridine Dimer. *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113* (5), 878–886. <https://doi.org/10.1021/jp809062x>.
- [161] Zhang, J.; Gao, Y.; Yao, W.; Li, S.; Tao, F.-M. Ab Initio Study of the π - π Interaction in the Pyridine Dimer: Effects of Bond Functions. *Comput. Theor. Chem.*, **2014**, *1049*, 82–89. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2014.09.022>.
- [162] Moorthi, K.; Maekawa, S. Solvation Effects on Polarizability of Aromatic Fluids. *J. Phys. Chem. B*, **2023**, *127* (10), 2237–2249. <https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.2c08520>.
- [163] Álvarez, L.; Bass, A. D.; Lozano, A. I.; García-Abenza, A.; Limão-Vieira, P.; Sanche, L.; García, G. Electron Stimulated Desorption from Condensed Benzene. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2024**, *26* (12), 9197–9206. <https://doi.org/10.1039/D3CP06289A>.
- [164] Do, K. U.; Conner, A. V.; Wheeler, S. E. Making Sense of Heteroatom Effects in π - π Interactions. *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, *147* (35), 32273–32286. <https://doi.org/10.1021/jacs.5c12769>.
- [165] Pandey, J. D.; Rai, R. D.; Shukla, R. K. Pressure-Dependent Study of Ultrasonic Velocity of Benzene + Nitrobenzene System at 293.15, 303.15, and 313.15 K. *Can. J. Chem.*, **1989**, *67* (3), 437–441. <https://doi.org/10.1139/v89-068>.

- [166] Findlay, T. J. V.; Copp, J. L. Thermodynamics of Binary Systems Containing Amines. Part 5.— Alcohols and Pyridine. *Trans. Faraday Soc.*, **1969**, *65* (0), 1463–1469. <https://doi.org/10.1039/TF9696501463>.
- [167] Dewan, R. K.; Mehta, S. K.; Parashar, R.; Bala, K. Topological Investigations on the Association of Alkanols: Excess Volume of Pyridine–Alkanol (C1–C10) Mixtures. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1991**, *87* (10), 1561–1568. <https://doi.org/10.1039/FT9918701561>.
- [168] Kijevčanin, M. Lj.; Purić, I. M.; Radović, I. R.; Djordjević, B. D.; Šerbanović, S. P. Densities and Excess Molar Volumes of the Binary 1-Propanol + Chloroform and 1-Propanol + Benzene and Ternary 1-Propanol + Chloroform + Benzene Mixtures at (288.15, 293.15, 298.15, 303.15, 308.15, and 313.15) K. *J. Chem. Eng. Data*, **2007**, *52* (5), 2067–2071. <https://doi.org/10.1021/je700254t>.
- [169] Garrett, P. R.; Pollock, J. M.; Morcom, K. W. Thermodynamic Properties of Mixtures of Benzene with Pyridines 2. Excess Volume and Excess Gibbs Function of Benzene + Pyridine. *J. Chem. Thermodyn.*, **1973**, *5* (4), 569–575. [https://doi.org/10.1016/S0021-9614\(73\)80105-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9614(73)80105-3).
- [170] Kalra, K. C.; Sharma, V. K.; Katoch, A. *Molar Excess Volumes and Molar Excess Enthalpies of Binary Mixtures Containing Nitrobenzene*; 1997; Vol. 36.
- [171] Mehta, S. K.; Chauhan, R. K. Ultrasonic Velocity and Apparent Isentropic Compressibilities in Mixtures of Nonelectrolytes. *J. Solution Chem.*, **1997**, *26* (3), 295–308. <https://doi.org/10.1007/BF02768000>.
- [172] Jouyban, A.; Soleymani, J.; Jafari, F.; Khoubnasabjafari, M.; Acree, W. E. Mathematical Representation of Viscosity of Ionic Liquid + Molecular Solvent Mixtures at Various Temperatures Using the Jouyban–Acree Model. *J. Chem. Eng. Data*, **2013**, *58* (6), 1523–1528. <https://doi.org/10.1021/je301057g>.
- [173] Aliaj, F.; Gjevori, A.; Llozana, A.; Sylá, N.; Zenuni, G.; Arbnesi, T.; Zeqiraj, A. Thermophysical Properties of the 2-Methylpropan-1-ol + Cyclohexane + Benzene Ternary System and Its Binary Subsystems Within the Temperature Range (293.15–333.15) K and Under Ambient Pressure. *Int. J. Thermophys.*, **2023**, *44* (7), 113. <https://doi.org/10.1007/s10765-023-03222-1>.
- [174] Llozana, A.; Zeqiraj, A.; Gjevori, A.; Sylá, N.; Aliaj, F. Thermodynamic Excess Properties of the Methyl-Tert-Butyl Ether + Benzene + Cyclohexane Ternary System and Its Binary Subsystems at Temperature T = (293.15, 298.15, 303.15, and 313.15) K and Ambient Pressure. *Phys. Chem. Liquids*, **2025**, *63* (2), 289–303. <https://doi.org/10.1080/00319104.2024.2405912>.
- [175] Iloukhani, H.; Khanlarzadeh, K. Application of Some Geometrical and Empirical Models to Excess Molar Volume for the Multi-Component Mixtures at T= 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.*, **2012**, *48*, 235–242. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2011.12.028>.
- [176] Iloukhani, H.; Rezaei-Sameti, M.; Zarei, H. A. Volumetric and Viscometric Studies of Molecular Interaction of the Ternary System Toluene (1)+cyclohexane (2)+n-Hexane (3) at 298.15K. *Thermochim. Acta*, **2005**, *438* (1–2), 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.08.007>.

SHTOJCA

Tabela sh 1. Koeficientet A_k ($k = 0$ deri në p) dhe devijimi standard $\sigma(Y)$ për paraqitjen matematikore të polinomeve të Redlich – Kister të vetive Y në temperaturën T për sistemet të përzierjeve binare:

Vetia Y	T / K	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	$\sigma(Y)$
Propan-1-ol (1) + Piridinë (2)							
$V_m^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	293.15	-1.140	-0.490	-0.063			0.002
	298.15	-1.130	-0.483	-0.079			0.002
	303.15	-1.108	-0.468	-0.079			0.003
	313.15	-1.076	-0.443	-0.06			0.002
	323.15	-1.003	-0.353				0.002
$\kappa_S^E / \text{TPa}^{-1}$	293.15	-193.7	-78.8	-29.7	-12.9		0.2
	298.15	-199.7	-78.6	-29.4	-15.6		0.1
	303.15	-205.6	-80.1	-28.8	-11.6		0.1
	313.15	-217.6	-81.9	-29.1	-12.9		0.1
	323.15	-232.3	-85.7	-23.4	-13.9	-15.7	0.1
Δn	298.15	0.0033	-0.0012				0.00003
Propan-1-ol (1) + Nitrobenzen (3)							
$V_m^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	293.15	-1.058	-0.838	-0.368	-0.631		0.002
	298.15	-1.001	-0.849	-0.325	-0.611		0.002
	303.15	-0.951	-0.864	-0.313	-0.610		0.002
	313.15	-0.829	-0.893	-0.214	-0.504		0.003
	323.15	-0.690	-0.914	-0.158	-0.435		0.003
$\kappa_S^E / \text{TPa}^{-1}$	293.15	-217.3	-140.2	-89.9	-76.1	-52.5	0.2
	298.15	-227.5	-145.1	-91.0	-75.0	-54.6	0.1
	303.15	-238.6	-150.5	-92.2	-76.4	-56.0	0.1
	313.15	-260.4	-163.0	-100.0	-75.1	-51.0	0.1
	323.15	-285.0	-175.2	-106.1	-79.5	-50.3	0.1
Δn	298.15	-0.0044	0.0003				0.00003
Propan-1-ol (1) + Benzen (4)							
$V_m^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	293.15	0.297	-0.564	-0.059	-0.240	0.339	0.002
	298.15	0.354	-0.587	-0.062	-0.272	0.387	0.003
	303.15	0.418	-0.612	-0.048	-0.313	0.405	0.002
	313.15	0.580	-0.667	-0.036	-0.364	0.477	0.003
	323.15	0.823	-0.707	-0.057	-0.266	0.819	0.003
$\kappa_S^E / \text{TPa}^{-1}$	293.15	24.4	-68.6	36.0	-25.2		0.3
	298.15	28.2	-70.2	31.6	-20.9		0.4
	303.15	32.3	-77.2	27.5			0.5
	313.15	41.0	-72.7	14.9			0.6
	323.15	50.2	-66.0				0.8
Δn	298.15	-0.0098	0.0023	-0.0023	0.0042		0.00005
Piridinë (2) + Nitrobenzen (3)							
$V_m^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	293.15	0.491	0.095	0.035			0.001
	298.15	0.469	0.097	0.031			0.001

	303.15	0.444	0.096	0.036		0.001
	313.15	0.398	0.094			0.001
	323.15	0.339	0.080			0.001
$\kappa_S^E / \text{TPa}^{-1}$	293.15	-13.6				0.1
	298.15	-15.2	-0.9			0.1
	303.15	-16.6	-1.0			0.1
	313.15	-20.1	-0.9			0.1
	323.15	-24.8	-2.8			0.1
Δn	298.15	-0.0046				0.00005
Piridinë (2) + Benzen (4)						
$V_m^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	293.15	-0.803	0.150	-0.086	0.107	0.001
	298.15	-0.830	0.142	-0.064	0.107	0.001
	303.15	-0.853	0.140	-0.062	0.096	0.001
	313.15	-0.911	0.146	-0.105	0.097	0.002
	323.15	-1.011	0.144	-0.049	0.143	-0.306
$\kappa_S^E / \text{TPa}^{-1}$	293.15	-74.2	6.7	3.8		0.1
	298.15	-79.7	7.0	3.6		0.1
	303.15	-85.8	7.0	4.5		0.1
	313.15	-96.4	5.3	10.7		0.1
	323.15	-108.2	5.4	13.3		0.1
Δn	298.15	0.0049	-0.0017			0.00004
Nitrobenzen (3) + Benzen (4)						
$V_m^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	293.15	-0.412	0.259			0.003
	298.15	-0.517	0.280			0.003
	303.15	-0.632	0.313			0.003
	313.15	-0.870	0.386			0.003
	323.15	-1.121	0.465			0.003
$\kappa_S^E / \text{TPa}^{-1}$	293.15	-146.8	43.2	-13.5		0
	298.15	-159.9	47.5	-15.2		0.1
	303.15	-173.7	52.0	-16.0	2.9	0.1
	313.15	-204.0	63.5	-19.8		0.1
	323.15	-238.0	73.3	-23.4	5.6	0.1
Δn	298.15	-0.0024	0.0004			0.00004

Tabela sh 2. Koeficientet Jauban-Acree (J -A), devijimi mesatar absolut në përqindje AAPD % dhe koeficienti i korelacionit R^2 për sistemin propan-1-ol (1) + piridinë (2)

Koeficientet (J -A)	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$u / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$\alpha / 10^{-3} \text{K}^{-1}$	$\kappa_S / \text{TPa}^{-1}$
J_0	6.507	9.644	9.136	-25.768
J_1	1.291	3.452	8.327	-8.187
J_2		0.935	4.911	-2.013
APD (%)	0.012	0.009	0.055	0.025
R^2	0.99999	1.00000	0.99812	1.00000

Tabela sh 3. Koeficientet Jauban-Acree (J-A), devijimi mesatar absolut në përqindje AAPD % dhe koeficienti i korelacionit R^2 për sistemin propan-1-ol (1) + nitrobenzen (3)

Koeficientet (J-A)	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$u / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\alpha / 10^{-3} \text{K}^{-1}$	$\kappa_s / \text{TPa}^{-1}$
J_0	28.357	8.370	14.815	-45.100
J_1	9.176	5.467	2.464	-20.117
J_2	2.731	5.603	12.085	-13.942
APD (%)	0.077	0.079	0.137	0.236
R^2	0.99994	0.99980	0.99940	0.99988

Tabela sh 4. Koeficientet Jauban-Acree (J-A), devijimi mesatar absolut në përqindje AAPD % dhe koeficienti i korelacionit R^2 për sistemin propan-1-ol (1) + benzen (4)

Koeficientet (J-A)	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$u / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\alpha / 10^{-3} \text{K}^{-1}$	$\kappa_s / \text{TPa}^{-1}$
J_0	1.725	-6.536	29.016	11.313
J_1	1.369	6.071		-13.530
J_2		-2.576	12.074	5.379
APD (%)	0.029	0.070	0.168	0.163
R^2	0.99986	0.99962	0.99901	0.99970

Tabela sh 5. Koeficientet Jauban-Acree (J-A), devijimi mesatar absolut në përqindje AAPD % dhe koeficienti i korelacionit R^2 për sistemin piridinë (2) + nitrobenzen (3)

Koeficientet (J-A)	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$u / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\alpha / 10^{-3} \text{K}^{-1}$	$\kappa_s / \text{TPa}^{-1}$
J_0	8.552	-2.417	-12.302	-3.721
J_1	1.391	-1.119	-1.512	0.861
J_2				
APD (%)	0.045	0.020	0.051	0.087
R^2	0.99992	0.99997	0.99991	0.99991

Tabela sh 6. Koeficientet Jauban-Acree (J-A), devijimi mesatar absolut në përqindje AAPD % dhe koeficienti i korelacionit R^2 për sistemin piridinë (2) + benzen (4)

Koeficientet (J-A)	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$u / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\alpha / 10^{-3} \text{K}^{-1}$	$\kappa_s / \text{TPa}^{-1}$
J_0	0.695	2.202	-2.877	-5.085
J_1	-0.229	-0.286	-0.728	0.790
J_2		-0.901	-5.246	1.655
APD (%)	0.011	0.013	0.038	0.026
R^2	0.99999	0.99999	0.99991	0.99999

Tabela sh 7. Koeficientet Jauban-Acree (J-A), devijimi mesatar absolut në përqindje AAPD % dhe koeficienti i korelacionit R^2 për sistemin nitrobenzen (3) + benzen (4)

Koeficientet (J-A)	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$u / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\alpha / 10^{-3} \text{K}^{-1}$	$\kappa_S / \text{TPa}^{-1}$
J_0	13.401	1.722	-27.620	-16.846
J_1	-2.544		5.247	3.391
J_2				
APD (%)	0.084	0.114	0.125	0.312
R^2	0.99989	0.99946	0.99985	0.99962

Tabela sh 8. Koeficientet e Cibulkes, C_0 , C_1 , dhe C_2 dhe devijimi standard i fittingut (përqasjes) σ për sistemet ternare në temperaturën T .

Madhësia Y	T / K	C_0	C_1	C_2	$\sigma (Y)$
Propan-1-ol (1) + Piridinë (2) + Nitrobenzen (3)					
$V_m^E / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	293.15	-3.231	2.855	4.433	0.006
	298.15	-3.319	2.900	4.486	0.006
	303.15	-3.332	2.686	4.362	0.006
	313.15	-3.399	2.369	4.271	0.005
	323.15	-3.196	1.053	3.845	0.005
$\kappa_S^E / \text{TPa}^{-1}$	293.15	-22.7	217.2	71.3	0.5
	298.15	-19.6	222.7	76.4	0.5
	303.15	-4.5	210.2	60.3	0.5
	313.15	10.5	204.2	36.8	0.5
	323.15	12.4	219.8	43.2	0.6
Propan-1-ol (1) + Piridinë (2) + Benzen (4)					
$V_m^E / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	293.15	-4.621	2.920	5.472	0.008
	298.15	-4.847	3.056	5.796	0.009
	303.15	-5.007	2.976	5.897	0.009
	313.15	-5.116	2.472	6.085	0.009
	323.15	-4.916	1.037	6.387	0.01
$\kappa_S^E / \text{TPa}^{-1}$	293.15	-603.8	395.5	678.2	0.8
	298.15	-618.5	393.7	683.1	0.7
	303.15	-643.5	418.5	695.0	0.7
	313.15	-694.5	435.2	712.9	0.7
	323.15	-731.3	415.0	714.5	0.7
Propan-1-ol (1) + Nitrobenzen (3) + Benzen (4)					
$V_m^E / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	293.15	0.291	-1.490	0.981	0.006
	298.15	0.346	-1.590	0.980	0.006
	303.15	0.188	-1.572	1.326	0.006
	313.15	0.377	-2.193	1.382	0.007
	323.15	0.220	-2.979	1.957	0.007
$\kappa_S^E / \text{TPa}^{-1}$	293.15	-321.2	12.3	356.0	0.3
	298.15	-368.4	41.9	397.6	0.3
	303.15	-428.4	90.0	451.4	0.4

	313.15	-514.1	109.3	519.9	0.5
	323.15	-618.0	120.4	628.4	0.6
Piridinë (2) + Nitrobenzen (3) + Benzen (4)					
$V_m^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	293.15	1.690	-1.183	-0.627	0.005
	298.15	1.640	-1.049	-0.550	0.006
	303.15	1.629	-1.085	-0.519	0.005
	313.15	1.851	-1.209	-0.829	0.006
	323.15	2.320	-1.246	-1.653	0.008
$\kappa_S^E / \text{TPa}^{-1}$	293.15	40.3	-38.7	-13.0	0.1
	298.15	40.9	-40.6	-11.0	0.1
	303.15	39.0	-33.5	-7.3	0.1
	313.15	7.0	-19.4	43.5	0.2
	323.15	-16.9	-6.8	76.0	0.3

Tabela sh 9. Koeficientet Jauban-Acree (J-A), devijimi mesatar absolut në përqindje AAPD % dhe koeficienti i korelacionit R^2 për sistemin propan-1-ol (1) + piridinë (2) + nitrobenzen (3).

Koeficientet (J-A)	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$u / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$\alpha / 10^{-3} \text{K}^{-1}$	$\kappa_S / \text{TPa}^{-1}$
A_0	7.111	9.807	6.694	-25.789
A_1	1.071	4.052	4.146	-8.939
A_2				
B_0	28.881	8.660	16.606	-46.540
B_1	9.556	5.260	-0.904	-17.663
B_2			8.654	-7.844
C_0	8.985	-3.201	-13.402	-4.618
C_1		-2.035	-0.805	
C_2		2.879		
D_0			-39.695	
D_1			-24.977	
D_2		18.150		
APD (%)	0.096	0.059	0.040	0.207
R^2	0.99973	0.99981	0.99987	0.99976

Tabela sh 10. Koeficientet Jauban-Acree (J-A), devijimi mesatar absolut në përqindje AAPD % dhe koeficienti i korelacionit R^2 për sistemin propanol (1) + piridinë (2) + benzen (4).

Koeficientet (J-A)	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$u / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\alpha / 10^{-3} \text{K}^{-1}$	$\kappa_s / \text{TPa}^{-1}$
A_0	6.325	8.821	9.466	-23.967
A_1	1.486	4.345	4.407	-10.175
A_2	0.829	3.055		-6.940
B_0	1.887	-6.118	28.313	10.349
B_1	0.856	3.961	-2.301	-8.777
B_2	-0.391	-2.407	12.228	5.204
C_0	0.569	2.198	0.490	-4.965
C_1	-0.404	-1.610		3.623
C_2				
D_0	2.791	20.115	-39.773	-43.021
D_1				
D_2				
APD (%)	0.015	0.045	0.092	0.099
R^2	0.99998	0.99986	0.99936	0.99989

Tabela sh 11. Koeficientet Jauban-Acree (J-A), devijimi mesatar absolut në përqindje AAPD % dhe koeficienti i korelacionit R^2 për sistemin propanol (1) + nitrobenzen (3) + benzen (4).

Koeficientet (J-A)	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$u / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\alpha / 10^{-3} \text{K}^{-1}$	$\kappa_s / \text{TPa}^{-1}$
A_0	28.260	8.550	15.620	-45.960
A_1	9.843	5.299		-20.545
A_2	3.788	3.118	8.320	
B_0	1.846	-5.389	25.761	7.769
B_1		6.412		-14.655
B_2			15.997	
C_0	12.832	2.405	-25.084	-18.793
C_1	-2.064		4.459	
C_2				
D_0	7.859		-27.633	
D_1			-55.488	
D_2			-43.788	
APD (%)	0.095	0.122	0.103	0.340
R^2	0.99977	0.99926	0.99957	0.99946

Tabela sh 12. Koeficientet Jauban-Acree (J-A), devijimi mesatar absolut në përqindje AAPD % dhe koeficienti i korelacionit R^2 për sistemin piridinë (2) + nitrobenzen (3) + benzen (4).

Koeficientet (J-A)	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$u / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\alpha / 10^{-3} \text{K}^{-1}$	$\kappa_S / \text{TPa}^{-1}$
A_0	8.736	-2.332	-11.537	-3.198
A_1	1.302	-1.367		
A_2				
B_0	0.910	2.740		-4.596
B_1			-2.885	
B_2				
C_0	13.513	1.709	-27.353	-16.378
C_1	-2.741		6.462	3.509
C_2				
D_0		-6.995	-10.229	
D_1				
D_2				
APD (%)	0.086	0.097	0.125	0.278
R^2	0.99970	0.99962	0.99956	0.99949

Tabela sh 13. Koeficientet e Cibulkes, C_0 , C_1 , C_2 , C_3 dhe devijimi standard i fittingut (përqasjes) σ për sistemin kuaternar në temperaturën T .

Madhësia Y	T / K	C_0	C_1	C_2	C_3	$\sigma (Y)$
Propan-1-ol (1) + Piridinë (2) + Nitrobenzen (3) + Benzen (4)						
$V_m^E / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	293.15	-15.958	-25.404	30.977	15.787	0.014
	298.15	-16.703	-27.288	31.257	17.183	0.014
	303.15	-18.275	-30.466	30.550	20.604	0.014
	313.15	-19.383	-38.603	29.104	24.088	0.015
	323.15	-17.996	-62.035	27.609	26.663	0.015
$\kappa_S^E / \text{TPa}^{-1}$	293.15	-7917.7	4430.6	10373.3	10171.7	1.3
	298.15	-8403.4	4611.2	11071.8	10730.6	1.3
	303.15	-8969.8	4796.1	11830.2	11487.4	1.4
	313.15	-10184.5	5241.0	13281.5	12857.9	1.6
	323.15	-11499.8	5625.9	14956.5	14298.4	1.9

Tabela sh 14. Koeficientet Jauban-Acree (J-A), devijimi mesatar absolut në përqindje AAPD % dhe koeficienti i korelacionit R^2 për sistemin kuaternar: propan-1-ol (1) + piridinë (2) + nitrobenzen (3) + benzen (4).

Koeficientet (J-A)	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$u / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\alpha / 10^{-3} \text{K}^{-1}$	$\kappa_s / \text{TPa}^{-1}$
B_{00}	6.912	9.074	9.177	-25.504
B_{01}		3.700	18.430	-9.641
B_{02}			8.825	
B_{10}	29.216	8.841	14.476	-48.208
B_{11}	11.399	3.731		-12.921
B_{12}		12.099	-8.383	-24.335
B_{20}	3.069	-4.354	24.240	5.718
B_{22}			20.764	
B_{30}	8.785		-14.140	-3.390
B_{31}			-4.498	
B_{32}			12.812	
B_{40}		3.451		-4.259
B_{41}		-3.226		
B_{50}	13.518	2.753	-23.862	-16.987
B_{51}	-1.673		6.444	7.670
B_{52}		-11.844		17.029
T_{00}			-53.918	
T_{01}			-120.025	
T_{02}		-19.819	-88.003	
T_{10}		12.402	-47.272	-29.955
T_{11}			-70.265	
T_{12}			-76.409	
T_{20}		-17.494		
T_{21}			25.269	
Q_{00}			-101.477	
Q_{01}	-68.760			
APD (%)	0.090	0.079	0.050	0.244
R^2	0.99962	0.99961	0.99985	0.99957

Tabela sh 15. Pasiguritë standarde dhe të zgjeruara për sistemet binare për vëllimin molar shtesë dhe ngjeshmërinë izentropike shtesë të llogaritura për temperaturën 298.15K.

		Pasiguria standarde		Pasiguria e zgjeruar	
		cm ³ mol ⁻¹	Tpa ⁻¹	cm ³ mol ⁻¹	Tpa ⁻¹
Propanol + Piridinë	Min	0.001	0.3	0.002	0.6
	Max	0.002	0.6	0.003	1.2
Propan-1-ol + Nitrobenzen	Min	0.006	0.2	0.011	0.4
	Max	0.006	0.7	0.012	1.3
Propan-1-ol + Benzen	Min	0.003	0.4	0.006	0.8
	Max	0.003	0.6	0.006	1.1
Piridinë + Nitrobenzen	Min	0.005	0.2	0.009	0.4
	Max	0.005	0.3	0.009	0.6
Piridinë + Benzen	Min	0.002	0.3	0.003	0.6
	Max	0.002	0.5	0.004	0.9
Nitrobenzen + Benzen	Min	0.003	0.2	0.005	0.4
	Max	0.003	0.5	0.005	0.9

Tabela sh 16. Pasiguritë e zgjeruara për sistemet trenare për vëllimin molar shtesë dhe ngjeshmërinë izentropike shtesë të llogaritura për temperaturën 298.15K.

		Sistemet trenare			
		123	124	134	234
Pasiguria e	cm³/mol	0.015	0.008	0.012	0.011
zgjeruar	1/Tpa	1.9	1.9	1.5	1.4

Tabela sh 17. Pasiguritë e zgjeruara për sistemin kuaternar për vëllimin molar shtesë dhe ngjeshmërinë izentropike shtesë të llogaritura për temperaturën 298.15K.

Sistemi kuaternar		
Pasiguria e zgjeruar	cm³ mol⁻¹	
	Tpa⁻¹	
	0.024	
	3.4	

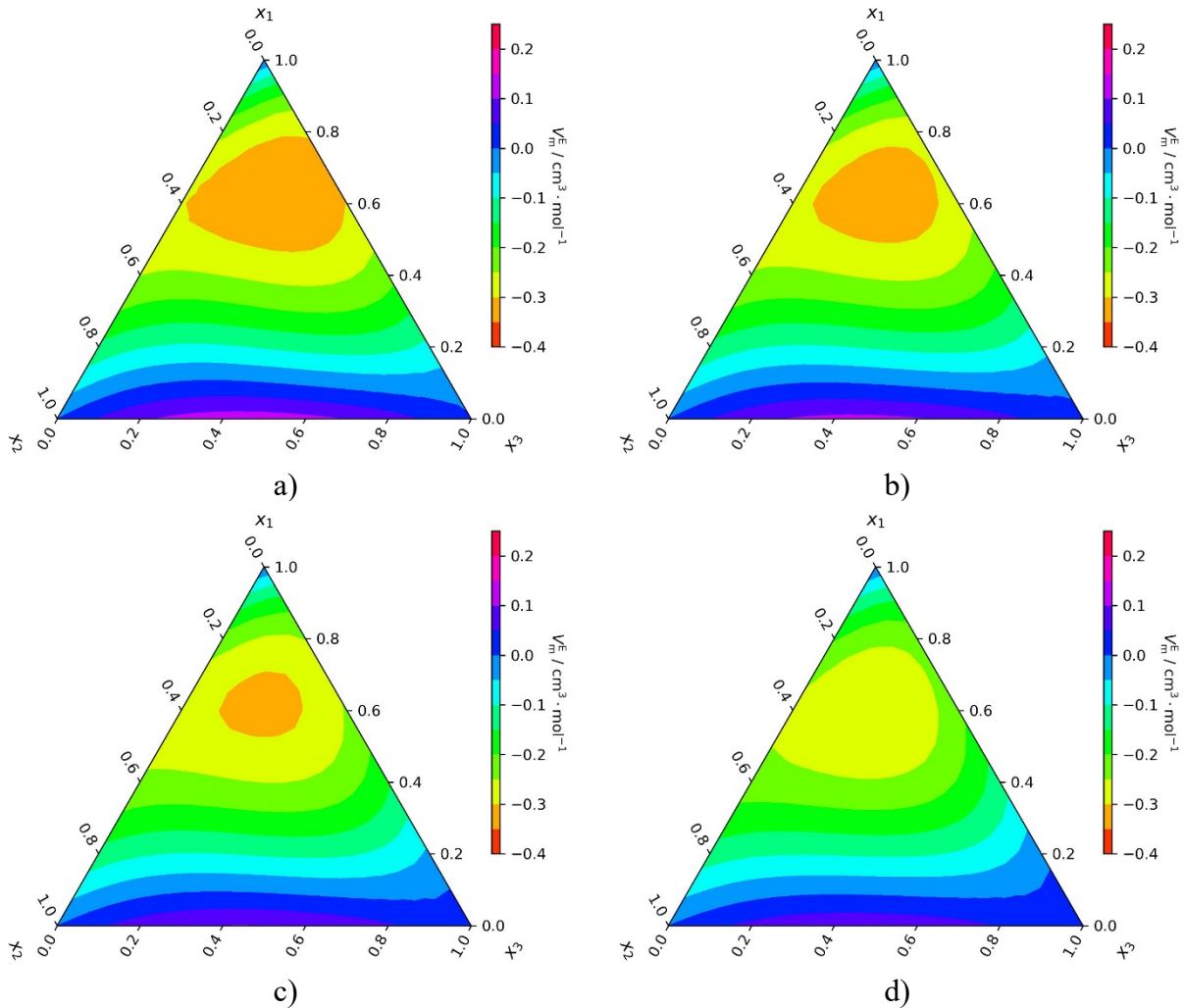
Diagramet për Sistemet Ternare**Propan-1-ol + Piridinë + Nitrobenzen****Vëllimi molar shtesë**

Figura sh 1. Izovijat për vëllimin molar shtesë në temperaturë a) 293.15K, b) 303.15K, c) 313.15K, d) 323.15K për sistemin propan-1-ol (1) + piridinë (2) + nitrobenzen (3).

Ngjeshmëria izentropike shtesë

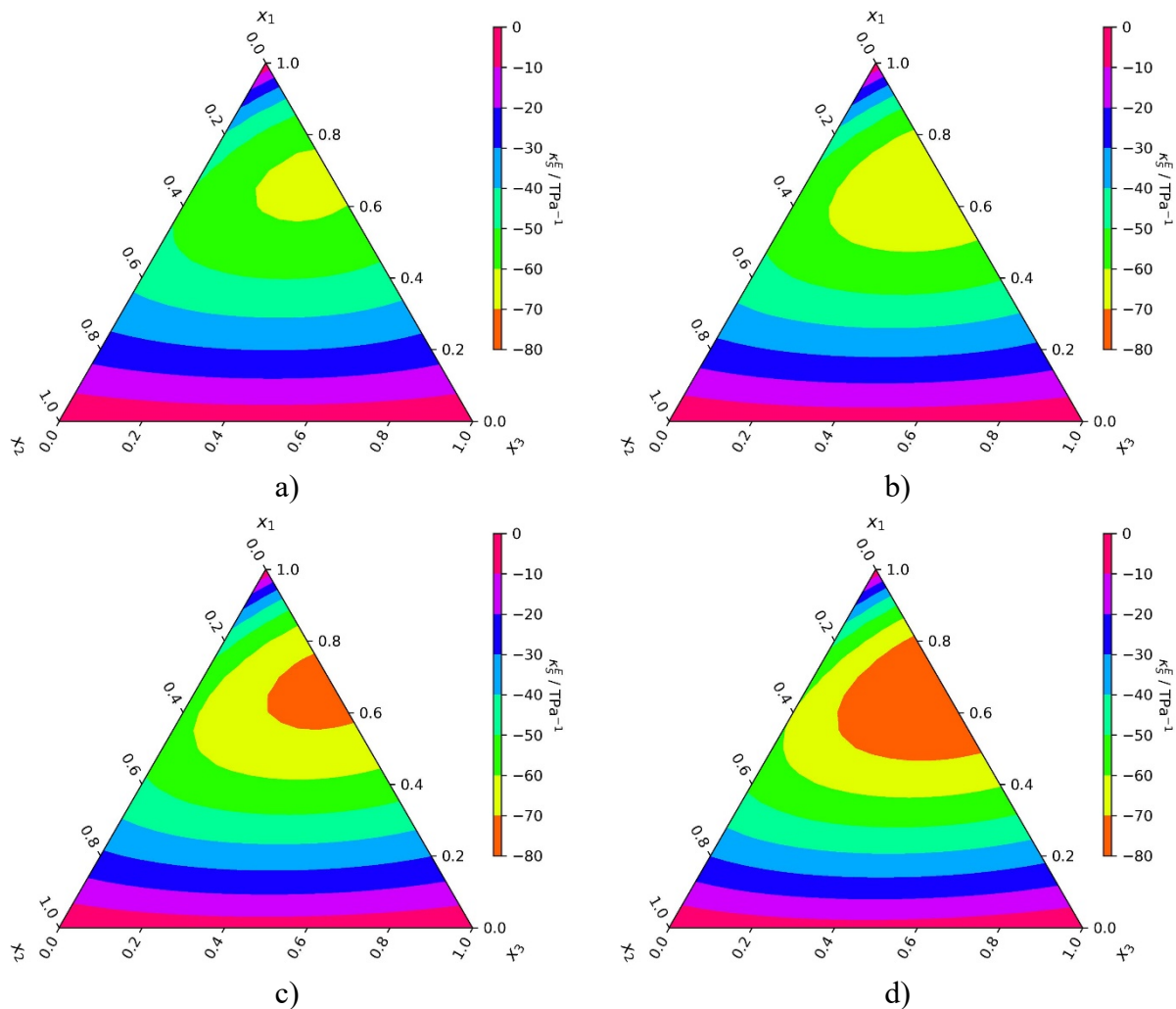


Figura sh 2. Izovijat për ngjeshmërinë izentropike shtesë në temperaturë a) 293.15K, b) 303.15K, c) 313.15K, d) 323.15K për sistemin propan-1-ol (1) + piridinë (2) + nitrobenzen (3).

Propan-1-ol + Piridinë + Benzen

Vëllimi molar shtesë

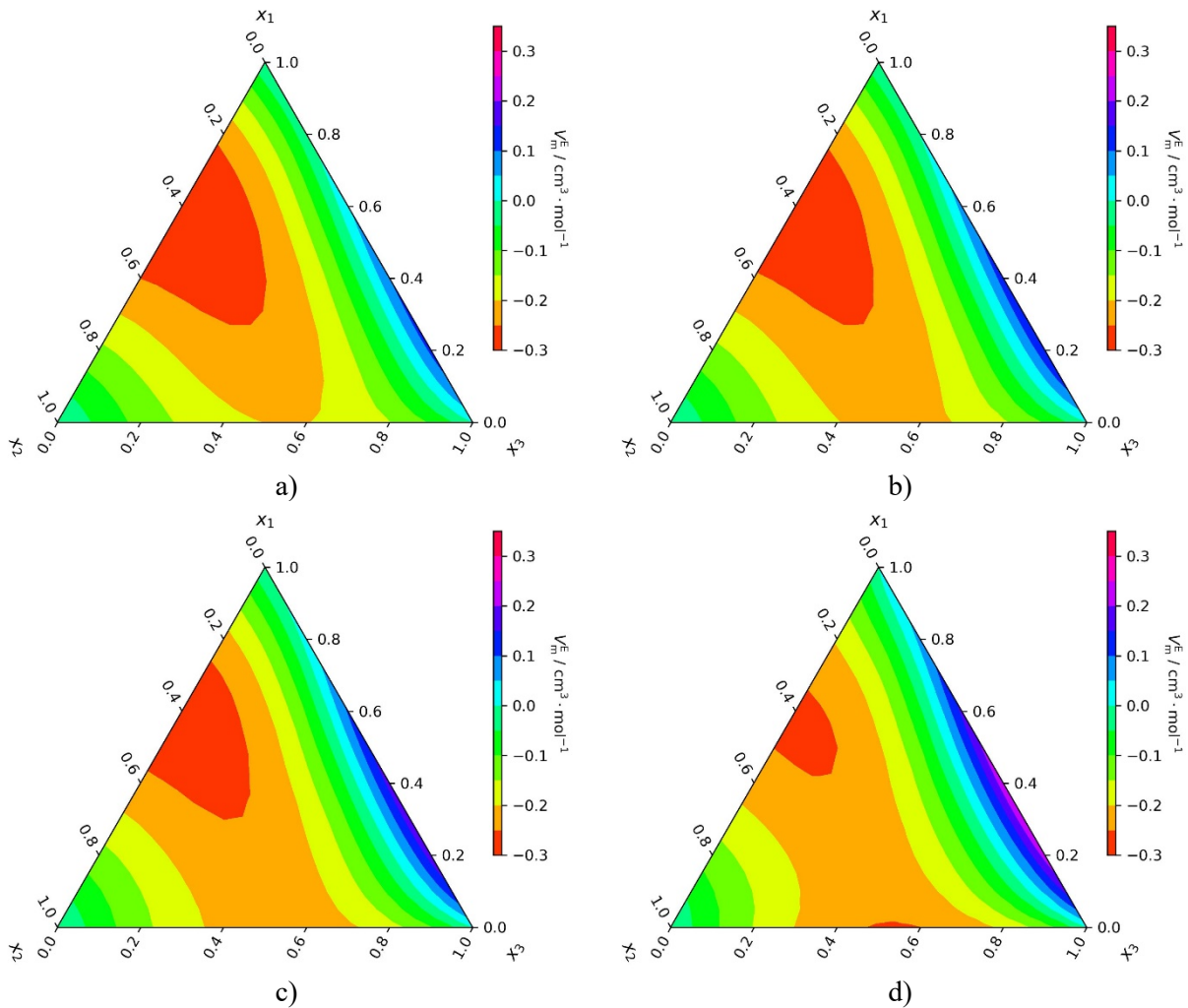


Figura sh 3. Izovijat për vëllimin molar shtesë në temperaturë a) 293.15K, b) 303.15K, c) 313.15K, d) 323.15K për sistemin propan-1-ol (1) + piridinë (2) + benzen (4).

Ngjeshmëria izentropike shtesë

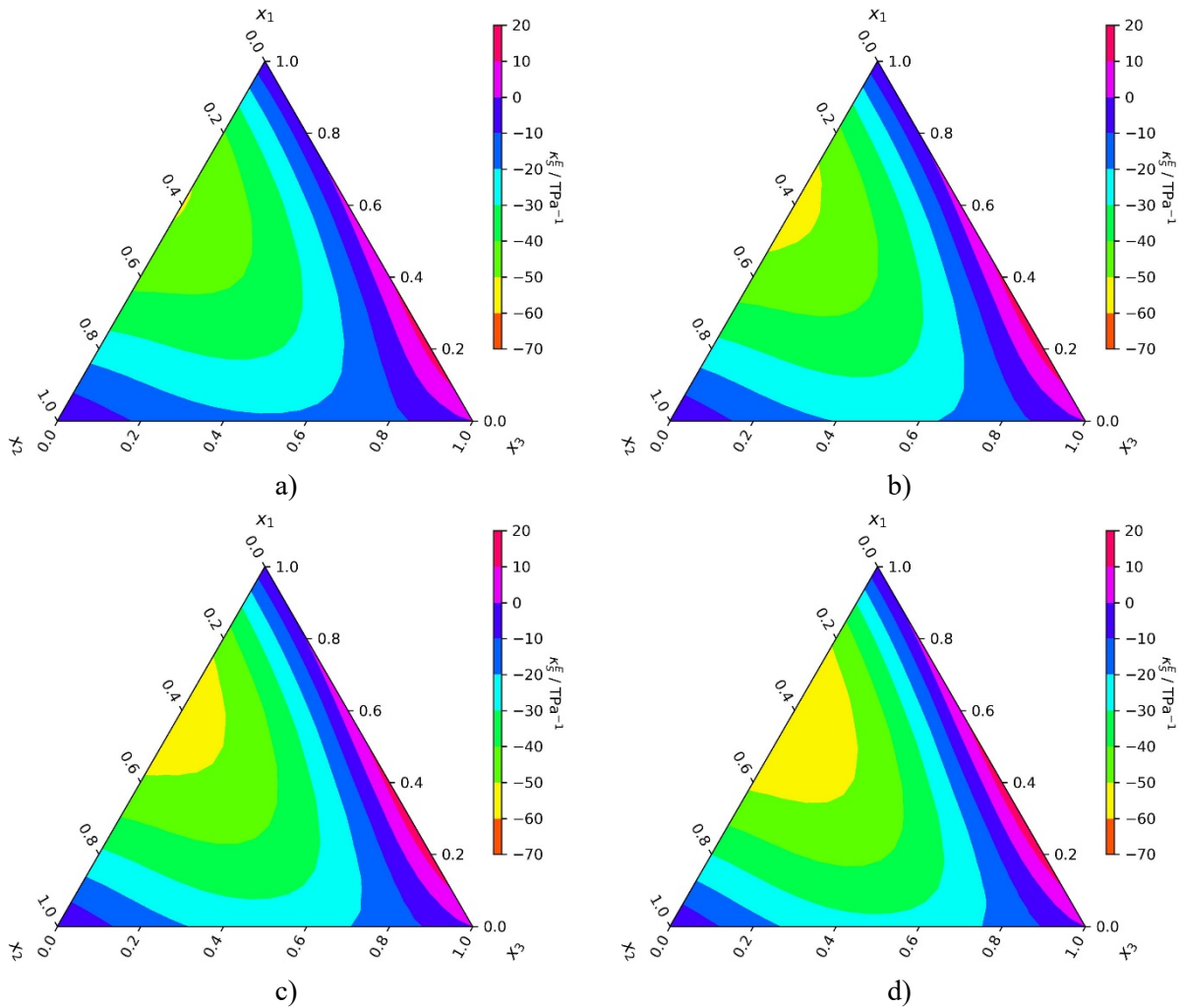


Figura sh 4. Izovijat për ngjeshmërinë izentropike shtesë në temperaturë a) 293.15K, b) 303.15K, c) 313.15K, d) 323.15K për sistemin propan-1-ol (1) + piridinë (2) + benzen (4).

Propan-1-ol + Nitrobenzen + Benzen

Vëllimi molar shtesë

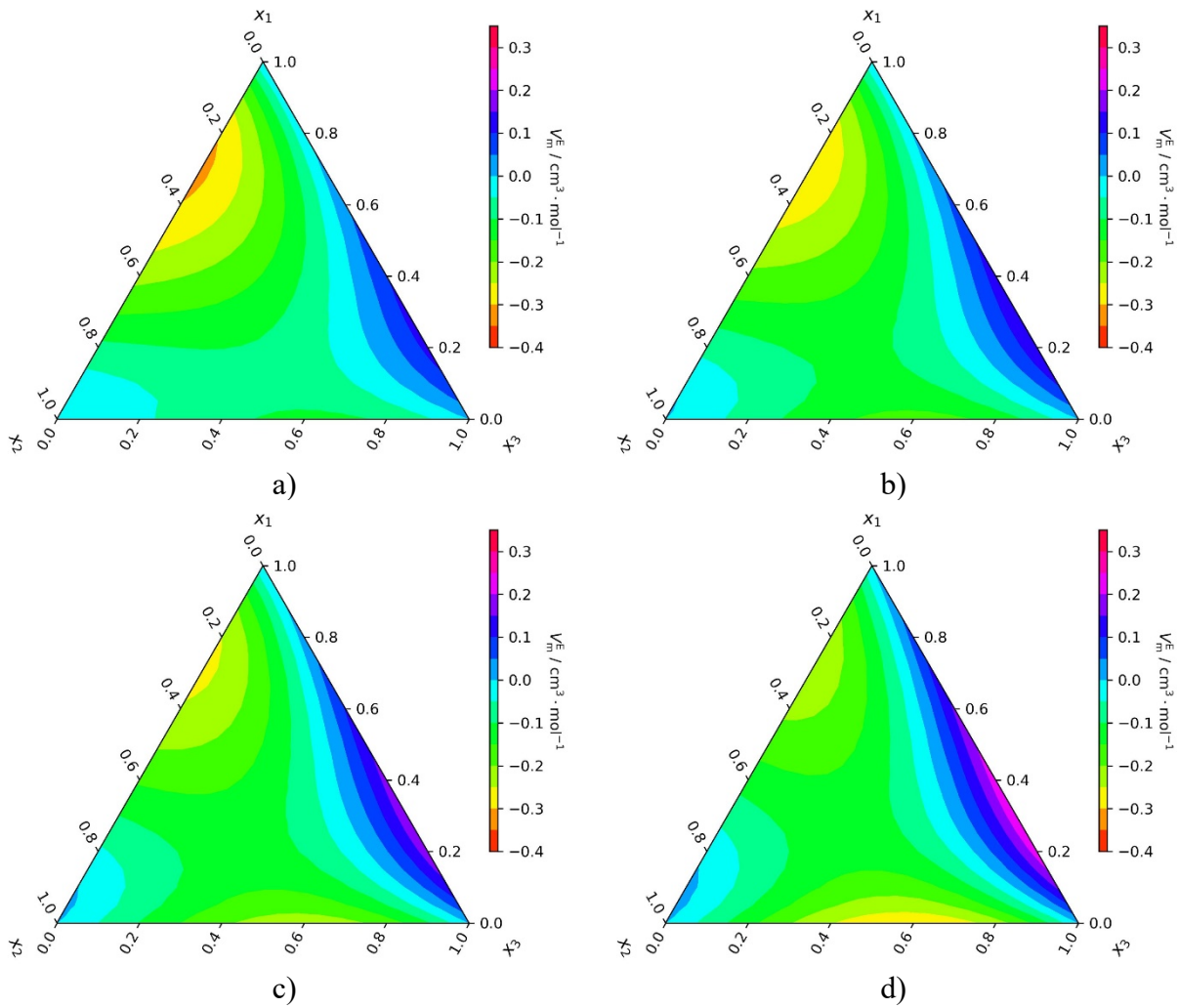


Figura sh 5. Izovijat për vëllimin molar shtesë në temperaturë a) 293.15K, b) 303.15K, c) 313.15K, d) 323.15K për sistemin propan-1-ol (1) + nitrobenzen (3) + benzen (4).

Ngjeshmëria izentropike shtesë

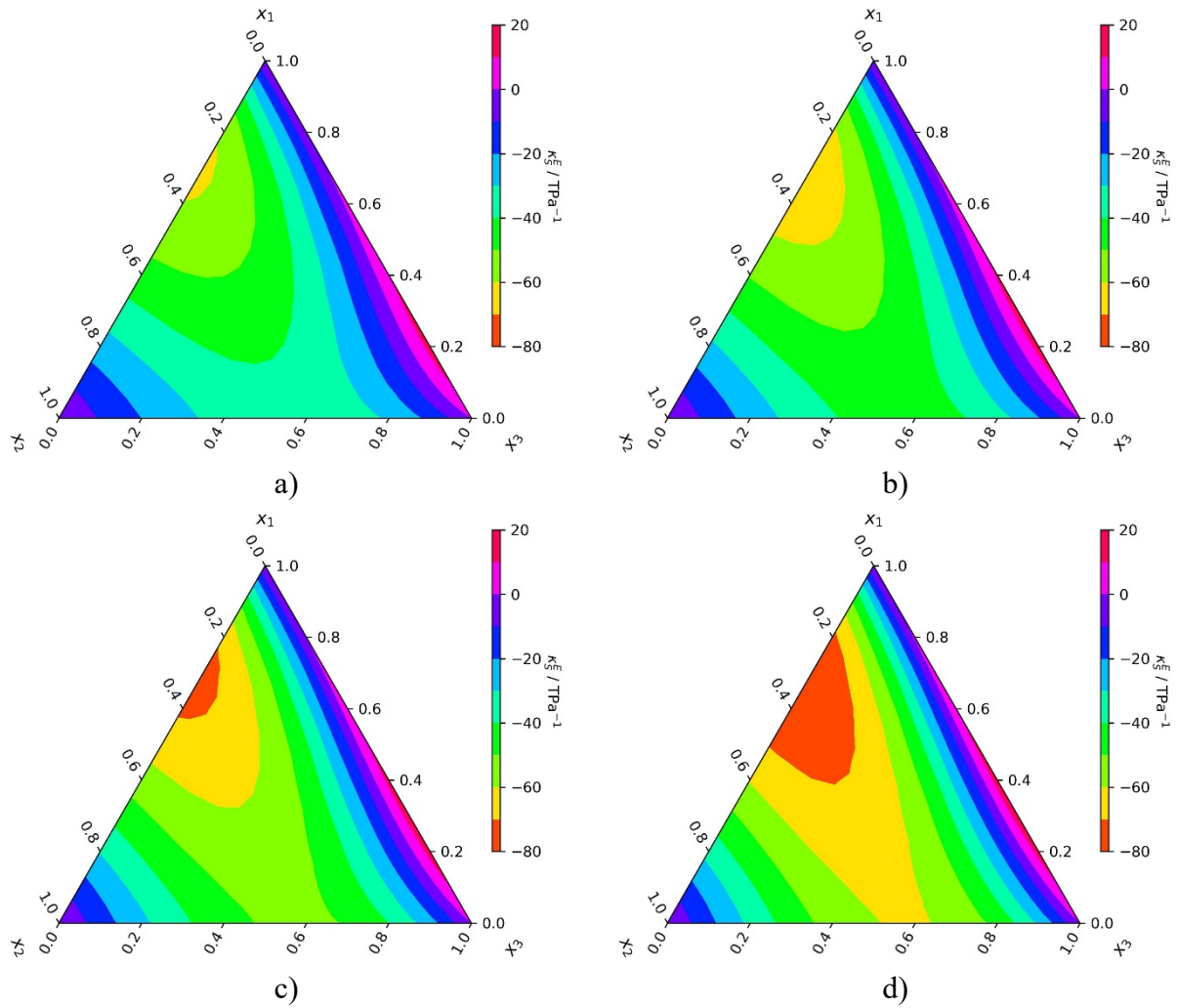


Figura sh 6. Izovijat për ngjeshmërinë izentropike shtesë në temperaturë a) 293.15K, b) 303.15K, c) 313.15K, d) 323.15K për sistemin propan-1-ol (1) + nitrobenzen (3) + benzen (4).

Piridinë + Nitrobenzen + Benzen

Vëllimi molar shtesë

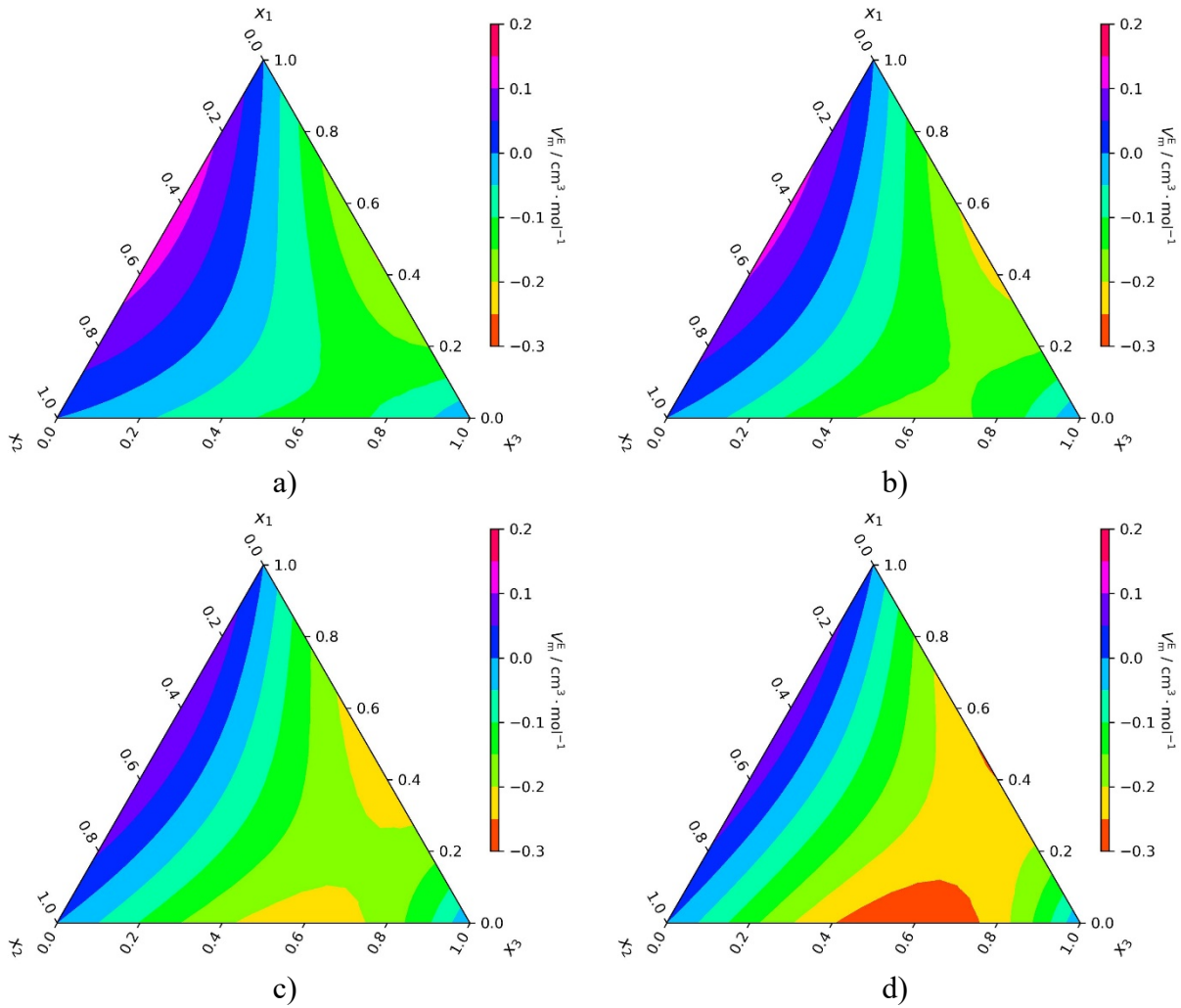


Figura sh 7. Izovijat për vëllimin molar shtesë në temperaturë a) 293.15K, b) 303.15K, c) 313.15K, d) 323.15K për sistemin piridinë (2) + nitrobenzen (3) + benzen (4).

Ngjeshmëria izentropike shtesë

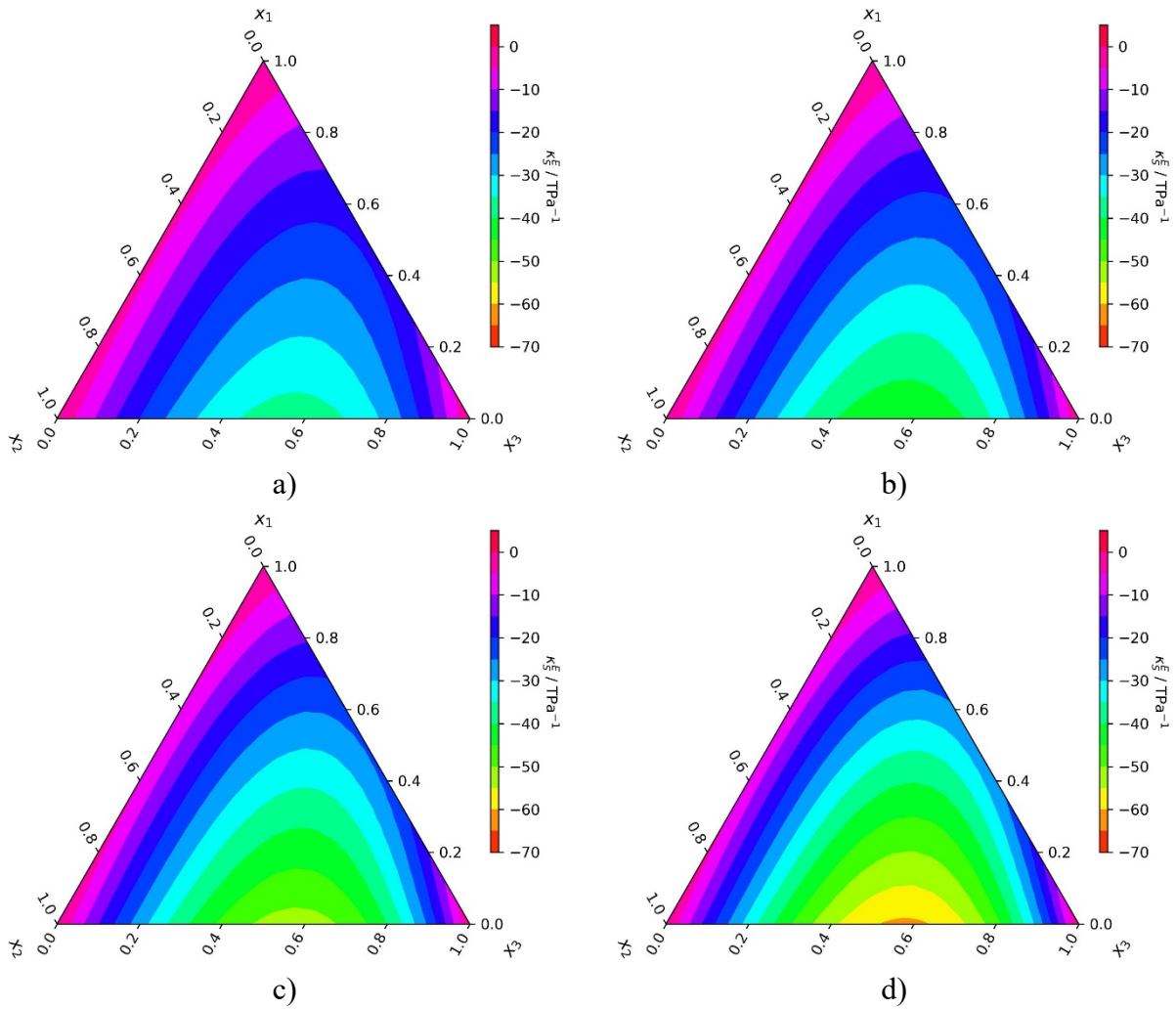


Figura sh 8. Izovijat për ngjeshmërinë izentropike shtesë në temperaturë a) 293.15K, b) 303.15K, c) 313.15K, d) 323.15K për sistemin piridinë (2) + nitrobenzen (3) + benzen (4).