

Volumetrijska svojstva otopina 1,2-dimetilimidazolijevod klorida u metanolu pri različitim temperaturama

Novaković, Ivan

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:313116>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-05**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**VOLUMETRIJSKA SVOJSTVA OTOPINA 1,2-
DIMETILIMIDAZOLIJEVOG KLORIDA U METANOLU
PRI RAZLIČITIM TEMPERATURAMA**

ZAVRŠNI RAD

IVAN NOVAKOVIĆ

Matični broj studenta: 247

Split, listopad 2016.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ
KEMIJA

VOLUMETRIJSKA SVOJSTVA OTOPINA 1,2-
DIMETILIMIDAZOLIJEVOG KLORIDA U METANOLU
PRI RAZLIČITIM TEMPERATURAMA

ZAVRŠNI RAD

IVAN NOVAKOVIĆ

Matični broj studenta: 247

Split, listopad 2016.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY
CHEMISTRY

**VOLUMETRIC PROPERTIES OF SOLUTIONS OF 1,2-
DIMETHYLIMIDAZOLIUM CHLORIDE IN METHANOL
AT DIFFERENT TEMPERATURES**

BACHELOR THESIS

IVAN NOVAKOVIĆ

Parent number: 247

Split, October 2016.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Preddiplomski studij kemije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Tema rada je prihvaćena na 4. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta

Mentor: Izv. prof. dr. sc. Renato Tomaš

Pomoć pri izradi: Izv. prof. dr. sc. Renato Tomaš

VOLUMETRIJSKA SVOJSTVA OTOPINA 1,2-DIMETILIMIDAZOLIJEVOG Klorida U METANOLU PRI RAZLIČITIM TEMPERATURAMA

Ivan Novaković, 247

Sažetak:

Mjerene su gustoće umjereno razrijeđenih otopina 1,2-dimetilimidazolijevog klorida (MImCl) u metanolu pri različitim temperaturama, $\vartheta = 5, 10, 15, 20, 25$ i 30°C . Iz dobivenih gustoća, određena su volumetrijska svojstva (prividni i parcijalni molarni volumeni) MImCl u metanolu. Korištenjem Massonove jednadžbe izračunati su prividni granični molarni volumen i interakcijski koeficijent. Iz prividnog graničnog molarnog volumena, određenog pri različitim temperaturama, također je izračunata prividna granična molarna ekspanzibilnost za MImCl u metanolu pri svim radnim temperaturama – ti su podaci dali uvid u svojstva MImCl u metanolu.

Ključne riječi: 1,2-dimetilimidazolijev klorid, metanol, ionske tekućine, volumetrijska svojstva.

Rad sadrži: 48 stranica, 16 slika, 11 tablica, 0 priloga, 43 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Izv. prof. dr. sc. Marija Bralić – Predsjednik
2. Doc. dr. sc. Damir Barbir – Član
3. Izv. prof. dr. sc. Renato Tomaš – Član-mentor

Datum obrane: 5. listopada 2016.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf) formatu pohranjen u knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35, Split

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology, Split
Undergraduate study of Chemistry

Scientific area: Natural Sciences

Scientific field: Chemistry

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 4.

Mentor: Associate Professor Renato Tomaš, PhD

Technical assistance: Associate Professor Renato Tomaš, PhD

VOLUMETRIC PROPERTIES OF SOLUTIONS OF 1,2-DIMETHYLIMIDAZOLIUM CHLORIDE IN METHANOL AT DIFFERENT TEMPERATURES

Ivan Novaković, 247

Abstract:

The densities of moderately dilute solutions of the 1,2- dimethylimidazolium chloride (MImCl) in methanol were measured (using Anton-Paar DMA 4500M densimeter) at different temperatures, $\theta = 5, 10, 15, 20, 25$ and 30°C . From the obtained density data, volumetric properties (apparent molar volumes and partial molar volumes) have been evaluated. The volumetric data have been analyzed using Masson's equation. The limiting apparent molar volume or partial molar volume at infinite dilution, and the slope of Masson's equation at different temperatures for MImCl in methanol have been interpreted in terms of ion-ion and ion-solvent interactions, respectively. In addition, negative values in the whole temperature range for the limiting apparent molar expansibility indicates structure breaking properties of MImCl in methanol.

Keywords: 1,2-dimethylimidazolium chloride, methanol, ionic liquids, volumetric properties

Thesis contains: 48 pages, 16 figures, 11 tables, 0 supplements, 43 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Marija Bralić – PhD, associate professor-chair person
2. Damir Barbir – PhD, associate professor -member
3. Renato Tomaš – PhD, associate professor supervisor-member

Defence date: Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35, Split

Završni rad izrađen je u Zavodu za fizikalnu kemiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Renata Tomaša, u razdoblju od svibnja do rujna 2016. godine.

Zahvaljujem se izv. prof. dr. sc. Renatu Tomašu na pomoći i savjetima pruženim pri izradi ovog završnog rada.

Ivan Novaković

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA:

1. Izmjeriti gustoće 1,2-dimetilimidazolijevog klorida (MImCl) u metanolu u području molaliteta od $\sim 0,005$ do $\sim 0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ pri različitim temperaturama ($\Theta = 5, 10, 15, 20, 25$ i 30°C).
2. Odrediti parcijalne molarne volumene metanola i MImCl pri različitim temperaturama.
3. Odrediti prividni molarni volumen MImCl u metanolu pri različitim temperaturama.
4. Odrediti parametre Massonove jednadžbe za MImCl u metanolu pri različitim temperaturama: granični prividni molarni volumen i interakcijski koeficijent iona.
5. Odrediti prividnu molarnu ekspanzibilnost MImCl u metanolu.
6. Raspraviti dobivene rezultate u svjetlu ion-ion i ion-otapalo međudjelovanja.

SAŽETAK:

Mjerene su gustoće umjereno razrijeđenih otopina 1,2-dimetilimidazolijevog klorida (MImCl) u metanolu pri različitim temperaturama, $\theta = 5, 10, 15, 20, 25$ i 30°C . Iz dobivenih gustoća, određena su volumetrijska svojstva (prividni i parcijalni molarni volumeni) MImCl u metanolu. Korištenjem Massonove jednadžbe izračunati su prividni granični molarni volumen i interakcijski koeficijent. Iz prividnog graničnog molarnog volumena, određenog pri različitim temperaturama, također je izračunata prividna granična molarna ekspanzibilnost za MImCl u metanolu pri svim radnim temperaturama – ti su podaci dali uvid u svojstva MImCl u metanolu.

Ključne riječi:

1,2-dimetilimidazolijev klorid, metanol, ionske tekućine, volumetrijska svojstva.

SUMMARY:

The densities of moderately dilute solutions of the 1,2- dimethylimidazolium chloride (MImCl) in methanol were measured (using Anton-Paar DMA 4500M densimeter) at different temperatures, $\theta = 5, 10, 15, 20, 25$ and 30°C . From the obtained density data, volumetric properties (apparent molar volumes and partial molar volumes) have been evaluated. The volumetric data have been analyzed using Masson's equation. The limiting apparent molar volume or partial molar volume at infinite dilution, and the slope of Masson's equation at different temperatures for MImCl in methanol have been interpreted in terms of ion-ion and ion-solvent interactions, respectively. In addition, negative values in the whole temperature range for the limiting apparent molar expansibility indicates structure breaking properties of MImCl in methanol.

Keywords:

1,2-dimethylimidazolium chloride, methanol, ionic liquids, volumetric properties.

Sadržaj

UVOD	1
1. OPĆI DIO	3
1.1. Otapala, svojstva i primjena	3
1.2. Metanol	5
1.2.1. Svojstva	5
1.2.2. Dobivanje	7
1.2.3. Upotreba	8
1.3. Ionske tekućine.....	9
1.3.1. Razvoj ionskih tekućina	9
1.3.2. Svojstva ionskih tekućina	10
1.3.3. Priprema ionskih tekućina	11
1.3.4. Primjena ionskih tekućina	11
1.4. Termodinamička svojstva otopina	15
1.4.1. Prividni i parcijalni molarni volumen.....	18
1.4.2. Ekspanzibilnost, kompresibilnost i koeficijent toplinske ekspanzije	22
1.4.3. Metode mjerenja gustoće.....	26
2. EKSPERIMENTALNI DIO	31
2.1. Materijali	31
2.2. Priprema otopine	31
2.3. Mjerenje gustoće otopina	32
2.4. Rezultati	34
2.4.1. Eksperimentalni podaci	34
2.4.2. Računski-volumetrijski podaci	37
3. RASPRAVA.....	42
4. ZAKLJUČCI	44
5. LITERATURA.....	45

UVOD

Ionske tekućine (engl. ionic liquids, ILs) su soli koje najčešće sadrže asimetrični organski kation i anorganski anion. Posljednjih godina sve veći negativni učinci na okoliš i ljude, poput zagađenja zraka, tla i vode te promjena klime na globalnoj razini, posljedica su neprimjerene primjene raznih štetnih tvari koje se izravno ili neizravno primjenjuju u kemijskoj, petrokemijskoj, farmaceutskoj, biotehnološkoj i agrokemijskoj industriji. Primjerice, hlapljiva organska otapala čine gotovo 2/3 svih industrijskih emisija širom svijeta, pri čemu je većina toksična, zapaljiva i korozivna, dok je njihovo recikliranje i ponovna uporaba povezana s energetski zahtjevnom destilacijom uz znatne gubitke. Stoga akademska zajednica pridaje veliku pozornost pronalasku novih, ekološki prihvatljivih i neškodljivih otapala. Prema ekološkim načelima, odabir prikladne zamjene za organska otapala temelji se na održivosti procesa te zaštiti ljudi i okoliša. Prema tom pristupu, ionske su kapljevine organske soli koje se tale pri temperaturi nižoj od 100 °C, zbog jedinstvenih svojstava poput neznatne hlapljivosti (smanjenje onečišćenja zraka), nezapaljivosti (sigurnost procesa) te velike toplinske, kemijske i elektrokemijske stabilnosti (mogućnost recikliranja i višestruke uporabe) intenzivno proučavaju kao zelena zamjena za tradicionalna i škodljiva organska otapala. Štoviše, tijekom posljednjih 15 godina objavljeno je oko 30 000 znanstvenih radova vezanih uz pripravu ionskih kapljevina, njihovu fizikalno-kemijsku i biološku karakterizaciju, primjenu u različitim područjima kemije i biotehnologije te njihov utjecaj na okoliš.

Ionske tekućine zasnovane na petero-članom imidazolijevom kationu predstavljaju podvrstu brojnih ILs i predmet su brojnih istraživanja u zadnje vrijeme. Taj organski kation pokazuje nisku simetriju u odnosu na anorganski anion (npr. kloridni ion). Mogu se spomenuti neke od ILs zasnovane na imidazolijevom ionu: 1-metil-, 1,2-dimetil-, 1,3-dimetil-, 1-etil-3-metil-, 1-butil-3-metil-, 1-heksil-3-metil-, 1-oktil-3-metil-, 1-decil-3-metil-, 1-dodecil-3-metilimidazolijum, s različitom dužinom alkilnog lanca.

Fizikalna svojstva ionskih kapljevina, poput viskoznosti, gustoće i površinske napetosti, ovise o veličini i simetriji iona, prisutnosti dugih alkilnih supstituenata u ionima, nukleofilnosti aniona te sposobnosti iona za stvaranje vodikovih veza.

Fundamentalna istraživanja u fizikalno-kemijskom laboratoriju predstavljaju važnu kariku u kasnijim primijenjenim istraživanjima. Mjerenja gustoće i viskoznosti pri različitim temperaturama zasigurno igraju važnu ulogu u industrijskoj primjeni ILS.

U ovom radu, ispitana su volumetrijska svojstva (parcijalni i prividni molarni volumen) 1,2-dimetilimidazolijevog klorida (MImCl) u metanolu u ovisnosti o temperaturi i koncentraciji. Volumetrijski, tj. termodinamički parametri za MImCl u metanolu dobiveni su preciznim mjerenjem gustoće korištenjem mjerača gustoće (denzitometar) Anton Paar DMA 4500M. Iz temperature ovisnosti graničnog prividnog molarnog volumena MImCl u metanolu određena je njegova molarna ekspanzibilnost.

1. OPĆI DIO

1.1. Otapala, svojstva i primjena

Otapala su tekućine koje otapaju drugu tekućinu, plin ili čvrstu tvar, a otapanjem se dobije otopina. Najčešće i najraširenije otapalo u svakodnevnom životu je voda. Voda zbog polarnosti posjeduje izvrstan kapacitet otapanja različitih vrsta tvari. Hidrofilne otopljene tvari su one koje voda privlači, pa se uslijed hidratacije brže otapaju u vodi (male organske molekule u stanicama: šećeri, organske kiseline i neke aminokiseline). To su specifične neutralne molekule, koje elektrostatički međudjeluju s molekulama vode. Hidrofobne otopljene tvari nisu topljive u vodi (lipidi i većina proteina). To su nepolarne molekule koje razbijaju strukturu vode i teže izuzimanju zbog onemogućavanja uspostavljanja vodikovih veza u vodi.

Ostala otapala su uglavnom organski spojevi. Otapala obično imaju nisku točku vrenja te dosta lako isparavaju, zbog toga se najčešće uklanjaju destilacijom. Kada se upotrebljavaju otapala, potrebno je izabrati takva otapala koja ne stupaju u kemijske reakcije sa spojevima koja se otapaju, odnosno moraju biti inertna. Otapala se mogu koristiti radi izvlačenja (ekstrakcije) nekih tvari iz smjese. Primjer za to je priprema čaja, gdje prokuhana voda izvlači korisne sastojke iz lišća i time omogućuje iskorištavanje tih sastojaka.

Koncentracija otopine je količina otopljenih tvari u određenoj količini otapala. Prilikom otapanja supstanci vrijedi empirijsko pravilo: slično se otapa u sličnom, dakle, polarne molekule se obično dobro otapaju u polarnim otapalima (npr. voda, metanol), a nepolarne u nepolarnim (npr. heksan, benzen). Mjerilo polarnosti otapala je njegova dielektrična konstanta.

Dielektrična konstanta ili permitivnost (ϵ) jest mjera sposobnosti tvari da smanji elektrostatske sile između dva nabijena tijela. Što je vrijednost manja, smanjenje je veće. Vrijednost dielektrične konstante opada s porastom temperature.

U tablici 1 nalaze se nepolarna otapala, u tablici 2 polarna aprotionska, a u tablici 3 polarna protionska sa svojim formulama, točkom vrenja i dielektričnom konstantom.¹⁻³

Tablica 1. Napolarna otapala

Otapalo	Strukturna formula	Temperatura vrenja / °C	Dielektrična konstanta
Heksan	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	69	2,0
Benzen	C ₆ H ₆	80	2,3
Toluen	C ₆ H ₅ -CH ₃	111	2,4
Dietil eter	CH ₃ CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₃	35	4,3
Klofoform	CHCl ₃	61	4,8
Etil acetat	CH ₃ -C(=O)-O-CH ₂ -CH ₃	77	6,0

Tablica 2. Polarna aprotonska otapala

Otapalo	Strukturna formula	Temperatura vrenja / °C	Dielektrična konstanta
1,4-dioksan	<u>/-CH₂-CH₂-O-</u> <u>CH₂-CH₂-O-\</u>	101	2,3
Tetrahidrofuran (THF)	<u>/-CH₂-CH₂-O-</u> <u>CH₂-CH₂-\</u>	66	7,5
Diklormetan (DCM)	CH ₂ Cl ₂	40	9,1
Aceton	CH ₃ -C(=O)-CH ₃	56	21,0
Acetonitril (MeCN)	CH ₃ -C≡N	82	37,0
Dimetilformamid (DMF)	H- C(=O)N(CH ₃) ₂	153	38,0

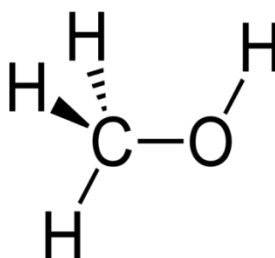
Tablica 3. Polarna protonska otapala

Otapalo	Strukturna formula	Temperatura vrenja / °C	Dielektrična konstanta
Acetatna kiselina	$\text{CH}_3\text{-C(=O)OH}$	118	6,2
n-Butanol	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	118	18,0
Izopropanol (IPA)	$\text{CH}_3\text{-CH(-OH)-CH}_3$	82	18,0
Etanol	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	79	24,0
Metanol	$\text{CH}_3\text{-OH}$	65	33,0
Voda	H-O-H	100	80,0

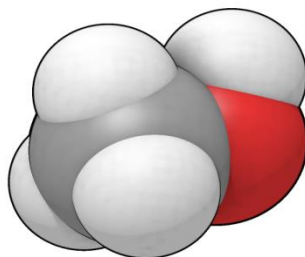
1.2. Metanol

1.2.1. Svojstva

Metanol je najjednostavniji alkohol s jednim ugljikovim atomom, metilni alkohol. Sastoji se od metilne i hidroksidne skupine. To je bezbojna, zapaljiva i dosta hlapljiva tekućina. Vrelište mu je na 64,5 °C, a talište na -98 °C. Miješa se u svim omjerima s vodom, etanolom, eterom i mnogim drugim organskim otapalima. Otapa mnoge anorganske soli i nitrocelulozu (celulozni trinitrat), a u manjoj mjeri i masti, ulja i smolne kiseline. Na slici 1 prikazana je molekulska struktura metanola, a na slici 2 kalotni model metanola.



Slika 1. Molekulska struktura metanola



Slika 2. Kalotni model molekule metanola

Velika siva kuglica predstavlja atom ugljika, 3 male bijele kuglice su atomi vodika, a crvena kuglica je atom kisika.⁴ U tablici 4 dana su fizikalna svojstva metanola pri 20 °C.

Tablica 4. Fizikalna svojstva metanol pri 20 °C

Otapalo	Oznaka	$\theta_b / ^\circ\text{C}$	$\theta_f / ^\circ\text{C}$	Tlak para / Pa	ρ / gcm^{-3}	μ / mPas	Provodnost (S cm^{-1})
Metanol	MeOH	64,5	-97,7	127,0	0,7864	0,551	$1,5 \times 10^{-9}$

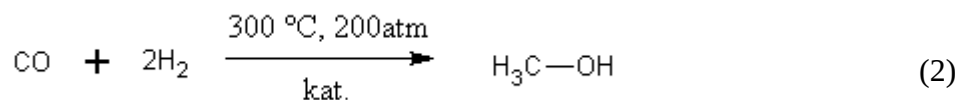
Metanol je vrlo otrovan; posljedice su kroničnoga otrovanja (obično zbog udisanja para) ciroza jetre, smanjenje vida, pa čak i sljepoća, a kod akutnog otrovanja može nastupiti i smrt zbog paralize centra za disanje. Mala doza od 30 mL je letalna doza i može uzrokovati sljepilo ili čak smrt. Vrlo je otrovan pa se za razliku od etanola ne koristi kao sastojak alkoholnih pića. Zasićeni je alifatski primarni alkohol, u organizam može dospjeti kroz kožu, udisanjem i gutanjem, djeluje depresivno na središnji živčani sustav (narkotik), ako se proguta može doći do oštećenja probavnog sustava (želudac). Sistemske je otrov, kod akutne izloženosti može doći do oštećenja očnog živca te sljepila. Gori u prisustvu kisika. Zapaljen gori plavičastim plamenom. Gorenje metanola opisano je jednadžbom :



1.2.2. Dobivanje

Metanol se u prirodi nalazi esterski vezan u biljnim tvarima kao što je lignin. Pojavljuje se pri pougljenjivanju drva i alkoholnom vrenju, pa se može dobiti suhom destilacijom drveta i sintetski. Osim toga, može se proizvesti iz različitih jeftinih sirovina: drvo, ugljen, prirodni plin, pa čak i smeće. Nedostatak mu je manja energetska vrijednost, otrovnost i korozivno djelovanje na metale. Nepotpunim izgaranjem metanola nastaje vrlo štetan produkt (formaldehid).

Metanol je prvi otkrio Robert Boyle 1661. godine u tekućini koju je dobio suhom destilacijom drveta.⁵ U procesu destilacije drveta suho se bjelogorično drvo kao bukva, breza, javor ili hrast razgrađuje u peći ili retorti na temperaturi koja se postepeno povisuje od 160 °C do 450 °C. Ako je drvo suho kad se stavi u retortu, reakcija je egzotermna i toplinu treba dovoditi samo za početak reakcije. Produkti su plinovi, koji se spaljuju kao gorivo, tekući kondenzat i zaostatak, drvni ugljen. Tekući kondenzat odvaja se u dva sloja. Jedan je vodeni sloj, tzv. drvni ocat, a drugi je katranski sloj. Drvni ocat, kojeg se dobiva jako puno po jednom drvetu, sastoji se uglavnom od vode, ali sadrži 1-6% metilalkohola, 4-10% octene kiseline, 0,1-0,5% acetona i manje količine metilacetata, te izvjesnu količinu drugih organskih spojeva. Starijim postupkom za odjeljivanje komponenata octena se kiselina neutralizira vapnom i dobivao se nehlapljiv kalcijev acetat, a destilacijom smjese dobivala se tekućina s 10% metilalkohola i drugih hlapljivih sastojaka. Frakcijskom destilacijom dobio se 82%-tni metilalkohol⁶, koji sadržava 82% organskih spojeva ili 60-65% metilalkohola, 11-14% acetona i 6-8% metilacetata. Ponovnom frakcijskom destilacijom uklanja se metilacetat i aceton u obliku smjese konstantnog vrelišta s metilalkoholom. Smjesa je poznata pod imenom „metil-aceton“ i prodaje se kao otapalo bez daljnjeg odjeljivanja. Slijedeća frakcija sadrži 92-95% metilalkohola. U frakcijama višeg vrelišta ima alilalkohola, n-propilalkohola i metiletilketona. Čist metilalkohol dobivao se preko kompleksa s kalcijevim kloridom. Nakon usavršavanja industrijske proizvodnje, metanol se je nakon dobivanja putem suhe destilacije drveta počeo dobivati u velikim količinama iz sinteznoga (tzv. „vodenoga“) plina (supstitucija), katalitičkom hidrogenacijom ugljikova monoksida (sintezom iz CO i vodika pod visokim tlakom i temperaturom uz katalizator). Sintetski proces polazi od ugljikova monoksida i vodika koji se spajaju iznad cinkova oksida kao katalizatora, koji sadrži i druge okside kao promotore, npr. 10% kromova oksida na temperaturama od 300-400 °C i tlaku od 200-300 atmosfera:



Sinteza se obično povezuje s nekim drugim operacijama kao što su: sintezom amonijaka, acetilena ili cijanovodika. Pri tom se može upotrijebiti vodik dobiven kao nusprodukt kod drugih procesa, kao anaerobne fermentacije ugljikohidrata ili elektrolitičke proizvodnje klor, ali se najviše ugljikovog monoksida i vodika dobiva iz zemnog plina. Prinos se može povisiti modifikacijom katalizatora, npr. dodatkom alkalija ili upotrebom alkalnih željeznih katalizatora i povišenjem temperature na 350-475 °C.⁶

1.2.3. Upotreba

Najveće količine metanola troše se za proizvodnju formaldehida, a vrlo velike količine rabe se i za proizvodnju antifrizu pomiješan s vodom jer ima nižu točku leđišta od vode. Metanol se upotrebljava i kao sirovina za proizvodnju octene kiseline, nekih polimernih i plastičnih masa i materijala, kao organsko otapalo i razrjeđivač u proizvodnji uljnih i nitroceluloznih boja, sredstvo za denaturiranje špirita, dodatak motornom gorivu. Prednosti su metanola kao goriva što gorenjem nastaje manje štetnih tvari (CO₂) za okoliš, nego izgaranjem naftnih derivata. Koristi se kao pogonsko gorivo kod motora gdje je potrebna velika snaga. Sirovina je za biotehničku proizvodnju bjelančevina jednostaničnih mikroorganizama, vitamina B12, nekih aminokiselina i organskih kiselina.⁷

1.3. Ionske tekućine

Ionske tekućine (eng. ionic liquids, ILs) definiraju su kao organske soli s temperaturom tališta nižom od 100°C za koje se u stručnoj literaturi rabe i drugi izrazi poput rastopljene soli (eng. molten salts), tekuće organske soli (eng. liquid organic salts) ili fuzionirane soli (eng. fused salts). Ionske tekućine poznate su već gotovo cijelo stoljeće iako su predmet intenzivnih istraživanja postale tek u posljednjih 25 godina. Ionske su tekućine poznate i kao nova „zelena“ otapala u kemiji koja bi mogla postati alternativa hlapljivim i škodljivim klasičnim organskim otapalima. Za razliku od klasičnih organskih otapala građenih od molekula, ionske su tekućine građene od različite kombinacije kationa i aniona o kojima ovise i njihova specifična fizikalno-kemijska svojstva. U ionskim tekućinama su najčešće dugački, nesimetrični organski kationi poput imidazolijskih, pirolidinijskih, piridinijskih, amonijevih ili pak fosfonijevih kationa dok su najčešći anioni: halogenidi (npr. Br⁻, Cl⁻), tetrafluorborat [BF₄]⁻, heksafluorofosfat [PF₆]⁻ i sl.⁷

1.3.1. Razvoj ionskih tekućina

Prva zabilježena ionska tekućina je etilamonijev nitrat s točkom tališta pri 12 °C koju je sintetizirao P. Walden za vojne potrebe dok je moderna povijest ionskih tekućina započela tek polovicom 20. stoljeća kada su F. Hurly i T. Weir⁸ primijenili alkilpiridinijski kloraluminat za jednostavniji i jeftiniji način galvanizacije aluminija. Ionske se tekućine^{9,10} s obzirom na strukturu, svojstva i vrijeme otkrivanja mogu podijeliti na ionske tekućine prve, druge i treće generacije. Ionske tekućine prve generacije¹¹ su soli sačinjene od kloraluminatnih ili klorferatnih aniona s odgovarajućim organskim kationima (različito supstituirani imidazolijski i piridinijski kationi) koje zbog izrazite higroskopsnosti te osjetljivosti na vodu i zrak nisu našle širu primjenu. Ionske tekućine druge generacije koje ne sadrže halogenide, zbog svojih svojstava kao što su stabilnost u prisutnosti vode i vlage, niske temperature tališta, dobre kemijske i toplinske stabilnosti te niske viskoznosti, našle su mnogo rašireniju primjenu od ionskih tekućina prve generacije. Ionske tekućine treće generacije poznate su i kao funkcionalne ionske tekućine koje u strukturi sadrže neku funkcionalnu skupinu (npr. -OH, -SH,

-NH₂, -SO₃Cl, itd.) ili su kiralne. Očekuje se da će se primjena funkcionalnih ionskih tekućina sve više proširiti na području kemije¹⁰. Nazivi ionskih tekućina prema IUPAC-ovoj nomenklaturi su obično dugi, jer se imenuju kationski i anionski dio soli. Uobičajeni način označavanja ionskih tekućina je primjenom uglatih zagrada u formatu [kation][anion], ali se u literaturi koriste kratice koje su nedosljedne te bi bilo korisno razviti ujednačen sustav kratice.⁹

1.3.2. Svojstva ionskih tekućina

Specifična fizikalno-kemijska svojstva različitih ionskih tekućina proizlaze iz velikog broja različitih kombinacija aniona i kationa, stoga je teško definirati jedinstvena svojstva za sve ionske tekućine. Bez obzira na razlike među njima, postoji nekoliko zajedničkih karakteristika koje odlikuju većinu ionskih tekućina. Ionske tekućine većinom su bezbojne te relativno visoke viskoznosti, imaju vrlo nizak gotovo nezamjetljiv tlak pare pri atmosferskim uvjetima, teško su hlapljive te se smatraju vrlo dobrim otapalima za širok spektar organskih, anorganskih i polimernih materijala. Karakteristike poput viskoznosti, površinske napetosti i gustoće ovise o duljini alkilnih lanaca, obliku ili simetriji kationa dok su svojstva poput toplinske stabilnosti i miješanja s vodom ili organskim otapalima uglavnom ovisne o prirodi aniona.⁸ Niska temperatura tališta najistaknutija je karakteristika ionskih tekućina; smatra se da je posljedica male vrijednosti energije kristalne rešetke zbog velikih i asimetričnih kationa te s druge strane aniona pravilne strukture, dok je gornja granica tekućeg stanja ionskih tekućina vezana prije uz termičku razgradnju, koja se ovisno o prirodi kationa i aniona, kreće u rasponu od 250-450 °C nego uz isparavanje.¹² Procjenjuje se da su u literaturi opisani postupci pripreme za oko 103 različite ionske tekućine, a čak je 1/3 tih spojeva komercijalno dostupna. Upravo zbog toga ionske se tekućine često nazivaju i dizajniranim otapalima (eng. designer solvents). Pogodnim svojstvima ionskih tekućina smatraju se nizak tlak pare, nezapaljivost, visoka topljivost organskih, anorganskih i polimernih materijala, dobra provodljivost, dobra toplinska stabilnost i smanjena viskoznost koja omogućuje lakše miješanje.¹³

1.3.3. Priprema ionskih tekućina

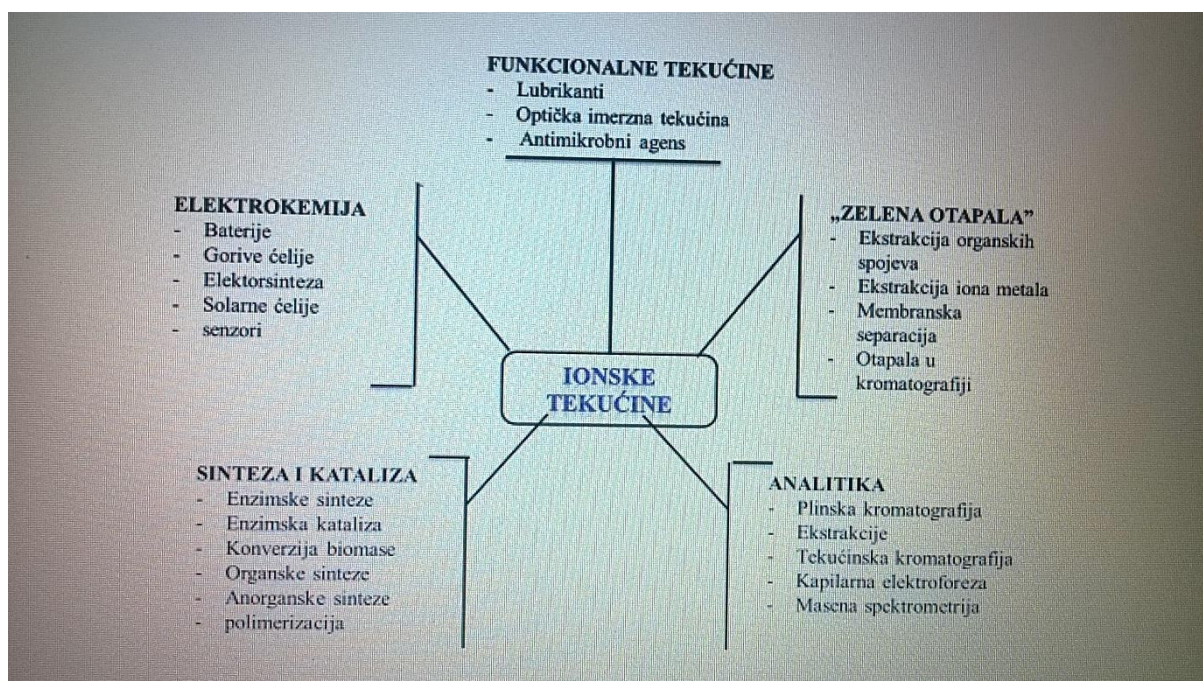
Klasična priprava ionskih tekućina u pravilu je jednostavna, iako nerijetko dugotrajna, uz iscrpnu izolaciju i pročišćavanje kako bi se pripremile ionske tekućine zadovoljavajuće čistoće. Postupak priprave ionskih tekućina najčešće se odvija u dva koraka. Prvi je korak priprava osnovnog kationa reakcijom kvaternizacije tercijarnog amina ili fosfina s odgovarajućim alkilirajućim reagensom dok se u drugom koraku provodi izmjena aniona solima ili kiselinama koje sadrže osnovni anion. Kvaternizacija se odvija uz dovođenje topline (50-80 °C) a reakcija se najčešće odvija u organskom otapalu iako je moguće provesti reakcije bez prisutnosti otapala. Nakon kvaternizacije, komponente reakcijske smjese koje nisu reagirale ispiru se s organskim otapalom te se suše u visokom vakuumu. Ako je halogenidna sol krutina, pročišćavanje se provodi rekristalizacijom iz acetonitrila.^{11,14} Nastala halogenidna ili sulfonatna sol može se izravno primijeniti kao ionska tekućina, no češće se anion izmjenjuje postupcima izmjene aniona kako bi se pripravila ionska tekućina s odgovarajućim anionom. Klasične metode priprave ionskih tekućina imaju mnogo nedostataka poput dugog trajanja reakcije, visokih temperatura pri kojima se reakcija provodi te primjene velike količine alkil-halogenida i organskih otapala.

1.3.4. Primjena ionskih tekućina

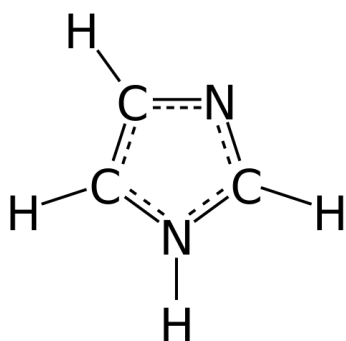
Ionske tekućine su predmet brojnih znanstvenih istraživanja, a poseban naglasak je na brojnim mogućnostima primjene ionskih tekućina (slika 3). Ionske tekućine su svoju primjenu našle u organskim sintezama, elektrokemiji, ekstrakcijama, katalizi te procesima polimerizacije. Posljednjih su godina mnoga znanstvena istraživanja vezana za primjenu ionskih tekućina u separacijskim procesima. Han i Row⁷ su na temelju dotadašnjih istraživanja opisali primjenu ionskih tekućina kao modifikatora mobilne faze (metanol ili acetonitril) u svrhu poboljšanja separacije tekućinske kromatografije, korištenje ionskih tekućina kao otapala za ekstrakciju u pripremi uzoraka (ekstrakcija organskih i metalnih kontaminanata, ekstrakcija bioaktivnih spojeva iz biljnih izvora), primjenu ionskih tekućina kao površinski vezane stacionarne faze u tekućinskoj ili

plinskoj kromatografiji te pripremu modificiranih membrana u svrhu veće selektivnosti transporta organskih spojeva.⁷⁻¹⁴

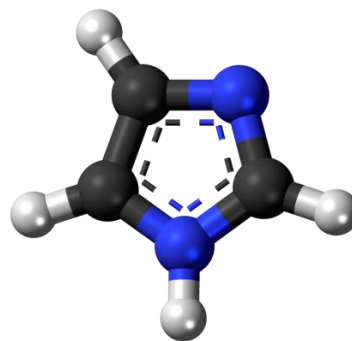
Najproučavaniji kationi u ionskim tekućinama su oni bazirani na imidazolijevom prstenu (vidi slike 4 i 5).^{15,16} Imidazolijev prsten sadrži dva dušikova i tri ugljikova atoma povezana u peteročlani prsten s 2 nezasićene veze. Zbog posjedovanja 6 π -elektrona imidazolijev prsten ponaša se kao aromatski spoj. Veoma je polaran i ima visoki dipolni moment što ga čini dobro topljivim u vodi. Ponaša se kao kiselina i kao baza što ga čini amfoternim.



Slika 3. Primjena ionskih tekućina

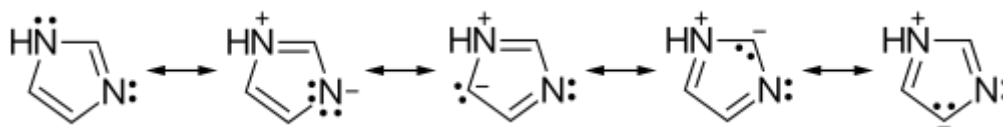


Slika 4. Prikaz imidazola



Slika 5. Prikaz imidazola u prostor

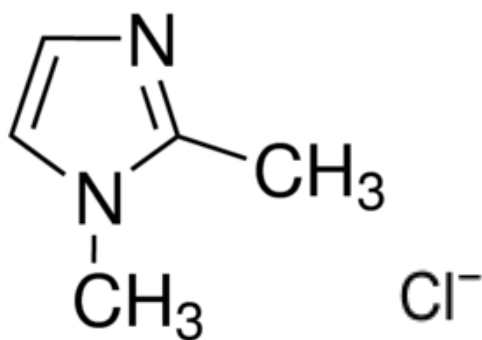
Zbog delokaliziranih π -elektrona ima brojne rezonantne strukture prikazane na slici 6.



Slika 6. Rezonantne strukture imidazolijevog prstena

U ionskim tekućinama imidazolijev prsten gradi kation s pozitivnim nabojem na jednom dušiku. Osim naboja na prstenu se može nalaziti do četiri prostetske skupine u obliku alkilnih lanaca. Najčešće se javljaju etilni, butilni, heksilni, oktilni i decilni lanac. Ovisno o duljini alkilnih lanaca u strukturi imidazolijeva kationa mijenjaju se fizikalna svojstva (točka tališta, viskoznost, provodnost, itd.) koju njegove soli pokazuju. Gledajući gustoću, porastom duljine alkilnih lanaca do određene duljine, dolazi do smanjenja gustoće. Gledajući spareni anion, gustoća će porasti porastom molarne mase aniona. Druga svojstva poput toplinske stabilnosti prate ovaj trend. Toplinski kapacitet imidazolijevih soli raste porastom temperature i porastom broja atoma u ionskoj tekućini. Razmatranjem ionskih tekućina pri sobnoj temperaturi (eng. room-temperature ionic liquids, RTILs) baziranim na ovoj strukturi utvrđeno je da anion ima veću ulogu u stvaranju vodikovih veza u otopini dok imidazolijev kationi stvaraju mali udio veza. Ovakve soli imaju veoma čudno svojstvo. Ako se nalaze kao otapalo, u organskoj reakciji koja se odvija između polarnih spojeva, ponašaju se kao polarno otapalo za tu reakciju; no ako se reakcija odvija s manje polarnim tvarima RTIL će se ponašati kao manje polarno otapalo.

U ovom radu korištena ionska tekućina je 1,2-dimetilimidazolijev klorid. To je sol imidazolijeva kationa s dvije metilne skupine adirane na prvo i drugo mjesto na prstenu te kloridnog aniona (slika 7).



Slika 7. Prikaz 1,2-dimetilimidazolijevog klorida

Kemijska formula joj je $C_5H_9ClN_2$; spoj je novije sintetiziran i dalje je prisutno mnogo nepoznanica o njegovim fizikalnim i kemijskim svojstvima kao i o utjecaju na zdravlje i okoliš.¹⁷

1.4. Termodinamička svojstva otopina

Otopina je faza (plin, tekućina ili krutina) koja se sastoji od dviju ili više komponenti. Komponente koje se nalaze u otopini su čiste tvari i uvijek je moguće ustanoviti minimalan broj čistih komponenti otopine. Svojstva otopine predstavljaju ekstenzivna svojstva (ovisna o tlaku, temperaturi i količini tvari). Bilo koje ekstenzivno svojstvo smjese može se prikazati kao zbroj pojedinačnih doprinosa (parcijalne molarne veličine). Parcijalne molarne veličine su posebno značajne za višekomponentne sustave jer izražavaju svojstva pojedinih komponenata u funkciji sastava takvog sustava. Količina svake sastavnice otopine je nepromjenjiva poznavajući sastav otopine. Jedan od glavnih zadataka teorije otopina je i kako ispitati veličine sustava (V -volumen, S -entropija, U -unutrašnja energija, H -entalpija, G -Gibbsova energija) ovise o koncentraciji različitih komponenti.¹⁸

Neka je E ekstenzivna termodinamička veličina stanja (npr. V , S , U , G ili H) koja se u više komponentnom sustavu može prikazati kao funkcija temperature, tlaka i sastava:

$$E = f(p, T, n_1, n_2, \dots, n_i) \quad (3)$$

i koja ima potpuni diferencijal:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_{T, n} dp + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{p, n} dT + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} dn_i \quad (4)$$

Uz uvjet da su tlak (p) i temperatura (T) konstante jednadžba (2) prelazi u oblik:

$$dE = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} dn_i \quad (5)$$

Prema jednadžbi (5) parcijalna molarna veličina predstavlja diferencijalnu promjenu termodinamičke veličine (∂E) u odnosu na diferencijalnu promjenu množine promatrane komponente „i“ (∂n_i) pri konstantnoj temperaturi, tlaku i množini ostalih komponenata odnosno:

$$\overline{E}_i = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \quad (6)$$

Oznake T, p, n_i su konstante i odgovaraju uvjetima vođenja eksperimenta; zato sastav otopine uvijek mora biti naveden kada se određuje parcijalno molarno svojstvo jedne komponente otopine.

Iako je E ekstenzivna termodinamička veličina stanja, parcijalne molarne veličine su intenzivne veličine stanja, jer ne ovise o ukupnoj količini otopine već o njenom sastavu, tj. o odnosu količina pojedinih komponenta. Iz jednadžbe (5) i (6) slijedi:

$$dE = \sum_{i=1}^N \overline{E}_i dn_i \quad (7)$$

odnosno:

$$dE = dn_1 \overline{E}_1 + dn_2 \overline{E}_2 + \dots (T, p = \text{konst.}) \quad (8)$$

Ako se u zadnjoj otopini promjeni množina bilo koje komponente tako da sastav ostane isti, jednadžba (8) se može napisati u integriranom obliku:

$$E = \sum_{i=1}^N n_i \overline{E}_i \quad (9)$$

odnosno:

$$E = n_1 \overline{E}_1 + n_2 \overline{E}_2 + \dots (T, p = \text{konst.}) \quad (10)$$

Jednadžba (10) prikazuje odnos između zadane ekstenzivne veličine stanja i odgovarajućih parcijalnih molarnih veličina otopine. Ako otopina mijenja sastav, nakon diferenciranja jednadžbe (10) slijedi izraz:

$$dE = dn_1 \overline{E}_1 + d\overline{E}_1 n_1 + dn_2 \overline{E}_2 + d\overline{E}_2 n_2 + \dots (T, p = \text{konst.}) \quad (11)$$

Kombiniranjem izraza (8) i (11) dobije se sljedeći izraz:

$$n_1 d\overline{E}_1 + n_2 d\overline{E}_2 + \dots = 0 (T, p = \text{konst.}) \quad (12)$$

Iz zapisa jednadžbe (12) vidi se da će se parcijalne molarne veličine mijenjati u ovisnosti o promjeni sastava otopine. Integriranjem ovog izraza moguće je dobiti parcijalni molarni volumen pojedine komponente ukoliko se zna parcijalni molarni volumen druge komponente. Sastavi otopine mogu se izraziti korištenjem množinskih udjela.¹⁹

Parcijalne molarne veličine opisuju kako se svojstva otopine mijenjaju s promjenom koncentracije, stoga je nužno poznavati određene veličine za sva ekstenzivna svojstva otopina. Parcijalna molarna slobodna Gibbsova energija, tj. kemijski potencijal, osnova je za proučavanje otopine. Ako se uzme za primjer dvokomponentna otopina u kojoj je n_1 množina komponente 1, a n_2 množina komponente 2, promjena slobodne Gibbsove energije s koncentracijom pri konstantnoj temperaturi i tlaku dana je izrazom:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{n_1} dn_2 \quad (13)$$

Parcijalna molarna slobodna Gibbsova energija pri promjeni množine 1, tj. komponente 2, dana je izrazom:

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{n_2} \quad (14)$$

$$\mu_2 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{n_1} \quad (15)$$

Parcijalna molarna Gibbsova slobodna energija je slobodna Gibbsova energija po molu tvari u otopini. Uvrštavanjem izraza (14) i (15) u jednadžbu (13) dobije se izraz:

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (16)$$

Izraz određuje promjenu slobodne Gibbsove energije s promjenom koncentracije.¹⁹

1.4.1. Prividni i parcijalni molarni volumen

Volumen je važna termodinamička veličina. Spada u ekstenzivna svojstva tvari i funkcija je stanja. Ovisi o tlaku, temperaturi i sastavu:

$$V = V(T, p, n_1, n_2, \dots) \quad (17)$$

Specifični volumen je prostor koji zauzima masa određene tvari.²⁰

$$v = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho} \quad (18)$$

U kemiji je važan molarni volumen. On je definiran kao volumen koji zauzima 1 mol određene tvari (element ili spoj) pri zadanoj temperaturi i tlaku. Računa se kao molarna masa (M) podijeljena s gustoćom (ρ):

$$V_m = \frac{M}{\rho} \quad (19)$$

Za slučaj kada se računa molarni volumen za smjesu tvari koristi se sljedeći izraz:

$$V_m = \frac{\sum_{i=1}^k x_i M_i}{\rho_{\text{smjese}}} \quad (20)$$

gdje je x_i množinski udio jednog od sastojaka, M_i molarna masa tog sastojka i ρ_{smjese} gustoća te smjese.²⁰

Nakon što su definirana svojstva volumena biti će definirana svojstva volumena u smjesi. Tu važnu ulogu igraju parcijalni i prividni molarni volumeni. Parcijalni molarni volumen jedna je od parcijalnih molarnih vrijednosti otopina koja se mijenja u ovisnosti o koncentraciji. Kao što je u ovom radu u poglavlju 1.4. objašnjena centralna vrijednost kemijskog potencijala pri opisivanju otopina iste matematičke zakonitosti vrijede i za parcijalni molarni volumen koji je kao i parcijalna molarna Gibbsova energija intenzivna vrijednost. Parcijalni molarni volumen definira se kao:

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} \quad (21)$$

Izraz (21) može se predočiti kao povećanje volumena nastalog dodatkom male količine komponente „i“ u smjesu podijeljen s množinom te komponente prilikom čega T, p i množine ostalih komponenti (n_j) drže se konstantnima. Drugi način predodžbe: povećanje volumena dobiveno dodatkom 1 mola komponente „i“ u beskonačno veliki uzorak otopine. Parcijalni molarni volumen ne mora biti isti kao i volumen 1 mola čiste komponente, jer ovisi i o ostalim komponentama u toj otopini.

Prema izrazu (19) vidi se da je volumen ovisan o temperaturi, tlaku i sastavu otopine. Derivacijom izraza (19) dobije se ovisnost volumena o svim parametrima:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,p,n} dn_i \quad (22a)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \sum_{i=1}^k \bar{V}_i dn_i \quad (22b)$$

U izraz (22a) uveden je izraz (21) čime je dobiven izraz (22b). Jednadžba (22b) može se pojednostavniti održavanjem temperature i tlaka konstantnima. Tada se dobije izraz:

$$dV = \sum_{i=1}^k \bar{V}_i dn_i \quad (23)$$

čijom integracijom dobije se:

$$V = \sum_{i=1}^k \bar{V}_i n_i \quad (24)$$

Jednadžba (24) pokazuje da se ukupni volumen otopine dobije zbrajanjem parcijalnih molarnih volumena svih sastojaka što odgovara i definiciji, jer se zna da se međudjelovanja komponenti otopine ne smiju zanemariti.

Parcijalni molarni volumen teoretski je vrlo jednostavan, ali u praksi njegovo određivanje je jako komplicirano. Jedna od opcija je da se drži jedan od sastojaka konstantnim dok se količina drugog sastojka mijenja u pravilnim razmacima koji

omogućuju uvrštavanje podataka u neki matematički izraz, kao na primjer u sljedećoj polinomnoj funkciji:

$$V(n_1 = 1, n_2) = \bar{V}_1 + a + bn_2^{3/2} + cn_2^2 + \dots \quad (25)$$

U izrazu (25) javljaju se tri konstante (a , b i c) čija se vrijednost očitava s grafa. Tako se može izračunati parcijalni molarni volumen za komponentu 2:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1} = \bar{V}_2 = 0 + a + \frac{3}{2}bn_2 + 2cn_2 + \dots \quad (26)$$

Kada se zna vrijednost $\bar{V}_2$ iz izraza (23) može se doznati $\bar{V}_1$:

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 = \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 \quad (27)$$

odnosno:^{15,19-23}

$$\bar{V}_1 = V - n_2 \bar{V}_2 \quad (28)$$

Prividni molarni volumen starija je inačica parcijalnog molarnog volumena. Korišten je zbog pojednostavljivanja eksperimentalnog rada. Prividni molarni volumen (V_Φ) definiran je kao povećanje volumena dodatkom neke količine tvari 2 određene množine u određenu množinu tvari 1. Matematički to izgleda ovako:

$$V_\Phi = \frac{V_{\text{otopine}} - V_{\text{otapala}}}{n_{\text{otopljene tvari}}} \quad (29)$$

Vrijednosti za prividni molarni volumen mogu se naći u mnogim literaturama. Napretkom računala potreba za korištenjem prividnog molarnog volumena opada jer računala mogu s većom točnošću odrediti parcijalni molarni volumen iz grafa. Ako se u izraz (29) uvrste već definirane vrijednosti dobije se sljedeći izraz:

$$V_\Phi = \frac{V - n_1 \bar{V}_1}{n_2} \quad (30)$$

odnosno:

$$V = n_1 \bar{V}_1^0 + n_2 V_\Phi \quad (31)$$

Izraz (31) i izraz (23) pokazuju velike sličnosti; naime, vidi se da je $\bar{V}_1 = \bar{V}_1^\circ$ ako $n_2 \rightarrow 0$ odnosno da je tada prividni molarni volumen jednak parcijalnom molarnom volumenu (granični parcijalni molarni volumen). Takva pretpostavka stvara problem, koji se daje riješiti derivacijom s obzirom na n_2 .

$$\bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right) = V_\Phi + n_2 \left(\frac{\partial V_\Phi}{\partial n_2} \right) (T, p, n_1 = \text{konst.}) \quad (32)$$

Ako se sada iz jednadžbe (31) izvuče $\bar{V}_1$ i uvrsti vrijednost za $\bar{V}_2$ iz jednadžbe (32) dobije se sljedeći izraz:

$$\bar{V}_1 = \frac{V - n_2 \bar{V}_2}{n_1} = \left(\frac{1}{n_1} \right) \left[n_1 \bar{V}_1^0 - n_2^2 \left(\frac{\partial V_\Phi}{\partial n_2} \right) \right] \quad (33)$$

Ove dvije ovisnosti omogućuju nam da poznavanjem V_Φ kao funkcije n_2 može se odrediti $\bar{V}_1$ i $\bar{V}_2$.²¹⁻²⁴

Mjerenjem gustoće prilikom eksperimenta i s par jednostavnih kemijskih računa lako se dobiju vrijednosti za promjenu volumena otopine, dV . Volumen otapala dan je izrazom:

$$V_{\text{otapalo}} = n_1 \bar{V}_1^0 = n_1 \frac{M_1}{\rho_1} \quad (34)$$

Volumen otopine dan je izrazom:

$$V_{\text{otopine}} = \frac{m_{\text{otopine}}}{\rho} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{\rho} \quad (35)$$

gdje su n_1 i M_1 vrijednosti za otapalo, a n_2 i M_2 vrijednosti za otopljenu tvar dok je ρ izmjerena gustoća otopine. Ako se te dvije jednadžbe uvrste u izraz (27) dobijemo:

$$V_\Phi = \left(\frac{1}{n_1} \right) \left[\frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{\rho} - \frac{n_1 M_1}{\rho^\circ} \right] \quad (36)$$

odnosno:

$$V_\Phi = \frac{n_1 M_1 (\rho^\circ - \rho)}{n_2 \rho \rho^\circ} + \frac{M_2}{\rho} \quad (37)$$

Izraz (37) može se pojednostavniti ako se uzme da je $n_2 = b$ (molalitet), a da je množina vode u 1000 grama otapala ($n_1 = 1000/M_1$) pa potpuni izraz glasi:

$$V_\Phi = \frac{M_2}{\rho} + \frac{1000}{b} \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho^\circ} \right) \quad (38)$$

Za koncentracije elektrolita do $\approx 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ovisnost vrijednosti V_Φ o drugom korijenu koncentracije ($c^{1/2}$) može se opisati Massonovom jednačbom:^{24,25}

$$V_\Phi = V_\Phi^0 + S_V c^{1/2} \quad (39)$$

gdje je V_Φ^0 granični prividni molarni volumen i jednak je parcijalnom molarnom volumenu pri beskonačnom razrjeđenju kada $c \rightarrow 0$; S_V je Massonov koeficijent koji govori o ion-ion interakcijama, a dobije se kao nagib pravca jednačbe (39). Vrijednost V_Φ^0 opisuje ion-otapalo interakcije (ionske solvatacije).

1.4.2. Ekspanzibilnost, kompresibilnost i koeficijent toplinske ekspanzije

Ekspanzibilnost i kompresibilnost su svojstva otopina kojima se opisuju promjene volumena otopine i njenih sastojaka u ovisnosti o termodinamičkim uvjetima. Ekspanzibilnost je težnja materijala prema promjeni oblika, površine ili volumena kao odgovor na promjenu temperature.⁹ Može biti linearna, površinska i volumna. Za slučaj koji obrađuje ovaj rad govori se o kapljevitom stanju, a kapljevine poprimaju oblik posude u kojoj se nalaze, dalje će se raspravljati samo o volumnoj ekspanziji. Ona je dana izrazom:

$$\Delta V = \alpha_V V_0 \Delta T \quad (40)$$

gdje je ΔV nastala promjena volumena, V_0 je volumen prije promjene temperature, α_V je koeficijent toplinske ekspanzije, a ΔT je promjena temperature. Preuređivanjem jednačbe (40) dobije se izraz za frakcijsku promjenu volumena koja može pomoći kod crtanja grafova:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \alpha_V \Delta T \quad (41)$$

Ekspanzibilnost nekog materijala može se općenito izraziti kao:

$$E = \alpha_V V_0 = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (42)$$

Koeficijent toplinske ekspanzije (α) opisuje način na koji materijal mijenja oblik pri promjeni temperature. Za slučaj kapljevine volumni koeficijent toplinske ekspanzije ima oblik:

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (43)$$

U izrazu je vidljivo da se radi o izobarnim uvjetima; α_V ovisi o vrsti materijala i o temperaturi. Izmjerene α_V moguće je pronaći u literaturi. Za slučaj dvokomponentne otopine preuređivanjem izraza (42) dobije se parcijalna molarna ekspanzibilnost ($\bar{E}_i$):

$$\bar{E}_i = \left(\frac{\partial V_i}{\partial T} \right)_p \quad (44)$$

Prividna molarna ekspanzibilnost je povezana s utjecajem temperature preko prividnog molarnog volumena:

$$E_\Phi = \left(\frac{\partial V_\Phi}{\partial T} \right)_p \quad (45)$$

Parcijalna molarna ekspanzibilnost otopljene tvari i otapala povezane su s prividnom molarnom ekspanzibilnošću izrazima:

$$\bar{E}_2 = E_\Phi + b \left(\frac{\partial E_\Phi}{\partial b} \right)_{T,p} \quad (46)$$

$$\bar{E}_1 = \bar{E}_1^\circ + \left(\frac{b^2}{M_1} \right) \left(\frac{\partial V_\Phi}{\partial b} \right)_{T,p} \quad (47)$$

Pri radu parcijalna molarna ekspanzibilnost računa se iz utjecaja temperature na parcijalne molarne volumene.²⁶⁻³¹

Kompresibilnost je svojstvo tvari da promjeni svoj volumen pod utjecajem vanjske sile. Djelovanje vanjske sile očituje se kao tlak. Kompresibilnost se izražava općim izrazom:

$$K = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right) \quad (48)$$

gdje je K kompresibilnost, V je početni volumen, a $\partial V/\partial p$ promjena volumena u ovisnosti o tlaku. Kompresibilnost može biti adijabatska i izotermna. Ako je adijabatska onda entropija mora biti konstantna, a ako je izotermna onda temperatura mora biti konstantna.

$$K_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_s \quad (49)$$

$$K_v = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_v \quad (50)$$

Dalje će biti govora o izotermnoj kompresibilnosti (K_T) jer su mjerenja u ovom radu rađena pri poznatim stalnim temperaturama. Kompresibilnost se može smatrati konstantnom za mali interval tlakova i obično pada povećanjem tlaka i raste porastom temperature. Voda radi iznimku jer njen K_T pada porastom temperature. Za malu promjenu u tlaku pri konstantnoj temperaturi promjena u volumenu dana je izrazom:

$$\Delta V = -K_T V_0 \Delta p \quad (51)$$

Moguće je zamijetiti promjene u gustoći tvari. To je dano izrazom:

$$\Delta \rho = \rho_1 - \rho_2 = -\frac{m(V_1 - V_0)}{V_0 V_1} = -\frac{m}{V_0} \frac{\Delta V}{V} = \rho_0 K_T \Delta p \quad (52)$$

Kompresibilnost je reverzibilna pojava koja prestankom djelovanja vanjske sile vraća sustav u prvobitni položaj slično elastičnoj sili pa vrijedi:

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right) = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right) \quad (53)$$

jer povećanjem gustoće vrijednost K_T opada.^{32,33}

Parcijalna molarna kompresibilnost dana je izrazom:

$$K_i = - \left(\frac{\partial \bar{V}_i}{\partial p} \right)_T \quad (54)$$

Kao i kod ekspanzibilnosti parcijalna molarna kompresibilnost teško se mjeri, pa se koristi njena inačica - prividna molarna kompresibilnost:

$$K_\phi = - \left(\frac{\partial V_\phi}{\partial p} \right)_T \quad (55)$$

Za eksperimentalne uvjete koristi se sljedeći izraz:

$$K_\phi = \frac{1000}{m\rho^0} (K - K^0) + KV_0 \quad (56)$$

gdje su K i K^0 izotermne kompresibilnosti otopine i čistog sastojka, a ρ^0 je gustoća čistog otapala.³⁴

1.4.3. Metode mjerenja gustoće

Gustoća je fizikalna veličina određena kao omjer mase i obujma (volumena) nekog tijela ili tvari, a predstavlja masu jediničnog volumena:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (57)$$

Ista jednakost vrijedi za prosječnu gustoću bilo kojeg materijala u volumenu V koji sadrži masu m , tj. opisuje kolika je masa neke tvari prosječno sadržana u jedinici volumena: što je ta masa veća, kaže se da je tijelo gušće. Iz toga slijedi da je mjerna jedinica za gustoću u SI sustavu kilogram po metru kubnom (kg m^{-3}). Ako se promatrani volumen razdijeli u sitnije dijelove, te na isti način izračuna njihova prosječna gustoća, mogu se dobiti različite vrijednosti, tj. neki dijelovi mogu biti gušći a neki rjeđi. Zato se prava gustoća računa kao gustoća u točki, tako da se odredi granična vrijednost omjera mase i volumena za sve manji i manji dio tvari oko te točke, koja se zapisuje kao omjer diferencijala mase i volumena:

$$\rho = \frac{dm}{dV} \quad (58)$$

Ako je gustoća tvari ili tijela jednaka u svakoj točki (tj. jednaka u svakom dijelu volumena) kaže se da je tvar ili tijelo homogeno (u kontekstu razmatranja gustoće ili mase). Prava gustoća homogenog tijela jednaka je njegovoj prosječnoj gustoći, pa se može računati po prethodnoj, jednostavnijoj jednakosti (58). Tvari koje su čisti kemijski elementi ili spojevi homogene su u dijelu volumena koji se nalazi u istim uvjetima (tlak, temperatura). Gustoća nije nepromjenjiva karakteristika neke tvari, već ovisi ponajprije o temperaturi, što vrijedi za sve tvari u svim agregatnim stanjima. Za plinovito agregatno stanje gustoća jako ovisi i o tlaku koji vlada u tom plinu. U pravilu, gustoća svih tvari opada s porastom temperature. No, to neće biti slučaj ako je toplinsko širenje tvari na neki način mehanički spriječeno; na primjer tada će se kod plinova povećati tlak, a kod čvrstih tvari će se pojaviti naprezanje. Najpoznatije odstupanje od uobičajenog pada gustoće s porastom temperature je anomalija vode.³⁵

Gustoća se može odrediti piknometrom, areometrom, hidrostatskom vagom, te metodama denzitometrije s plutajućim magnetnim plovkom i pomoću oscilirajuće U-cijevi.³⁶

Piknometar je svaka posuda koja služi za mjerenje gustoće tekućina. Prikazan na slici 8a i 8b, sastoji se od male bočice uskoga grla u koje se stavlja stakleni čep. Čep u sebi ima cjevčicu kroz koju se iz posude izlije višak tekućine tako da je volumen tekućine u piknometru jednak volumenu piknometra. Određivanje gustoće tekućine vrši se na sljedeći način:

- Izvaže se masa praznog piknometra (zajedno sa staklenim čepom), m_{pik}
- Piknometar se napuni danom tekućinom i izvaže se masa piknometra s tekućinom, $m_{pik+tek.}$
- Piknometar se napuni danom vodom (poznate je gustoće) i izvaže se piknometar s vodom, $m_{pik+voda}$.
- Izračuna se gustoća tekućine pomoću relacije:

$$\rho = \frac{m_{pik.+tek.} - m_{pik.}}{m_{pik.+voda} - m_{pik.}} \quad (59)$$

Piknometar mora biti čist i suh prije vaganja, da bi se izbjegla sistematska pogreška i dobili što točniji iznos njegove mase. Oprati se može destiliranom vodom, a posušiti etanolom. Ukoliko je uliveno previše tekućine, višak će izaći kroz cjevčicu na čepu. Čep i piknometar potrebno je tada obrisati papirnatim ubrusom i posušiti.³⁷

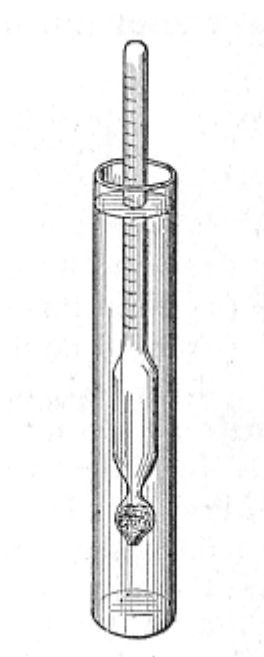


Slika 8a. Prazni piknometar



Slika 8b. Napunjeni piknometar

Areometar (vidi sliku 9) je uređaj ili mjerni instrument za mjerenje gustoće tekućina. Sastoji se od staklene cijevi koja je pri dnu proširena u takozvani trbuh koji sadrži uteg (olovnu sačmu, živu i slično), a pri vrhu se sužava u takozvani vrat koji sadržava mjernu ljestvicu. Areometar radi na principu Arhimedovog zakona. Najtočniji areometri imaju najtanje vratove. Neki imaju ugrađeni termometar pomoću kojih se provjeri temperatura tekućine. Areometri su baždareni na točno određenoj temperaturi. Ima ih više vrsta, ovisno o tekućinama čije gustoće mjere. Postoje alkoholometri (pokazuju udjel etanola), laktometri (pokazuju udjel masti u mlijeku), saharometri (pokazuju udjel saharoze u vodenoj otopini) i drugi. Areometar je cijev od stakla koja na gornjem uskom dijelu ima skalu, a dolje je opterećena živom ili sačmom kako bi težište bilo što niže. Prema Arhimedovu zakonu kruto tijelo roni to dublje u tekućinu što je gustoća tekućine manja, areometar mora toliko uroniti da težina istisnute tekućine bude jednaka njegovoj težini. Prema tome, aerometar će uroniti dublje u tekućinu manje gustoće, a manje u tekućinu veće gustoće. Areometar ima skalu na kojoj se može kod razine tekućine odmah pročitati njena gustoća.³⁸



Slika 9. Areometar

Moguće je odrediti gustoću korištenjem refraktometrijskih metoda (slike 10 i 11). Neovisno da li se radi o jednostavnom refraktometru ili složenijoj izvedbi svi rade na istom principu, a to je mjerenje indeksa refrakcije te uspoređivanjem rezultata s

rezultatima poznate gustoće. Ovo je neizravna metoda koja zahtijeva referentne uzorke kapljevine prema kojima se rade tablice iz kojih se isčitava rezultat mjerenja.³⁶



Slika 10. Prijenosni optički refraktometar s prikazom skale



Slika 11. Digitalni refraktometar

Mjerenje gustoće korištenjem hidrostatske vage je vrlo jednostavno. Sastoji se od ronioca i komercijalne analitičke vage. Ronilac je staklena metalna kugla ili cilindar. Obješten je pomoću tanke Pt žice na kuku koja visi s dna vage. Tekućina, čiju gustoću se mjeri, nalazi se u termostatiranoj ćeliji s uzorkom ispod vage, a ronilac je potpuno uronjen u uzorak tekućine. Prividan gubitak stvarne težine ronioca predstavlja težinu istisnute tekućine. Gustoća tekućine može se izračunati preko jednadžbe:

$$\rho = \frac{m_s - m_{ss}}{V_s} \quad (60)$$

gdje je m_s stvarna masa ronioca, m_{ss} prividna masa ronioca uronjenog u uzorak tekućine i V_s je volumen ronioca.

Hidrostatske vage (slike 12a. i 12b.) često se koriste za mjerenje gustoće tekućine i to pri atmosferskom tlaku i umjerenoj temperaturi.³⁹



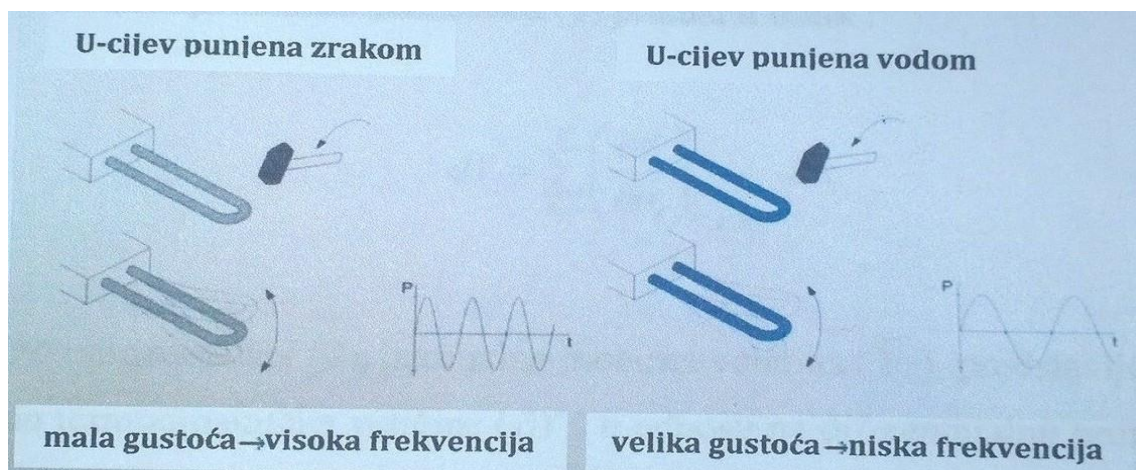
Slika 12a. Starija izvedba hidrostatske vage



Slika 12b. Novija izvedba hidrostatske vage

1.4.3.1. Metoda s oscilirajućom U-cijevi

Metodom s oscilirajućom U-cijevi gustoća kapljevine se može odrediti s preciznošću do $\pm 3 \times 10^{-6} \text{ g cm}^{-3}$. Mehanički oscilator napravljen u obliku U-cijevi, vibrira na frekvenciji rezonancije oscilatora. Frekvencija rezonancije oscilatora ovisi o njegovoj masi. Uvođenjem uzorka u sustav mijenja se ta frekvencija te se upravo iz te promjene može izračunati gustoća. Prikaz promjene frekvencije uvođenjem različitog uzorka u U-cijev dan je na slici 13. Uređaj se mora kalibrirati pomoću dvije tekućine poznate gustoće. Odabire se tvar čija gustoća obuhvaća raspon gustoća koji se treba izmjeriti.^{39-41,42}



Slika 13. Karakteristična frekvencija oscilirajuće U-cijevi

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali

Kemikalije korištene u eksperimentalnom radu su 1,2-dimetilimidazolijev klorid 98%-tne čistoće (Ionic Liquids Technologies), metanol i redestilirana voda. Molarna masa 1,2-dimetilimidazolijevog klorida iznosi $132,59 \text{ g mol}^{-1}$. Spoj je krutina žute do svijetlo smeđe boje bez mirisa.¹⁷

2.2. Priprema otopine

1,2-dimetilimidazolijev klorid veoma je topljiv u metanolu. Za provedbu eksperimenta pripremljene su metanolne otopine 1,2-dimetilimidazolijevog klorida u rasponu molaliteta od $\sim 0,005$ do $\sim 0,1 \text{ mol kg}^{-1}$. Svih 9 otopina pripremljeno je vaganjem uzorka i metanola na analitičkoj vagi (Scaltec) točnosti $\pm 0,0001 \text{ g}$. Svi vagani podaci su zapisivani, a pravi molaliteti su dobiveni računskom korekcijom. Prvo je pripremljena stock-otopina MImCl u metanolu najvećeg molaliteta. Metodom razrjeđivanja pripremljene su otopine nižih molaliteta, vaganjem stock-otopine MImCl u metanolu i metanola. Svi vagani podaci su zapisivani: G_1 -masa stock-otopine i G_2 -masa otapala (metanola). Izvod izraza za vaganje potrebnih masa stock-otopine i metanola:

$b \leftrightarrow 1000 \text{g metanola}$

$$x \leftrightarrow 15 \text{g metanola} \Rightarrow x = b \frac{15}{1000}$$

$$0,1 \leftrightarrow 1013,2591$$

$$b \frac{15}{1000} \leftrightarrow G_1$$

$$1013,2591 \leftrightarrow 1000 \text{g}$$

$$G_1 \leftrightarrow x$$

$$0,1G_1 = 1013,2591 \frac{15}{1000} b$$

$$x = G_1 \frac{1000}{1013,2591}$$

$$G_1 = 151,9889b$$

$$G_2 = 15 - 0,9869G_1$$

Točni molaliteti su izračunati korištenjem izvedenog izraza:

$$b = \frac{0,100152G_1}{G_2 + 0,98672075G_1} \quad (61)$$

U tablici 5 dane su vrijednosti točnih molaliteta svih otopina prema izrazu (61).

Tablica 5. Molaliteti otopina (MImCl + metanol)

Redni broj otopine	$b / \text{mol kg}^{-1}$
1	0,0051
2	0,0104
3	0,0201
4	0,0302
5	0,0404
6	0,0508
7	0,0601
8	0,0810
9	0,1051

2.3. Mjerenje gustoće otopina

U eksperimentalnom radu korištena je denzitometrijska metoda mjerenja gustoće pomoću oscilirajuće U-cijevi čiji je princip opisan u poglavlju 1.4.3.1. Korišteni uređaj je marke Anton Paar model DMA 4500M prikazan na slici 14.



Slika 14. Mjerač gustoće DMA 4500M (Anton Paar)

Ovaj uređaj spada među najpreciznije uređaje za mjerenje gustoće na tržištu i idealan je za korištenje u različitim znanstvenim i laboratorijskim istraživanjima. Uređaj

omogućuje veoma jednostavan princip rada i kontrolu samog procesa mjerenja. Uređaj osim već spomenute oscilirajuće U-cijevi sadrži i integrirani referentni oscilator, platinsku Peltierovu termostatsku jedinicu te jedinicu za automatsku korekciju viskoznosti. Uređaj automatski vrši provjere punjenja U-cijevi uzorkom te nastale pogreške (najčešće mjehurići zraka) prijavljuje korisniku i dokumentira ih. Uređaj sadržava prikaz oscilirajuće U-cijevi i samo punjenje što omogućava provjeravanje događanja u samom uređaju.

Da bi se izvršilo mjerenje korištenjem DMA 4500M u uređaj se mora utisnuti približno 1 mL uzorka kroz za to predviđen ulaz. Uređaj elektronski pobuđuje senzor U-cijevi da istodobno titra na osnovnoj rezonantnoj frekvenciji i njenoj sekundarnoj frekvenciji. Referentni oscilator daje tempo oscilacijama, a mjere se karakteristike tih oscilacija. Oba oscilirajuća dijela nalaze se u izoliranoj posudi u toplinskom kontaktu. Ovakav smještaj omogućuje eliminaciju svih pogrešaka koje proizlaze iz temperaturnog stresa, a koje bi senzor mogao primijetiti. Pošto ovaj uređaj automatski ispravlja utjecaj viskoznosti iz mjerenja se može utvrditi gustoća s velikom točnošću. Tehnički podaci uređaja dani su u tablici 6.

Tablica 6. Tehnički podaci uređaja DMA 4500M (Anton Paar)

Mjerno područje	Gustoće: 0 g cm ⁻³ do 3 g cm ⁻³
	Temperature: 0-90 °C
	Tlak: 0-10 bar
Točnost	Gustoća: 0,00005 g cm ⁻³
	Temperatura: 0,03 °C
Ponovljivost	Gustoća: 0,00001 g cm ⁻³
	Temperatura: 0,01 °C
Minimalna količina uzorka	Oko 1 mL
Mjerenje vremena po uzorku	Oko 30 s

Mjerenje gustoće otopine 1,2-dimetilimidazolijevog klorida u metanolu započinje utiskivanjem pripremljene otopine pomoću šprice u U-cijev denzitometra. Mjerenje se vršilo pri različitim temperaturama počevši od 5 pa do 30°C sa korakom od 5°C. Između svake izmjene uzoraka uređaj se morao očistiti. Za čišćenje je korištena redestilirana voda te zrak koji služi za ispuhivanje zaostalih kapljica nakon čišćenja. Na početku svakog radnog dana uređaj je kalibriran prema specifikacijama proizvođača.^{40,41}

2.4. Rezultati

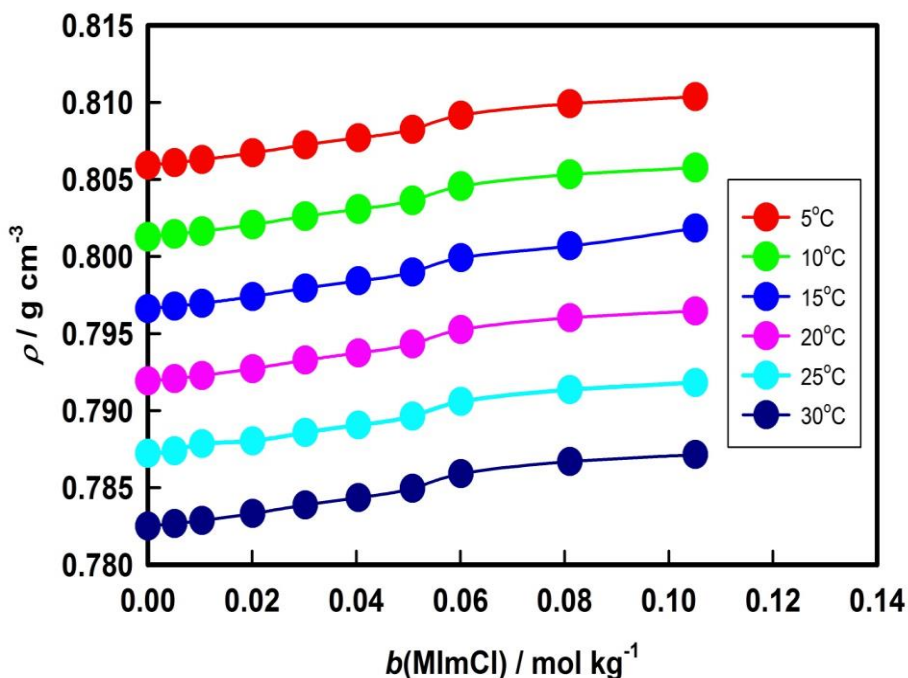
2.4.1. Eksperimentalni podaci

Mjerene gustoće otopina (MImCl + metanol) pri svim radnim temperaturama prikazane su u tablici 7. Molaliteti (b) otopina pretvoreni su u množinske koncentracije ili molaritete (c) primjenom relacije:⁴²

$$c = \frac{1000\rho b}{(1000 + bM_2)} \quad (62)$$

gdje je M_2 molarna masa MImCl. Te su vrijednosti također dane u tablici 7.

Na slici 15 prikazane su ovisnosti gustoće otopine (MImCl + metanol) o molalitetu pri svim radnim temperaturama.



Slika 15. Ovisnost gustoće o molalitetu za sustav (MImCl + metanol) pri različitim temperaturama

Tablica 7. Eksperimentalne gustoće (ρ) kao funkcije molalитета (c) otopina (MImCl + metanol) pri različitim temperaturama (T)

$c / \text{mol dm}^{-3}$	$c^{1/2}/(\text{mol dm}^{-3})^{1/2}$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$
$T = 278,15\text{K}$		
0,0000	0,0000	0,80592
0,0041	0,0641	0,80609
0,0084	0,0917	0,80629
0,0162	0,1271	0,80672
0,0243	0,1558	0,80724
0,0325	0,1802	0,80770
0,0408	0,2020	0,80825
0,0483	0,2197	0,80917
0,0649	0,2547	0,80991
0,0840	0,2898	0,81037
$T = 283,15\text{K}$		
0,0000	0,0000	0,80127
0,0041	0,0639	0,80145
0,0084	0,0914	0,80164
0,0161	0,1268	0,80207
0,0241	0,1553	0,80261
0,0323	0,1797	0,80307
0,0406	0,2014	0,80364
0,0480	0,2191	0,80456
0,0645	0,2540	0,80532
0,0835	0,2890	0,80576
$T = 288,15\text{K}$		
0,0000	0,0000	0,79660
0,0041	0,0637	0,79677
0,0083	0,0912	0,79696
0,0160	0,1264	0,79740
0,0240	0,1549	0,79794
0,0321	0,1792	0,79841
0,0403	0,2008	0,79898
0,0477	0,2184	0,79992
0,0641	0,2533	0,80068
0,0831	0,2883	0,80184

Tablica 7. Nastavak

$c / \text{mol dm}^{-3}$	$c^{1/2}/(\text{mol dm}^{-3})^{1/2}$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$
$T = 293,15 \text{ K}$		
0,0000	0,0000	0,79192
0,0040	0,0635	0,79208
0,0083	0,0909	0,79228
0,0159	0,1260	0,79272
0,0238	0,1544	0,79327
0,0319	0,1787	0,79374
0,0401	0,2002	0,79432
0,0474	0,2178	0,79526
0,0638	0,2525	0,79602
0,0826	0,2873	0,79647
$T = 298,15 \text{ K}$		
0,0000	0,0000	0,78722
0,0040	0,0633	0,78739
0,0082	0,0906	0,78785
0,0158	0,1256	0,78803
0,0237	0,1540	0,78858
0,0317	0,1781	0,78906
0,0398	0,1996	0,78964
0,0472	0,2171	0,79059
0,0634	0,2518	0,79136
0,0821	0,2865	0,79182
$T = 303,15 \text{ K}$		
0,0000	0,0000	0,78251
0,0040	0,0631	0,78267
0,0082	0,0904	0,78287
0,0157	0,1253	0,78332
0,0236	0,1535	0,78387
0,0315	0,1776	0,78435
0,0396	0,1990	0,78495
0,0469	0,2165	0,78590
0,0630	0,2510	0,78669
0,0816	0,2856	0,78714

2.4.2. Računski-volumetrijski podaci

Iz gustoća danih u tablici 7 izračunati su prividni molarni volumeni (V_Φ) otopine (MImCl + metanol) korištenjem jednadžbe (38).

Parcijalni molarni volumen metanola ($\bar{V}_1$) i MImCl ($\bar{V}_2$) izračunati su korištenjem sljedećih jednadžbi:^{25,29,30}

$$\bar{V}_1 = \frac{M_1}{\rho_0} - \frac{M_1 b^{3/2}}{2000} \left(\frac{\partial V_\Phi}{\partial \sqrt{b}} \right)_{p,T,n_2} \quad (63)$$

$$\bar{V}_2 = \frac{\sqrt{b}}{2} \left(\frac{V_\Phi}{\partial \sqrt{b}} \right)_{p,T,n_1} + V_\Phi \quad (64)$$

pomoću računalnog programa u Excelu. Vrijednosti V_Φ , $\bar{V}_1$ i $\bar{V}_2$ pri različitim temperaturama prikazane su u tablici 8.

Granična vrijednost prividnog molarnog volumena (V_Φ^0) i S_v MImCl u metanolu određene su korištenjem Massonove jednadžbe (40). Parametri pravca V_Φ^0 i S_v određeni su metodom najmanjih kvadrata (vidi sliku 16) i dani su u tablici 9.

Ovisnost vrijednosti V_Φ^0 o temperaturi može se opisati polinomom drugog reda (vidi sliku 17). Za ispitivani sustav (MImCl + metanol) dobiven je sljedeći polinom:

$$V_\Phi^0 = 801,691 - 4,953 T - 0,0025 T^2 \quad (65)$$

Tablica 8. Prividni i parcijalni molarni volumeni sustava (MImCl + metanol)
pri različitim temperaturama

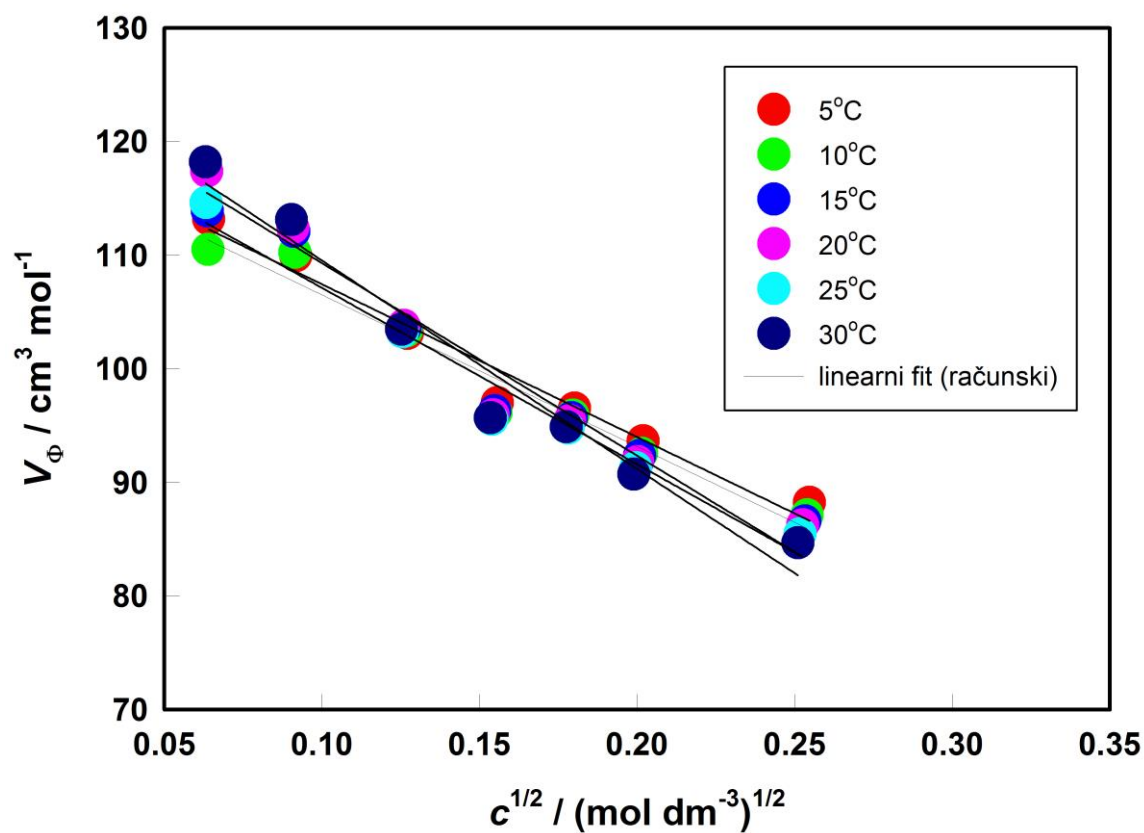
$c / \text{mol dm}^{-3}$	$V_{\Phi} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{v}_1 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{v}_2 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
$T = 278,15 \text{ K}$			
0,0041	113,175	39,756	109,947
0,0084	109,928	39,757	105,309
0,0162	103,098	39,760	96,910
0,0243	97,011	39,763	89,159
0,0325	96,514	39,768	87,426
0,0408	93,640	39,772	83,452
0,0483	80,961	39,777	69,878
0,0649	88,215	39,789	75,353
0,0840	98,786	39,805	84,132
$T = 283,15 \text{ K}$			
0,0041	110,478	39,987	107,302
0,0084	110,248	39,988	105,703
0,0161	103,339	39,991	97,036
0,0241	96,147	39,994	88,424
0,0323	95,907	39,998	86,967
0,0406	92,544	40,003	82,522
0,0480	79,909	40,008	69,007
0,0645	87,129	40,019	74,477
0,0835	98,383	40,035	83,969
$T = 288,15 \text{ K}$			
0,0041	113,892	40,222	109,346
0,0083	112,078	40,223	105,573
0,0160	103,578	40,227	94,556
0,0240	96,303	40,232	85,246
0,0321	95,668	40,238	82,872
0,0403	92,347	40,244	78,000
0,0477	79,089	40,251	63,482
0,0641	86,596	40,268	68,483
0,0831	87,302	40,290	66,667
$T = 293,15 \text{ K}$			
0,0040	117,380	40,459	113,347
0,0083	112,417	40,461	106,646
0,0159	103,816	40,464	95,813
0,0238	95,927	40,468	86,118
0,0319	95,421	40,473	84,067
0,0401	91,825	40,479	79,097
0,0474	78,509	40,485	64,663
0,0638	86,242	40,500	70,173
0,0826	97,835	40,520	79,528

Tablica 8. (nastavak)

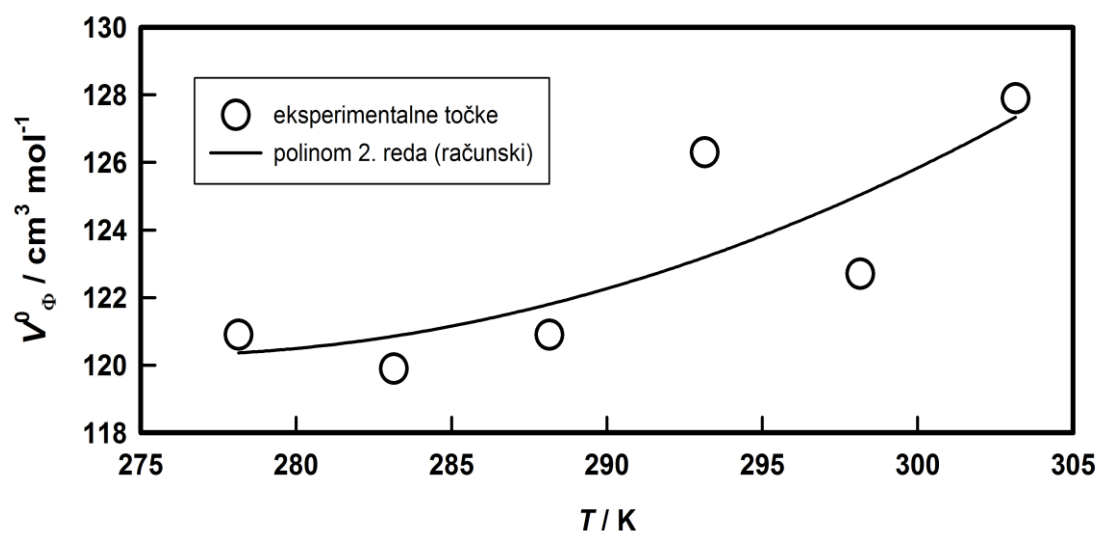
$c / \text{mol dm}^{-3}$	$V_{\Phi} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{v}_1 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{v}_2 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
$T = 298,15 \text{ K}$			
0,0040	114,615	40,700	113,220
0,0082	71,039	40,701	69,042
0,0158	103,251	40,702	100,481
0,0237	95,536	40,703	92,141
0,0317	94,760	40,705	90,831
0,0398	91,282	40,707	86,881
0,0472	77,641	40,709	72,850
0,0634	85,474	40,715	79,914
0,0821	97,234	40,722	90,900
$T = 303,15 \text{ K}$			
0,0040	118,182	40,945	118,189
0,0082	113,100	40,945	113,109
0,0157	103,478	40,945	103,491
0,0236	95,670	40,945	95,686
0,0315	94,885	40,945	94,904
0,0396	90,726	40,945	90,747
0,0469	77,018	40,945	77,041
0,0630	84,680	40,945	84,708
0,0816	96,924	40,945	96,954

Tablica 9. Parametri Massonove jednadžbe (46): odsječak pravca V_{Φ}^0 i nagib pravca S_v sustava (MImCl + metanol) u temperaturnom području od 278,15 K do 303,15 K i standardne devijacije pravca

T / K	$V_{\Phi}^0 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$S_v / \text{cm}^3 \text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-3/2}$	σ
278,15	120,9	-134,6	0,1
283,15	119,9	-133,6	0,3
288,15	120,9	-134,5	0,6
293,15	126,9	-169,6	0,3
298,15	122,7	-155,3	0,2
303,15	127,9	-183,6	0,2



Slika 16. Prividni molarni volumen prema $c^{1/2}$ (Massonova enadžba) za sustav (MImCl + metanol) pri različitim temperaturama



Slika 17. Ovisnost vrijednosti V_{Φ}^0 o temperaturi za ispitivani sustav (MImCl + metanol)

Derivacijom polinomne funkcije (65) u skladu sa izrazom:

$$E_{\Phi}^0 = \left(\frac{\partial V_{\Phi}^0}{\partial T} \right)_p \quad (66)$$

dobivena je granična prividna molarna ekspanzibilnost, E_{Φ}^0 . Vrijednost E_{Φ}^0 za ispitivane temperature u sustavu (MImCl + metanol) dane su u tablici 10.

Tablica 10. Granična prividna molarna ekspanzibilnost pri različitim temperaturama

T / K	278,15	283,15	288,15	293,15	298,15	303,15
$E_{\Phi}^0 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	-7,5	-7,5	-7,5	-7,6	-7,6	-7,7

3. RASPRAVA

Kemijski spoj korišten u ovom radu bio je ionska tekućina zasnovana na imidazolijevom kationu - 1,2-dimetilimidazolijev klorid, MImCl. Mjerene su gustoće (ρ) otopina MImCl pri šest različitih temperatura od 5 do 30°C korištenjem automatskog mjerača gustoće Anton Paar DMA4500 M (točnost mjerenja je $\pm 0,00001 \text{ g cm}^{-3}$). Naime, za svaku radnu otopinu točno određenog molaliteta (vidi tablicu 5) i za sve radne temperature izmjerene su njihove gustoće. U tablici 7 navedene su te vrijednosti u funkciji molariteta (c) i temperature, dok je na slici 15 grafički prikazana ovisnost vrijednosti ρ o molalitetu (b) MImCl za pojedinu radnu temperaturu. Iz slike 15 vidi se da vrijednost ρ raste praktički linearno s porastom vrijednosti b (MImCl) u metanolu; s porastom temperature gustoća metanolnih otopina MImCl opada. Iz gustoća danih u tablici 7 izračunati su prividni molarni volumeni (V_Φ) vodene otopine MImCl korištenjem jednadžbe (38).^{24,25,29} Parcijalni molarni volumen metanola ($\bar{V}_1$) i MImCl ($\bar{V}_2$) izračunati su u Excelu^{25,29,30} korištenjem izraza (63) i (64). Vrijednosti V_Φ , $\bar{V}_1$ i $\bar{V}_2$ pri različitim temperaturama dane su u tablici 8. Iz tablice 8 vidi se da se vrijednosti $\bar{V}_1$ praktički ne mijenjaju s molaritetom pri stalnoj temperaturi; s porastom temperature rastu. S druge strane, vrijednosti $\bar{V}_2$ uglavnom pokazuju trend opadanja s porastom molaliteta; s druge strane te vrijednosti rastu s porastom temperature.

Ovisnost vrijednosti V_Φ o drugom korjenu iz molariteta ($c^{1/2}$) za ispitivani sustav (MImCl + metanol) pri svim radnim temperaturama prikazana je na slici 16; ta linearna ovisnost u literaturi je poznata kao Massonova jednadžba.^{16,20,29} Parametri jednadžbe (40) su odsječak i nagib pravca; odsječak pravca je granična vrijednost prividnog molarnog volumena (V_Φ^0), a nagib pravca je interakcijski ion-ion parametar, S_V . Te su vrijednosti za ispitivani sustav (MImCl + metanol) pri različitim temperaturama prikazane u tablici 9. Vrijednost V_Φ^0 pokazuje trend porasta s temperaturom. Interakcijski S_V parametar ima negativnu vrijednost pri svim temperaturama što ukazuje na vrlo slaba ionska međudjelovanja. Očigledno je da su ioni spoja MImCl u potpunosti okruženi molekulama metanola – prevladava ion-otapalo međudjelovanje (ionska

solvatacija). Ovisnost vrijednosti V_{ϕ}^0 o temperaturi opisana je polinomom drugog reda (vidi izraz (65)).

Derivacijom polinomne funkcije (65) u skladu sa izrazom (66) dobivena je granična prividna molarna ekspanzibilnost, E_{ϕ}^0 . Vrijednosti E_{ϕ}^0 za ispitivane temperature u sustavu (MImCl + metanol) prikazane su u tablici 10. Negativne vrijednosti E_{ϕ}^0 ukazuju da ispitivana ionska tekućina 1,2-dimetilimidazolijev klorid, MImCl u metanolu pokazuje svojstva rušenja strukture otapala (eng. *structure breaking properties*) u skladu s literaturnim tumačenjem.^{20,25,29,30} U tablici 11 prikazana je usporedba dobivenih vrijednosti iz ovog rada s recentnim podacima iz literature.⁴³

Tablica 11. Usporedba dobivenih vrijednost iz ovog rada za sustav (MImCl + metanol) s literurnim podacima za sustav (MImCl + voda)

Ispitivano (mjereno) svojstvo	Sustav (MImCl + metanol)	Sustav (MImCl + voda) ⁴³
Gustoća, ρ	Opada s temperaturom, a raste s porastom koncentracije.	Opada s temperaturom, a raste s porastom koncentracije.
Parcijalni molarni volumen otapala, $\bar{V}_1$	Ne mijenja se s promijenom koncentracije, te blago raste s porastom temperature.	Ne mijenja se s promijenom koncentracije, te blago raste s porastom temperature.
Parcijalni molarni volumen MImCl, $\bar{V}_2$	Opada približno linearno s porastom koncentracije, a raste s temperaturom.	Raste približno linearno s porastom koncentracije i s temperaturom.
Granični prividni molarni volumen, V_{ϕ}^0	Uglavnom pokazuje trend porasta s povećanjem temperature. Veća brojčana vrijednost – snažnija solvatacija MImCl u metanolu.	Raste sporo s porastom temperature. Manja brojčana vrijednost – slabija solvatacija MImCl u vodi u odnosu na metanol.
Vrijednost Massonovog interakcijskog koeficijenta, S_V	Negativna pri svim temperaturama – odsustvo ion-ion međudjelovanja.	Pozitivna pri svim temperaturama – prisustvo slabih ion-ion međudjelovanja.
Granična prividna molarna ekspanzibilnost, E_{ϕ}^0	Negativna pri svim temperaturama – rušenje strukture otapala.	Pozitivna pri svim temperaturama – unaprijeđenje strukture otapala.

4. ZAKLJUČCI

Na temelju mjerenja i dobivenih rezultata za 1,2-dimetilimidazolijev klorid u metanolu mogu se izvesti slijedeći zaključci:

- Gustoća otopina MImCl u metanolu opada s porastom temperature, a raste s porastom koncentracije.
- Parcijalni molarni volumen metanola ne pokazuje značajniju promjenu s koncentracijom.
- Parcijalni molarni volumen MImCl pada približno linearno s porastom koncentracije.
- Granični prividni molarni volumen MImCl raste s porastom temperature: jača solvatacija (ion-otapalo međudjelovanje) je pri višoj temperaturi. Ioni MImCl snažnije su solvatirani u metanolu nego u vodi.
- Vrijednost Massonovog interakcijskog koeficijenta, S_V (ion-ion međudjelovanje) je negativna pri svim temperaturama – vrlo slaba ili nikakva ion-ion međudjelovanja.
- Dobivene vrijednosti za graničnu prividnu molarnu ekspanzibilnost, E_ϕ^0 negativne su u cijelom temperaturnom području te ukazuju da ispitivana ionska tekućina (MImCl) ne unaprijeđuje svojstva strukture metanola.

5. LITERATURA

1. *T.M. Letcher*, Developments and Applications in Solubility, RSC Publishing, Cambridge, 2007, str. 19-29, 41-55, 131-147, 153-168.
2. URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Solvent> (18.8.2016.)
3. *I. Filipović, S. Lipanović*, Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1982, str. 396-417.
4. URL: http://www.e-insitu.com/download/02_text04_04.pdf (19.8.2016.)
5. *A. Takeuchi, J. R. Katzer*, Mechanism of methanol formation, J. Phys. Chem., **85** (1981) 937–939
6. URL: <http://www.methanol.org/methanol-basics/overview/how-is-methanol-made-.aspx> (19.8.2016.)
7. *D. Han, K. H. Row*, Recent Applications of Ionic Liquids in Separation Technology. Molecules **15** (2010) 2405-2426.
8. *F. H. Hurley, T. P. Wier*, The electrodeposition of aluminium from nonaqueous solutions at room temperature, J. Electrochem. Soc. **98** (1951) 207-212.
9. *S. V. Dzyuba*, Synthesis properties and applications of ionic liquids, Tehničko Sveučilište u Teksasu, 2002.
10. *B. Kirchner (ur.)*, Topics in Current Chemistry: Ionic Liquids. Vol. 290, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009, str. 185-207.
11. *J. Karkkainen*, Preparation and Characterization of Some Ionic Liquids and their use in the Dimerization Reaction of 2-Methylpropene, Acta Univ. Oul. **A. 480** (2007).
12. *M. Ajam*, Metathesis and hydroformylation reactions in ionic liquids, Magistarski rad, Sveučilište u Johannesburgu, 2005.
13. *B. Jastorff, R. Störmann, J. Ranke, K. Mölter, F. Stock, B. Oberheitmann, W. Hoffmann, J. Hoffmann, M. Nuchter, B. Ondruschka, J. Filser*, How hazardous are ionic liquids? Structure–activity relationships and biological testing as important elements for sustainability evaluation, Green Chem. **5** (2003) 136-142.

14. *M. Deetlefs, K. R. Seddon*, (2010) Assessing the greenness of some typical laboratory ionic liquid preparations. *Green Chem.* **12** (2010) 17-30.
15. *R. L. Gardas, D. H. Dagade, J. A. P. Coutinho, K. J. Patil*, Thermodynamic Studies of Ionic Interactions in Aqueous Solutions of Imidazolium-Based Ionic Liquids [Emim][Br] and [Bmim][Cl], *J. Phys. Chem. B* **112** (2008) 3380-3389.
16. *R. L. Gardas, D. H. Dagade, S. S. Terdale, J. A. P. Coutinho, K. J. Patil*, Acoustic and volumetric properties of aqueous solutions of imidazolium based ionic liquids at 298.15 K, *J. Chem. Thermodynamics* **40** (2008) 695-701.
17. Material Safety Data Sheet, 1,2-dimethylimidazolium Chloride, Ionic Liquids Tehnologies, 2011.
18. URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Solution#Proportions> (22.8.2016.)
19. *V. Martinac*, Termodinamika, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Split, 2015, str. 1-11.
20. *B. B. Gurung, M. N. Roy*, Solute-Solvent Interactions in Industrially Important Solvent Media, VDM Verlag Dr. Müller, Saarbrücken, 2010, str. 29 – 39.
21. URL: <http://www.colby.edu/chemistry/PChem/lab/PartMolalV.pdf> (30.7.2016.)
22. URL: www.chem.arizona.edu/~salzmar/480a/480ants/mixpmqis/mixpmqis.html (30.7.2016.)
23. URL: <http://www.le.ac.uk/chemistry/thermodynamics/pdfs/500/Topic0250.pdf> (30.7.2016.)
24. *B. Adam, K. Zdzislaw, R. Tomaš*, Volumetric studies of aqueous solutions of monosodium salts of some aliphatic dicarboxylic acids at 298.15 K. A new method of data analysis, *J. Mol. Liquids* **178** (2013) 94-98.
25. *M. Vraneš, A. Tot, St. Armaković, S. Armaković, S. Gadžurić*, Structure making properties of 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium chloride ionic liquids, *J. Chem. Thermodynamics* **95** (2016) 174-179.
26. *P. A. Tipler, G. Mosca*, Physics for Scientists and Engineers, **Vol. 1**, Worth Publishers, New York, 2008.
27. URL: <http://physics.info/expansion/> (6.8.2016.)
28. URL: <http://physics.info/expansion/summary.shtml> (6.8.2016.)
29. *R. Tomaš, * A. Tot, M. Bešter-Rogač*, Density studies on ion-ion and ion-solvent interactions of aqueous solutions of imidazolium chloride ionic liquids

- [MIm][Cl] and [BMIm][Cl] at different temperatures, *usmeno izlaganje, 26th EUCHEM Conference on Molten Salts and Ionic Liquids, Institute of Applied Synthetic Chemistry, Beč, 2016, str. 138.
30. *M. Vraneš, St. Armaković, A. Tot, S. Papović, N. Zec, S. Armaković, N. Banić, B. Abramović, S. Gadžurić*, Structuring of water in the new generation ionic liquid – Comparative experimental and theoretical study, *J. Chem. Thermodynamics* **93** (2016) 164-171.
 31. *L. G. Hepler*, Thermal expansion and structure in water and aqueous solutions, *Can. J. Chem.* **47** (1969) 4613–4617.
 32. *P. Warren Mason (ur.)*, Properties of Gases, Liquids, and Solutions: Principles and Methods, **Vol. 2 – dio A**, Academic Press Inc., New York, 1965, str. 351-373.
 33. *P. Frauenfelder, P. Huber*, Introduction to Physics: Mechanics, Hydrodynamics Thermodynamics, **Vol.1**, Ernst Reinhardt Verlag, Basel, 1965, str. 244-333.
 34. *Hans-Jürgen Hinz*, Thermodynamic Data for Biochemistry and Biotechnology, Vol. 1, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1986, str. 129-147.
 35. URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Density> (25.8.2016.)
 36. URL: <http://www.jove.com/science-education/10082/determining-the-density-of-a-solid-and-liquid> (25.8.2016.)
 37. *AZoM*, Volume and Density Definitions and Determination Methods - Supplier Data By Micromeritics, Azo Materials, 2006.
 38. URL: <http://katedre.mefos.hr/bmsmi/images/slike/biofizika/praktikum/mohr.pdf> (25.8.2016.)
 39. URL: http://www.mt.com/us/en/home/supportive_content/product_information_faq/Comparison_measuring_methods_for_DERE.html (25.8.2016.)
 40. URL: <http://www.anton-paar.com/us-en/products/details/density-meters-dma-generation-m/> (29.8.2016)
 41. Instruction manual DMA 4500M, DMA 4500M and DMA 5000M, Anton Paar, Graz, 2012
 42. *R. Tomaš, T. Jovanović, M. Bešter-Rogač*, Viscosity B-Coefficient for Sodium Chloride in Aqueous Mixtures of 1,4-Dioxane at Different Temperatures, *Acta Chim. Slov.* **62** (2015) 531-537.

43. *M. Glumac*, Volumetrijska svojstva vodenih otopina 1,2-dimetilimidazolijevog klorida pri različitim temperaturama, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, rujan 2016.