Volumetrijska svojstva otopina imidazolijevih kloridnih ionskih tekućina ([min][Cl], [1.3-dmim][Cl], [emim][Cl], [bmim][Cl] i [hmim][Cl]) u butan-1-olu

Burnić, Filip

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

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:167:851293

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

VOLUMETRIJSKA SVOJSTVA OTOPINA IMIDAZOLIJEVIH KLORIDNIH IONSKIH TEKUĆINA ([mim][Cl], [1,3-dmim][Cl], [emim][Cl], [bmim][Cl] I [hmim][Cl]) U BUTAN-1-OLU

ZAVRŠNI RAD

FILIP BURNIĆ

Matični broj: 452

Split, rujan 2021.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE

KEMIJA

VOLUMETRIJSKA SVOJSTVA OTOPINA IMIDAZOLIJEVIH KLORIDNIH IONSKIH TEKUĆINA ([mim][Cl], [1,3-dmim][Cl], [emim][Cl], [bmim][Cl] I [hmim][Cl]) U BUTAN-1-OLU

ZAVRŠNI RAD

FILIP BURNIĆ

Matični broj: 452

Split, rujan 2021.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMISTRY

CHEMISTRY

VOLUMETRIC PROPERTIES OF SOLUTIONS OF IMIDAZOLIUM CHLORIDE IONIC LIQUIDS ([mim][Cl], [1,3-dmim][Cl], [emim][Cl], [bmim][Cl] AND [hmim][Cl]) IN BUTAN-1-OL

BACHELOR THESIS

FILIP BURNIĆ

Parent number: 452

Split, September 2021.

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 6. elektroničkoj sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta održanoj 15. i 16. prosinca 2020. godine

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

VOLUMETRIJSKA SVOJSTVA OTOPINA IMIDAZOLIJEVIH KLORIDNIH IONSKIH TEKUĆINA ([mim][Cl], [1,3-dmim][Cl], [emim][Cl], [bmim][Cl] I [hmim][Cl]) U BUTAN-1-OLU

Filip Burnić, 452

Sažetak: Provedena su mjerenja gustoća pet imidazolijevih kloridnih ionskih tekućina, ILs ([mim][Cl], [1,3-dmim][Cl], [emim][Cl], [bmim][Cl] i [hmim][Cl]) u organskom otapalu butan-1-olu i pri određenim temperaturama, Θ / °C = 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 i 40, korištenjem automatskog mjerača gustoće Anton Paar DMA 4500M. Dobiveni podaci korišteni su za daljnje računanje volumetrijskih svojstava - prividnih i parcijalnih molarnih volumena ispitivanih ILs u butan-1-olu. Korištenjem Massonove jednadžbe izračunati su prividni granični molarni volumeni i interakcijski koeficijenti. Također, izračunata je i prividna granična molarna ekspanzibilnost i Hepplerovi koeficijenti imidazolijevih kloridnih ionskih tekućina u butan-1-olu. Eksperimentalni rezultati su raspravljeni u svjetlu ion-ion i ion-otapalo interakcija te je provedena usporedba sa imidazolijevim kloridnim ILs u vodenom mediju.

Ključne riječi: imidazolijeve kloridne ionske tekućine, butan-1-ol, Massonova jednadžba, volumetrijska svojstva, ion-ion i ion-otapalo interakcije.

Rad sadrži: 67 stranica, 20 slike, 7 tablica, 0 priloga, 48 literaturnih referenci

Jezik izvornika: Hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Izv. prof. dr. sc. Mila Radan – Predsjednik
2. Doc. dr. sc. Maša Buljac – Član
3. Izv. prof. dr. sc. Renato Tomaš – Član-mentor

Datum obrane: 28. rujna 2021.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf) formatu i 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 the electronical Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, University of Split, session no.6 held on the 15th and 16th of Decemer, 2020.
Mentor: Renato Tomaš, PhD, Associate Professor
Technical assistance: Renato Tomaš, PhD, Associate Professor

VOLUMETRIC PROPERTIES OF SOLUTIONS OF IMIDAZOLIUM CHLORIDE IONIC LIQUIDS ([mim][Cl], [1,3-dmim][Cl], [emim][Cl], [bmim][Cl] AND [hmim][Cl]) IN BUTAN-1-OL

Filip Burnić, 452

Abstract: The density mesurements of five imidazolium chloride ionic liquids, ILs ([mim][Cl], [1,3-dmim][Cl], [emim][Cl], [bmim][Cl] and [hmim][Cl]) in butan-1-ol at diferent temperatures, Θ / °C = 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 i 40, were performed using Anton Paar DMA 4500M densimeter. The obtained data were used for calculation of volumetric properties – apparent molar volumes and partial molar volumes for investigated ILs in butan-1-ol. The volumetric data have been analyzed using Masson`s equation. The limiting apparent molar volume and the slope of Masson`s equation for imidazolium chloride ionic ILs in butan-1-ol and at diferent temperatures have been interpreted in terms of ion-ion and ion-solvent interactions. Also, the values for limiting apparent molar expansibilities and Heppler's coefficients were calculated. The results were discussed and compared with the same ILs in water medium.

Keywords: imidazolium chloride ionic liquids, butan-1-ol, Masson's equation, volumetric properties, ion-ion and ion-solvent interactions.

Thesis contains: 67 pages, 20 figures, 7 tables, 0 supplements, 48 referances

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Mila Radan, PhD, Associate Professor – Chair person
2. Maša Buljac, PhD, Assistant Professor – Member
3. Renato Tomaš, PhD, Associate Professor – Member-Supervisor

Defence date: September 28th 2021.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed 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 travnja do rujna 2021. godine.

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

Filip Burnić

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA:

1. Izmjeriti gustoće otopina pet imidazolijevih kloridnih ionskih tekućina ([mim][Cl], [1,3-dmim][Cl], [emim][Cl], [bmim][Cl] i [hmim][Cl]) u butan-1-olu pri različitim molalitetima ($0{,}005 < m$ / mol kg$^{-1} < 0{,}1$) i pri različitim temperaturama (Θ / °C = 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 i 40).
2. Iz eksperimentalnih podataka izračunati granične prividne molarne volumene, V_Φ^0, te parcijalne molarne volumene butan-1-ola, $\overline{V}_1$, i imidazolijevih kloridnih ionskih tekućina (ILs), $\overline{V}_2$, pri različitim molalitetima i temperaturama.
3. Korištenjem Massonove jednadžbe odrediti granične prividne molarne volumene, V_Φ^o, i interakcijske koeficijente, S_V, za istraživane ILs u butan-1-olu pri različitim temperaturama.
4. Izračunati granične prividne molarne ekspanzibilnosti, E_Φ^o, i Hepplerove koeficijente za istraživane ILs u butan-1-olu pri različitim temperaturama.
5. Raspraviti dobivene rezultate u svjetlu ion-ion i ion-otapalo interakcija, te dobivene rezultate iz ovoga rada usporediti s literaturnim podacima za istraživane ILs u vodenom mediju.

SAŽETAK:

Provedena su mjerenja gustoća pet imidazolijevih kloridnih ionskih tekućina, ILs ([mim][Cl], [1,3-dmim][Cl], [emim][Cl], [bmim][Cl] i [hmim][Cl]) u organskom otapalu butan-1-olu i pri određenim temperaturama, Θ / °C = 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 i 40, korištenjem automatskog mjerača gustoće Anton Paar DMA 4500M. Dobiveni podaci korišteni su za daljnje računanje volumetrijskih svojstava - prividnih i parcijalnih molarnih volumena ispitivanih ILs u butan-1-olu. Korištenjem Massonove jednadžbe izračunati su prividni granični molarni volumeni i interakcijski koeficijenti. Također, izračunata je i prividna granična molarna ekspanzibilnost i Hepplerovi koeficijenti imidazolijevih kloridnih ionskih tekućina u butan-1-olu. Eksperimentalni rezultati su raspravljeni u svjetlu ion-ion i ion-otapalo interakcija te je provedena usporedba sa imidazolijevim kloridnim ILs u vodenom mediju.

Ključne riječi: imidazolijeve kloridne ionske tekućine, butan-1-ol, Massonova jednadžba, volumetrijska svojstva, ion-ion i ion-otapalo interakcije.

SUMMARY:

The density mesurements of five imidazolium chloride ionic liquids, ILs ([mim][Cl], [1,3-dmim][Cl], [emim][Cl], [bmim][Cl] and [hmim][Cl]) in butan-1-ol at diferent temperatures, Θ / °C = 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 i 40, were performed using Anton Paar DMA 4500M densimeter. The obtained data were used for calculation of volumetric properties – apparent molar volumes and partial molar volumes for investigated ILs in butan-1-ol. The volumetric data have been analyzed using Masson`s equation. The limiting apparent molar volume and the slope of Masson`s equation for imidazolium chloride ionic ILs in butan-1-ol and at diferent temperatures have been interpreted in terms of ion-ion and ion-solvent interactions. Also, the values for limiting apparent molar expansibilities and Heppler's coefficients were calculated. The results were discussed and compared with the same ILs in water medium.

Key words: imidazolium chloride ionic liquids, butan-1-ol, Masson's equation, volumetric properties, ion-ion and ion-solvent interactions.

SADRŽAJ

1. UVOD 1

2.OPĆI DIO 3

2.1.Ionske tekućine u vodi i organskim otapalima 3

2.2.Tipovi, sinteza i primjena ionskih tekućina 5

2.3.Butan-1-ol 9

2.4.Matematička obrada volumetrijskih podataka 11

2.4.1.Prividni i parcijalni molarni volumeni 11

2.4.2.Ekspanzibilnost, kompresibilnost i koeficijent toplinske ekspanzije 16

2.5.Metode mjerenja gustoće 20

3.EKSPERIMENTALNI DIO 25

3.1.Imidazolijeve kloridne ionske tekućine 25

3.2.Priprema otopina 27

3.3.Mjerenje gustoće otopine 28

3.4.Rezultati 29

3.4.1. Eksperimentalni podaci za imidazolijeve kloridne ionske tekućine u butan-1-olu 29

3.4.2. Računski podaci za imidazolijeve kloridne ionske tekućine u butan-1-olu 43

4.RASPRAVA 60

5.ZAKLJUČCI 64

6.LITERATURA 65

1.UVOD

Ionske tekućine (eng.: *ionic liquids*, ILs) su soli koje najčešće sadrže asimetrični organski kation i anorganski anion. Imaju jako nisko talište (ispod 100°C), a mogu biti i u tekućem agregatnom stanju pri sobnoj temperaturi. 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. Ionske tekućine 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 se proučavaju kao *zelena* zamjena za tradicionalna i škodljiva organska otapala.

Ionske tekućine zasnovane na peteročlanom imidazolijevom kationu predmet su brojnih istraživanja. Spomenuti organski kation pokazuje nisku simetriju u odnosu na anorganski anion (npr. kloridni ion) te spriječava gusto pakiranje strukture. Neke od ionskih tekućina koje su zasnovane na imidazolijevom ionu su: 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.

Određena fizikalno-kemijska svojstva ionskih tekućina kao što su topljivost, talište, polarnost, hidrofobnost, miješanje s drugim otapalima, viskoznost, indeks loma i gustoća mogu se podesiti određenim modifikacijama strukture kationa i aniona. Zbog velikog broja različitih kombinacija kationa i aniona, velik je i broj mogućih kemijskih struktura ionskih tekućina s različitim fizikalno-kemijskim svojstvima. Upravo zbog toga ionske se tekućine opisuju kao „dizajnirana otapala“ (eng. designer solvents) jer se njihova svojstva mogu prilagoditi zahtjevima određenog procesa.

Budući da je broj mogućih kemijskih struktura ionskih tekućina iznimno velik, mogućnost dizajniranja ionskih tekućina za specifične namjene čini ih jedinstvenim otapalima za raznovrsnu uporabu u elekrokemiji, organskoj sintezi i (bio)katalizi,

analitici, separacijskim postupcima, ali i kao funkcionalnih kapljevina (sredstva za podmazivanje, akumulatori topline, inhibitori korozije i dr.). Njihova važnost i primjena u području materijala i kemijskog inženjerstva je značajna, te su se pokazale korisnim u transportu plina, skladištenju solarne energije, baterijama te za preradu nuklearnog goriva.[1-4]

U ovom radu, ispitana su volumetrijska svojstva (parcijalni i prividni molarni volumen) pet imidazolijevih ionskih tekućina u butan-1-olu u ovisnosti o temperaturi i koncentraciji. Imidazolijeve kloridne ionske tekućine ispitane u ovom radu su sljedeće: 1-metilimidazolijev klorid ([mim][Cl]), 1,3-dimetilimidazolijev klorid ([1,3-dmim][Cl]), 1-etil-3-metilimidazolijev klorid ([emim][Cl]), 1-butil-3-metilimidazolijev klorid ([bmim][Cl]) te 1-heksil-3-metilimidazolijev klorid ([hmim][Cl]). Volumetrijski parametri za ionske tekućine u butan-1-olu dobiveni su preciznim mjerenjem gustoće korištenjem mjerača gustoće (denzitometar) Anton Paar DMA 4500M. Iz temperaturne ovisnosti graničnog prividnog molarnog volumena ionskih tekućina u butan-1-olu određena je njihova molarna ekspanzibilnost.

2.OPĆI DIO

2.1.Ionske tekućine u vodi i organskim otapalima

Otopine su homogene smjese čistih tvari, a tvari koje čine otopinu nazivaju se komponentama. Komponenta koja se nalazi u otopini u većoj količini od ostalih komponenata naziva se otapalom, dok se ostale komponente nazivaju otopljene tvari. Otapala su tekućine, a otopljene tvari mogu biti u čvrstom, tekućem ili plinovitom agregatnom stanju. Koliko će se neke tvari otopiti u određenom otapalu ovisi o prirodi tvari i otapala, kao i o temperaturi otopine. Približno vrijedi pravilo: neka tvar otapa se u otapalu koje je kemijski slično toj tvari, tj. nepolarni spojevi otapaju se u neasociranim (nepolarnim) tekućinama (npr. ugljikov tetraklorid, benzen, benzin), a polarni i ionski spojevi otapaju se u asociranim (polarnim) tekućinama (npr. voda, tekući amonijak). 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. Jedno od najčešćih otapala je voda. Razlog zbog kojeg voda otapa polarne i ionske spojeve jest taj što molekula vode ima veliki električni dipolni moment (μ=6,14·10^{-30}Cm). Voda je polarna molekula s parcijalno negativnim nabojem (δ^-) na kisikovom atomu i parcijalno pozitivnim nabojem (δ^+) na vodikovim atomima.[5-7]

Prilikom uporabe ionskih tekućina u kemijsko-tehnološkim procesima, postoji nekoliko nepovoljnih fizikalno-kemijskih svojstava samih ionskih tekućina koje se moraju prevladati. Poznato je da ionske tekućine imaju visoki stupanj viskoznosti koji utječe na brzinu prijenosa tvari, povećava troškove pri pumpanju te usporava otapanje biomase. Viskoznost je mjera unutarnjeg trenja kapljevine i može se smatrati otporom prema protoku. Jedan od mogućih načina smanjenja viskoznosti ionskih tekućina je uporaba organskih otapala. Ionske tekućine imaju visoke vrijednosti energetske barijere, što znači da je potrebno dovesti mnogo energije kako bi se postigla energija aktivacije, tj. kako bi molekule stupile u reakciju. Vrijednost energetske barijere se smanjuje sa povećanjem udjela organskog otapala u binarnoj smjesi što je također u skladu sa smanjenjem viskoznosti ionske tekućine. Ion-dipolne interakcije između ionskih tekućina i organskih otapala su faktor koji utječe na viskoznost ovih binarnih smjesa.[8,9]

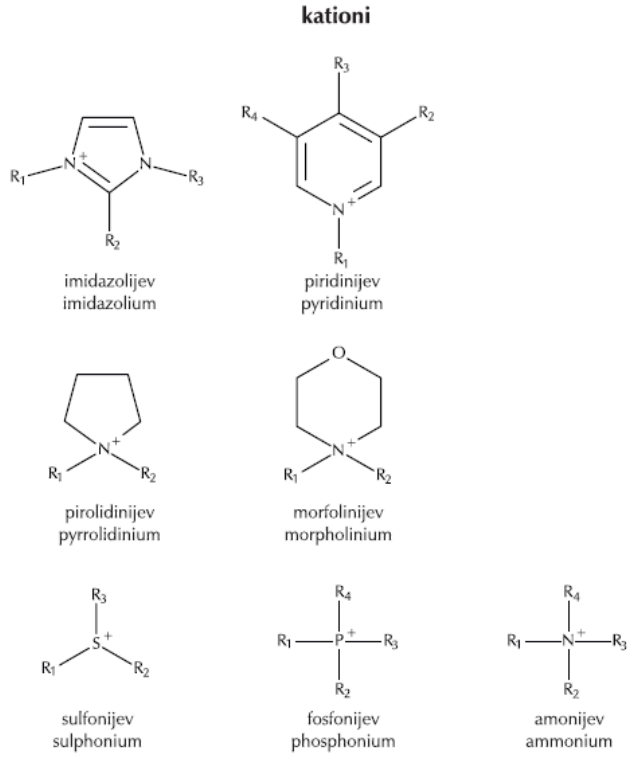
Dodatkom ionske tekućine organskom otapalu poboljšavaju se elektrokemijska svojstva te termička stabilnost binarne smjese što rezultira većom električnom provodnošću i boljim preformansom uređaja pri nižim temperaturama u usporedbi sa ionskim smjesama veće temperature taljenja. Tendencija ionskih tekućina ka formiranju ionskih parova, kao i konstanta asocijacije, K_A, je veća u organskim otapalima nego u vodi. Binarna smjesa ionske tekućine i organskog otapala se zapravo ponaša kao klasični elektrolit, no sa izraženijim svojstvom ionske asociacije u otapalima sa nižom dielektričnom konstantom. S obzirom da kod ionskih tekućina postoji veliki broj različitih kombinacija kationa i aniona, treba naglasiti da provodnost ovih binarnih smjesa uvelike ovisi o anionu korištene ionske tekućine. Također, specifična provodnost, κ, ovisi o otapalu: sa povećanjem visoznosti, κ se smanjuje.[1,10]

Asocijacija ionskih tekućina zasnovanih na imidazolijevom kationu u vodi je slaba i ovisi o molekularnoj strukturi, primarno dužini alkilnog lanca, samih ionskih tekućina. Dužina alkilnog lanca također uvelike utječe na efekt mobilnosti imidazolijevog kationa. Hidrofobna hidratacija bočnog lanca imidazolijevog prstena najviše je zaslužna za svojstva stvaranja/razlaganja strukture imidazolijevih soli. Ionske tekućine sa dugim alkilnim lancima ponašaju se poput tenzida, površinski aktivnih tvari, tj. tvari koje smanjuju površinsku napetost tekućine, stvarajući agregate u vodi. Kationi sa dugim alkilnim lancima također pokazuju povećani stupanj viskoznosti te smanjenu difuzivnost i provodnost u otopini. Mobilnost kationa u vodenoj otopini se smanjuje sa povećanjem dužine alkilnog lanca. Jednostavne ionske tekućine (npr. [mim]Cl) u razrijeđenim vodenim otopinama imaju neznatno manje vrijednosti molarne provodnosti od NaCl, tj. ponašaju se poput jednostavnih 1,1-elektrolita (molarna provodnost je linearno ovisna o korijenu koncentracije).[1,11,12] Duži alkilni lanci vode ka većem aranžiranju molekula vode oko vodikovih atoma između α ugljikovog atoma i terminalnog ugljikovog atoma alkilnog lanca što rezultira smanjenjem entropije sustava i naglašava svojstva kationa za stvaranja strukture. Viskoznost vodenih otopina ionskih tekućina povećava se povećanjem koncentracije, dok se sa povećanjem temperature viskoznost smanjuje.[13]

2.2.Tipovi, sinteza i primjena ionskih tekućina

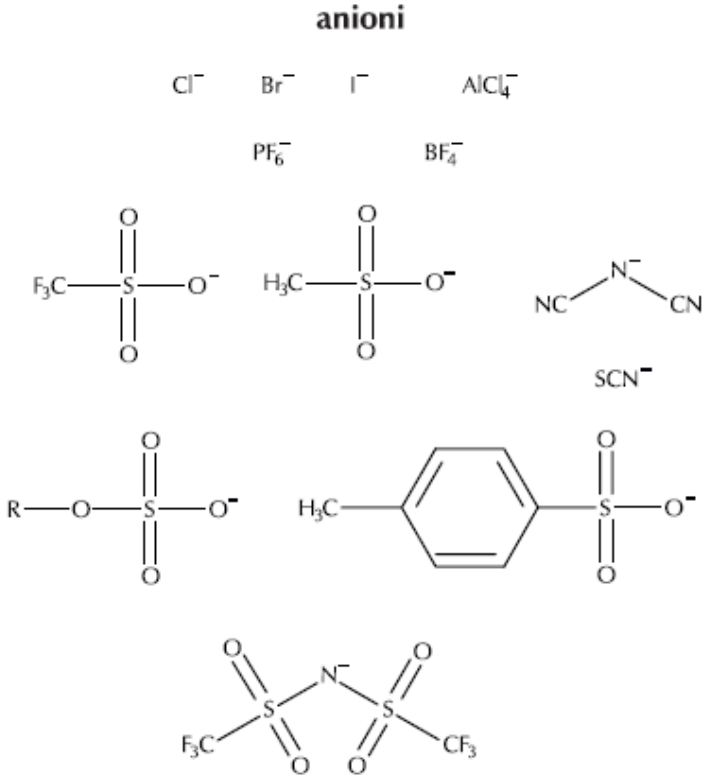
Ionske tekućine (eng. Ionic Liquids, ILs) organske su soli s temperaturom tališta nižom od 100°C. Specifičnost ionskih tekućina je što, za razliku od klasičnih otapala, nisu građene od molekula već od iona. U ionskim tekućinama ioni su loše koordinirani što rezultira njihovim taljenjem ispod 100°C ili čak pri sobnoj temperaturi. Najmanje jedan ion ima delocirani naboj i jedan mora biti organske prirode čime se sprječava nastanak stabilne kristalne strukture.[14] Kation kod ionskih tekućina je najčešće organska struktura s malo unutarnje simetrije. S obzirom na kation ILs može se podijeliti u pet skupina (Slika 1):[15]

a. Peteročlani heterociklički prsten
b. Šesteročlani heterociklički prsten
c. Amonijevi, fosfonijevi i sulfonijevi kationi
d. Imidazolijevi kationi s dodanim funkcijskim skupinama
e. Kiralni kationi



Slika 1. Kationi u ionskim tekućinama

Anioni u ionskim tekućinama najčešće su anorganske prirode, a najčešće se javljaju: halogenidi (npr. [Br], [Cl]), tetrafluorborat [BF_4], heksafluorfosfat [PF_6], nitrat [NO_3], sulfat [SO_4], acetat [CH_3CO_2], dicijanamid [$N(CN)_2$], alkilsulfati [RSO_4^-], alkilsulfonati [RSO_3], *p*-toluensulfonat [$CH_3C_6H_5SO_3$] i trifluoracetat [CF_3CO_2] (Slika 2).

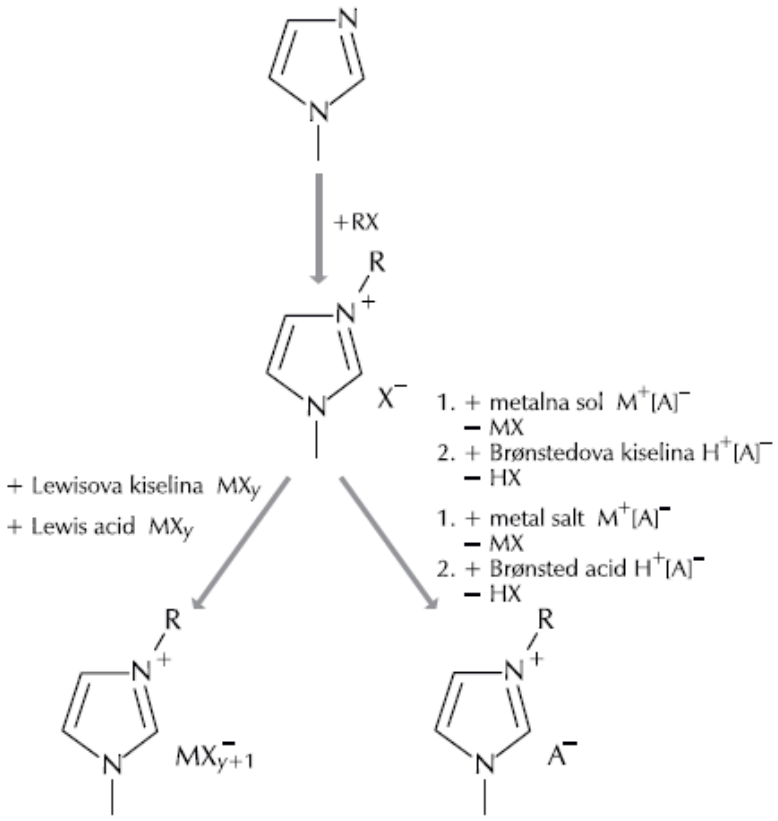


Slika 2. Anioni u ionskim tekućinama

Iako se ionske tekućine dizajniraju tako da većina svojstava ovisi o kationu, moguće je, izborom pravog aniona, prilagođavati njihova svojstva.[14,15] Također razlikujemo nisko-temperaturne varijante ionskih tekućina, protonske ionske tekućine koje se formiraju transferom protona sa kiseline na bazu, poliionske tekućine te magnetske ionske tekućine.[16] Osim već spomenutog da se tale pri niskim temperaturama ionske tekućine pokazuju i niski, gotovo zanemarivi tlak para, visoku temperaturnu stabilnost i fleksibilnost pri radu, jer s blagim izmjenama strukture lako se može utjecati na njihova fizikalna svojstva (polarnost, hidrofobnost, gustoću, aktivnost pri solvataciji, itd.).[17]

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. 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 (Slika 3). 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.[18,19]



Slika 3. Uobičajeni postupak priprave ionske tekućine

Ionske tekućine najčešće služe kao specifična „zelena“ otapala. Danas se sve više razmatraju nove primjene ovih stabilnih i ekološki prihvatljivih materijala. Neke od potencijalnih primjena jesu:[16,20]

Skladištenje plinova - njihov niski tlak para, termička stabilnost i sposobnost otapanja velikog broja različitih plinova čini ih idealnim za skladištenje i prijevoz plinova. Za razliku od današnje tehnologije stlačivanja i ukapljivanja plinova koja nosi brojne rizike kao opasnost od curenja i eksplozija spremnika, plinovi otopljeni u ionskim tekućinama nalaze se pri atmosferskom tlaku i izvlače se primjenom vakuuma.

Farmaceutika - gotovo 50% komercijalnih farmaceutskih pripravaka su organske soli koje teško prolaze kroz membrane stanica organizma pa se danas farmaceutika okreće ka proizvodnji i primjeni tih lijekova u obliku ionskih tekućina. Kombinacijom farmaceutski aktivnog kationa s pogodnim aktivnim anionom moguće je dobiti ionske tekućine s dvije aktivne komponente. Farmaceutika istražuje i moguću primjenu ionskih tekućina kao otapala pri ekstrakciji aktivnih sastojaka iz prirodnih materijala.

Prerada celuloze - celuloza kao organski polimer polisaharidne građe je netopljiva u polarnim otapalima i slabo topljiva u nepolarnim otapalima. Istraživanja su pokazala bolju topljivost u određenim ionskim tekućinama kao u 1-butil-3-metilimidazolijevom kloridu.

Prerada prirodnog plina - razmatra se korištenje ionskih tekućina za čišćenje prirodnog plina od najčešće primjese a to je CO_2 . Korištenjem specifičnog otapala i propuštanjem plina kroz to otapalo moguće je otopiti CO_2 i dobiti čišće gorivo (smanjenje emisije CO_2).[5]

Prerada nuklearnog goriva - korištenjem nekih ionskih tekućina moguće je ekstrahirati uran i druge fisijske metale i njihove okside nastale u reaktorima iz iskorištenog nuklearnog goriva.

Solarna termalna energija - razmatra se korištenje ionskih tekućina u prijenosu i skladištenju toplinske energije u solarnim termalnim elektranama. Danas tu ulogu ima natrijev klorid no zbog visokog tališta ograničava upotrebu ove tehnologije na jako sunčana područja. Korištenjem ionskih tekućina omogućilo bi se iskorištavanje ove tehnologije na novim područjima. Tehnologija omogućava iskorištavanje sunčeve

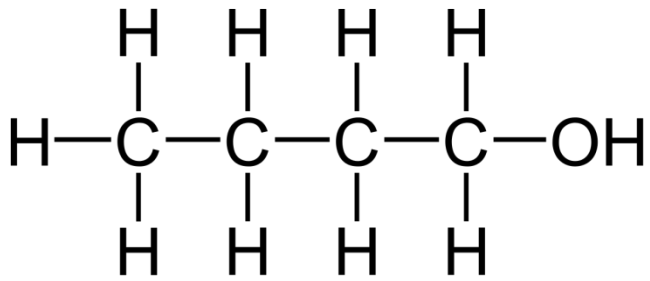
energije na način da se prikuplja specijalnim zrcalima i šalje na toranj sa spremnicima ispunjenim solima koje se tale te se talinom zagrijava voda za proizvodnju pare te u konačnici električne energije. Niža tališta ionskih tekućina omogućila bi lakši i sigurniji rad.[20]

Reciklaža otpada - ionske tekućine mogu se koristiti u reciklaži sintetskih proizvoda, plastike i metala. One nude specifičnost pri odvajanju sličnih spojeva kao na primjer razdvajanje plastičnih materijala koji se trenutno ne mogu razdvajati ni reciklirati. Ovim bi se moglo zaustaviti za sada jedina rješenja, a to su spaljivanje i zatrpavanje otpada.

Baterije - ionske tekućine mogu zamijeniti vodu kao elektrolit u metalo-plinskim baterijama. Zbog njihove slabe isparljivosti produljuje se životni vijek takvih baterija. Podržavaju i viši napon članka, čak do 6 V (voda podržava 1,23V) tako omogućujući primjenu metala s većom količinom energije.[17,20]

2.3.Butan-1-ol

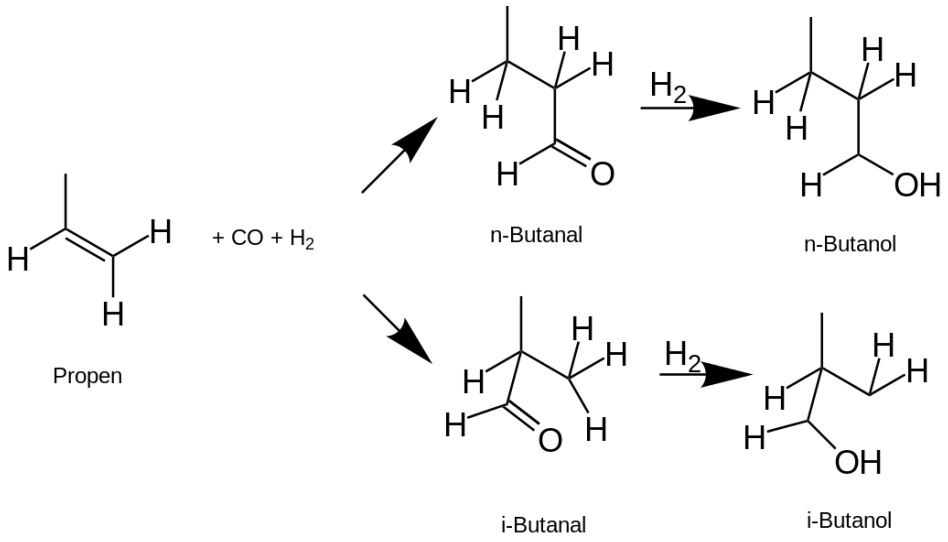
Butan-1-ol (C_4H_9OH), poznat i kao *n*-butanol (Slika 4), primarni je alifatski alkohol. To je bezbojna, zapaljiva tekućina s karakterističnim mirisom koji podsjeća na miris banane. Vrelište butan-1-ola je na 117,7°C, a talište je na -89,8°C. Otapa se u vodi i acetonu te se miješa sa etanolom, etil eterom, benzenom i drugim organskim otapalima.[21]



Slika 4. Struktura butan-1-ola

Butan-1-ol se u prirodi pojavljuje kao produkt fermentacije raznih alkoholnih pića kao što su pivo, vinjak, viski i vino te je prisutan u raznim vrstama hrane i pića. Od 1950-ih se većina butan-1-ola industrijski proizvodi hidroformilacijom propena (Slika

5). Kao međuprodukt se dobiva n-butanal koji se zatim hidrogenira u svrhu dobivanja butan-1-ola. Tipični katalizatori ove reakcije bazirani su na kobaltu i rodiju.



Slika 5. Reakcija hidroformilacije propena

Druga metoda proizvodnje butan-1-ola uključuje karbonilaciju propilena sa ugljikovim monoksidom i vodom: $CH_3CH{=}CH_2 + H_2O + 2\ CO \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2OH + CO_2$. U prošlosti se butan-1-ol pripravljao iz krotonaldehida, koji se može dobiti iz acetaldehida. Butan-1-ol se također može proizvoditi fermentacijom bakterijske biomase. Prije 1950-ih *Clostridium acetobutylicum* se koritistila u industrijskoj fermentaciji u svrhu proizvodnje butan-1-ola.

Butan-1-ol se u industriji najviše koristi kao intermedijer i to specifično pri proizvodnji butil acetata (koji je industrijsko otapalo i umjetni aromat). Butan-1-ol se uglavnom koristi za proizvodnju lakova te je često korišteno otapalo (npr. za nitrocelulozu). Raznovrsni butil esteri, npr. butoksietanol, se također koriste kao otapala. Mnogi plastifikatori bazirani su na butil esterima, npr. dibutil ftalat, dok se kod proizvodnje polimera koristi monomer butil akrilat. Razna istraživanja ukazuju na to da bi se butan-1-ol mogao koristiti kao zamjena za dizelsko gorivo i benzin, pa se sukladno tome butan-1-ol razmatra kao potencijalno biogorivo (gorivo proizvedeno suvremenim postupcima iz biomase). 85%-tni butan-1-ol se može koristiti u benzinskim motorima, bez prethodnih modifikacija na motoru (za razliku od 85%-tnog etanola), te pruža veće energetsko iskorištenje po danom volumenu od etanola, a razlog je manji udio kisika u butan-1-olu. Butan-1-ol je kao gorivo, gledajući energetsko iskorištenje po potrošnji

goriva, više usporediv sa benzinom nego sa etanolom. Također, može se dodati dizelskom gorivu kako bi se smanjila emisija čađe.

Akutna toksičnost butan-1-ola je relativno niska. U organizmu kralježnjaka se metabolizira u potpunosti, slično etanolu. Enzim alkohol dehidrogenaza pretvara butan-1-ol u butiraldehid koji zatim pomoću enzima aldehid dehidrogenaze prelazi u butansku kiselinu (tzv. maslačnu kiselinu). Butanska kiselina se može u potpunosti razgraditi do ugljikovog dioksida i vode putem β-oksidacije. Butan-1-ol djeluje kao depresiv na središnji živčani sustav, slično etanolu. Tekući butan-1-ol uzrokuje jaku iritaciju oči, a učestali kontakt sa kožom također može uzrokovati iritaciju. Do iritacija dišnih puteva dolazi samo pri visokim koncentracijama (>2400 ppm).

Sa točkom paljenja od 35°C, butan-1-ol predstavlja osrednju opasnost od požara. Neznatno je više zapaljiv od kerozina ili dizel goriva, no manje je zapaljiv od drugih organskih otapala koja su u čestoj uporabi. Depresivni učinak butan-1-ola na središnji živčani sustav predstavlja potencijalnu opasnost kada se radi sa njim u zatvorenim prostorima.[22]

2.4.Matematička obrada volumetrijskih podataka

2.4.1.Prividni i parcijalni molarni volumeni

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

$$V = V(T, p, n_1, n_2, \dots) \tag{1}$$

Specifični volumen je prostor koji zauzima masa određene tvari.

$$\upsilon = \frac{V}{m} = \frac{1}{d} \tag{2}$$

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 (*d*):

$$V_m = \frac{M}{d} \tag{3}$$

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

$$V_m = \frac{\sum_{i=1}^{k} \chi_i M_i}{d_{smjese}} \tag{4}$$

gdje je χ_i množinski udio jednog od sastojaka, M_i molarna masa tog sastojka i d_{smjese} gustoća te smjese.[23]

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. Parcijalni molarni volumen definira se kao:

$$\overline{V_i} = \left(\frac{\delta V}{\delta n_i}\right)_{T,p,n_j} \tag{5}$$

Izraz (5) može se predočiti kao povećanje volumena nastalo dodatkom male količine komponente „i“ u smjesu podijeljen s brojem molova te komponente prilikom čega , *T*, *p*, i množina ostalih komponenti (n_j) se drže konstantnima. Drugi način predodžbe je da je to 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 (1) vidi se da je volumen ovisan o temperaturi, tlaku i sastavu otopine. Derivacijom izraza (1) dobije se ovisnost volumena o svim parametrima:

$$dV = \left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\delta V}{\delta p}\right)_{t,n} dp + \sum_{i=1}^{k} \left(\frac{\delta V}{\delta n_i}\right)_{T,p,n} dn_i \tag{6a}$$

$$dV = \left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\delta V}{\delta p}\right)_{T,n} dp + \sum_{i=1}^{k} \overline{V_i}\, dn_i \tag{6b}$$

U jednadžbu (6a) uveden je izraz (5) čime je dobiven izraz (6b). Jednadžba (6b) može se pojednostavniti održavanjem temperature i tlaka konstantnima te se tada dobije izraz:

$$dV = \sum_{i=1}^{k} \overline{V_i}\, dn_i \tag{7}$$

čijom integracijom se dobije:

$$V = \sum_{i=1}^{k} \overline{V_i}\, n_i \tag{8}$$

Jednadžba (8) 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:

$$V(n_1 = 1, n_2) = \overline{V_1} + a + b n_2^{3/2} + c n_2^2 + \ \ldots \tag{9}$$

U izrazu (9) javljaju se tri konstante (*a*, *b* i *c*) čija se vrijednost očitava s grafa. Tako se može izračunati parcijalni molarni volumen za komponentu 2:

$$\left(\frac{\delta V}{\delta n_2}\right)_{T,p,n_1} = \overline{V_2} = 0 + a + {}^{3}/_{2}\, b n_2 + 2 c n_2 + \ \ldots \tag{10}$$

Kada se zna vrijednost $\overline{V_2}$ iz izraza (8) može se doznati $\overline{V_1}$:

$$V = n_1 \overline{V_1} + n_2 \overline{V_2} = \overline{V_1} + n_2 \overline{V_2} \tag{11}$$

odnosno:[24,25]

$$\overline{V_1} = V - n_2\overline{V_2} \tag{12}$$

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 se to izražava ovako:

$$V_\Phi = \frac{V_{otopine} - V_{otapalo}}{n_{otopljene\ tvari}} \tag{13}$$

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 (13) uvrste već definirane vrijednosti dobije se sljedeći izraz:

$$V_\Phi = \frac{V - n_1\overline{V_1}}{n_2} \tag{14}$$

odnosno:

$$V = n_1\overline{V_1}^0 + n_2 V_\Phi \tag{15}$$

Izraz (15) i izraz (8) pokazuju velike sličnosti, naime vidi se da je $\overline{V_1} = \overline{V_1}^0$ 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 može riješiti derivacijom s obzirom na n_2:

$$\overline{V_2} = \left(\frac{\delta V}{\delta n_2}\right) = V_\Phi + n_2\left(\frac{\delta V_\Phi}{\delta n_2}\right)(T, p, n_1 = konst.) \tag{16}$$

Ako se sada iz jednadžbe (15) izvuče $\overline{V_1}$ i uvrsti vrijednost za $\overline{V_2}$ iz jednadžbe (16) dobije se sljedeći izraz:

$$\overline{V_1} = \frac{V - n_2\overline{V_2}}{n_1} = \left(\frac{1}{n_1}\right)\left[n_1\overline{V_1}^0 - n_2^2\left(\frac{\delta V_\Phi}{\delta n_2}\right)\right] \tag{17}$$

Ove dvije ovisnosti omogućuju da se poznavanjem V_Φ kao funkcije n_2 može odrediti $\overline{V_1}$ i $\overline{V_2}$.[24-27]

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

$$V_{otapalo} = n_1\overline{V_1}^0 = n_1\frac{M_1}{d_1} \tag{18}$$

Volumen otopine dan je izazom:

$$V_{otopine} = \frac{m_{otopine}}{d} = \frac{n_1M_1 + n_2M_2}{d} \tag{19}$$

gdje su n_1 i M_1 vrijednosti za otapalo, a n_2 i M_2 vrijednosti za otopljenu tvar dok je d izmjerena gustoća otopine. Ako se te dvije jednadžbe (18 i 19) uvrste u izraz (13) dobije se izraz (20):

$$V_\Phi = \left(\frac{1}{n_1}\right)\left[\frac{n_1M_1 + n_2M_2}{d} - \frac{n_1M_1}{d^o}\right] \tag{20}$$

odnosno:

$$V_\Phi = \frac{n_1M_1(d^o - d)}{n_2dd^o} + \frac{M_2}{d} \tag{21}$$

Izraz (21) može se pojednostavniti ako se uzme da je $n_2 = m$(molalitet), a da je množina vode u 1000 grama otapala ($n_1 = 1000/M_1$) pa potpuni izraz glasi:

$$V_\Phi = \frac{M_2}{d} + \frac{1000}{m}\left(\frac{1}{d} - \frac{1}{d^o}\right) \tag{22}$$

Za koncentracije elektrolita do ≈0,1 mol dm^{-3} ovisnost vrijednosti V_Φ o drugom korijenu koncentracije ($c^{1/2}$) ili molalitetu ($m^{1/2}$) može se opisati Massonovom jednadžbom:[27,28]

$$V_\Phi = V_\Phi^0 + S_V c^{1/2} \tag{23}$$

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 jednadžbe (23). Vrijednost V_Φ^0 opisuje ion-otapalo interakcije (ionska solvatacija).

2.4.2.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.[29] Može bili linearna, površinska i volumna. Za slučaj koji obrađuje ovaj rad radi se o kapljevitom stanju, a kapljevine poprimaju oblik posude u kojoj se nalaze pa će se dalje raspravljati samo o volumnoj ekspanziji. Ona je dana izrazom:

$$\Delta V = \alpha_V V_0 \Delta T \tag{24}$$

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

jednadžbe (24) dobije se izraz za frakcijsku promjenu volumena koja može pomoći kod crtanja grafova:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \alpha_V \Delta T \tag{25}$$

Ekspanzibilnost nekog materijala može se općenito izraziti kao:

$$E = \alpha_V V_0 = \frac{\Delta V}{\Delta T} \tag{26}$$

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

$$\alpha_V = \frac{1}{V}\left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_p \tag{27}$$

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 (26) dobije se parcijalna molarna ekspanzibilnost ($\bar{E}_i$):

$$\overline{E_i} = \left(\frac{\delta V_i}{\delta T}\right)_p \tag{28}$$

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

$$E_\Phi = \left(\frac{\delta V_\Phi}{\delta T}\right)_p \tag{29}$$

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

$$\overline{E_2} = E_\Phi + m\left(\frac{\delta E_\Phi}{\delta b}\right)_{T,p} \tag{30}$$

$$\overline{E_1} = \overline{E_1}^0 + \left(\frac{m^2}{M_1}\right)\left(\frac{\delta V_\Phi}{\delta m}\right)_{T,p} \tag{31}$$

Pri radu parcijalna molarna ekspanzibilnost računa se iz utjecaja temperature na parcijalne molarne volumene.[29-34]

Granična prividna molarna ekspanzibilnost, E_Φ^0, je jedan od najčešće korištenih indikatora pri dobivanju uvida u svojstva stvaranja ili razlaganja strukture ionskih tekućina. Ova vrijednost se može dobiti iz prividne molarne ekspanzibilnosti ovisnoj o temperaturi pri beskonačnom razrjeđenju. Korištena jednadžba je sljedeća:

$$E_\Phi^0 = \left(\frac{\delta V_\Phi^0}{\delta T}\right)_p = a_1 + 2a_2T \tag{32}$$

Još jedan indikator ovih svojstava je Hepplerov koeficijent koji se računa pomoću Hepplerove jednadžbe:[28]

$$\left(\frac{\delta E_\Phi^0}{\delta T}\right)_p = \left(\frac{\delta^2 V_\Phi^0}{\delta T^2}\right)_p = 2a_2 \tag{33}$$

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

$$K = -\frac{1}{V}\left(\frac{\delta V}{\delta p}\right) \tag{34}$$

gdje je K kompresibilnost, V je početni volumen, a $\delta V/\delta p$ je 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.

$$K_s = -\frac{1}{V}\left(\frac{\delta V}{\delta p}\right)_s \tag{35}$$

$$K_V = -\frac{1}{V}\left(\frac{\delta V}{\delta p}\right)_V \tag{36}$$

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 tlaka pri konstantnoj temperaturi promjena volumena dana je izrazom:

$$\Delta V = -K_T V_0 \Delta p \tag{37}$$

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

$$\Delta d = d_1 - d_2 = -\frac{m(V_1 - V_0)}{V_0 V_1} = -\frac{m}{V_0}\frac{\Delta V}{V} = d_0 K_T \Delta p \tag{38}$$

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

$$K_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\delta V}{\delta p}\right) = \frac{1}{\delta d}\left(\frac{\delta d}{\delta p}\right) \tag{39}$$

jer povećanjem gustoće vrijednost K_T opada.[23,35,36] Parcijalna molarna kompresibilnost dana je izrazom:

$$K_i = -\left(\frac{\delta \overline{V_i}}{\delta p}\right)_T \tag{40}$$

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

$$K_\Phi = -\left(\frac{\delta V_\Phi}{\delta p}\right)_T \tag{41}$$

Za eksperimentalne uvjete koristi se sljedeći izraz:

$$K_\Phi = \frac{1000}{md^0}(K - K^0) + KV_0 \tag{42}$$

gdje su K i K^0 izotermne kompresibilnosti otopine i čistog sastojka, a d^0 je gustoća čistog otapala.[37]

2.5.Metode mjerenja gustoće

Gustoća (d) neke tvari definira se kao omjer mase i volumena na određenoj temperaturi. Jedinica gustoće je kg m^{-3} , ali se više upotrebljava decimalna SI jedinica kg dm^{-3}. Uz gustoću mora biti navedena i temperatura na kojoj je mjerena, jer se s promjenom temperature obično mijenja volumen pa samim time i gustoća tvari. Gustoća je definirana sljedećim izrazom:

$$d = \frac{m}{V} \tag{43}$$

Gustoća se može odrediti piknometrom, areometrom, hidrostatskom vagom i pomoću oscilirajuće U-cijevi.[38]

Piknometar (Slika 6) je posebna staklena tikvica koja služi za određivanje relativne gustoće tekućina. U piknometru se prvo važe poznata tekućina a nakon nje nepoznata. Zatvara se staklenim čepom probušenim kroz sredinu kako bi mogao istjecati višak tekućine. Prije vaganja piknometar treba biti čist i suh kako bi se izbjegla sistematska pogreška i kako bi se dobio što točniji iznos njegove mase. Čisti se destiliranom vodom, a posuši etanolom. Ako je uliveno previše tekućine, višak će izaći kroz cjevčicu na čepu. Čep i piknometar potrebno je tada obrisati papirnatim ubrusom i posušiti. Gustoća se određuje u nekoliko koraka. Prvo se izvaže masa praznog

piknometra zajedno sa staklenim čepom, m_{pik}. Piknometar se napuni tekućinom i izvaže se masa piknometra s tekućinom, $m_{pik+tek}$. Zatim se napuni danom vodom (poznate gustoće) i izvaže se piknometar s vodom, $m_{pik+voda}$. Gustoća se izračuna uz pomoć izraza:[39]

$$d = \frac{m_{pik+tek} - m_{pik}}{m_{pik+voda} - m_{pik}} \tag{44}$$



Slika 6. Piknometar

Areometar (Slika 7) 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 7. Areometar

Hidrostatska vaga (Slika 8) često se koristi za mjerenje gustoće tekućine i to pri atmosferskom tlaku i umjerenoj temperaturi. Mjerenje gustoće vrlo je jednostavno. Ronilac, staklena metalna kugla ili cilindar, obješen je pomoću tanke Pt žice na kuku koja visi s dna vage. Tekućina, čija gustoća 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 računa se pomoću izraza :

$$d = \frac{m_s - m_{ss}}{V_s} \tag{45}$$

U izrazu m_s predstavlja stvarnu masu ronioca, m_{ss} predstavlja prividnu masu ronioca uronjenog u uzorak tekućine, a V_s predstavlja volumen ronioca.[40]



Slika 8. Hidrostatska vaga

Metoda korištena u ovom radu je metoda s oscilirajućom U-cijevi (Slika 10), odnosno korišten je automatski mjerač gustoće Anton-Paar (Slika 9) s oscilirajućom U-cijevi koja pokazuje najveće preciznosti u mjerenju gustoće, s preciznošću do ± 3 x 10^{-6} gcm^{-3}. Uređaj, digitalni mjerač gustoće (denzitometar) (Slika 9), sadrži mehanički oscilator, šuplju staklenu cijev u obliku slova U, koja vibrira na određenoj frekvenciji. Sadrži i ugrađene visoko-precizne termostate za održavanje temperature stalnom tijekom mjerenja. Punjenje cjevčice uzorkom dovodi do promjene frekvencije. Što je veća masa uvedenog uzorka to će biti niža frekvencija na kojoj će cjevčica oscilirati. Poznavanjem ove frekvencije računalo izračuna gustoću unesenog uzorka. Ova metoda zahtijeva umjeravanje sa zrakom i destiliranom vodom.[41]

Princip rada mjerača gustoće na oscilirajućoj cijevi relativno je jednostavan. Kapilara u obliku slova U, koja je stegnuta na otvorenim krajevima, puni se uzorkom, stavlja u oscilacija uz pomoć piezoelektričnog elementa, te se mjeri vrijeme osciliranja vlastite oscilacije. Pretpostavimo da slobodni kraj U-cijevi oscilira poput običnog harmonijskog njihala, pa se za njega primjenjuje Hookeov zakon, $F=k\,x$. k je konstanta opruge, a x odstupanje od ravnoteže. Znamo da je elastična energija definirana kao:

$$W_{pr} = \int_0^x F dx = \int_0^x kx dx = \frac{kx^2}{2} \tag{46}$$

i najveća je pri odstupanju od ravnotežnog položaja maksimuma. Kad se rukav vrati u ravnotežni položaj, njegova se elastična energija smanjuje i istodobno pretvara u kinetičku energiju, $W_k=mv^2/2$. Ovo je najveće u ravnotežnom položaju i veličine je jednako maksimalnoj elastičnoj energiji. Elastična energija u ravnotežnom položaju stoga je jednaka 0. Budući da je oscilacija harmonična, možemo upotrijebiti odnos $v=\omega x$, gdje je $\omega=2\pi\nu$ kružna brzina, a ν je frekvencija osciliranja. Dobijemo da je:

$$W_{pr}^{max} = W_k^{max} \rightarrow k\frac{x^2}{2} = \frac{m\omega^2 x_{max}^2}{2} \rightarrow \omega = \sqrt{\frac{k}{m}} = 2\pi\nu \tag{47}$$

Masa m, koja se javlja u jednadžbi (48) jednaka je zbroju mase cijevi, m_c i mase otopine, m_R. Masa otopine je jednak produktu gustoće d_R i volumenu otopine, koja je jednaka volumenu oscilirajuće cijevi, V_c; $m=m_c+m_R=m_c+\rho_R V_c$. Ako uzmemo u obzir

odnos između frekvencije i vremena osciliranja t_o, $\nu=1/t_o$, dobit ćemo izraz za vrijeme osciliranja:

$$t_0 = 2\pi\sqrt{\frac{m}{k}} = 2\pi\sqrt{\frac{m_c+d_R V_c}{k}} \tag{48}$$

Vidimo da je gustoća proporcionalna kvadratu vremena oscilacije:

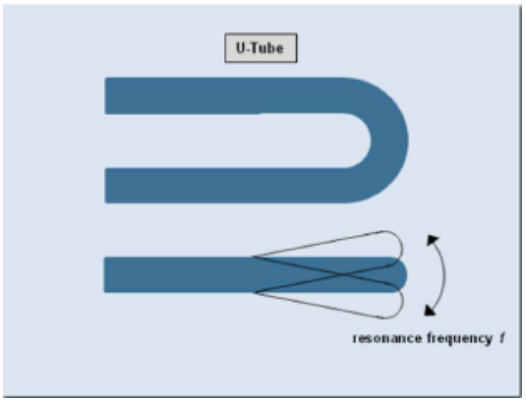
$$\rho_R = -\frac{m_c}{V_c} + \frac{k}{4V_c\pi^2}t_0^2 = A + Bt_0^2 \tag{49}$$

Za određivanje konstanti A i B, mjerač gustoće kalibriran je s dvije tekućine poznate gustoće. To su obično voda i zrak. Dobivamo dvije jednadžbe s dvije nepoznanice, koje oduzimamo i tako određujemo vrijednost konstante B, koju dalje koristim za izračunavanje gustoće otopine uzorka, d_R, iz jednadžbe:[42]

$$d_R - d_{vode} = B\left(t_{0,R}^2 - t_{o,voda}^2\right) \tag{50}$$



Slika 9. Digitalni denzitometar

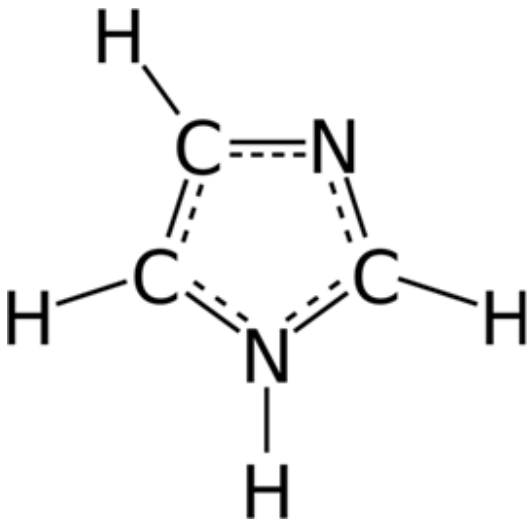


Slika 10. Prikaz U-cijevi

3.EKSPERIMENTALNI DIO

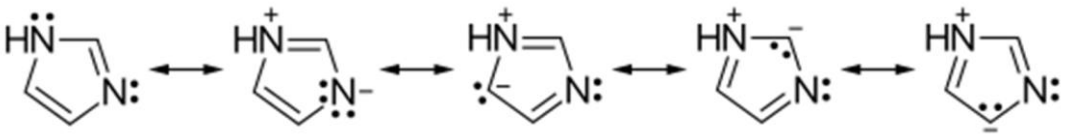
3.1.Imidazolijeve kloridne ionske tekućine

Najproučavaniji kationi u ionskim tekućinama su oni bazirani na imidazolijevom prstenu (Slika 11). 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 11. Prikaz imidazola

Zbog delokaliziranih π-elektrona ima brojne rezonantne strukture koje su prikazane na slici 12.

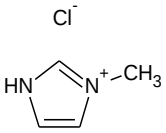
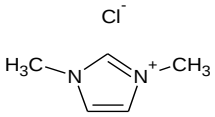
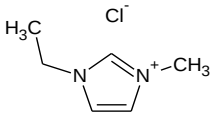
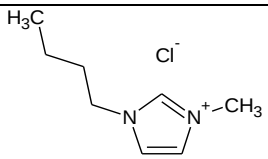
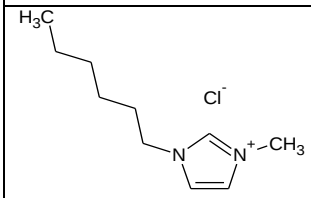


Slika 12. Rezonantne strukture imidazolijevog prstena

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. 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 liguids, RTILs) baziranima 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.[43,44]

Molekulske strukture i specifikacije ionskih tekućina korištenih u ovome radu prikazane su u tablici 1.

Tablica 1. Molekulske strukture i specifikacije ionskih tekućina korištenih u ovome radu

Struktura	Ime, oznaka	CAS broj	Čistoća / %	Sadržaj vode[a] / ppm	Izvor
	1-metilimidazolijev klorid, [mim][Cl]	35487-17-3	98	42	IoLiTec
	1,3-dimetilimidazolijev klorid, [1,3-dmim][Cl]	79917-88-7	>98	32	Sigma – Aldrich
	1-etil-3-metilimidazolijev klorid, [emim][Cl]	65039-09-0	98	28	Sigma – Aldrich
	1-butil-3-metilimidazolijev klorid, [bmim][Cl]	79917-90-1	≥98	57	Sigma – Aldrich
	1-heksil-3-metilimidazolijev klorid, [hmim][Cl]	1142-20-7	≥98.5	48	Sigma – Aldrich

[a] određeno Karl-Fischer titracijom (specifikacija proizvođača).

3.2.Priprema otopina

Sve ionske tekućine korištene u ovome radu (navedene u tablici 1) topljive su u butan-1-olu. Za provedbu eksperimenta pripremljene su butan-1-olne otopine imidazolijevih kloridnih ionskih tekućina u rasponu molaliteta od ~0,005 do ~0,1 mol kg^{-1}. Devet otopina pripremljeno je vaganjem uzoraka i butan-1-ola na analitičkoj vagi (Scaltec) točnosti ~0,0001 g. Točni molaliteti pojedinih otopina izračunati su pomoću izraza:

$$m = \frac{m_{IL}}{m_{otapalo} \times M_{IL}} \tag{51}$$

u kojem m_{IL} predstavlja masu pojedinih ionkih tekućina, $m_{otapalo}$ predstavlja masu otapala, tj. butan-1-ola, a M_{IL} je molarna masa pojedine ionske tekućine. Molarne mase ionsih tekućina korištenih u ovome radu prikazane su u tablici 2.

Tablica 2. Molarne mase ionskih tekućina korištenih u ovome radu

Ionska tekućina	Molarna masa, M / g mol^{-1}
1-metilimidazolijev klorid, [mim][Cl]	118,57
1,3-dimetilimidazolijev klorid, [1,3-dmim][Cl]	132,59
1-etil-3-metilimidazolijev klorid, [emim][Cl]	146,62
1-butil-3-metilimidazolijev klorid, [bmim][Cl]	174,67
1-heksil-3-metilimidazolijev klorid, [hmim][Cl]	202,72

3.3.Mjerenje gustoće otopine

U eksperimentalnom radu korištena je denzitometrijska metoda mjerenja gustoće pomoću oscilirajuće U-cijevi. Korišten je uređaj marke Anton Paar model DMA 4500M. (Slika 9). Uređaj omogućuje jednostavan princip rada i kontrolu samog procesa mjerenja. Uređaj sadrži oscilirajuću U-cijev, 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. Ubraja se u najpreciznije uređaje za mjerenje gustoće na tržištu i idealan je za korištenje u različitim znanstvenim i laboratorijskim istraživanjima.

U uređaj se mora utisnuti približno 1 mL uzorka kako bi se izvršilo mjerenje. 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. Iz mjerenja se može utvrditi gustoća s velikom točnošću.[41,42,45] Tehnički podaci uređaja prikazani su u tablici 3.

Mjerenje gustoće butan-1-ola te korištenih ionskih tekućina u butan-1-olu započinje utiskivanjem pripremljene otopine pomoću šprice u U-cijev denzitometra. Mjerenje se izvodilo pri različitim temperaturama od 5℃ do 40℃ s korakom od 5℃. Između svake izmjene uzoraka uređaj se morao očistiti. Za čišćenje je korištena destilirana voda te zrak koji služi za ispuhivanje zaostalih kapljica nakon čišćenja. Na početku svakog radnog dana uređaj je kalibriran prema specifikacijama proizvođača.

Tablica 3. Tehnički podaci uređaja DMA 4500M (Anton Paar)

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

3.4.Rezultati

3.4.1. Eksperimentalni podaci za imidazolijeve kloridne ionske tekućine u butan-1-olu

Mjerene gustoće otopina, *d*, (imidazolijeve kloridne ionske tekćine + butan-1-ol) u ovisnosti o molalitetu, *m*, pri svim radnim temperaturama, *T*, prikazane su u tablici 4. Na slici 13 a – d. prikazana je ovisnost gustoće o molalitetu ispitivanih ILs pri svim radnim temperaturama, dok je na slici 14 a – b dana ovisnost gustoće o temperaturi za dvije korištene ILs pri svim radnim molalitetima.

Tablica 4. Eksperimentalne gustoće, *d*, pri različitim temperaturama, *T*, i molalitetima, *m*, imidazolijevih kloridnih ionskih tekućina u butan-1-olu pri p = 101,3 kPa

m / mol kg^{-1}	d / g cm^{-3}
[mim][Cl]	
T = 278,15 K	
0,00517	0,82329
0,01228	0,82366
0,01990	0,82400
0,03299	0,82445
0,04290	0,82489
0,05147	0,82531
0,06183	0,82576
0,07785	0,82611
0,10055	0,82677
T = 283,15 K	
0,00517	0,81953
0,01228	0,81989
0,01990	0,82024
0,03299	0,82069
0,04290	0,82112
0,05147	0,82155
0,06183	0,82198
0,07785	0,82236
0,10055	0,82308
T = 288,15 K	
0,00517	0,81572
0,01228	0,81608
0,01990	0,81644
0,03299	0,81690
0,04290	0,81733
0,05147	0,81774
0,06183	0,81818
0,07785	0,81856
0,10055	0,81928
T = 293,15 K	
0,00517	0,81190
0,01228	0,81226
0,01990	0,81262
0,03299	0,81308
0,04290	0,81351
0,05147	0,81392
0,06183	0,81438
0,07785	0,81476
0,10055	0,81543

Tablica 4. (nastavak)

m / mol kg^{-1}	d / g cm^{-3}
[mim][Cl]	
T = 298,15 K	
0,00517	0,80805
0,01228	0,80841
0,01990	0,80877
0,03299	0,80923
0,04290	0,80967
0,05147	0,81009
0,06183	0,81054
0,07785	0,81093
0,10055	0,81166
T = 303,15 K	
0,00517	0,80417
0,01228	0,80453
0,01990	0,80489
0,03299	0,80536
0,04290	0,80580
0,05147	0,80621
0,06183	0,80667
0,07785	0,80707
0,10055	0,80779
T = 308,15 K	
0,00517	0,80025
0,01228	0,80062
0,01990	0,80098
0,03299	0,80145
0,04290	0,80189
0,05147	0,80231
0,06183	0,80276
0,07785	0,80317
0,10055	0,80390
T = 313,15 K	
0,00517	0,79630
0,01228	0,79667
0,01990	0,79703
0,03299	0,79751
0,04290	0,79795
0,05147	0,79836
0,06183	0,79882
0,07785	0,79924
0,10055	0,79993

Tablica 4. (nastavak)

m / mol kg^{-1}	d / g cm^{-3}
[1,3-dmim][Cl]	
T = 278,15 K	
0,00539	0,82331
0,01311	0,82366
0,02013	0,82402
0,03177	0,82448
0,04365	0,82504
0,05221	0,82525
0,06238	0,82563
0,07666	0,82625
0,09995	0,82700
T = 283,15 K	
0,00539	0,81955
0,01311	0,81990
0,02013	0,82025
0,03177	0,82072
0,04365	0,82128
0,05221	0,82149
0,06238	0,82188
0,07666	0,82250
0,09995	0,82323
T = 288,15 K	
0,00539	0,81575
0,01311	0,81610
0,02013	0,81645
0,03177	0,81692
0,04365	0,81749
0,05221	0,81770
0,06238	0,81809
0,07666	0,81871
0,09995	0,81945
T = 293,15 K	
0,00539	0,81192
0,01311	0,81227
0,02013	0,81263
0,03177	0,81310
0,04365	0,81366
0,05221	0,81389
0,06238	0,81428
0,07666	0,81490
0,09995	0,81568

Tablica 4. (nastavak)

m / mol kg^{-1}	d / g cm^{-3}
[1,3-dmim][Cl]	
T = 298,15 K	
0,00539	0,80807
0,01311	0,80842
0,02013	0,80878
0,03177	0,80925
0,04365	0,80983
0,05221	0,81005
0,06238	0,81044
0,07666	0,81107
0,09995	0,81181
T = 303,15 K	
0,00539	0,80419
0,01311	0,80455
0,02013	0,80491
0,03177	0,80538
0,04365	0,80595
0,05221	0,80618
0,06238	0,80658
0,07666	0,80721
0,09995	0,80794
T = 308,15 K	
0,00539	0,80027
0,01311	0,80064
0,02013	0,80100
0,03177	0,80148
0,04365	0,80205
0,05221	0,80228
0,06238	0,80268
0,07666	0,80332
0,09995	0,80406
T = 313,15 K	
0,00539	0,79633
0,01311	0,79669
0,02013	0,79706
0,03177	0,79753
0,04365	0,79811
0,05221	0,79835
0,06238	0,79875
0,07666	0,79939
0,09995	0,80020

Tablica 4. (nastavak)

m / mol kg^{-1}	d / g cm^{-3}
[emim][Cl]	
T = 278,15 K	
0,00504	0,82333
0,01029	0,82362
0,02213	0,82415
0,03135	0,82452
0,04109	0,82490
0,05244	0,82530
0,06094	0,82567
0,07595	0,82623
0,12155	0,82754
T = 283,15 K	
0,00504	0,81956
0,01029	0,81985
0,02213	0,82037
0,03135	0,82075
0,04109	0,82114
0,05244	0,82153
0,06094	0,82190
0,07595	0,82246
0,12155	0,82375
T = 288,15 K	
0,00504	0,81576
0,01029	0,81605
0,02213	0,81657
0,03135	0,81696
0,04109	0,81735
0,05244	0,81774
0,06094	0,81811
0,07595	0,81868
0,12155	0,81998
T = 293,15 K	
0,00504	0,81193
0,01029	0,81222
0,02213	0,81274
0,03135	0,81314
0,04109	0,81353
0,05244	0,81392
0,06094	0,81430
0,07595	0,81487
0,12155	0,81622

Tablica 4. (nastavak)

m / mol kg^{-1}	d / g cm^{-3}
[emim][Cl]	
T = 298,15 K	
0,00504	0,80808
0,01029	0,80838
0,02213	0,80890
0,03135	0,80929
0,04109	0,80969
0,05244	0,81009
0,06094	0,81046
0,07595	0,81104
0,12155	0,81236
T = 303,15 K	
0,00504	0,80420
0,01029	0,80450
0,02213	0,80502
0,03135	0,80542
0,04109	0,80582
0,05244	0,80622
0,06094	0,80660
0,07595	0,80719
0,12155	0,80863
T = 308,15 K	
0,00504	0,80028
0,01029	0,80058
0,02213	0,80111
0,03135	0,80152
0,04109	0,80191
0,05244	0,80232
0,06094	0,80270
0,07595	0,80328
0,12155	0,80461
T = 313,15 K	
0,00504	0,79633
0,01029	0,79664
0,02213	0,79717
0,03135	0,79758
0,04109	0,79798
0,05244	0,79838
0,06094	0,79877
0,07595	0,79936
0,12155	0,80076

Tablica 4. (nastavak)

m / mol kg^{-1}	d / g cm^{-3}
[bmim][Cl]	
T = 278,15 K	
0,00498	0,82329
0,01101	0,82356
0,02053	0,82401
0,03278	0,82449
0,04235	0,82478
0,05217	0,82522
0,06071	0,82562
0,07501	0,82621
0,11115	0,82766
T = 283,15 K	
0,00498	0,81953
0,01101	0,81979
0,02053	0,82024
0,03278	0,82073
0,04235	0,82102
0,05217	0,82146
0,06071	0,82186
0,07501	0,82246
0,11115	0,82390
T = 288,15 K	
0,00498	0,81572
0,01101	0,81599
0,02053	0,81645
0,03278	0,81694
0,04235	0,81723
0,05217	0,81767
0,06071	0,81807
0,07501	0,81868
0,11115	0,82011
T = 293,15 K	
0,00498	0,81189
0,01101	0,81217
0,02053	0,81262
0,03278	0,81312
0,04235	0,81341
0,05217	0,81386
0,06071	0,81427
0,07501	0,81487
0,11115	0,81636

Tablica 4. (nastavak)

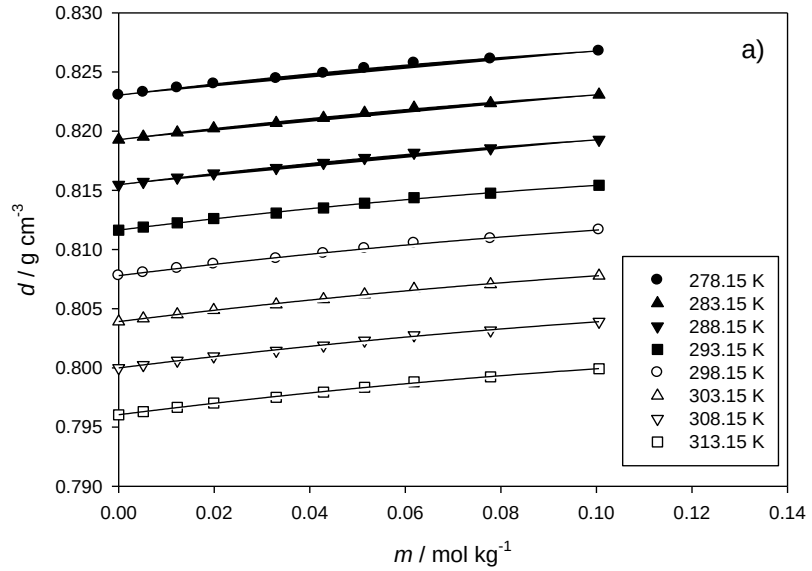
m / mol kg^{-1}	d / g cm^{-3}
[bmim][Cl]	
T = 298,15 K	
0,00498	0,80805
0,01101	0,80832
0,02053	0,80878
0,03278	0,80928
0,04235	0,80958
0,05217	0,81002
0,06071	0,81043
0,07501	0,81104
0,11115	0,81247
T = 303,15 K	
0,00498	0,80417
0,01101	0,80444
0,02053	0,80491
0,03278	0,80541
0,04235	0,80571
0,05217	0,80616
0,06071	0,80657
0,07501	0,80718
0,11115	0,80859
T = 308,15 K	
0,00498	0,80025
0,01101	0,80053
0,02053	0,80100
0,03278	0,80150
0,04235	0,80181
0,05217	0,80226
0,06071	0,80268
0,07501	0,80329
0,11115	0,80474
T = 313,15 K	
0,00498	0,79630
0,01101	0,79659
0,02053	0,79705
0,03278	0,79756
0,04235	0,79787
0,05217	0,79833
0,06071	0,79875
0,07501	0,79937
0,11115	0,80090

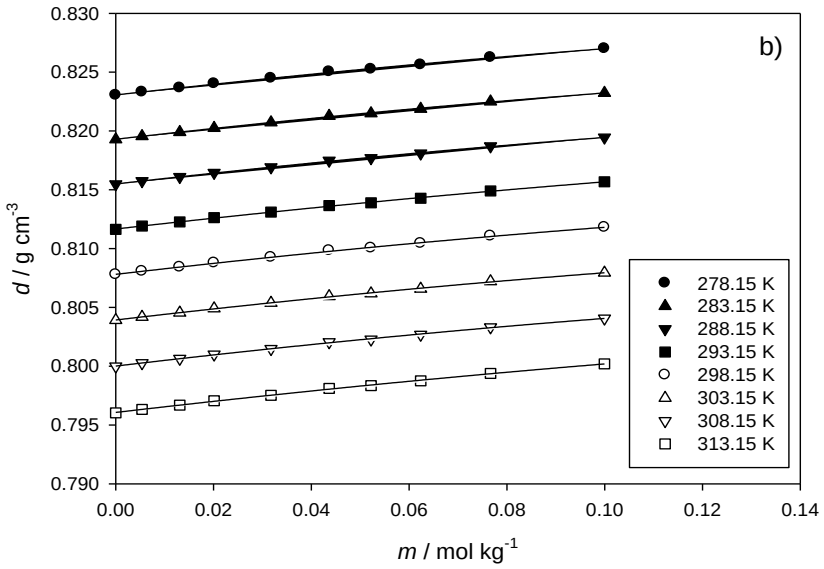
Tablica 4. (nastavak)

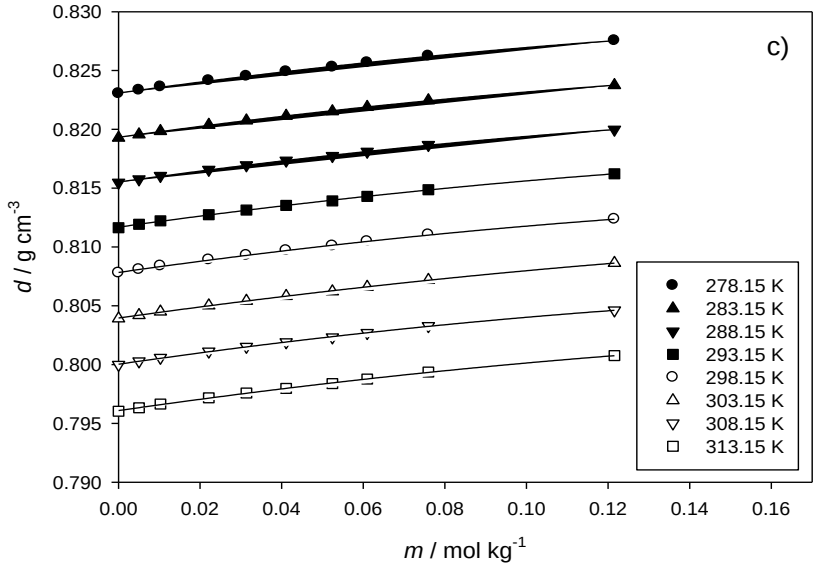
m / mol kg^{-1}	d / g cm^{-3}
[hmim][Cl]	
T = 278,15 K	
0,00506	0,82316
0,01542	0,82342
0,02550	0,82362
0,03183	0,82379
0,03950	0,82393
0,05424	0,82427
0,06283	0,82441
0,07621	0,82468
0,10009	0,82506
T = 283,15 K	
0,00506	0,81940
0,01542	0,81965
0,02550	0,81984
0,03183	0,82002
0,03950	0,82015
0,05424	0,82049
0,06283	0,82064
0,07621	0,82090
0,10009	0,82135
T = 288,15 K	
0,00506	0,81559
0,01542	0,81584
0,02550	0,81603
0,03183	0,81621
0,03950	0,81635
0,05424	0,81669
0,06283	0,81683
0,07621	0,81710
0,10009	0,81757
T = 293,15 K	
0,00506	0,81176
0,01542	0,81201
0,02550	0,81221
0,03183	0,81238
0,03950	0,81252
0,05424	0,81286
0,06283	0,81301
0,07621	0,81327
0,10009	0,81367

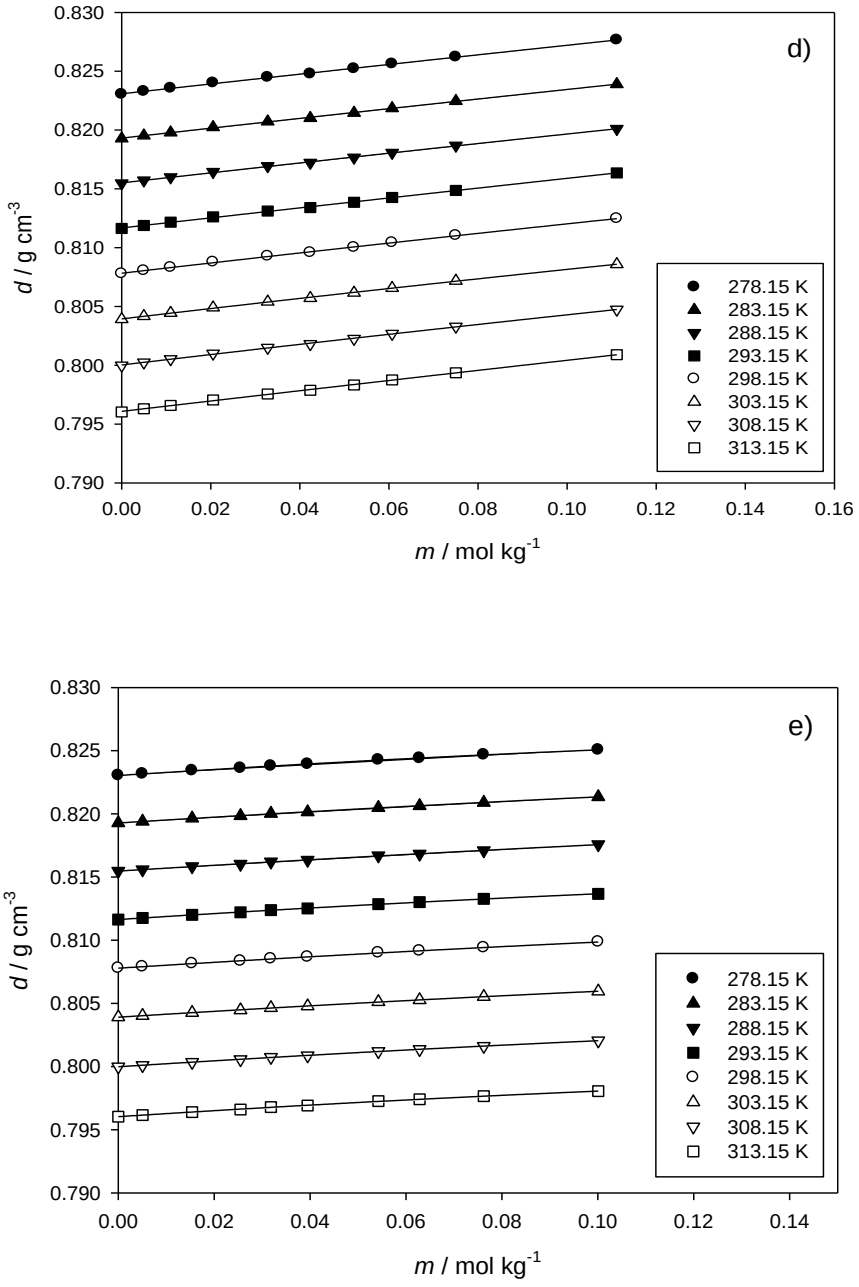
Tablica 4. (nastavak)

m / mol kg^{-1}	d / g cm^{-3}
[hmim][Cl]	
T = 298,15 K	
0,00506	0,80790
0,01542	0,80815
0,02550	0,80835
0,03183	0,80853
0,03950	0,80867
0,05424	0,80901
0,06283	0,80915
0,07621	0,80941
0,10009	0,80986
T = 303,15 K	
0,00506	0,80403
0,01542	0,80427
0,02550	0,80447
0,03183	0,80465
0,03950	0,80478
0,05424	0,80512
0,06283	0,80527
0,07621	0,80553
0,10009	0,80596
T = 308,15 K	
0,00506	0,80010
0,01542	0,80035
0,02550	0,80056
0,03183	0,80074
0,03950	0,80087
0,05424	0,80121
0,06283	0,80136
0,07621	0,80161
0,10009	0,80205
T = 313,15 K	
0,00506	0,79616
0,01542	0,79640
0,02550	0,79660
0,03183	0,79679
0,03950	0,79692
0,05424	0,79726
0,06283	0,79741
0,07621	0,79766
0,10009	0,79805

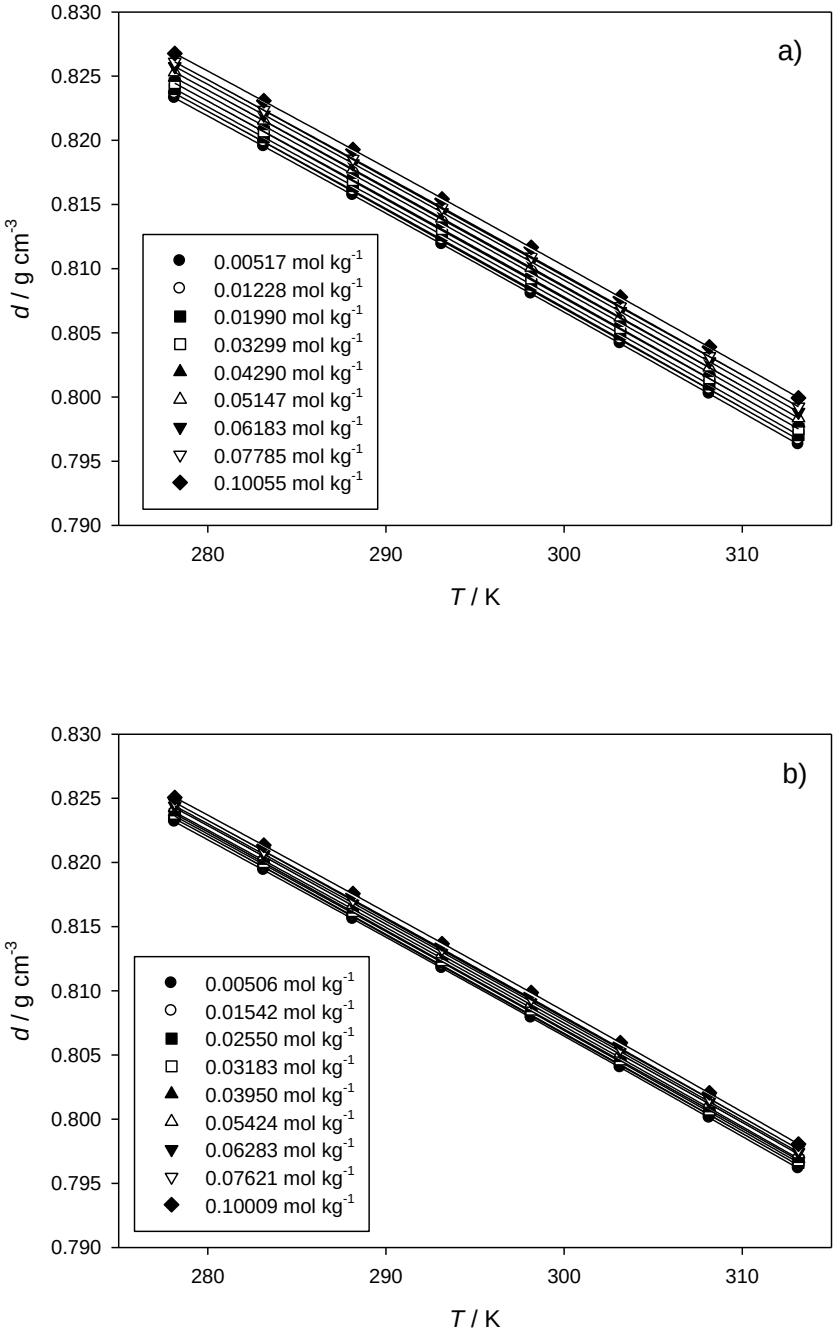

a)
0.830
0.825
0.820
0.815
0.810
0.805
0.800
0.795
0.790
d / g cm-3
0.00
0.02
0.04
0.06
0.08
0.10
0.12
0.14
m / mol kg-1
278.15 K
283.15 K
288.15 K
293.15 K
298.15 K
303.15 K
308.15 K
313.15 K


b)
0.830
0.825
0.820
0.815
0.810
0.805
0.800
0.795
0.790
d / g cm-3
0.00
0.02
0.04
0.06
0.08
0.10
0.12
0.14
m / mol kg-1
278.15 K
283.15 K
288.15 K
293.15 K
298.15 K
303.15 K
308.15 K
313.15 K


c)
0.830
0.825
0.820
0.815
0.810
0.805
0.800
0.795
0.790
d / g cm-3
0.00
0.02
0.04
0.06
0.08
0.10
0.12
0.14
0.16
m / mol kg-1
278.15 K
283.15 K
288.15 K
293.15 K
298.15 K
303.15 K
308.15 K
313.15 K

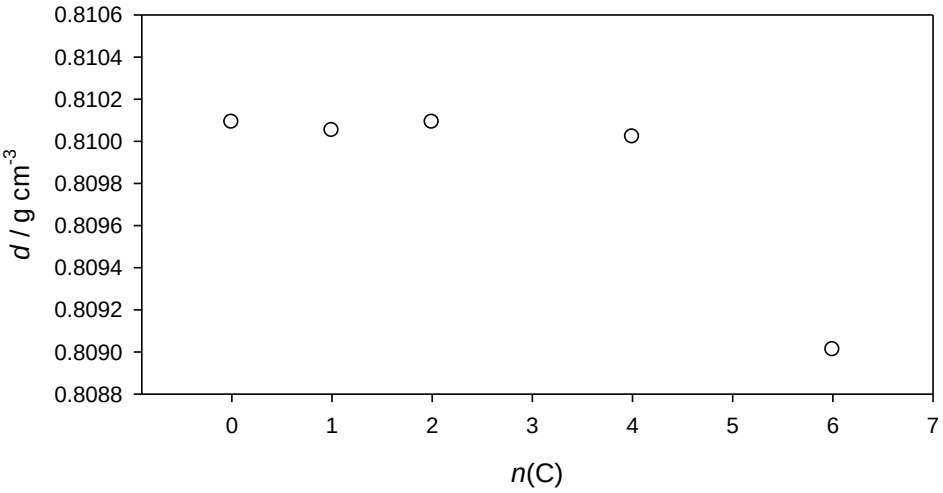


Slika 13. Ovisnost gustoće, *d*, o molalitetu, *m*, pri različitim temperaturama, *T*, za ispitivane otopine imidazolijevih kloridnih ionskih tekućina u butan-1-olu: a) [mim][Cl], b) [1,3dmim][Cl], c) [emim][Cl], d) [bmim][Cl] i e) [hmim][Cl]



Slika 14. Ovisnost gustoće, *d*, o temperaturi, *T*, pri različitim molalitetima, *m*, za a) [mim][Cl] i b) [hmim][Cl] u butan-1-olu

Na slici 15. je prikazana ovisnost gustoće, *d*, o dužini alkilnog lanca ili broju C-atoma u lancu za ispitivane imidazolijeve kloridne ionske tekućine pri 298,15 K.



Slika 15. Ovisost gustoće, *d*, o dužini alkilnog lanca, *n* (C), imidazolijevih kloridnih ionskih tekućina u butan-1-olu pri $m \sim 0{,}05$ mol kg^{-1} i pri $T = 298{,}15$ K

3.4.2. Računski podaci za imidazolijeve kloridne ionske tekućine u butan-1-olu

Iz gustoća danih u tablici 4 izračunati su prividni molarni volumeni (V_Φ) otopina (imidazolijeve kloridne ionske tekućine + butan-1-ol) korištenjem jednadžbe (22). Parcijalni molarni volumen butan-1-ola ($\overline{V_1}$) i imidazolijevih kloridnih ionskih tekućina ($\overline{V_2}$) izračunati su korištenjem sljedećih jednadžbi:[28,32,33]

$$\overline{V_1} = \frac{M_1}{\rho_0} - \frac{M_1 m^{3/2}}{2000}\left(\frac{\delta V_\Phi}{\delta\sqrt{m}}\right)_{p,T,n_2} \tag{52}$$

$$\overline{V_2} = \frac{\sqrt{b}}{2}\left(\frac{V_\Phi}{\delta\sqrt{m}}\right)_{p,T,n_1} + V_\Phi \tag{53}$$

pomoću računalnog programa u Excelu. Vrijednosti V_Φ, $\overline{V_1}$ i $\overline{V_2}$ pri različitim temperaturama prikazane su u tablici 5. Na slici 16. prikazana je ovisnost vrijednosti V_Φ

(a) te vrijednosti $\overline{V_2}$ (b) o molalitetu za sve ispitivane ionske tekućine u butan-1-olu pri stalnoj temperaturi od 298,15 K.

Granična vrijednost prividnog molarnog volumena (V_Φ^0) i interakcijski koeficijent, *S*v, imidazolijevih kloridnih ionskih tekućina u butan-1-olu određene su korištenjem Massonove jednadžbe (23). Parametri pravca V_Φ^0 i *S*v određeni su metodom najmanjih kvadrata (Slika 17) i dani su u tablici 6.

Ovisnost vrijednosti V_Φ^0 o temperaturi može se opisati polinomom drugog reda (Slika 18). Za ispitivane sustave (imidazolijeve kloridne ionske tekućine + butan-1-ol) dobiveni su sljedeći polinomi:

[mim][Cl]: $V_\Phi^0 = -165{,}6848 + 1{,}6200 \cdot T - 0{,}0029 \cdot T^2$

[1,3-dmim][Cl]: $V_\Phi^0 = -376{,}4931 + 3{,}1738 \cdot T - 0{,}0055 \cdot T^2$

[emim][Cl]: $V_\Phi^0 = -315{,}9611 + 2{,}6526 \cdot T - 0{,}0044 \cdot T^2$

[bmim][Cl]: $V_\Phi^0 = 186{,}0823 - 0{,}2972 \cdot T + 0{,}0004 \cdot T^2$

[hmim][Cl]: $V_\Phi^0 = -144{,}4786 + 2{,}1633 \cdot T - 0{,}0032 \cdot T^2$ …….(54)

Tablica 5. Izračunate vrijednosti parcijalnih molarnih volumena, $\overline{V}_1$ i $\overline{V}_2$ te prividnog molarnog volumena, V_ϕ, pri različitim temperaturama, T, i molalitetima, m, za imidazolijeve kloridne ionske tekućine u butan-1-olu pri p = 101,3 kPa

m / mol kg^{-1}	$\overline{V}_1$ / cm^3 mol^{-1}	$\overline{V}_2$ / cm^3 mol^{-1}	V_ϕ / cm^3 mol^{-1}
[mim][Cl]			
T = 278,15 K			
0,00517	90,06	75,22	66,38
0,01228	90,05	74,43	69,48
0,01990	90,05	77,80	72,76
0,03299	90,04	87,32	76,63
0,04290	90,03	87,62	80,22
0,05147	90,03	86,84	80,86
0,06183	90,02	87,74	82,89
0,07785	90,00	95,49	85,53
0,10055	89,97	100,22	88,90
T = 283,15 K			
0,00517	90,47	75,10	66,86
0,01228	90,47	74,43	70,67
0,01990	90,46	77,55	72,77
0,03299	90,45	87,07	76,28
0,04290	90,45	87,67	78,47
0,05147	90,44	86,50	78,80
0,06183	90,43	87,84	82,03
0,07785	90,42	94,93	85,46
0,10055	90,39	98,77	88,01
T = 288,15 K			
0,00517	90,89	75,13	66,98
0,01228	90,89	74,45	70,65
0,01990	90,89	76,85	72,02
0,03299	90,88	86,31	76,63
0,04290	90,87	87,12	80,02
0,05147	90,86	86,64	80,61
0,06183	90,85	87,76	82,53
0,07785	90,84	94,96	85,39
0,10055	90,81	98,89	88,00
T = 293,15 K			
0,00517	91,32	72,54	65,06
0,01228	91,32	73,74	69,39
0,01990	91,31	76,78	71,24
0,03299	91,30	86,81	75,39
0,04290	91,30	87,86	77,79
0,05147	91,29	87,52	78,62
0,06183	91,28	88,30	81,70
0,07785	91,26	95,87	84,92
0,10055	91,23	100,89	88,46

Tablica 5. (nastavak)

m / mol kg^{-1}	$\bar{V}_1$ / cm^3 mol^{-1}	$\bar{V}_2$ / cm^3 mol^{-1}	V_ϕ / cm^3 mol^{-1}
[mim][Cl]			
T = 298,15 K			
0,00517	91,76	72,39	65,86
0,01228	91,75	73,52	69,36
0,01990	91,75	76,52	71,23
0,03299	91,74	86,57	75,76
0,04290	91,73	87,22	79,44
0,05147	91,72	86,60	79,84
0,06183	91,71	87,69	81,80
0,07785	91,70	95,12	84,64
0,10055	91,68	99,29	87,38
T = 303,15 K			
0,00517	92,20	69,64	65,28
0,01228	92,20	69,30	69,32
0,01990	92,20	71,18	71,20
0,03299	92,20	79,31	75,09
0,04290	92,20	79,10	77,37
0,05147	92,20	78,09	78,12
0,06183	92,20	78,11	81,08
0,07785	92,20	84,31	84,35
0,10055	92,20	87,31	87,36
T = 308,15 K			
0,00517	92,65	69,60	63,97
0,01228	92,65	67,98	67,99
0,01990	92,65	70,37	70,39
0,03299	92,65	78,89	74,27
0,04290	92,65	78,79	76,66
0,05147	92,65	77,52	77,56
0,06183	92,65	77,90	80,57
0,07785	92,65	84,01	84,05
0,10055	92,65	86,98	87,03
T = 313,15 K			
0,00517	93,11	69,55	63,83
0,01228	93,11	67,92	67,94
0,01990	93,11	70,33	70,35
0,03299	93,11	78,46	74,25
0,04290	93,11	78,47	76,67
0,05147	93,11	77,56	77,59
0,06183	93,11	77,69	80,62
0,07785	93,11	83,70	83,75
0,10055	93,11	87,42	87,47

Tablica 5. (nastavak)

m / mol kg^{-1}	$\bar{V}_1$ / cm^3 mol^{-1}	$\bar{V}_2$ / cm^3 mol^{-1}	V_ϕ / cm^3 mol^{-1}
[1,3-dmim][Cl]			
T = 278,15 K			
0,00539	90,06	89,41	87,12
0,01311	90,05	94,78	91,21
0,02013	90,05	93,54	92,20
0,03177	90,04	99,57	94,02
0,04365	90,04	99,74	96,76
0,05221	90,03	105,46	98,35
0,06238	90,02	107,27	99,49
0,07666	90,01	107,52	101,38
0,09995	89,98	111,97	104,04
T = 283,15 K			
0,00539	90,47	89,45	87,18
0,01311	90,47	94,85	91,31
0,02013	90,46	94,33	92,29
0,03177	90,46	99,66	94,14
0,04365	90,45	99,81	96,83
0,05221	90,44	105,57	98,51
0,06238	90,43	107,15	99,43
0,07666	90,42	107,43	101,43
0,09995	90,40	112,24	104,08
T = 288,15 K			
0,00539	90,89	87,01	87,86
0,01311	90,89	94,25	90,26
0,02013	90,88	94,22	92,06
0,03177	90,88	100,01	93,79
0,04365	90,87	100,06	96,17
0,05221	90,86	106,06	98,10
0,06238	90,85	107,83	99,12
0,07666	90,84	108,30	100,35
0,09995	90,81	113,24	102,21
T = 293,15 K			
0,00539	91,32	86,96	88,18
0,01311	91,32	94,23	90,34
0,02013	91,31	93,41	91,97
0,03177	91,31	99,48	93,43
0,04365	91,30	99,97	95,67
0,05221	91,29	105,42	97,67
0,06238	91,28	107,27	98,80
0,07666	91,27	107,80	98,41
0,09995	91,24	112,22	101,50

Tablica 5. (nastavak)

m / mol kg^{-1}	$\overline{V}_1$ / cm^3 mol^{-1}	$\overline{V}_2$ / cm^3 mol^{-1}	V_ϕ / cm^3 mol^{-1}
[1,3-dmim][Cl]			
T = 298,15 K			
0,00539	91,76	86,99	87,90
0,01311	91,75	94,32	90,42
0,02013	91,75	93,49	91,96
0,03177	91,74	99,61	93,54
0,04365	91,73	99,39	95,93
0,05221	91,73	105,30	97,53
0,06238	91,72	107,21	98,71
0,07666	91,70	107,59	99,96
0,09995	91,68	112,75	101,99
T = 303,15 K			
0,00539	92,20	84,51	86,77
0,01311	92,20	89,31	89,32
0,02013	92,20	87,93	91,18
0,03177	92,20	93,14	93,17
0,04365	92,20	92,35	95,51
0,05221	92,20	97,35	97,38
0,06238	92,20	98,34	98,38
0,07666	92,20	97,88	99,89
0,09995	92,20	101,99	102,03
T = 308,15 K			
0,00539	92,65	84,53	84,54
0,01311	92,65	88,18	88,20
0,02013	92,65	87,21	89,92
0,03177	92,65	92,26	92,29
0,04365	92,65	91,73	94,71
0,05221	92,65	96,89	96,93
0,06238	92,65	97,99	98,03
0,07666	92,65	97,42	99,56
0,09995	92,65	101,55	101,60
T = 313,15 K			
0,00539	93,11	81,61	86,09
0,01311	93,11	88,23	88,25
0,02013	93,11	86,47	90,34
0,03177	93,11	92,35	92,38
0,04365	93,11	91,45	94,50
0,05221	93,11	96,42	96,46
0,06238	93,11	97,63	97,67
0,07666	93,11	97,15	98,71
0,09995	93,11	100,31	100,36

Tablica 5. (nastavak)

m / mol kg^{-1}	$\bar{V}_1$ / cm^3 mol^{-1}	$\bar{V}_2$ / cm^3 mol^{-1}	V_ϕ / cm^3 mol^{-1}
[emim][Cl]			
T = 278,15 K			
0,00504	90,05	97,09	93,17
0,01029	90,05	100,47	94,87
0,02213	90,04	112,17	103,96
0,03135	90,03	118,03	108,26
0,04109	90,02	122,26	111,07
0,05244	90,01	126,85	114,21
0,06094	89,99	127,70	117,31
0,07595	89,97	130,91	121,39
0,12155	89,88	142,07	131,77
T = 283,15 K			
0,00504	90,47	99,81	96,16
0,01029	90,47	101,59	99,81
0,02213	90,46	113,10	105,44
0,03135	90,45	118,02	108,91
0,04109	90,44	121,70	111,27
0,05244	90,42	126,51	114,72
0,06094	90,41	127,25	116,76
0,07595	90,39	130,31	120,11
0,12155	90,31	141,44	128,63
T = 288,15 K			
0,00504	90,89	97,18	93,24
0,01029	90,89	100,60	97,76
0,02213	90,88	113,16	104,91
0,03135	90,87	117,95	108,13
0,04109	90,86	121,98	110,74
0,05244	90,84	127,09	114,38
0,06094	90,83	127,97	117,04
0,07595	90,81	131,07	120,85
0,12155	90,72	142,66	130,53
T = 293,15 K			
0,00504	91,32	97,14	93,27
0,01029	91,32	100,54	97,77
0,02213	91,31	113,15	105,05
0,03135	91,30	117,46	107,82
0,04109	91,29	121,61	110,57
0,05244	91,27	126,80	114,33
0,06094	91,26	127,46	116,87
0,07595	91,24	130,64	120,64
0,12155	91,15	141,75	130,23

Tablica 5. (nastavak)

m / mol kg^{-1}	$\bar{V}_1$ / cm^3 mol^{-1}	$\bar{V}_2$ / cm^3 mol^{-1}	V_ϕ / cm^3 mol^{-1}
[emim][Cl]			
T = 298,15 K			
0,00504	91,76	97,28	93,72
0,01029	91,75	99,27	97,67
0,02213	91,74	112,85	104,50
0,03135	91,73	117,93	107,98
0,04109	91,72	121,77	110,38
0,05244	91,72	126,83	113,97
0,06094	91,69	127,85	116,57
0,07595	91,67	130,95	120,30
0,12155	91,58	142,78	129,80
T = 303,15 K			
0,00504	92,20	93,30	93,32
0,01029	92,20	93,57	97,68
0,02213	92,20	104,58	104,63
0,03135	92,20	107,60	107,65
0,04109	92,20	110,14	110,20
0,05244	92,20	113,83	113,90
0,06094	92,20	113,63	116,38
0,07595	92,20	115,01	120,07
0,12155	92,20	121,48	129,47
T = 308,15 K			
0,00504	92,65	93,31	93,34
0,01029	92,65	93,59	97,43
0,02213	92,65	104,01	104,05
0,03135	92,65	106,77	106,82
0,04109	92,65	109,95	110,00
0,05244	92,65	113,46	113,52
0,06094	92,65	113,34	115,80
0,07595	92,65	115,04	119,43
0,12155	92,65	123,08	128,66
T = 313,15 K			
0,00504	93,11	93,33	93,35
0,01029	93,11	92,07	97,20
0,02213	93,11	103,42	103,46
0,03135	93,11	106,41	106,46
0,04109	93,11	109,35	109,41
0,05244	93,11	113,37	113,44
0,06094	93,11	113,03	115,36
0,07595	93,11	114,65	118,95
0,12155	93,11	122,08	128,07

Tablica 5. (nastavak)

m / mol kg^{-1}	$\bar{V}_1$ / cm^3 mol^{-1}	$\bar{V}_2$ / cm^3 mol^{-1}	V_ϕ / cm^3 mol^{-1}
[bmim][Cl]			
T = 278,15 K			
0,00498	90,06	139,75	138,07
0,01101	90,05	144,90	140,33
0,02053	90,05	145,71	142,31
0,03278	90,05	150,96	146,67
0,04235	90,04	156,13	148,19
0,05217	90,04	155,56	150,14
0,06071	90,03	154,86	151,36
0,07501	90,02	155,76	153,51
0,11115	89,99	157,93	158,15
T = 283,15 K			
0,00498	90,47	139,94	138,37
0,01101	90,47	146,44	140,86
0,02053	90,46	146,56	143,37
0,03278	90,46	151,07	147,04
0,04235	90,46	156,25	148,73
0,05217	90,45	155,64	150,54
0,06071	90,44	154,91	151,89
0,07501	90,44	155,57	154,03
0,11115	90,41	157,86	158,67
T = 288,15 K			
0,00498	90,89	140,31	138,66
0,01101	90,89	145,53	140,61
0,02053	90,89	145,59	142,24
0,03278	90,88	150,73	146,50
0,04235	90,88	156,19	148,21
0,05217	90,87	155,72	150,38
0,06071	90,87	155,08	151,26
0,07501	90,86	155,66	153,33
0,11115	90,83	158,36	157,81
T = 293,15 K			
0,00498	91,32	140,56	138,96
0,01101	91,32	144,42	142,04
0,02053	91,32	145,83	142,57
0,03278	91,31	150,52	146,40
0,04235	91,31	156,11	148,17
0,05217	91,30	155,39	150,20
0,06071	91,30	154,56	150,96
0,07501	91,29	155,47	152,86
0,11115	91,26	157,45	156,95

Tablica 5. (nastavak)

m / mol kg^{-1}	$\overline{V}_1$ / cm^3 mol^{-1}	$\overline{V}_2$ / cm^3 mol^{-1}	V_ϕ / cm^3 mol^{-1}
[bmim][Cl]			
T = 298,15 K			
0,00498	91,76	138,09	136,18
0,01101	91,75	145,21	139,13
0,02053	91,75	146,04	142,16
0,03278	91,74	151,21	146,30
0,04235	91,74	156,70	148,26
0,05217	91,73	156,50	150,31
0,06071	91,73	155,78	151,92
0,07501	91,72	156,65	154,42
0,11115	91,68	159,87	159,80
T = 303,15 K			
0,00498	92,20	136,44	136,45
0,01101	92,20	142,68	139,15
0,02053	92,20	141,71	141,73
0,03278	92,20	146,18	146,20
0,04235	92,20	151,15	148,01
0,05217	92,20	150,10	150,12
0,06071	92,20	148,96	151,59
0,07501	92,20	149,18	154,00
0,11115	92,20	151,21	159,23
T = 308,15 K			
0,00498	92,65	136,71	136,72
0,01101	92,65	141,60	139,16
0,02053	92,65	141,28	141,29
0,03278	92,65	146,07	146,09
0,04235	92,65	150,82	147,77
0,05217	92,65	149,90	149,93
0,06071	92,65	148,58	151,24
0,07501	92,65	148,95	153,58
0,11115	92,65	150,63	158,66
T = 313,15 K			
0,00498	93,11	136,98	136,99
0,01101	93,11	140,48	140,49
0,02053	93,11	141,59	141,61
0,03278	93,11	145,95	145,97
0,04235	93,11	150,86	147,71
0,05217	93,11	149,69	149,72
0,06071	93,11	148,45	150,92
0,07501	93,11	148,71	153,09
0,11115	93,11	149,47	157,80

Tablica 5. (nastavak)

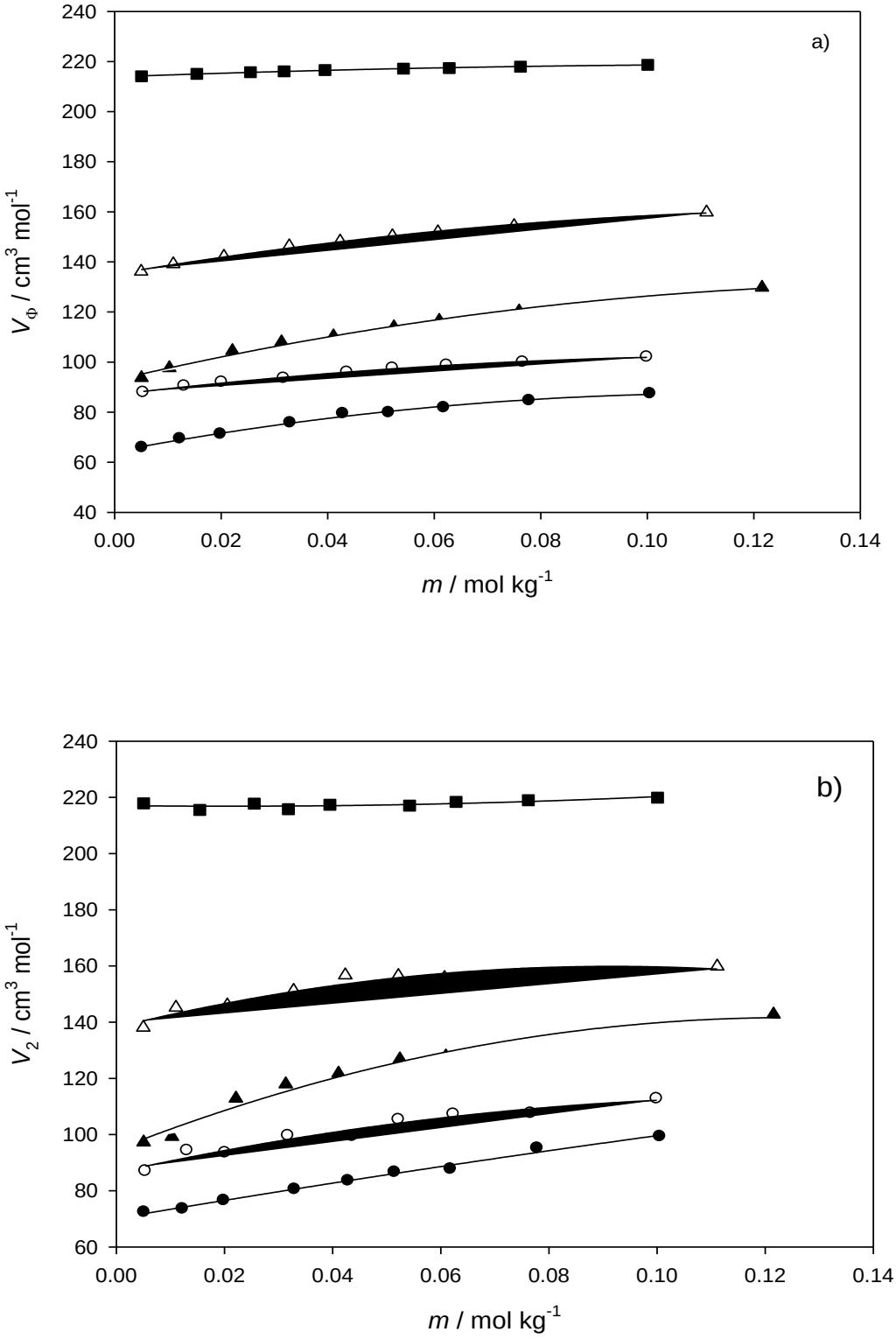
m / mol kg^{-1}	$\bar{V}_1$ / cm^3 mol^{-1}	$\bar{V}_2$ / cm^3 mol^{-1}	V_ϕ / cm^3 mol^{-1}
[hmim][Cl]			
T = 278,15 K			
0,00506	90,06	211,99	208,26
0,01542	90,05	211,11	209,83
0,02550	90,05	214,22	210,79
0,03183	90,05	213,16	211,33
0,03950	90,05	214,85	211,92
0,05424	90,05	214,90	212,51
0,06283	90,04	216,34	213,76
0,07621	90,04	216,95	214,11
0,10009	90,03	219,23	215,29
T = 283,15 K			
0,00506	90,47	212,69	210,17
0,01542	90,47	212,67	211,59
0,02550	90,47	215,95	212,33
0,03183	90,47	214,15	212,61
0,03950	90,46	216,11	213,30
0,05424	90,46	215,90	213,89
0,06283	90,46	217,00	214,83
0,07621	90,46	217,73	215,34
0,10009	90,45	218,82	216,08
T = 288,15 K			
0,00506	90,89	213,46	212,90
0,01542	90,89	213,40	213,73
0,02550	90,89	216,69	214,25
0,03183	90,89	214,85	214,53
0,03950	90,89	216,43	214,86
0,05424	90,88	216,29	215,33
0,06283	90,88	217,67	215,68
0,07621	90,88	218,19	215,99
0,10009	90,87	218,99	216,48
T = 293,15 K			
0,00506	91,32	214,41	211,83
0,01542	91,32	214,42	213,24
0,02550	91,32	217,19	213,94
0,03183	91,32	215,96	214,28
0,03950	91,32	217,59	214,87
0,05424	91,31	217,49	215,30
0,06283	91,31	218,67	216,30
0,07621	91,31	219,47	216,86
0,10009	91,30	221,42	217,66

Tablica 5. (nastavak)

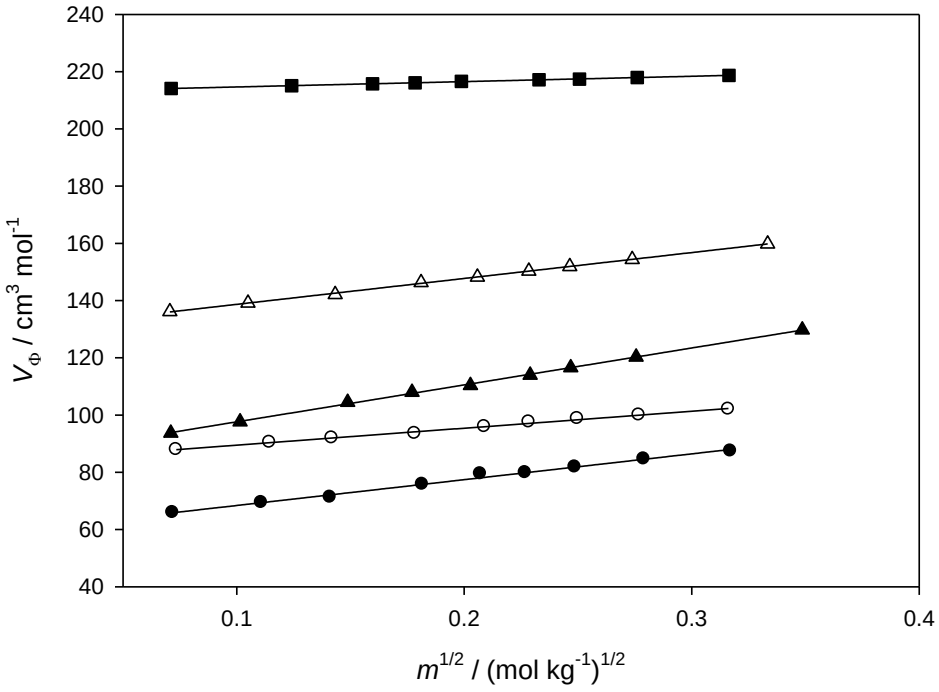
m / mol kg^{-1}	$\bar{V}_1$ / cm^3 mol^{-1}	$\bar{V}_2$ / cm^3 mol^{-1}	V_ϕ / cm^3 mol^{-1}
[hmim][Cl]			
T = 298,15 K			
0,00506	91,76	217,89	214,12
0,01542	91,76	215,56	215,08
0,02550	91,76	217,77	215,77
0,03183	91,75	215,81	216,12
0,03950	91,75	217,35	216,58
0,05424	91,75	217,06	217,14
0,06283	91,75	218,38	217,42
0,07621	91,75	219,01	217,94
0,10009	91,75	219,92	218,70
T = 303,15 K			
0,00506	92,20	215,44	214,82
0,01542	92,20	215,94	215,95
0,02550	92,20	218,03	216,60
0,03183	92,20	215,99	216,97
0,03950	92,20	217,84	217,38
0,05424	92,20	217,31	218,07
0,06283	92,20	218,29	218,30
0,07621	92,20	218,82	218,83
0,10009	92,20	219,90	219,91
T = 308,15 K			
0,00506	92,65	219,40	215,77
0,01542	92,65	216,82	216,83
0,02550	92,65	218,31	217,48
0,03183	92,65	216,38	217,85
0,03950	92,65	218,34	218,35
0,05424	92,65	217,92	218,90
0,06283	92,65	218,95	218,96
0,07621	92,65	219,73	219,74
0,10009	92,65	220,66	220,68
T = 313,15 K			
0,00506	93,11	217,20	217,20
0,01542	93,11	217,72	217,72
0,02550	93,11	219,84	218,53
0,03183	93,11	217,27	218,84
0,03950	93,11	219,25	219,26
0,05424	93,11	218,82	219,76
0,06283	93,11	219,86	219,87
0,07621	93,11	220,66	220,67
0,10009	93,11	222,40	221,17

Tablica 6. Parametri Massonove jednadžbe (23): V_Φ^o i S_V za ispitivane imidazolijeve kloridne ionske tekućine u butan-1-olu pri različitim temperaturama, *T*, te standardna pogreška i koeficijent korelacije, R^2

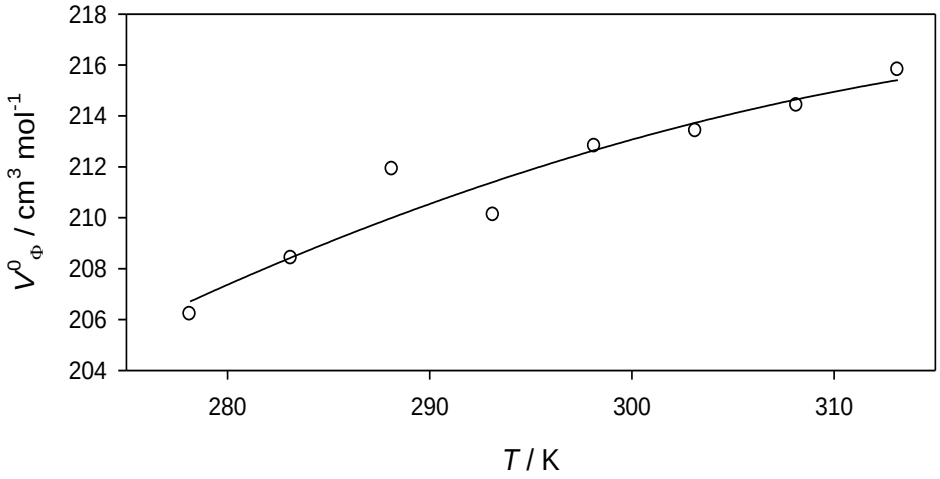
IL	*T* / K	V_Φ^o / $cm^3 mol^{-1}$	S_V / cm^3 kg mol^{-2}	R^2
[mim][Cl]	278,15	59,7 ± 0,5	93,4 ± 2,3	0,9957
	283,15	60,7 ± 0,6	85,8 ± 2,7	0,9927
	288,15	60,7 ± 0,6	87,9 ± 2,8	0,9930
	293,15	58,3 ± 0,5	94,1 ± 2,2	0,9960
	298,15	59,4 ± 0,6	90,2 ± 2,9	0,9928
	303,15	58,8 ± 0,4	89,4 ± 2,2	0,9958
	308,15	57,2 ± 0,4	93,9 ± 2,0	0,9968
	313,15	57,0 ± 0,4	95,0 ± 1,8	0,9972
[1,3-dmim][Cl]	278,15	82,6 ± 0,4	67,9 ± 2,0	0,9938
	283,15	82,7 ± 0,4	67,7 ± 2,1	0,9934
	288,15	83,4 ± 0,4	61,4 ± 1,9	0,9933
	293,15	84,1 ± 0,6	55,3 ± 2,8	0,9910
	298,15	83,5 ± 0,3	59,3 ± 1,5	0,9958
	303,15	82,0 ± 0,3	64,5 ± 1,4	0,9965
	308,15	79,8 ± 0,5	71,4 ± 2,2	0,9931
	313,15	81,5 ± 0,5	62,0 ± 2,2	0,9910
[emim][Cl]	278,15	82,2 ± 0,7	142,1 ± 3,5	0,9957
	283,15	82,4 ± 0,2	116,6 ± 0,7	0,9997
	288,15	84,3 ± 0,4	132,6 ± 1,8	0,9987
	293,15	84,4 ± 0,4	131,3 ± 1,9	0,9984
	298,15	84,9 ± 0,3	129,9 ± 1,5	0,9987
	303,15	84,6 ± 0,4	128,6 ± 1,7	0,9987
	308,15	84,6 ± 0,2	126,3 ± 1,1	0,9994
	313,15	84,5 ± 0,2	124,9 ± 1,0	0,9995
[bmim][Cl]	278,15	132,1 ± 0,4	78,0 ± 1,8	0,9959
	283,15	132,7 ± 0,2	78,0 ± 0,9	0,9990
	288,15	132,7 ± 0,5	75,3 ± 2,3	0,9930
	293,15	134,0 ± 0,6	68,8 ± 2,5	0,9903
	298,15	129,6 ± 0,2	90,5 ± 0,9	0,9993
	303,15	129,9 ± 0,3	87,9 ± 1,5	0,9980
	308,15	130,2 ± 0,5	85,3 ± 2,1	0,9956
	313,15	131,4 ± 0,5	79,1 ± 2,3	0,9943
[hmim][Cl]	278,15	206,2 ± 0,2	28,7 ± 0,9	0,9929
	283,15	208,4 ± 0,2	24,5 ± 0,8	0,9928
	288,15	211,9 ± 0,1	14,8 ± 0,2	0,9983
	293,15	210,1 ± 0,2	23,8 ± 0,8	0,9912
	298,15	212,8 ± 0,1	18,7 ± 0,2	0,9994
	303,15	213,4 ± 0,1	20,1 ± 0,4	0,9970
	308,15	214,4 ± 0,1	19,4 ± 0,6	0,9933
	313,15	215,8 ± 0,2	16,8 ± 0,7	0,9900



Slika 16. Ovisnost prividnog molarnog volumena, V_Φ (a) i parcijalnog molarnog volumena ILs, $\bar{V}_2$ (b) o molalitetu, *m* imidazolijevih kloridnih ionskih tekućina: (●) [mim][Cl], (○) [1,3-dmim][Cl], (▲) [emim][Cl], (Δ) [bmim][Cl] i (■) [hmim][Cl] u butan-1-olu pri 298,15 K



Slika 17. Ovisnost prividnog molarnog volumena, V_Φ, o korijenu molaliteta, $m^{1/2}$, (Massonova jednadžba (23)) za imidazolijeve kloridne ionske tekućine: (●) [mim][Cl], (○) [1,3-dmim][Cl], (▲) [emim][Cl], (Δ) [bmim][Cl] i (■) [hmim][Cl] u butan-1-olu pri 298,15 K



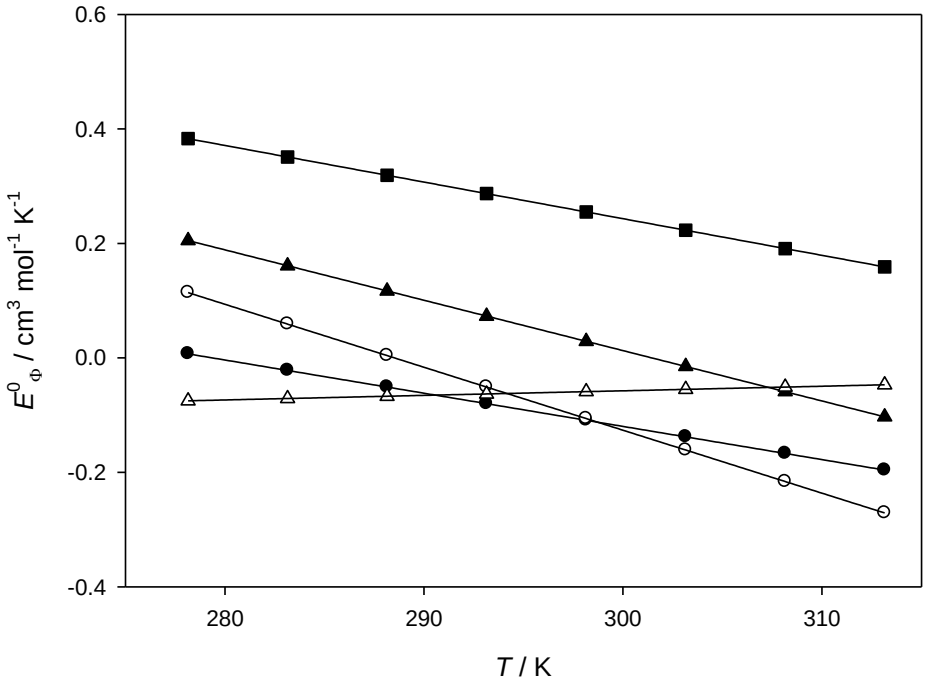
Slika 18. Ovisnost graničnog prividnog molarnog volumena, V_Φ^o, o temperaturi, *T*, za [hmim][Cl] u butan-1-olu

Derivacijom polinomne funkcije (54) u skladu sa izrazom (29) dobivena je granična prividna molarna ekspanzibilnost, E_Φ^0. Vrijednost E_Φ^0 i Hepplerovi koeficijenti (vidi izraz 33), za ispitivane temperature u ispitivanim otopinama (imidazolijeve kloridne ionske tekućine + butan-1-ol) dane su u tablici 7.

Tablica 7. Granične prividne molarne ekspanzibilnosti, E_Φ^o, i Hepplerovi koeficijenti pri različitim temperaturama, *T*, za ispitivane imidazolijeve kloridne ionske tekućine u butan-1-olu

E_Φ^o / cm^3 mol^{-1} K^{-1}								$\left(\frac{\partial^2 V_\Phi^o}{\partial T^2}\right)_p$
T/K : 278,15	283,15	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	
[mim][Cl]								
0,007	-0,022	-0,051	-0,080	-0,109	-0,138	-0,167	-0,196	–0,0058
[1,3-dmim][Cl]								
0,114	0,059	0,004	–0,051	–0,106	–0,161	–0,216	–0,271	–0,0110
[emim][Cl]								
0,205	0,161	0,117	0,073	0,029	–0,015	–0,059	–0,103	–0,0088
[bmim][Cl]								
–0,075	–0,071	–0,067	–0,063	–0,059	–0,055	–0,051	–0,047	+0,0008
[hmim][Cl]								
0,383	0,351	0,319	0,287	0,255	0,223	0,191	0,159	–0,0064

Na slici 19. dana je ovisnost E_Φ^o vrijednosti o temperaturi za ispitivane imidazolijeve kloridne ILs u butan-1-olu.



Slika19. Ovisnost granične prividne molarne ekspanzibilnosti, E_Φ^0, o temperaturi, T, za ispitivane imidazolijeve kloridne ionske tekućine: (●) [mim][Cl], (○) [1,3-dmim][Cl], (▲) [emim][Cl], (Δ) [bmim][Cl] i (■) [hmim][Cl] u butan-1-olu

4.RASPRAVA

Svijet kemije ionskih tekućina (ILs) datira još iz davne 1914. godine, kada je Paul Walden sintetizirao prvu IL, etilamonium nitrate [$EtNH_3$][NO_3] čije je talište iznosilo 12°C.[48] Prošlo je od tada dugo vremena dok ILs nisu postale predmet brojnih i intezivnih istraživanja. Posebno su istraživanja usmjerena na sintezi novih i funkcionalnih ILs, njihovu primjenu (npr. uklanjanje CO_2 i žive), te fizikalno-kemijsku karakterizaciju. Pregledom baze podataka Web of Science za period od 2017. do danas vidi se da je publicirano preko 1400 radova na tu temu, što govori o važnosti ovih spojeva, koji neki zovu i „zelena“ otapala. Naime, ILs možemo smatrati elektrolitom, ali i otapalom.

U ovom radu ispitana su volumetrijska svojstva pet imidazolijevih kloridnih ILs ([mim][Cl], [1,3-dmim][Cl], [emim][Cl], [bmim][Cl] i [hmim][Cl] u butan-1-olu. Naime, mjerena je gustoća, korištenjem preciznog automatskog mjerača gustoće Anton Paar DMA4500 M, u funkciji molaliteta otopine i temperature. Eksperimentalni podaci za gustoću ILs u butan-1-olu prikazani su u tablici 4. Radi ilustracije i jasnije predodžbe, ovisnost gustoće o molalitetu ILs pri raznim temperaturama prikazana je na slici 13. Na slici 14. dana je ovisnost gustoće o temperaturi pri različitim molalitetima ILs na primjeru dvije korištene ILs, tj. [mim][Cl] i ([hmim][Cl]. Iz grafičkih prikaza se vidi da gustoća kontinuirano raste, za pojedinu ILs, s porastom molaliteta, te opada s porastom temperature. Na slici 15. dana je također ovisnost gustoće otopina imidazolijevih kloridnih ILs u funkciji dužine alkilnog lanca ili o broju C-atoma u lancu. Za [mim][Cl], [1,3-dmim][Cl], [emim][Cl] i [bmim][Cl] razlike među izmjerenim gustoćama su male; jedino [hmim][Cl] pokazuje znatno nižu vrijednost gustoće u odnosu na ostale ispitivane ILs pri stalnoj temperaturi.

Iz gustoća danih u tablici 4. izračunati su prividni molarni volumeni, V_Φ, ispitivanih otopina ILs u butan-1-olu, korištenjem izraza (22). Također su izračunati parcijalni molarni volumeni otapala, $\overline{V}_1$, i parcijalni molarni volumeni ILs, $\overline{V}_2$, pomoću izraza (52) i (53) pomoću računalnog programa napravljenog u Excelu. Te su vrijednosti pri različitim temperaturama i molalitetima dani u tablici 5. Na slici 16 a) prikazana je ovisnost vrijednosti V_Φ o molalitetu ILs u butan-1-olu pri 298,15 K, dok je

na slici 16 b) prikazana ovisnost $\overline{V}_2$ za istraživane ILs u butan-1-olu također pri stalnoj temperaturi od 298.15 K. Iz slike se vidi da oba parametra uglavnom rastu s porastom molaliteta. Vrijednosti V_Φ i $\overline{V}_2$ se mijenjaju u slijedećem nizu: [mim][Cl] < [1,3-dmim][Cl] < [emim][Cl] < [bmim][Cl] < [hmim][Cl].

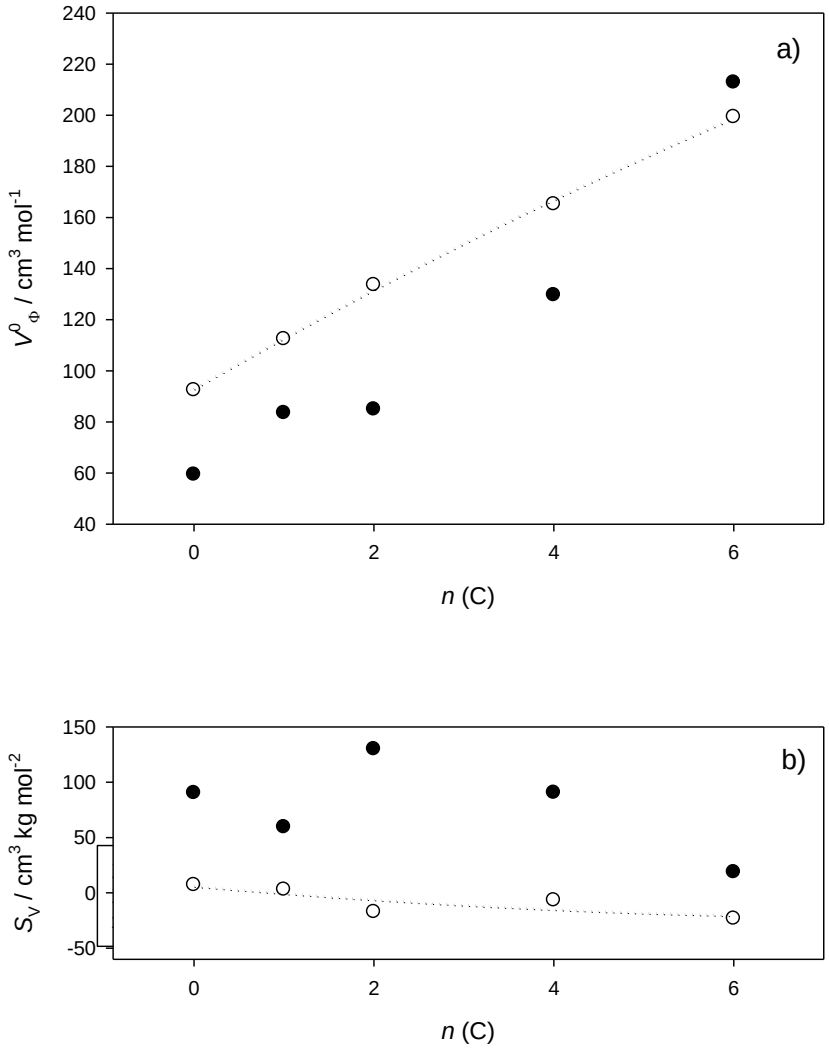
Korištenjem Massonove jednadžbe (23) određene su vrijednosti graničnog prividnog molarnog volumena, V_Φ^0, i interakcijski koeficijent, S_V. Podaci linearnog fita odsječak i nagib pravca su prikazani u tablici 6. pri svim radnim temperaturama. Ovisnost vrijednosti V_Φ o korijenu molaliteta pri 298,15 K za istraživane imidazolijeve kloridne ILs u butan-1-olu je prikazana na slici 17. Koeficijent korelacije, R^2 je zadovoljavajuće vrijednosti (blizu 1) te je dobivena i niska standardna pogreška tih parametara. Vrijednosti V_Φ^0 se mijenjaju u slijedećem nizu: [mim][Cl] < [1,3-dmim][Cl] < [emim][Cl] < [bmim][Cl] < [hmim][Cl]. U navedenom nizu mijenja se i ionska solvatacija, tj. ona je najjače izražena za [hmim][Cl] u butan-1-olu. Interakcijski koeficijent Massonove jednadžbe, S_V, je pozitivan pri svim temperaturama i vrijednost mu je najveća za [emim][Cl], a najniža je za [hmim][Cl]. Pozitivna vrijednost upućuje na jaka ion-ion međudjelovanja istraživanih ILs u butan-1-olu. Ovisnost vrijednosti V_Φ^0 o temperaturi može se opisati polinomom drugog reda (vidi sliku 18). Za istraživane sustave dobiveni su sljedeći polinomi (vidi izraze pod 54).

Derivacijom poninomnih funkcija (54) u skladu s izrazom (29) izračunata je granična molarna ekspanzibilnost, E_Φ^0. Korištenjem izraza (33) određeni su i Hepplerovi koeficijenti za sve istraživane ILs u butan-1-olu. Te su vrijednosti sumirane u tablici 7. Na slici 19. dana je ovisnost vrijednosti E_Φ^0 o temperaturi za ispitivane ILs u butan-1-olu. Iz tablice 7. i slike 19. vidi se da vrijednosti E_Φ^0 za sve ispitivane ILs opadaju s porastom temperature (negativan temperaturni koeficijent), osim za [bmim][Cl] gdje je vrijednost izrazito mala (pozitivan temperaturni koeficijent) i blizu nule. Prema vrijednosti Hepplerovog koeficijenta, ILs se mogu razvrstati u 3 kategorije:

a) ionske tekućine sa svojstvima razlaganja strukture (eng. „structure-breaker“),
b) ionske tekućine sa svojstvima stvaranja strukture (eng. „structure-maker“),
c) ionske tekućine graničnih svojstava (eng. borderline).

Ako je Hepplerov koeficijent negativan to ukazuje na ponašanje pod a); ako je on pozitivan to se odnosi na b), te ako je ta promjena mala (blizu nule) to je slučaj pod c). Prema vrijednosti Hepplerovo koeficijenta u našem radu, mogu se izvesti sljedeći zaključci: sve ispitivane imidazolijeve kloridne ionske tekućine u butan-1-olu su „structure-breakers"; jedino [bmim][Cl] pokazuje malu pozitivnu promjenu, ali koja je blizu nule, te se može smatrati kao „borderline".

Konačno, izvršena je usporedba vrijednosti graničnog prividnog molarnog volumena, V_Φ^0, (slika 20. a) i interakcijskog koeficijenta, S_V (slika 20. b) o duljini alkilnog lanca u butan-1-olu (naš rad) s podacima iz literature za vodeni medij.[13] Vrijednosti V_Φ^0 u oba otapala rastu s porastom duljine alkilnog lanca IL; vrijednosti V_Φ^0 su niže u butan-1-olu u odnosu na vodu, a jedino [hmim][Cl] pokazuje nešto veću vrijednost. Dakle, jača solvatacija je prisutna u vodenom mediju. Vrijednosti S_V za ILs u butan-1-olu su izrazito pozitivne u odnosu na one u vodenom mediju, što znači da su ionske interakcije jače izražene u butan-1-olu u odnosu na vodeni medij.



Slika 20. Usporedba vrijednosti a) graničnog prividnog molarnog volumena, V_Φ^o, i interakcijskog koeficijenta, S_V, o duljini alkilnog lanca IL, n (C): (●) – ovaj rad u butan-1-olu, (○) – podaci iz literature za vodu, pri T = 298.15 K

5.ZAKLJUČCI

Na temelju rezultata volumetrijskih studija pet imidazolijevih kloridnih ionskih tekućina u butan-1-olu mogu se izvesti sljedeći zaključci:

1. Gustoće otopina istraživanih imidazolijevih kloridnih ILs rastu kontinuirano s porastom molaliteta te opadaju s porastom temperature. Promjena gustoće ILs u ovisnosti o dužini alkilnog lanca je mala, osim za [hmim][Cl].
2. Vrijednosti prividnog molarnog volumena, V_Φ, i parcijalnog molarnog volumena ILs, $\overline{V}_2$, se mijenjaju u slijedećem nizu: [mim][Cl] < [1,3-dmim][Cl] < [emim][Cl] < [bmim][Cl] < [hmim][Cl]. Vrijednosti $\overline{V}_1$ za butan-1-ol se praktički ne mijenjaju s povećanjem molaliteta.
3. Vrijednosti graničnog prividnog molarnog volumena, V_Φ^0, se mijenjaju u slijedećem nizu: [mim][Cl] < [1,3-dmim][Cl] < [emim][Cl] < [bmim][Cl] < [hmim][Cl]. U navedenom nizu mijenja se i ionska solvatacija, tj. ona je najjače izražena za [hmim][Cl] u butan-1-olu. Interakcijski koeficijent Massonove jednadžbe, S_V, je pozitivan pri svim temperaturama i vrijednost mu je najveća za [emim][Cl], a najniža je za [hmim][Cl]. Pozitivna vrijednost upućuje na jaka ion-ion međudjelovanja svih istraživanih ILs u butan-1-olu.
4. Sve ispitivane imidazolijeve kloridne ionske tekućine u butan-1-olu su „structure-breakers“; jedino [bmim][Cl] pokazuje malu pozitivnu promjenu, ali koja je blizu nule, te se može smatrati kao „borderline“.
5. Usporedba naših podataka za V_Φ^0 te za S_V s istima u vodenom mediju ukazuju na jaču solvataciju ILs u vodi, ali i slabiju ionsku interakciju u vodenom mediju u odnosu na butan-1-ol.

6.LITERATURA

1. *M. Bešter-Rogač*, Ionic Liquids: Simple or Complex Electrolytes, Acta Chim.Slov. 2020, 67, str. 1-14
2. *M. J. Earle, K.R.Seddon*: Ionic liquids. Green solvents for the future, Pure Appl. Chem., **72 (**2000) 7, 1391-1398.
3. *G. Laus* et al., Ionic Liquids: Current Developments, Potential And Drawbacks For Industrial Applications, Lenzinger Ber, **84** (2005), 71-85.
4. *M. Cvjetko Bubalo, K. Radošević, I. Radojčić Redovniković, J. Halambek, J. Vorkapić-Furač* i *V. Gaurina Srček,* Ionske kapljevine – razvoj i izazovi industrijske primjene, razvoj i izazovi industrijske primjene, Kem. Ind. **63** (5-6) 163−171 (2014)
5. *T. M. Letcher*, Developments and Applications in Solubility, RSC Publishing, Cambridge, 2007, str. 19-29, 41-55, 131-147, 153-168.
6. *I. Filipović, S. Lipanović,* Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1982, str. 396-417.
7. https://en.wikipedia.org/wiki/Solvent (09.09.2021)
8. *F. Yang, P. Feng*, Densities and Viscosities of Ionic Liquid with Organic Solvents, Appl. Sci. 2020, 10, 8342
9. https://hr.wikipedia.org/wiki/Energija_aktivacije (09.09.2021.)
10. https://en.wikipedia.org/wiki/Conductivity_(electrolytic) (09.09.2021.)
11. https://hr.wikipedia.org/wiki/Tenzid (09.09.2021.)
12. *M. Bešter-Rogač, M. V. Fedotova, S. E. Kruchininb, M. Klahn*, Mobility and association of ions in aqueous solutions: the case of imidazolium based ionic liquids, Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, 18, 28594—28605
13. *R. Tomaš, A. Tot, J. Kuhar, M. Bešter-Rogač* , Interactions in aqueous solutions of imidazolium chloride ionic liquids [Cnmim][Cl] (n=0, 1, 2, 4, 6, 8) from volumetric properties, viscosity B-coefficients and molecular dynamics simulations, J. Mol. Liq. **254** (2018) 267–271
14. *S. T. Handy*, Ionic Liquids – Classes and Properties, InTech, Rijeka, 2011.
15. *B. Kirchner(ur.),*Top. Curr. Chem.: Ionic Liquids. Vol. 290, Springer- Verlag Berlin Heidelberg, 2009, str. 185 – 207.
16. https://en.wikipedia.org/wiki/Ionic_liquid (10.09.2021.)
17. *M. A. Navara*, Ionic liquids as safe electrolyte components for Li-metal and Liion batteries, Mat. Res. Soc.**38** (2013) 548–552.
18. *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).
19. *M. Deetlefs, K. R. Seddon*, (2010) Assessing the greenness of some typical laboratory ionic liquid preparations. Green Chem. **12** (2010) 17-30.
20. *A. Matic, B. Scrosati, Guest Editors*, Ionic liquids for energy applications, MRS Bull. 38 (2013) 533–537.
21. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/263 (12.09.2021.)
22. https://en.wikipedia.org/wiki/1-Butanol (12.09.2021.)
23. *B. B. Gurung, M. N. Roy*, Solute-Solvent Interactions in Industrially Important Solvent Media, VDM Verlag Dr. Müller, Saarbrücken, 2010, str. 29 – 39.
24. URL:http://www.colby.edu/chemistry/PChem/lab/PartMolalV.pdf (13.09.2021.)

25. URL: www.chem.arizona.edu/~salzmar/480a/480ants/mixpmqis/mixpmqis.html (13.09.2021.)
26. URL: http://www.le.ac.uk/chemistry/thermodynamics/pdfs/500/Topic0250.pdf (13.09.2021.)
27. *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. Liq. **178** (2013) 94 – 98.
28. *M. Vraneš, A. Tot, St. Armaković, S. Armaković, S. Gadžurić,* Structure making properties of 1-(2-hydroxylethyl)-3-methylimidazolium chloride ionic liquids, J.Chem. Thermodyn. **95** (2016) 174 – 179.
29. *P. A. Tipler, G. Mosca*, Physics for Scientists and Engineers, Vol. 1, Worth Publishers, New York, 2008.
30. 10. URL: http://physics.info/expansion/ (13.09.2021.)
31. URL: http://physics.info/expansion/summary.shtml (13.09.2021.)
32. *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.
33. *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. Thermodyn. **93** (2016) 164 – 171.
34. *L. G. Hepler,*Thermalexpansionandstructurein water andaqueoussolutions, Can. J. Chem. **47** (1969) 4613 – 4617.
35. *W. P. Mason (ur.),* Properties of Gases, Liquids, and Solutions: Principles and Methods, Vol. 2 – dio A, Academic Press Inc., New York, 1965., str. 351-373.
36. *P. Frauenfelder, P. Huber*, Introduction to Physics: Mechanics, Hydrodynamics Thermodynamics, Vol.1, Ernst Reinhart Verlag, Basel, 1965., str. 244-333.
37. *H. Jürgen Hinz,* Thermodynamic Data for Biochemistry and Biotechnology, Vol. 1, Springer-Verlag , Berlin Heidelberg, 1986., str. 129-147.
38. AZoM, Volume and Density Definitions and Determination Methods - Supplier Data By Micromeritics, Azo Materials, 2006.
39. *P. A. Webb*, Volume and Density Determinations for Particle Technologists, February 2001
40. URL : https://hr.wikipedia.org/wiki/Areometar (14.09.2021.)
41. URL:http://www.mt.com/us/en/home/supportive_content/product_information_faq/Comparision_measuring_methods_for_DERE.html (14.09.2021.)
42. *M. Bončina, J. Cerar, A. Godec, B. Hribar Lee, A. Jamnik, J. Lah, A. Lajovic, M. Lukšič, Č. Podlipnik, I. Prislan, J. Reščič, B. Šarac, M. Tomšič, G. Vesnaver*, Fizikalna kemija – praktikum, Ljubljana: Založba UL FKKT, 2011, 7–9.
43. *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.
44. *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. Thermodyn. **40** (2008) 695-701.
45. Instruction manual DMA 4500M, DMA 4500M and DMA 5000M, Anton Paar, Graz, 2012.

46. *M. Glumac*, Volumetrijska svojstva vodenih otopina 1,2-dimetilimidazolijevog klorida pri različitim temperaturama, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, rujan 2016.
47. *A. Pensa*, Volumetrijska svojstva otopina 1-etil-3-metilimidazonijevog klorida u metanolu pri različitim temperaturama, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, rujan 2018.
48. *T. Welton*, Ionic liquids: A brief history, Biophy. Rev., **10** (2018), published online, 691-706