Volumetrijska svojstva otopina 1-etil-3-metilimidazolijevog klorida u butan-2-olu pri različitim temepraturama

Vlaić, Ivan

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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:167:743892

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

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 1-ETIL-3-METILIMIDAZOLIJEVOG KLORIDA U BUTAN-2-OLU PRI RAZLIČITIM TEMPERATURAMA

ZAVRŠNI RAD

IVAN VLAIĆ
Matični broj studenta: 1347

Split, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

VOLUMETRIJSKA SVOJSTVA OTOPINA 1-ETIL-3-METILIMIDAZOLIJEVOG KLORIDA U BUTAN-2-OLU PRI RAZLIČITIM TEMPERATURAMA

ZAVRŠNI RAD

IVAN VLAIĆ
Matični broj studenta: 1347

Split, rujan 2020.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY
CHEMICAL ENGINEERING

VOLUMETRIC PROPERTIES OF SOLUTIONS OF 1-ETHYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM CHLORIDE IN BUTAN-2-OL AT DIFFERENT TEMPERATURES

BACHELOR THESIS

IVAN VLAIĆ
Parent number: 1347

Split, Septembar 2020.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij kemijske tehnologije: Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

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

VOLUMETRIJSKA SVOJSTVA OTOPINA 1-ETIL-3-METILIMIDAZOLIJEVOG KLORIDA U BUTAN-2-OLU PRI RAZLIČITIM TEMPERATURAMA

Ivan Vlaić, 1347

Sažetak: Mjerene su gustoće umjereno razrijeđenih otopina 1-etil-3-metilimidazolijevog klorida (EMImCl) u butan-2-olu pri različitim temperaturama, Θ = 15, 20, 25 i 30 °C. Iz dobivenih gustoća, određena su volumetrijska svojstva (prividni i parcijalni molarni volumeni) EMImCl u butan-2-olu. Korištenjem Massonove jednadžbe izračunati su prividni granični molarni volumen i interakcijski koeficijent. Iz prividnog graničnog molarnog volumena, određenog pri različitim temperaturama, također je izračunata prividna granična molarna ekspanzibilnost za EMImCl u butan-2-olu pri svim radnim temperaturama – ti su podaci dali uvid u svojstva EMImCl u butan-2-olu.

Ključne riječi: ionske tekućine, 1-etil-3-metilimidazolijev klorid, butan-2-ol

Datum obrane: 24. rujna 2020.

Jezik izvornika: hrvatski

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Undergraduate study of Chemical Technology: Chemical Engineering

Scientific area: Technical Sciences
Scientific field: Chemical engineering
Technical assistance: Renato Tomaš --PhD, Associate Professor

VOLUMETRIC PROPERTIES OF SOLUTIONS OF 1-ETHYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM CHLORIDE IN BUTAN-2-OL AT DIFFERENT TEMPERATURES

Ivan Vlaić, 1347

Abstract: The densities of moderately dilute solutions of the 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride (EMImCl) in butan-2-ol were measured (using Anton-Paar DMA 4500M densimeter) at diferent temperatures, Θ = 15, 20, 25 and 30 **°C**. From the obtained density data, volumetric properties (apparent molar volumes and partial molar volumes) have been evaluated. The volumetric data have been analyzed using Masson's equation. The limiting apparent molar volume or partial molar volume at infinite dilution, and the slope of Masson's equation at different temperatures for EMImCl in butan-2-ol have been interpreted in terms of ionion and ion-solvent interactions, respectively. In addition, negative values in the whole temperature range for the limiting apparent molar expansibility indicates structure breaking properties of EMImCl in butan-2-ol.

Keywords: ionic liquids, 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride, butan-2-ol
Defence date: 24 Septembar 2020
Original in: Croatian
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 2020. godine.

Zahvaljujem se izv.prof.dr.sc. Renatu Tomašu što mi je pomagao savjetima prilikom pisanja ovog rada. Također se zahvaljujem na strpljenju i razumijevanju.

Ivan Vlaić

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA:

1. Izmjeriti gustoće 1-etil-3-metilimidazolijevog klorida (EMImCl) u butan-2-olu u području molaliteta od ~ 0,005 do ~ 0,1 mol kg^{-1} pri različitim temperaturama (Θ = 15, 20, 25, 30 i 35 °C).

2. Odrediti parcijalne molarne volumene butan-2-ola i EMImCl pri različitim temperaturama.

3. Odrediti prividni molarni volumen EMImCl u butan-2-olu pri različitim temperaturama.

4. Odrediti parametre Massonove jednadžbe za EMImCl u butan-2-olu: granični prividni molarni volume i interakcijski koeficijent iona.

5. Odrediti prividnu molarnu ekspanzibilnost EMImCl u butan-2-olu.

6. Raspraviti rezultate eksperimenta u svjetlu ion-ion i ion-otapalo međudjelovanja. Rezultate usporediti s podacima u vodenom mediju.

SAŽETAK:

Mjerene su gustoće umjerno razrijeđenih otopina EMImCl u butan-2-olu pri različitim temperaturama (Θ = 15, 20, 25, 30 i 35 °C), korištenjem automatskog mjerača gustoće Anton Paar DMA 4500M. Iz izmjerenih gustoća, određena su volumetrijska svojstva: prividni i parcijalni molarni volumeni EMImCl u butan-2-olu. Prividni granični molarni volume i interakcijski koeficijent izračunati su korištenjem Massonove jednadžbe. Iz prividnog graničnog molarnog volumena, određenog pri različitim temperaturama, izračunata je prividna granična molarna ekspanzibilnost za EMImCl u butan-2-olu. Rezultati su raspravljeni i uspoređeni s podacima za vodeni medij.

Ključne riječi:

1-etil-3-metilimidazolijev klorid, butan-2-ol, ionske tekućine, volumetrijska svojstva

ABSTRACT:

The densities of moderately dilute solutions of EMIMCl ionic liquid i butan-2-ol were measured using authomatic densimeter Anton-Paar DMA 4500M, at different temperatures, Θ = 15, 20, 25, 30 and 35 °C. From the measured densities, volumetric properties as apparent molar volumes and partial molar volumes have been evaluated. The volumetric data have been analysed using Masson's equation. The limiting apparent molar volume at infinite dilution, and the slope of Masson's equation at different temperatures for EMImCl in butan-2-ol have been interpreted of ion-ion and ion-solvent interactions, respecticely. All results for EMImCl in butan-2-ol are discussed and compared with water medium.

Keywords: 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride, butan-2-ol, ionic liquids, volumetric properties

Sadržaj

1. UVOD..... 1
1. OPĆI DIO..... 3
2.1. Ionske tekućine..... 3
2.1.1. Primjena ionskih tekućina.....4
2.2. Otapala..... 6
2.2.1. Butan-2-ol.....7
2.3. Termodinamička svojstva otopina.....8
2.3.1. Prividni i parcijalni molarni volumen.....10
2.3.2. Eskpanzibilnost, kompresibilnost i koeficijent toplinske ekspanzije..... 14
2.3.3. Metode mjerenja gustoće..... 17
3.EKSPERIMENTALNI DIO.....21
3.1. Materijali.....21
3.2. Priprema otopine.....21
3.3. Mjerenje gustoće otopina.....22
3.4. Rezultati..... 24
3.4.1. Eksperimentalni podaci.....24
Nastavak tablice 3..... 26
3.4.2. Računski-volumetrijski podaci..... 26
4. RASPRAVA..... 30
5. ZAKLJUČCI.....32
6. LITERATURA..... 34

1. UVOD

Posljednjih dvadesetak godina intenzivno se razvija nova skupina tekućina. Riječ je o tzv. ionskim tekućinama koje su nisko-temperaturne taline soli i sadrže isključivo ione. Ove su tekućine zahvaljujući svojim jedinstvenim svojstvima kao što su nehlapljivost, nezapaljivost, kemijska, termička i elektrokemijska stabilnost te visoka ionska vodljivost gotovo idealni 'zeleni' elektroliti.

Međutim, njihov nedostatak, koji je uostalom svojstvo svakog tekućeg elektrolita, jest fluidnost. To znači da postoji potencijalni rizik istjecanja takvog elektrolita, što ozbiljno ugrožava siguran rad elektrokemijskog uređaja.

Upravo su zbog toga najnovija svjetska istraživanja usmjerena na geliranje ionskih tekućina različitim vrstama gelatora kao što su polimeri, supramolekulski gelatori ili anorganske nanočestice. Cilj je tih istraživanja omogućiti pripravu novih materijala koji bi zadržali povoljna svojstva ionskih tekućina, ali u obliku koji je praktičniji za uporabu. Naime, dobar gelator efikasno gelira ionsku tekućinu, ali istovremeno minimalno utječe na dinamiku njezinih sastavnih iona.[1]

Specifičnost ionskih tekućina je što, za razliku od klasičnih otapala, nisu građene od molekula već od iona. Kationi u ionskim kapljevinama najčešće su različito supstituirane velike organske molekule niske simetrije, koji sadrže pozitivno nabijen dušikov, sumporov ili fosforov atom (npr. N,N'-dialkilimidazolijev, N-alkilpiridinijev, N-alkilmorfolinijev, N-alikilpikolinijev, N,N'-dialkilpirazolijev, alkilamonijev, alkil-fosfonijev, alkilsulfonijev i tiazolijev kation).

Općenito je prihvaćeno da ionske kapljevine pripadaju skupini polarnih otapala s polarnošću između vode i kloriranih organskih otapala (slično nižim alkoholima i formamidu) i upravo su zbog toga izvrsna otapala za različite organske, anorganske i polimerne spojeve. Naime, ionske kapljevine, kao i organska otapala, interakcije s različitim komponentama ostvaruju pomoću vodikovih veza, veza dipol-dipol i van der Waalsovih interakcija, ali uz to i pomoću elektrostatskih interakcija, čime je omogućeno izvrsno miješanje ionskih kapljevina i polarnih komponenti.

Zbog velikog broja kombinacija kationa i aniona procjenjuje se da je moguće pripraviti oko 10^{18} strukturno različitih ionskih kapljevina (za usporedbu, oko 600 molekularnih otapala trenutačno je u primjeni). Upravo to jedno je od najvažnijih svojstava ionskih kapljevina koje omogućava dizajniranje njihovih fizikalnih i kemijskih svojstava modifikacijom odnosno izmjenom aniona i/ili kationa.[2]

U ovom radu, ispitana su volumetrijska svojstva (parcijalni i prividni molarni volumen) 1-etil-3-metilimidazolijevog klorida (EMImCl) u butan-2-olu u ovisnosti o temperaturi i koncentraciji. Volumetrijski, tj. termodinamički parametri za EMImCl u butan-2-olu dobiveni su preciznim mjerenjem gustoće korištenjem mjerača gustoće (denzitometar) Anton Paar DMA 4500M. Iz temperaturne ovisnosti graničnog prividnog molarnog volumena EMImCl u butan-2-olu određena je njegova molarna ekspanzibilnost.

1. OPĆI DIO

2.1. Ionske tekućine

Ionske tekućine su organske soli sa točkom tališta nižom od 100°C. Strukture ionskih tekućina prepoznatljivim čine parovi organskih kationa sa anionima. Ono što ih također čini posebnim su svojstva kao nepromjenjivost, visoka termalna stabilnost te visoka ionska provodljivost.[3]

Zbog odličnih fizičkih svojstava, kao što je mala isparljivost i općenito neznatna sklonost promjenama, ionske tekućine se često koriste kao otapala i elektroliti. Kao prikladne tvari za širok izbor primjene one su predmet mnogih istraživanja. Uspoređujući ionske tekućine s otapalima došlo se do zaključka da su ionske tekućine mnogo kompleksnije od molekularnih otapala. Razlike u osnovnim i međufaznim strukturama su ogromne. Velika strukturna raznolikost je prisutna u samoj prirodi iona koji se mogu koristiti. Isto tako, orijentacija iona u tekućoj fazi je drugačija. Rastući broj recenzija koje se bave fizikalno-kemijskim svojstvima ionskih tekućina u čistom stanju doveo je do istraživanja mješavine sa molekularnim kootapalima.[4]

Istraživanja o orijentaciji iona ionskih tekućina u različitim organskim otapalima otkrivaju da ionsko uparivanje ovisi o entropiji. Isto tako, uparivanje iona povezano je sa desolvacijom kationa, te interakcijom izmedu kationa i otapala. Niska temperatura tališta najistaknutije je svojstvo ionskih tekućina, a posljedica je male vrijednosti energije kristalne rešetke zbog velikih i asimetričnih kationa i aniona pravilne strukture te zbog slabih interakcija između iona koje su uzrokovane delokaliziranim nabojem na kationu i anionu.[5]

Stoga, ionske tekućine prema svojim svojstvima mogu biti predstavnici jednostavnih soli do struktura sličnih tekućim kristalima. Još uvijek postoji mnogo neistraženih mogućnosti za manipuliranje njezinim strukturama kontrolirajući funkcije i primjenu ionskih tekućina.[4]

2.1.1. Primjena ionskih tekućina

Ionske tekućine su se prvo počele upotrebljavati kao otapala u elektrokemiji (elektroliti u baterijama i kondenzatorima) te u gorivnim i solarnim ćelijama, zbog dobre električne provodljivosti. Primjenjuju se u biotehnologiji u različitim (bio)katalizama i pročišćavanju proteina. U (bio)katalitičkim reakcijama one se mogu koristiti kao otapalo ili sredstvo za imobilizaciju (bio)katalizatora te kao sredstvo za ekstrakciju.[6]

Korištenje i proizvodnja energije nesumnjivo su glavni uzroci zagađenja naših gradova i trenutnih klimatskih promjena. Jedan od najvećih zadataka s kojima se danas susrećemo je problem emisija koje nastaju iz trasnportnih vozila. U ovom problemu trebamo istaknuti potencijal ionskih tekućina u primjeni energije. Ionske tekućine kao rješenje, mogu pridonijeti prijelazu na održivu proizvodnju i uporabu električne energije.[7]

Tijekom proteklog desetljeća ionske tekućine su predstavljale optimalne elektrolite za litijeve baterije. Među materijalima, metal litija ima najveći specifični kapacitet (do 3860 mA h g^{-1}) kao negativna elektroda. Lako zapaljiva organska otapala, obično korištena sa litijevim baterijama kao što su alkilni karbonati, glavni su uzrok toplinske nestabilnosti u slučaju kratkog spoja ili u slučaju prekomjernog punjenja. Ionske tekućine, u cijelosti sastavljene od iona, pri sobnoj temperaturi u tekućem stanju, su odlični alternativni elektroliti i/ili komponente elektrolita s obzirom na izvanredna svojstva kao što su dobra toplinska i elektrokemijska stabilnost, visoka ionska provodljivost, zanemariv tlak pare. Litij ionska baterija najčešće u svojoj strukturi sadrži grafitnu anodu, katodu formiranu sa litij metalnim oksidima (LiMO2,) i elektrolita sastavljenih od otopine litijeve soli u smjesi organskih otapala.[8]

Superkondenzatori koji se još nazivaju i elektrokemijski kondenzatori, ističu velikom gustoćom snage koju mogu isporučiti, a koja im daje prednost pred ostalim elektrokemijskim spremnicima i pretvornicima. Rad superkondenzatora temelji se na istim principima kao i rad konvencionalnih kondenzatora.

Međutim, razvojem tehnologije omogućena je izvedba kondenzatora značajno većih površina elektroda i manjeg razmaka među njima zbog čega je povećan kapacitet i količina energije koju je moguće pohraniti u kondenzator pri jednakom iznosu napona.[9]

Ionske tekućine privukle su značajnu pozornost u kontekstu uporabe kao 'zelena' otapala. U posljednje vrijeme ionske tekućine su zanimljive kao elektroliti i/ili komponente elektrolita u nekoliko elektrokemijskih uređaja. Mnoge studije pokazuju da korištenje elektrolita koji sadrže ionske tekućine omogućuje uspješnost rada EDLCs-a (dvoslojni električni kondenzatori) sa radnim naponima značajno višim od 3V. Budući da ovi elektroliti ne sadrže isparljive organske spojeve nego samo soli (Ils), oni se često nazivaju elektroliti bez otapala. Dvije najbolje i najčešće korištene vrste aprotičnih ionskih tekućina koje se smatraju potencijalnim elektrolitima za EDLC-s zasnivaju se na pirolidinijevim i imidazolijevim kationima.[10]

Gorivne ćelije su uređaji koji neposredno pretvaraju kemijsku u električnu energiju, a sastoje se od dvaju elektroda uronjenih u isti elektrolit. Gorivna ćelija će proizvoditi energiju u obliku električne struje i topline dokle bude opskrbljena gorivom.[11] Ionske tekućine možemo podijeliti na dvije skupine: tipične ionske tekućine koje obično nastaju alkilacijom odgovarajućeg amina, nakon čega slijedi reakcija izmjene aniona. Takve ionske tekućine u svojoj strukturi nemaju zamjenjive protone (aktivne protone). Nazivaju se aprotične ionske tekućine. S druge strane ionske tekućine koje nastaju reakcijama neutralizacije između Bronstedove kiseline (proton donor) i Bronstedove baze (proton akceptor). Takve ionske tekućine imaju 'aktivne' protone i nazivaju se protičnim ionskim tekućinama. Omjer provodljivosti protona i ukupne ionske provodljivosti je važan parametar u određivanju izvedbe elektrolita u kontekstu primjene za gorivne ćelije.[12]

2.2. Otapala

Otapalo je tekuća tvar koja otapa drugu krutu, plinovitu ili tekuću tvar. Organska otapala su sve organske tvari i spojevi u kojima se može nešto otopiti. Pod organskim tvarima smatraju se tvari na bazi ugljika, tj. one tvari koje sadrže ugljik u svojoj molekularnoj strukturi. Neka karakteristična, najčešće korištena organska otapala su: etanol, kloroform, parafinsko ulje, jestivo ulje, metanol, benzen, vosak, aceton itd. Anorganska nevodena otapala, su anorganske tvari u kojima se, bilo na sobnim uvjetima ili na nekim drugim, mogu otopiti neke druge tvari. Primjeri nevodenih otopina su: amonijak, sumporna kiselina, didušikov tetraoksid, itd. Mnoga od njih, unatoč svojim korisnim svojstvima, imaju štetna djelovanja, kako na okoliš tako i na čovjeka.[13]

Najčešće otapalo je voda. Najvažnije svojstvo molekule vode jest njezina polarnost koja je vezana uz polarnost veze i geometriju molekule. U molekuli vode atom kisika na čelu molekule je elektronegativan (teži privlačenju elektrona), pa jedan kraj molekule ima parcijalno negativan električni naboj, a drugi kraj molekule, oko vodikovih atoma, parcijalno pozitivan naboj. Zbog svoje polarnosti voda ima vrlo visoku dielektričnu konstantu; to je mjera sposobnosti otapala da okružuje ione, odnosno nabijene čestice tj. mjera sposobnosti hidratacije. Izvstan primjer hidratacije je otapanje soli, primjerice NaCl. Molekule vode u potpunosti okružuju ione slabeći njihovu međusobnu elektrostatsku privlačnost i do 80 puta.[14]

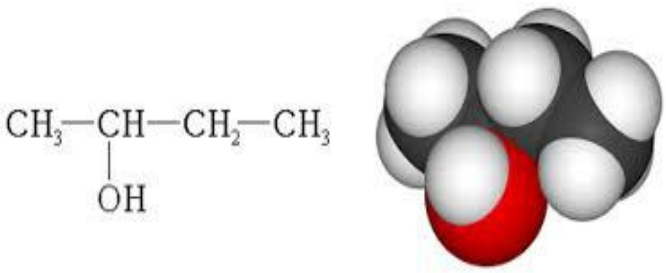
Otapala se dijele na nepolarna, polarna protonska (disocijacijom daju proton) i polarna aprotonska (nemaju proton koji disocira).[5]

2.2.1. Butan-2-ol

Sec-butanol je kemijski, organski spoj formule $C_4H_{10}O$. Ovaj sekundarni alkohol je zapaljiv. Molekularna masa butan-2-ola je 74.12 g mol^{-1}. Slabo je topljiv u vodi (pri 25°C u omjeru 12.5 ml/100 ml vode). Topiv je u acetonu, benzenu, miješa se sa etanolom i eterom. Butan-2-ol u interakciji s vodom tvori azeotropnu smjesu, sadržaj proizvoda je 68%. Glavna je sirovina za proizvodnju metil-etil ketona, butil acetata, sec-butil acetata. Također se koristi kao otapalo i sredstvo za ekstrakciju, sirovine za plastifikatore, sredstava za obradu, herbicide, za sintezu začina, okusa, bojila, za sintezu sredstava za čišćenje.

Talište butan-2-ola iznosi -114.7 °C, a temperatura vrelišta 99.5 °C. Butanol ima 4 vrste izomera čiji su nazivi n-butanol, 2-butanol, tert-butanol i izobutanol. Fizikalna i kemijska svojstva različita su među izomerima. Topljivost u vodi ovisi o njihovim strukturama, kemijska svojstva ovise o položaju hidroksilne skupine. Stoga, n-butanol i izobutanol koji su primarni alkoholi mogu se oksidirati u odgovarajuće aldehide i kiseline, sec-butilni alkohol u ketone, tert-butanol je neosjetljiv na oksidaciju.

Butan-2-ol (slika 1.) industrijskim putem se proizvodi neizravnom hidratacijom n-butena. Toksičan je, mutagen, nadražuje gornje dišne puteve, oštećuje središnji živčani sustav. Izloženost butan-2-olu može izazvati iritaciju očiju i kože.[15]



Slika 1. Butan-2-ol[16]

2.3. Termodinamička svojstva otopina

Ekstenzivna termodinamička svojstva otopina (npr. volumen *V*, unutrašnja energija *U,* entropija *S*, Helmholtzova energija *A*, Gibbsova energija *G*) ovise, osim o temperaturi, tlaku, vanjskom polju sila i o sastavu otopine. Korisno je izraziti tu ovisnost s pomoću naročitih diferencijalnih količnika koji se obično zovu parcijalna molarna svojstva sastojaka otopina. Iz svakog ekstenzivnog svojstva *X* mogu se izvesti parcijalna molarna svojstva otapala:

$$X_A = \left(\frac{\partial X}{\partial n_A} \right)_{T,P,n_B,n_C} \tag{1}$$

i svake otopljene tvari:

$$X_B = \left(\frac{\partial X}{\partial n_B} \right)_{T,P,n_A,n_c} \tag{2}$$

Može se pokazati da su parcijalna molarna svojstva pri stalnom tlaku i temperaturi povezana poopćenom Gibbs-Duhemovom jednadžbom:

$$dX_A + \sum_S r_s dX_S = 0 \tag{3}$$

gdje je S = B ,C ,... Kad otopina sadrži samo jednu otopljenu tvar B, obično se određuju prividna molarna svojstva X pomoću relacije:

$$n_B X_\varphi = X - n_A X_A^* \tag{4}$$

gdje zvjezdica označuje svojstvo čiste tvari, u ovom primjeru otapala A. Kad se odredi X_φ pri različitim molarnostima otopljene tvari, može se lako izračunati parcijalno molarno svojstvo iz izraza:

$$X_B = X_\varphi + n_B\left(\frac{\partial X}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_A} = X_\varphi + b_B\left(\frac{\partial X}{\partial B_B}\right)_{T,P,n_A} \quad (5)$$

Najvažnije parcijalno molarno svojstvo svakoga sastojka otopine jest njegov kemijski potencijal koji se definira kao parcijalna molarna Gibbsova energija pri stalnoj temperaturi i tlaku:

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{P,T,n_B,n_C} \quad (6)$$

$$\mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{P,T,n_B,n_C} \quad (7)$$

Pri konstantnom volumenu i temperaturi kemijski je potencijal parcijalna molarna Helmholtzova energija, pri konstantnoj entropiji i volumenu kemijski je potencijal definiran kao parcijalna molarna unutrašnja energija, a pri konstantnoj entropiji i tlaku kao parcijalna molarna entalpija.

Termodinamička svojstva svakoga sustava ovise o nizu čimbenika, osobito o tlaku, temperaturi, sastavu te o vanjskom polju sila koje na sustav djeluju. Da bi upis termodinamičkih veličina bio što jednostavniji, treba mjerne rezultate preračunati na takve okolnosti u kojima su gradijenti vanjskih sila u promatranom sustavu zanemarljivo maleni (na sreću to i jest najčešće pri termodinamičkim mjerenjima) i na dogovorom utvrđenu, standardnu vrijednost tlaka P.

Nadalje, termodinamičke veličine upisuju se za različite temperature, težeći da upisivanje obuhvati što širi temperaturni interval, uz što gušću podjelu (ipak, od svih mogućih temperatura, najvažnije su dvije: 298,15 K i 0K). Da bi se standardno jednoznačno stanje opisalo, treba još standardizirati i sastav. Za čiste plinove i za sastojke plinskih smjesa standardno stanje pri temperaturi T jest stanje hipotetskoga čistog idealnog plina pri T ,P.[17]

2.3.1. Prividni i parcijalni molarni volumen

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

$$V = V(T, p, n_1, n_2, ...) \tag{8}$$

Specifični volumen je prostor koji zauzima masa određene tvari.

$$\upsilon = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho} \tag{9}$$

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

$$V_m = \frac{M}{\rho} \tag{10}$$

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

$$V_m = \frac{\sum_{i=1}^{k} x_i M_i}{\rho_{smjese}} \tag{11}$$

gdje je x_i množinski udio jednog od sastojaka, M_i molarna masa tog sastojka i ρ_{smjese} gustoća te smjese.[18]

Parcijalni molarni volumen jedna je od parcijalnih molarnih vrijednosti otopina koja se mijenja u ovisnosti o koncentraciji. Parcijalni volumen prikazuje se izrazom:

$$\overline{V_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} \tag{12}$$

Izraz (12) može se predočiti kao povećanje volumena nastalog dodatkom male količine komponente „i“ u smjesu podijeljen s množinom te komponente prilikom čega *T,p* i množina ostalih komponenata(n_j) se drži konstantnima. Drugi način predodžbe: povećanje volumena dobiveno dodatkom 1 mola komponente „i“ u beskonačno veliki uzorak otopine. Parcijalni molarni volumen ne mora biti isti kao i volumen 1 mola čiste komponente, jer ovisi i o ostalim komponentama u toj otopini.

Prema izrazu (10) vidi se da je volumen ovisan o temperaturi, tlaku i sastavu otopine. Ovisnost volumena o svim parametrima dobije se derivacijom izraza (10).

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n} dp + \sum_{i=1}^{k}\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n} dn_i \tag{13}$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n} dp + \sum_{i=1}^{k} \overline{V}_i dn_i \tag{14}$$

U izraz (13) uveden je izraz (12) čime je dobiven izraz (14). Jednadžba se može pojednostavniti održavanjem temperature i tlaka konstantnima. Tada se dobije izraz:[19]

$$dV = \sum_{i=1}^{k} \overline{V}_i dn_i \tag{15}$$

čijom integracijom dobije se:

$$V = \sum_{i=1}^{k} \overline{V}_i n_i \tag{16}$$

Jednadžba (16) 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.[16]

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:

$$V(n_1 = 1, n_2) = \overline{V}_1 + a + bn_2^{3/2} + cn_2^2 + \ldots \tag{17}$$

Vrijednosti a, b i c u izrazu (17) očitaju se s grafa. Tako se može izračunati parcijalni molarni volumen za komponentu 2:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1} = \overline{V_2} = 0 + a + \frac{3}{2}bn_2 + 2cn_2 + \ldots \tag{18}$$

Kada se zna vrijednost $\overline{V_2}$ iz izraza (15) može se doznati $\overline{V_1}$:

$$V = n_1\overline{V_1} + n_2\overline{V_2} = \overline{V_1} + n_2\overline{V_2} \tag{19}$$

odnosno:

$$\overline{V_1} = V - n_2\overline{V_2} \tag{20}$$

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

$$V_\Phi = \frac{V_{otopine} - V_{otapala}}{n_{otopljenet\,\mathrm{var}i}} \tag{21}$$

Ako se u izraz uvrste već definirane vrijednosti dobije se sljedeći izraz:

$$V_\Phi = \frac{V - n_1\overline{V}_1}{n_2} \tag{22}$$

odnosno:

$$V = n_1\overline{V}_1^{\,0} + n_2V_\Phi \tag{23}$$

Izraz (23) i izraz (16) pokazuju velike sličnosti naime vidi se da je $\overline{V_1} = \overline{V}_1^{\,0}$ ako je $n_2 \rightarrow 0$ odnosno da je tada prividni molarni volumen jednak parcijalnom molarnom volumenu (granični parcijalni molarni volumen). Takva pretpostavka stvara problem, koji se dade riješiti derivacijom s obzirom na n_2 :[18]

$$\overline{V_2} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right) = V_\Phi + n_2\left(\frac{\partial V_\Phi}{\partial n_2}\right)\left(T, p, n_1 = konst.\right) \tag{24}$$

Ako se sada iz jednadžbe (23) izvuče $\overline{V_1}$ i uvrsti vrijednost za $\overline{V_2}$ iz jednadžbe (24) dobije se sljedeći izraz:

$$\overline{V_1} = \frac{V - n_2\overline{V_2}}{n_1} = \left(\frac{1}{n_1}\right)\left[n_1\overline{V_1}^0 - n_2{}^2\left(\frac{\partial V_\Phi}{\partial n_2}\right)\right] \tag{25}$$

Poznavanjem V_Φ kao funkcije n_2 moguće je odrediti $\overline{V_1}$ i $\overline{V_2}$.[19]

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

$$V_{otapalo} = n_1\overline{V_1}^0 = n_1\frac{M_1}{\rho_1} \tag{26}$$

Volumen otopine prikazuje se izrazom:

$$V_{otopine} = \frac{m_{otopine}}{\rho} = \frac{n_1M_1 + n_2M_2}{\rho} \tag{27}$$

Ako se te dvije jednadžbe uvrste u izraz (19) dobije se izraz:

$$V_\Phi = \left(\frac{1}{n_1}\right)\left[\frac{n_1M_1 + n_2M_2}{\rho} - \frac{n_1M_1}{\rho^0}\right] \tag{28}$$

odnosno:

$$V_\Phi = \frac{n_1M_1\left(\rho^0 - \rho\right)}{n_2\rho\rho^0} + \frac{M_2}{\rho} \tag{29}$$

koji se može pojednostaviti ako se uzme da je n_2=b (molalitet), a da je množina vode u 1000 g otapala (n_1=1000/M_1).

Tada vrijedi izraz:

$$V_\Phi = \frac{M_2}{\rho} + \frac{1000}{b}\left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho^0}\right) \tag{30}$$

Za koncentracije elektrolita do ≈0,1 mol dm^{-3} ovisnost vrijednosti V_Φ o drugom korijenu koncentracije ($c^{1/2}$) može se opisati Massonovom jednadžbom:[20]

$$V_\Phi = V_\Phi^{\,0} + S_V c^{1/2} \tag{31}$$

gdje je V^0_Φ 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 (31) .Vrijednost V^0_Φ opisuje ion-otapalo interakcije (ionska solvatacija).

2.3.2. Eskpanzibilnost, 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. 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:[19]

$$\Delta V = \alpha_V V_0 \Delta T\,, \tag{32}$$

gdje je ΔV nastala promjena volumena, V_O je volumen prije promjene temperature, α_V je koeficijent toplinske ekspanzije, a ΔT je promjena temperature. Preuređivanjem jednadžbe (32) dobije se izraz za frakcijsku promjenu volumena koja može pomoći kod crtanja grafova:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \alpha_V \Delta T \tag{33}$$

Ekspanzibilnost nekog materijala može se općenito izraziti kao:

$$E = \alpha_V V_0 = \frac{\Delta V}{\Delta T} \tag{34}$$

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

$$\alpha_V = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{35}$$

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 (34) dobije se parcijalna molarna ekspanzibilnost ($\overline{E_i}$):

$$\overline{E_i} = \left(\frac{\partial V_i}{\partial T}\right)_p \tag{36}$$

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

$$E_\phi = \left(\frac{\partial V_\phi}{\partial T}\right)_p \tag{37}$$

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

$$\overline{E_2} = E_\phi + b\left(\frac{\partial E_\phi}{\partial b}\right)_{T,p} \tag{38}$$

$$\overline{E_1} = \overline{E_1^{\,0}} + \left(\frac{b^2}{M_1}\right)\left(\frac{\partial V_\phi}{\partial b}\right)_{T,p} \tag{39}$$

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

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

$$K = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right) \tag{40}$$

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

$$K_s = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s \tag{41}$$

$$K_V = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_V \tag{42}$$

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:

$$\Delta V = -K_T V_0 \Delta p \tag{43}$$

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

$$\Delta\rho = \rho_1 - \rho_2 = -\frac{m(V_1 - V_0)}{V_0 V_1} = -\frac{m}{V_0}\frac{\Delta V}{V} = \rho_0 K_T \Delta_p \tag{44}$$

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

$$K_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right) = \frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right) \tag{45}$$

jer povećanjem gustoće vrijednost K_T opada.

Parcijalna molarna kompresibilnost dana je izrazom:

$$K_i = -\left(\frac{\partial \overline{V_i}}{\partial p}\right)_T \tag{46}$$

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

$$K_\phi = -\left(\frac{\partial V_\phi}{\partial p}\right)_T \tag{47}$$

Za eksperimentalne uvjete koristi se sljedeći izraz:

$$K_\phi = \frac{1000}{m\rho^0}\left(K - K^0\right) + KV_0 \tag{48}$$

gdje su K i K^0 izotermne kompresibilnosti otopine i čistog sastojka, a ρ_0 je gustoća čistog otapala.

2.3.3. Metode mjerenja gustoće

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

$$\rho = \frac{m}{V} \tag{49}$$

Gustoća je konstantna za konstantne uvjete tlaka i temperature. Zbog ovih svojstava može se iskoristiti kao pomoć pri identifikaciji nepoznate čiste tvari.[15] Ako se promatrani volumen razdijeli u sitnije dijelove, te na isti način izračuna njihova prosječna gustoća, mogu se dobiti različite vrijednosti, tj. neki dijelovi mogu biti gušći a neki rjeđi. Zato se prava gustoća računa kao gustoća u točki, tako da se odredi granična vrijednost omjera mase i volumena za sve manji i manji dio tvari oko te točke, koja se zapisuje kao omjer diferencijala mase i volumena:[18]

$$\rho = \frac{dm}{dV} \tag{50}$$

Danas postoje brojne metode za određivanje gustoće tvari. Postoji veoma jednostavna i izravna metoda za određivanje gustoće pomoću piknometra. Piknometar je svaka posuda koja služi za mjerenje gustoće tekućina. Sastoji se od male bočice uskoga grla

u koju se stavlja stakleni čep. Piknometar se važe prazan na analitičkoj vagi da bi se utvrdila njegova masa. [19] (Slika 2.)

Piknometar mora biti čist i suh prije vaganja, da bi se izbjegla sistematska pogreška i dobili što točniji iznos njegove mase. Oprati se može destiliranom vodom, a posušiti etanolom. Ukoliko je uliveno previše tekućine, višak će izaći kroz cjevčicu na čepu. Čep i piknometar potrebno je tada obrisati papirnatim ubrusom i posušiti. Određivanje gustoće tekućine vrši se na sljedeći način: (Slika 3.)

a) Izvaže se masa praznog piknometra (zajedno sa staklenim čepom), m_{pik}

b) Piknometar se napuni danom tekućinom i izvaže se masa piknometra s tekućinom $m_{pik+tek.}$

c) Piknometar se napuni danom vodom (poznate je gustoće) i izvaže se piknometar s vodom, $m_{pik+tek}$

.

d) Izračuna se gustoća tekućine pomoću relacije:

$$\rho = \frac{m_{pik+tek.} - m_{pik.}}{m_{pik+voda} - m_{pik.}} \tag{51}$$

Danas je razvijena metoda za određivanje gustoće plinova korištenjem piknometara koji reguliraju temperaturu i tlak unutar baždarenog spremnika.[18]



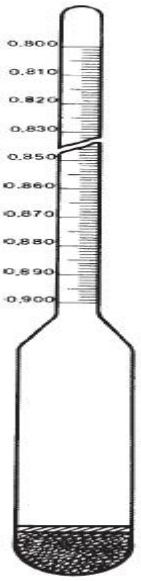
Slika 2. Prazni piknometri[21]



Slika 3. Napunjeni piknometar[22]

Druga metoda je metoda s aerometrom.[18] To je uređaj 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. Mjerenje se sastoji od uranjanja aerometra u posudu pogodna oblika

u kojoj se nalazi uzorak. Nakon uspostavljanja ravnoteže, razina na kojoj aerometar pliva, se očita kao gustoća mjerene kapljevine. Areometar radi na principu Arhimedovog zakona. On počne plutati tek kada njegova težina bude jednaka sili uzgona. Što je veća gustoća uzorka manje će aerometar potonuti u uzorak. 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. (Slika 4.)



Slika 4. Metoda s aerometrom[23]

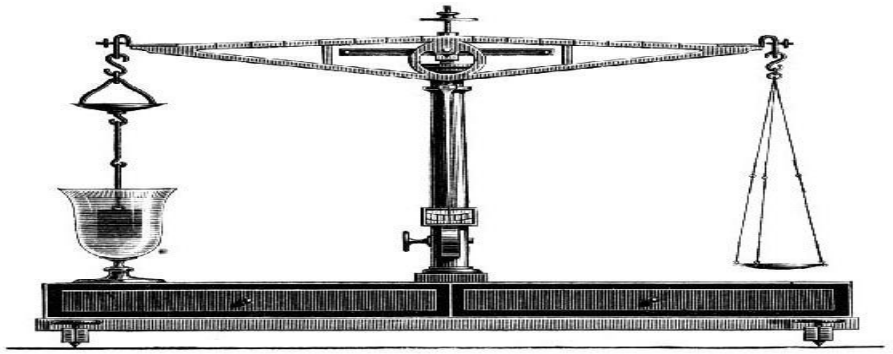
Mjerenje gustoće korištenjem hidrostatske vage (slika 5.) je vrlo jednostavno. Sastoji se od ronioca i komercijalne analitičke vage. Ronilac je staklena metalna kugla ili cilindar. Obješen je pomoću tanke Pt žice na kuku koja visi s dna vage.

Nepoznata čvrsta tvar važe se na zraku i dok je uronjena u kapljevinu poznate gustoće. Volumen te tvari jednak je razlici u izmjerenim masama. Poznavanjem te razlike i poznavanjem gustoće korištene kapljevine omogućava lako preračunavanje potrebnog volumena. Moguće je odrediti i gustoću nepoznate kapljevine.

Ako su nam volumen, masa i gustoća korištene čvrste tvari poznati gustoća nepoznate kapljevine može se odrediti kao gubitak težine čvrste tvari kada se uroni u kapljevinu. Gustoća tekućine može se izračunati preko jednadžbe:

$$\rho = \frac{m_s - m_{ss}}{V_s} \tag{52}$$

gdje je m_s stvarna masa ronioca, m_{ss} prividna masa ronioca uronjenog u uzorak tekućine i V_S volumen ronioca.[19]



Slika 5. Hidrostatska vaga[24]

Metoda korištena u ovom radu je metoda s oscilirajućom U-cijevi (slika 6.). Metoda s oscilirajućom U-cijevi pokazuje najveće preciznosti u mjerenju gustoće, čak do 3×10^{-6} g cm^{-3}. Uređaj sadrži mehanički oscilator, šuplju staklenu cijev u obliku slova U, koja vibrira na određenoj frekvenciji. 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 unešenog uzorka. Ova metoda zahtijeva umjeravanje sa zrakom i destiliranom vodom.[18]



Slika 6. Mjerač gustoće s oscilirajućom U - cijevi (denzitometar)[25]

3.EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

U ovom eksperimentu kao kemikalije smo koristili 1-etil-3-metilimidazolijev klorid, butan-2-ol i destilirana voda. Koristili smo analitičku vagu kao instrument za precizno određivanje mase tvari. Molarna masa 1-etil-3-metilimidazolijevog klorida iznosi 146,62 g mol^{-1}, a butan-2-ola 74,122 g mol^{-1}.

3.2. Priprema otopine

U ovom eksperimentu otapali smo 1-etil-3-metilimidazolijev klorid u butan-2-olu. Otopine smo pripremali u rasponu molaliteta od ~0,005 do ~ 0,1 mol kg^{-1}. Devet otopina smo pripremili vaganjem 1-etil-3-metilimidazolijevog klorida i butan-2-ola na analitičkoj vagi (Scaltec) točnosti ~ 0,0001 g. Točne molalitete pojedinih otopina smo izračunali preko izraza:

$$b_{EM\,\mathrm{Im}Cl} = \frac{m_{EM\,\mathrm{Im}Cl}}{m_{bu\,\mathrm{tan}-2-ol} \times M_{EM\,\mathrm{Im}Cl}} \tag{53}$$

Te su vrijednosti dane u tablici 1.:

Tablica 1. Točni molaliteti otopina (EMImCl + butan-2-ol)

Redni broj otopine	b / mol kg^{-1}
1	0,0053
2	0,0086
3	0,0187
4	0,0287
5	0,0400
6	0,0530
7	0,0602
8	0,0700
9	0,1027

3.3. Mjerenje gustoće otopina

U eksperimentalnom radu korištena je denzitometrijska metoda ili metoda mjerenje gustoće pomoću oscilirajuće U-cijevi. Korišteni uređaj je marke Anton Paar model DMA 4500M (slika 7.). Ovaj uređaj spada među najpreciznije uređaje za mjerenje gustoće na tržištu i idealan je za korištenje u različitim znanstvenim i laboratorijskim istraživanjima. Uređaj omogućuje veoma jednostavan princip rada i kontrolu samog procesa mjerenja. Uređaj osim već spomenute oscilirajuće U-cijevi sadrži i integrirani referentni oscilator, platinsku Peltierovu termostatsku jedinicu te jedinicu za automatsku korekciju viskoznosti. Uređaj automatski vrši provjere punjenja U-cijevi uzorkom te nastale pogreške (najčešće mjehurići zraka) prijavljuje korisniku i dokumentira ih.

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

Mjerenje gustoće otopine (EMImCl+butan-2-ol) započinje utiskivanjem pripremljene otopine, pomoću šprice, u U-cijev denzitometra. Mjerenje je vršeno pri različitim temperaturama, počevši od 5 pa do 30 °C , s korakom od 5 °C. Između svake izmjene uzoraka uređaj je morao biti očišćen. Za čišćenje je korištena redestilirana voda te zrak koji uređaj automatski propuhuje kroz cijev koji služi za ispuhivanje zaostalih kapljica nakon čišćenja. Na početku svakog radnog dana uređaj je kalibriran prema specifikacijama proizvođača.[18] U tablici 2. dani su tehnički podaci uređaja DMA 4500M (Anton Paar).

Tablica 2. Tehnički podaci korištenog uređaja DMA 4500M (Anton Paar)

Mjerno područje	Gustoće: 0 g cm^{-3} do 3 g cm^{-3}
	Temperature: 0-90 °C
	Tlak: 0-10 bar
Točnost	Gustoća: 0,00005 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



Slika 7. Mjerač gustoće DMA 4500M (Anton Paar)[26]

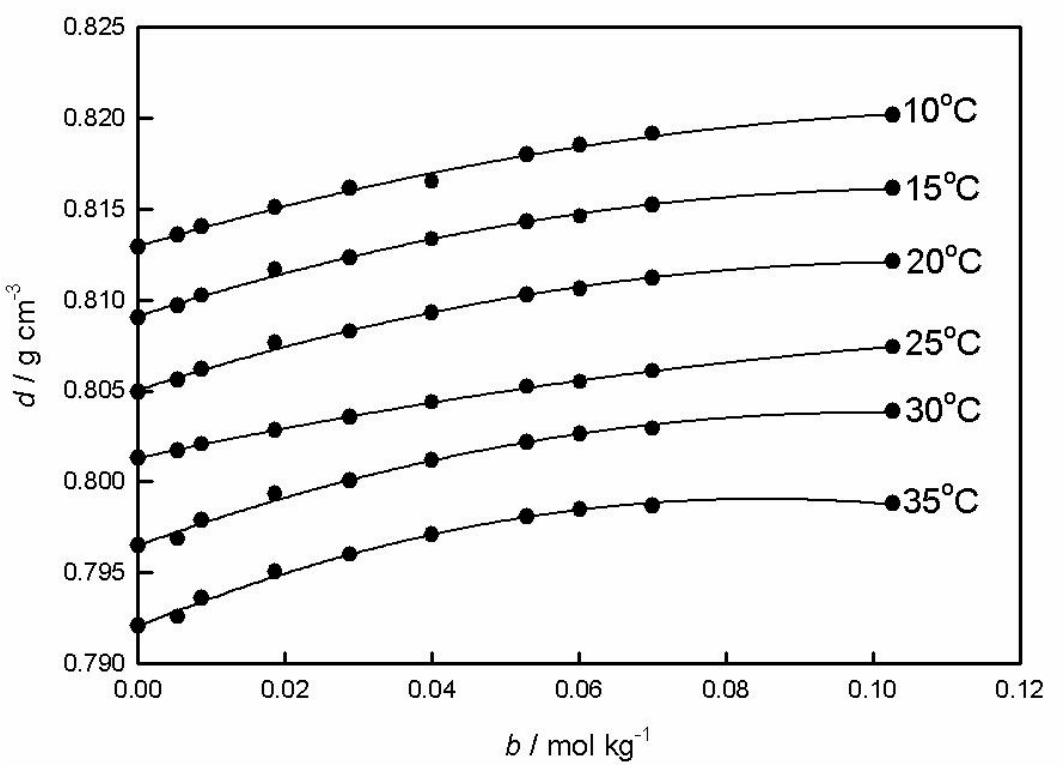
3.4. Rezultati

3.4.1. Eksperimentalni podaci

Mjerene gustoće otopina (*EMImCl+butan-2-ol*) pri svim radnim temperaturama prikazane su u tablici 3. Molaliteti (b) otopina pretvoreni su u množinske koncentracije ili molaritete (c) primjenom relacije:

$$c = \frac{1000\rho b}{(1000 + bM)}, \tag{54}$$

gdje je *M* molarna masa *EMImCl*. Te su vrijednosti također dane u tablici 3. Na slici 8. prikazane su ovisnosti gustoće otopine *(EMImCl + butan-2-ol*) o molalitetu pri svim radnim temperaturama.



Slika 8. Ovisnost gustoće(ρ) o molalitetu *(b*) za sustav *(EMImCl + butan-2-ol)* pri različitim temperaturama[3]

Tablica 3. Eksperimentalne gustoće (ρ) kao funkcije molaliteta (b) otopina (EMImCl + butan-2-ol) pri različitim temperaturama (T)

Molalitet / mol kg^{-1}	**Koncentracija / mol dm^{-3}**	**Gustoća / g cm^{-3}**
283,15 K		
0,0054	0,0043	0,81358
0,0087	0,0070	0,81403
0,0187	0,0152	0,81511
0,0288	0,0233	0,81615
0,0400	0,0324	0,81651
0,0530	0,0430	0,81797
0,0602	0,0489	0,81853
0,0700	0,0567	0,81915
0,1027	0,0830	0,82015
288,15 K		
0,0054	0,0043	0,80967
0,0087	0,0070	0,81024
0,0187	0,0151	0,81168
0,0288	0,0232	0,81230
0,0400	0,0323	0,81334
0,0530	0,0428	0,81432
0,0602	0,0486	0,81460
0,0700	0,0565	0,81522
0,1027	0,0826	0,81613
293,15 K		
0,0054	0,0043	0,80561
0,0087	0,0070	0,80619
0,0187	0,0150	0,80764
0,0288	0,0231	0,80826
0,0400	0,0321	0,80931
0,0530	0,0425	0,81029
0,0602	0,0484	0,81058
0,0700	0,0562	0,81119
0,1027	0,0822	0,81212
298,15 K		
0,0054	0,0043	0,80172
0,0087	0,0069	0,80207
0,0187	0,0149	0,80280
0,0288	0,0230	0,80354
0,0400	0,0319	0,80437
0,0530	0,0424	0,80522
0,0602	0,0481	0,80548
0,0700	0,0558	0,80609
0,1027	0,0817	0,80741

Nastavak tablice 3.

303,15 K		
0,0054	0,0043	0,79685
0,0087	0,0069	0,79786
0,0187	0,0149	0,79933
0,0288	0,0229	0,80007
0,0400	0,0318	0,80116
0,0530	0,0421	0,80218
0,0602	0,0478	0,80264
0,0700	0,0556	0,80292
0,1027	0,0813	0,80387
308,15 K		
0,0054	0,0042	0,79255
0,0087	0,0068	0,79357
0,0187	0,0148	0,79504
0,0288	0,0228	0,79598
0,0400	0,0316	0,79710
0,0530	0,0419	0,79808
0,0602	0,0476	0,79844
0,0700	0,0553	0,79864
0,1027	0,0808	0,79880

3.4.2. Računski-volumetrijski podaci

Iz gustoća danih u tablici 3. izračunati su prividni molarni volumeni (V_Φ) otopine (EMImCl + butan-2-ol) korištenjem jednadžbe (30). Parcijalni molarni volumen butan-2-ola ($\overline{V}_1$) i EMImCl ($\overline{V}_2$) izračunati su korištenjem sljedećih jednadžbi:

$$\overline{V_1} = \frac{M_1}{\rho_0} - \frac{M_1 b^{3/2}}{2000}\left(\frac{\partial V_\Phi}{\partial \sqrt{b}}\right)_{p,T,n_2} \tag{55}$$

$$\overline{V_2} = \frac{\sqrt{b}}{2}\left(\frac{V_\Phi}{\partial \sqrt{b}}\right)_{p,T,n_1} + V_\Phi \tag{56}$$

pomoću računalnog programa u Excelu. Vrijednosti V_Φ, $\overline{V}_1$ i $\overline{V}_2$ pri različitim temperaturama prikazane su u tablici 4.

Granična vrijednost prividnog molarnog volumena (V_Φ^0) i S_v EMImCl u butan-2-olu određene su korištenjem Massonove jednadžbe (31). Parametri pravca V_Φ^0 i S_v određeni su metodom najmanjih kvadrata (vidi sliku 9) i dani su u tablici 5.

Ovisnost vrijednosti V_Φ^0 o temperaturi može se opisati polinomom drugog reda. Za ispitivani sustav (EMImCl+butan-2-ol) dobiven je sljedeći polinom:[18]

$$V_\Phi^{\ 0} = -127{,}474 + 1{,}551T - 0{,}0025T^2 \qquad (57)$$

Tablica 4. Prividni i parcijalni molarni volumeni sustava (EMImCl+butan-2-ol) pri različitim temperaturama

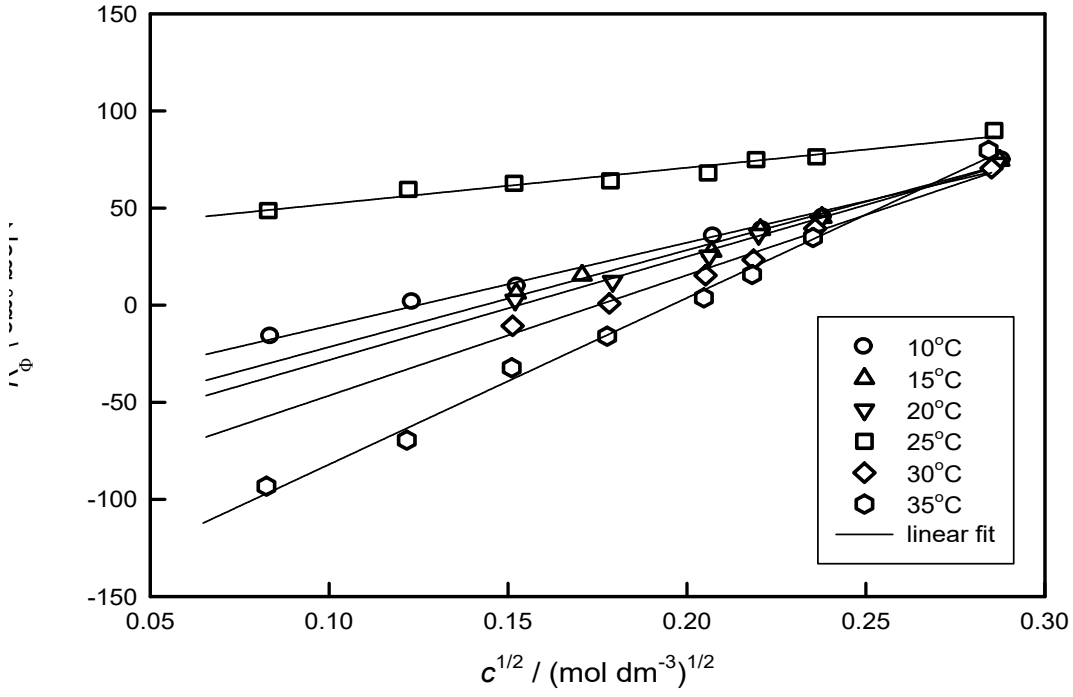
$C^{1/2}$ / (mol $dm^{-3})^{1/2}$	V_Φ / $cm^3 mol^{-1}$	$\overline{V_1}$/ $cm^3 mol^{-1}$	$\overline{V_2}$/ $cm^3 mol^{-1}$
283,15 K			
0,0656	(– 10,19)	91,17	2,69
0,0837	– 16,17	91,17	0,18
0,1233	1,52	91,15	25,48
0,1526	9,56	91,12	39,30
0,1800	(43,60)	91,08	78,65
0,2074	35,38	91,02	75,73
0,2211	38,57	90,99	81,57
0,2381	45,12	90,94	91,27
0,2881	74,50	90,75	129,05
288,15 K			
0,0656	(– 8,33)	91,61	7,16
0,0837	(– 36,48)	91,61	– 16,82
0,1229	(– 37,62)	91,58	– 8,79
0,1523	6,14	91,54	41,91
0,1707	15,37	91,49	57,54
0,2069	27,68	91,43	76,21
0,2205	38,83	91,39	90,56
0,2377	45,12	91,33	100,89
0,2874	74,50	91,11	142,06
293,15 K			
0,0656	(– 17,91)	92,08	– 1,17
0,0837	(– 44,86)	92,07	– 23,61
0,1225	(– 43,03)	92,04	– 11,87
0,1520	2,61	92,00	41,27
0,1792	12,31	91,95	57,87
0,2062	25,31	91,88	77,76
0,2200	36,52	91,84	92,43
0,2371	43,35	91,77	103,62
0,2867	73,14	91,53	146,16

Nastavak tablice 4.

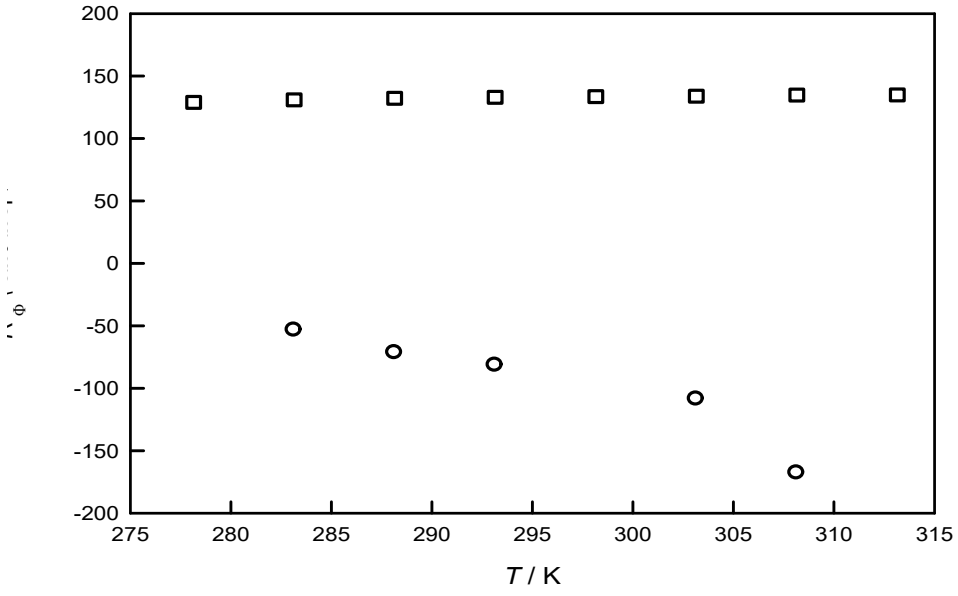
298,15 K			
0,0656	(67,58)	92,50	71,91
0,0830	48,67	92,49	54,17
0,1221	59,61	92,49	67,67
0,1517	62,75	92,48	72,76
0,1786	63,98	92,46	75,76
0,2059	68,04	92,44	81,62
0,2193	74,96	92,43	89,44
0,2362	76,40	92,42	91,99
0,2858	89,94	92,35	108,84
303,15 K			
0,0656	(84,79)	93,05	93,58
0,0830	(– 60,41)	93,05	– 49,25
0,1221	(– 53,43)	93,03	– 37,08
0,1513	– 10,71	93,01	9,58
0,1783	0,84	92,99	24,75
0,2052	15,34	92,95	42,87
0,2186	23,40	92,93	52,73
0,2358	39,42	92,89	71,06
0,2851	70,47	92,76	108,78
308,15 K			
0,0648	(37,50)	93,58	37,44
0,0825	– 93,20	93,58	– 93,28
0,1217	– 69,49	93,58	– 69,60
0,1510	– 32,24	93,58	– 32,38
0,1777	– 16,03	93,58	– 16,19
0,2047	3,73	93,58	3,55
0,2182	15,79	93,58	15,60
0,2352	34,76	93,58	34,55
0,2843	79,67	93,58	79,42

Tablica 5. Parametri Massonove jednadžbe (31): odsječak pravca V_Φ^0 i nagib S_v sustava (EMImCl + butan-2-ol) u temperaturnom području od 283,15 K do 308,15 K.

T / °C	$V_\Phi^o/\mathrm{cm}^3\mathrm{mol}^{-1}$	S_V / $\mathrm{cm}^{9/2}\mathrm{mol}^{-3/2}$	R^2
10	– 53,43	427,99	0,9908
15	– 71,46	498,93	0,9889
20	– 81,48	532,42	0,9910
(25)	(33,46)	(186,63)	(0,9572)
30	– 108,56	620,04	0,9882
35	– 167,76	857,49	0,9940



Slika 9. Prividni molarni volumen prema $c^{1/2}$ (Massonova jednadžba) za sustav (EMImCl+butan-2-ol) pri različitim temperaturama[3]



Slika 10. Ovisnost V_Φ^o o temperaturi za EMImCl u butan-2-ol (O) i za EMImCl u vodi (□)[27]pri 20°C

Derivacijom polinomne funkcije (57):

$$E_{\Phi}^{0} = \left(\frac{\partial V_{\Phi}^{0}}{\partial T} \right)_{p} = 1{,}551 + 2 \cdot (-0{,}0025) \cdot T \qquad (58)$$

dobivena je granična prividna molarna ekspanzibilnost, E_{Φ}^{0} .[16] Vrijednost E_{Φ}^{0} za ispitivane temperature u sustavu (EMImCl+butan-2-ol) dane su u tablici 6.

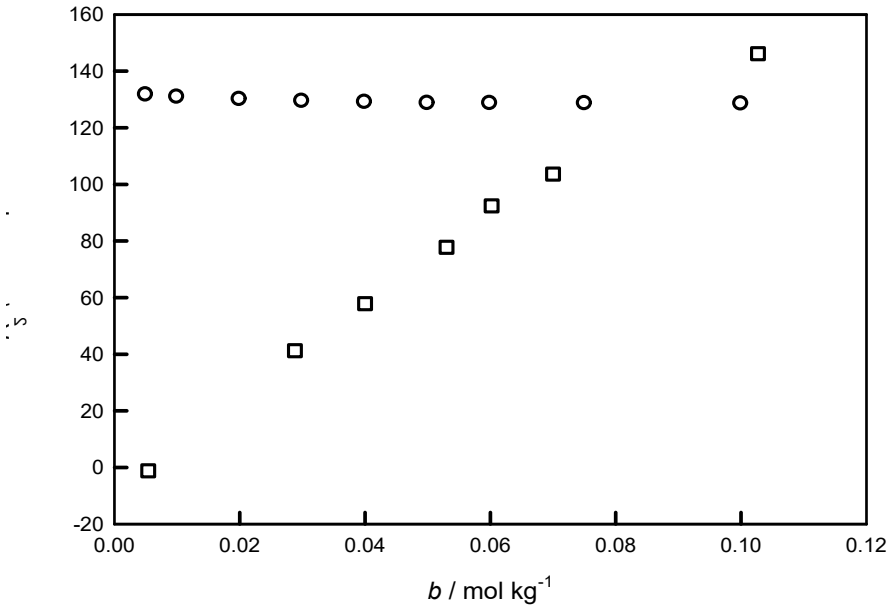
Tablica 6. Granična prividna molarna ekspanzibilnost pri različitim temperaturama

T / K	$\Phi_{\mathrm{E}}^{\mathrm{o}}/\mathrm{cm}^{3}\mathrm{mol}^{-1}\mathrm{K}^{-1}$
283,15	0,06
288,15	– 1,47
293,15	– 3,00
298,15	– 4,53
303,15	– 6,06
308,15	– 7,59

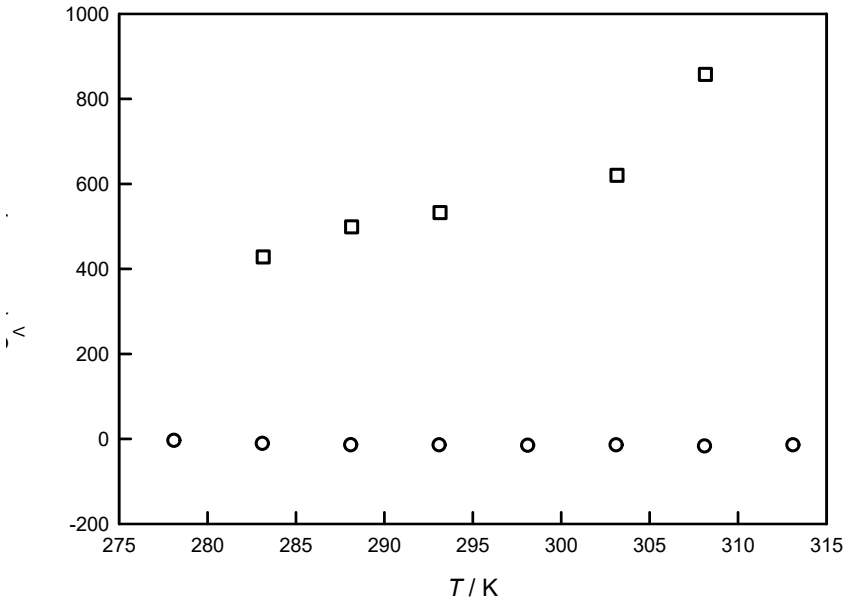
4. RASPRAVA

Jedinstvena fizičko-kemijska svojstva ionskih tekućina, kao što su neisparljivost i nezapaljivost, pokrenuli su brojna istraživanja. Kemijski spoj korišten u ovom radu je ionska tekućina na bazi imidazolijevog kationa. Anion je bio kloridni ion. Dakle, ionski spoj korišten u ovom radu je 1-etil-3-metil imidazolijev klorid (EMImCl). Mjerene su gustoće otopina EMImCl pri pet različitih temperatura od 10 do 35 °C u koraku od 5 °C, korištenjem automatskog mjerača gustoće Anton Paar DMA 4500M. Izmjerene gustoće pri svim radnim temperaturama za različite molalitete prikazani su u tablici 3. i na slici 8. Iz slike 8. vidi se da vrijednost gustoće raste s porastom molaliteta, a opada s porastom temperature.Iz gustoća danih u tablici 3. Izračunati su prividni molarni volumen (V_{Φ}) otopine EMImCl u butan-2-olu korištenjem jednadžbe (30). Parcijalni molarni volumen butan-2-ola ($\overline{V}_1$) i EMImCl ($\overline{V}_2$) izračunati su u Excelu korištenjem izraza (55) i (56). Vrijednosti V_{Φ} , $\overline{V}_1$ i $\overline{V}_2$ pri različitim temperaturama navedene su u tablici 4. Iz tablice 4. vidi se da se vrijednosti $\overline{V}_1$ praktički ne mijenjaju s koncentracijom pri stalnoj temperaturi. S druge strane,

vrijednosti $\overline{V}_2$ rastu s porastom koncentracije (vidi sliku 11.). Na istoj slici zapaža se vrlo mala promjena vrijednosti $\overline{V}_2$ za EMImCl u vodenom mediju pri stalnoj temperaturi.27Ovisnost vrijednosti V_Φ o drugom korjenu iz koncentracije (c1/2) za ispitivani sustav (EMImCl + butan-2-ol) pri svim radnim temperaturama prikazana je na slici 9. Ta linearna ovisnost u literaturi je poznata kao Massonova jednadžba.28 Parametri jednadžbe (31) su odsječak i nagib pravca; odsječak pravca je granična vrijednost prividnog molarnog volumena (V_Φ^o), a nagib pravca je interakcijski ion-ion parametar (SV). Te su vrijednosti sumirane u tablici 5. Na slici 10. prikazana je ovisnost V_Φ^o o temperaturi, te je izvršena usporedba za EMImCl u vodi.27Vrijednosti V_Φ^o za ispitivani sustav EMImCl + butan-2-ol opadaju s porastom temperature, dok za vodeni medij pokazuju malu temperaturnu promjenu. Na slici 12. prikazana je ovisnost SV o temperaturi za EMImCl u butan-2-olu, te je izvršena usporedba s vodenim medijem pri 20 °C. Dok vrijednosti za EMImCl u butan-2-olu rastu porastom temperature, dotle one za EMImCl u vodi pokazuju vrlo malu temperaturnu promjenu.



Slika 11. Ovisnost vrijednosti $\overline{V}_2$ za EMImCl u butan-2-olu (□) i za EMImCl u vodenom mediju (O)[27] pri 20°C



Slika 12. Ovisnost Massonovog interakcijskog koeficijenta (S_V) o temperaturi za EMImCl u butan-2-olu (□) i za EMImCl u vodi (O)[27] pri 20°C

5. ZAKLJUČCI

Na temelju mjerenja i dobivenih rezultata za 1-etil-3-metilimidazolijev klorid u butan-2-olu mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Gustoća otopina EMImCl u butan-2-olu opada s porastom temperature, a raste s porastom koncentracije.
- Parcijalni molarni volumen butan-2-ola ne pokazuje značajniju promjenu s koncentracijom pri svim radnim temperaturama.
- Parcijalni molarni volumen EMImCl raste s porastom koncentracije.
- Pri stalnoj temperaturi vrijednost V_Φ raste s porastom koncentracije.
- Granični prividni molarni volumen je negativan, što ukazuje na slabu ion-otapalo interakciju.
- Vrijednost Massonovog interakcijskog koeficijenta je pozitivna te ukazuje na razmjerno jaku ion-ion interakciju.
- Negativne vrijednosti E_Φ^o (osim pri temperaturi, T = 283,15 K) ukazuju da ispitivana ionska tekućina EMImCl u butan-2-olu pokazuje svojstva rušenja strukture otapala (eng. „structure breaking properties“) u skladu s literaturnim

tumačenjem. EMImCl u vodi[28]pokazuje granično svojstvo (niti je „structure breaking“ ni „structure making“ ion).

6. LITERATURA

1. URL :https://www.irb.hr/Novosti/Ruderovci-su-razvili-nove-efikasne-gelove-ionske-tekucine (8.7.2020.)

2. *M. C. Bubalo* , Ionske kapljevine – razvoj i izazovi industrijske primjene, Kem. Ind. 63 (5-6) 163−171 (2014)

3. *R.Tomaš, I.Vlaić*, Volumetric properties of solutions of 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride in butan-2-ol at different temperatures, 6th International Conference on Physical and Theoretical Chemistry, video-konferencija (predavanje), Amsterdam, Nizozemska, ožujak 2020.

4. *M. Bešter-Rogač,* Ionic Liquids: Simple or Complex Electrolytes?, Acta Chimica Slovenica, 300-301., 2020.

5. A. Pensa, Volumetrijska svojstva otopina 1-etil-3-metilimidazolijevog klorida u metanolu pri različitim temperaturama, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2018.

6. *M. Honomihl Feldin,* Fitotoksično djelovanje imidazolijeve ionske tekućine $[C_4MIM][BF_4]$ na klijanje i rast ječma, Završni rad, Veleučilište u Karlovcu, Karlovac, 2015.

7. *A. Matić, B. Scrosati,* Ionic liquids for energy applications, July 2013.

8. *M. Assunta Navarra,* Ionic liquids as safe electrolyte components for Li-metal and Li-ion batteries, Sapienza University of Rome, July 2013.

9. *N. Stankir,* Izrada i karakterizacija superkondenzatora s grafenom kao aktivnim materijalom, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2015.

10. *A. Brandt, S. Pohlmann, A. Varzi, A. Balducci, S. Passerini,* Ionic liquids in supercapacitors, 2013., 555.

11. *M. Orešković,* Pretvorba kemijske energije gorivnih ćelija u električnu energiju u laboratoriju za OIE, Završni rad, Fakultet elektrotehnike, računarstva i informacijskih tehnologija, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera, Osijek, 2018.

12. *T. Yasuda, M. Watanabe,* Protic ionic liquids: Fuel cell applications, 2013., 560.

13. *I. Matus,* Organska i anorganska nevodena otapala, Diplomski rad, Šumarski fakultet, Zagreb, 2016.

14. *D. Orešić,* Voda kao tvar, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2019., 4,5,34.
15. URL :https://www.chemicalbook.com/chemicalproductproperty_en_cb0751661.htm, (1.7.2020.)
16. URL:https://pediaa.com/difference-between-1-butanol-and-2-butanol/, (25.06.2020.)
17. URL:https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/otopine.pdf, (3.7.2020.)
18. *M. Glumac,* Volumetrijska svojstva vodenih otopina 1,2-dimetilimidazolijevog klorida pri različitim temperaturama, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet Split, 2016.
19. *I. Novaković,* Volumetrijska svojstva otopina 1,2-dimetilimidazolijevog klorida u metanolu pri različitim temperaturama, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet Split, 2016.
20. *D. O. Masson*, XXVIII. Solute molecular volumes in relation to solvation and ionization, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 8 (1929) 218.
21. URL:https://hr.shoppingdirect24.com/products/free-shipping-1piece-lot-5ml-to-100ml-glass-pycnometer-specific-gravity-bottle-picknometer-for-lab-glassware, (26.06.2020.)
22. URL:https://alfatest.com.tr/language/tr/product-detail/gay-lussac-tipi-piknometre-gcp-gl/, (26.06.2020.)
23. URL:http://www.tlos.hr/lab/termometri-i-areometri/, (28.06.2020.)
24. URL:https://hr.play-azlab.com/obrazovanie/82412-gidrostaticheskie-vesy-galileya-galileo-galiley-kratkaya-biografiya.html, (30.6.2020.)
25. URL:https://www.anton-paar.com/hr-hr/proizvodi/pojedinosti/mjerac-gustoce-dma tm-4500-m/, (3.7.2020.)
26. URL:https://www.anton-paar.com/hr-hr/proizvodi/pojedinosti/mjerac-gustoce-dma tm-4500-m/,(12.7.2020.)
27. *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 Simultations, Journal of Molecular Liquids, 254 (2018) 267-271.
28. *S. T. Handy,* Ionic Liquids- Classes and Properties, InTech, Rijeka, 2011.