

# Volumetrijska svojstva otopina imidazolijevih kloridnih ionskih tekućina ([mim][Cl], [1.3-dmim][Cl], [emim][Cl], [bmim][Cl] i [hmim][Cl]) u butan-2-olu i butan-2-onu

---

Krešo, Antonija

Master's thesis / Diplomski 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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:999957>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-23**

*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET SPLIT**

**VOLUMETRIJSKA SVOJSTVA OTOPINA IMIDAZOLIJEVIH  
KLORIDNIH IONSKIH TEKUĆINA ([mim][Cl], [1,3-dmim][Cl],  
[emim][Cl], [bmim][Cl] I [hmim][Cl]) U BUTAN-2-OLU I  
BUTAN-2-ONU**

**DIPLOMSKI RAD**

**ANTONIJA KREŠO**  
**Matični broj studenta: 127**

**Split, listopad 2021.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET SPLIT**  
**DIPLOMSKI STUDIJ**  
**ORGANSKA KEMIJA I BIOKEMIJA**

**VOLUMETRIJSKA SVOJSTVA OTOPINA IMIDAZOLIJEVIH  
KLORIDNIH IONSKIH TEKUĆINA ([mim][Cl], [1,3-dmim][Cl],  
[emim][Cl], [bmim][Cl] I [hmim][Cl]) U BUTAN-2-OLU I  
BUTAN-2-ONU**

**DIPLOMSKI RAD**

**ANTONIJA KREŠO**  
**Matični broj studenta: 127**

**Split, listopad 2021.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**GRADUATE STUDY IN CHEMISTRY**  
**ORGANIC CHEMISTRY AND BIOCHEMISTRY**

**VOLUMETRIC PROPERTIES OF SOLUTIONS OF  
IMIDAZOLIUM CHLORIDE IONIC LIQUIDS ([mim][Cl], [1,3-  
dmim][Cl], [emim][Cl], [bmim][Cl] AND [hmim][Cl]) IN BUTAN-2-  
OL AND BUTAN-2-ONE**

**MASTER THESIS**

**ANTONIJA KREŠO**

**Parent number: 127**

**Split, October 2021.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

## DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet

Diplomski studij kemije, smjer: Organska kemija i biokemija

**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.

**Mentor:** 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-2-OLU I BUTAN-2-ONU

Antonija Krešo, 127

#### Sažetak:

Provedena su mjerenja gustoća pet imidazolijevih kloridnih ionskih tekućina ([mim][Cl], [1,3-dmim][Cl], [emim][Cl], [bmim][Cl] i [hmim][Cl]) u butan-2-olu i butan-2-onu pri određenim temperaturama,  $\theta / ^\circ\text{C} = 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35$  i  $40$ , korištenjem automatskog mjerača gustoće Anton Paar DMA 4500M. Dobiveni podaci korišteni su za daljnje računanje volumetrijskih svojstava - prividnih i parcijalnih molarnih volumena. Preko Massonove jednadžbe izračunati su prividni granični molarni volumeni i interakcijski koeficijenti. Također, izračunata je i prividna granična molarna ekspanzibilnost imidazolijevih kloridnih ionskih tekućina u butan-2-olu i butan-2-onu. Eksperimentalni rezultati su raspravljani i provedena je usporedba sa imidazolijevim kloridnim ionskim tekućinama u vodenom mediju.

**Ključne riječi:** imidazolijeve kloridne ionske tekućine, butan-2-ol, butan-2-on, volumetrijska svojstva

**Rad sadrži:** 91 stranica, 27 slika, 12 tablica, 0 priloga, 54 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

#### Sastav Povjerenstva za obranu:

1. doc. dr. sc. Marina Zekić - Predsjednik
2. doc. dr. sc. Maša Buljac - Član
3. izv. prof. dr. sc. Renato Tomaš - Član-mentor

**Datum obrane:** 1.10.2021.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen** u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Sveučilišta u Splitu, Ruđera Boškovića 35, Split.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

### MASTER THESIS

**University of Split**  
**Faculty of Chemistry and Technology in Split**  
**Graduate study in Chemistry, branch: Organic Chemistry and Biochemistry**

**Scientific area:** Natural Sciences

**Scientific field:** Chemistry

**Thesis subject** was approved by 6th electronic session of the Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, held on the 15th and 16th December, 2020.

**Advisor:** Associate Professor Renato Tomaš, Ph.D.

### VOLUMETRIC PROPERTIES OF SOLUTIONS OF IMIDAZOLIUM CHLORIDE IONIC LIQUIDS ([mim][Cl], [1,3-dmim][Cl], [emim][Cl], [bmim][Cl] I [hmim][Cl]) IN BUTAN-2-OL AND BUTAN-2-ONE

Antonija Krešo, 127

#### **Abstract:**

The density measurements of five imidazolium chloride ionic liquids ([mim][Cl], [1,3-dmim][Cl], [emim][Cl], [bmim][Cl] and [hmim][Cl]) in butan-2-ol and butan-2-one at different temperatures,  $\theta / ^\circ\text{C} = 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35$  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. 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 liquids in butan-2-ol and butan-2-on at diferent temperatures have been interpreted in terms of ion-ion and ion-solvent interactions. The results were discussed and compared with water medium.

**Keywords:** imidazolium chloride ionic liquids, butan-2-ol, butan-2-on, volumetric properties

**Thesis contains:** 91 pages, 27 figures, 12 tables, 0 supplements, 54 references

**Original in:** Croatian

#### **Defence committee:**

1. Assistant professor Marina Zekić, Ph. D. - Chair person
2. Assistant professor Maša Buljac, Ph. D. - Member
3. Associate professor Renato Tomaš, Ph. D. - Member-Supervisor

**Defence date:** 1.10.2021.

**Printed and electronic (pdf format) version of the thesis is deposited in the** Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, University of Split, Ruđera Boškovića 35, Split.





*Diplomski rad izrađen je u Zavodu za fizikalnu kemiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv.prof.dr.sc Renata Tomaša, u razdoblju od ožujka do listopada 2021. godine.*

*Zahvaljujem se svima onima koji su mi pružali potporu tijekom godina studiranja – roditeljima na podršci i motivaciji kad sam imala najmanje volje, starijem bratu na utabanom putu i primjeru ponašanja, mlađem bratu na zbijanju šala i podizanju morala, prijateljima na razumijevanju i bodrenju za vrijeme ispitnih rokova. Također, zahvaljujem se mentoru, izv.prof.dr.sc Renatu Tomašu, na ukazanom povjerenju, trudu i savjetima koje mi je dao prilikom izrade i pisanja ovog rada.*

## ZADATAK DIPLOMSKOG 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-2-olu i butan-2-onu pri različitim molalitetima ( $0,005 < m / \text{mol kg}^{-1} < 0,1$ ) i pri različitim temperaturama ( $\Theta / ^\circ\text{C} = 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35$  i  $40$ ).
2. Iz eksperimentalnih podataka izračunati prividne molarne volumene,  $V_{\Phi}^0$  te parcijalne molarne volumene imidazolijevih kloridnih ionskih tekućina,  $\bar{V}_1$  i organskih otapala,  $\bar{V}_2$  pri različitim molalitetima i temperaturama.
3. Korištenjem Massonove jednadžbe odrediti granične prividne molarne volumene,  $V_{\Phi}^0$  i interakcijske koeficijente,  $S_V$  u butan-2-olu i butan-2-onu pri različitim temperaturama.
4. Izračunati granične prividne molarne ekspanzibilnosti,  $E_{\Phi}^0$  i Heplerove koeficijente u butan-2-olu i butan-2-onu 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 imidazolijeve kloridne ionske tekućine u vodenom mediju.

## SAŽETAK

Provedena su mjerenja gustoća pet imidazolijevih kloridnih ionskih tekućina ([mim][Cl], [1,3-dmim][Cl], [emim][Cl], [bmim][Cl] i [hmim][Cl]) u butan-2-olu i butan-2-onu pri određenim temperaturama,  $\theta / ^\circ\text{C} = 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35$  i  $40$ , korištenjem automatskog mjerača gustoće Anton Paar DMA 4500M. Dobiveni podaci korišteni su za daljnje računanje volumetrijskih svojstava - prividnih i parcijalnih molarnih volumena. Preko Massonove jednadžbe izračunati su prividni granični molarni volumeni i interakcijski koeficijenti. Također, izračunata je i prividna granična molarna ekspanzibilnost imidazolijevih kloridnih ionskih tekućina u butan-2-olu i butan-2-onu. Eksperimentalni rezultati su raspravljani i provedena je usporedba sa imidazolijevim kloridnim ionskim tekućinama u vodenom mediju.

Ključne riječi:

imidazolijeve kloridne ionske tekućine, butan-2-ol, butan-2-on, volumetrijska svojstva

## SUMMARY

The density measurements of five imidazolium chloride ionic liquids ([mim][Cl], [1,3-dmim][Cl], [emim][Cl], [bmim][Cl] and [hmim][Cl]) in butan-2-ol and butan-2-one at different temperatures,  $\theta/^\circ\text{C} = 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35$  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. 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 liquids in butan-2-ol and butan-2-on at diferent temperatures have been interpreted in terms of ion-ion and ion-solvent interactions. The results were discussed and compared with water medium.

Keywords:

imidazolium chloride ionic liquids, butan-2-ol, butan-2-on, volumetric properties

## SADRŽAJ

1.	UVOD .....	1
2.	OPĆI DIO .....	3
2.1.	Ionske tekućine u vodi i organskim otapalima.....	3
2.2.	Primjena ionskih tekućina .....	9
2.3.	Butan-2-ol i butan-2-on.....	10
2.4.	Matematička obrada volumetrijskih podataka .....	12
2.5.	Metode mjerenja gustoće .....	19
3.	EKSPERIMENTALNI DIO.....	23
3.1.	Imidazolijeve kloridne ionske tekućine.....	23
3.2.	Priprema otopina .....	24
3.3.	Mjerenje gustoće otopina .....	24
3.4.	Rezultati .....	26
3.4.1.	Eksperimentalni podaci za imidazolijeve kloridne ionske tekućine u butan-2-olu ..	26
3.4.2.	Eksperimentalni podaci za imidazolijeve kloridne ionske tekućine u butan-2-onu .	39
3.4.3.	Računski podaci za imidazolijeve kloridne ionske tekućine u butan-2-olu .....	52
3.4.4.	Računski podaci za imidazolijeve kloridne ionske tekućine u butan-2-onu.....	67
4.	RASPRAVA .....	83
5.	ZAKLJUČCI.....	87
6.	LITERATURA.....	88



## 1. UVOD

Ionske tekućine (eng. *ionic liquids*, ILs) su precizno određene kao organske soli koje su sastavljene od asimetričnog organskog kationa i anorganskog aniona. Ono što ih čini specifičnima su njihova fizička svojstva. Zbog značajnih svojstava kao što su poprilično niska hlapljivost, nezapaljivost i relativno dobra stabilnost, ILs su privukle pozornost mnogih istraživača te se proučavaju kao ekološki prihvatljiva i neškodljiva zamjena za tradicionalna toksična organska otapala.

Razlika ILs u odnosu na klasična otapala je prvenstveno u strukturi. Klasična otapala građena su od molekula, dok su ILs građene od iona. Kationi ionskih tekućina su veće organske molekule koje su najčešće različito supstituirane te sadrže pozitivno nabijeni fosforov, sumporov ili dušikov atom. Anioni u ionskim tekućinama su raznovrsni, jednostavniji halogenidi ili neki složeniji spojevi.

Na fizikalno-kemijske karakteristike ionskih tekućina utječu vrsta i struktura kationa (simetrija, funkcijske skupine, duljina alkilnih supstituenata). Također, utjecaj ima i stupanj delokalizacije naboja na anionima. Stoga ova skupina spojeva ima međusobno različita svojstva. Opće karakteristike ionskih tekućina nisu jasno definirane zbog velikog broja potencijalnih kemijskih struktura koje nastaju različitim kombinacijama kationa i aniona. Fizikalne karakteristike kao što su viskoznost, gustoća ili površinska napetost ovisne su o simetriji te ionskoj veličini, alkilnim supstituentima, sposobnosti iona za uspostavljanje vodikovih veza i nukleofilnosti aniona. Talište, polarnost, topljivost, kiselost, hidrofobnost, viskoznost, indeks loma, gustoća te miješanje s drugim otapalima su svojstva na koja je moguće utjecati modifikacijama strukture kationa i aniona. Ionske tekućine svrstane su u skupinu polarnih otapala te se smatraju odličnim otapalima različitih organskih, anorganskih i polimernih spojeva.

Kombinacije aniona i kationa u ILs su mnogobrojne. Manipulacijom tih kombinacija dizajniraju se strukturno različite ILs s različitim fizikalno-kemijskim karakteristikama, ovisno o potrebama određenog procesa. Zbog toga su ovi spojevi poznati kao „dizajnirana otapala“ (eng: *designer solvents*).

Upotreba raznih neprimjerenih i štetnih tvari dovela je do sve većeg negativnog učinka na okoliš i ljude. Stoga su znanstvena istraživanja okrenuta



pronalasku novih, sigurnijih i ekološki prihvatljivijih spojeva, a ionske tekućine promatraju se kao potencijalna *zelena* otapala. U usporedbi s organskim otapalima koja su hlapljiva i time utječu na zagađenje zraka i štete ljudskom zdravlju, ILs su nehlapljive i njihove emisije u atmosferu su neznatne. Zelenom karakteru doprinose mogućnost višestruke upotrebe, njihova regeneracija, toplinska stabilnost te neeksplozivnost.

Ovaj rad daje prikaz ispitivanih volumetrijskih svojstva pet imidazolijskih kloridnih ionskih tekućina ([mim][Cl], [1,3-dmim][Cl], [emim][Cl], [bmim][Cl], [hmim][Cl]). Ispitivanja su provedena u butan-2-olu i butan-2-onu u ovisnosti o temperaturi i koncentraciji. Volumetrijski parametri određeni su pomoću preciznog mjerača gustoće. Granični prividni molarni volumen imidazolijskih kloridnih ionskih tekućina u butan-2-olu i butan-2-onu upotrijebljen je za određivanje njegove molarne ekspanzibilnosti.

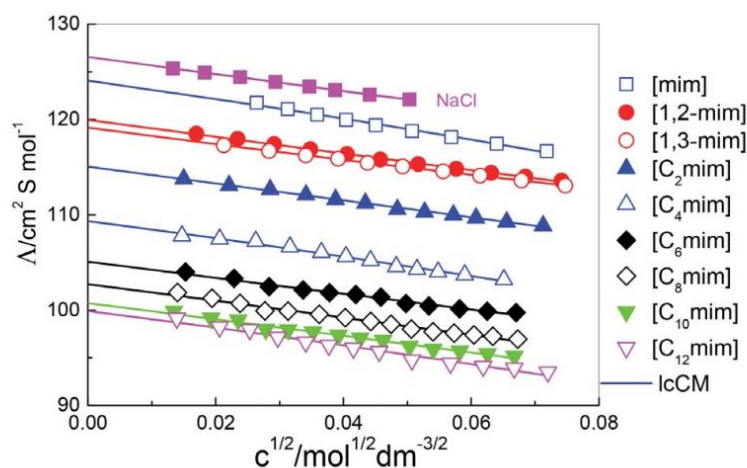
## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Ionske tekućine u vodi i organskim otapalima

Nedavno je demonstrirano da ILs mogu poslužiti kao odličan model za istraživanje utjecaja ionske strukture na mobilnost i povezivanje iona u vodenim otopinama gdje su interionske interakcije slabe.

Pokretljivost i mehanizam ionskog sparivanja u vodenim otopinama su sustavno istraživani na devet ionskih tekućina na bazi imidazolija, od 1-metilimidazolijeva klorida, [mim][Cl], do 1-dodecil-3-metilimidazolijeva klorida, [C<sub>12</sub>mim][Cl], uz izomere 1,2-dimetilimidazolijev klorid, [1,2-mim][Cl], te 1,3-dimetilimidazolijev klorid, [1,3-mim][Cl].<sup>1</sup>

Vrijednosti njihove molarne električne vodljivost – još uvijek jedne od najprikladnijih veličina za ispitivanje otopina elektrolita – za razrijeđene otopine ispitivanih ionskih tekućina (IL) pri 298,15 K dane su na slici 1. zajedno s podacima za vodenu otopinu NaCl za usporedbu.

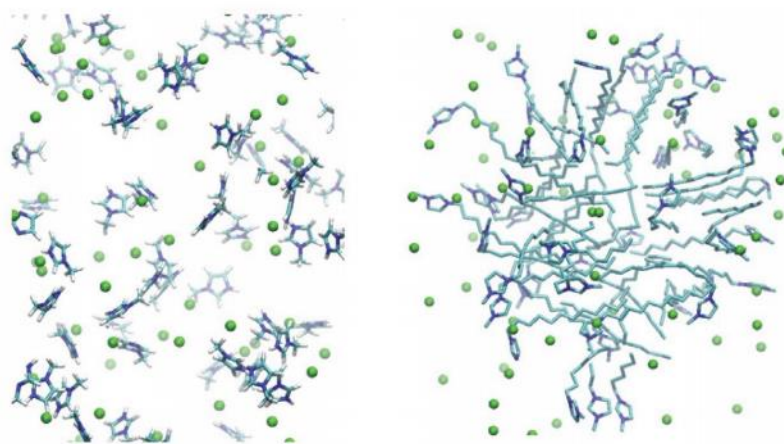


**Slika 1.** Molarna vodljivost imidazolijevih kloridnih ionskih tekućina i NaCl pri 298,15K u vodi.<sup>2</sup>

Kao što se može vidjeti, vrijednosti za NaCl neznatno su više od onih za [mim]Cl. Stoga se može pretpostaviti da se proučavane ionske tekućine u razrijeđenoj vodenoj otopini ponašaju poput jednostavnih 1, 1-elektrolita – molarna vodljivost je linearno zavisna o kvadratnom korijenu koncentracije.

Koeficijent difuzije  $D_i^\infty$ , za katione ionskih tekućina je u funkciji broja ugljikovih atoma u bočnom alkilnom lancu. Analizom eksperimentalnih podataka uočeno je da je  $D_i^\infty$  za  $[\text{mim}]^+$  samo nešto niži od onog za  $\text{Na}^+$ , te opada s povećanjem duljine alkilnog lanca, ali ne linearno.<sup>1,2</sup> Osim toga, pronađeno je da tendencija agregacije kationa s drugim alkilnim lancima pri većim koncentracijama ionskih tekućina ometa njihovu difuznost.

Uočeno je da su  $[\text{C}_{12}\text{mim}]^+$  kationi formirali micle koje su ostale stabilne tijekom ostatka simulacija prema očekivanjima. Nasuprot tome,  $[\text{mim}]^+$  kationi ostali su raspršeni u vodi i nisu pokazivali znakove agregacije. Na slici 2. vizualizirana je raspodjela kationa u vodi za ova dva slučaja.<sup>2</sup>



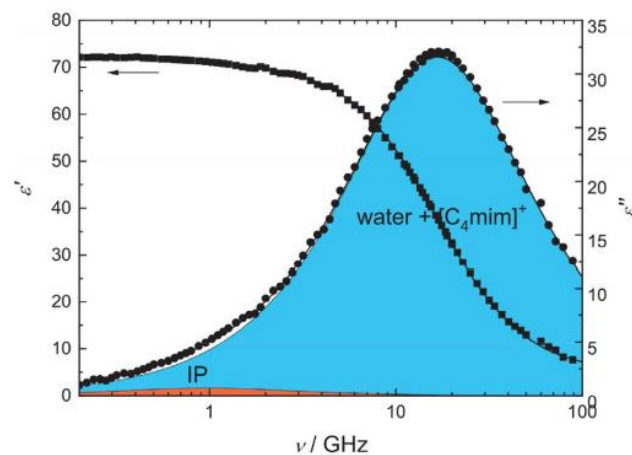
**Slika 2.** Reprezentativne strukture  $[\text{mim}][\text{Cl}]$  (lijevo) i  $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Cl}]$  (desno) dobivene MD simulacijom pri visokim koncentracijama IL (1,0 M i 1,2 M).<sup>2</sup>

Smanjenje  $[\text{C}_{12}\text{mim}]^+$  difuzivnosti također je rezultat agregacije kationa.  $[\text{C}_{12}\text{mim}]^+$  kationi difundiraju kao članovi ovih micelarnih agregata, koji se kreću mnogo sporije kroz otapalo od pojedinačnih kationa zbog veličine agregata.

Dokazano je da u svim predstavljenim sustavima vodljivost naglo raste u razrijeđenom području zbog povećanja broja slobodnih iona u otopinama. No, s dodatkom ionskih tekućina, dostiže maksimum pri gotovo istom molarnom udjelu, a zatim se smanjuje. Pretpostavlja se da je ovaj trend rezultat natjecanja između sve većeg broja slobodnih iona, koji su na raspolaganju kako bi doprinijeli vodljivosti, i povećane viskoznosti sustava, što ometa ionsku pokretljivost. I ovdje se vodljivost smanjuje s povećanjem duljine alkilnog lanca kationa, dok je viskoznost veća za ionske tekućine s

dužim bočnim lancem. Kako se ioni dodaju u sustav, povećanje viskozne sile ometa ionsku difuziju, što rezultira smanjenjem ionske pokretljivosti, a time i difuzije. Zapravo, ovo ponašanje nije novo – isto je primijećeno za „uobičajene jednostavne“ elektrolite, gdje se maksimum često nije postizao zbog ograničene topljivosti. Stoga bi ionske tekućine mogle biti od velike pomoći pri proučavanju otopina koncentriranih elektrolita, gdje pouzdane teorije još uvijek nedostaju.<sup>2</sup>

Unatoč činjenici da su mjerenja vodljivosti razrijeđenih otopina elektrolita vjerojatno još uvijek najprecizniji put do konstante asocijacije ionskih parova,  $K_A$ , barem za simetrične elektrolite, takva istraživanja mogu odrediti samo ukupnu povezanost i tako dati malo podataka o prirodi nastalih agregata. S druge strane, dielektrična relaksacijska spektroskopija (DRS) je osjetljiva na sve tipove ionskih parova i omogućava njihovu identifikaciju i kvantifikaciju pod uvjetom da su poznati, ili da se mogu izračunati, razumno točni dipolni momenti  $\mu_i$ , formiranih vrsta. Gledajući DRS spektre za otopinu  $[C_4mim]Cl$  u vodi (slika 3.), možemo vidjeti područje koje odgovara ionskim parovima (IP).



**Slika 3.** DRS spekter za otopinu  $[C_4mim]Cl$  u vodi, gdje je  $\epsilon'(v)$  relativna permitivnost,  $\epsilon''(v)$  dielektrični gubitak pri 298,15 K.<sup>2</sup>

Dakle, MD simulacije i eksperimenti otkrivaju da je povezanost istraživanih ionskih tekućina kao model 1,1 elektrolita u vodenoj otopini slaba, ali očito ovisi o molekularnoj strukturi (duljina alkilnog lanca), što također snažno utječe na pokretljivost kationa.<sup>2</sup>

Također, proučavane su imidazolijske ionske tekućine  $[C_nmim][Cl]$  s različitim duljinama alkilnog lanca ( $n = 0, 1, 2, 4, 6, 8$ ) u razrijeđenim vodenim otopinama. Na temelju svojstava izvedenih iz eksperimentalnih podataka o gustoći i viskoznosti,

potvrđena je sklonost ionskih tekućina s dužim alkilnim bočnim lancem ( $n = 4, 6, 8$ ) prema stvaranju strukture. S druge strane,  $[C_2mim]^+$  može se smatrati kao ion granične linije, a kationi s najkraćim bočnim lancem ( $n = 0, 1$ ) pokazuju tendenciju lomljenja strukture. Dobiveni rezultati pokazuju da povećanje duljine alkilnog supstituenta u imidazolijevom prstenu dovodi do slabljenja interakcija s molekulama vode. Prema eksperimentalnim i računskim rezultatima, hidrofobna hidratacija bočnog lanca na imidazolijevom prstenu najodgovornija je za svojstva stvaranja odnosno lomljenja ispitivanih soli imidazolija.<sup>3</sup>

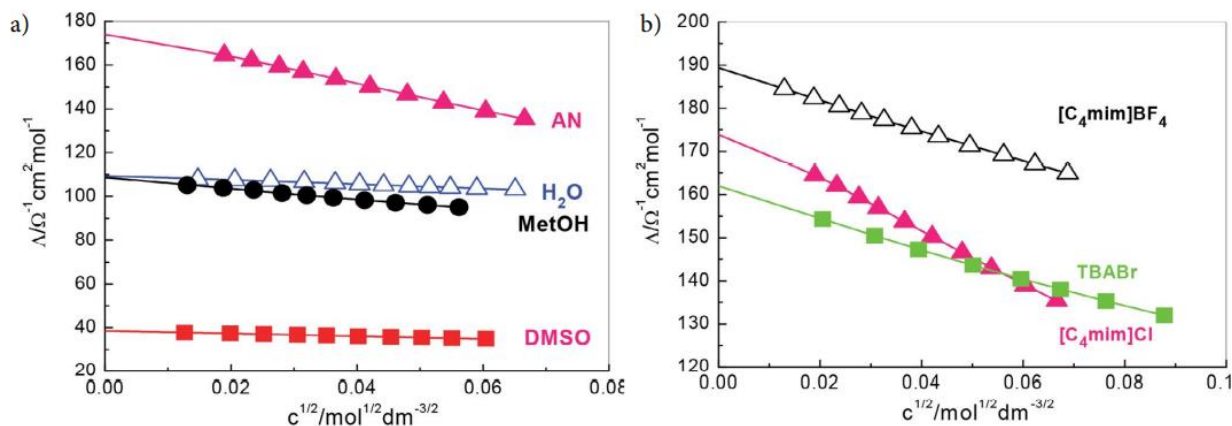
Ranija istraživanja pokazuju da dodatak ILs u organska otapala poboljšava elektrokemijsku i toplinsku stabilnost binarnih smjesa IL/organskog otapala što se često odražava u većoj električnoj vodljivosti i boljem radu uređaja pri nižim temperaturama.<sup>2</sup>

Provedeno konduktometrijsko ispitivanje binarnih sustava koji se sastoje od ionskih tekućina sobne temperature na bazi imidazolija i piridinija (RTIL) te AN pokazuje značajan utjecaj veličine i prirode aniona i kationa na električnu vodljivost sustava i konstantu asocijacije. Električna vodljivost RTIL u AN smanjuje se s povećanjem duljine alkilnog lanca. U ovakvim binarnim smjesama nastaju kontaktni ionski parovi (CIP) slične strukture. Udaljenost između iona u formiranim CIP-ovima uglavnom ovisi o obliku i veličini aniona, dok neznatno ovisi o veličini alkilnih radikala. Doprinos aniona graničnoj molarnoj vodljivosti veći je u odnosu na doprinos kationa. Univerzalno svojstvo binarnih RTIL-AN smjesa je ovisnost maksimalne električne vodljivosti o molarnom udjelu ionskih tekućina. Maksimalna vodljivost u svakoj smjesi RTIL-AN pomiče se prema većim koncentracijama kako temperatura raste. Maksimalna vrijednost električne vodljivosti smjese je manja za RTIL s većim ukupnim polumjerima iona.<sup>4</sup>

U pravilu su čiste ionske tekućine vrlo viskozne i manje vodljive, dok miješanje ionskih i molekularnih tekućina uzrokuje značajan pad viskoznosti i oštar rast vodljivosti.<sup>2</sup>

Ranije provedena mjerenja vodljivosti razrijeđenih imidazolijevih ionskih tekućina u AN pokazala su da su IL na bazi imidazolija samo umjereno povezani u AN te su stoga usporedivi sa uobičajenim organskim elektrolitima.<sup>5</sup>

Razrijeđene otopine. Na slici 4.a) prikazana je molarna vodljivost  $[C_4mim]Cl$  u acetonitrilu (AN), metanolu (MetOH) i dimetil sulfoksidu (DMSO) zajedno s vrijednostima u vodi. Očigledno da mobilnost  $[C_4mim]^+$ , na što ukazuje granična ionska vodljivost  $\lambda_{[C_4mim]^+}^\infty$  i koeficijent difuzije  $D_{[C_4mim]^+}^\infty$ , opada s porastom viskoznosti otapala.<sup>1</sup>

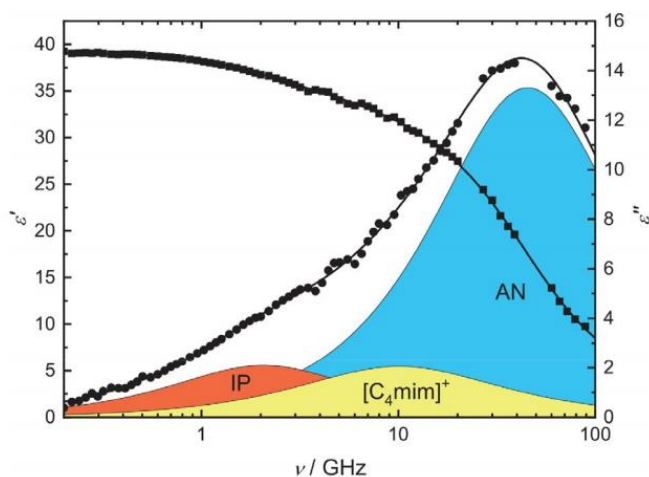


**Slika 4.** Molarna vodljivost a)  $[C_4mim]Cl$  u AN, vodi, MetOH i DMSO  
b)  $[C_4mim]Cl$ ,  $[C_4mim]BF_4$  i TBABr u AN pri 298,15 K.<sup>2</sup>

Na slici 4.b) prikazane su molarne vodljivosti  $[C_4mim]Cl$ ,  $[C_4mim]BF_4$  i, za usporedbu, tetrabutilamonijev bromida (TBABr) kao „klasičnog“ elektrolita u acetonitrilu (AN). Dok je u vodi uočena samo slaba asocijacija ( $K_A \approx 5-6$ ) za  $[C_4mim]Cl$ , očekivano je izraženija u otapalima s nižim dielektričnim konstantama, ali očito jako ovisi i o anionu.<sup>2</sup> Za  $[C_4mim]Cl$  i  $[C_4mim]BF_4$  je vidljivo da pokazuju umjerenu povezanost iona u metanolu. S druge strane, ionska povezanost je općenito manja u DMSO. Određivanjem ionske vodljivosti i efektivnog polumjera kationa može se pretpostaviti da solvatacija kationa u metanolu i DMSO nije jako izražena.<sup>6</sup>

Brojne različite interakcije koje djeluju zajedno u ionskim tekućinama čine ih vrlo složenima, pa ne čudi što dielektrična konstanta nije sposobna prikladno modelirati interakcije otapalo – otopljena tvar i često nije uspjela kvalitativno i kvantitativno povezati učinke otapala.<sup>2</sup>

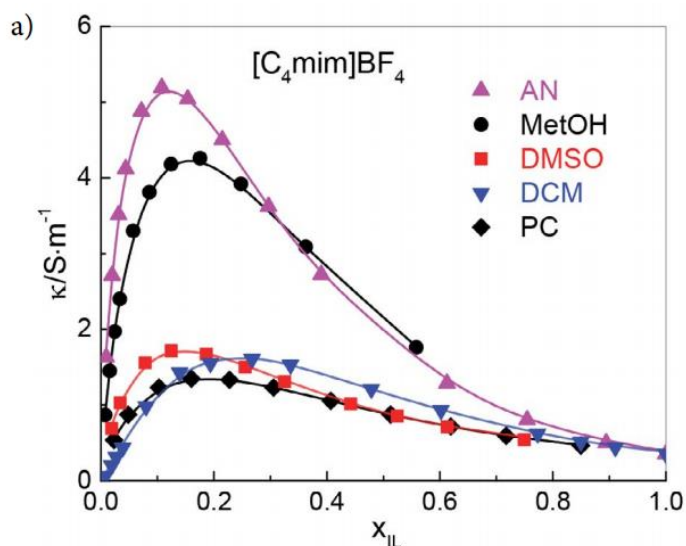
Gledajući DRS spektar za otopinu  $[C_4mim]Cl$  u AN (slika 5.) i u vodi (slika 3.) primjećujemo područje koje odgovara ionskim parovima (IP), a to je područje veće u AN nego u vodi. Stoga, očito je tendencija stvaranja ionskog para jača u AN-u i vrijednosti  $K_A$  dobivene iz podataka o vodljivosti korištenjem IcCM modela imaju smisla.



**Slika 5.** DRS spektar za otopinu  $[C_4mim]Cl$  u AN ( $c = 0,4658 \text{ mol dm}^{-3}$ ), gdje je  $\epsilon'(v)$  relativna permitivnost,  $\epsilon''(v)$  dielektrični gubitak pri 298,15 K.<sup>2</sup>

Ponovno bi se moglo zaključiti da se ionske tekućine u otopinama ponašaju kao uobičajeni („klasični“) jednostavni elektroliti s izraženijom ionskom asocijacijom u otapalima s nižim dielektričnim konstantama.<sup>2</sup>

*Koncentrirane otopine.* Vodljivost slijedi tipičan obrazac koncentriranih elektrolitskih otopina koji je opisan kod ponašanja vodene otopine.<sup>1</sup> Nakon brzog porasta u području niske koncentracije, specifična vodljivost  $\kappa$ , prolazi kroz dobro definirani maksimum. Za ionske tekućine u AN  $\kappa$  opada s povećanjem duljine alkilnog lanca kationa, što je primijećeno i za vodene otopine ionskih tekućina.



**Slika 6.** Specifična vodljivost koncentriranih otopina  $[C_4mim]BF_4$  u AN, MetOH, DMSO, DCM i propilen karbonatu (PC).<sup>2</sup>

Na slici 6. je pokazano da  $\kappa$  za  $[C_4mim]BF_4$  uvelike ovisi o otapalu: povećanjem viskoznosti ( $AN < MetOh < DMSO < PC$ ), smanjuje se  $\kappa$ . Štoviše, i u ostalim otapalima bi se smanjenje vodljivosti nakon maksimuma moglo pripisati jačoj ionskoj asocijaciji. Nažalost, nema teorije kojom bi se opisalo ovo ponašanje.<sup>2</sup>

## 2.2. Primjena ionskih tekućina

Upravo zbog mogućnosti prilagodbe svojstava, područje primjene ILs je široko i raznovrsno. Primjenjuju se u enzimskim, katalitičkim i biokatalitičkim procesima, reakcijama disocijacije kiselina i nukleofilne supstitucije.

U početku su ILs imale ulogu otapala u elektrokemiji, odnosno ulogu elektrolita za baterije ili kondenzatore. Razlog tome je njihova dobra električna vodljivost i široki raspon u elektrokemijskom potencijalu gdje anioni i kationi pokazuju inertnost prema elektrokemijskoj oksidaciji i redukciji.<sup>7</sup>

Daljnjim razvojem ILs njihova primjena postajala je sve raznovrsnija. Posljednjih godina pozornost znanstvenika usmjerena je na ispitivanja ionskih tekućina druge i treće generacije. Razmatraju se kao potencijalna zamjena za štetna organska otapala koja se koriste pri organskim i organometalnim sintezama i (bio)katalizama, procesnim tehnologijama te analitici.<sup>8</sup>

U ionskim tekućinama provode se mnoge organske katalizirane reakcije poput oksidacije, hidrogeniranja, hidroformiliranja, oligomerizacije, Diels-Aldrove reakcije, Suzukijevog unakrsnog sprežavanja, Heckove reakcije i mnogih drugih. Uz to, ILs su se pokazale kao odlična otapala za reakcije katalizirane enzimima, reakcije sinteze peptida, ali i reakcije regeneracije nikotinamid-adenin-dinukleotida.<sup>9</sup> Ono što ILs čini boljima u usporedbi s tradicionalnim organskim otapalima je iznimno dobro otapanje supstrata, bolja aktivnost i selektivnost te stabilnost (bio)katalizatora.

Ionske tekućine koriste se u analitičkoj kemiji u procesima separacije kao modifikatori pokretnih i nepokretnih faza, u spektrometriji masa kao matrice te pri titracijama kao otapala. Zbog jedinstvene sposobnosti otapanja različitih organskih i anorganskih spojeva, nameće se primjena ionskih tekućina u ekstrakcijskim i



separacijskim procesima biološki važnih komponenti. Stoga se ionske tekućine primjenjuju kao dodatna sastavnica pri ekstrakcijskim destilacijama, ekstrakcijama te apsorpcijama kao selektivno otapalo.<sup>10</sup>

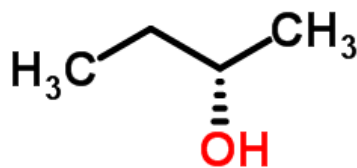
Također, sve veću pozornost privlače ionske tekućine koje se ne miješaju s vodom odnosno s organskim otapalima. Proučavane su za upotrebu u separacijskom procesu, primjerice za uklanjanje metala iz otpadnih voda rudnika te izdvajanju sumpornih spojeva koji se nalaze u prirodnim spojevima i naftnim derivatima.<sup>9</sup>

Radi karakterističnih fizikalno-kemijskih svojstava, ionske kapljevine zanimljive su za funkcionalnu upotrebu u svakidašnjici – kao sredstva za podmazivanje, kao površinski aktivne tvari zbog amfifilne strukture, kao premaz metala protiv hrđe zbog svojih antikorozivnih svojstava.<sup>9</sup> Ionske tekućine mogu se upotrebljavati kao hidraulične kapljevine, radni medij u kompresorima i pumpama, predlošci za sintezu nanomaterijala, medij za pohranjivanje latentne topline, dezinficijensi i proizvodi za osobnu njegu. Također, imaju ulogu u otapanju i regeneraciji celuloze te konverziji biomase.

Međutim, ovo nisu jedine mogućnosti primjene ionskih tekućina. Nužno je provoditi daljnja istraživanja s obzirom da je veliki dio skupine ovih spojeva nepoznat. Poznavanje i primjena ionskih tekućina je od iznimne važnosti s ekološkog (uklanjanje CO<sub>2</sub> i žive) i ekonomskog aspekta, budući da su toplinski stabilne i imaju niski tlak para, one su sklone regeneraciji nakon procesa, s minimalnim gubitkom.

### **2.3. Butan-2-ol i butan-2-on**

Butan-2-ol je sekundarni alkohol, odnosno organski spoj koji ima hidroksilnu skupinu -OH vezanu na drugi atom ugljika. Opća formula butan-2-ola je C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O, a njegov strukturni izgled dan je na slici 7. Ovaj spoj je kiralan, a ugljikov atom na koji je vezana -OH skupina je kiralni centar. Prema tome, ova molekula ima stereoizomere te se često nalazi kao racemična smjesa stereoizomera. Također, zbog kiralnog centra ovaj spoj ima dva enantiomerna oblika: (R)-(-)-butan-2-ol i (S)-(+)-butan-2-ol.

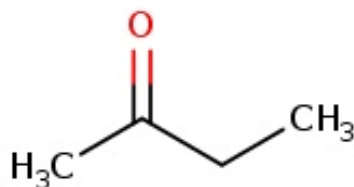


**Slika 7.** Struktura butan-2-ola<sup>11</sup>

Butan-2-ol je bezbojna zapaljiva tekućina jakog mirisa. Temperatura tališta mu je  $-114,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ , dok mu je vrelište pri  $99,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Dobro se otapa u acetonu i benzenu, dok se u vodi slabo otapa. Miješa se s eterom i etanolom.<sup>12</sup> Prema usklađenim klasifikacijama i označavanjima (ATP01) koje odobrava Europska Unija, butan-2-ol je zapaljiva tekućina, a pare butan-2-ola mogu izazvati iritaciju očiju, grla i dišnih puteva, pospanost te vrtoglavicu.<sup>13</sup>

Butan-2-ol se komercijalno dobiva hidratacijom 1-butena ili 2-butena, a reakcija je katalizirana sumpornom kiselinom. Ovaj spoj ima široko rasprostranjenu primjenu, koristi se kao otapalo i sredstvo za ekstrakciju, kao sirovina za dobivanje butan-2-ona, butil etanoata te sekundarnog butil-etanoata,<sup>12</sup> u proizvodima protiv smrzavanja, proizvodima za premazivanje, proizvodima za obradu nemetalnih površina, dezinficijensima, ljepilima, mazivima i mastima, proizvodima za pranje i čišćenje.<sup>13</sup>

Butan-2-on, poznat i pod nazivom metil-etil-keton, je organski spoj čija je opća formula  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ . Ovaj spoj, prikazan na slici 8., spada u skupinu ketona, odnosno sadrži karbonilnu skupinu  $\text{-CO}$  vezanu na dvije ugljikovodikove skupine.



**Slika 8.** Struktura butan-2-ona<sup>14</sup>

Butan-2-on izgleda kao bezbojna tekućina, oštrog mirisa koji podsjeća na aceton. Njegova temperatura tališta je  $-86^{\circ}\text{C}$ , a temperatura vrelišta  $79,64^{\circ}\text{C}$ . Slabo je

topiv u vodi, a miješa se s acetonom, etanolom, benzenom, eterom te mnogim drugim otapalima. Kao tekućina izrazito je zapaljiv.<sup>14</sup>

Osim što se proizvodi industrijskim postupcima u velikim količinama, također je prisutan i u okolišu. Industrijski proces proizvodnje butan-2-ona svodi se na katalitičku dehidrogenaciju butan-2-ola, a kao katalizatori najčešće se koriste bakar, cink ili bronca. Na ovaj način priprema se gotovo 700 milijuna kilograma godišnje.<sup>15</sup>

Butan-2-on je organsko otapalo prilično niske toksičnosti, stoga ima širok raspon primjene. Koristi se za industrijske i komercijalne svrhe kao otapalo za ljepilo, boje i sredstva za čišćenje te kao otapalo za uklanjanje voska. Također, primjenjuje se u proizvodnji bezdimnog praha i bezbojnih sintetičkih smola, kao otapalo ali i površinski premaz.<sup>14</sup>

#### **2.4. Matematička obrada volumetrijskih podataka**

Jednadžbe stanja u širem smislu su jednadžbe koje prikazuju ovisnost jedne od termodinamičkih veličina stanja o druge dvije. Među termodinamičkim veličinama (tlak, volumen, temperatura, entalpija, entropija, Gibbsova energija, Helmholtzova energija) odaberu se dvije veličine te se definira ovisnost treće veličine o prve dvije. Jednadžbe stanja u užem smislu daju ovisnost termodinamičkih veličina koje su najdostupnije (tlak, volumen, temperatura) mjerenju i prikazuju se općim izrazom:<sup>16</sup>

$$f(p, T, V) = 0 \quad (1)$$

ili kao eksplicitne jednadžbe po volumenu i tlaku:

$$p = f(T, V) \quad (2)$$

$$V = f(T, p) \quad (3)$$

Jednadžbe stanja u užem smislu primjereno opisuju volumetrijske parametre odnosno eksperimentalno određenu ovisnost volumena tvari o tlaku i temperaturi. Također, mogu se koristiti za izračunavanje ostalih termodinamičkih veličina tvari.<sup>16</sup>

Volumen je funkcija stanja. Svrstava se u ekstenzivna svojstva otopina, a ovisan je o tlaku, temperaturi te sastavu:

$$V = V(p, T, n_1, n_2 \dots) \quad (4)$$

Specifični volumen definira se kao omjer volumena tvari i masa tvari.

$$\upsilon = \frac{V}{m} = \frac{1}{d} \quad (5)$$

Molarni volumen je volumen koji zauzima jedan mol tvari pri određenoj temperaturi i tlaku. Dobije se dijeljenjem molarne mase ( $M$ ) tvari sa gustoćom ( $d$ ).

$$V_m = \frac{M}{d} \quad (6)$$

Molarni volumen smjese tvari se računa preko izraza:

$$V_m = \frac{\sum_{i=1}^k x_i M_i}{d_{smjese}} \quad (7)$$

pri čemu  $x_i$  predstavlja množinski udio jednog sastojka,  $M_i$  molarnu masu tog sastojka, a  $d_{smjese}$  gustoću smjese.<sup>17</sup>

Parcijalni molarni volumen otopina se mijenja ovisno o promjeni koncentracija. Parcijalni molarni volumen dan je jednadžbom:<sup>18</sup>

$$\bar{V}_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \quad (8)$$

Jednadžbu (8) moguće je predstaviti kao povećanje volumena koje nastaje dodavanjem količine „i“ u smjesu podijeljen sa množinom te komponente pri čemu se  $T$ ,  $p$  uz množine ostalih komponenti ( $n_i$ ) održavaju konstantnim. Još jedna predodžba: povećanje volumena dobiva se dodatkom 1 mola komponente „i“ u beskrajno velik 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.<sup>19,20,21</sup>

Iz jednadžbe (6) vidljiva je ovisnost volumena o tlaku, temperaturi te sastavu otopine. Deriviranjem jednadžbe (6) dobivamo izraz koji pokazuje ovisnost volumena o navedenim parametrima:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n} dp + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n} dn_i \quad (9)$$

Uvođenjem izraza (8) u izraz (9) utvrđen je izraz (10):

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n} dp + \sum_{i=1}^k \bar{V}_i dn_i \quad (10)$$

Izraz (10) pojednostavljuje se održavanjem tlaka te temperature konstantnima. U tom slučaju:

$$dV = \sum_{i=1}^k \bar{V}_i dn_i \quad (11)$$

Integracijom izraza (11) dobije se:

$$V = \sum_{i=1}^k \bar{V}_i n_i \quad (12)$$

Prema definiciji zbroj parcijalnih molarnih volumena svih sastojaka daje ukupni volumen otopine, što potvrđuje i jednažba (12).

Parcijalni molarni volumen prema teoriji je jednostavan, međutim njegovo određivanje u praksi nije tako jednostavno. Jedna opcija je da se jedan sastojak održava konstantnim, a količina drugog sastojka se mijenja u pravilnim razmacima. Na taj način moguće je uvrštavanje podataka u matematičku jednažbu, na primjer u narednoj polinomnoj funkciji:<sup>20, 21</sup>

$$V(n_1 = 1, n_2) = \bar{V}_1 + a + bn_2^{\frac{3}{2}} + cn_2^2 \dots \quad (13)$$

Tri konstante (a, b i c) u jednažbi (13) očitavaju se sa grafa. Na taj način moguće je izračunati parcijalni molarni volumen za drugu komponentu:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1} = \bar{V}_2 = 0 + a + bn_2^{\frac{3}{2}} + cn_2^2 \dots \quad (14)$$

Kada je vrijednost  $\bar{V}_2$  poznata, preko izraz (11) dobije se  $\bar{V}_1$ :

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 = \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 \quad (15)$$

odnosno:<sup>22, 23</sup>

$$\bar{V}_1 = V - n_2 \bar{V}_2 \quad (16)$$

Parcijalni molarni volumen ima svoju stariju inačicu, prividni molarni volumen. Prividni molarni volumen koristio se zbog pojednostavljivanja eksperimentalnih radova. Prividni molarni volumen ( $V_{\Phi}$ ) definira se kao povećanje volumena dodatkom neke količine tvari 2 određene množine u određenu množinu tvari 1.<sup>21</sup> Prikaz jednadžbe:

$$V_{\Phi} = \frac{V_{otopina} - V_{otapalo}}{n_{otopljena\ tvar}} \quad (17)$$

Uvrštavanjem prethodno definiranih vrijednosti u izraz (17) dobiva se:

$$V = n_1 \bar{V}_1^0 + n_2 V_{\Phi} \quad (18)$$

Izrazi (18) i (11) su slični. Vrijedi da je  $\bar{V}_1 = \bar{V}_1^0$  ako  $n_2 \rightarrow 0$ , odnosno prividni molarni volumen i parcijalni molarni volumen (granični parcijalni molarni volumen) su jednaki. Ovakva pretpostavka predstavlja problem koji se rješava deriviranjem s obzirom na  $n_2$ :

$$\bar{V}_2 = \left( \frac{\partial V}{\partial n_2} \right) = V_{\Phi} + n_2 \left( \frac{\partial V_{\Phi}}{\partial n_2} \right) (T, P, n_1 = konst.) \quad (19)$$

Ako se iz izraza (18) izvuče  $\bar{V}_1$ , a potom uvrsti vrijednost za  $\bar{V}_2$  iz izraza (19) dobiva se izraz:

$$\bar{V}_1 = \frac{V - n_2 \bar{V}_2}{n_1} = \left( \frac{1}{n_1} \right) \left[ n_1 \bar{V}_1^0 - n_2^2 \left( \frac{\partial V_{\Phi}}{\partial n_2} \right) \right] \quad (20)$$

Poznavanjem  $V_{\Phi}$  kao funkcije  $n_2$  mogu se odrediti  $\bar{V}_1$  i  $\bar{V}_2$ .<sup>20, 21</sup>

Promjena volumena otopine,  $dV$ , dobije se mjerenjem gustoće tijekom eksperimenta preko jednostavnog kemijskog računa. Volumen otapala prikazuje se izrazom:

$$V_{otapalo} = n_1 \bar{V}_1^0 = n_1 \frac{M_1}{d_1} \quad (21)$$

Volumen otopine dan je izrazom:

$$V_{otopine} = \frac{m_{otopine}}{d} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{d} \quad (22)$$

pri čemu su  $n_1$  i  $M_1$  vrijednosti za otapalo,  $n_2$  i  $M_2$  vrijednosti za otopljenu tvar,  $d$  je izmjerena gustoća otopine. Uvrštavanjem prethodnih dviju jednadžbi u izraz:

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 = \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 \quad (23)$$

dobije se:

$$V_{\Phi} = \frac{n_1 M_1 (d^0 - d)}{n_2 d d^0} + \frac{M_2}{d} \quad (24)$$

Izraz (24) moguće je pojednostavniti uzimanjem u obzir da je  $n_2 = m$  (molalitet), te da je množina vode u 1000 grama otapala ( $n_1 = 1000 / M_1$ ). Tada će vrijediti:

$$V_{\Phi} = \frac{M_2}{d} + \frac{1000}{m} \left( \frac{1}{d} - \frac{1}{d^0} \right) \quad (25)$$

Za koncentracije elektrolita  $\approx 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  vrijednost  $V_{\Phi}$  ovisi o drugom korijenu koncentracije ( $c^{\frac{1}{2}}$ ) i prikazuje se Massonovom jednačbom:<sup>24</sup>

$$V_{\Phi} = V_{\Phi}^0 + S_V c^{\frac{1}{2}} \quad (26)$$

gdje  $V_{\Phi}^0$  predstavlja granični prividni molarni volumen.  $V_{\Phi}^0$  je jednak parcijalnom molarnom volumenu pri beskonačnom razrjeđenju kada  $c \rightarrow 0$ .  $S_V$  je Massonov koeficijent koji prikazuje ion-ion interakcije, a dobiva se kao nagib pravca jednačbe (26). Vrijednost  $V_{\Phi}^0$  opisuje ion-otapalo interakcije (ionske solvatacije).<sup>21</sup>

Svaka promjena volumena otopina kao i njenih sastojaka ovisi o termodinamičkim uvjetima, a opisuju se pomoću ekspanzibilnosti i kompresibilnosti. Ekspanzibilnost predstavlja težnju materijala za promjenom oblika, površine ili volumena kao posljedica promjene temperature. Može biti volumna, površinska te linearna. U slučaju kapljevine, volumna ekspanzija dana je izrazom:<sup>21,25</sup>

$$\Delta V = \alpha_V V_0 \Delta T \quad (27)$$

gdje  $\Delta V$  predstavlja promjenu volumena,  $V_0$  je volumen prije promjene temperature,  $\alpha_V$  je koeficijent toplinske ekspanzije, dok je  $\Delta T$  promjena temperature.

Općeniti izraz za ekspanzibilnost nekog materijala je:

$$E = \alpha_V V_0 = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (28)$$

Mijenjanje oblika nekog materijala tijekom promjene temperature prikazuje koeficijent toplinske ekspanzije ( $\alpha$ ). Pri konstantnom tlaku (izobarni uvjeti),  $\alpha_V$  ovisit će o vrstama materijala i temperaturama. U pregledu literature nalaze se izmjerene  $\alpha_V$ . U slučaju kapljevine volumni koeficijent toplinske ekspanzije prikazan je:

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (29)$$

Kod dvokomponentnih otopina sređivanjem jednađbe (28) dobiva se parcijalna molarna ekspanzibilnost ( $\bar{E}_i$ ):

$$\bar{E}_i = \left( \frac{\partial V_i}{\partial T} \right)_p \quad (30)$$

Izraz (31) prikazuje povezanost prividne molarne ekspanzibilnosti s temperaturnim utjecajem preko prividnog molarnog volumena:<sup>26</sup>

$$E_\Phi = \left( \frac{\partial V_\Phi}{\partial T} \right)_p \quad (31)$$

Izrazi (32) i (33) opisuju povezanost parcijalne molarne ekspanzibilnosti otopljene tvari i otapala s prividnom molarnom ekspanzibilnošću:

$$\bar{E}_2 = E_\Phi + m \left( \frac{\partial E_\Phi}{\partial b} \right)_{T,p} \quad (32)$$

$$\bar{E}_1 = \bar{E}_1^0 \left( \frac{m^2}{M_1} \right) \left( \frac{\partial V_\Phi}{\partial b} \right)_{T,p} \quad (33)$$

Parcijalna molarna ekspanzibilnost određuje se preko temperaturnog utjecaja na parcijalne molarne volumene.<sup>26-31</sup>

Parcijalni molarni volumen otapala,  $\bar{V}_1$  i parcijalni molarni volumen ILs,  $\bar{V}_2$  se računa korištenjem sljedećih jednađbi:<sup>32-34</sup>

$$\bar{V}_1 = \frac{M_1}{d_1} - \frac{M_1 m^{3/2}}{2000} \left( \frac{\partial V_\Phi}{\partial \sqrt{m}} \right)_{T,p,n_2} \quad (34)$$

$$\bar{V}_2 = \frac{\sqrt{m}}{2} \left( \frac{\partial V_\Phi}{\partial \sqrt{m}} \right)_{T,p,n_1} + V_\Phi \quad (35)$$

Temperaturna ovisnost  $V_\Phi^0$  može se opisati sljedećim polinomom:

$$V_\Phi^0 = c_0 + c_1 T + c_2 T^2 \quad (36)$$

gdje su  $c_0$ ,  $c_1$  i  $c_2$  koeficijenti polinomne funkcije i dobivaju se nelinearnom regresijom.

Granična prividna molarna ekspanzibilnost  $E_\Phi^0$  se može dobiti derivacijom funkcije (36):

$$E_\Phi^0 = \left( \frac{\partial V_\Phi^0}{\partial T} \right)_p = c_1 + 2c_2 T \quad (37)$$



Hepplerov koeficijent se dobije korištenjem slijedećeg izraza:

$$\left(\frac{\partial E_{\Phi}^0}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial^2 V_{\Phi}^0}{\partial T^2}\right)_p = 2c_2 \quad (38)$$

Kompresibilnost je sposobnost tvari da promjene svoj volumen pod utjecajem vanjske sile. Djelovanje vanjske sile očituje se kao tlak.<sup>20</sup> Opći izraz za kompresibilnost je:

$$K = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right) \quad (39)$$

pri čemu je  $K$  kompresibilnost,  $V$  je početni volumen, a  $\partial V/\partial p$  promjena volumena u ovisnosti o tlaku. Razlikujemo adijabatsku i izotermnu kompresibilnost. U slučaju da je entropija konstantna radi se o adijabatskoj, dok pri konstantnoj temperaturi govorimo o izotermonoj kompresibilnosti.

Izotermna kompresibilnost ( $K_T$ ) određena je za poznate stalne temperature pri kojima su provedena mjerenja ovog rada. Kompresibilnost se smatra konstantnom za mali interval tlakova, opada porastom tlaka te raste s porastom temperature. Voda je iznimka.  $K_T$  vode opada sa porastom temperature. Promjena volumena za malu promjenu tlaka pri konstantnoj temperaturi dana je izrazom:<sup>20</sup>

$$\Delta V = -K_T V_0 \Delta p \quad (40)$$

Kompresibilnost je reverzibilna pojava, po prestanku djelovanja vanjske sile vraća sustav u prvobitni položaj, slično elastičnoj sili, pa vrijedi:<sup>21</sup>

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right) = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial d}{\partial p}\right) \quad (41)$$

Vrijednost  $K_T$  opada povećanjem gustoće.<sup>35, 36</sup>

Za eksperimentalne uvjete upotrebljava se jednažba:

$$K_{\Phi} = \frac{1000}{m d^0} (K - K^0) + K V_0 \quad (42)$$

gdje  $K$  i  $K^0$  predstavljaju izotermnu kompresibilnost otopine odnosno čistog sastojka, dok je  $d^0$  gustoća čistog sastojka.<sup>20,37</sup>

## 2.5. Metode mjerenja gustoće

Gustoća ( $d$ ) je fizikalno svojstvo koje se definira kao omjer mase tvari,  $m$  prema njenom volumenu,  $V$ :

$$d = \frac{m}{V} \quad (43)$$

SI mjerna jedinica za gustoću je  $\text{kg m}^{-3}$  ili  $\text{g cm}^{-3}$ . Za mjerenje gustoće obično se koriste piknometar, areometar, hidrostatska vaga i metoda s oscilirajućom U-cijevi.<sup>38</sup>

Piknometar je posuda koju koristimo u svrhu određivanja gustoće tekućine. Na slici 9. dan je vizualni prikaz piknometra. Radi se o staklenoj bočici sa uskim grlom u koje se stavi stakleni čep. Određivanje gustoće provodi se u više koraka. Prvo je potrebno izvagati masu samog piknometra i staklenog čepa,  $m_{pik}$ . Potom se ulije uzorak tekućine u bočicu i izvaže se masa napunjenog piknometra,  $m_{pik+tek}$ . U bočicu se ulije voda i odredi se masa piknometra s vodom,  $m_{pik+voda}$ .



Slika 9. Piknometar<sup>39</sup>

Gustoća tekućine računa se pomoću jednadžbe:

$$d = \frac{m_{pik+tek} - m_{pik}}{m_{pik+voda} - m_{pik}} \quad (44)$$

Metoda sa piknometrom je vrlo jednostavna, ali potrebno je obratiti pozornost na neke finese. Piknometar se koristi suh i čist tako da se izbjegne sistematska pogreška te da dobijemo točnu i preciznu vrijednost mase. Za čišćenje se koristi destilirana voda, a sušenje se provodi etanolom. U slučaju da dođe do ulijevanja prevelike količine tekućeg

uzorka, sve što je suvišak bi trebalo izaći kroz malu cijev na čepu. Čep i piknometar tada treba pobrisati i osušiti.<sup>39</sup>

Areometar (slika 10.) je uređaj koji se koristi kod mjerenja gustoće tekućine. Areometar ima staklenu cijev koja se na dnu širi u takozvani trbuh, dok se na vrhu nalazi uski dio cijevi sa mjernom ljestvicom. Trbuh areometra sadržava uteg, često je to olovna sačma ili živa.



**Slika 10.** Areometar<sup>40</sup>

Areometar funkcionira po Arhimedovom zakonu koji kaže da je tijelo uronjeno u tekućinu lakše za težinu istisnute tekućine. Prema tome, što je tekućina manje gustoće kruto tijelo će roniti sve dublje u tekućinu. Areometar treba uroniti dok težina istisnute tekućine ne bude jednaka njegovoj težini. Stoga će areometar biti dublje uronjen u tekućine manje gustoće, a manje u tekućine velikih gustoća. Gustoća tekućine očitava se sa mjerne ljestvice.<sup>41</sup>

Mjerenje gustoće hidrostatskom vagom vrlo je jednostavno. Potrebna je analitička vaga i ronilo. Na dnu vage nalazi se kuka za koju se tankom žicom objesi ronilo, neko kruto tijelo. Tekućina, čiju gustoću određujemo, smještena je u termostatiranu posudu s uzorkom ispod vage, dok je ronilo apsolutno uronjeno u uzorak tekućine. Prividan gubitak stvarne težine ronila predstavlja težinu istisnute tekućine. Gustoća tekućine računa se prema izrazu:

$$d = \frac{m_s - m_{ss}}{V_s} \quad (45)$$

pri čemu  $m_s$  predstavlja stvarnu masu ronila,  $m_{ss}$  prividnu masu ronila uronjenog u uzorak tekućine, a  $V_s$  je volumen ronila.<sup>21</sup> Hidrostatska vaga prikazana je na slici 11.



**Slika 11.** Hidrostatska vaga<sup>42</sup>

U ovom radu korištena je metoda s oscilirajućom U-cijevi. Digitalni mjerac gustoće sadrži mehanički oscilator, šuplju staklenu cijev u obliku slova U, koja vibrira na određenoj frekvenciji.<sup>43</sup> Princip rada mjerača gustoće s oscilirajućom U-cijevi relativno je jednostavan. Kapilara u obliku slova U, koja je stegnuta na otvorenim krajevima, ispunjena je uzorkom, oscilira uz pomoć piezoelektričnog elementa i mjeri vrijeme titranja vlastite oscilacije. Pretpostavimo da slobodni kraj U-cijevi oscilira poput običnog harmonijskog njihala, pa se za njega primjenjuje Hookeov zakon:

$$F = kx \quad (46)$$

gdje je  $k$  konstanta opruge, a  $x$  odstupanje od ravnoteže. Znamo da je elastična energija definirana kao:

$$W_{pr} = \int_0^x F dx = \int_0^x kx dx = \frac{kx^2}{2} \quad (47)$$

a najveća je kad je odstupanje od ravnoteže najveće. Kako se cijev vraća u ravnotežu, njezina se elastična energija smanjuje i kontinuirano pretvara u kinetičku energiju:

$$W_k = \frac{mv^2}{2} \quad (48)$$

koja je najveća u ravnotežnom položaju. Elastična energija u ravnotežnom položaju stoga je jednaka 0. Budući da je oscilacija harmonična, možemo koristiti odnos:

$$v = \omega x \quad (49)$$

gdje je  $\omega = 2\pi\nu$  kružna brzina, a  $\nu$  frekvencija titranja. Dobijemo izraz:

$$W_{pr}^{max} = W_k^{max} \rightarrow k \frac{x^2}{2} = \frac{m\omega^2 x_{max}^2}{2} \rightarrow \omega = \sqrt{\frac{k}{m}} = 2\pi\nu \quad (50)$$

Masa,  $m$  koja se pojavljuje u jednadžbi (51) jednaka je zbroju mase cijevi,  $m_c$  i mase otopine,  $m_R$ . Masa otopine odgovara umnošku gustoće  $d_R$ , i volumena otopine koji je jednak volumenu oscilirajuće cijevi,  $V_C$ :

$$m = m_c + m_R = m_c + d_R V_C \quad (51)$$

Uzmemo li u obzir i odnos između frekvencije i vremena osciliranja  $t_0$ :

$$v = \frac{1}{t_0} \quad (52)$$

dobivamo izraz za vrijeme oscilacije:

$$t_0 = 2\pi \sqrt{\frac{m}{k}} = 2\pi \sqrt{\frac{m_c + d_R V_C}{k}} \quad (53)$$

Vidimo da je gustoća proporcionalna kvadratu vremena titranja:

$$d_R = -\frac{m_c}{V_C} + \frac{k}{4V_C\pi^2} t_0^2 = A + Bt_0^2 \quad (54)$$

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 koristimo za izračunavanje gustoće otopine uzorka,  $d_R$  iz jednadžbe:

$$d_R - d_{H_2O} = B(t_{0,R}^2 - t_{0,H_2O}^2) \quad (55)$$

Opisana metoda je općenita i načelno se primjenjuje na sve takve denzitometre. Noviji instrumenti automatski određuju stanične konstante<sup>43</sup> te imaju i ugrađene visoko-precizne termostate koji održavaju temperaturu konstantnom za vrijeme mjerenja. Digitalni mjerač gustoće, denzitometar, prikazan je na slici 12.



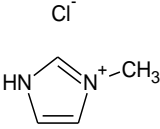
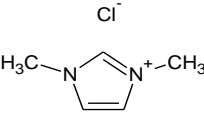
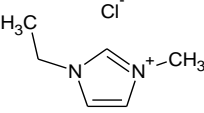
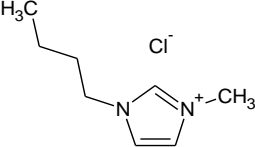
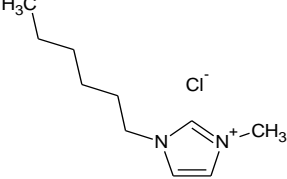
Slika 12. Digitalni denzitometar<sup>44</sup>

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Imidazolijske kloridne ionske tekućine

U ovom eksperimentalnom radu korištene su sljedeće imidazolijske kloridne ionske tekućine: [mim][Cl], [1,3-dmim][Cl], [emim][Cl], [bmim][Cl] i [hmim][Cl]. Budući da molarna masa raste sa duljinom alkilnog lanca, najmanju molarnu masu ima [mim][Cl], 118,57 g mol<sup>-1</sup>. Molarna masa [1,3-dmim][Cl] iznosi 132,59 g mol<sup>-1</sup>, za [emim][Cl] je 146,62 g mol<sup>-1</sup>, za [bmim][Cl] je 174,67 g mol<sup>-1</sup>, dok molarna masa [hmim][Cl] iznosi 202,72 g mol<sup>-1</sup>. Svi spojevi osim [hmim][Cl] su krutine bezbojne do blago žute boje bez karakterističnog mirisa. Spoj [hmim][Cl] je tekućina, žute do narančaste boje.<sup>45-48</sup> Detaljne specifikacije navedenih ionskih tekućina dane su u tablici 1.

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

Struktura	Ime, oznaka	CAS broj	Čistoća / %	Sadržaj vode <sup>a</sup> / 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

<sup>a</sup> određeno Karl-Fischer titracijom (specifikacija proizvođača).

### 3.2. Priprema otopina

Za provođenje eksperimentalnog dijela pripravljene su otopine imidazolijskih kloridnih ionskih tekućina sa rasponom u molalitetu od ~0,005 do ~0,1 mol kg<sup>-1</sup>. Sve otopine pripremljene su vaganjem pojedinog uzorka i butan-2-ola odnosno butan-2-ona korištenjem analitičke vage (Scaltec) čija je točnost ± 0,0001 g. Precizni molaliteti (*m*) svake otopine preračunati su pomoću jednadžbe:

$$m = \frac{m_{[C_n mim][Cl]}}{m_{otapalo} \times M_{[C_n mim][Cl]}} \quad (56)$$

gdje su  $m_{[C_n mim][Cl]}$  i  $M_{[C_n mim][Cl]}$  masa, odnosno molarna masa imidazolijskih kloridnih ionskih tekućina, a  $m_{otapalo}$  se odnosi na masu organskih otapala.

### 3.3. Mjerenje gustoće otopina

Za potrebe provedbe eksperimenta primijenjena je denzitometrijska metoda mjerenja gustoće pomoću oscilirajuće U-cijevi. Princip rada opisan je u poglavlju 2.5. Konkretno, korišten je uređaj Anton Paar model DMA 4500 (slika 12). Uz oscilirajuću U-cijev, sadrži i integrirani referentni oscilator, platinsku Peltierovu termostatsku jedinicu i jedinicu za automatsku korekciju viskoznosti. Prednost ovog uređaja je što ima automatski sustav koji provjerava punjenje U-cijevi i pogreške (često mjehuri zraka) u stvarnom vremenu javlja korisnicima. Na ugrađenom ekranu prikazuju se slike uzorka koje ostaju pohranjene u uređaju. Uređaj funkcionira na jednostavan način. Uvođenjem uzorka uređaj elektronski pobudi senzore U-cijevi koji počinje oscilirati pri karakterističnoj frekvenciji koja je povezana sa gustoćom uzorka. Nakon postizanja stabilne oscilacije, ekscitacija se isključuje i oscilacije nestaju. Sekvence ekscitacije i iščezavanja se konstantno ponavljaju. Budući da će uređaj automatski ispraviti učinak viskoznosti, mjerenjem oscilacija dobivaju se vrlo precizni rezultati gustoće.<sup>44</sup>

Prije početka rada, uređaj se kalibrira u skladu sa specifikacijama proizvođača. Pripremljene otopine špicom uvodimo u U-cijev. Njihove gustoće mjerene su pri temperaturama od 5°C do 40°C, s korakom od 5°C. Između izmjena uzoraka uređaj se čisti redestiliranom vodom. Također, uređaj automatski propuhuje zrak kroz cijev kako

bi uklonio kapljice zaostale nakon čišćenja. Tehnički podaci za ovaj uređaj dani su u tablici 2.

**Tablica 2.** Tehnički podaci uređaja DMA 4500M (Anton Paar)<sup>43</sup>

Mjerno područje	Gustoće: 0 g cm <sup>-3</sup> do 3 g cm <sup>-3</sup>
	Temperature: 0-90 °C
	Tlak: 0-10 bar
Točnost	Gustoća: 0,00005 gcm <sup>-3</sup>
	Temperatura: 0,03 °C
Ponovljivost	Gustoća: 0,00001 gcm <sup>-3</sup>
	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 imidazolijske kloridne ionske tekućine u butan-2-olu

Vrijednosti gustoće, viskoznosti i relativne permitivnosti za butan-2-ol prikazane su u tablici 3.

**Tablica 3.** Gustoća,  $d$ , viskoznost,  $\eta$  i relativna permitivnost,  $\epsilon_r$  za butan-2-ol pri različitim temperaturama,  $T$

Izvor:	$T$ : 278,15 K	283,15 K	288,15 K	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K	313, 15 K
$d / \text{g cm}^{-3}$								
Ovaj rad	0,81833	0,81445	0,81050	0,80647	0,80235	0,79816	0,79387	0,78949
Ref. 49	–	–	–	0,8062	0,8020	0,7979	0,7936	0,7892
Ref. 50	–	–	–	–	–	0,79835	0,79405	0,78965
$\eta / \text{mPa s}$								
Ref. 49	–	–	–	3,743	3,101	2,579	2,162	1,828
Ref. 50	–	–	–	–	–	2,606	2,162	1,840
Ovaj rad*	5,669	5,027	4,385	–	–	–	–	–
$\epsilon_r$								
Ref. 51	–	–	18,47	17,51	16,60	15,75	14,94	–
Ovaj rad*	20,24	19,33	–	–	–	–	–	14,13

\*Ekstrapolirano ili interpolirano korištenjem podataka iz Ref. 49, odnosno iz Ref. 51.

Mjerene gustoće otopina [mim][Cl], [1,3-dmim][Cl], [emim][Cl], [bmim][Cl], [hmim][Cl] u butan-2-olu uz radne temperature i molalitet dane su u tablici 4.

**Tablica 4.** Eksperimentalne gustoće,  $d$  pri različitim temperaturama,  $T$  i molalitetima,  $m$  imidazolijevih kloridnih ionskih tekućina u butan-2-olu pri  $p = 101,3$  kPa

$m / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$
[mim][Cl]	
$T = 278,15$ K	
0,00558	0,81861
0,01619	0,81907
0,02672	0,81962
0,03034	0,81996
0,04067	0,82001
0,04867	0,82050
0,06060	0,82110
0,07524	0,82149
0,10115	0,82229
$T = 283,15$ K	
0,00558	0,81473
0,01619	0,81520
0,02672	0,81574
0,03034	0,81608
0,04067	0,81614
0,04867	0,81663
0,06060	0,81722
0,07524	0,81762
0,10115	0,81849
$T = 288,15$ K	
0,00558	0,81078
0,01619	0,81125
0,02672	0,81178
0,03034	0,81212
0,04067	0,81219
0,04867	0,81267
0,06060	0,81327
0,07524	0,81367
0,10115	0,81450
$T = 293,15$ K	
0,00558	0,80674
0,01619	0,80722
0,02672	0,80775
0,03034	0,80808
0,04067	0,80817
0,04867	0,80865
0,06060	0,80925
0,07524	0,80966
0,10115	0,81055

**Tablica 4.** (nastavak)

$m / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$
[mim][Cl]	
$T = 298,15 \text{ K}$	
0,00558	0,80263
0,01619	0,80311
0,02672	0,80365
0,03034	0,80397
0,04067	0,80407
0,04867	0,80455
0,06060	0,80515
0,07524	0,80557
0,10115	0,80648
$T = 303,15 \text{ K}$	
0,00558	0,79844
0,01619	0,79891
0,02672	0,79945
0,03034	0,79978
0,04067	0,79989
0,04867	0,80037
0,06060	0,80096
0,07524	0,80139
0,10115	0,80231
$T = 308,15 \text{ K}$	
0,00558	0,79415
0,01619	0,79463
0,02672	0,79517
0,03034	0,79550
0,04067	0,79561
0,04867	0,79609
0,06060	0,79669
0,07524	0,79713
0,10115	0,79805
$T = 313,15 \text{ K}$	
0,00558	0,78977
0,01619	0,79025
0,02672	0,79079
0,03034	0,79111
0,04067	0,79125
0,04867	0,79172
0,06060	0,79233
0,07524	0,79277
0,10115	0,79369

**Tablica 4.** (nastavak)

$m / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$
[1,3-dmim][Cl]	
$T = 278,15 \text{ K}$	
0,00504	0,81879
0,00993	0,81924
0,02006	0,81974
0,02970	0,81988
0,04019	0,82018
0,05065	0,82073
0,06075	0,82135
0,07591	0,82177
0,11200	0,82283
$T = 283,15 \text{ K}$	
0,00504	0,81490
0,00993	0,81535
0,02006	0,81584
0,02970	0,81601
0,04019	0,81632
0,05065	0,81686
0,06075	0,81748
0,07591	0,81791
0,11200	0,81897
$T = 288,15 \text{ K}$	
0,00504	0,81094
0,00993	0,81138
0,02006	0,81188
0,02970	0,81206
0,04019	0,81237
0,05065	0,81291
0,06075	0,81353
0,07591	0,81396
0,11200	0,81508
$T = 293,15 \text{ K}$	
0,00504	0,80691
0,00993	0,80734
0,02006	0,80784
0,02970	0,80803
0,04019	0,80834
0,05065	0,80888
0,06075	0,80950
0,07591	0,80995
0,11200	0,81115

**Tablica 4.** (nastavak)

$m / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$
[1,3-dmim][Cl]	
$T = 298,15 \text{ K}$	
0,00504	0,80279
0,00993	0,80323
0,02006	0,80372
0,02970	0,80393
0,04019	0,80424
0,05065	0,80478
0,06075	0,80540
0,07591	0,80586
0,11200	0,80699
$T = 303,15 \text{ K}$	
0,00504	0,79860
0,00993	0,79902
0,02006	0,79952
0,02970	0,79974
0,04019	0,80006
0,05065	0,80060
0,06075	0,80122
0,07591	0,80169
0,11200	0,80283
$T = 308,15 \text{ K}$	
0,00504	0,79430
0,00993	0,79473
0,02006	0,79524
0,02970	0,79546
0,04019	0,79579
0,05065	0,79633
0,06075	0,79695
0,07591	0,79743
0,11200	0,79858
$T = 313,15 \text{ K}$	
0,00504	0,78992
0,00993	0,79034
0,02006	0,79085
0,02970	0,79108
0,04019	0,79141
0,05065	0,79196
0,06075	0,79258
0,07591	0,79307
0,11200	0,79435

**Tablica 4.** (nastavak)

$m / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$
[emim][Cl]	
$T = 278,15 \text{ K}$	
0,00557	0,81872
0,01059	0,81903
0,01937	0,81957
0,03051	0,81980
0,04074	0,82003
0,05026	0,82058
0,06097	0,82089
0,07505	0,82149
0,11577	0,82256
$T = 283,15 \text{ K}$	
0,00557	0,81484
0,01059	0,81515
0,01937	0,81569
0,03051	0,81593
0,04074	0,81616
0,05026	0,81672
0,06097	0,81703
0,07505	0,81763
0,11577	0,81870
$T = 288,15 \text{ K}$	
0,00557	0,81089
0,01059	0,81119
0,01937	0,81173
0,03051	0,81198
0,04074	0,81222
0,05026	0,81278
0,06097	0,81309
0,07505	0,81370
0,11577	0,81477
$T = 293,15 \text{ K}$	
0,00557	0,80686
0,01059	0,80716
0,01937	0,80769
0,03051	0,80795
0,04074	0,80820
0,05026	0,80876
0,06097	0,80909
0,07505	0,80970
0,11577	0,81086

**Tablica 4.** (nastavak)

$m / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$
[emim][Cl]	
$T = 298,15 \text{ K}$	
0,00557	0,80274
0,01059	0,80305
0,01937	0,80358
0,03051	0,80385
0,04074	0,80411
0,05026	0,80467
0,06097	0,80500
0,07505	0,80562
0,11577	0,80680
$T = 303,15 \text{ K}$	
0,00557	0,79854
0,01059	0,79885
0,01937	0,79938
0,03051	0,79966
0,04074	0,79993
0,05026	0,80049
0,06097	0,80084
0,07505	0,80146
0,11577	0,80270
$T = 308,15 \text{ K}$	
0,00557	0,79425
0,01059	0,79456
0,01937	0,79509
0,03051	0,79540
0,04074	0,79567
0,05026	0,79623
0,06097	0,79658
0,07505	0,79721
0,11577	0,79845
$T = 313,15 \text{ K}$	
0,00557	0,78988
0,01059	0,79018
0,01937	0,79072
0,03051	0,79103
0,04074	0,79130
0,05026	0,79187
0,06097	0,79223
0,07505	0,79286
0,11577	0,79410

**Tablica 4.** (nastavak)

$m / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$
[bmim][Cl]	
$T = 278,15 \text{ K}$	
0,00502	0,81859
0,01098	0,81888
0,02020	0,81930
0,03008	0,81974
0,04003	0,82025
0,05028	0,82045
0,06021	0,82089
0,07557	0,82156
0,09955	0,82236
$T = 283,15 \text{ K}$	
0,00502	0,81471
0,01098	0,81500
0,02020	0,81542
0,03008	0,81588
0,04003	0,81638
0,05028	0,81660
0,06021	0,81703
0,07557	0,81771
0,09955	0,81850
$T = 288,15 \text{ K}$	
0,00502	0,81076
0,01098	0,81105
0,02020	0,81147
0,03008	0,81193
0,04003	0,81243
0,05028	0,81267
0,06021	0,81310
0,07557	0,81378
0,09955	0,81454
$T = 293,15 \text{ K}$	
0,00502	0,80673
0,01098	0,80702
0,02020	0,80745
0,03008	0,80790
0,04003	0,80841
0,05028	0,80866
0,06021	0,80909
0,07557	0,80978
0,09955	0,81059



**Tablica 4.** (nastavak)

$m / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$
[bmim][Cl]	
$T = 298,15 \text{ K}$	
0,00502	0,80262
0,01098	0,80292
0,02020	0,80335
0,03008	0,80380
0,04003	0,80432
0,05028	0,80457
0,06021	0,80500
0,07557	0,80570
0,09955	0,80652
$T = 303,15 \text{ K}$	
0,00502	0,79843
0,01098	0,79873
0,02020	0,79916
0,03008	0,79962
0,04003	0,80014
0,05028	0,80040
0,06021	0,80084
0,07557	0,80154
0,09955	0,80237
$T = 308,15$	
0,00502	0,79414
0,01098	0,79444
0,02020	0,79489
0,03008	0,79535
0,04003	0,79587
0,05028	0,79613
0,06021	0,79658
0,07557	0,79730
0,09955	0,79815
$T = 313,15 \text{ K}$	
0,00502	0,78976
0,01098	0,79006
0,02020	0,79051
0,03008	0,79098
0,04003	0,79150
0,05028	0,79178
0,06021	0,79223
0,07557	0,79295
0,09955	0,79379

**Tablica 4.** (nastavak)

$m / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$
[hmim][Cl]	
$T = 278,15 \text{ K}$	
0,00499	0,81844
0,01095	0,81859
0,02067	0,81878
0,03271	0,81905
0,04014	0,81927
0,05027	0,81938
0,06262	0,81960
0,07518	0,81991
0,10563	0,82037
$T = 283,15 \text{ K}$	
0,00499	0,81457
0,01095	0,81473
0,02067	0,81490
0,03271	0,81517
0,04014	0,81538
0,05027	0,81549
0,06262	0,81571
0,07518	0,81602
0,10563	0,81654
$T = 288,15 \text{ K}$	
0,00499	0,81062
0,01095	0,81078
0,02067	0,81094
0,03271	0,81121
0,04014	0,81142
0,05027	0,81153
0,06262	0,81175
0,07518	0,81205
0,10563	0,81252
$T = 293,15 \text{ K}$	
0,00499	0,80660
0,01095	0,80675
0,02067	0,80692
0,03271	0,80717
0,04014	0,80738
0,05027	0,80750
0,06262	0,80771
0,07518	0,80802
0,10563	0,80852

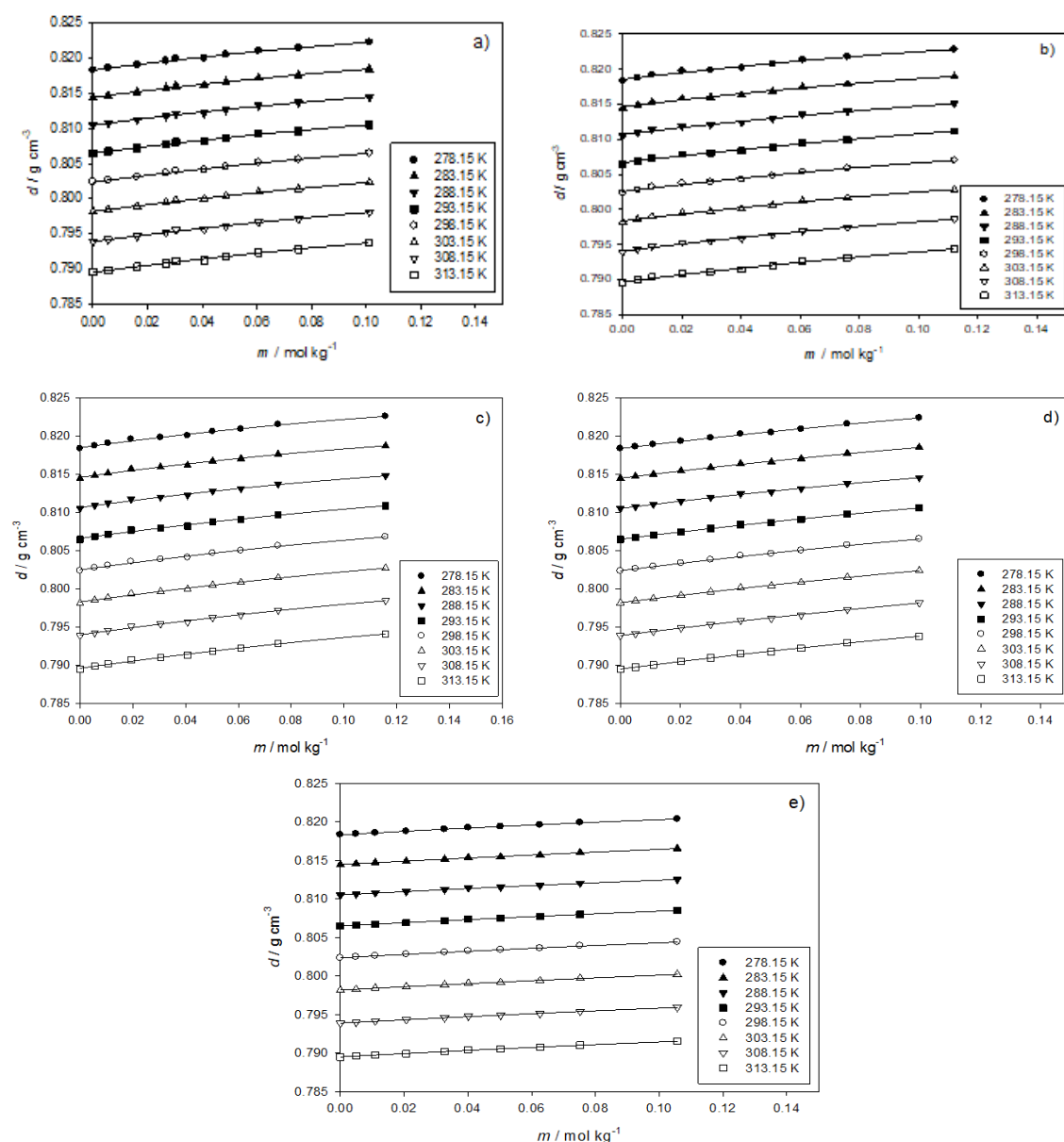
**Tablica 4.** (nastavak)

$m / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$
[hmim][Cl]	
$T = 298,15 \text{ K}$	
0,00499	0,80248
0,01095	0,80263
0,02067	0,80281
0,03271	0,80306
0,04014	0,80326
0,05027	0,80338
0,06262	0,80360
0,07518	0,80390
0,10563	0,80441
$T = 303,15 \text{ K}$	
0,00499	0,79829
0,01095	0,79844
0,02067	0,79861
0,03271	0,79886
0,04014	0,79907
0,05027	0,79918
0,06262	0,79941
0,07518	0,79970
0,10563	0,80021
$T = 308,15 \text{ K}$	
0,00499	0,79399
0,01095	0,79415
0,02067	0,79432
0,03271	0,79458
0,04014	0,79478
0,05027	0,79490
0,06262	0,79512
0,07518	0,79542
0,10563	0,79592
$T = 313,15 \text{ K}$	
0,00499	0,78961
0,01095	0,78976
0,02067	0,78994
0,03271	0,79019
0,04014	0,79040
0,05027	0,79052
0,06262	0,79074
0,07518	0,79104
0,10563	0,79153

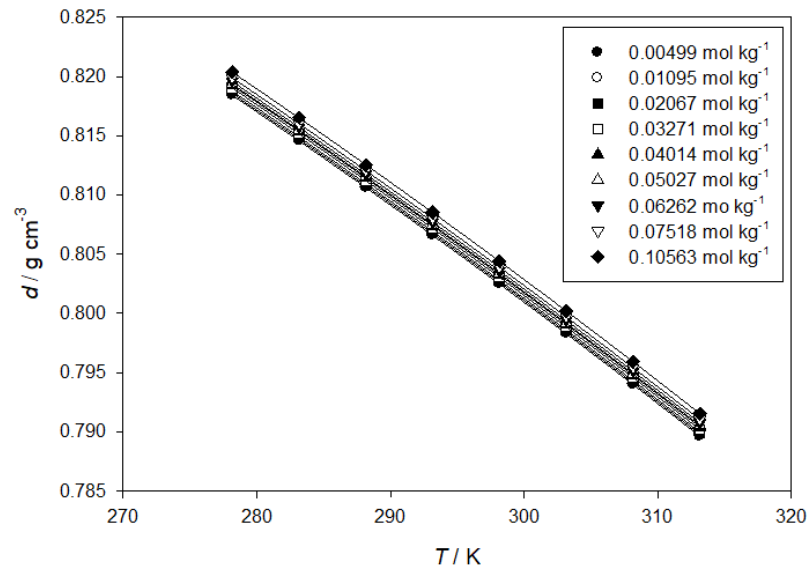
Množinske koncentracije ili molariteti ( $c$ ) su izračunati pretvorbom molaliteta korištenjem izraza:<sup>52</sup>

$$c = \frac{1000dm}{(1000+mM)} \quad (57)$$

gdje je  $M$  molarna masa imidazolijevih klorida. Gustoće otopina pri različitim radnim temperaturama mijenjaju se u ovisnosti o molalitetu (slika 13.). Slika 14. prikazuje ovisnost gustoće otopine [hmim][Cl] o temperaturi pri različitim molalitetima.



**Slika 13.** Ovisnost gustoće,  $d$  o molalitetu,  $m$  pri različitim temperaturama,  $T$  za ispitivane otopine imidazolijevih kloridnih ionskih tekućina u butan-2-olu: a) [mim][Cl], b) [1,3-dmim][Cl], c) [emim][Cl], d) [bmim][Cl], e) [hmim][Cl]



**Slika 14.** Ovisnost gustoće,  $d$  o temperaturi,  $T$  pri različitim molalitetima,  $m$  za [hmim][Cl] u butan-2-olu

### 3.4.2. Eksperimentalni podaci za imidazolijeve kloridne ionske tekućine u butan-2-onu

Vrijednosti gustoće, viskoznosti i relativne permitivnosti za butan-2-on prikazane su u tablici 5.

**Tablica 5.** Gustoća,  $d$ , viskoznost,  $\eta$  i relativna permitivnost,  $\epsilon_r$  za butan-2-on pri različitim temperaturama,  $T$

Izvor:	$T$ : 278.15 K	283.15 K	288.15 K	293.15 K	298.15 K	303.15 K	308.15 K	313.15 K
$d / \text{g cm}^{-3}$								
Ovaj rad	0.82177	0.81661	0.81140	0.80620	0.80098	0.79570	0.79038	0.78505
Ref. 53	0,8207	–	0,8103	–	0,7999	–	0,7893	
$\eta / \text{mPa s}$								
Ref. 53	0.469	–	0.419	–	0.378	–	0.342	–
Ovaj rad*	–	0.455	–	0.409	–	0.369	–	0.336
$\epsilon_r$								
Ref. 54	–	–	–	–	18.389	–	17.321	–
Ovaj rad*	20.788	20.157	19.548	18.960	–	17.849	–	16.824

\*interpolirano, odnosno, ekstrapolirano korištenjem podataka iz Ref. 53 i 54 (pri 318.15 K permitivnost otapala je 16.339).

Mjerene gustoće otopina [mim][Cl], [1,3-dmim][Cl], [emim][Cl], [bmim][Cl], [hmim][Cl] u butan-2-onu pri svim radnim temperaturama i molalitetima prikazane su u tablici 6. Gustoće otopina pri različitim radnim temperaturama mijenjaju se u ovisnosti o molalitetu kako je prikazano na slici 15., dok je na slici 16. prikazana ovisnost gustoće otopine [hmim][Cl] o temperaturi pri različitim molalitetima u butan-2-onu.

**Tablica 6.** Eksperimentalne gustoće,  $d$  pri različitim temperaturama,  $T$  i molalitetima,  $m$  imidazolijevih kloridnih ionskih tekućina u butan-2-onu pri  $p = 101,3$  kPa

$m / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$
[mim][Cl]	
$T = 278,15$ K	
0,00528	0,82203
0,01039	0,82219
0,02103	0,82281
0,03182	0,82298
0,04103	0,82332
0,05077	0,82346
0,06146	0,82349
0,07512	0,82371
0,10000	0,82346
$T = 283,15$ K	
0,00528	0,81688
0,01039	0,81704
0,02103	0,81768
0,03182	0,81786
0,04103	0,81819
0,05077	0,81834
0,06146	0,81837
0,07512	0,81859
0,10000	0,81829
$T = 288,15$ K	
0,00528	0,81169
0,01039	0,81186
0,02103	0,81251
0,03182	0,81270
0,04103	0,81303
0,05077	0,81318
0,06146	0,81321
0,07512	0,81343
0,10000	0,81310
$T = 293,15$ K	
0,00528	0,80648
0,01039	0,80665
0,02103	0,80731
0,03182	0,80750
0,04103	0,80784
0,05077	0,80799
0,06146	0,80802
0,07512	0,80825
0,10000	0,80793

**Tablica 6.** (nastavak)

$m / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$
[mim][Cl]	
$T = 298,15 \text{ K}$	
0,00528	0,80125
0,01039	0,80142
0,02103	0,80208
0,03182	0,80228
0,04103	0,80262
0,05077	0,80277
0,06146	0,80280
0,07512	0,80303
0,10000	0,80290
$T = 303,15 \text{ K}$	
0,00528	0,79597
0,01039	0,79616
0,02103	0,79682
0,03182	0,79703
0,04103	0,79738
0,05077	0,79752
0,06146	0,79755
0,07512	0,79777
0,10000	0,79742
$T = 308,15 \text{ K}$	
0,00528	0,79067
0,01039	0,79086
0,02103	0,79153
0,03182	0,79175
0,04103	0,79210
0,05077	0,79225
0,06146	0,79228
0,07512	0,79250
0,10000	0,79216
$T = 313,15 \text{ K}$	
0,00528	0,78536
0,01039	0,78554
0,02103	0,78622
0,03182	0,78643
0,04103	0,78679
0,05077	0,78694
0,06146	0,78697
0,07512	0,78718
0,10000	0,78690



**Tablica 6.** (nastavak)

$m / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$
[1,3-dmim][Cl]	
$T = 278,15 \text{ K}$	
0,00556	0,82268
0,01077	0,82276
0,02016	0,82323
0,03078	0,82347
0,04187	0,82349
0,05048	0,82352
0,06027	0,82365
0,07490	0,82363
0,10050	0,82320
$T = 283,15 \text{ K}$	
0,00556	0,81755
0,01077	0,81763
0,02016	0,81810
0,03078	0,81834
0,04187	0,81836
0,05048	0,81839
0,06027	0,81852
0,07490	0,81850
0,10050	0,81800
$T = 288,15 \text{ K}$	
0,00556	0,81237
0,01077	0,81245
0,02016	0,81293
0,03078	0,81317
0,04187	0,81319
0,05048	0,81322
0,06027	0,81335
0,07490	0,81333
0,10050	0,81288
$T = 293,15 \text{ K}$	
0,00556	0,80716
0,01077	0,80724
0,02016	0,80773
0,03078	0,80797
0,04187	0,80800
0,05048	0,80803
0,06027	0,80816
0,07490	0,80814
0,10050	0,80761

**Tablica 6.** (nastavak)

$m / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$
[1,3-dmim][Cl]	
$T = 298,15 \text{ K}$	
0,00556	0,80193
0,01077	0,80201
0,02016	0,80251
0,03078	0,80276
0,04187	0,80279
0,05048	0,80282
0,06027	0,80296
0,07490	0,80294
0,10050	0,80244
$T = 303,15 \text{ K}$	
0,00556	0,79667
0,01077	0,79675
0,02016	0,79725
0,03078	0,79750
0,04187	0,79753
0,05048	0,79755
0,06027	0,79769
0,07490	0,79767
0,10050	0,79722
$T = 308,15 \text{ K}$	
0,00556	0,79137
0,01077	0,79145
0,02016	0,79198
0,03078	0,79223
0,04187	0,79227
0,05048	0,79229
0,06027	0,79244
0,07490	0,79241
0,10050	0,79185
$T = 313,15 \text{ K}$	
0,00556	0,78605
0,01077	0,78613
0,02016	0,78667
0,03078	0,78692
0,04187	0,78696
0,05048	0,78698
0,06027	0,78713
0,07490	0,78710
0,10050	0,78655

**Tablica 6.** (nastavak)

$m / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$
[emim][Cl]	
$T = 278,15 \text{ K}$	
0,00500	0,82252
0,01215	0,82253
0,02001	0,82267
0,03082	0,82274
0,04091	0,82300
0,05190	0,82306
0,06019	0,82316
0,07536	0,82343
0,11150	0,82397
$T = 283,15 \text{ K}$	
0,00500	0,81726
0,01215	0,81739
0,02001	0,81753
0,03082	0,81761
0,04091	0,81788
0,05190	0,81794
0,06019	0,81804
0,07536	0,81832
0,11150	0,81881
$T = 288,15 \text{ K}$	
0,00500	0,81207
0,01215	0,81221
0,02001	0,81235
0,03082	0,81244
0,04091	0,81271
0,05190	0,81278
0,06019	0,81289
0,07536	0,81316
0,11150	0,81360
$T = 293,15 \text{ K}$	
0,00500	0,80688
0,01215	0,80701
0,02001	0,80715
0,03082	0,80724
0,04091	0,80752
0,05190	0,80759
0,06019	0,80769
0,07536	0,80798
0,11150	0,80848

**Tablica 6.** (nastavak)

$m / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$
[emim][Cl]	
$T = 298,15 \text{ K}$	
0,00500	0,80168
0,01215	0,80178
0,02001	0,80192
0,03082	0,80201
0,04091	0,80230
0,05190	0,80238
0,06019	0,80249
0,07536	0,80277
0,11150	0,80332
$T = 303,15 \text{ K}$	
0,00500	0,79638
0,01215	0,79652
0,02001	0,79666
0,03082	0,79676
0,04091	0,79706
0,05190	0,79714
0,06019	0,79725
0,07536	0,79753
0,11150	0,79804
$T = 308,15 \text{ K}$	
0,00500	0,79108
0,01215	0,79123
0,02001	0,79136
0,03082	0,79148
0,04091	0,79179
0,05190	0,79187
0,06019	0,79198
0,07536	0,79227
0,11150	0,79280
$T = 313,15 \text{ K}$	
0,00500	0,78579
0,01215	0,78591
0,02001	0,78605
0,03082	0,78616
0,04091	0,78649
0,05190	0,78657
0,06019	0,78668
0,07536	0,78697
0,11150	0,78751

**Tablica 6.** (nastavak)

$m / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$
[bmim][Cl]	
$T = 278,15 \text{ K}$	
0,00498	0,82230
0,01105	0,82254
0,02056	0,82295
0,03052	0,82329
0,04024	0,82366
0,05170	0,82399
0,06107	0,82423
0,07530	0,82470
0,10085	0,82526
$T = 283,15 \text{ K}$	
0,00498	0,81720
0,01105	0,81741
0,02056	0,81782
0,03052	0,81816
0,04024	0,81854
0,05170	0,81887
0,06107	0,81912
0,07530	0,81961
0,10085	0,82024
$T = 288,15 \text{ K}$	
0,00498	0,81200
0,01105	0,81224
0,02056	0,81265
0,03052	0,81299
0,04024	0,81338
0,05170	0,81372
0,06107	0,81398
0,07530	0,81447
0,10085	0,81511
$T = 293,15 \text{ K}$	
0,00498	0,80681
0,01105	0,80703
0,02056	0,80745
0,03052	0,80780
0,04024	0,80819
0,05170	0,80853
0,06107	0,80880
0,07530	0,80931
0,10085	0,80998

**Tablica 6.** (nastavak)

$m / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$
[bmim][Cl]	
$T = 298,15 \text{ K}$	
0,00498	0,80160
0,01105	0,80180
0,02056	0,80222
0,03052	0,80258
0,04024	0,80297
0,05170	0,80331
0,06107	0,80360
0,07530	0,80412
0,10085	0,80485
$T = 303,15 \text{ K}$	
0,00498	0,79631
0,01105	0,79654
0,02056	0,79697
0,03052	0,79733
0,04024	0,79773
0,05170	0,79808
0,06107	0,79837
0,07530	0,79890
0,10085	0,79961
$T = 308,15 \text{ K}$	
0,00498	0,79100
0,01105	0,79125
0,02056	0,79169
0,03052	0,79205
0,04024	0,79245
0,05170	0,79280
0,06107	0,79310
0,07530	0,79366
0,10085	0,79440
$T = 313,15 \text{ K}$	
0,00498	0,78570
0,01105	0,78593
0,02056	0,78637
0,03052	0,78674
0,04024	0,78714
0,05170	0,78749
0,06107	0,78781
0,07530	0,78839
0,10085	0,78919

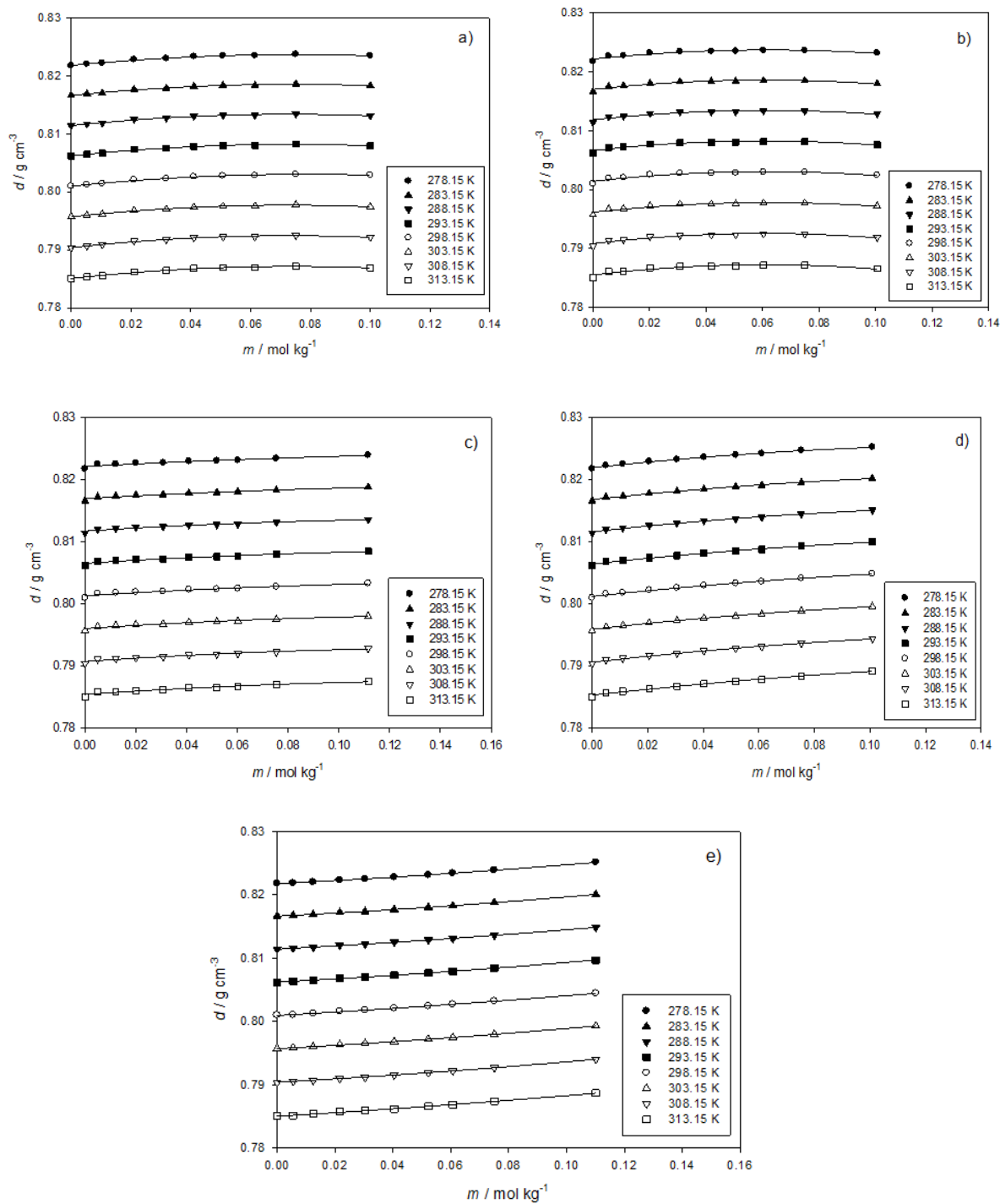
**Tablica 6.** (nastavak)

$m / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$
[hmim][Cl]	
$T = 278,15 \text{ K}$	
0,00552	0,82183
0,01247	0,82199
0,02164	0,82232
0,03037	0,82247
0,04043	0,82277
0,05222	0,82312
0,06069	0,82337
0,07502	0,82386
0,11008	0,82508
$T = 283,15 \text{ K}$	
0,00552	0,81673
0,01247	0,81684
0,02164	0,81719
0,03037	0,81734
0,04043	0,81764
0,05222	0,81800
0,06069	0,81825
0,07502	0,81875
0,11008	0,82003
$T = 288,15 \text{ K}$	
0,00552	0,81154
0,01247	0,81166
0,02164	0,81202
0,03037	0,81217
0,04043	0,81248
0,05222	0,81284
0,06069	0,81309
0,07502	0,81359
0,11008	0,81484
$T = 293,15 \text{ K}$	
0,00552	0,80633
0,01247	0,80645
0,02164	0,80682
0,03037	0,80697
0,04043	0,80728
0,05222	0,80765
0,06069	0,80790
0,07502	0,80841
0,11008	0,80969

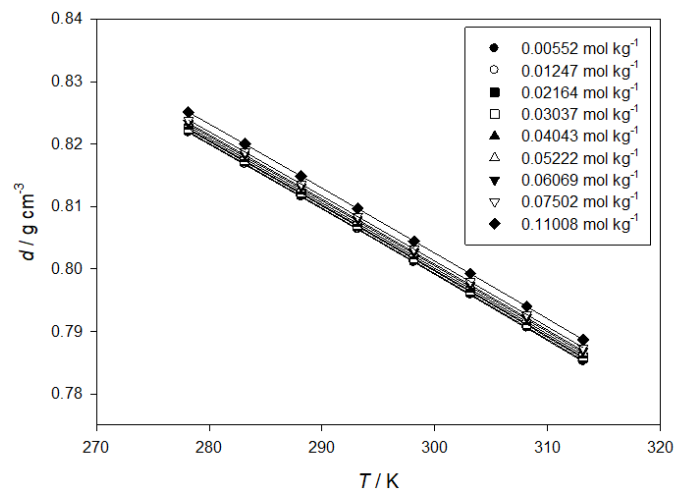
**Tablica 6.** (nastavak)

$m / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$
[hmim][Cl]	
$T = 298,15 \text{ K}$	
0,00552	0,80104
0,01247	0,80122
0,02164	0,80159
0,03037	0,80175
0,04043	0,80206
0,05222	0,80243
0,06069	0,80269
0,07502	0,80320
0,11008	0,80442
$T = 303,15 \text{ K}$	
0,00552	0,79584
0,01247	0,79598
0,02164	0,79633
0,03037	0,79649
0,04043	0,79681
0,05222	0,79718
0,06069	0,79745
0,07502	0,79796
0,11008	0,79928
$T = 308,15 \text{ K}$	
0,00552	0,79055
0,01247	0,79067
0,02164	0,79104
0,03037	0,79121
0,04043	0,79153
0,05222	0,79191
0,06069	0,79218
0,07502	0,79270
0,11008	0,79402
$T = 313,15 \text{ K}$	
0,00552	0,78515
0,01247	0,78535
0,02164	0,78572
0,03037	0,78589
0,04043	0,78622
0,05222	0,78660
0,06069	0,78687
0,07502	0,78740
0,11008	0,78867





**Slika 15.** Ovisnost gustoće,  $d$  o molalitetu,  $m$  pri različitim temperaturama,  $T$  za ispitivane otopine imidazolijevih kloridnih ionskih tekućina u butan-2-onu: a) [mim][Cl], b) [1,3dmim][Cl], c) [emim][Cl], d) [bmim][Cl] i e) [hmim][Cl]



**Slika 16.** Ovisnost gustoće,  $d$  o temperaturi,  $T$  pri različitim molalitetima,  $m$  za [hmim][Cl] u butan-2-onu

### 3.4.3. Računski podaci za imidazolijske kloridne ionske tekućine u butan-2-olu

Iz gustoća danih u tablici 4 izračunati su prividni molarni volumeni ( $V_\phi$ ) otopina [mim][Cl], [1,3-dmim][Cl], [emim][Cl], [bmim][Cl], [hmim][Cl] u butan-2-olu korištenjem jednadžbe (25). Slika 17. nam daje ovisnost gustoće o dužini alkilnog lanca ILs u butan-2-olu pri 298,15 K. Slika 18. prikazuje ovisnost  $V_\phi$  o molalitetu ILs u butan-2-olu pri 298,15 K.

Parcijalni molarni volumeni butan-2-ola ( $\bar{V}_1$ ) i imidazolijskih klorida ( $\bar{V}_2$ ) računaju se preko jednadžbi (34) i (35) pomoću računalnog programa u Excelu.<sup>29,30,33</sup> Vrijednosti  $V_\phi$ ,  $\bar{V}_1$ ,  $\bar{V}_2$  pri različitim temperaturama prikazane su u tablici 7.

Granična vrijednost prividnog molarnog volumena ( $V_\phi^0$ ) i interakcijski koeficijent iona ( $S_V$ ) imidazolijskih klorida u butan-2-olu određeni su preko Massonove jednadžbe (26). Parametri pravca  $V_\phi^0$  i  $S_V$  određeni su metodom najmanjih kvadrata (slika 19.). Dobivene vrijednosti prikazane su u tablici 8.

Ovisnost vrijednosti  $V_\phi^0$  o temperaturi može se opisati preko izraza (36). Za ispitivane sustave dobiveni su sljedeći polinomi:

$$[\text{mim}][\text{Cl}]: V_\phi^0 = -272,0148 + 2,2239T - 0,0037T^2 \quad (58)$$

$$[1,3\text{-dmim}][\text{Cl}]: V_\phi^0 = -474,1540 + 3,2673T - 0,0053T^2 \quad (59)$$

$$[\text{emim}][\text{Cl}]: V_\phi^0 = -368,8684 + 3,1355T - 0,0054T^2 \quad (60)$$

$$[\text{bmim}][\text{Cl}]: V_\phi^0 = 136,6208 + 0,0245T - 0,0001T^2 \quad (61)$$

$$[\text{hmim}][\text{Cl}]: V_\phi^0 = 967,2249 + 5,2714T - 0,0091T^2 \quad (62)$$

Ovisnost  $V_\phi^0$  i  $S_V$  o temperaturi prikazana je na slici 20, pri čemu je  $V_\phi^0$  odsječak pravca, a  $S_V$  nagib pravca.

**Tablica 7.** Izračunate vrijednosti parcijalnih molarnih volumena,  $\bar{V}_1$  i  $\bar{V}_2$  te prividnog molarnog volumena,  $V_\phi$ , pri različitim temperaturama,  $T$  i molalitetima,  $m$  za imidazolijeve kloridne ionske tekućine u butan-2-olu pri  $p = 101,3$  kPa

$m / \text{mol kg}^{-1}$	$\bar{V}_1 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_2 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$V_\phi / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
[mim][Cl]			
$T = 278,15$ K			
0,00558	90,57	72,28	65,30
0,01619	90,57	80,56	69,77
0,02672	90,56	77,81	72,68
0,03034	90,56	70,00	73,76
0,04067	90,56	89,37	76,08
0,04867	90,55	85,03	78,11
0,06060	90,54	84,10	79,85
0,07524	90,53	90,47	81,86
0,10115	90,50	95,99	86,01
$T = 283,15$ K			
0,00558	91,00	72,20	65,91
0,01619	91,00	79,57	70,08
0,02672	90,99	77,69	72,69
0,03034	90,99	69,80	73,80
0,04067	90,99	88,94	75,97
0,04867	90,98	84,61	77,85
0,06060	90,97	83,95	79,48
0,07524	90,96	90,15	81,75
0,10115	90,93	94,69	84,95
$T = 288,15$ K			
0,00558	91,45	72,23	66,32
0,01619	91,44	79,70	70,49
0,02672	91,44	78,39	73,25
0,03034	91,44	70,35	74,22
0,04067	91,43	89,20	76,39
0,04867	91,42	85,14	78,21
0,06060	91,41	84,18	79,91
0,07524	91,40	90,45	81,84
0,10115	91,37	95,66	85,67
$T = 293,15$ K			
0,00558	91,91	74,52	66,97
0,01619	91,90	78,99	70,80
0,02672	91,90	77,44	73,25
0,03034	91,90	69,76	74,24
0,04067	91,89	87,75	76,24
0,04867	91,88	83,59	77,94
0,06060	91,87	82,53	79,48
0,07524	91,87	88,54	81,51
0,10115	91,85	92,72	84,58

**Tablica 7.** (nastavak)

$m / \text{mol kg}^{-1}$	$\bar{V}_1 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_2 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$V_\phi / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
[mim][Cl]			
$T = 298,15 \text{ K}$			
0,00558	92,38	71,99	65,69
0,01619	92,37	78,50	69,70
0,02672	92,37	76,86	72,09
0,03034	92,37	69,79	73,28
0,04067	92,36	87,80	75,37
0,04867	92,36	83,79	77,35
0,06060	92,35	82,93	78,75
0,07524	92,33	88,99	80,98
0,10115	92,31	93,21	83,92
$T = 303,15 \text{ K}$			
0,00558	92,86	69,75	66,39
0,01619	92,86	75,75	70,18
0,02672	92,86	72,63	72,65
0,03034	92,86	64,58	73,56
0,04067	92,86	81,58	75,52
0,04867	92,86	77,03	77,06
0,06060	92,86	75,72	78,72
0,07524	92,86	80,80	80,84
0,10115	92,86	83,67	83,72
$T = 308,15 \text{ K}$			
0,00558	93,37	69,70	65,79
0,01619	93,37	74,78	69,62
0,02672	93,37	72,02	72,04
0,03034	93,37	63,95	73,04
0,04067	93,37	81,26	75,03
0,04867	93,37	76,73	76,77
0,06060	93,37	75,22	78,27
0,07524	93,37	80,24	80,28
0,10115	93,37	83,30	83,35
$T = 313,15 \text{ K}$			
0,00558	93,88	69,64	65,78
0,01619	93,88	74,78	69,54
0,02672	93,88	71,99	72,01
0,03034	93,88	64,36	72,90
0,04067	93,88	80,55	74,86
0,04867	93,88	76,43	76,46
0,06060	93,88	74,69	78,03
0,07524	93,88	79,87	79,91
0,10115	93,88	83,08	83,13

**Tablica 7.** (nastavak)

$m / \text{mol kg}^{-1}$	$\bar{V}_1 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_2 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$V_\phi / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
[1,3-dmim][Cl]			
$T = 278,15 \text{ K}$			
0,00504	90,57	36,91	42,37
0,00993	90,56	40,86	49,23
0,02006	90,54	79,29	56,97
0,02970	90,51	111,10	66,60
0,04019	90,48	124,68	73,31
0,05065	90,44	126,47	79,17
0,06075	90,40	126,32	87,47
0,07591	90,33	137,39	93,96
0,11200	90,14	154,22	101,47
$T = 283,15 \text{ K}$			
0,00504	91,00	39,05	43,92
0,00993	90,99	41,40	50,58
0,02006	90,97	79,93	58,24
0,02970	90,95	109,85	67,38
0,04019	90,91	123,15	73,87
0,05065	90,88	125,27	79,54
0,06075	90,84	125,03	87,28
0,07591	90,77	135,88	93,68
0,11200	90,58	152,65	101,39
$T = 288,15 \text{ K}$			
0,00504	91,45	41,14	30,67
0,00993	91,44	43,35	47,90
0,02006	91,42	79,65	58,77
0,02970	91,39	108,88	61,99
0,04019	91,36	122,10	70,22
0,05065	91,33	124,07	75,91
0,06075	91,29	123,68	87,34
0,07591	91,22	134,43	93,80
0,11200	91,04	150,11	100,77
$T = 293,15 \text{ K}$			
0,00504	91,90	40,48	46,23
0,00993	91,90	44,15	52,48
0,02006	91,88	79,88	59,30
0,02970	91,85	108,53	68,25
0,04019	91,82	121,78	74,35
0,05065	91,78	123,68	79,68
0,06075	91,75	123,21	87,39
0,07591	91,68	133,55	93,52
0,11200	91,50	148,21	99,58

**Tablica 7.** (nastavak)

$m / \text{mol kg}^{-1}$	$\bar{V}_1 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_2 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$V_\phi / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
[1,3-dmim][Cl]			
$T = 298,15 \text{ K}$			
0,00504	92,37	40,15	45,40
0,00993	92,37	42,33	51,77
0,02006	92,35	80,05	59,06
0,02970	92,32	107,99	67,83
0,04019	92,29	121,69	74,04
0,05065	92,25	123,80	79,47
0,06075	92,21	123,46	86,93
0,07591	92,15	133,85	93,02
0,11200	91,97	149,91	100,32
$T = 303,15 \text{ K}$			
0,00504	92,86	29,01	46,14
0,00993	92,86	30,06	52,36
0,02006	92,86	59,49	59,60
0,02970	92,86	82,32	68,12
0,04019	92,86	91,54	74,20
0,05065	92,86	90,05	79,52
0,06075	92,86	86,53	86,72
0,07591	92,86	92,50	92,71
0,11200	92,87	99,83	100,08
$T = 308,15 \text{ K}$			
0,00504	93,37	31,57	44,91
0,00993	93,37	29,49	51,23
0,02006	93,37	58,45	58,55
0,02970	93,37	81,78	67,24
0,04019	93,37	90,85	73,42
0,05065	93,37	89,51	78,83
0,06075	93,37	86,05	86,24
0,07591	93,37	91,98	92,19
0,11200	93,37	99,45	99,70
$T = 313,15 \text{ K}$			
0,00504	93,88	30,99	46,54
0,00993	93,88	30,51	52,50
0,02006	93,88	58,97	59,07
0,02970	93,88	81,76	67,65
0,04019	93,88	90,93	73,50
0,05065	93,88	89,26	78,61
0,06075	93,88	85,83	86,00
0,07591	93,88	91,67	91,86
0,11200	93,89	97,48	97,72

**Tablica 7.** (nastavak)

$m / \text{mol kg}^{-1}$	$\bar{V}_1 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_2 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$V_\phi / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
[emim][Cl]			
$T = 278,15 \text{ K}$			
0,00557	90,57	82,12	97,17
0,01059	90,57	90,80	100,02
0,01937	90,55	97,52	103,68
0,03051	90,53	124,69	107,03
0,04074	90,51	137,03	109,98
0,05026	90,49	134,68	112,01
0,06097	90,46	141,08	116,11
0,07505	90,42	143,55	115,85
0,11577	90,28	158,37	123,97
$T = 283,15 \text{ K}$			
0,00557	91,00	81,99	96,48
0,01059	91,00	90,72	99,41
0,01937	90,99	97,48	103,17
0,03051	90,97	124,38	106,70
0,04074	90,94	136,93	109,63
0,05026	90,92	134,32	111,62
0,06097	90,89	140,86	115,86
0,07505	90,85	143,43	115,69
0,11577	90,71	158,48	124,03
$T = 288,15 \text{ K}$			
0,00557	91,44	81,73	96,56
0,01059	91,44	91,92	99,48
0,01937	91,43	98,00	103,22
0,03051	91,41	124,30	106,86
0,04074	91,39	136,54	109,65
0,05026	91,37	133,91	111,53
0,06097	91,34	140,52	115,86
0,07505	91,30	142,89	115,54
0,11577	91,16	158,07	124,10
$T = 293,15 \text{ K}$			
0,00557	91,90	81,40	97,66
0,01059	91,90	91,60	100,33
0,01937	91,89	98,42	103,76
0,03051	91,87	124,08	107,02
0,04074	91,85	135,97	109,66
0,05026	91,83	133,32	111,43
0,06097	91,80	139,46	115,36
0,07505	91,76	141,92	115,17
0,11577	91,62	156,05	122,83



**Tablica 7.** (nastavak)

$m / \text{mol kg}^{-1}$	$\bar{V}_1 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_2 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$V_\phi / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
[emim][Cl]			
$T = 298,15 \text{ K}$			
0,00557	92,38	81,28	96,63
0,01059	92,37	90,11	99,37
0,01937	92,36	97,65	102,88
0,03051	92,34	123,34	106,17
0,04074	92,32	135,22	108,92
0,05026	92,30	132,75	110,71
0,06097	92,27	139,12	114,84
0,07505	92,23	141,52	114,59
0,11577	92,09	155,80	122,35
$T = 303,15 \text{ K}$			
0,00557	92,86	76,53	97,39
0,01059	92,86	81,30	99,96
0,01937	92,86	84,63	103,23
0,03051	92,86	106,23	106,32
0,04074	92,86	115,14	108,88
0,05026	92,86	110,49	110,60
0,06097	92,86	114,19	114,32
0,07505	92,86	114,06	114,20
0,11577	92,87	121,28	121,45
$T = 308,15 \text{ K}$			
0,00557	93,37	76,36	95,53
0,01059	93,37	81,18	98,27
0,01937	93,37	84,55	101,79
0,03051	93,37	104,83	104,92
0,04074	93,37	114,22	107,85
0,05026	93,37	109,74	109,86
0,06097	93,37	113,65	113,77
0,07505	93,37	113,46	113,60
0,11577	93,37	121,04	121,22
$T = 313,15 \text{ K}$			
0,00557	93,88	73,31	94,82
0,01059	93,88	81,06	97,62
0,01937	93,88	83,64	101,20
0,03051	93,88	104,44	104,53
0,04074	93,88	114,07	107,38
0,05026	93,88	109,30	109,41
0,06097	93,88	113,10	113,22
0,07505	93,88	113,05	113,19
0,11577	93,88	120,95	121,12

**Tablica 7.** (nastavak)

$m / \text{mol kg}^{-1}$	$\bar{V}_1 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_2 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$V_\phi / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
[bmim][Cl]			
$T = 278,15 \text{ K}$			
0,00502	90,57	138,46	136,06
0,01098	90,57	142,10	138,55
0,02020	90,57	146,38	141,57
0,03008	90,56	149,07	143,20
0,04003	90,55	148,26	144,73
0,05028	90,55	157,69	146,27
0,06021	90,54	157,80	147,62
0,07557	90,52	158,34	149,03
0,09955	90,50	162,93	152,25
$T = 283,15 \text{ K}$			
0,00502	91,00	138,68	136,34
0,01098	91,00	142,32	138,86
0,02020	91,00	146,60	141,90
0,03008	90,99	148,27	142,54
0,04003	90,99	148,05	144,73
0,05028	90,98	157,01	146,24
0,06021	90,97	157,50	147,56
0,07557	90,96	157,91	148,83
0,09955	90,93	162,79	152,37
$T = 288,15 \text{ K}$			
0,00502	91,45	138,95	136,62
0,01098	91,45	142,60	139,16
0,02020	91,44	146,90	142,24
0,03008	91,44	148,57	142,89
0,04003	91,43	148,34	145,05
0,05028	91,42	156,76	146,57
0,06021	91,41	157,34	147,89
0,07557	91,40	157,85	148,83
0,09955	91,37	163,31	152,97
$T = 293,15 \text{ K}$			
0,00502	91,91	139,11	136,91
0,01098	91,90	142,73	139,47
0,02020	91,90	146,24	141,82
0,03008	91,89	148,63	143,24
0,04003	91,89	147,95	144,90
0,05028	91,88	156,19	146,33
0,06021	91,87	156,83	147,58
0,07557	91,86	157,18	148,63
0,09955	91,83	161,99	152,18

**Tablica 7.** (nastavak)

$m / \text{mol kg}^{-1}$	$\bar{V}_1 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_2 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$V_\phi / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
[bmim][Cl]			
$T = 298,15 \text{ K}$			
0,00502	92,38	136,68	134,11
0,01098	92,38	140,77	136,96
0,02020	92,37	145,79	140,62
0,03008	92,36	148,87	142,56
0,04003	92,36	148,18	143,78
0,05028	92,35	156,86	145,45
0,06021	92,34	157,76	146,91
0,07557	92,32	158,22	148,22
0,09955	92,29	163,31	151,84
$T = 303,15 \text{ K}$			
0,00502	92,86	134,36	134,37
0,01098	92,86	137,24	137,26
0,02020	92,86	140,93	140,96
0,03008	92,86	142,36	142,39
0,04003	92,86	140,82	143,79
0,05028	92,86	148,46	145,40
0,06021	92,86	148,44	146,81
0,07557	92,86	147,96	148,01
0,09955	92,86	151,61	151,66
$T = 308,15 \text{ K}$			
0,00502	93,37	134,63	134,64
0,01098	93,37	137,54	137,55
0,02020	93,37	139,70	139,72
0,03008	93,37	141,66	141,69
0,04003	93,37	140,36	143,27
0,05028	93,37	148,25	144,81
0,06021	93,37	148,06	146,15
0,07557	93,37	147,33	147,37
0,09955	93,37	150,94	150,99
$T = 313,15 \text{ K}$			
0,00502	93,88	134,90	134,91
0,01098	93,88	137,84	137,86
0,02020	93,88	140,03	140,05
0,03008	93,88	141,48	141,50
0,04003	93,88	140,30	143,35
0,05028	93,88	147,71	144,85
0,06021	93,88	147,68	146,16
0,07557	93,88	147,10	147,14
0,09955	93,88	151,07	151,12

**Tablica 7.** (nastavak)

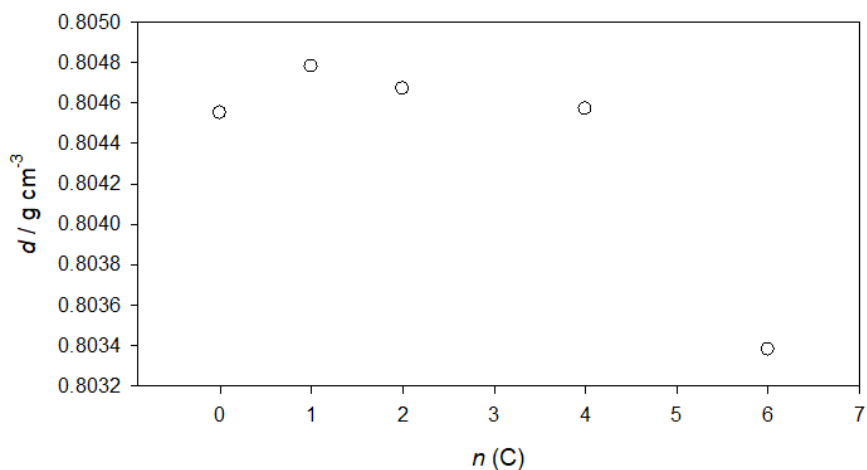
$m / \text{mol kg}^{-1}$	$\bar{V}_1 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_2 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$V_\phi / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
[hmim][Cl]			
$T = 278,15 \text{ K}$			
0,00499	90,57	215,39	211,50
0,01095	90,57	213,10	212,20
0,02067	90,57	216,34	213,62
0,03271	90,57	216,23	214,67
0,04014	90,57	214,24	215,25
0,05027	90,57	218,19	216,26
0,06262	90,56	219,26	217,10
0,07518	90,56	218,29	217,36
0,10563	90,55	221,14	218,34
$T = 283,15 \text{ K}$			
0,00499	91,01	213,62	208,92
0,01095	91,00	211,76	210,28
0,02067	91,00	218,00	211,74
0,03271	90,99	218,09	213,17
0,04014	91,00	216,57	213,73
0,05027	90,99	220,61	214,83
0,06262	90,99	221,77	215,82
0,07518	90,98	220,88	217,00
0,10563	90,97	223,11	218,52
$T = 288,15 \text{ K}$			
0,00499	91,45	214,58	209,57
0,01095	91,45	212,75	211,12
0,02067	91,45	219,84	212,72
0,03271	91,44	219,70	214,31
0,04014	91,44	218,11	214,98
0,05027	91,44	222,14	216,16
0,06262	91,43	223,29	217,26
0,07518	91,43	222,59	218,31
0,10563	91,41	225,52	220,46
$T = 293,15 \text{ K}$			
0,00499	91,91	212,64	211,28
0,01095	91,91	213,99	211,98
0,02067	91,90	220,55	213,93
0,03271	91,90	221,76	215,41
0,04014	91,90	220,13	216,27
0,05027	91,89	223,91	217,13
0,06262	91,88	225,41	218,15
0,07518	91,88	224,53	219,25
0,10563	91,88	227,23	220,97

**Tablica 7.** (nastavak)

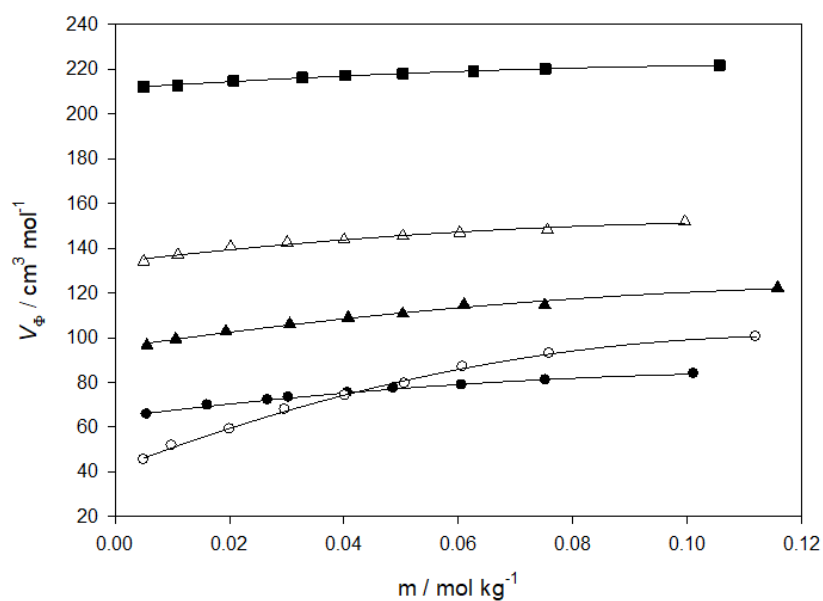
$m / \text{mol kg}^{-1}$	$\bar{V}_1 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_2 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$V_\phi / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
[hmim][Cl]			
$T = 298,15 \text{ K}$			
0,00499	92,38	213,54	212,16
0,01095	92,38	214,92	212,86
0,02067	92,37	220,79	214,83
0,03271	92,37	222,30	216,30
0,04014	92,37	221,13	217,20
0,05027	92,36	224,95	218,02
0,06262	92,36	226,22	219,05
0,07518	92,35	225,59	220,21
0,10563	92,33	228,18	221,79
$T = 303,15 \text{ K}$			
0,00499	92,86	213,05	213,06
0,01095	92,86	213,77	213,77
0,02067	92,86	219,68	215,79
0,03271	92,86	220,19	217,31
0,04014	92,86	218,14	218,15
0,05027	92,86	221,84	219,08
0,06262	92,86	222,29	220,14
0,07518	92,86	221,39	221,40
0,10563	92,86	222,93	222,95
$T = 308,15 \text{ K}$			
0,00499	93,37	217,16	213,40
0,01095	93,37	214,70	214,71
0,02067	93,37	220,68	216,53
0,03271	93,37	220,71	218,11
0,04014	93,37	219,12	219,13
0,05027	93,37	222,54	219,95
0,06262	93,37	223,31	221,05
0,07518	93,37	222,19	222,21
0,10563	93,37	223,96	223,98
$T = 313,15 \text{ K}$			
0,00499	93,88	218,15	215,68
0,01095	93,88	217,13	217,14
0,02067	93,88	221,71	218,40
0,03271	93,88	222,23	219,78
0,04014	93,88	220,13	220,15
0,05027	93,88	223,59	221,38
0,06262	93,88	224,37	222,34
0,07518	93,88	223,24	223,26
0,10563	93,88	225,18	225,21

**Tablica 8.** Parametri Massonove jednadžbe (26):  $V_{\Phi}^0$  i  $S_V$  za ispitivane imidazolijeve kloridne ionske tekućine u butan-2-olu pri različitim temperaturama,  $T$  te standardna pogreška i koeficijent korelacije,  $R^2$

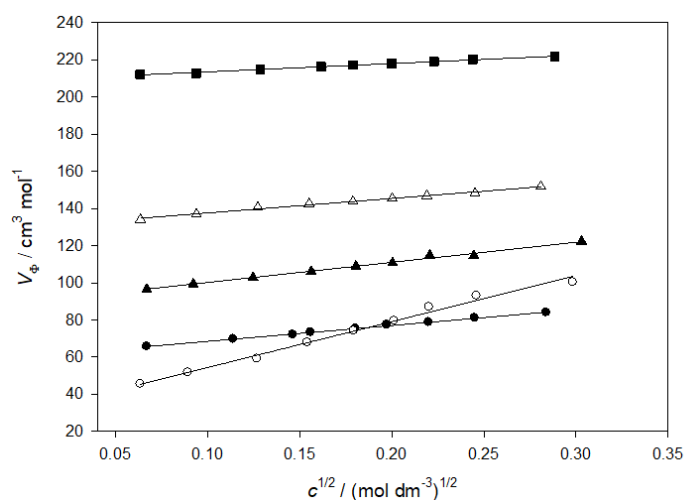
IL	$T / K$	$V_{\Phi}^0 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$S_V / \text{cm}^{9/2} \text{mol}^{-3/2}$	$R^2$
[mim][Cl]	278,15	$59,0 \pm 0,2$	$94,0 \pm 1,1$	0,9989
	283,15	$60,0 \pm 0,2$	$87,9 \pm 1,0$	0,9991
	288,15	$60,4 \pm 0,2$	$88,3 \pm 0,9$	0,9993
	293,15	$61,5 \pm 0,1$	$81,5 \pm 0,8$	0,9993
	298,15	$60,0 \pm 0,3$	$85,3 \pm 1,4$	0,9980
	303,15	$61,0 \pm 0,1$	$80,7 \pm 0,6$	0,9997
	308,15	$60,3 \pm 0,2$	$81,9 \pm 0,9$	0,9992
	313,15	$60,4 \pm 0,1$	$80,6 \pm 0,6$	0,9996
[1,3-dmim][Cl]	278,15	$25,4 \pm 2,0$	$264,7 \pm 10,6$	0,9888
	283,15	$27,5 \pm 1,8$	$256,8 \pm 9,5$	0,9905
	288,15	$28,0 \pm 2,7$	$192,9 \pm 12,2$	0,9908
	293,15	$30,8 \pm 2,0$	$242,3 \pm 10,7$	0,9864
	298,15	$29,7 \pm 1,7$	$247,4 \pm 9,3$	0,9902
	303,15	$30,7 \pm 1,6$	$243,1 \pm 8,8$	0,9909
	308,15	$29,2 \pm 1,7$	$247,7 \pm 9,0$	0,9907
	313,15	$31,7 \pm 1,9$	$234,9 \pm 10,3$	0,9865
[emim][Cl]	278,15	$89,6 \pm 0,7$	$111,7 \pm 3,7$	0,9922
	283,15	$88,7 \pm 0,7$	$114,9 \pm 3,7$	0,9926
	288,15	$88,9 \pm 0,8$	$114,6 \pm 3,9$	0,9917
	293,15	$90,6 \pm 0,7$	$105,4 \pm 3,4$	0,9924
	298,15	$89,4 \pm 0,7$	$108,1 \pm 3,6$	0,9920
	303,15	$90,6 \pm 0,6$	$101,3 \pm 3,2$	0,9927
	308,15	$88,3 \pm 0,7$	$109,0 \pm 3,5$	0,9925
	313,15	$87,4 \pm 0,6$	$111,4 \pm 3,4$	0,9934
[bmim][Cl]	278,15	$131,9 \pm 0,3$	$71,3 \pm 1,6$	0,9965
	283,15	$132,1 \pm 0,4$	$69,9 \pm 2,3$	0,9924
	288,15	$132,4 \pm 0,5$	$70,4 \pm 2,8$	0,9885
	293,15	$133,0 \pm 0,3$	$66,5 \pm 1,8$	0,9945
	298,15	$129,8 \pm 0,5$	$77,9 \pm 2,8$	0,9911
	303,15	$130,3 \pm 0,5$	$75,4 \pm 2,9$	0,9894
	308,15	$130,5 \pm 0,3$	$72,0 \pm 1,7$	0,9957
	313,15	$130,8 \pm 0,4$	$70,5 \pm 2,3$	0,9920
[hmim][Cl]	278,15	$209,5 \pm 0,3$	$32,1 \pm 1,3$	0,9870
	283,15	$206,2 \pm 0,1$	$42,9 \pm 0,7$	0,9984
	288,15	$206,5 \pm 0,1$	$47,9 \pm 0,3$	0,9995
	293,15	$208,2 \pm 0,2$	$44,6 \pm 0,9$	0,9968
	298,15	$209,1 \pm 0,2$	$44,7 \pm 1,1$	0,9961
	303,15	$209,9 \pm 0,2$	$46,2 \pm 1,1$	0,9958
	308,15	$210,4 \pm 0,1$	$48,2 \pm 0,7$	0,9987
	313,15	$213,0 \pm 0,2$	$42,1 \pm 0,9$	0,9975



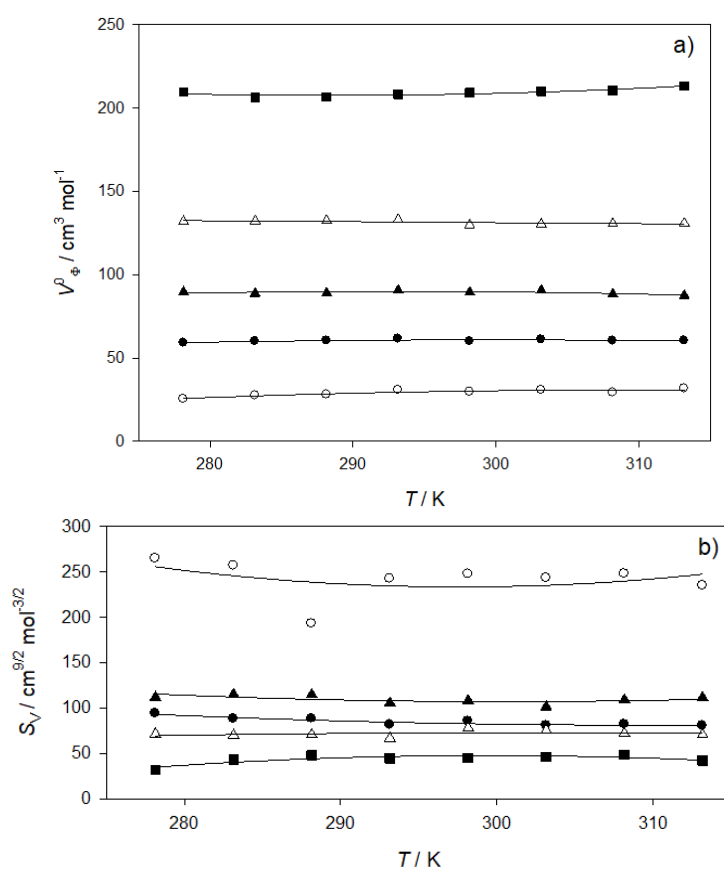
**Slika 17.** Ovisnost gustoće,  $d$  o dužini alkilnog lanca,  $n$  (C) imidazolijevih kloridnih ionskih tekućina u butan-2-olu pri  $m \sim 0,05 \text{ mol kg}^{-1}$  i pri  $T = 298,15 \text{ K}$



**Slika 18.** Ovisnost prividnog molarnog volumena,  $V_\phi$  o molalitetu,  $m$  imidazolijevih kloridnih ionskih tekućina: (●) [mim][Cl], (○) [1,3-dmim][Cl], (▲) [emim][Cl], (Δ) [bmim][Cl] i (■) [hmim][Cl] u butan-2-olu pri 298,15 K



**Slika 19.** Ovisnost privednog molarnog volumena,  $V_{\phi}$  o korijenu molariteta,  $c^{1/2}$  (Massonova jednadžba) za imidazolijeve kloridne ionske tekućine: (●) [mim][Cl], (○) [1,3-dmim][Cl], (▲) [emim][Cl], (Δ) [bmim][Cl] i (■) [hmim][Cl] u butan-2-olu pri 298,15 K



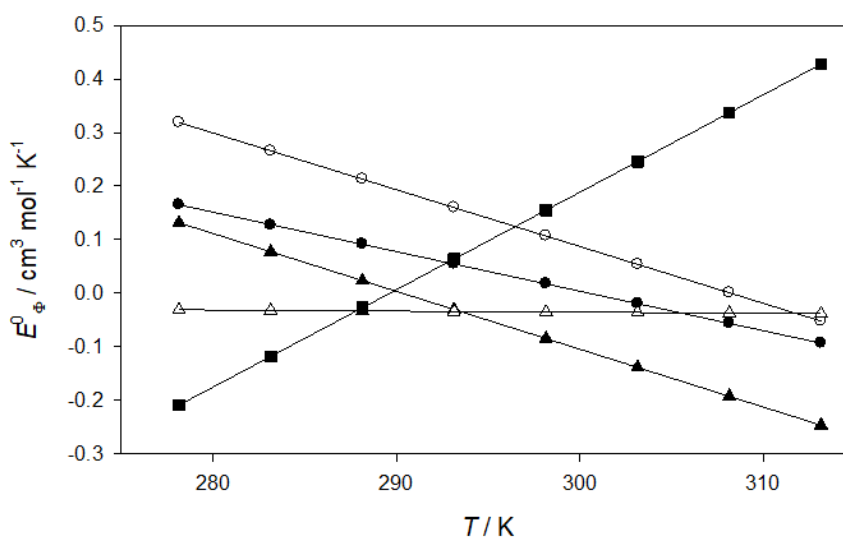
**Slika 20.** Ovisnost a) graničnog privednog molarnog volumena,  $V_{\phi}^0$  i b) interakcijskog koeficijenta,  $S_V$  o temperaturi za ispitivane imidazolijeve kloridne ionske tekućine: (●) [mim][Cl], (○) [1,3-dmim][Cl], (▲) [emim][Cl], (Δ) [bmim][Cl] i (■) [hmim][Cl] u butan-2-olu



Derivacijom polinomnih funkcija (58)–(62) u skladu s izrazom (37) dobivene su granične prividne molarne ekspanzibilnosti,  $E_{\Phi}^0$ . Vrijednosti  $E_{\Phi}^0$  za ispitivane temperature u sustavima prikazane su u tablici 9; u istoj tablici dane su vrijednosti Hepplerovog koeficijenta (vidi izraz 38). Na slici 21. dan je i vizualni uvid.

**Tablica 9.** Granične prividne molarne ekspanzibilnosti,  $E_{\Phi}^0$  i Hepplerovi koeficijenti pri različitim temperaturama,  $T$  za ispitivane imidazolijeve kloridne ionske tekućine u butan-2-olu

$E_{\Phi}^0 / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$								$\left(\frac{\partial^2 V_{\Phi}^0}{\partial T^2}\right)_p$
$T / \text{K}$ : 278,15	283,15	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	
[mim][Cl]								-0,0074
0.166	0.127	0.092	0.055	0.018	-0.019	-0.056	-0.093	
[1,3-dmim][Cl]								-0,0106
0.319	0.266	0.213	0.159	0.107	0.054	0.001	-0.052	
[emim][Cl]								-0,0108
0.132	0.078	0.023	-0.031	-0.085	-0.139	-0.193	-0.246	
[bmim][Cl]								-0,0002
-0.031	-0.032	-0.033	-0.034	-0.035	-0.036	-0.037	-0.038	
[hmim][Cl]								+0,0182
-0.209	-0.118	-0.027	0.064	0.155	0.246	0.337	0.428	



**Slika 21.** Ovisnost granične prividne molarne ekspanzibilnosti,  $E_{\Phi}^0$  o temperaturi,  $T$  za ispitivane imidazolijeve kloridne ionske tekućine: (●) [mim][Cl], (○) [1,3-dmim][Cl], (▲) [emim][Cl], (△) [bmim][Cl] i (■) [hmim][Cl] u butan-2-olu

### 3.4.4. Računski podaci za imidazolijske kloridne ionske tekućine u butan-2-onu

Iz gustoća prikazanih u tablici 6 izračunati su prividni molarni volumeni ( $V_\phi$ ) otopina [mim][Cl], [1,3-dmim][Cl], [emim][Cl], [bmim][Cl], [hmim][Cl] u butan-2-onu korištenjem jednadžbe (25). Na slici 22. prikazana je ovisnost gustoće otopina ispitivanih ILs u butan-2-onu o dužini njihovog alkilnog lanca. Slika 23. prikazuje ovisnost  $V_\phi$  o molalitetu.

Parcijalni molarni volumeni butan-2-ona ( $\bar{V}_1$ ) i imidazolijskih klorida ( $\bar{V}_2$ ) izračunati su korištenjem jednadžbi (34) i (35) na način opisan u 3.4.3. Dobivene vrijednosti prikazane su u tablici 10.

Preko Massonove jednadžbe (26) određena je granična vrijednost prividnog molarnog volumena ( $V_\phi^0$ ) i interakcijski koeficijent iona ( $S_V$ ) imidazolijskih klorida u butan-2-onu. Parametri pravaca  $V_\phi^0$  i  $S_V$  određeni su metodom najmanjih kvadrata (slika 24.). Dobivene vrijednosti prikazane su u tablici 11.

Ovisnost vrijednosti  $V_\phi^0$  o temperaturi može se opisati polinomom drugog reda. Za ispitivane sustave dobiveni su sljedeći polinomi:

$$[\text{mim}][\text{Cl}]: V_\phi^0 = 710,6509 - 4,0652T + 0,0059T^2 \quad (63)$$

$$[1,3\text{-dmim}][\text{Cl}]: V_\phi^0 = -237,7792 + 2,3556T + 0,0050T^2 \quad (64)$$

$$[\text{emim}][\text{Cl}]: V_\phi^0 = 189,0939 - 0,2982T + 0,0007T^2 \quad (65)$$

$$[\text{bmim}][\text{Cl}]: V_\phi^0 = 127,3190 + 0,0232T - 0,0003T^2 \quad (66)$$

$$[\text{hmim}][\text{Cl}]: V_\phi^0 = 159,9484 + 0,4626T + 0,0008T^2 \quad (67)$$

Ovisnost  $V_\phi^0$  i  $S_V$  o temperaturi prikazana je na slici 25.

**Tablica 10.** Izračunate vrijednosti parcijalnih molarnih volumena,  $\bar{V}_1$  i  $\bar{V}_2$  te prividnog molarnog volumena,  $V_\phi$  pri različitim temperaturama,  $T$  i molalitetima,  $m$  za imidazolijeve kloridne ionske tekućine u butan-2-onu pri  $p = 101,3$  kPa

$m / \text{mol kg}^{-1}$	$\bar{V}_1 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_2 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$V_\phi / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
[mim][Cl]			
$T = 278,15$ K			
0,00528	87,75	77,99	55,15
0,01039	87,74	93,70	62,83
0,02103	87,73	84,22	70,97
0,03182	87,71	104,15	87,85
0,04103	87,69	106,69	88,18
0,05077	87,67	115,39	94,80
0,06146	87,65	125,29	102,63
0,07512	87,61	130,84	105,79
0,10000	87,54	147,92	119,02
$T = 283,15$ K			
0,00528	88,30	75,57	48,48
0,01039	88,30	93,02	57,11
0,02103	88,28	82,93	68,81
0,03182	88,26	103,52	79,59
0,04103	88,25	107,00	87,28
0,05077	88,22	115,84	93,90
0,06146	88,20	126,17	102,04
0,07512	88,16	132,10	105,42
0,10000	88,08	150,54	119,76
$T = 288,15$ K			
0,00528	88,87	70,61	44,32
0,01039	88,86	89,96	53,48
0,02103	88,85	81,69	65,87
0,03182	88,83	103,41	77,38
0,04103	88,81	107,72	85,62
0,05077	88,78	117,26	92,67
0,06146	88,75	128,23	101,17
0,07512	88,71	134,73	104,82
0,10000	88,62	154,57	120,06
$T = 293,15$ K			
0,00528	89,44	73,06	44,04
0,01039	89,44	91,05	53,23
0,02103	89,42	80,94	65,77
0,03182	89,40	102,73	77,26
0,04103	89,38	106,58	85,40
0,05077	89,36	116,18	92,62
0,06146	89,33	127,21	101,28
0,07512	89,29	133,48	104,82
0,10000	89,21	153,26	120,20

**Tablica 10.** (nastavak)

$m / \text{mol kg}^{-1}$	$\bar{V}_1 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_2 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$V_\phi / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
[mim][Cl]			
$T = 298,15 \text{ K}$			
0,00528	90,02	75,36	46,15
0,01039	90,02	91,88	54,96
0,02103	90,01	80,49	66,41
0,03182	89,99	101,54	77,93
0,04103	89,97	105,23	85,55
0,05077	89,95	114,75	92,87
0,06146	89,92	125,72	101,64
0,07512	89,88	131,84	105,23
0,10000	89,81	148,53	117,82
$T = 303,15 \text{ K}$			
0,00528	90,62	68,19	41,47
0,01039	90,62	79,00	51,11
0,02103	90,62	64,75	64,81
0,03182	90,62	82,79	76,28
0,04103	90,62	84,08	84,16
0,05077	90,62	92,09	92,18
0,06146	90,63	101,14	101,24
0,07512	90,63	105,11	105,22
0,10000	90,63	121,46	121,58
$T = 308,15 \text{ K}$			
0,00528	91,23	62,04	38,30
0,01039	91,23	75,97	48,32
0,02103	91,23	62,33	62,39
0,03182	91,23	80,88	74,40
0,04103	91,23	82,65	82,73
0,05077	91,23	90,75	90,84
0,06146	91,24	100,18	100,29
0,07512	91,24	104,44	104,56
0,10000	91,24	121,12	121,25
$T = 313,15 \text{ K}$			
0,00528	91,85	55,71	36,38
0,01039	91,85	74,42	46,64
0,02103	91,85	60,60	60,67
0,03182	91,85	80,44	73,37
0,04103	91,85	81,95	82,04
0,05077	91,85	90,31	90,41
0,06146	91,85	99,98	100,10
0,07512	91,85	104,61	104,74
0,10000	91,86	120,58	120,73

**Tablica 10.** (nastavak)

$m / \text{mol kg}^{-1}$	$\bar{V}_1 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_2 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$V_\phi / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
[1,3-dmim][Cl]			
$T = 278,15 \text{ K}$			
0,00556	87,74	–	–
0,01077	87,72	65,65	56,11
0,02016	87,67	109,35	71,68
0,03078	87,60	147,78	79,40
0,04187	87,51	180,06	100,31
0,05048	87,43	197,35	109,78
0,06027	87,33	210,58	114,89
0,07490	87,17	230,96	124,29
0,10050	86,85	263,60	140,03
$T = 283,15 \text{ K}$			
0,00556	88,29	–	–
0,01077	88,27	62,78	63,32
0,02016	88,22	109,54	77,33
0,03078	88,14	149,70	89,57
0,04187	88,05	183,20	99,48
0,05048	87,97	201,18	109,25
0,06027	87,87	215,03	114,58
0,07490	87,70	236,22	124,24
0,10050	87,36	271,10	141,39
$T = 288,15 \text{ K}$			
0,00556	88,85	–	–
0,01077	88,84	59,60	61,80
0,02016	88,78	108,65	76,00
0,03078	88,70	150,78	88,42
0,04187	88,61	185,59	98,26
0,05048	88,52	204,30	108,40
0,06027	88,42	218,78	113,99
0,07490	88,24	240,79	123,98
0,10050	87,89	276,10	140,78
$T = 293,15 \text{ K}$			
0,00556	89,43	–	–
0,01077	89,41	60,36	59,70
0,02016	89,36	108,47	74,56
0,03078	89,28	151,02	87,55
0,04187	89,18	185,81	98,10
0,05048	89,09	204,75	108,44
0,06027	88,99	219,38	114,15
0,07490	88,81	241,62	124,31
0,10050	88,46	278,51	142,63

**Tablica 10.** (nastavak)

$m / \text{mol kg}^{-1}$	$\bar{V}_1 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_2 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$V_\phi / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
[1,3-dmim][Cl]			
$T = 298,15 \text{ K}$			
0,00556	90,01	–	–
0,01077	89,99	60,87	59,46
0,02016	89,94	107,93	74,38
0,03078	89,86	150,33	87,41
0,04187	89,76	185,52	97,93
0,05048	89,68	204,64	108,47
0,06027	89,57	219,13	114,05
0,07490	89,39	241,59	124,44
0,10050	89,04	278,33	142,63
$T = 303,15 \text{ K}$			
0,00556	90,62	–	–
0,01077	90,62	12,45	59,00
0,02016	90,62	44,87	74,03
0,03078	90,63	73,80	87,16
0,04187	90,63	97,03	97,38
0,05048	90,63	108,11	108,50
0,06027	90,63	113,77	114,20
0,07490	90,63	124,31	124,78
0,10050	90,63	141,93	142,47
$T = 308,15 \text{ K}$			
0,00556	91,23	–	–
0,01077	91,23	8,51	53,37
0,02016	91,23	40,37	69,62
0,03078	91,24	71,06	83,83
0,04187	91,24	94,90	95,27
0,05048	91,24	106,52	106,93
0,06027	91,24	112,30	112,75
0,07490	91,24	123,56	124,05
0,10050	91,24	143,50	144,07
$T = 313,15 \text{ K}$			
0,00556	91,85	–	–
0,01077	91,85	5,98	51,98
0,02016	91,85	38,16	68,58
0,03078	91,85	69,81	83,05
0,04187	91,86	94,26	94,65
0,05048	91,86	106,17	106,60
0,06027	91,86	112,14	112,60
0,07490	91,86	123,64	124,16
0,10050	91,86	143,80	144,40

**Tablica 10.** (nastavak)

$m / \text{mol kg}^{-1}$	$\bar{V}_1 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_2 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$V_\phi / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
[emim][Cl]			
$T = 278,15 \text{ K}$			
0,00500	87,74	–	–
0,01215	87,72	117,48	125,66
0,02001	87,69	152,46	129,24
0,03082	87,64	182,25	131,66
0,04091	87,58	191,98	133,70
0,05190	87,50	207,04	141,39
0,06019	87,44	214,68	143,98
0,07536	87,32	224,61	145,51
0,11150	86,98	245,03	148,80
$T = 283,15 \text{ K}$			
0,00500	88,30	–	–
0,01215	88,28	111,72	123,88
0,02001	88,25	147,08	127,79
0,03082	88,20	176,15	130,73
0,04091	88,15	185,12	132,79
0,05190	88,08	199,83	140,89
0,06019	88,03	207,15	143,67
0,07536	87,92	216,24	145,22
0,11150	87,61	235,95	149,56
$T = 288,15 \text{ K}$			
0,00500	88,86	–	–
0,01215	88,84	109,32	121,52
0,02001	88,82	146,91	125,85
0,03082	88,77	177,00	129,28
0,04091	88,71	186,83	131,85
0,05190	88,64	202,00	140,07
0,06019	88,58	209,53	142,84
0,07536	88,47	219,53	144,91
0,11150	88,14	241,09	150,32
$T = 293,15 \text{ K}$			
0,00500	89,44	–	–
0,01215	89,42	109,76	122,35
0,02001	89,39	147,89	126,54
0,03082	89,34	178,43	129,78
0,04091	89,28	188,06	132,00
0,05190	89,21	203,55	140,42
0,06019	89,15	211,50	143,51
0,07536	89,03	221,28	145,20
0,11150	88,70	242,52	149,98

**Tablica 10.** (nastavak)

$m / \text{mol kg}^{-1}$	$\bar{V}_1 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_2 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$V_\phi / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
[emim][Cl]			
$T = 298,15 \text{ K}$			
0,00500	90,02	–	–
0,01215	90,00	111,75	123,50
0,02001	89,97	150,01	127,53
0,03082	89,92	180,81	130,79
0,04091	89,86	190,17	132,54
0,05190	89,78	205,67	140,76
0,06019	89,72	213,58	143,68
0,07536	89,60	223,92	145,70
0,11150	89,26	245,04	149,90
$T = 303,15 \text{ K}$			
0,00500	90,62	–	–
0,01215	90,62	77,44	121,54
0,02001	90,62	108,17	125,93
0,03082	90,63	129,53	129,77
0,04091	90,63	131,26	131,53
0,05190	90,63	139,88	140,19
0,06019	90,63	142,98	143,31
0,07536	90,63	145,20	145,58
0,11150	90,63	150,22	150,68
$T = 308,15 \text{ K}$			
0,00500	91,23	–	–
0,01215	91,23	73,30	119,56
0,02001	91,23	106,80	124,19
0,03082	91,24	127,98	128,19
0,04091	91,24	129,85	130,10
0,05190	91,24	139,01	139,29
0,06019	91,24	142,36	142,66
0,07536	91,24	144,67	145,01
0,11150	91,24	149,89	150,30
$T = 313,15 \text{ K}$			
0,00500	91,85	–	–
0,01215	91,85	71,69	118,93
0,02001	91,85	105,36	123,68
0,03082	91,85	127,92	128,87
0,04091	91,85	129,15	129,41
0,05190	91,86	138,68	138,98
0,06019	91,86	142,21	142,53
0,07536	91,86	144,71	145,07
0,11150	91,86	150,06	150,50



**Tablica 10.** (nastavak)

$m / \text{mol kg}^{-1}$	$\bar{V}_1 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_2 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$V_\phi / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
[bmim][Cl]			
$T = 278,15 \text{ K}$			
0,00498	87,75	67,66	123,07
0,01105	87,73	128,24	128,48
0,02056	87,71	153,27	134,47
0,03052	87,68	170,09	138,55
0,04024	87,64	178,89	142,67
0,05170	87,60	189,61	148,57
0,06107	87,55	197,06	152,45
0,07530	87,48	203,92	154,38
0,10085	87,33	217,96	160,63
$T = 283,15 \text{ K}$			
0,00498	88,30	50,68	122,43
0,01105	88,29	126,78	127,77
0,02056	88,26	154,85	133,69
0,03052	88,23	173,29	137,48
0,04024	88,18	182,76	141,64
0,05170	88,13	194,55	147,93
0,06107	88,08	202,46	151,80
0,07530	88,00	209,85	153,59
0,10085	87,83	224,32	159,21
$T = 288,15 \text{ K}$			
0,00498	88,87	47,35	119,97
0,01105	88,85	122,20	125,60
0,02056	88,83	153,42	131,81
0,03052	88,79	173,27	135,87
0,04024	88,75	183,13	140,19
0,05170	88,69	195,36	146,69
0,06107	88,64	203,52	150,62
0,07530	88,55	211,50	152,77
0,10085	88,38	226,64	158,67
$T = 293,15 \text{ K}$			
0,00498	89,44	43,50	120,34
0,01105	89,43	123,82	125,87
0,02056	89,40	154,07	131,99
0,03052	89,36	173,67	135,73
0,04024	89,32	183,79	140,23
0,05170	89,26	196,27	146,89
0,06107	89,21	204,34	150,67
0,07530	89,12	212,12	152,53
0,10085	88,94	227,21	158,25

**Tablica 10.** (nastavak)

$m / \text{mol kg}^{-1}$	$\bar{V}_1 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_2 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$V_\phi / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
[bmim][Cl]			
$T = 298,15 \text{ K}$			
0,00498	90,02	39,51	121,80
0,01105	90,01	125,40	127,04
0,02056	89,98	155,39	132,85
0,03052	89,94	174,48	136,09
0,04024	89,90	184,73	140,64
0,05170	89,84	197,37	147,40
0,06107	89,79	205,02	150,71
0,07530	89,70	212,79	152,48
0,10085	89,52	227,30	157,50
$T = 303,15 \text{ K}$			
0,00498	90,62	25,98	119,57
0,01105	90,62	99,26	125,11
0,02056	90,62	121,65	131,24
0,03052	90,62	134,75	134,89
0,04024	90,63	139,32	139,48
0,05170	90,63	146,19	146,37
0,06107	90,63	149,76	149,96
0,07530	90,63	151,57	151,79
0,10085	90,63	157,26	157,51
$T = 308,15 \text{ K}$			
0,00498	91,23	21,62	117,91
0,01105	91,23	94,76	123,55
0,02056	91,23	118,67	129,80
0,03052	91,23	132,97	133,12
0,04024	91,24	138,11	138,29
0,05170	91,24	145,41	145,62
0,06107	91,24	148,96	149,18
0,07530	91,24	150,39	150,64
0,10085	91,24	156,11	156,39
$T = 313,15 \text{ K}$			
0,00498	91,85	10,64	118,06
0,01105	91,85	93,07	123,54
0,02056	91,85	117,99	129,60
0,03052	91,85	132,20	132,36
0,04024	91,85	137,67	137,85
0,05170	91,85	145,25	145,47
0,06107	91,86	148,41	148,64
0,07530	91,86	149,63	149,89
0,10085	91,86	154,77	155,07

**Tablica 10.** (nastavak)

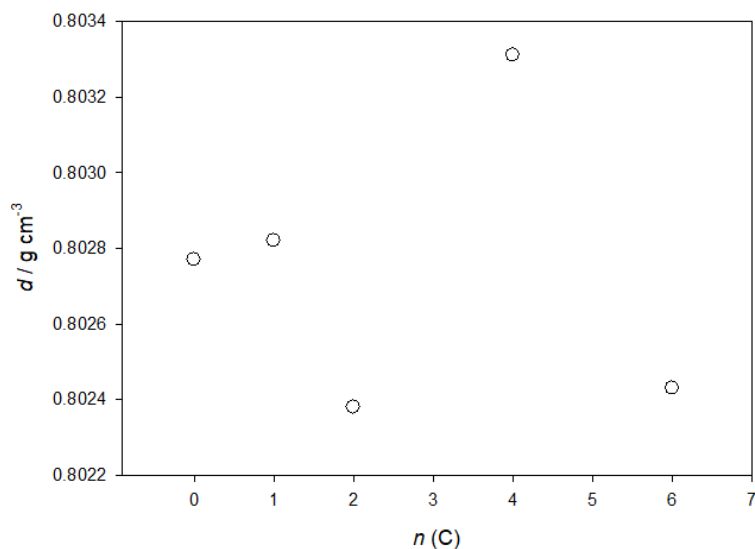
$m / \text{mol kg}^{-1}$	$\bar{V}_1 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_2 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$V_\phi / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
[hmim][Cl]			
$T = 278,15 \text{ K}$			
0,00552	87,75	226,92	218,95
0,01247	87,75	215,01	216,35
0,02164	87,76	201,67	213,88
0,03037	87,77	203,80	212,37
0,04043	87,77	199,91	209,81
0,05222	87,79	196,82	208,06
0,06069	87,80	195,12	207,24
0,07502	87,82	191,43	204,91
0,11008	87,88	185,02	201,35
$T = 283,15 \text{ K}$			
0,00552	88,31	213,26	219,00
0,01247	88,31	216,99	216,36
0,02164	88,31	203,25	213,85
0,03037	88,31	206,49	212,01
0,04043	88,32	203,41	209,78
0,05222	88,33	200,74	207,98
0,06069	88,34	199,50	207,31
0,07502	88,35	196,26	204,93
0,11008	88,39	190,30	200,82
$T = 288,15 \text{ K}$			
0,00552	88,87	209,58	216,99
0,01247	88,87	215,55	214,73
0,02164	88,88	202,81	212,60
0,03037	88,88	207,15	211,13
0,04043	88,88	204,40	208,99
0,05222	88,89	202,37	207,59
0,06069	88,90	201,49	207,11
0,07502	88,90	198,69	204,95
0,11008	88,93	193,94	201,52
$T = 293,15 \text{ K}$			
0,00552	89,45	213,04	218,69
0,01247	89,45	217,32	216,23
0,02164	89,45	202,97	213,90
0,03037	89,46	207,22	212,24
0,04043	89,46	204,28	210,07
0,05222	89,47	201,77	208,36
0,06069	89,47	200,82	207,92
0,07502	89,49	197,67	205,56
0,11008	89,52	192,24	201,80

**Tablica 10.** (nastavak)

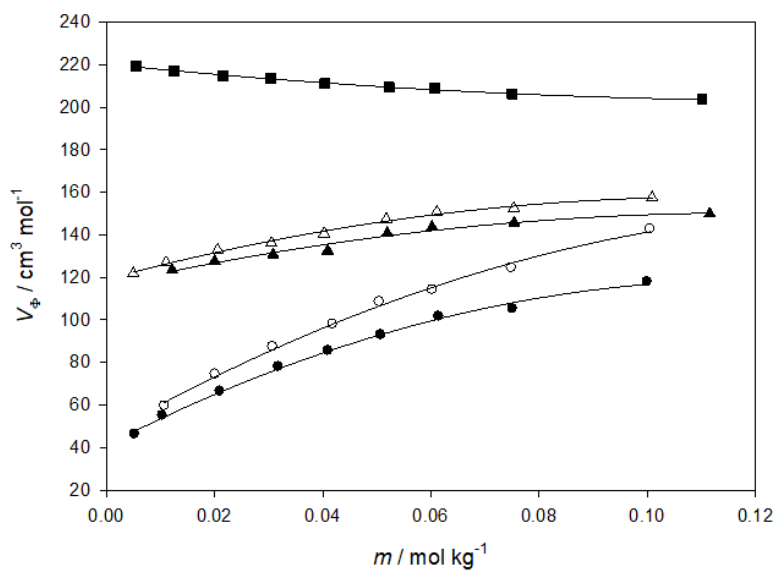
$m / \text{mol kg}^{-1}$	$\bar{V}_1 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_2 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$V_\phi / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
[hmim][Cl]			
$T = 298,15 \text{ K}$			
0,00552	90,03	232,17	219,33
0,01247	90,03	217,08	216,97
0,02164	90,04	201,16	214,74
0,03037	90,05	204,09	213,37
0,04043	90,06	200,46	211,17
0,05222	90,07	197,26	209,43
0,06069	90,08	195,61	208,73
0,07502	90,11	191,81	206,39
0,11008	90,16	185,84	203,51
$T = 303,15 \text{ K}$			
0,00552	90,62	214,69	220,23
0,01247	90,62	219,25	217,65
0,02164	90,62	208,66	215,21
0,03037	90,62	213,51	213,47
0,04043	90,62	211,16	211,11
0,05222	90,62	209,67	209,62
0,06069	90,62	208,83	208,77
0,07502	90,62	206,67	206,60
0,11008	90,62	202,57	202,49
$T = 308,15 \text{ K}$			
0,00552	91,23	207,15	218,83
0,01247	91,23	219,19	216,48
0,02164	91,23	207,51	214,26
0,03037	91,23	212,54	212,51
0,04043	91,23	210,68	210,65
0,05222	91,23	209,21	209,18
0,06069	91,23	208,57	208,53
0,07502	91,23	206,42	206,37
0,11008	91,23	202,67	202,62
$T = 313,15 \text{ K}$			
0,00552	91,85	228,81	218,68
0,01247	91,85	219,12	216,50
0,02164	91,85	207,83	214,44
0,03037	91,85	213,14	213,12
0,04043	91,85	210,98	210,96
0,05222	91,85	209,68	209,65
0,06069	91,85	209,11	209,08
0,07502	91,85	206,81	206,78
0,11008	91,85	203,96	203,93

**Tablica 11.** Parametri Massonove jednadžbe (26):  $V_{\Phi}^0$  i  $S_V$  za ispitivane imidazolijeve kloridne ionske tekućine u butan-2-onu pri različitim temperaturama,  $T$  te standardne pogreške i koeficijent korelacije,  $R^2$

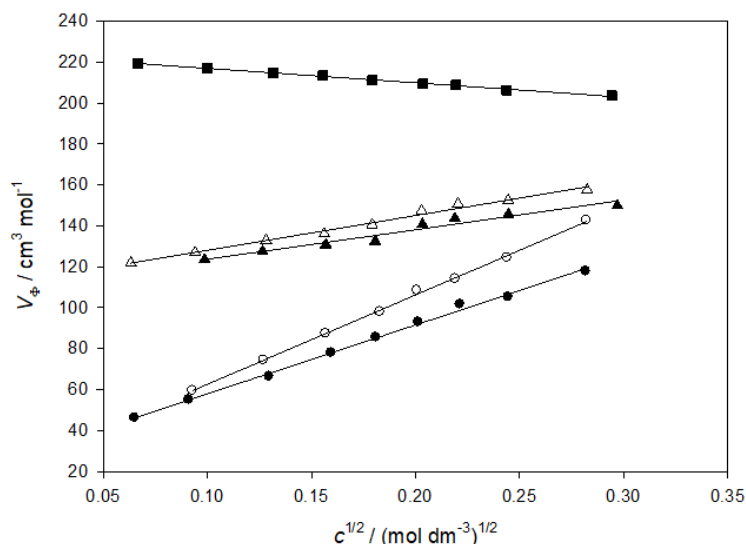
IL	$T / K$	$V_{\Phi}^0 / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$S_V / \text{cm}^{9/2} \text{ mol}^{-3/2}$	$R^2$
[mim][Cl]	278,15	$36,0 \pm 2,0$	$290,1 \pm 9,9$	0,9879
	283,15	$27,1 \pm 1,2$	$326,2 \pm 6,1$	0,9976
	288,15	$21,6 \pm 1,2$	$347,7 \pm 6,5$	0,9976
	293,15	$21,1 \pm 1,1$	$350,8 \pm 6,6$	0,9974
	298,15	$24,3 \pm 1,3$	$336,6 \pm 7,2$	0,9968
	303,15	$17,5 \pm 1,2$	$369,7 \pm 6,3$	0,9980
	308,15	$13,5 \pm 1,1$	$384,7 \pm 6,3$	0,9981
	313,15	$10,9 \pm 1,2$	$395,4 \pm 6,5$	0,9981
[1,3-dmim][Cl]	278,15	$30,1 \pm 3,0$	$490,1 \pm 7,3$	0,9953
	283,15	$25,3 \pm 1,1$	$405,9 \pm 5,6$	0,9989
	288,15	$23,1 \pm 1,0$	$413,4 \pm 5,3$	0,9990
	293,15	$19,3 \pm 1,2$	$433,8 \pm 6,0$	0,9989
	298,15	$18,9 \pm 1,2$	$436,9 \pm 6,1$	0,9988
	303,15	$18,1 \pm 1,3$	$441,4 \pm 6,4$	0,9988
	308,15	$9,2 \pm 1,3$	$479,1 \pm 7,3$	0,9986
	313,15	$6,9 \pm 1,4$	$490,2 \pm 7,3$	0,9987
[emim][Cl]	278,15	$113,0 \pm 2,5$	$126,7 \pm 12,6$	0,9435
	283,15	$110,0 \pm 2,5$	$139,0 \pm 12,5$	0,9536
	288,15	$106,2 \pm 2,3$	$154,3 \pm 11,7$	0,9665
	293,15	$107,5 \pm 2,6$	$150,1 \pm 12,8$	0,9570
	298,15	$109,3 \pm 2,5$	$144,2 \pm 12,6$	0,9558
	303,15	$106,0 \pm 2,5$	$158,1 \pm 12,6$	0,9630
	308,15	$103,1 \pm 2,7$	$167,8 \pm 13,6$	0,9616
	313,15	$102,4 \pm 2,7$	$171,5 \pm 13,9$	0,9618
[bmim][Cl]	278,15	$112,0 \pm 0,9$	$173,0 \pm 4,7$	0,9948
	283,15	$111,5 \pm 1,0$	$171,7 \pm 5,7$	0,9922
	288,15	$108,5 \pm 1,0$	$180,8 \pm 5,6$	0,9933
	293,15	$109,0 \pm 1,1$	$178,4 \pm 6,2$	0,9914
	298,15	$111,1 \pm 1,3$	$169,9 \pm 6,9$	0,9885
	303,15	$108,2 \pm 1,2$	$179,9 \pm 6,6$	0,9906
	308,15	$106,3 \pm 1,5$	$184,1 \pm 7,9$	0,9872
	313,15	$106,8 \pm 1,7$	$179,3 \pm 9,1$	0,9823
[hmim][Cl]	278,15	$224,1 \pm 0,2$	$-77,0 \pm 1,1$	0,9984
	283,15	$224,3 \pm 0,2$	$-78,6 \pm 1,0$	0,9988
	288,15	$221,5 \pm 0,2$	$-67,2 \pm 1,2$	0,9979
	293,15	$223,6 \pm 0,2$	$-73,6 \pm 1,2$	0,9982
	298,15	$224,0 \pm 0,3$	$-70,7 \pm 1,3$	0,9976
	303,15	$225,4 \pm 0,2$	$-77,5 \pm 1,1$	0,9987
	308,15	$223,5 \pm 0,2$	$-70,8 \pm 1,0$	0,9986
	313,15	$223,0 \pm 0,3$	$-65,9 \pm 1,3$	0,9974



**Slika 22.** Ovisnost gustoće,  $d$  o dužini alkilnog lanca,  $n$  (C) imidazolijskih kloridnih ionskih tekućina u butan-2-onu pri  $m \sim 0,05 \text{ mol kg}^{-1}$  i pri  $T = 298,15 \text{ K}$



**Slika 23.** Ovisnost prividnog molarnog volumena,  $V_\phi$  o molalitetu,  $m$  imidazolijskih kloridnih ionskih tekućina: (●) [mim][Cl], (○) [1,3-dmim][Cl], (▲) [emim][Cl], (Δ) [bmim][Cl] i (■) [hmim][Cl] u butan-2-onu pri 298,15 K

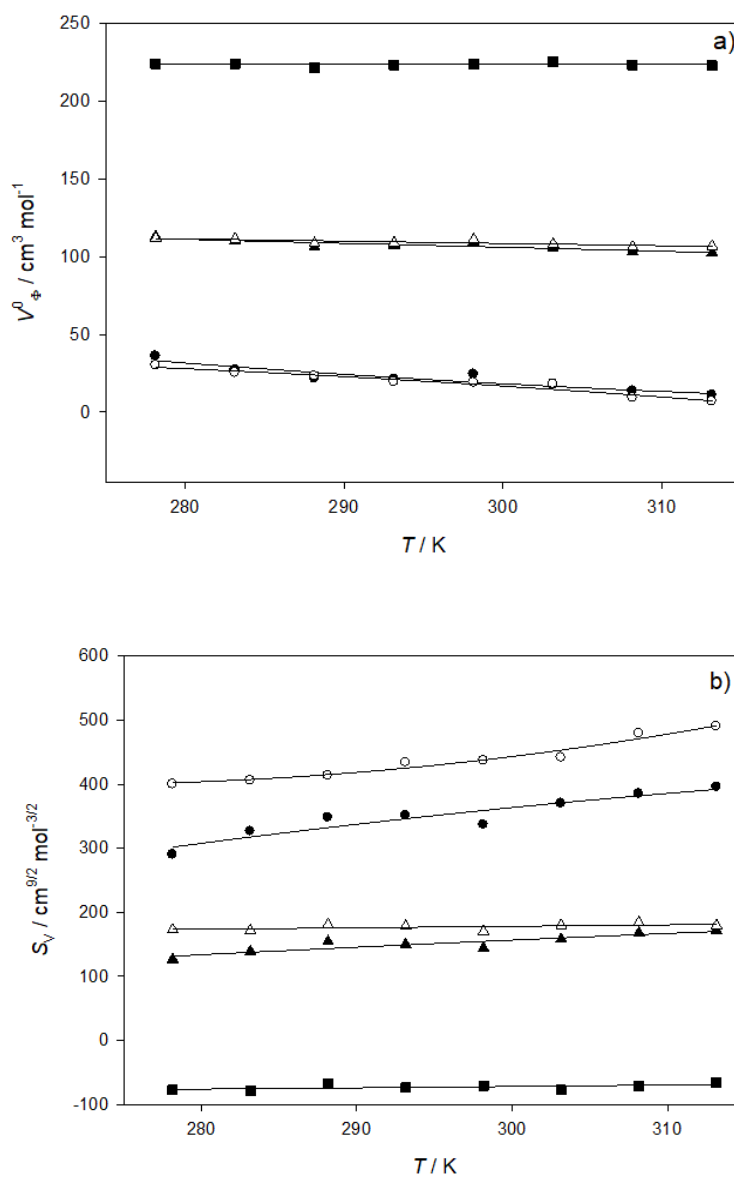


**Slika 24.** Ovisnost prividnog molarnog volumena,  $V_{\Phi}$  o korijenu molariteta,  $c^{1/2}$  (Massonova jednadžba) za imidazolijske kloridne ionske tekućine: (●) [mim][Cl], (○) [1,3-dmim][Cl], (▲) [emim][Cl], (Δ) [bmim][Cl] i (■) [hmim][Cl] u butan-2-onu pri 298,15 K

Derivacijom polinomne funkcije (47) u skladu s izrazom (46) dobivene su granične prividne molarne ekspanzibilnosti,  $E_{\Phi}^0$ , koje su prikazane su u tablici 12. Slika 26. opisuje ovisnost  $E_{\Phi}^0$  o temperaturi.

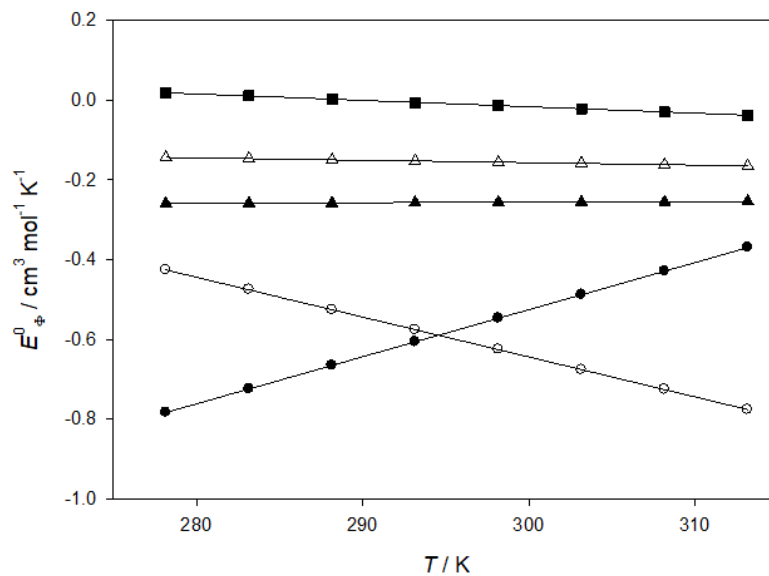
**Tablica 12.** Granične prividne molarne ekspanzibilnosti,  $E_{\Phi}^0$ , i Hepplerov koeficijent pri različitim temperaturama,  $T$  za ispitivane imidazolijske kloridne ionske tekućine u butan-2-onu

$E_{\Phi}^0 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$								$\left(\frac{\partial^2 V_{\Phi}^0}{\partial T^2}\right)_p$
$T / \text{K}: 278,15$	283,15	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	
[mim][Cl]								+0,0118
-0,783	-0,724	-0,665	-0,606	-0,547	-0,488	-0,429	-0,370	
[1,3-dmim][Cl]								-0,0100
-0,426	-0,475	-0,526	-0,576	-0,625	-0,676	-0,725	-0,776	
[emim][Cl]								+0,0001
-0,259	-0,258	-0,258	-0,257	-0,256	-0,256	-0,255	-0,254	
[bmim][Cl]								-0,0006
-0,144	-0,147	-0,150	-0,153	-0,156	-0,159	-0,162	-0,165	
[hmim][Cl]								-0,0016
0,018	0,010	0,002	-0,006	-0,014	-0,022	-0,030	-0,038	



**Slika 25.** Ovisnost a) graničnog prividnog molarnog volumena,  $V_{\Phi}^0$  i b) interakcijskog koeficijenta,  $S_V$  o temperaturi za ispitivane imidazolijeve kloridne ionske tekućine: (●) [mim][Cl], (○) [1,3-dmim][Cl], (▲) [emim][Cl], (△) [bmim][Cl] i (■) [hmim][Cl] u butan-2-onu





**Slika 26.** Ovisnost granične prividne molarne ekspanzibilnosti,  $E_{\phi}^0$ , o temperaturi,  $T$  za ispitivane imidazolijske kloridne ionske tekućine: (●) [mim][Cl], (○) [1,3-dmim][Cl], (▲) [emim][Cl], (△) [bmim][Cl] i (■) [hmim][Cl] u butan-2-onu

#### 4. RASPRAVA

U ovom radu provedena su ispitivanja volumetrijskih svojstava otopina ionskih tekućina na bazi imidazolijevog kationa i kloridnog aniona. Kemijski spojevi koji su korišteni su: 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] i 1-heksil-3-metilimidazolijev klorid, [hmim][Cl]. Gustoće ( $d$ ) butan-2-ola i butan-2-ona te svih radnih otopina mjerene su pri osam radnih temperatura od 5 do 40°C. Mjerenje gustoće provedeno je pomoću automatskog mjerača gustoće Anton Paar DMA4500 M. Gustoće 2-butanola i 2-butanona pri svim radnim temperaturama prikazane su u tablicama 3 i 5. U istim tablicama navedene su literaturne vrijednosti viskoznosti i relativne permitivnosti korištenih otapala. Gustoće za sve otopine ILs odgovarajućih molalитета pri svakoj radnoj temperaturi prikazane su u tablicama 4 i 6. Na slikama 13. i 15., dane su ovisnosti gustoće otopina ispitivanih ILs o molalitetu pri svim radnim temperaturama za butan-2-ol, odnosno butan-2-on. Iz prikaza se vidi, u oba slučaja, da gustoća otopina ILs raste kontinuirano s porastom molalитета, a opada s porastom temperature (vidi slike 14. i 16.). Na slikama 17. i 22. dane su ovisnosti gustoće ispitivanih ILs u butan-2-olu i butan-2-onu u ovisnosti o broju C-atoma u lancu ili o dužini alkilnog lanca pri stalnoj temperaturi. Prividni molarni volumeni ( $V_\phi$ ) određeni su pomoću gustoća korištenjem izraza (25). Parcijalni molarni volumeni imidazolijevih kloridnih ionskih tekućina ( $\bar{V}_1$ ) te organskih otapala ( $\bar{V}_2$ ) određeni su korištenjem Excela i izraza (34) te (35). Dobivene vrijednosti  $V_\phi$ ,  $\bar{V}_1$ ,  $\bar{V}_2$  prikazane su u tablicama 7 i 10. Vidljivo je da se vrijednosti  $\bar{V}_1$  za otapalo ne mijenjaju s koncentracijom pri stalnoj temperaturi. Vrijednosti  $\bar{V}_2$  za ILs u butan-2-olu pokazuju trend porasta s porastom koncentracije; to vrijedi i za vrijednosti  $\bar{V}_2$  u butan-2-onu, osim za [hmim][Cl]; naime tu vrijednosti opadaju s porastom koncentracije. Na slici 18. prikazana je ovisnost vrijednosti prividnog molarnog volumena o molalitetu imidazolijevih kloridnih ILs pri 298,15 K u butan-2-olu, dok je na slici 23. dana ta ista ovisnost ali u butan-2-onu. Za slučaj ILs u butan-2-olu, prividni molarni volumen pojedine ILs raste s porastom molalитета; to vrijedi i za većinu ispitivanih ILs u butan-2-onu, osim za [hmim][Cl].

Ovisnost  $V_\phi$  o drugom korijenu koncentracije ( $c^{1/2}$ ) za sustave pri radnim temperaturama, u literaturi poznata kao Massonova jednadžba, dana je na slici 19. i slici 24. Kod ove jednadžbe odsječak pravca je granična vrijednost prividnog molarnog

volumena ( $V_{\phi}^0$ ), a nagib pravca je interakcijski ion-ion parametar ( $S_V$ ). Ove vrijednosti dane su u tablicama 8 i 11 te prikazane na slikama 20. i 25. u ovisnosti o temperaturi. Ukoliko vrijednosti  $V_{\phi}^0$  pokazuju trend porasta (slika 20. a) koeficijent  $S_V$  je pozitivan (slika 20. b) i ukazuje na snažne ion-ion interakcije ionske tekućine u butan-2-olu. Nasuprot tome, vrijednosti  $V_{\phi}^0$  u butan-2-onu su također pozitivne pri svim temperaturama (prisutna ionska solvatacija), (slika 25. a) te pokazuju blagi trend smanjenja; interakcijski koeficijent  $S_V$  u butan-2-onu (slika 25. b) je pozitivan za sve ILs, osim za [hmim][Cl]. Dakle, u binarnoj smjesi ([hmim][Cl] + butan-2-on) prisutna je vrlo slaba ionska interakcija. Isto tako se vidi prema vrijednostima  $S_V$  da su interakcije jače u butan-2-onu, osim za [hmim][Cl]. Također, u ispitivanim sustavima pri radnim koncentracijama ne dolazi do samoagregacije. Naime, očito je da se dodatkom otapala pomiče vrijednost kritične koncentracije micelizacije ka višim vrijednostima. Inače, pojava samoagregata, koja je izraženija u ILs sa većom duljinom alkilnog lanca i pri većim koncentracijama, se može detektirati naglom promjenom nekog fizikalno-kemijskog svojsta, kao npr. promjena provodnosti ili promjena gustoće otopine.

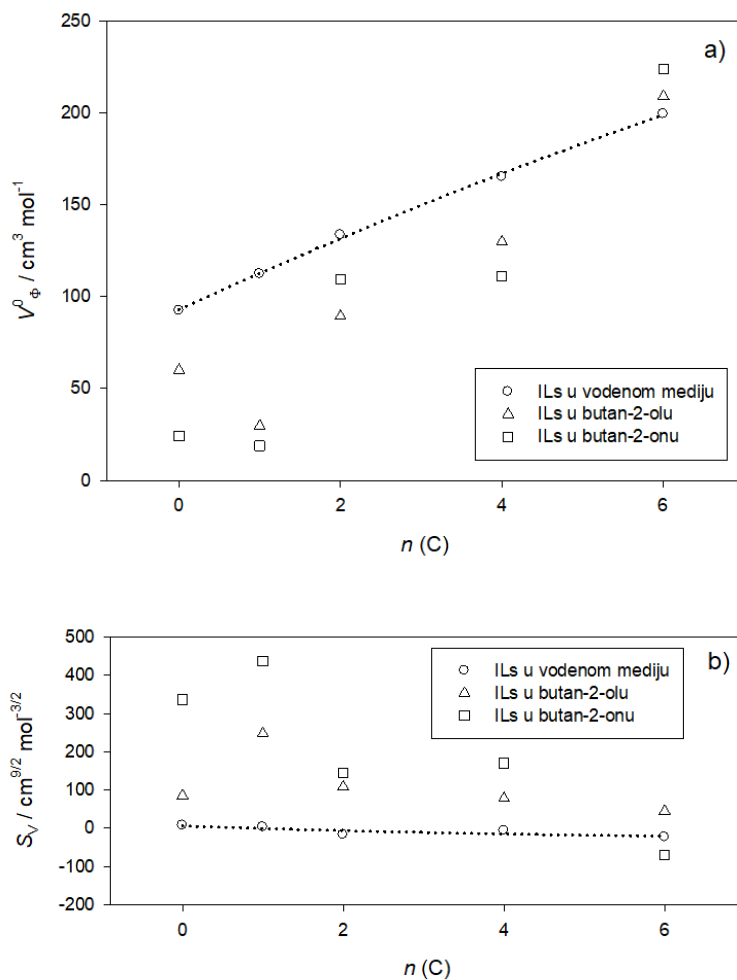
Deriviranje polinomnih funkcija (58)-(62) i (63)-(67) preko izraza (37) daje vrijednosti graničnih prividnih molarnih ekspanzibilnosti ( $E_{\phi}^0$ ) koje su prikazane u tablicama 9 i 12. Na slici 21., radi ilustracije, dan je grafički prikaz ovisnosti  $E_{\phi}^0$  o temperaturi za imidazolijeve kloridne ILs u butan-2-olu. Vidi se da vrijednosti  $E_{\phi}^0$  opadaju s porastom temperature za većinu ispitivanih ILs, osim za [hmim][Cl] gdje raste, dok za [bmim][Cl] se praktički ne mijenja. Za ispitivane ILs u butan-2-onu, ta ovisnost je dana na slici 26. Za [mim][Cl] vrijednosti granične prividne molarne ekspanzibilnosti rastu s temperaturom; za [1,3-dmim][Cl] i [hmim][Cl] opadaju s temperaturom, dok za [emim][Cl] i [bmim][Cl] pokazuju vrlo malu temperaturnu promjenu.

Dobar kriterij za razvrstavanje ispitivanih ILs u butan-2-olu i butan-2-onu je vrijednost Hepplerovog koeficijenta (vidi izraz 38) te tablice 9 i 12. Prema tom kriteriju ILs se mogu svrstati u 3 kategorije:

- a) Ioni koji razaraju strukturu (eng. *structure-breakers ions*),
- b) Ioni koji stvaraju strukturu (eng. *structure-makers ions*),
- c) Ioni granične linije (eng. *borderline ions*).

Ako je Hepplerov koeficijent negativan to ukazuje na a); ako je on pozitivan to se odnosi na b), te ako je ta promjena malo (blizu nule) to je slučaj pod c). U našem radu za ispitivane imidazolijeve kloridne ILs u butan-2-olu vrijedi sljedeći zaključak: [mim][Cl], [1,3-dmim][Cl], [emim][Cl] su „razarači strukture“; [hmim][Cl] je „stvaratelj strukture“, dok je [bmim][Cl] tzv. granični ion. Situacija pri razvrstavanju ILs u butan-2-olu, na temelju Hepplerovog koeficijenta je sljedeća: [hmim][Cl] i [1,3-dmim][Cl] su „razarači strukture“; [mim][Cl] je „stvaratelj strukture“, dok su [emim][Cl] i [bmim][Cl] „granični ioni“.

Konačno, na slici 27. dana je usporedba naših rezultata za ispitivane imidazolijeve kloridne ILs u butan-2-olu i butan-2-olu pri stalnoj temperaturi s podacima iz literature za vodeni medij.<sup>3</sup> Naime, slika 27. a) se odnosi na ovisnost graničnog prividnog molarnog volumena o dužini alkilnog lanca ili o broju C-atoma u lancu, a slika 27. b) na ovisnost Massonovog interakcijskog koeficijenta o dužini alkilnog lanca. Vrijednosti  $V_{\phi}^0$  u butan-2-olu i butan-2-olu, osim za [hmim][Cl] su niže u odnosu na one u vodenom mediju; dakle, jača solvatacija je prisutna u vodi. Nasuprot tome vrijednosti  $S_V$  su uglavnom više u odnosu na vodeni medij; prisutna je jača ionska interakcija u ispitivanim otapalima.



**Slika 27.** Usporedba vrijednosti  $V_\phi^0$  (a) i  $S_V$  (b) u ovisnosti o dužini alkilnog lanca imidazolijevih kloridnih ionskih tekućina (ILs),  $n(C)$  u vodenom mediju<sup>3</sup>, butan-2-olu i butan-2-onu pri 298,15 K

## 5. ZAKLJUČCI

Nakon provedenih mjerenja, na temelju dobivenih rezultata za pet imidazolijevih kloridnih ionskih tekućina ([mim][Cl], [1,3-dmim][Cl], [emim][Cl], [bmim][Cl] i [hmim][Cl]) u butan-2-olu i butan-2-onu mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Gustoća navedenih imidazolijevih kloridnih ionskih tekućina u butan-2-olu i butan-2-onu opada s porastom temperature te raste s porastom koncentracije.
- Parcijalni molarni volumeni butan-2-ola i butan-2-ona ne pokazuju značajniju promjenu s koncentracijom.
- Parcijalni molarni volumeni pet imidazolijevih kloridnih ionskih tekućina u butan-2-olu i butan-2-onu rastu s porastom koncentracije.
- Vrijednosti prividnih molarnih volumena pri stalnoj temperaturi rastu s porastom koncentracije, iznimka je [hmim][Cl] u butan-2-onu.
- Vrijednosti graničnih prividnih molarnih volumena su pozitivne što ukazuje na jače ion-otapalo međudjelovanje (ionska solvatacija); te su vrijednosti niže u odnosu na vodeni medij, osim [hmim][Cl].
- Vrijednosti Massonovih interakcijskih koeficijenata,  $S_V$ , su pozitivne u ispitivanim otapalima što ukazuje na jaku ion-ion interakciju, iznimka je [hmim][Cl] u butan-2-onu; vrijednosti  $S_V$  su pri tome niže u vodenom mediju za proučavane imidazolijeve kloridne ILs.
- Prema vrijednostima Hepplerovog koeficijenta naše ILs u butan-2-olu se mogu razvrstati kako slijedi: [mim][Cl], [1,3-dmim][Cl], [emim][Cl] su „structure-breaker“; [hmim][Cl] je „structure-maker“, dok je [bmim][Cl] „borderline“.
- Prema vrijednostima Hepplerovog koeficijenta naše ILs u butan-2-onu se mogu razvrstati kako slijedi: [hmim][Cl] i [1,3-dmim][Cl] su „structure-breakers“; [mim][Cl] je „structure-makers“; dok su [emim][Cl] i [bmim][Cl] „borderlines“.
- Svijet kemije ILs je zanimljiv ne samo za znanstvenu zajednicu, već i za industrijsku primjenu; prema bazi podataka „Web of Science“ samo za period od 2017. do danas objavljeno je na tu temu preko 1400 znanstvenih radova.
- Biti će zanimljivo daljnje istraživanje molekularnih interakcija sa različitim ILs u različitim molekularnim otapalima.

## 6. LITERATURA

1. *M. Bešter-Rogač, M. V. Fedotova, S. E. Kruchinin, M. Klähn*, Phys. Chem. Chem. Phys. **18** (2016) 28594–28605, doi:10.1021/je900531b.
2. *M. Bešter-Rogač*, Ionic Liquids: Simple or Complex Electrolytes?, Acta Chim. Slov. **67** (2020) 1-14.
3. *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 dynamic simulations, J. Mol. Liquids **254** (2018) 267-271.
4. *O. N. Kalugina, I. Voroshylova, A. Riabchunovaa, E. Lukinova, Vitaly Chabanb*, Conductometric study of binary systems based on ionic liquids and acetonitrile in a wide concentration range, Electrochim. Acta **105** (2013) 188–199.
5. *M. Bešter-Rogač, A. Stoppa, R. Buchner*, Ion Association of Imidazolium Ionic Liquids in Acetonitrile, J. Phys. Chem. B **118** (2014) 1426-1435.
6. *M. Bešter-Rogač, J. Hunger, A. Stoppa, R. Buchner*, Molar Conductivities and Association Constants of 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride and 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate in Methanol and DMSO, J. Chem. Eng. Data **55** (2010) 1799–1803.
7. *J. S. Wilkes*, Introduction, u *P. Wasserscheid, T. Welton (ur.)*, Ionic liquids in synthesis, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim (2002), 1–6.
8. *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) 141.
9. *M. Cvjetko Bubalo, K. Radošević, I. Radojčić Redovniković, J. Halambek, J. Vorkapić-Furač, V. Gaurina Srček*, Ionske kapljevine – razvoj i industrijska primjena, Kem. Ind. **63** (2014) 163–171.
10. *A. Sander*, Ionske kapljevine u službi zelene kemije, Polimeri **33** (2013), 127-129.
11. URL : [https://www.chemsrc.com/en/cas/4221-99-2\\_130181.html](https://www.chemsrc.com/en/cas/4221-99-2_130181.html) (22.08.2021)
12. URL: [https://www.chemicalbook.com/chemicalproperty\\_en\\_cb0751661.htm](https://www.chemicalbook.com/chemicalproperty_en_cb0751661.htm) (23.08.2021)
13. URL: <https://echa.europa.eu/hr/substance-information/-/substanceinfo/100.001.053> (23.08.2021)
14. URL: [https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB4854386\\_EN.htm](https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB4854386_EN.htm) (23.08. 2021)
15. URL: [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/14356007.a04\\_475.pub2](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/14356007.a04_475.pub2) (23.08.2021)
16. *M. Rogošić*, Kemijsko-inženjerska termodinamika (nastavni tekstovi), Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2013) 31-32.
17. *B. B. Gurung, M. N. Roy*, Solute-Solvent Interactions in Industrially Important Solvent Media, VDM Verlag Dr. Müller, Saarbrücken (2010), str. 29 – 39.

18. Material Safety Data Sheet, 1,2-dimethylimidazolium Chloride, Ionic Liquids Technologies, 2011.
19. V. Martinac, Termodinamika, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu (2015), str. 1-11.
20. A. Pensa, Volumetrijska svojstva otopina 1-etil-3-metilimidazolijevog klorida u metanolu pri različitim temperaturama, Završni rad, Kemijsko tehnološki fakultet, Split, listopad 2018.
21. I. Novaković, Volumetrijska svojstva otopina 1,2-dimetilimidazolijevog klorida u metanolu pri različitim temperaturama, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, listopad 2016.
22. URL:<http://www.le.ac.uk/chemistry/thermodynamics/pdfs/500/Topic0250.pdf> (25.08.2021.)
23. URL:<http://www.colby.edu/chemistry/PChem/lab/PartMolalV.pdf> (25.8.2021.)
24. D. O. Masson, XXVIII. Solute molecular volumes in relation to solvation and ionization, London Edinburgh Philos. Mag. J. Sci. **8** (1929) 218.
25. URL:<http://www.jove.com/science-education/1082/determining-the-densityof-a-solid-and-liquid> (30.08.2021)
26. M. Glumac, Volumetrijska svojstva vodenih otopina 1,2-dimetilimidazolijevog klorida pri različitim temperaturama, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, rujan 2016.
27. URL:<http://physics.info/expansion/> (31.08.2021)
28. URL:<http://physics.info/expansion/summary.shtml> (31.08.2021)
29. R. Tomaš, \* A. Tot, M. Bešter-Rogač, Density studies on ion-ion and ion-solvent interactions of aqueous solutions of imidazolium chloride ionic liquids [MIm][Cl] and [BmIm][Cl] at different temperatures, \*Usmeno izlaganje, 26th EUCHEM Conference on Molten Salts and Ionic Liquids, Institute of Applied Synthetic Chemistry, Beč, 2016, str. 138.
30. M. Vraneš, S. Armaković, A. Tot, S. Papović, N. Zec, S. Armaković, N. Banić, B. Abramović, S. Gadžurić, Structuring of water in the new generation ionic liquid – Comparative experimental and theoretical study, J. Chem. Thermodynamics **93** (2016) 164 – 171.
31. L. G. Hepler, Thermal expansion and structure in water and aqueous solutions, Can. J. Chem. **47** (1969) 4613 – 4617.
32. M. Vraneš, A. Tot, S. Armaković, S. Armaković, S. Gadžurić, Structure making properties of 1-(2-hydroxyethyl)-3-imidazolium chloride ionic liquids, J. Chem. Thermodynamics **95** (2016) 174–179.
33. S. Dožić, M. Vraneš, S. Gadžurić, Volumetric properties of ammonium nitrate in N-methylformamide, J. Mol. Liq. **193** (2014) 189–193.



34. *M. Vraneš, A. Tot, N. Zec, S. Papović, S. Dožić, S. Gadžurić*, Ideal and non-ideal behaviour of {1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide+  $\gamma$ -butyrolactone} binary mixtures, *J. Chem. Thermodynamics* **81** (2015) 66–76.
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 Reinhardt 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. URL: <https://bs.wikipedia.org/wiki/Gusto%C4%87a> (1.9.2021)
39. URL: <http://katedre.mefos.hr/bmsmi/images/seminari/mohr.pdf> (1.9.2021)
40. URL: <https://kreativa-educa.com/proizvod/areometar-07000-1000-s-t/> (1.9.2021)
41. URL: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Areometar> (1.9.2021)
42. URL: <https://www.leybold-shop.com/physics/physics-equipment/mechanics/measuring-devices/mechanical-balances/hydrostatic-balance-315011.html> (1.9.2021)
43. *M. Bončina, J. Cerar, A. Godec, B. Hribar Lee, A. Jamnik, J. Lah, A. Lajovic, M. Lukšič, Č. Podlipnik, I. Prislán, J. Reščič, B. Šarac, M. Tomšič, G. Vesnaver*, Fizikalna kemija – praktikum, Ljubljana: Založba UL FKKT, 2011, 7–9.
44. URL: <https://www.anton-paar.com/?eID=documentsDownload &document=3085&L=1> (10.09.2021)
45. URL: [https://iolitec.de/sites/iolitec.de/files/sds/SDS%20IL-0094%20MIM%20Cl%2C%201-Methylimidazolium%20chloride\\_Label.pdf](https://iolitec.de/sites/iolitec.de/files/sds/SDS%20IL-0094%20MIM%20Cl%2C%201-Methylimidazolium%20chloride_Label.pdf) (2.9.2021)
46. URL: [https://iolitec.de/sites/iolitec.de/files/sds/SDS%20IL-0093%20EMIM%20Cl%2c%201-Ethyl-3-methylimidazolium%20chloride\\_Label\\_0.pdf](https://iolitec.de/sites/iolitec.de/files/sds/SDS%20IL-0093%20EMIM%20Cl%2c%201-Ethyl-3-methylimidazolium%20chloride_Label_0.pdf) (2.9.2021)
47. URL: <https://iolitec.de/sites/iolitec.de/files/sds/SDS%20IL-0014%20BMIM%20Cl%2C%201-Butyl-3-methylimidazolium%20chloride.pdf> (2.9.2021)
48. URL: <https://iolitec.de/sites/iolitec.de/files/sds/SDS%20IL-0054%20HMIM%20Cl%2C%%201-Hexyl-3-methylimidazolium%20chloride.pdf> (2.9.2021)
49. *S. G. Shirazi, F. Kermanpour*, Density and Viscosity of 2-Butanol + (1-Propanol, 2-Propanol, or 3-Amino-1-propanol) Mixtures at Temperatures of (293.15 to 323.15) K: Application of the ERAS model, *J. Chem. Eng. Data* **64** (2019) 2292-2302.
50. *M. G. Bravo-Sanchez, G. A. Iglesias-Silva, A. Estrada-Baltazar*, Densities and Viscosities of Binary Mixtures of *n*-Butanol with 2-Butanol, Isobutanol, and *tert*-Butanol from (303.15 to 343.15) K, *J. Chem. Eng. Data* **55** (2010) 2310-2315.

51. *K. Klimaszewski, A. Borun, A. Bald, R. J. Sengwa*, Static Permittivities of Isomeric Butanol Mixtures at Temperatures from (288.15 to 308.15) K, *J. Chem. Eng. Data* **57** (2012) 3164-3170.
52. *R. Tomaš, T. Jovanović, M. Bešter-Rogač*, Viscosity B-Coefficient for Sodium Chloride in Aqueous Mixtures of 1,4-Dioxane at Different Temperatures, *Acta Chim. Slov.* **62** (2015) 531-537.
53. *M. de Ruiz Holgado, C. de Schaefer, E. L. Arancibia*, Viscosities, Densities, and Excess Volumes at Various Temperatures for 2-Methoxyethanol (1) + 2-Butanone (2), *J. Chem. Eng. Data* **41** (1996) 1429–1430.
54. *A. G. Gilani, N. Paktinat, M. Moghadam*, Relative permittivity data of binary mixtures containing 2-butanol, 2-butanone, and cyclohexane, *J. Chem. Thermodynamics* **43** (2011) 569–575.