

ABSTRAKTI

Studimi i përzierjeve të lëngshme dhe i vetive të tyre termofizike e termodinamike ka rëndësi të drejtpërdrejtë në industrinë kimike, farmaceutike dhe atë të përpunimit të hidrokarbureve, ku parashikimi i saktë i sjelljes së përzierjeve ndihmon në projektimin, optimizimin dhe kontrollin e proceseve të ndarjes, formulimit dhe kristalizimit. Në këtë tezë masteri trajtohet sistemi ternar 1-butanol + benzen + acetofenon, së bashku me nën-sistemet binare përkatëse (1-butanol + benzen, 1-butanol + acetofenon dhe benzen + acetofenon). Zgjedhja e këtij sistemi është motivuar nga kontrasti i theksuar i karakteristikave molekulare dhe i ndërveprimeve: 1-butanoli ($C_4H_{10}O$) si bartës i lidhjeve hidrogjenore përmes grupit O–H; benzeni (C_6H_6) si aromatik jo-polar me ndërveprime Van der Waals dhe π – π ; dhe acetofenoni (C_8H_8O) si keton aromatike me grup karbonil që mundëson bashkëveprime dipol–dipol dhe pranueshmëri për lidhje H. Ky kombinim gjeneron devijime të dallueshme nga idealiteti, të cilat manifestohen në madhësi “shtesë” dhe u lejojnë studiuesve të lidhin në mënyrë të argumentuar mekanizmat mikroskopikë me sjelljen makroskopike të përzierjeve.

Në punim raportohen të dhëna të reja eksperimentale të dendësitetit (ρ) dhe shpejtësisë së zërit (u) për tri sistemet binare dhe për sistemin ternar në pesë temperatura përfaqësuese (293.15, 303.15, 313.15, 323.15 dhe 333.15 K) nën kushte të shtypjes atmosferike dhe përgjatë tërë rangut të përbërjeve. Nga çiftet e matura (ρ , u) janë përfituar madhësitë e rrjedhura që japin informacion të ndjeshëm për devijimet nga idealiteti: vëllimi molar shtesë, V_m^E , dhe devijimi në kompresibilitetin izentropik, $\Delta\kappa_s$. Për binaret, varësitë e V_m^E dhe $\Delta\kappa_s$ ndaj përbërjes dhe temperaturës janë korreluar me polinome të tipit Redlich–Kister, ndërsa për ternarin është përdorur ekuacioni i Cibulka-s. Vlerësimi i cilësisë së përshtatjes është kryer përmes indikatorëve statistikorë standardë, duke u kujdesur që pasiguritë e matjeve dhe shpërndarja e tyre në madhësitë e rrjedhura të trajtohen në mënyrë të qëndrueshme. Për të ofruar një përshkrim kompakt dhe koherent të varësisë së njëkohshme të ρ dhe u nga përbërja dhe temperatura, është aplikuar modeli Jouyban–Acree me një numër të kufizuar parametrash të rregullueshëm; ky model mbështet edhe nxjerrjen e qëndrueshme të $\Delta\kappa_s$ nga ρ dhe u .

Gjetjet eksperimentale dhe analiza e tyre tregojnë se nën-sistemet binare dhe sistemi ternar shfaqin sjellje të ndryshme në varësi të natyrës së ndërveprimeve dominante. Në përzierjen

1-butanol + acetofenon, grupi karbonil i acetofenonit pranon lidhje H nga 1-butanoli (skema $O-H \cdots O=C$), duke çuar në paketim më të dendur lokal: kjo manifestohet si $V_m^E < 0$ dhe $\Delta\kappa_s < 0$ veçanërisht në përbërje të ndërmjetme, tendenca zbutet me rritjen e temperaturës, në përputhje me dobësimin termik të asociimit. Për 1-butanol + benzen, aromatik jo-polar prish dhe hollon rrjetin e lidhjeve H të 1-butanolit dhe ul renditjen orientuese, duke krijuar strukturë më të lirshme dhe, për pasojë, $V_m^E > 0$ dhe $\Delta\kappa_s > 0$ (sidomos në zona të ndërmjetme të kompozimit), me zbutje graduale të efekteve me rritjen e temperaturës drejt sjelljes më ideale. Çifti benzen + acetofenon dominohet nga ndërveprime më të dobëta ($\pi-\pi$ dhe dipol-dipol), ndaj madhësitë shtesë janë tipikisht më të vogla në modul dhe mund të ndryshojnë shenjë me përbërjen; në disa raste vërehet paketim paksa më i favorshëm në anën e benzenit për shkak të përputhjeve formë-madhësi, duke ulur lehtë V_m^E dhe $\Delta\kappa_s$.

Kur tre komponentët kombinohen, hapat e kontureve për V_m^E dhe $\Delta\kappa_s$ në trekëndëshin e përbërjes nxjerrin në pah konkurrencën midis mekanizmave: lugje negative përgjatë boshtit 1-butanol-acetofenon, ku lidhjet H janë dominante, dhe kreshta pozitive në zona të pasura me benzen, ku prishja e rrjetit H dhe paketimi më i lirshëm janë më të theksuara. Shpesh një izovijë me vlerë zero e V_m^E ose $\Delta\kappa_s$ përshkon trekëndëshin, duke shënjuar kalimin ndërmjet regjimeve të paketimit kompakt dhe atij më të lirshëm. Zonat ku $V_m^E < 0$ sugjerojnë tendencë drejt tkurrjes vëllimore dhe paketimit të rritur (me ndikim në tretshmëri dhe kristalizim), ndërsa zonat me $V_m^E > 0$ sinjalizojnë hollim strukturor të dobishëm për përzierje të lira dhe procese ku kërkohet zbutje e ndërveprimeve specifike.

Nga ana e modelimit, rezultatet tregojnë koherencë midis të dhënave dhe korrelacioneve. Polinomet Redlich-Kister për binaret përshkruajnë me besueshmëri varësitë eksperimentale të V_m^E dhe $\Delta\kappa_s$ nëpër temperatura, duke ofruar një bazë të fortë numerike për transferimin e kontributit në parashikimet ternare. Ekuacioni i Cibulka-s, i aplikuar për ternarin, arrin të kapë sjelljet kryesore në të gjithë hapësirën e përbërjes dhe në pesë temperaturat e studiuara, me devijime tipike brenda kufijve të pasigurisë së zgjeruar të vlerësuar për V_m^E dhe $\Delta\kappa_s$. Krahasimi me modelet gjeometrike të kontributit binar (Kohler dhe Muggianu si skema simetrike; Toop dhe Hillert si skema asimetrike) tregon se përfshirja e asimetrisë strukturore dhe e pabarazive në ndërveprime është e domosdoshme për përshkrim të saktë të ternarit. Veçanërisht, varianti asimetrik i Hillert-it (tipi c) ofron parashikimet më të mira si për V_m^E , ashtu edhe për $\Delta\kappa_s$, kur acetofenoni trajtohet si

komponent asimetrik; kjo gjetje përforcon idenë se parametrizimi duhet të udhëhiqet nga kimia fizike e komponentëve dhe jo vetëm nga skema formale e kombinimit.

Modeli Jouyban–Acree rezulton veçanërisht i dobishëm për të përshkruar në mënyrë të unifikuar varësinë e dendësitetit dhe shpejtësisë së zërit ndaj përbërjes dhe temperaturës në të gjitha sistemet e studiuara. Konsistenca e krijuar nga ky model e bën $\Delta\kappa_s$ një madhësi të rrjedhur me besueshmëri të lartë, duke lehtësuar krahasimet ndërmjet sistemesh dhe integrimin me korrelacionet Redlich–Kister dhe Cibulka. Kjo qasje redukton kompleksitetin parametrik dhe rrit qëndrueshmërinë e përgjithshme të modelimit.

Rëndësia praktike e rezultateve qëndron në mundësinë e përdorimit të tyre si udhëzues për zgjedhjen e bashkë-solventëve dhe të kushteve operative në procese si ekstraktimi, distilimi, tretshmëria selektive dhe kontrolli i kristalizimit të ndërmjetësve organikë ku acetofenoni shfaqet shpesh si komponent kyç. Identifikimi i rajoneve me $V_m^E < 0$ ose > 0 , si dhe i sjelljes së $\Delta\kappa_s$, u jep inxhinierëve të proceseve sinjale praktike për dizajnin e përzierjeve me performancë të parashikueshme, ndërsa validimi i modeleve (gjeometrike dhe korreluese) në këtë sistem i jep këtij materiali vlerë si “rast prove” për zhvillimin dhe testimin e metodave të reja parashikuese.

Në përmbledhje, raportohen për herë të parë të dhënat për sistemin ternar 1-butanol + benzen + acetofenon, të ρ dhe u në pesë temperatura dhe përgjatë tërë rangut të përbërjeve, së bashku me madhësitë e rrjedhura V_m^E dhe $\Delta\kappa_s$. Vetitë shtesë u korreluan me sukses me Redlich–Kister (për binaret) dhe Cibulka (për ternarin) me saktësi brenda pasigurive të vlerësuara. Krahasimi me modelet gjeometrike të kontributit binar nxori në pah rëndësinë e asimetrisë së ndërveprimeve dhe të karakteristikave strukturore të komponentëve; varianti asimetrik i Hillert-it (tipi c), me trajtimin e acetofenonit si komponent asimetrik, dha parashikimet më të mira për V_m^E dhe $\Delta\kappa_s$. Në të njëjtën kohë, modeli Jouyban–Acree ofroi një përshkrim të qëndrueshëm të varësisë ndaj përbërjes dhe temperaturës të ρ dhe u (dhe, prej tyre, të $\Delta\kappa_s$) si për binaret, ashtu edhe për ternarin, me një numër të kufizuar parametrash, duke sjellë një kornizë të unifikuar dhe të leverdishme për aplikime.

Këto konkluzione mbështesin interpretimin fizik të qartë: aty ku ndërveprimet specifike (lidhjet H të tipit $O-H\cdots O=C$) dominojnë, pritet paketim më kompakt ($V_m^E < 0$) dhe ngurtësi akustike më e lartë ($\Delta\kappa_s < 0$); aty ku rrjeti i H-lidhjeve priset dhe struktura zbutet, priten madhësi me shenjë të kundërt ($V_m^E > 0$, $\Delta\kappa_s > 0$). Me rritjen e temperaturës, dallimet priren të zbuten, duke e afruar sjelljen drejt idealitetit. Në thelb, nyja që lidh mikro-mekanizmat me sinjalet

makroskopike është bërë më e dukshme përmes kontureve dhe korrelacioneve të qëndrueshme, duke ofruar një bazë solide si për përfundime teorike, ashtu edhe për aplikime industriale. Duke qenë sistem shkencërisht i pasur, modelisht i verifikueshëm dhe praktikisht i zbatueshëm, (1-butanol + benzen + acetofenon) shërben si rast i përshtatshëm për testim dhe përmirësim të modeleve të parashikimit të vetive të përzierjeve të lëngshme, si dhe si burim i drejtpërdrejtë i të dhënave dhe i udhëzimeve për projektimin e proceseve me performancë të parashikueshme.

Fjalët kyqe: 1-butanol, benzen, acetofenon, dendësitet, shpejtësia e zërit, Jouyban-Acree, modelet gjeometrike

ABSTRACT

The study of liquid mixtures and their thermophysical and thermodynamic properties has direct relevance in the chemical, pharmaceutical, and hydrocarbon processing industries, where accurate prediction of mixture behavior assists in the design, optimization, and control of separation, formulation, and crystallization processes. This master's thesis addresses the ternary system 1-butanol + benzene + acetophenone, together with its corresponding binary subsystems (1-butanol + benzene, 1-butanol + acetophenone, and benzene + acetophenone). The choice of this system is motivated by the pronounced contrast in molecular characteristics and interactions: 1-butanol ($C_4H_{10}O$) as a hydrogen-bond donor via its O–H group; benzene (C_6H_6) as a nonpolar aromatic with Van der Waals and π – π interactions; and acetophenone (C_8H_8O) as an aromatic ketone with a carbonyl group capable of dipole–dipole interactions and hydrogen-bond acceptance. This combination generates notable deviations from ideality, manifested in “excess” properties, which allow researchers to establish reasoned connections between microscopic mechanisms and the macroscopic behavior of mixtures.

New experimental data of density (ρ) and sound speed (u) are reported for the three binary systems and for the ternary system at five representative temperatures (293.15, 303.15, 313.15, 323.15, and 333.15 K) under atmospheric pressure and over the entire composition range. From the measured pairs (ρ , u), derived properties were obtained that provide sensitive information on deviations from ideality: the excess molar volume, V_m^E , and the deviation in isentropic compressibility, $\Delta\kappa_s^E$ (or $\Delta\kappa_s$). For the binaries, the dependencies of V_m^E and $\Delta\kappa_s$ on composition and temperature were correlated using Redlich–Kister-type polynomials, while for the ternary system the Cibulka equation was applied. The quality of the fits was assessed using standard statistical indicators, ensuring that measurement uncertainties and their propagation into the derived properties were treated consistently. To provide a compact and coherent description of the simultaneous dependence of ρ and u on composition and temperature, the Jouyban–Acree model was employed with a limited number of adjustable parameters; this model also supports the consistent derivation of $\Delta\kappa_s$ from ρ and u .

The experimental findings and their analysis reveal that the binary subsystems and the ternary system exhibit different behaviors depending on the dominant interactions. In the 1-butanol + acetophenone mixture, the carbonyl group of acetophenone accepts H-bonds from 1-butanol (O–

H \cdots O=C), leading to denser local packing; this manifests as $V_m^E < 0$ and $\Delta\kappa_s < 0$, particularly at intermediate compositions, with the tendency attenuating as temperature rises, consistent with the thermal weakening of association. For 1-butanol + benzene, the nonpolar aromatic disrupts and dilutes the H-bond network of 1-butanol and reduces orientational order, creating a looser structure and, consequently, $V_m^E > 0$ and $\Delta\kappa_s > 0$ (especially at intermediate compositions), with gradual attenuation of these effects at higher temperatures toward more ideal behavior. The benzene + acetophenone pair is dominated by weaker interactions (π - π and dipole-dipole), so the excess properties are typically smaller in magnitude and may change sign with composition; in some cases, slightly more favorable packing is observed on the benzene-rich side due to size-shape complementarity, leading to slight decreases in V_m^E and $\Delta\kappa_s$.

When all three components are combined, the contour maps of V_m^E and $\Delta\kappa_s$ in the composition triangle highlight the competition between mechanisms: negative troughs along the 1-butanol–acetophenone axis, where H-bonding dominates, and positive ridges in benzene-rich regions, where disruption of the H-bond network and looser packing are more pronounced. Often, an isovalue line at zero for V_m^E or $\Delta\kappa_s$ crosses the triangle, marking the transition between regimes of compact versus looser packing. Regions with $V_m^E < 0$ indicate volumetric contraction and enhanced packing (affecting solubility and crystallization), while regions with $V_m^E > 0$ indicate structural dilution favorable for free mixing and processes requiring attenuation of specific interactions.

From the modeling perspective, the results show consistency between the data and the correlations. Redlich–Kister polynomials for the binaries reliably represent the experimental dependencies of V_m^E and $\Delta\kappa_s$ across temperatures, providing a robust numerical basis for transferring contributions into ternary predictions. The Cibulka equation, applied to the ternary system, succeeds in capturing the main features across the full composition space and at the five studied temperatures, with typical deviations within the expanded uncertainty limits estimated for V_m^E and $\Delta\kappa_s$. Comparisons with geometric binary-contribution models (Kohler and Muggianu as symmetric schemes; Toop and Hillert as asymmetric schemes) demonstrate that incorporating structural asymmetry and unequal interactions is essential for accurate ternary descriptions. In particular, the asymmetric variant of Hillert (type c) provides the best predictions for both V_m^E and $\Delta\kappa_s$ when acetophenone is treated as the asymmetric component; this finding reinforces the view

that parametrization should be guided by the physical chemistry of the components, not solely by formal combination schemes.

The Jouyban–Acree model proves especially useful in providing a unified description of the dependence of density and sound speed on composition and temperature for all systems studied. The consistency created by this model makes $\Delta\kappa_s$ a reliably derived property, facilitating comparisons across systems and integration with Redlich–Kister and Cibulka correlations. This approach reduces parameter complexity and enhances the overall robustness of modeling.

The practical significance of these results lies in their potential use as guidelines for selecting cosolvents and operating conditions in processes such as extraction, distillation, selective solubility, and crystallization control of organic intermediates, where acetophenone often appears as a key component. Identifying regions with $V_m^E < 0$ or > 0 , as well as the behavior of $\Delta\kappa_s$, provides process engineers with practical signals for designing mixtures with predictable performance, while validating the models (geometric and correlative) in this system establishes its value as a “test case” for developing and assessing new predictive methods.

In summary, this work reports for the first time data for the ternary system 1-butanol + benzene + acetophenone: ρ and u at five temperatures and over the full composition range, together with the derived properties V_m^E and $\Delta\kappa_s$. The excess properties were successfully correlated with Redlich–Kister (for binaries) and Cibulka (for the ternary) within the evaluated uncertainties. Comparisons with geometric binary-contribution models highlighted the importance of asymmetry in interactions and structural characteristics of the components; the asymmetric Hillert variant (type c), with acetophenone treated as the asymmetric component, yielded the best predictions for V_m^E and $\Delta\kappa_s$. At the same time, the Jouyban–Acree model provided a stable description of the composition- and temperature-dependence of ρ and u (and thus $\Delta\kappa_s$) for both binaries and ternary with a limited number of parameters, offering a unified and practical framework for applications.

These conclusions support a clear physical interpretation: where specific interactions (O–H···O=C hydrogen bonds) dominate, more compact packing ($V_m^E < 0$) and greater acoustic stiffness ($\Delta\kappa_s^E < 0$) are expected; where the H-bond network is disrupted and the structure loosens, opposite signs are observed ($V_m^E > 0$, $\Delta\kappa_s > 0$). With increasing temperature, the differences tend to diminish, approaching ideality. Fundamentally, the link between microscopic mechanisms and macroscopic signals becomes more apparent through the stable contour maps and correlations, providing a solid foundation for both theoretical insights and industrial applications. Being scientifically rich,

model-verifiable, and practically applicable, the 1-butanol + benzene + acetophenone system serves as a suitable test case for improving predictive models of liquid mixture properties and as a direct source of data and guidelines for designing processes with predictable performance.

Keywords: 1-butanol, benzene, acetophenone, density, sound speed, Jouyban–Acree, geometric models