

# Volumetrijska svojstva 1-metilimidazolijevog acetata u vodi, dimetil sulfoksidu, N,N-dimetilformamidu pri različitim temperaturama

---

**Pehar, Ivan**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2022**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:210520>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-10**

*Repository / Repozitorij:*

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



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

**VOLUMETRIJSKA SVOJSTVA 1-METILIMIDAZOLIJEVOG  
ACETATA U VODI, DIMETIL SULFOKSIDU, *N,N*-  
DIMETILACETAMIDU I *N,N*-DIMETILFORMAMIDU PRI  
RAZLIČITIM TEMPERATURAMA**

**DIPLOMSKI RAD**

**IVAN PEHAR**

**Matični broj studenta: 47**

**E-mail: [ivan.pehar@ktf-split.hr](mailto:ivan.pehar@ktf-split.hr)**

**Split, studeni 2022.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET SPLIT**  
**DIPLOMSKI STUDIJ**  
**PREHRAMBENA TEHNOLOGIJA**

**VOLUMETRIJSKA SVOJSTVA 1-METILIMIDAZOLIJEVOG  
ACETATA U VODI, DIMETIL SULFOKSIDU, N,N-  
DIMETILACETAMIDU I N,N-DIMETILFORMAMIDU PRI  
RAZLIČITIM TEMPERATURAMA**

**DIPLOMSKI RAD**

**IVAN PEHAR**

**Matični broj studenta: 47**

**Split, studeni 2022.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**GRADUATE STUDY OF FOOD TECHNOLOGY**

**VOLUMETRIC PROPERTIES OF SOLUTIONS OF  
1-METHYLIMIDAZOLIUM ACETATE IONIC LIQUID IN  
WATER, DIMETHYL SULFOXIDE, *N,N*-DIMETHYLACETAMIDE  
AND *N,N*-DIMETHYLFORMAMIDE AT DIFFERENT  
TEMPERATURES**

**MASTER THESIS**

**IVAN PEHAR**

**Parent number: 47**

**Split, November 2022.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

## DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu  
Kemijско-tehnološki fakultet  
Diplomski sveučilišni studij: Prehrambena tehnologija

**Znanstveno područje:** Prirodne znanosti

**Znanstveno polje:** Kemija

**Tema rada** je prihvaćena na 25. izvanrednoj sjednici Fakultetskog vijeća održanoj dana 25. ožujka 2022. godine.

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

### VOLUMETRIJSKA SVOJSTVA 1-METILIMIDAZOLIJEVOG ACETATA U VODI, DIMETILSULFOKSIDU, *N,N*-DIMETILACETAMIDU I *N,N*-DIMETIL FORMAMIDU PRI RAZLIČITIM TEMPERATURAMA

Ivan Pehar, 47

#### Sažetak:

U ovom radu sintetizirana je ionska tekućina 1-metilimidazolijev acetat, [Mim][Ac], reakcijom 1-metilimidazoliuma i octene kiseline. Potom su mjerene gustoće otopina [Mim][Ac] u vodi, DMSO, DMA i DMF pri različitim molalitetima i temperaturama. Iz dobivenih gustoća, izračunata su razna volumetrijska svojstva: prividni molarni volumen, parcijalni molarni volumen otapala, parcijalni molarni volumen [Mim][Ac], granični prividni molarni volumen, granična prividna molarna ekspanzibilnost i Hepplerov koeficijent. Valjanost Massonove jednadžbe je provjerena te je utvrđena linerana ovisnost prividnog molarnog volumena o koncentraciji pri svim radnim temperaturama. Iz te su ovisnosti određeni veoma važni volumetrijski parametri: granični prividni molarni volumen i Massonov interakcijski koeficijent. Konačno, raspravljena su svojstva promoviranja strukture s pozitivnim koeficijentom (eng. „*structure-maker*“) ili rušenja strukture s negativnim koeficijentom (eng. „*structure-breaker*“) ispitivane ionske tekućine u raznim otapalima. Prema vrijednostima Hepplerovog koeficijenta, [Mim][Ac] u DMF, DMA i DMSO se može opisati kao „*structure-breaker*“, a u vodi kao granični s koeficijentom blizu nule (eng. „*borderline*“).

**Ključne riječi:** 1-metilimidazolijev acetat, voda, dimetil sulfoksid, *N,N*-dimetilformamid, *N,N*-dimetilacetamid, volumetrijska svojstva, Massonova jednadžba.

**Rad sadrži:** 63 stranica, 14 slika, 9 tablica, 36 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

1. Izv. prof. dr. sc. Mila Radan
2. Izv. prof. dr. sc. Lea Kukoč-Modun
3. Izv. prof. dr. sc. Renato Tomaš

**Datum obrane:** 14.11.2022.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen** u Knjižnici Kemijско-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 of Food Technology

**Scientific area:** Natural Sciences

**Scientific field:** Chemistry

**Thesis subject** was approved by 25th extraordinary session of the Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, held on the 25th March, 2022.

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

### VOLUMETRIC PROPERTIES OF SOLUTIONS OF 1-METHYLIMIDAZOLIUM ACETATE IONIC LIQUID IN WATER, DIMETHYL SULFOXIDE, *N,N*-DIMETHYLACETAMIDE AND *N,N*-DIMETHYL FORMAMIDE AT DIFFERENT TEMPERATURES

Ivan Pehar, 47

#### Abstract:

Ionic liquid, [Mim][Ac] was obtained in our laboratory from 1-methylimidazole and acetic acid. The densities of the solutions of [Mim][Ac] in water, DMSO, DMA and DMF were measured at different molalities and temperatures. The obtained density data calculates volumetric properties (apparent molar volume, standard partial molar volumes, apparent molar volume at infinite dilution, limiting apparent molar expansibilities and Heppler's coefficient). The validity of Masson's equation was checked and applied to describe the evident molar volume dependence on molarity. The apparent molar volume at infinite dilution and interaction coefficient were obtained from this dependence at each temperature. Finally, structure-maker or structure-breaker properties of investigated IL in various solvents are discussed. According to the values of Heppler's coefficients, [Mim][Ac] IL, in DMF, DMA, and DMSO could be described as structure-breakers. Values of the Heppler's coefficient for [Mim][Ac] in water medium is around zero, so this investigated IL is classified as the borderline.

**Keywords:** 1-methylimidazolium acetate, water, dimethyl sulfoxide, *N,N*-dimethylformamide, *N,N*-dimethylacetamide, volumetric properties, Masson's equation.

**Thesis contains:** 63 pages, 14 figures, 9 tables, 36 references

**Original in:** Croatian

#### Defence committee:

1. PhD Mila Radan, associate professor
2. PhD Lea Kukoč-Modun, associate professor
3. PhD Renato Tomaš, associate Professor

**Defence date:** 14.11.2022.

**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 svibnja do studenog 2022. godine.*



*Veliko hvala mentoru izv.prof.dr.sc. Renatu Tomašu koji mi je omogućio izvedbu ovog diplomskog rada i pomogao mi svojim savjetima pri njegovoj izradi.*

*Također, zahvaljujem se svojim roditeljima, bratu i djevojci koji su uvijek bili uz mene.*

*Veliko hvala i svim prijateljima i kolegama koji su me poticali i bili velika pomoć u ovom dijelu života*

## ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Izvršiti sintezu 1-metilimidazolijevog acetata [Mim][Ac] u laboratoriju.
2. Izmjeriti gustoće [Mim][Ac] u vodi, dimetil sulfoksidu, *N,N*-dimetilformamidu i *N,N*-dimetilacetamidu pri različitim temperaturama.
3. Odrediti parcijalne molarne volumene ispitivanih otapala i [Mim][Ac] pri različitim temperaturama.
4. Odrediti prividne molarne volumene [Mim][Ac] u ispitivanim otapalima pri različitim temperaturama.
5. Odrediti parametre Massonove jednadžbe za [Mim][Ac] u ispitivanim otapalima: granični prividni molarni volumen i interakcijski koeficijent iona.
6. Odrediti prividnu molarnu ekspanzibilnost [Mim][Ac] u ispitivanim otapalima.
7. Raspraviti rezultate u svjetlu ion-ion i ion-otapalo međudjelovanja.
8. Opisati potencijalnu primjenu ionskih tekućina u prehrambenoj industriji.

## SAŽETAK

U ovom radu sintetizirana je ionska tekućina 1-metilimidazolijev acetat, [Mim][Ac], reakcijom 1-metilimidazoliuma i octene kiseline. Potom su mjerene gustoće otopina [Mim][Ac] u vodi, DMSO, DMA i DMF pri različitim molalitetima i temperaturama. Iz dobivenih gustoća, izračunata su razna volumetrijska svojstva: prividni molarni volumen, parcijalni molarni volumen otapala, parcijalni molarni volumen [Mim][Ac], granični prividni molarni volumen, granična prividna molarna ekspanzibilnost i Hepplerov koeficijent. Valjanost Massonove jednadžbe je provjerena te je utvrđena linerana ovisnost prividnog molarnog volumena o koncentraciji pri svim radnim temperaturama. Iz te su ovisnosti određeni veoma važni volumetrijski parametri: granični prividni molarni volumen i Massonov interakcijski koeficijent. Konačno, raspravljena su svojstva promoviranja strukture s pozitivnim koeficijentom (eng. „*structure-maker*“) ili rušenja strukture s negativnim koeficijentom (eng. „*structure-breaker*“) ispitivane ionske tekućine u raznim otapalima. Prema vrijednostima Hepplerovog koeficijenta, [Mim][Ac] u DMF, DMA i DMSO se može opisati kao „*structure-breaker*“, a u vodi kao granični s koeficijentom blizu nule (eng. „*borderline*“).

Ključne riječi:

1-metilimidazolijev acetat, voda, dimetil sulfoksid, *N,N*-dimetilformamid, *N,N*-dimetilacetamid, volumetrijska svojstva, Massonova jednadžba

## SUMMARY

Ionic liquid, [Mim][Ac] was obtained in our laboratory from 1-methylimidazole and acetic acid. The densities of the solutions of [Mim][Ac] in water, DMSO, DMA and DMF were measured at different molalities and temperatures. The obtained density data calculates volumetric properties (apparent molar volume, standard partial molar volumes, apparent molar volume at infinite dilution, limiting apparent molar expansibilities and Heppler's coefficient). The validity of Masson's equation was checked and applied to describe the evident molar volume dependence on molarity. The apparent molar volume at infinite dilution and interaction coefficient were obtained from this dependence at each temperature. Finally, structure-maker or structure-breaker properties of investigated IL in various solvents are discussed. According to the values of Heppler's coefficients, [Mim][Ac] IL, in DMF, DMA, and DMSO could be described as structure-breakers. Values of the Heppler's coefficient for [Mim][Ac] in water medium is around zero, so this investigated IL is classified as the borderline.

### Keywords:

1-methylimidazolium acetate, water, dimethyl sulfoxide, *N,N*-dimethylformamide, *N,N*-dimethylacetamide, volumetric properties, Masson's equation

## SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO .....	3
2.1. Primjena ionskih tekućina .....	3
2.1.1. Primjena ionskih tekućina u prehrambenoj industriji.....	4
2.2. Fizikalno-kemijska svojstva istraživanih otapala.....	5
2.3. Sinteza, struktura i svojstva 1-metilimidazolijevog acetata.....	7
2.4. Termodinamička svojstva otopina .....	9
2.4.1. Prividni i parcijalni molarni volumen.....	9
2.4.2. Ekspanzibilnost, kompresibilnost i koeficijent toplinske ekspanzije .....	14
2.5. Princip mjerenja gustoće oscilirajućom U-cijevi: Anton Paar mjerač gustoće	19
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	22
3.1. Materijali .....	22
3.2. Priprema otopina .....	22
3.3. Mjerenje gustoće otapala i otopina .....	22
3.4. Rezultati .....	24
3.4.1. Eksperimentalni podaci.....	24
3.4.2. Računski podaci.....	29
4. RASPRAVA.....	44
5. ZAKLJUČCI .....	48
6. LITERATURA.....	49

## 1. UVOD

Ionske tekućine (eng. *ionic liquids*, ILs) su klasa nemolekularnih spojeva koji se sastoje isključivo od iona. Također, mogu se definirati kao organske soli koje su tekuće na niskim temperaturama ( $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). ILs su mnogo gušće ( $\rho=1 - 1,6\text{ g/cm}^3$ ) i viskoznije ( $\eta=10 - 500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ) od konvencionalnih otapala, a mogu biti stabilne do temperature od  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ .<sup>1</sup>

Na temelju kationa, ILs se mogu podijeliti u 6 skupina: peteročlani heterociklički kationi, šesteročlani i benzo-fuzionirani heterociklički kationi, kationi na bazi amonija, fosfonija i sulfonija, funkcionalizirani kationi imidazolija i kiralni kationi. Anioni ILs uključuju halogenide, hidrogen sulfat, tetrafluoroborat, heksafluorofosfat, alkilsulfate, alkilfosfate, acetate, borate, karborane.<sup>2</sup>

Od kasnih 1990-ih, ionske tekućine krenule su privlačiti pozornost kemičara diljem svijeta. Prije 1998. bilo je relativno malo kemijskih istraživanja na temperaturama ispod  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  u tekućem okruženju koje je bilo potpuno ionsko u usporedbi s kemijom u molekularnom okruženju. Znanstveni potencijal za istraživanje ionskih tekućina gotovo je neograničen. Do danas je u znanstvenoj literaturi objavljeno više od 1500 ionskih tekućina. Barem u teoriji, moguće je oko milijun jednostavnih ionskih tekućina. Gotovo neograničen broj sustava ionskih tekućina teoretski je moguć miješanjem dviju ili više jednostavnih ionskih tekućina.

Za razliku od organskih molekularnih otapala, ionske tekućine imaju zanemariv tlak pare i stoga ne isparavaju u normalnim uvjetima. Ionske tekućine su općenito nezapaljive i mnoge ostaju toplinski stabilne na temperaturama višim od uobičajenih organskih molekularnih otapala. Ionske tekućine imaju širok tekućinski raspon u odnosu na molekularna otapala ( $75 - 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) te širok raspon topljivosti i mogućnosti miješanja. Na primjer, neke ionske tekućine su hidrofilne dok su druge hidrofobne.<sup>3</sup>

Nisko talište jedno je najznačajnijih svojstava ILs. Odnosno, većina ionskih tekućina je u tekućem stanju pri sobnoj temperaturi, što ih razlikuje od klasičnih soli koje imaju iznimno visoko talište. Nisko talište ILs najvjerojatnije je posljedica niske energije kristalne strukture zbog glomaznih i asimetričnih kationa te pravilnih aniona. Kombiniranjem, odnosno izmjenom kationa i aniona omogućeno je pripremljanje velikog broja strukturno različitih ILs. Na taj način mijenjaju se njihova fizikalna i

kemijska svojstva poput tališta, topljivosti, gustoće, viskoznosti što uvelike doprinosi uspješnosti primjene ILs. Upravo iz tog razloga, ionske tekućine često se nazivaju „dizajnerskim“ otapalima.

Potencijal za korištenje ionskih tekućina kao novih otapala ili tekućina za različite primjene postao je sve očitiji. Nehlapljiva priroda ILs pruža mogućnost smanjenja ili čak potpunog uklanjanja opasnih i toksičnih emisija u atmosferu. ILs bi mogle značajno pridonijeti razvoju zelene kemije i zelene tehnologije kao zamjena za otrovna, zapaljiva hlapljiva organska otapala, za smanjenje ili sprječavanje kemijskog rasipanja i onečišćenja te za poboljšanje sigurnosti kemijskih procesa i proizvoda.

Iako su ionske tekućine poznate i kao "zelena otapala", to nije uvijek točno. Mogu biti korozivne, zapaljive ili otrovne. Zbog svoje nehlapljive prirode, općenito se smatra da ionske tekućine imaju nizak utjecaj na okoliš i ljudsko zdravlje, te su stoga prepoznate kao otapala za zelenu kemiju. Međutim, utjecaj ionskih tekućina na vodene ekosustave važan je s obzirom na njihovu blagu do visoku topljivost u vodi. Prije nego što se ionske tekućine počnu široko koristiti u industriji, moraju se znati učinci ILs na vodeni okoliš.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Primjena ionskih tekućina

Inherentna vodljivost ILs čini ih prikladnima za širok raspon elektrokemijskih primjena, kao što je Scionixov proces galvanizacije kroma. Sustav se temelji na kolin kloridu i krom (III) kloridu u obliku dubokog eutektičkog otapala (eng. *deep eutectic solvent*, DES), nudeći sigurniju alternativu toksičnim kromovim (IV) solima i izbjegavajući krtost prevlake zbog promatrane reakcije razvijanja vodika kada se koriste elektroliti na bazi kromne kiseline. Korištenje ILs rezultira poboljšanom učinkovitošću struje (>90%) i premazima otpornim na koroziju bez pukotina. ILs tehnologija koristi se u različitim primjenama obrade metala, uključujući procese galvanizacije i elektropoliranja.<sup>4</sup>

ILs su također našli primjenu u baterijama zbog poboljšanja sigurnosti (nezapaljivost) i povećane stabilnosti visokog napona budući da je veliki problem litij-ionskih baterija s konvencionalnim hlapljivim organskim spojevima taj što struje kratkog spoja mogu dovesti do pregrijavanja i paljenja organskih otapala.<sup>3</sup> U Li-ion baterijama ILs, omogućuju 400% dulje trajanje ciklusa, a korištene su i u Zn-zračnim baterijama. Uz navedeno, ILs su komercijalizirane u elektrokemijskim plinskim sensorima i superkondenzatorima.

Korištenje ILs kao radnih tekućina, umjesto otapala, gdje djeluju kao prenositelj topline materijala ili lubrikan. Lubrikanti su bili važno područje razvoja za ILs zbog njihove visoke toplinske stabilnosti, vodljivosti, niske hlapljivosti i niske zapaljivosti. Ova su svojstva izuzetno važna za područja s visokim trenjem gdje postoji potencijal za stvaranje topline, a vrlo prilagodljiva priroda ILs omogućuje prilagođavanje ovih svojstava, kao i viskoznosti, specifičnim primjenama.<sup>5</sup>

Emisija stakleničkih plinova, uključujući CO<sub>2</sub>, ozbiljan je globalni problem. Zbog svojih izvanrednih svojstava, ILs su privukle značajnu pozornost kao obećavajuća alternativa za uklanjanje spomenutih plinova. Kapacitet ILs za apsorpciju CO<sub>2</sub> leži uglavnom u interakciji anion-CO<sub>2</sub>.<sup>3</sup> Dok su ILs naširoko ispitivani za uklanjanje CO<sub>2</sub> i drugih stakleničkih plinova zbog njihovih podesivih apsorpcijskih entalpija i niskih tlakova pare, kemijska apsorpcija plinova također može otvoriti nove mogućnosti za



pretvorbu CO<sub>2</sub> u korisne proizvode i goriva kroz snižene aktivacijske energije. Nastavno na ovo, inkapsulacija ILs je još jedno područje od sve većeg interesa za plinsku apsorpciju te mnoge druge primjene, zbog povećanja površine ILs uz zadržavanje volumenskih svojstava, kako bi se optimizirala aktivnost. Podesiva svojstva ILs dopuštaju njihovu upotrebu u nišnim primjenama gdje često kompliciranije strukture osiguravaju povećanu izvedbu, dok se povezana viša cijena ne doživljava kao značajna prepreka u smislu posebnih kemikalija.<sup>6</sup>

### 2.1.1. Primjena ionskih tekućina u prehrambenoj industriji

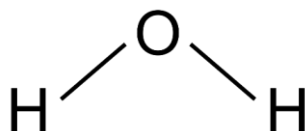
Unatoč opsežnom istraživanju, ILs još nisu ocijenjeni kao ekološki prihvatljiva otapala za prehrambenu industriju. Na temelju literaturnih podataka o uporabi ILs kao ekstraktanata te njihovoj toksičnosti i biološkim aktivnostima, može se zaključiti da je njihova uporaba kao otapala u prehrambenoj industriji obećavajuće područje istraživanja zbog mogućnosti recikliranja otapala. Unatoč nedostatku informacija o toksičnosti prehrambenih proizvoda kontaminiranih rezidualnim ILs, niske doze ILs u ispitivanjima na životinjama i *in vitro* nisu rezultirale oštećenjem stanica. Stoga su moguće nove primjene ILs u prehrambenoj industriji, koje se bave ograničenjima i potrebama svakog procesa.

Relevantni proizvodi s dodanom vrijednošću za prehrambenu industriju kao što su masne kiseline, eterična ulja, fenolni spojevi i druge prehrambene esencije glavni su cilj ekstrakcije. Postoji nekoliko prednosti u pogledu učinkovitosti, mogućnosti recikliranja, profitabilnosti i čistoće koje su povezane s ILs kao ekstraktantima, posebno kada se ILs kombiniraju s konvencionalnim otapalima. Ispitivana je uspješna kombinacija otapala kao što su metanol i etanol. Ovo se smatra važnim otkrićem jer su ILs obično vrlo viskozne, ali smanjeni viskozitet pomiješan s nisko molekularnim otapalom omogućuje poboljšane koeficijente prijenosa mase i veće prodiranje otapala u matrice hrane.<sup>7</sup>

Još jedna zanimljiva primjena ILs u prehrambenoj industriji je modifikacija topljivosti sastojaka hrane, posebno u slučaju biospojeva slabo topljivih u vodi, kao što su bojila, vitamini, arome i eterična ulja. U novijim istraživanjima, ILs su evidentirani kao pojačivači topljivosti za hidrofobne biospojeve. Istraživači su evaluirali topljivost vanilina i galne kiseline u vodi korištenjem 22 različita hidrotropa, među kojima su bile ILs bazirane na imidazoliju-, [N<sub>4444</sub>]-, [P<sub>4444</sub>] i [Ch]Cl. Topivost je povećana do 46 puta za [C<sub>4mim</sub>]Cl na 303 K u usporedbi s uobičajenim hidrotropima na bazi Na, kao što su natrijev citrat, natrijev benzoat te natrijev tiocijanat. Također, su uspješno upotrijebili ILs kao pojačivače topljivosti slabo topljivih farmaceutskih komponenti metila.<sup>8</sup>

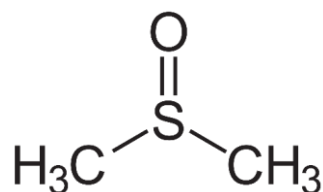
## 2.2. Fizikalno-kemijska svojstva istraživanih otapala

Voda je jedan od najvažnijih spojeva na zemlji. Glavni je sastojak hidrosfere. Prisutna je posvuda na zemlji i neophodna je za održavanje života. Voda također određuje klimu, vremenske prilike i energetska ravnotežu na Zemlji. Također je jedan od najzastupljenijih spojeva. Voda je tekućina bez boje, mirisa i okusa; indeks loma 1,3330; postoji u tri alotropska oblika: kruti led, tekuća voda i plinovita para (ili para); gustoća vode raste s temperaturom, postaje maksimalno 1,0000 g/mL na 3,98 °C i zatim opada s porastom temperature. Gustoća na 25 °C iznosi 0,997 g/cm<sup>3</sup>, a gustoća vode pri 100 °C iznosi 0,9584 g/mL. Voda se smrzava u led na 0 °C, smrzavanjem se širi za oko 10%. Vrije na 100 °C. Dielektrična konstanta iznosi 80,2 na 20 °C i 76,6 na 30 °C, dipolni moment u benzenu pri 25 °C iznosi 1,760. Otapa ionske tvari te se miješa s mineralnim kiselinama, lužinama; alkoholima niske molekularne težine, aldehidima i ketonima. Tvori azeotrop s nekoliko otapala te se ne miješa s nepolarnim otapalima kao što su ugljikov tetraklorid, heksan, kloroform, benzen, toluen i ugljikov disulfid.<sup>9</sup>



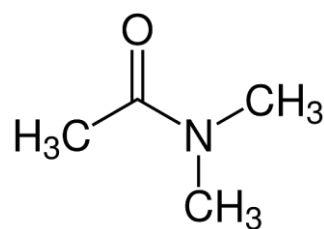
Slika 1. Strukturna formula vode<sup>10</sup>

Dimetil sulfoksid (skraćeno DMSO) je organski spoj koji sadrži sumpor; molekulska formula:  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ . Pokazuje se kao bezbojna, bezmirisna, higroskopna i zapaljiva prozirna tekućina na sobnoj temperaturi. Ima visoku polarnost kao i visoku točku vrelišta. Također ima aprotonske karakteristike. Niske je toksičnosti, dobre toplinske stabilnosti i ne miješa se s parafinom. Topljiv je u vodi, etanolu, propanolu, eteru, benzenu i kloroformu i mnogim drugim vrstama organskih tvari i naziva se "univerzalnim otapalom". To je uobičajeno organsko otapalo koje ima najjaču sposobnost otapanja. Može otopiti većinu organskih spojeva uključujući ugljikohidrate, polimere, peptide, kao i mnoge anorganske soli i plinove. Može otopiti određenu količinu otopljene tvari čija je težina jednaka 50-60% same (druga uobičajena otapala obično tope samo 10-20%), tako da je vrlo važno u upravljanju uzorcima, kao i u brzom pregledu lijekova. Pod određenim uvjetima, kontakt između dimetil sulfoksida i klorida može čak dovesti do eksplozivne reakcije.<sup>11</sup>



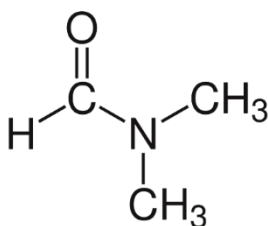
Slika 2. Strukturna formula dimetil sulfoksida<sup>12</sup>

*N,N*-dimetilacetamid je visoko polarno aprotično otapalo, mirisa na mikro amonijak, vrlo jake moći otapanja, široko topiv, miješa se s vodom, aromatima, esterima, ketonima, alkoholima, eterom, benzenom i kloroformom i drugim proizvoljnim i omogućuje aktivaciju molekularnih spojeva. Široko se koristi kao otapalo i katalizator. Otapalo, s visokim vrelištem, točkom paljenja, toplinskom stabilnošću i kemijskom stabilnošću otapala, koristi se za otapalo za pređenje poliakrilonitrila, sintetičke smole i prirodne smole, smolu vinil estera mravlje kiseline, kopolimer vinil piridina i aromatsku karboksilnu kiselinu. Kao katalizator se može koristiti u procesu zagrijavanja uree za proizvodnju reakcije cijanida, natrijevog halida i metalnog cijanida za proizvodnju reakcije alkil acetilena, organskog halida i izocijanata. *N,N*-dimetil acetamid se također može koristiti kao elektrolitičko, sredstvo za uklanjanje boje, za organsku sintezu sirovina, pesticida i farmaceutskih sirovina. Odvajanje stirena od  $\text{C}_8$  frakcije, ekstrakcija, destilacija, otapalo itd.<sup>13</sup>



Slika 3. Strukturna formula *N,N*-dimetilacetamida<sup>14</sup>

*N,N*-dimetilformamid je organsko otapalo za vinilne smole i acetilen, butadien i kisele plinove. Može izazvati kontaktni dermatitis kod tehničara u proizvodnji epoksidnih smola te može izazvati crvenilo izazvano alkoholom kod izloženih subjekata. *N,N*-dimetilformamid je bezbojna ili blago žuta tekućina s vrelištem od 153 °C i tlakom pare od 380 Pa na 20 °C. Dobro je topiv u vodi i u alkoholima, acetonu i benzenu. *N,N*-dimetilformamid se koristi kao otapalo, katalizator i apsorvent plina. Burno reagira s koncentriranom sumpornom kiselinom, dimećom dušičnom kiselinom i može čak eksplodirati. Čisti dimetilformamid je bezmirisno otapalo, ali industrijski ili modificirani dimetilformamid ima miris po ribi jer sadrži nečistoće dimetilamina. *N,N*-dimetilformamid je nestabilan (osobito na visokim temperaturama) u prisutnosti jake baze kao što je natrijev hidroksid ili jake kiseline kao što je klorovodična kiselina ili sumporna kiselina, te se hidrolizira u mravlju kiselinu i dimetilamin.<sup>15</sup>

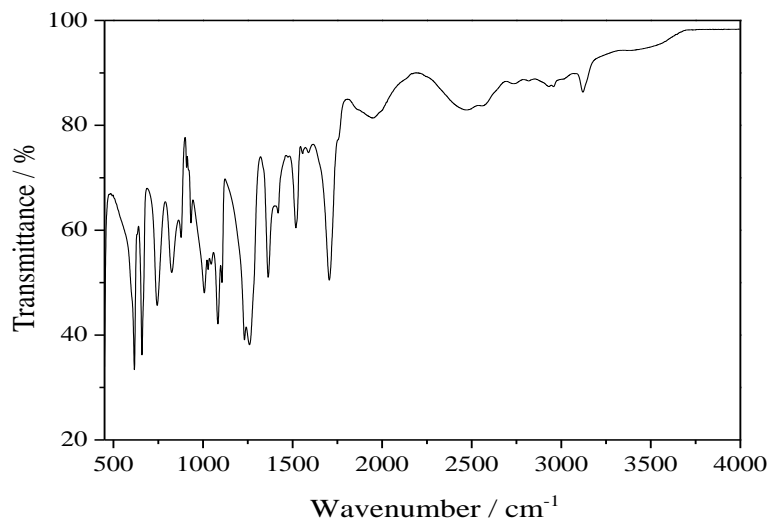


Slika 4. Strukturna formula *N,N*-dimetilformamida<sup>16</sup>

### 2.3. Sinteza, struktura i svojstva 1-metilimidazolijevog acetata

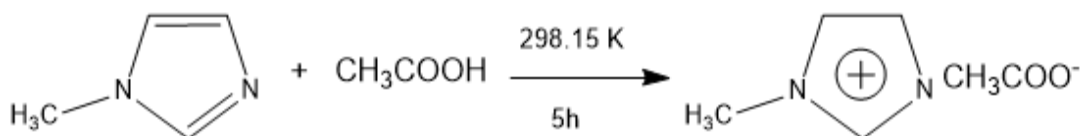
Ionska tekućina 1-metilimidazolijev acetat, [Mim][Ac] dobivena je u našem laboratoriju sintezom iz 1-metilimidazola i octene kiseline prema metodi koja je opisana u literaturi (vidi sliku 6.).<sup>17</sup> Dobivena ionska tekućina je potom dva dana sušena u vakuumu na 60 °C. Dobivenom uzorku određen je sadržaj vode korištenjem Karl

Fischerove titracije i on je iznosio 274 pm. Struktura [Mim][Ac] je identificirana korištenjem FTIR spektroskopije (vidi sliku 5.). Molekulska struktura i sinteza [Mim][Ac] je prikazana na slici 6.



**[IR neat:** 3120.82 (sym. stretching  $\nu$  HC((4)C(5)H); 1704.77 (sym. stretching  $\nu$  of imidazole ring  $\nu$  CH<sub>3</sub>HCH); 1518.20 (asym. stretching  $\nu$  C-H of -CH<sub>3</sub>); 1363.55 (sym. stretching  $\nu$  CH<sub>3</sub>); 1651 (stretching  $\nu$  C=C); 1455 (C-N-H stretching of imidazole); 1259 (in-plane asymmetric stretching  $\nu$  of imidazole ring, CCCC stretching); 1105.79 (in-plane  $\nu$  of imidazolium ring); 1082.99; 1006.97 (CCC in-plane ring bending); 743.84, 732 (out-of-plane C-H bending  $\nu$  of imidazole ring); 616 (bending  $\nu$  of imidazole ring)].

Slika 5. FTIR spektar za ionsku tekućinu 1-metilimidazolijev acetat, [Mim][Ac]



Slika 6. Molekulska struktura i sinteza [Mim][Ac]

Ionske tekućine s poboljšanim sposobnostima vezivanja vodika, kao što su ionske tekućine na bazi acetata, pokazale su veliku sposobnost uklanjanja CO<sub>2</sub> te u otapanju biomase (npr. celuloze).<sup>18</sup>

## 2.4. Termodinamička svojstva otopina

### 2.4.1. Prividni i parcijalni molarni volumen

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

$$V = V(T, p, n_1, n_2, \dots) \quad (1)$$

Specifični volumen je prostor koji zauzima masa određene tvari.

$$v = \frac{V}{m} = \frac{1}{d} \quad (2)$$

Iznimno je važan molarni volumen. Njega se može definirati kao volumen koji zauzima 1 mol određene tvari (element ili spoj) pri zadanoj temperaturi i tlaku. Računa se kao molarna masa ( $M$ ) podijeljena s gustoćom ( $d$ ):

$$V_m = \frac{M}{d} \quad (3)$$

U slučaju računanja molarnog volumena za smjesu tvari koristi se sljedeći izraz:

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

gdje je  $\chi_i$  množinski udio jednog od sastojaka,  $M_i$  molarna masa tog sastojka i  $d_{smjese}$  gustoća te smjese.<sup>19</sup>

Nakon definiranja svojstava volumena moraju se definirati svojstva volumena u smjesi. Tu važnu ulogu igraju parcijalni i prividni molarni volumeni. Parcijalni molarni volumen jedna je od parcijalnih molarnih vrijednosti otopina koja se mijenja u ovisnosti o koncentraciji. Parcijalni molarni volumen definira se kao:

$$\bar{V}_i = \left( \frac{\delta V}{\delta n_i} \right)_{T,p,n_j} \quad (5)$$

Jednadžbu (5) moguće je prikazati kao povećanje obujma nastalo dodatkom malene količine komponente „i“ u smjesu podijeljen s množinom te komponente povodom čega,  $T$ ,  $p$ , zajedno s množinama ostalih komponenti ( $n_j$ ), se održavaju konstantnima. Parcijalni molarni volumen ne treba biti isti volumenu 1 mola čiste komponente, jer ovisi i o drugim komponentama koji se nalaze u toj otopini. Prema jednadžbi (1) može se primijetiti da je volumen ovisan o temperaturi, tlaku i sastavu otopine. Derivacijom jednadžbe (1) dobije se ovisnost volumena o svim parametrima:

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

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

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

$$dV = \sum_{i=1}^k \bar{V}_i dn_i \quad (7)$$

čijom integracijom se dobije:

$$V = \sum_{i=1}^k \bar{V}_i n_i \quad (8)$$

S jednadžbom (8) smo dokazali ono što definicija nalaže, a to je da je ukupni volumen otopine jednak sumi parcijalnih molarnih volumena svih sastojaka te otopine.

Parcijalni molarni volumen u teoriji je jako jednostavan, no u praksi njegovo određivanje je iznimno problematično. Jedna od metoda je da se jedan od sastojaka održava konstantnim dok se količina drugog sastojka mijenja u pravilnim intervalima, kao što se može vidjeti primjerom u sljedećoj polinomnoj funkciji:

$$V(n_1 = 1, n_2) = \bar{V}_1 + a + bn_2^{3/2} + cn_2^2 + \dots \quad (9)$$

Izraz (9) sadrži tri konstante ( $a$ ,  $b$  i  $c$ ) čije se vrijednosti isčitavaju s grafa. Na taj način se može izračunati parcijalni molarni volumen za komponentu 2:

$$\left( \frac{\delta V}{\delta n_2} \right)_{T,p,n_1} = \bar{V}_2 = 0 + a + \frac{3}{2}bn_2 + cn_2 + \dots \quad (10)$$

Kad je poznata vrijednost  $\bar{V}_2$ , pomoću izraza (8) se može doznati  $\bar{V}_1$ :

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 = \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 \quad (11)$$

odnosno:<sup>20,21</sup>



$$\bar{V}_1 = V - n_2 \bar{V}_2 \quad (12)$$

Prividni molarni volumen starija je verzija parcijalnog molarnog volumena. Upotrebljavan je kako bi eksperimentalni rad bio jednostavniji. Prividni molarni volumen ( $V_\phi$ ) možemo definirati kao povećanje obujma dodavanjem određene količine tvari 2 odgovarajuće množine u odgovarajuću množinu tvari 1. Može se izraziti ovako:

$$V_\phi = \frac{V_{otopine} - V_{otapalo}}{n_{otopljene\ tvari}} \quad (13)$$

Kad se u izraz (13) uvedu otprije definirane vrijednosti dobije se naredni izraz:

$$V_\phi = \frac{V - n_1 \bar{V}_1}{n_2} \quad (14)$$

odnosno:

$$V = n_1 \bar{V}_1^0 + n_2 \bar{V}_\phi \quad (15)$$

Može se uočiti da su izrazi (15) i (8) vrlo slični.  $\bar{V}_1 = n_1 \bar{V}_1^0$  ako je  $n_2 \rightarrow 0$ . Odnosno, prividni molarni volumen je u tom slučaju jednak parcijalnom molarnom volumenu (granični parcijalni molarni volumen). Problem koji proizlazi iz ove pretpostavke rješavamo deriviranjem s obzirom na  $n_2$ :

$$\bar{V}_2 = \left( \frac{\delta V}{\delta n_2} \right) = V_\phi + n_2 \left( \frac{\delta V_\phi}{\delta n_2} \right) (T, p, n_1 = konst.) \quad (16)$$

Ako se iz izraza (15) izvuče  $\bar{V}_1$  i uvrsti vrijednost za  $\bar{V}_2$  iz izraza (16) dobije se sljedeći izraz:

$$\bar{V}_1 = \frac{V - n_2 \bar{V}_2}{n_1} = \left(\frac{1}{n_1}\right) \left[ n_1 \bar{V}_1^0 - n_2^2 \left( \frac{\delta V_\phi}{\delta n_2} \right) \right] \quad (17)$$

Iz navedenog slijedi da se poznavanjem  $V_\phi$  kao funkcije  $n_2$  mogu odrediti  $\bar{V}_1$  i  $\bar{V}_2$ .<sup>19-23</sup> Promjena volumena otopine,  $dV$ , može se dobiti mjerenjem gustoće tijekom eksperimenta uz pomoć jednostavnog kemijskog računa. Za volumen otapala i volumen otopine vrijede sljedeći izrazi:

$$V_{otapalo} = n_1 \bar{V}_1^0 = n_1 \frac{M_1}{d_1} \quad (18)$$

$$V_{otopine} = \frac{m_{otopine}}{d} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{d} \quad (19)$$

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

$$V_\phi = \left(\frac{1}{n_1}\right) \left[ \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{d} - \frac{n_1 M_1}{d^0} \right] \quad (20)$$

odnosno:

$$V_\phi = \frac{n_1 M_1 - (d^0 - d)}{n_2 d d^0} + \frac{M_2}{d} \quad (21)$$

Izraz (21) ćemo pojednostavniti ukoliko uzmemo u obzir da je  $n_2 = m$  (molalitet), a da je množina vode u 1000 grama otapala ( $n_1 = 1000/M_1$ ), pojednostavljen izraz glasi:

$$V_\phi = \frac{M_2}{d} + \frac{1000}{m} \left( \frac{1}{d} - \frac{1}{d^0} \right) \quad (22)$$

Vrijednosti  $V_\phi$  ovisna je o drugom korijenu koncentracije ( $c^{1/2}$ ) ili molaliteta ( $m^{1/2}$ ) za koncentracije elektrolita do  $\approx 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  te se može prikazati Massonovom jednažbom:<sup>22,24</sup>

$$V_\phi = V_\phi^0 + S_V c^{1/2} \quad (23)$$

pri čemu je  $V_\phi^0$  granični prividni molarni volumen te je jednak parcijalnom molarnom volumenu pri beskonačnom razrjeđenju kada  $c \rightarrow 0$ ;  $S_V$  je Massonov koeficijent koji govori o ion-ion interakcijama, a dobije se kao nagib pravca jednažbe (23). Vrijednost  $V_\phi^0$  opisuje ion-otapalo interakcije.

#### 2.4.2. Ekspanzibilnost, kompresibilnost i koeficijent toplinske ekspanzije

Volumen otopina i njenih sastojaka mijenja se ovisno o termodinamičkim uvjetima, a takve promjene opisujemo pomoću svojstava ekspanzibilnosti i kompresibilnosti. Ekspanzibilnost predstavlja težnju materijala prema promjeni oblika, površine ili volumena kao odgovor na promjenu temperature.<sup>25</sup> Može biti linearna, površinska i volumna. Kad je riječ o kapljevinama, govorimo o volumnoj ekspanziji koja je dana sljedećim izrazom:

$$\Delta V = \alpha_V V_0 \Delta T \quad (24)$$

gdje  $\Delta V$  označava promjenu volumena,  $V_0$  volumen prije promjene temperature,  $\alpha_V$  koeficijent toplinske ekspanzije, a  $\Delta T$  promjenu temperature. Iz navedenog slijedi (24) izraz za frakcijsku promjenu volumena:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \alpha_V \Delta T \quad (25)$$

Ekspanzibilnost materijala općenito izražavamo:

$$E = \alpha_V V_0 = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (26)$$

Koeficijent toplinske ekspanzije ( $\alpha$ ) je fizikalna veličina kojom opisujemo kako pojedini materijal mijenja oblik pri promjeni temperature. Volumni koeficijent toplinske ekspanzije kapljevine izražavamo:\*

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

Pri konstantnom tlaku  $\alpha_V$  ovisi o vrsti materijala i o temperaturi, a izmjerene ( $\alpha_V$ ) možemo pronaći u literaturi. U slučaju dvokomponentnih otopina iz izraza (26) dobije se parcijalna molarna ekspanzibilnost ( $\bar{E}_i$ ):

$$\bar{E}_i = \left( \frac{\delta V_i}{\delta T} \right)_p \quad (28)$$

Prividnu molarnu ekspanzibilnost s utjecajem temperature i prividnog molarnog volumena povezuje izraz:

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

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

$$\bar{E}_2 = E_\phi + m \left( \frac{\delta E_\phi}{\delta b} \right)_{T,p} \quad (30)$$

$$\bar{E}_1 = \bar{E}_1^0 + \left( \frac{m^2}{M_1} \right) \left( \frac{\delta V_\phi}{\delta m} \right)_{T,p} \quad (31)$$

Parcijalnu molarnu ekspanzibilnost računamo iz utjecaja temperature na parcijalne molarne volumene.<sup>24-30</sup>

Granična prividna molarna ekspanzibilnost,  $E_\phi^0$ , jedan je od važnijih indikatora korištenih za dobivanje uvida u svojstva stvaranja ili razlaganja strukture ionskih tekućina. Može se dobiti iz prividne molarne ekspanzibilnosti ovisnoj o temperaturi pri beskonačnom razrjeđenju. Za graničnu prividnu molarnu ekspanzibilnost  $E_\phi^0$  vrijedi izraz:

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

Još jedan bitan indikator je i Hepplerov koeficijent koji se računa korištenjem sljedeće jednadžbe:<sup>23</sup>

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

Kompresibilnost tvari ili materijala je promjena u volumenu koju doživi kada je podvrgnuta promjeni tlaka. Djelovanje vanjske sile manifestira se kao tlak. Kompresibilnost se može iskazati izrazom:

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

gdje je  $K$  kompresibilnost,  $V$  početni volumen, a  $\delta V/\delta p$  promjena volumena u ovisnosti o tlaku. Kompresibilnost može biti adijabatska i izotermna. Ukoliko se radi o adijabatskoj kompresibilnosti entropija će biti konstantna, a ukoliko je temperatura konstantna radi se o izotermonoj kompresibilnosti.

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

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

Budući da su mjerenja u ovom radu provedena pri konstantnim temperaturama u nastavku će biti govora o izotermnoj kompresibilnosti ( $K_T$ ). Za mali raspon tlakova kompresibilnost se smatra konstantnom te najčešće pada povećanjem tlaka i raste porastom temperature. Iznimno,  $K_T$  vode se smanjuje porastom temperature. Promjenu volumena pri maloj promjeni tlaka te stalnoj temperaturi možemo prikazati izrazom:

$$\Delta V = -K_T V_0 \Delta p \quad (37)$$

Kompresibilnost je reverzibilna pojava koja nakon prekida djelovanja vanjske sile vraća sustav u početni položaj, poput elastične sile pa vrijedi:

$$K_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\delta V}{\delta p} \right) = \frac{1}{\delta d} \left( \frac{\delta d}{\delta p} \right) \quad (38)$$

jer porastom gustoće vrijednost  $K_T$  se smanjuje.<sup>18,31,32</sup> Parcijalna molarna kompresibilnost može se prikazati izrazom:

$$K_i = - \left( \frac{\delta \bar{V}_i}{\delta p} \right)_T \quad (39)$$

Poput ekspanzibilnosti, mjerenje parcijalne molarne kompresibilnosti je problematično, pa se koristi njena inačica, prividna molarna kompresibilnost:

$$K_\phi = - \left( \frac{\delta V_\phi}{\delta p} \right)_T \quad (40)$$

Za eksperimentalne uvjete koristi se sljedeći izraz:

$$K_\phi = \frac{1000}{md^0} (K - K^0) + KV_0 \quad (41)$$

gdje vrijednosti  $K$  i  $K^0$  čine izotermnu kompresibilnost otopine, tj. čistog sastojka, a  $d^0$  je gustoća čistog otapala.<sup>33</sup>

## 2.5. Princip mjerenja gustoće oscilirajućom U-cijevi: Anton Paar mjerač gustoće

Metoda s oscilirajućom U-cijevi je metoda koja je primijenjena u ovom radu, tj. upotrijebljen je automatski mjerač gustoće Anton-Paar s oscilirajućom U-cijevi. Digitalni mjerač gustoće (denzitometar), posjeduje mehanički oscilator, šuplju kapilaru koja je u obliku slova U te ona oscilira na odgovarajućoj frekvenciji. Zaduženi za održavanje temperature konstantnom prilikom mjerenja su visoko precizni. Nakon što se cjevčica napuni uzorkom dolazi do promjene frekvencije. Masa unesenog uzorka utječe na frekvenciju, odnosno kad je masa uzorka veća frekvencija oscilirajuće cijevi će biti niža. Poznavanje ove frekvencije je ključno računalu za izračun gustoće uvedenog uzorka. Kalibriranje sa zrakom i destiliranom vodom potrebno je kod ove metode.<sup>34</sup>

Način rada mjerača gustoće sa oscilirajućom cijevi prilično je jednostavan. Šuplja cijev (oblika slova U) puni se uzorkom te oscilira uz pomoć piezoelektričnog elementa, a zatim mjeri vrijeme titranja vlastite oscilacije. Ukoliko napravimo pretpostavku da slobodni završetak U-cijevi titrira poput klasičnog harmonijskog njihala, onda se za njega može upotrijebiti Hookeov zakon:

$$F = k \times x \quad (42)$$

vrijednost  $k$  predstavlja konstantu opruge, a  $x$  odstupanje od ravnoteže. Elastičnu energiju možemo izraziti ovako:

$$W_{pr} = \int_0^x F dx = \int_0^x kx dx = \frac{kx^2}{2} \quad (43)$$

Što je veća udaljenost od ravnotežnog položaja elastična energija je veća. Prilikom vraćanja cijevi u ravnotežni položaj, elastična energija se smanjuje te se pretvara u kinetičku energiju,  $W_k = mv^2/2$ . Kinetička energija je najveća u ravnotežnom položaju te je jednaka maksimalnoj elastičnoj energiji. U ravnotežnom položaju vrijednost elastične energije je jednaka 0. Budući da je oscilacija harmonična, možemo primijeniti



odnos  $v = \omega x$ , gdje je  $\omega = 2\pi v$  kružna brzina, a  $v$  je frekvencija osciliranja. Dolazimo do izraza:

$$W_{pr}^{max} = W_k^{max} \rightarrow k \frac{x^2}{2} = \frac{m\omega^2 x_{max}^2}{2} \rightarrow \omega = \sqrt{\frac{k}{m}} = 2\pi v \quad (44)$$

Zbroj mase cijevi,  $m_c$  i mase otopine,  $m_R$  jednak je masi,  $m$  koja se javlja u izrazu (45). Masu otopine možemo izračunati množenjem gustoće  $d_R$  i volumena otopine, koja je jednaka volumenu oscilirajuće cijevi,  $V_C$ ;  $m = m_c + m_R = m_c + \rho_R V_C$ . Uzimajući u obzir odnos između frekvencije i vremena osciliranja  $t_0$ ,  $v = 1/t_0$ , dobit ćemo izraz za vrijeme osciliranja:

$$t_0 = 2\pi \sqrt{\frac{m}{k}} = 2\pi \sqrt{\frac{m_c + d_R V_C}{k}} \quad (45)$$

Može se primijetiti da je gustoća proporcionalna kvadratu vremena oscilacije:

$$\rho_R = -\frac{m_c}{V_C} + \frac{k}{4V_C\pi^2} t_0^2 = A + B t_0^2 \quad (46)$$

Mjerač gustoće najčešće je kalibriran uz pomoć destilirane vode i zraka te njih koristimo za određivanje konstanti  $A$  i  $B$ . Na taj način dobit ćemo dvije jednadžbe s dvije nepoznanice, koje međusobno oduzmemo i na taj način odredimo vrijednost konstante  $B$ , koja se kasnije upotrebljava za izračun gustoće otopine uzorka,  $d_R$ , iz izraza:<sup>35</sup>

$$d_R - d_{vode} = B(t_{0,R}^2 - t_{0,voda}^2) \quad (47)$$



Slika 7. Digitalni denzitometar<sup>36</sup>

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Materijali

Otapala DMF, DMA i DMSO su nabavljena od kompanije Merck i sve su bile *p.a.* kvalitete. Reagensi 1-metilimidazolijum, 99 mas. % i octena kiselina,  $\geq 99.7$  mas. % su korištene za sintezu [Mim][Ac]. Voda je bila redestilirana.

#### 3.2. Priprema otopina

Za provođenje eksperimentalnog dijela pripremljene su otopine 1-metilimidazolijevog acetata s rasponom molalитета od  $\approx 0,005$  do  $\approx 0,1$  mol kg<sup>-1</sup> u različitim otapalima. Priprema se odvijala na način da su se uzorak (ionska tekućina) i otapala koja uključuju vodu, dimetil sulfoksid, *N,N*-dimetilacetamid i *N,N*-dimetilformamid precizno izvagala korištenjem analitičke vage s točnosti 0,0001 g. Točni molaliteti precizno su izračunati pomoću izraza:

$$m = \frac{m_{[Mim][Ac]}}{m_{otapalo} \times M_{[Mim][Ac]}} \quad (48)$$

pri čemu su  $m_{[Mim][Ac]}$  i  $M_{[Mim][Ac]}$  masa, odnosno molarna masa 1-metilimidazolijevog acetata, a  $m_{otapalo}$  se odnosi na masu korištenih otapala.

#### 3.3. Mjerenje gustoće otapala i otopina

U eksperimentalnom dijelu rada korištena je denzitometrijska metoda za mjerenje gustoće primjenom oscilirajuće U-cijevi. Način rada detaljno je opisan u odlomku 2.5. Upotrijebljen je uređaj Anton Paar model DMA 4500M (Slika 7) koji, uz oscilirajuću U-cijev, sadrži i integrirani referentni oscilator, platinsku Peltierovu termostatsku jedinicu i jedinicu za automatsku korekciju viskoznosti. Uređaj ima razvijen automatski sustav provjeravanja punjenja U-cijevi, a pogreške se bilježe i

prijavljaju korisniku u stvarnom vremenu. Jedan je od najpreciznijih uređaja za mjerenje gustoće i jednostavan je za korištenje. Uvođenjem uzorka u uređaj, elektronski se pobude senzori U-cijevi koji zatim osciliraju pri određenoj frekvenciji ovisno o gustoći uzorka. Potrebno je dodati približno 1 mL uzorka u uređaj za vršenje mjerenja. Kad se postigne stabilna oscilacija, ekscitacija se isključi, a oscilacije nestanu. Sekvence ekscitacije i iščezavanja konstantno se ponavljaju. Budući da uređaj automatski ispravlja učinak viskoznosti, mjerenjem oscilacija dobiju se precizni rezultati gustoće.

Prije početka eksperimenta, uređaj je potrebno kalibrirati prateći upute proizvođača. Pripremljene otopine uz pomoć šprice uvodimo u U-cijev, zatim se postavlja radna temperatura te se započinje mjerenje. Temperature na kojima se vrši mjerenje gustoće otopina kreće se od 5 °C do 40 °C, s korakom od 5 °C, osim kad se koristi otapalo dimetil sulfoksid tad je temperaturni raspon od 20 °C do 45 °C. Prije nego što se uzorak zamjeni potrebno je uređaj očistiti destiliranom vodom, a zatim uz pomoć opcije na uređaju propuhati zrak kroz U-cijev kako bi se uklonile zaostale kapljice. U Tablici 1. se nalaze tehnički podaci za ovaj uređaj.

Tablica 1. Tehnički podaci za uređaj Anton Paar (DMA 4500M)

Mjerno područje	Gustoće: 0 gcm <sup>-3</sup> do 3 gcm <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

Izmjerene gustoće otapala i otopina, (1-metilimidazolijevog acetata, [Mim][Ac] u H<sub>2</sub>O, DMA i DMF) u ovisnosti o molalitetu,  $m$ , pri svim radnim temperaturama,  $T$ , prikazane su u tablici 2 a i 2 b).. Na slikama 8, 9, 10 i 11 dane su ovisnosti gustoće otopina [Mim][Ac] o molalitetu pri određenim temperaturama u različitim otapalima.

Tablica 2 a). Molaliteti,  $m$  i eksperimentalne gustoće,  $d$  za otopine 1-metilimidazolijevog acetata, u H<sub>2</sub>O, DMA i DMF pri različitim temperaturama,  $T$  i pri tlaku,  $p = 101,3 \text{ kPa}^a$

$m / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$d / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$							
[Mim][Ac] + H <sub>2</sub> O								
$T / \text{K}$ :	278,15	283,15	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15
0,0000	0,99989 <b>0,999964<sup>b</sup></b>	0,99964 <b>0,999699<sup>b</sup></b>	0,99905 <b>0,999099<sup>b</sup></b>	0,99815 <b>0,998203<sup>b</sup></b>	0,99700 <b>0,997043<sup>b</sup></b>	0,99560 <b>0,995645<sup>b</sup></b>	0,99399 <b>0,994029<sup>b</sup></b>	0,99217 <b>0,992212<sup>b</sup></b>
0,0054	1,00003	0,99977	0,99918	0,99828	0,99713	0,99573	0,99411	0,99230
0,0115	1,00020	0,99993	0,99933	0,99843	0,99727	0,99587	0,99426	0,99244
0,0199	1,00040	1,00014	0,99953	0,99863	0,99746	0,99606	0,99444	0,99262
0,0299	1,00065	1,00038	0,99977	0,99886	0,99769	0,99629	0,99466	0,99284
0,0399	1,00092	1,00064	1,00002	0,99911	0,99794	0,99653	0,99490	0,99307
0,0499	1,00118	1,00089	1,00026	0,99934	0,99816	0,99674	0,99512	0,99329
0,0626	1,00150	1,00120	1,00057	0,99965	0,99846	0,99704	0,99540	0,99357
0,0740	1,00179	1,00148	1,00084	0,99991	0,99872	0,99730	0,99566	0,99382
0,0987	1,00241	1,00209	1,00143	1,00049	0,99929	0,99786	0,99621	0,99437
[Mim][Ac] + DMF								
0,0000	0,96309 -	0,95838 <b>0,95896<sup>c</sup></b>	0,95362 <b>0,95379<sup>d</sup></b>	0,94887 <b>0,94939<sup>d</sup></b>	0,94410 <b>0,94426<sup>c</sup></b>	0,93933 -	0,93454 <b>0,93469<sup>d</sup></b>	0,92974 -
0,0052	0,96328	0,95857	0,95382	0,94905	0,94429	0,93951	0,93473	0,92993
0,0099	0,96345	0,95873	0,95398	0,94922	0,94445	0,93969	0,93489	0,93010
0,0192	0,96376	0,95904	0,95429	0,94953	0,94477	0,94000	0,93521	0,93042
0,0290	0,96407	0,95935	0,95461	0,94985	0,94508	0,94031	0,93553	0,93073
0,0395	0,96438	0,95965	0,95492	0,95016	0,94539	0,94062	0,93584	0,93105
0,0491	0,96464	0,95992	0,95518	0,95042	0,94565	0,94089	0,93611	0,93132
0,0569	0,96484	0,96012	0,95538	0,95063	0,94586	0,94109	0,93631	0,93151
0,0737	0,96522	0,96050	0,95577	0,95101	0,94625	0,94148	0,93670	0,93191
0,0986	0,96569	0,96098	0,95624	0,95148	0,94672	0,94196	0,93717	0,93238

Tablica 2 a). (nastavak)

[Mim][Ac] + DMA								
0,0000	0,95459	0,95001	0,94541	0,94090	0,93628	0,93167	0,92705	0,92242
	-	-	-	<b>0,94092<sup>e</sup></b>	<b>0,93630<sup>e</sup></b>	<b>0,9316<sup>e</sup></b>	<b>0,92689<sup>e</sup></b>	<b>0,9221<sup>e</sup></b>
0,0050	0,95500	0,95058	0,94597	0,94137	0,93675	0,93213	0,92752	0,92288
0,0099	0,95542	0,95084	0,94624	0,94163	0,93702	0,93240	0,92778	0,92315
0,0200	0,95598	0,95180	0,94752	0,94292	0,93830	0,93368	0,92906	0,92443
0,0296	0,95652	0,95245	0,94785	0,94324	0,93863	0,93401	0,92939	0,92475
0,0397	0,95704	0,95319	0,94859	0,94398	0,93937	0,93475	0,93013	0,92549
0,0493	0,95747	0,95345	0,94885	0,94425	0,93964	0,93502	0,93039	0,92575
0,0600	0,95787	0,95381	0,94921	0,94460	0,93999	0,93537	0,93074	0,92611
0,0737	0,95826	0,95407	0,94947	0,94447	0,94025	0,93563	0,93101	0,92637
0,0994	0,95875	0,95417	0,94957	0,94479	0,94035	0,93573	0,93111	0,92647

<sup>a</sup>Standardne nesigurnosti su:  $u(m) = \pm 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $u(T) = \pm 0,01 \text{ K}$ ; standardna nesigurnost za gustoću:  $u(d) = \pm 0,00005 \text{ g cm}^{-3}$

<sup>b</sup>Referenca: F. Spieweck, H. Bettin, Review: Solid and liquid density determination, *Technisches Messen* 1992, **59**, 285-292.

<sup>c</sup>Referenca: J. M. Bernal-Garcia, A. Guzman-Lopez, A. Cabrales-Torres, A. Estrada-Baltazar, G. A. Iglesias-Silva, Densities and viscosities of (N,N-dimethylformamide + water) at atmospheric pressure from (283.15 to 353.15) K, *J. Chem. Eng. Data* 2008, **53**, 1024-1027.

<sup>d</sup>Referenca: X.-J. Yan, S.-N. Li, Q.-G. Zhai, Y.-C. Jiang, M.-C. Hu, Physicochemical properties for the binary systems of ionic liquids [Cnmim][Cl] + N,N-dimethylformamide, *J. Chem. Eng. Data* 2014, **59**, 1411-1422.

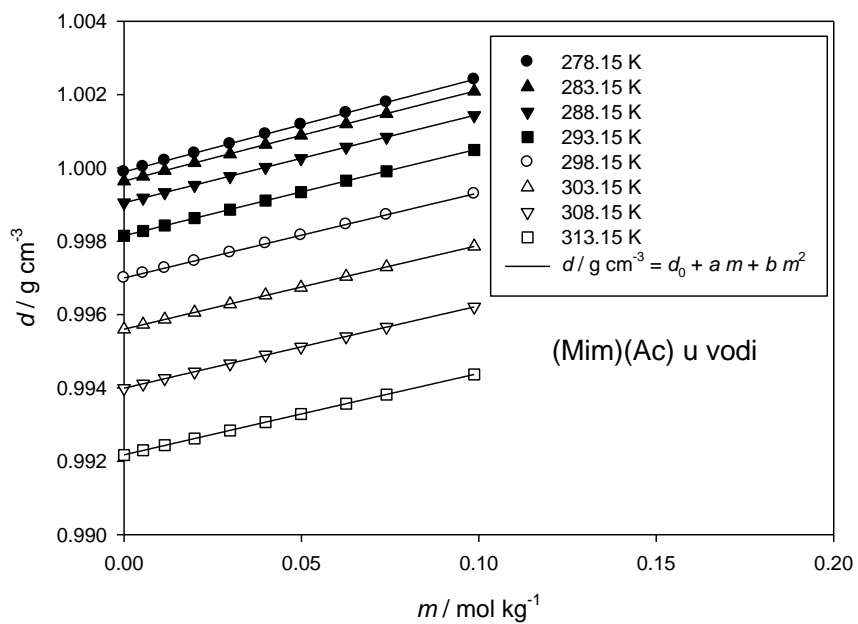
<sup>e</sup>Referenca: M. Vraneš, A. Tot, N. Zec, S. Papović, S. Gadžurić, Volumetric properties of binary mixtures of 1-butyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate with N-methylformamide, n-ethylformamide, n,n-dimethylformamide, N,N-dibutylformamide, and N,N-dimethylacetamide from (293.15 to 323.15) K, *J. Chem. Eng. Data* 2014, **59**, 3372-3379.

Tablica 2 b). Molaliteti,  $m$  i eksperimentalne gustoće,  $d$  za otopine 1-metilimidazolijevog acetata, [Mim][Ac] u DMSO pri različitim temperaturama,  $T$  i pri tlaku,  $p = 101,3 \text{ kPa}^a$

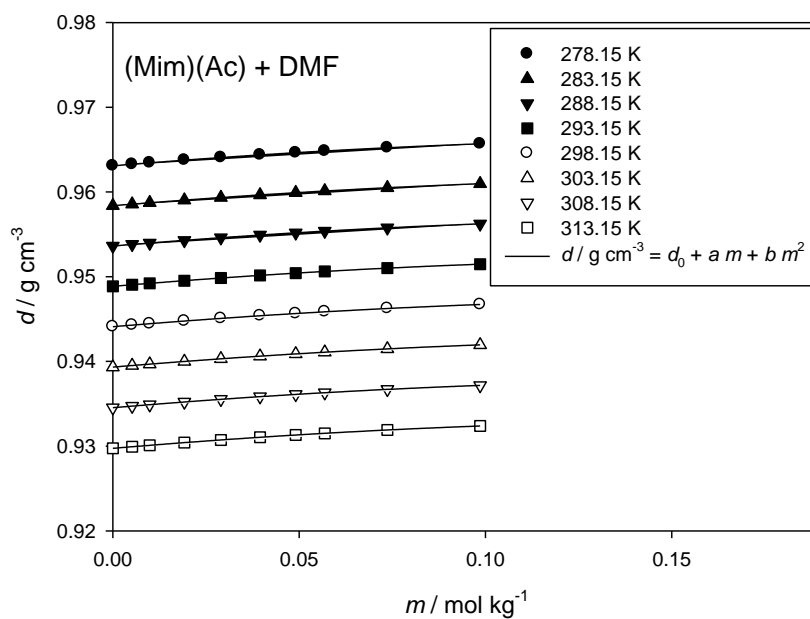
$m / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$d / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$					
[Mim][Ac] + DMSO						
$T / \text{K}$	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15
0,0000	1,10019 <b>1,100424<sup>b</sup></b>	1,09519 <b>1,095448<sup>b</sup></b>	1,09018 <b>1,090467<sup>b</sup></b>	1,08514 <b>1,085281<sup>b</sup></b>	1,08014 <b>1,080490<sup>b</sup></b>	1,07512 <b>1,075393<sup>b</sup></b>
0,0057	1,10022	1,09523	1,09021	1,08519	1,08019	1,07518
0,0100	1,10027	1,09528	1,09023	1,08526	1,08025	1,07522
0,0200	1,10029	1,09529	1,09029	1,08528	1,08029	1,07528
0,0300	1,10028	1,09530	1,09030	1,08531	1,08031	1,07531
0,0394	1,10028	1,09532	1,09031	1,08534	1,08032	1,07533
0,0493	1,10027	1,09530	1,09032	1,08534	1,08035	1,07536
0,0584	1,10025	1,09528	1,09030	1,08532	1,08033	1,07535
0,0749	1,10017	1,09523	1,09025	1,08525	1,08028	1,07528
0,0973	1,09999	1,09502	1,09004	1,08506	1,08007	1,07509

<sup>a</sup>Standardne nesigurnosti su:  $u(m) = \pm 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $u(T) = \pm 0,01 \text{ K}$ ; standardna nesigurnost za gustoću:  $u(d) = \pm 0,00005 \text{ g cm}^{-3}$

<sup>b</sup>Referenca: 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* 2010, **55**, 1799-1803.

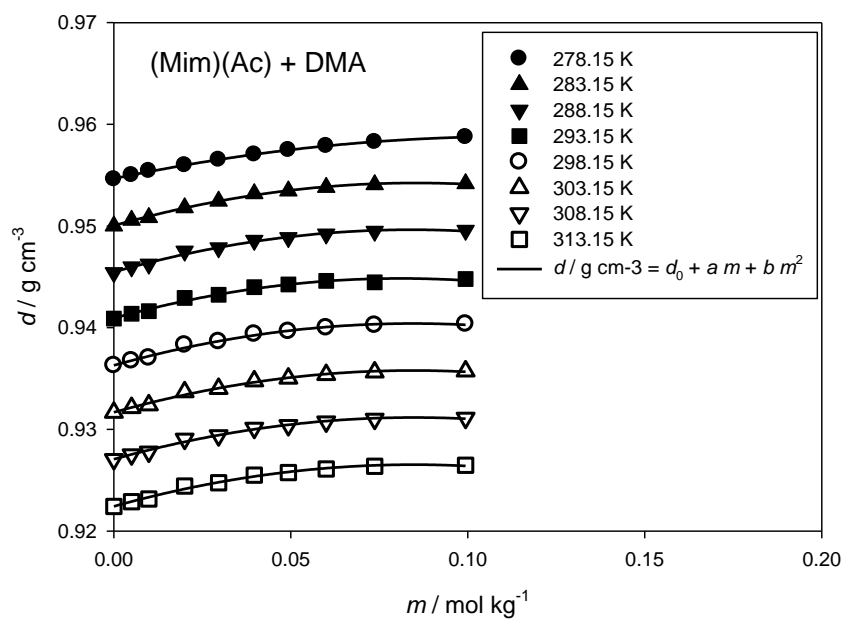


Slika 8. Ovisnost gustoće vodenih otopina [Mim][Ac] o molalitetu pri različitim temperaturama  
 $(R^2 \geq 0,9999)$

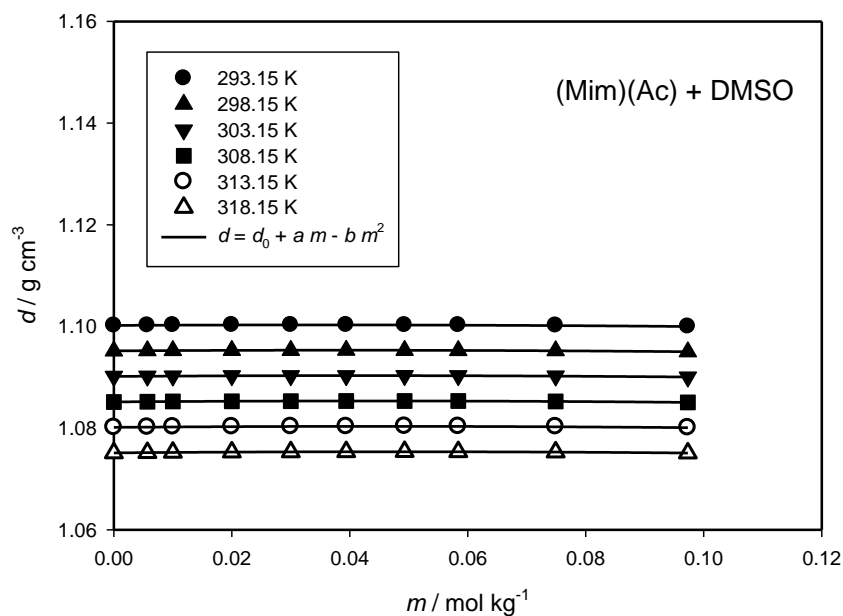


Slika 9. Ovisnost gustoće otopina [Mim][Ac] o molalitetu pri različitim temperaturama u DMF  
 $(R^2 \geq 0,9999)$





Slika 10. Ovisnost gustoće otopina [Mim][Ac] o molalitetu pri različitim temperaturama u DMA  
 $(R^2 \geq 0,9982)$



Slika 11. Ovisnost gustoće otopina [Mim][Ac] o molalitetu pri različitim temperaturama u DMSO  
 $(R^2 \geq 0,9914)$

### 3.4.2. Računski podaci

Regresijska analiza je pokazala da se ovisnost gustoće otopina o molalitetu može prikazati polinomom drugog stupnja:

$$d = d_0 + a \cdot m + b \cdot m^2 \quad (49)$$

gdje su  $d_0$ ,  $a$  i  $b$  koeficijenti polinoma; te su vrijednosti dane u Tablici 3. Zajedno sa njihovim standardnim devijacijama.

Tablica 3. Koeficijenti polinoma  $d_0$ ,  $a$  i  $b$  jednadžbe (1) za [Mim][Ac] u vodi, DMF, DMA i DMSO pri različitim temperaturama

$T / K$	$d_0$	$a$	$b$	$10^6 s(d) / g \text{ cm}^{-3}$
[Mim][Ac] + voda				
278,15	0,9999	0,0259	-0,0037	7,7
283,15	0,9996	0,0251	-0,0029	4,1
288,15	0,9990	0,0244	-0,0028	3,4
293,15	0,9982	0,0241	-0,0041	4,9
298,15	0,9970	0,0234	-0,0023	5,6
303,15	0,9956	0,0231	-0,0025	5,7
308,15	0,9940	0,0227	-0,0020	5,6
313,15	0,9922	0,0224	-0,0023	4,5
[Mim][Ac] + DMF				
278,15	0,9631	0,0367	-0,1052	3,2
283,15	0,9584	0,0361	-0,0996	3,7
288,15	0,9536	0,0369	-0,1049	4,1
293,15	0,9489	0,0369	-0,1055	4,3
298,15	0,9441	0,0367	-0,1031	3,1
303,15	0,9393	0,0368	-0,1026	4,3
308,15	0,9345	0,0372	-0,1067	3,0
313,15	0,9297	0,0373	-0,1071	3,9
[Mim][Ac] + DMA				
278,15	0,9546	0,0731	-0,3212	3,9
283,15	0,9500	0,0983	-0,5755	9,0
288,15	0,9455	0,0988	-0,5872	9,9
293,15	0,9409	0,0967	-0,5969	9,8
298,15	0,9363	0,0974	-0,5759	9,5
303,15	0,9317	0,0972	-0,5745	9,5
308,15	0,9271	0,0969	-0,5714	9,4
313,15	0,9224	0,0967	-0,5709	9,6

Tablica 3. (nastavak)

	[Mim][Ac] + DMSO			
293,15	1,1002	0,0052	-0,0758	10,3
298,15	1,0952	0,0063	-0,0827	10,5
303,15	1,0902	0,0073	-0,0876	12,9
308,15	1,0852	0,0087	-0,0985	14,1
313,15	1,0801	0,0088	-0,0976	16,7
318,15	1,0751	0,0097	-0,1027	10,5

Molaliteti ( $m$ ) otopina pretvoreni su u množinske koncentracije ili molaritete ( $c$ ) primjenom izraza:

$$c = \frac{1000 \cdot m \cdot \rho}{(1000 + m \cdot M_{IL})} \quad (50)$$

Iz gustoća koje se mogu pronaći u tablicama 2 a) i 2 b) izračunati su prividni molarni volumeni ( $V_\phi$ ) otopina [Mim][Ac] u vodi, dimetil sulfoksidu, *N,N*-dimetilacetamidu i *N,N*-dimetilformamidu korištenjem izraza (22). Parcijalni molarni volumeni otapala ( $\bar{V}_1$ ) i 1-metilimidazolijevog acetata ( $\bar{V}_2$ ) računaju se preko sljedećih izraza: <sup>23,27,28</sup>

$$\bar{V}_1 = \frac{M_1}{\rho_0} - \frac{M_1 m^{3/2}}{2000} \left( \frac{\delta V_\phi}{\delta \sqrt{m}} \right)_{p,T,n_1} \quad (51)$$

$$\bar{V}_2 = \frac{\sqrt{b}}{2} \left( \frac{V_\phi}{\delta \sqrt{m}} \right)_{p,T,n_1} + V_\phi \quad (52)$$

koristeći se računalnim programom u Excelu. Vrijednosti  $V_\phi$ ,  $\bar{V}_1$ ,  $\bar{V}_2$  pri različitim temperaturama za sva ispitivana otapala prikazani su u tablicama 4, 5, 6 i 7.

Tablica 4. Molariteti, prividni i parcijalni molarni volumeni sustava [Mim][Ac] + H<sub>2</sub>O pri različitim temperaturama

$c / \text{mol dm}^{-3}$	$c^{1/2} / (\text{mol dm}^{-3})^{1/2}$	$V_{\Phi} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_1 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_2 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
$T = 278,15 \text{ K}$				
0,00540	0,07348	116,22	18,02	116,29
0,01148	0,10714	116,23	18,02	116,44
0,01985	0,14089	116,24	18,02	116,49
0,02979	0,17260	116,25	18,02	116,52
0,03971	0,19927	116,25	18,02	116,41
0,04961	0,22273	116,25	18,02	116,36
0,06214	0,24928	116,26	18,02	116,48
0,07336	0,27085	116,26	18,02	116,51
0,09757	0,31236	116,27	18,02	116,62
$T = 283,15 \text{ K}$				
0,00539	0,07348	116,91	18,02	116,84
0,01148	0,10714	116,94	18,02	116,82
0,01985	0,14089	116,95	18,02	116,85
0,02978	0,17257	116,98	18,02	116,85
0,03970	0,19925	117,01	18,02	116,79
0,04959	0,22269	116,99	18,02	116,74
0,06212	0,24924	117,03	18,02	116,81
0,07334	0,27081	117,05	18,02	116,80
0,09754	0,31231	117,08	18,02	116,75
$T = 288,15 \text{ K}$				
0,00539	0,07348	117,80	18,03	117,96
0,01147	0,10710	117,80	18,03	117,88
0,01983	0,14082	117,82	18,03	117,99
0,02977	0,17254	117,83	18,03	117,76
0,03968	0,19920	117,83	18,03	117,71
0,04956	0,22262	117,84	18,03	117,73
0,06208	0,24916	117,85	18,03	117,68
0,07329	0,27072	117,85	18,03	117,69
0,09747	0,31220	117,86	18,03	117,67
$T = 293,15 \text{ K}$				
0,00539	0,07348	118,14	18,05	118,16
0,01146	0,10705	118,14	18,05	118,22
0,01982	0,14078	118,16	18,05	118,26
0,02974	0,17245	118,16	18,05	118,31
0,03964	0,19910	118,16	18,05	118,35
0,04952	0,22253	118,18	18,05	118,44
0,06203	0,24906	118,19	18,05	118,41
0,07322	0,27059	118,19	18,05	118,46
0,09738	0,31206	118,20	18,05	118,49

Tablica 4. (nastavak)

$c / \text{mol dm}^{-3}$	$c^{1/2} / (\text{mol dm}^{-3})^{1/2}$	$V_{\Phi} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_1 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_2 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
$T = 298,15 \text{ K}$				
0,00538	0,07335	118,35	18,07	118,62
0,01145	0,10700	118,46	18,07	118,88
0,01979	0,14068	118,57	18,07	119,06
0,02970	0,17234	118,68	18,07	119,17
0,03959	0,19897	118,77	18,07	119,23
0,04946	0,22240	118,85	18,07	119,19
0,06195	0,24890	118,95	18,07	119,22
0,07314	0,27044	119,00	18,07	119,16
0,09727	0,31188	119,14	18,07	119,15
$T = 303,15 \text{ K}$				
0,00537	0,07328	118,49	18,09	119,12
0,01143	0,10691	118,67	18,09	119,18
0,01977	0,14061	118,83	18,09	119,41
0,02966	0,17222	119,00	18,09	119,42
0,03954	0,19885	119,16	18,09	119,39
0,04939	0,22224	119,23	18,09	119,42
0,06186	0,24872	119,41	18,09	119,41
0,07303	0,27024	119,40	18,09	119,40
0,09713	0,31166	119,66	18,09	119,42
$T = 308,15 \text{ K}$				
0,00536	0,07321	119,03	18,12	120,51
0,01142	0,10686	119,22	18,12	120,24
0,01973	0,14046	119,44	18,12	120,08
0,02961	0,17208	119,63	18,12	120,26
0,03947	0,19867	119,83	18,12	120,02
0,04931	0,22206	119,96	18,12	119,96
0,06176	0,24852	120,05	18,12	120,05
0,07291	0,27002	120,22	18,12	119,98
0,09697	0,31140	120,45	18,12	120,00
$T = 313,15 \text{ K}$				
0,00535	0,07314	120,19	18,16	118,81
0,01139	0,10672	120,22	18,16	119,40
0,01970	0,14036	120,26	18,16	120,26
0,02956	0,17193	120,28	18,16	120,44
0,03940	0,19849	120,31	18,16	120,26
0,04922	0,22186	120,35	18,16	120,35
0,06165	0,24829	120,39	18,16	120,39
0,07278	0,26978	120,43	18,16	120,43
0,09679	0,31111	120,42	18,16	120,37

Tablica 5. Molariteti, prividni i parcijalni molarni volumeni sustava [Mim][Ac] + DMF pri različitim temperaturama

$c / \text{mol dm}^{-3}$	$c^{1/2} / (\text{mol dm}^{-3})^{1/2}$	$V_{\Phi} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_1 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_2 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
$T = 278,15 \text{ K}$				
0,00501	0,07078	107,47	75,90	109,79
0,00952	0,09757	108,36	75,89	110,57
0,01845	0,13583	109,91	75,89	112,99
0,02784	0,16685	111,06	75,88	114,84
0,03788	0,19463	112,25	75,88	116,66
0,04704	0,21689	113,39	75,87	118,31
0,05446	0,23337	114,24	75,87	119,54
0,07040	0,26533	116,19	75,86	122,22
0,09390	0,30643	117,26	75,84	125,83
$T = 283,15 \text{ K}$				
0,00498	0,07057	108,11	76,26	110,07
0,00948	0,09737	109,29	76,26	111,93
0,01836	0,13550	110,83	76,26	113,79
0,02771	0,16646	111,80	76,26	115,44
0,03769	0,19414	113,18	76,25	117,42
0,04681	0,21636	114,00	76,25	118,73
0,05419	0,23278	114,83	76,24	119,92
0,07005	0,26467	116,63	76,23	122,55
0,09344	0,30568	118,43	76,22	126,00
$T = 288,15 \text{ K}$				
0,00496	0,07043	106,76	76,64	108,53
0,00943	0,09711	108,32	76,64	111,49
0,01827	0,13517	110,25	76,64	114,02
0,02757	0,16604	111,42	76,64	115,60
0,03751	0,19367	112,73	76,63	117,61
0,04657	0,21580	113,95	76,63	119,39
0,05392	0,23221	114,85	76,62	120,70
0,06971	0,26403	116,73	76,61	123,39
0,09298	0,30493	118,83	76,59	127,23
$T = 293,15 \text{ K}$				
0,00493	0,07021	109,28	77,03	112,70
0,00938	0,09685	110,51	77,03	112,37
0,01818	0,13483	111,56	77,02	114,15
0,02743	0,16562	112,17	77,02	115,35
0,03732	0,19318	113,39	77,02	117,10
0,04634	0,21527	114,57	77,01	118,71
0,05366	0,23165	115,25	77,01	119,70
0,06936	0,26336	116,10	77,00	122,37
0,09251	0,30415	117,55	76,99	125,95

Tablica 5. (nastavak)

$c / \text{mol dm}^{-3}$	$c^{1/2} / (\text{mol dm}^{-3})^{1/2}$	$V_{\Phi} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_1 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_2 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
$T = 298,15 \text{ K}$				
0,00491	0,07007	107,46	77,42	111,11
0,00934	0,09664	108,88	77,42	113,00
0,01809	0,13450	111,35	77,41	114,32
0,02729	0,16519	112,55	77,41	116,20
0,03713	0,19269	113,78	77,41	118,05
0,04611	0,21473	114,97	77,40	119,72
0,05339	0,23106	115,66	77,40	120,77
0,06902	0,26272	117,58	77,39	123,40
0,09205	0,30339	120,43	77,37	127,17
$T = 303,15 \text{ K}$				
0,00488	0,06986	108,27	77,81	112,08
0,00929	0,09638	109,62	77,81	110,08
0,01800	0,13416	111,71	77,81	111,70
0,02716	0,16480	112,92	77,81	112,91
0,03695	0,19222	114,17	77,81	114,15
0,04588	0,21419	115,14	77,81	115,12
0,05312	0,23048	116,07	77,81	116,05
0,06867	0,26205	118,00	77,81	117,98
0,09159	0,30264	120,77	77,81	120,74
$T = 308,15 \text{ K}$				
0,00486	0,06971	107,83	78,21	110,25
0,00924	0,09612	109,29	78,21	111,59
0,01791	0,13383	111,36	78,21	112,07
0,02702	0,16438	112,91	78,21	112,89
0,03676	0,19173	114,28	78,21	114,26
0,04564	0,21364	115,31	78,21	115,29
0,05285	0,22989	116,28	78,21	116,26
0,06832	0,26138	118,29	78,21	118,26
0,09113	0,30188	121,24	78,21	121,21
$T = 313,15 \text{ K}$				
0,00483	0,06950	107,69	78,61	110,60
0,00920	0,09592	109,22	78,61	110,78
0,01782	0,13349	111,85	78,61	111,83
0,02688	0,16395	113,29	78,61	113,27
0,03657	0,19123	114,38	78,61	114,35
0,04541	0,21310	115,48	78,61	115,46
0,05258	0,22930	116,69	78,61	116,67
0,06797	0,26071	118,56	78,61	118,54
0,09066	0,30110	121,58	78,61	121,55



Tablica 6. Molariteti, prividni i parcijalni molarni volumeni sustava [Mim][Ac] + DMA pri različitim temperaturama

$c / \text{mol dm}^{-3}$	$c^{1/2} / (\text{mol dm}^{-3})^{1/2}$	$V_{\Phi} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_1 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_2 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
$T = 278,15 \text{ K}$				
0,00477	0,06907	58,91	91,26	65,52
0,00945	0,09721	64,14	91,26	66,16
0,01907	0,13809	72,55	91,24	85,76
0,02819	0,16790	77,21	91,22	93,29
0,03778	0,19437	80,99	91,20	99,61
0,04687	0,21649	84,56	91,18	105,30
0,05699	0,23873	88,63	91,14	111,51
0,06989	0,26437	93,91	91,10	119,28
0,09397	0,30655	102,55	91,10	132,00
$T = 283,15 \text{ K}$				
0,00475	0,06892	23,31	91,70	33,02
0,00940	0,09695	33,52	91,70	47,15
0,01898	0,13777	46,85	91,67	69,79
0,02807	0,16754	58,16	91,64	81,77
0,03763	0,19398	65,20	91,61	88,03
0,04668	0,21606	72,06	91,57	102,54
0,05674	0,23820	79,15	91,53	112,77
0,06959	0,26380	88,23	91,47	125,48
0,09352	0,30581	101,73	91,33	146,08
$T = 288,15 \text{ K}$				
0,00473	0,06877	25,05	92,14	35,29
0,00935	0,09669	33,11	92,14	52,75
0,01890	0,13748	46,52	92,14	70,93
0,02794	0,16715	57,99	92,09	82,92
0,03745	0,19352	60,55	92,05	89,41
0,04645	0,21552	72,04	92,01	104,20
0,05647	0,23763	79,19	91,97	114,68
0,06925	0,26315	88,36	91,97	127,69
0,09307	0,30507	101,63	91,90	148,77
$T = 293,15 \text{ K}$				
0,00470	0,06856	22,86	92,58	53,34
0,00931	0,09649	32,83	92,58	53,83
0,01880	0,13711	47,33	92,56	79,64
0,02780	0,16673	61,64	92,53	82,21
0,03727	0,19305	67,31	92,51	87,07
0,04623	0,21501	74,07	92,48	100,62
0,05621	0,23709	81,11	92,44	110,40
0,06889	0,26247	96,00	92,38	128,47
0,09260	0,30430	106,44	92,27	144,14

Tablica 6. (nastavak)

$c / \text{mol dm}^{-3}$	$c^{1/2} / (\text{mol dm}^{-3})^{1/2}$	$V_{\Phi} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_1 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_2 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
$T = 298,15 \text{ K}$				
0,00468	0,06841	25,02	93,05	52,68
0,00926	0,09623	34,34	93,04	52,74
0,01871	0,13678	47,92	93,02	77,91
0,02767	0,16634	61,11	93,00	80,82
0,03708	0,19256	62,84	92,97	85,66
0,04600	0,21448	73,82	92,94	99,25
0,05592	0,23647	80,98	92,90	109,03
0,06858	0,26188	90,00	92,85	121,09
0,09217	0,30360	104,67	92,85	140,77
$T = 303,15 \text{ K}$				
0,00466	0,06826	25,07	93,51	46,54
0,00922	0,09602	34,43	93,51	36,66
0,01862	0,13646	48,07	93,51	67,53
0,02753	0,16592	61,36	93,51	61,27
0,03690	0,19209	63,00	93,51	62,90
0,04578	0,21396	74,04	93,51	73,93
0,05565	0,23590	81,22	93,50	81,10
0,06824	0,26123	90,30	93,51	90,17
0,09172	0,30285	105,07	93,51	104,92
$T = 308,15 \text{ K}$				
0,00463	0,06804	24,64	93,98	36,23
0,00917	0,09576	34,10	93,98	43,90
0,01853	0,13612	47,87	93,98	61,08
0,02739	0,16550	57,90	93,98	67,42
0,03672	0,19162	62,87	93,98	62,72
0,04555	0,21342	74,25	93,98	74,09
0,05537	0,23531	81,46	93,98	81,29
0,06791	0,26060	90,44	93,98	90,25
0,09126	0,30209	105,36	93,98	105,13
$T = 313,15 \text{ K}$				
0,00461	0,06790	24,65	94,45	35,82
0,00913	0,09555	34,14	94,45	45,91
0,01844	0,13579	47,97	94,45	61,32
0,02726	0,16511	58,04	94,45	67,33
0,03654	0,19115	63,02	94,45	62,87
0,04532	0,21288	74,46	94,45	74,29
0,05510	0,23473	81,51	94,45	81,33
0,06757	0,25994	90,74	94,45	90,53
0,09081	0,30135	105,77	94,44	105,52

Tablica 7. Molariteti, prividni i parcijalni molarni volumeni sustava [Mim][Ac] + DMSO pri različitim temperaturama

$c / \text{mol dm}^{-3}$	$c^{1/2} / (\text{mol dm}^{-3})^{1/2}$	$V_{\Phi} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_1 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_2 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
$T = 293,15 \text{ K}$				
0,00627	0,07918	123,19	71,02	124,14
0,01099	0,10483	123,99	71,02	126,03
0,02194	0,14812	125,07	71,02	127,25
0,03287	0,18130	126,73	71,02	129,40
0,04311	0,20763	127,32	71,02	130,38
0,05387	0,23210	127,86	71,01	131,29
0,06373	0,25245	128,36	71,01	132,08
0,08153	0,28553	129,44	71,00	133,66
0,10557	0,32492	130,80	70,99	135,75
$T = 298,15 \text{ K}$				
0,00624	0,07899	123,68	71,35	123,98
0,01094	0,10459	124,42	71,35	125,23
0,02184	0,14778	125,62	71,35	128,02
0,03272	0,18089	126,73	71,34	129,67
0,04292	0,20717	127,04	71,34	130,40
0,05362	0,23156	127,93	71,33	131,69
0,06344	0,25187	128,51	71,33	132,60
0,08117	0,28490	129,35	71,32	133,99
0,10509	0,32418	130,73	71,32	136,56
$T = 303,15 \text{ K}$				
0,00621	0,07880	123,57	71,68	126,83
0,01089	0,10436	124,37	71,68	127,33
0,02174	0,14744	125,76	71,67	127,38
0,03257	0,18047	127,02	71,67	129,00
0,04272	0,20669	127,61	71,67	129,89
0,05338	0,23104	127,99	71,67	130,54
0,06315	0,25130	128,66	71,66	131,43
0,08080	0,28425	129,61	71,66	132,74
0,10461	0,32343	131,15	71,66	135,21
$T = 308,15 \text{ K}$				
0,00618	0,07861	122,93	72,01	122,79
0,01084	0,10412	123,77	72,01	125,05
0,02164	0,14711	125,05	72,00	127,85
0,03242	0,18006	126,17	72,00	129,61
0,04252	0,20620	126,67	72,00	130,61
0,05313	0,23050	127,54	71,99	131,95
0,06286	0,25072	128,37	71,99	133,17
0,08043	0,28360	129,75	71,98	135,18
0,10414	0,32271	130,99	71,96	137,91

Tablica 7. (nastavak)

$c / \text{mol dm}^{-3}$	$c^{1/2} / (\text{mol dm}^{-3})^{1/2}$	$V_{\Phi} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_1 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_2 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
$T = 313,15 \text{ K}$				
0,00615	0,07842	122,63	72,34	124,07
0,01079	0,10387	123,59	72,34	125,52
0,02154	0,14677	125,17	72,34	127,85
0,03227	0,17964	126,74	72,33	130,02
0,04233	0,20574	127,68	72,33	131,44
0,05289	0,22998	127,94	72,33	132,15
0,06257	0,25014	128,80	72,32	133,38
0,08006	0,28295	129,99	72,31	135,18
0,10366	0,32196	131,78	72,31	138,15
$T = 318,15 \text{ K}$				
0,00612	0,07823	123,11	72,68	123,11
0,01074	0,10363	123,56	72,68	123,55
0,02144	0,14642	125,29	72,68	125,28
0,03212	0,17922	126,73	72,68	126,71
0,04213	0,20526	127,59	72,68	127,58
0,05265	0,22946	127,98	72,68	127,97
0,06228	0,24956	128,79	72,68	128,77
0,07969	0,28229	130,36	72,68	130,33
0,10318	0,32122	131,91	72,68	132,48

Granična vrijednost prividnog molarnog volumena ( $V_{\phi}^0$ ) i interakcijski koeficijent iona ( $S_V$ ) 1-metilimidazolijevog acetata u ispitivanim otapalima izračunati su preko Massonove jednadžbe (23). Parametri pravaca  $V_{\phi}^0$  i  $S_V$  izračunati su metodom najmanjih kvadrata. Izračunate vrijednosti nalaze se u tablici 8. Ovisnost vrijednosti  $V_{\phi}^0$  o temperaturi može se prikazati preko sljedećeg izraza:

$$V_{\phi}^0 = c_0 + c_1T + c_2T^2 \quad (53)$$

Za ispitivane otopine izračunati su sljedeći polinomi:

$$\begin{aligned} [\text{Mim}][\text{Ac}] \text{ u vodi: } V_{\phi}^0 &= 108,7851 - 0,0260 \cdot T + 0,0002 \cdot T^2 \\ [\text{Mim}][\text{Ac}] \text{ u DMF: } V_{\phi}^0 &= -149,7083 + 1,7391 \cdot T - 0,0030 \cdot T^2 \\ [\text{Mim}][\text{Ac}] \text{ u DMA: } V_{\phi}^0 &= -313,7518 + 2,1431 \cdot T - 0,0036 \cdot T^2 \\ [\text{Mim}][\text{Ac}] \text{ u DMSO: } V_{\phi}^0 &= -90,4167 + 1,4377 \cdot T - 0,0024 \cdot T^2 \end{aligned} \quad (54)$$

Tablica 8. Parametri Massonove jednadžbe (23), granični prividni molarni volumen,  $V_{\Phi}^0$ , i interakcijski koeficijent,  $S_V$ , za [Mim][Ac] u vodi, DMF, DMA i DMSO pri različitim temperaturama

$T / K$	$V_{\Phi}^0 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$S_V / \text{cm}^{9/2} \text{mol}^{-3/2}$	$R^2$
[Mim][Ac] + voda			
278,15	$116,21 \pm 0,05$	$0,21 \pm 0,01$	0,9309
283,15	$116,87 \pm 0,03$	$0,66 \pm 0,09$	0,9251
288,15	$117,78 \pm 0,01$	$0,25 \pm 0,01$	0,9844
293,15	$118,12 \pm 0,02$	$0,27 \pm 0,03$	0,9387
298,15	$118,10 \pm 0,04$	$3,34 \pm 0,03$	0,9984
303,15	$118,15 \pm 0,03$	$4,83 \pm 0,12$	0,9923
308,15	$118,59 \pm 0,03$	$5,92 \pm 0,14$	0,9973
313,15	$120,11 \pm 0,05$	$1,11 \pm 0,07$	0,9838
[Mim][Ac] + DMF			
278,15	$104,11 \pm 0,22$	$43,3 \pm 1,3$	0,9931
283,15	$104,87 \pm 0,21$	$43,5 \pm 1,1$	0,9955
288,15	$103,21 \pm 0,19$	$50,6 \pm 1,0$	0,9974
293,15	$106,80 \pm 0,24$	$35,3 \pm 1,1$	0,9921
298,15	$103,72 \pm 0,30$	$53,4 \pm 1,5$	0,9945
303,15	$104,52 \pm 0,33$	$51,6 \pm 1,6$	0,9928
308,15	$103,77 \pm 0,30$	$55,8 \pm 1,5$	0,9949
313,15	$103,70 \pm 0,34$	$57,6 \pm 1,7$	0,9939
[Mim][Ac] + DMA			
278,15	$46,77 \pm 0,76$	$178,7 \pm 3,8$	0,9967
283,15	$1,46 \pm 0,74$	$328,5 \pm 3,7$	0,9991
288,15	$1,83 \pm 0,65$	$325,2 \pm 8,2$	0,9949
293,15	$1,27 \pm 0,87$	$357,5 \pm 9,8$	0,9947
298,15	$2,09 \pm 0,76$	$335,1 \pm 8,8$	0,9952
303,15	$2,04 \pm 0,79$	$337,3 \pm 9,0$	0,9950
308,15	$0,79 \pm 0,13$	$342,7 \pm 6,7$	0,9975
313,15	$0,67 \pm 0,13$	$345,0 \pm 6,9$	0,9972
[Mim][Ac] + DMSO			
293,15	$120,79 \pm 0,18$	$30,6 \pm 0,8$	0,9944
298,15	$121,46 \pm 0,13$	$28,1 \pm 0,6$	0,9968
303,15	$121,30 \pm 0,18$	$29,9 \pm 0,9$	0,9942
308,15	$120,24 \pm 0,19$	$32,8 \pm 0,8$	0,9950
313,15	$119,85 \pm 0,22$	$36,5 \pm 1,0$	0,9941
318,15	$120,02 \pm 0,23$	$36,3 \pm 1,1$	0,9935

Derivacijom polinomne funkcije (54) u skladu sa izrazom (29) izračunata je granična prividna molarna ekspanzibilnost,  $E_{\Phi}^0$ . Za ispitivane otopine izračunati su sljedeći polinomi:

$$\text{[Mim][Ac] u vodi: } E_{\Phi}^0 = \left(\frac{\partial E_{\Phi}^0}{\partial T}\right)_p = b + 2 \cdot c \cdot T = -0,0260 + 2 \cdot 0,0002 \cdot T$$

$$\text{Hepplerov koficijent: } \left(\frac{\partial E_{\Phi}^0}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial^2 E_{\Phi}^0}{\partial T^2}\right)_p = 2 \cdot c = 2 \cdot 0,0002$$

$$\text{[Mim][Ac] u DMF: } E_{\Phi}^0 = \left(\frac{\partial E_{\Phi}^0}{\partial T}\right)_p = b + 2 \cdot c \cdot T = 1,7391 - 2 \cdot 0,0030 \cdot T$$

$$\text{Hepplerov koficijent: } \left(\frac{\partial E_{\Phi}^0}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial^2 E_{\Phi}^0}{\partial T^2}\right)_p = 2 \cdot c = 2 \cdot (-0,0030)$$

(55)

$$\text{[Mim][Ac] u DMA: } E_{\Phi}^0 = \left(\frac{\partial E_{\Phi}^0}{\partial T}\right)_p = b + 2 \cdot c \cdot T = 2,1431 - 2 \cdot 0,0036 \cdot T$$

$$\text{Hepplerov koficijent: } \left(\frac{\partial E_{\Phi}^0}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial^2 E_{\Phi}^0}{\partial T^2}\right)_p = 2 \cdot c = 2 \cdot (-0,0036)$$

$$\text{[Mim][Ac] u DMSO: } E_{\Phi}^0 = \left(\frac{\partial E_{\Phi}^0}{\partial T}\right)_p = b + 2 \cdot c \cdot T = 1,4377 - 2 \cdot 0,0024 \cdot T$$

$$\text{Hepplerov koficijent: } \left(\frac{\partial E_{\Phi}^0}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial^2 E_{\Phi}^0}{\partial T^2}\right)_p = 2 \cdot c = 2 \cdot (-0,0024)$$

Vrijednost  $E_{\Phi}^0$  i Hepplerovi koeficijenti, za ispitivane temperature u ispitivanim otopinama prikazane su u tablici 9.

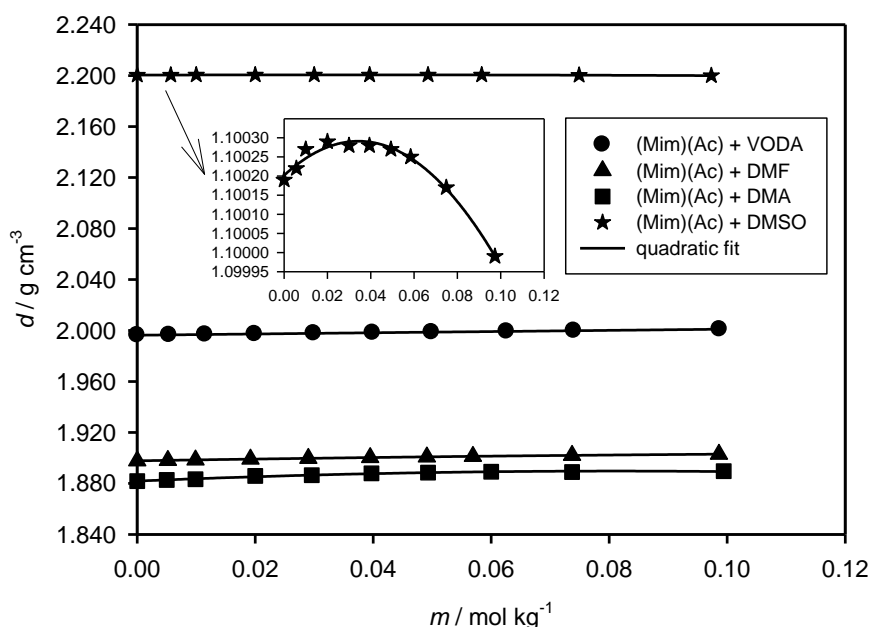
Tablica 9. Granična prividna molarna ekspanzibilnost,  $E_{\Phi}^0$ , pri različitim temperaturama,  $T$ , i Heplerovi koeficijenti,  $\left(\frac{\partial E_{\Phi}^0}{\partial T}\right)_p$  za [Mim][Ac] u vodi, DMF, DMA i DMSO

$E_{\Phi}^0 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ za [Mim][Ac] + voda									
$T / \text{K}$	278,15	283,15	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	$\left(\frac{\partial E_{\Phi}^0}{\partial T}\right)_p$
	0,085	0,087	0,089	0,092	0,093	0,095	0,097	0,099	0,0004
$E_{\Phi}^0 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ za [Mim][Ac] + DMF									
$T / \text{K}$	278,15	283,15	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	$\left(\frac{\partial E_{\Phi}^0}{\partial T}\right)_p$
	0,070	0,040	0,010	-0,020	-0,050	-0,079	-0,109	-0,140	-0,0060
$E_{\Phi}^0 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ za [Mim][Ac] + DMA									
$T / \text{K}$	278,15	283,15	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	$\left(\frac{\partial E_{\Phi}^0}{\partial T}\right)_p$
	0,140	0,104	0,007	0,003	-0,004	-0,040	-0,076	-0,112	-0,0072
$E_{\Phi}^0 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ za [Mim][Ac] + DMSO									
$T / \text{K}$	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	-	-	$\left(\frac{\partial E_{\Phi}^0}{\partial T}\right)_p$
	0,031	0,007	-0,017	-0,041	-0,065	-0,089	-	-	-0,0048



## 4. RASPRAVA

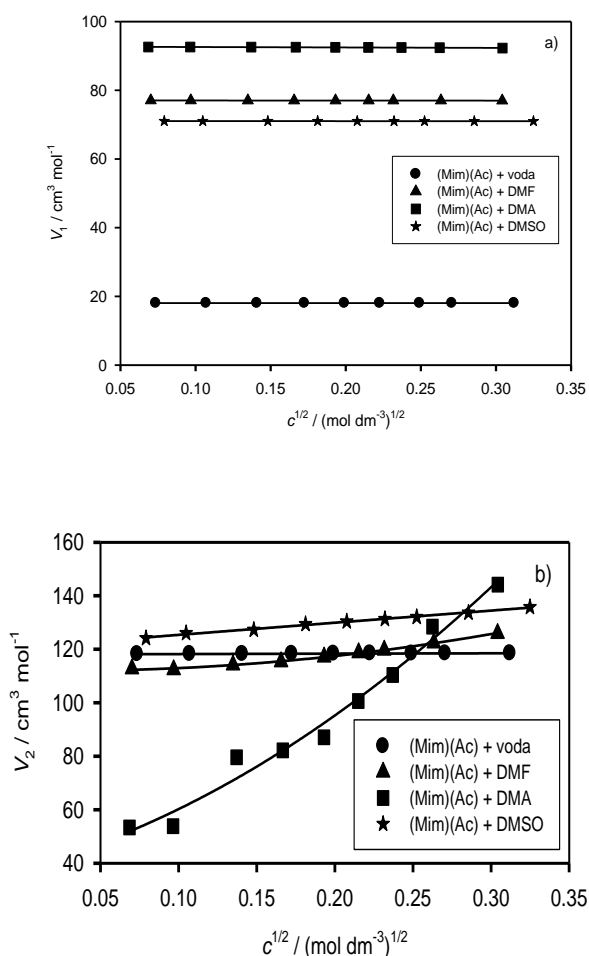
U ovom radu provedena su ispitivanja volumetrijskih svojstava otopina ionske tekućine na bazi imidazolijevog kationa i acetatnog aniona. Kemijski spoj upotrijebljen u ovom radu je 1-metilimidazolijev acetat, [Mim][Ac], koji je sintetiziran u našem laboratoriju (vidi poglavlje 2.3.). Uz pomoć preciznog digitalnog mjerača gustoće marke Anton Paar (model DMA 4500M) izmjerena je gustoća svih otapala (vode, dimetil sulfoksida, *N,N*-dimetilacetamida i *N,N*-dimetilformamida) i svih radnih otopina pri osam zadanih temperatura od 5 °C do 40 °C. Dakle, za svaku radnu otopinu točno određenog molalитета i za sve radne temperature izmjerene su njihove gustoće. Te su vrijednosti prikazane u tablicama 2 a) i 2 b). Podaci za gustoće korištenih otapala dobro se slažu s literaturnim podacima. Ukoliko pogledamo tablicu 2 a) i 2 b) te grafički prikaz ovisnosti gustoće otopina o molalitetu pri različitim temperaturama (vidi slike 8, 9, 10 i 11) možemo primijetiti da gustoća kontinuirano opada s porastom temperature. Pri konstantnoj temperaturi (vidi sliku 12.) gustoća raste s porastom molalитета u vodi, DMA i DMF. U DMSO gustoća raste do otprilike  $m \approx 0,04 \text{ mol kg}^{-1}$  a potom opada.



Slika 12. Ovisnost gustoće [Mim][Ac] u različitim otapalima o molalitetu pri 293.15 K

Iz gustoća prikazanih u tablicama 2 a) i 2 b) izračunati su prividni molarni volumeni ( $V_\phi$ ) otopina [Mim][Ac] u različitim otapalima korištenjem izraza (22).

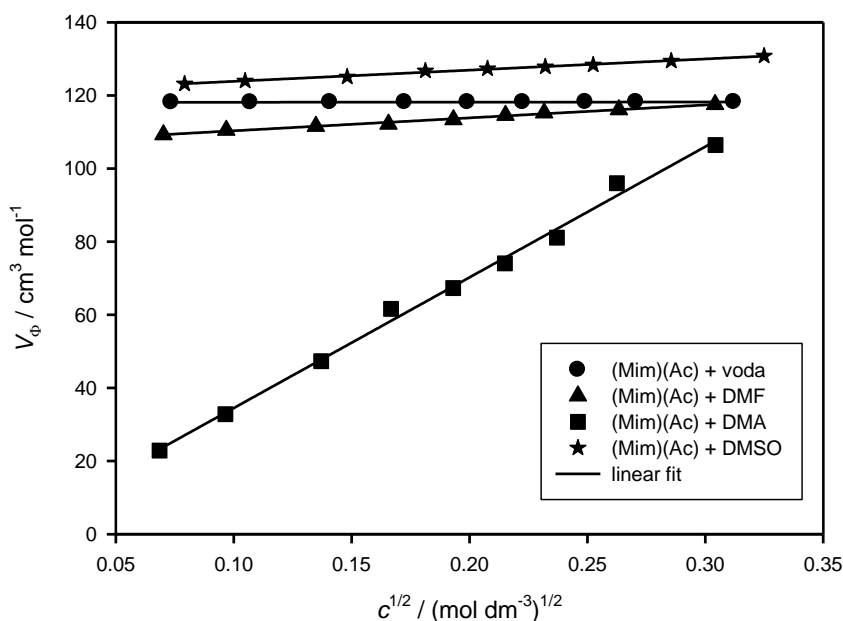
Parcijalni molarni volumen različitih otapala ( $\bar{V}_1$ ) i  $[\text{Mim}][\text{Ac}]$  ( $\bar{V}_2$ ) izračunati su pomoću programa Excel korištenjem izraza (51) i (52). Vrijednosti  $V_\phi$ ,  $\bar{V}_1$  i  $\bar{V}_2$  pri različitim temperaturama za različita otapala predočena su u tablicama 4, 5, 6, 7. Iz prethodno navedenih tablica može se primijetiti da se vrijednosti  $\bar{V}_1$  gotovo ne mijenjaju s porastom molalитета pri stalnoj temperaturi. Vrijednosti  $\bar{V}_2$  umjereno rastu s porastom molalитета. Koncentracijska ovisnost  $\bar{V}_1$  i  $\bar{V}_2$  u pojedinom otapalu pri  $T = 293.15 \text{ K}$  predočena je i na slici 13.



Slika 13. Koncentracijska ovisnost a) parcijalnog molarnog volumena otapala,  $V_1$ , i b) parcijalnog molarnog volumena  $[\text{Mim}][\text{Ac}]$ ,  $V_2$ , u pojedinom otapalu pri  $T = 293.15 \text{ K}$

Na sljedećoj slici (vidi sliku 14) možemo vidjeti ovisnost prividnog molarnog volumena  $[\text{Mim}][\text{Ac}]$  u različitim otapalima o korijenu molariteta pri  $293.15 \text{ K}$

(Massonova jednadžba). Pri konstantom molaritetu vrijednost  $V_\phi$  raste s temperaturom, a pri konstantnoj temperaturi raste linearno s porastom koncentracije. Upravo ta linearna ovisnost u literaturi poznata je kao Massonova jednadžba (vidi izraz 23.).

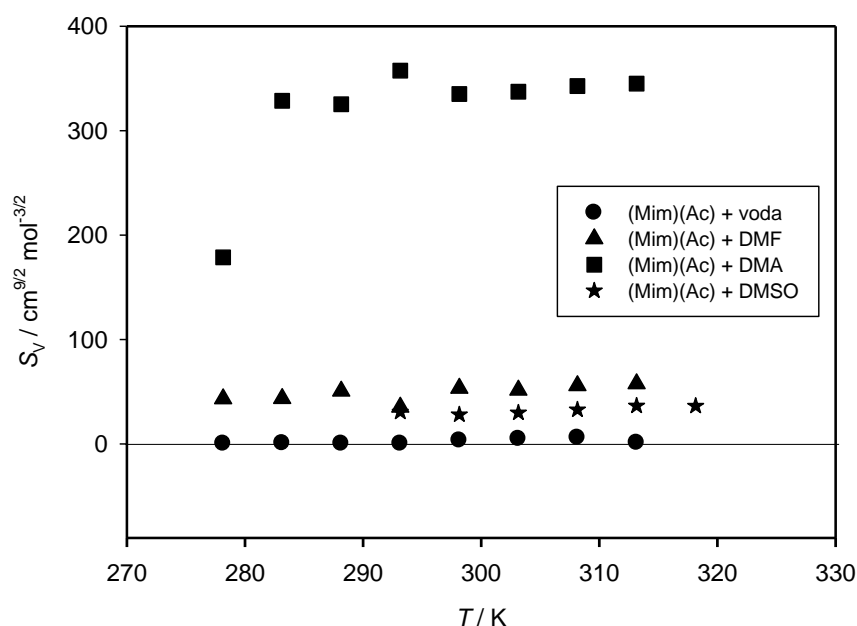


Slika 13. Ovisnost prividnog molarnog volumena [Mim][Ac] u različitim otapalima o korjenu molariteta pri 293.15 K (Massonova jednadžba)

Parametri Massonove jednadžbe su odsječak i nagib pravca (izraz 23); odsječak pravca je granična vrijednost prividnog molarnog volumena ( $V_\phi^0$ ), dok je nagib pravca interakcijski koeficijent ( $S_V$ ), koji nam govori o ion-ion interakcijama. Njegova negativna vrijednost upućuje na slabe, a pozitivna na jake ion-ion interakcije. Vrijednosti ovih parametara su prikazane za sva otapala pri svim temperaturama u tablici 8. zajedno sa njihovim standardnim devijacijama i regresijskim koeficijentom  $R^2$ . U nastavku, temperaturna ovisnost koeficijenta,  $S_V$  je prikazana na slici 14. Vidi se da interakcije rastu u sljedećem redu:

$$S_V (\text{voda}) < S_V (\text{DMSO}) < S_V (\text{DMF}) < S_V (\text{DMA}).$$

$$\text{S druge strane, } V_\phi^0 \text{ raste u nizu (vidi Tablicu 8.): } V_\phi^0 (\text{DMA}) < V_\phi^0 (\text{DMF}) < V_\phi^0 (\text{voda}) < V_\phi^0 (\text{DMSO}).$$



Slika 14. Temperaturna ovisnost Massonovog interakcijskog koeficijenta,  $S_V$ , za proučavane sustave

Ukoliko deriviramo polinomnu funkciju (54) u skladu sa izrazom (29) možemo izračunati graničnu prividnu molarnu ekspanzibilnost,  $E_{\Phi}^0$ . Ovo je jedan je najvažnijih indikatora koji se koriste kako bi se dobio uvid u svojstva stvaranja ili razlaganja strukture ionskih tekućina. Vrijednosti  $E_{\Phi}^0$  za ispitivane temperature u različita otapalima nalaze se u tablici 9. Promatrajući vrijednosti  $E_{\Phi}^0$  može se primijetiti da kad je otapalo voda dolazi do porasta granične prividne molarne ekspanzibilnosti s porastom temperature, dok kod svih ostalih otapala dolazi do pada vrijednosti  $E_{\Phi}^0$ . U istoj tablici navedene su vrijednosti Hepplerovog koeficijenta za ispitivane sustave (vidi izraz 55).

Prema vrijednostima Hepplerovih koeficijenata, ionske tekućine se mogu podijeliti u 3 skupine: a) „*structure-breaker*“ ili rušitelji strukture s negativnim koeficijentom, b) „*structure-maker*“ ili promotori strukture s pozitivnim koeficijentom i c) „*borderline*“ ili granični sa koeficijentom blizu nule. U slučaju [Mim][Ac] u DMF, DMA, i DMSO vrijednosti Hepplerovog koeficijenta su negativne, što upućuje da se ispitivana ionska tekućina u tim otapalima ponaša kao „*structure-breakers*“. Vrijednosti za [Mim][Ac] u vodi su oko nule, tako da se ispitivana ionska tekućina ponaša kao „*borderline*“.

## 5. ZAKLJUČCI

Nakon provedenih mjerenja te na temelju dobivenih rezultata za 1-metilimidazolijev acetat u vodi, dimetil sulfoksidu, *N,N*-dimetilacetamidu i *N,N*-dimetilformamidu mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- U našem laboratoriju sintetizirana je ionska tekućina [Mim][Ac] reakcijom 1-metilimidazoliuma i octene kiseline.
- Gustoća navedenih otopina ionske tekućine [Mim][Ac] u vodi, DMSO, DMA i DMF opada s porastom temperature. Pri konstantnoj temperaturi gustoća raste s molalitetom kod svih otapala, osim kod DMSO gdje doseže maksimum oko 0,04 mol kg<sup>-1</sup> a potom opada.
- Parcijalni molarni volumeni ispitivanih otapala ne pokazuju značajniju promjenu s koncentracijom.
- Parcijalni molarni volumeni 1-metilimidazolijev acetata u ispitivanim otapalima umjereno rastu s porastom koncentracije.
- Vrijednosti prividnih molarnih volumena pri stalnoj temperaturi rastu s porastom koncentracije.
- Vrijednosti graničnih prividnih molarnih volumena su pozitivne i mijenjaju se u slijedu:  $V_{\Phi}^{\circ}(\text{DMA}) < V_{\Phi}^{\circ}(\text{DMF}) < V_{\Phi}^{\circ}(\text{voda}) < V_{\Phi}^{\circ}(\text{DMSO})$
- Vrijednosti interakcijskih koeficijenata,  $S_V$ , su pozitivne u ispitivanim otapalima i mijenjaju se u slijedu:  $S_V(\text{voda}) < S_V(\text{DMSO}) < S_V(\text{DMF}) < S_V(\text{DMA})$ . Dakle, u DMA su najjače izražene ion-ion interakcije.
- U slučaju [Mim][Ac] u DMF, DMA i DMSO vrijednosti Hepplerovog koeficijenta su negativne, što ukazuje da se ispitivana ionska tekućina u tim otapalima može karakterizirati kao „*structure-breaker*“. Vrijednost Hepplerovog koeficijenta za [Mim][Ac] u vodi je blizu nule; u tom slučaju ispitivana ionska tekućina se ponaša kao „*borderline*“.

## 6. LITERATURA

1. Meindersma, G.W., Maase, M. and De Haan, A.B., Ionic Liquids, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (2007), (Ed.).
2. R. Tomaš, Imidazolium-based ionic liquids: some research methods, applications and physico-chemical properties, *Croat. Chem. Acta* **94** (2021) online first.
3. Michael Freemantle, An Introduction to Ionic Liquids, *The Royal Society of Chemistry* (2009)
4. Greer AJ, Jacquemin J, Hardacre C., Industrial Applications of Ionic Liquids, *Molecules*, (2020)
5. Kalb, R.S. Toward Industrialization of Ionic Liquids, *Commercial Applications of Ionic Liquids*; (2020)
6. Luo, Q.; Pentzer, E., Encapsulation of Ionic Liquids for Tailored Applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, (2020)
7. Elgharbawy, Amal & Azmi, Nor & Mohd-Salleh, H., Ionic liquids: promising solvents for halal industry, *Food Research*, **4** (2020)
8. Toledo Hijo, Ariel & Maximo, Guilherme & Costa, Mariana & Batista, Eduardo & Meirelles, Antonio, Applications of Ionic Liquids in the Food and Bioproducts Industries, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, (2016)
9. URL:  
[https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB5854297\\_EN.htm](https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB5854297_EN.htm) (28.09.2022.)
10. URL: [https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/b/b2/H2O\\_-\\_2d.svg/1200px-H2O\\_-\\_2d.svg.png](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/b/b2/H2O_-_2d.svg/1200px-H2O_-_2d.svg.png) (28.09.2022.)
11. URL:  
[https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB7854105\\_EN.htm](https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB7854105_EN.htm) (28.09.2022.)
12. URL:  
<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/a/ae/Dimethylsulfoxid.svg/1920px-Dimethylsulfoxid.svg.png> (28.09.2022.)

13. URL:  
[https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB8853004\\_EN.htm](https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB8853004_EN.htm)  
(28.09.2022.)
14. URL:  
[https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/f/fc/Structural\\_formula\\_of\\_dimethylacetamide.svg/1200px-Structural\\_formula\\_of\\_dimethylacetamide.svg.png](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/f/fc/Structural_formula_of_dimethylacetamide.svg/1200px-Structural_formula_of_dimethylacetamide.svg.png) (28.09.2022.)
15. URL:  
[https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB2854115\\_EN.htm](https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB2854115_EN.htm)  
(28.09.2022.)
16. URL :  
<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/a/aa/Dimethylformamide.svg/1200px-Dimethylformamide.svg.png> (28.09.2022.)
17. W. Qian, Y. Xu, H. Zhu, C. Yu, Properties of pure 1-Methylimidazolium Acetate ionic Liquid and Its Binary Mixtures with Alcohols, *J. Chem. Thermodynamics* 49, (2012) 87–94.
18. H. F. D. Almeida, H. Passos, J. A. Lopes-da-Silva, A. M. Fernandes, M. G. Freire, J. A. P. Coutinho, Thermophysical properties of five acetate-based ionic liquids, *J. Chem. Eng. Data*, 2012.
19. B. B. Gurung, M. N. Roy, Solute-Solvent Interactions in Industrially Important Solvent Media, *VDM Verlag Dr. Müller*, (2010)
20. URL: <http://www.colby.edu/chemistry/PChem/lab/PartMolalV.pdf>  
(03.10.2022.)
21. URL:  
<http://www.chem.arizona.edu/~salzmar/480a/480ants/mixpmqis/mixpmqis.html>  
(03.10.2022.)
22. URL: <http://www.le.ac.uk/chemistry/thermodynamics/pdfs/500/Topic0250.pdf>  
(03.10.2022.)
23. B. Adam, K. Zdzislaw, R. Tomaš, Volumetric studies of aqueous solutions of monosodium salts of some aliphatic dicarboxylic acids at 298.15 K, *A new method of data analysis, J. Mol. Liq.* **178** (2013)

24. M. Vraneš, A. Tot, St. Armaković, S. Armaković, S. Gadžurić, Structure making properties of 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium chloride ionic liquids, *J.Chem. Thermodyn*, **95** (2016)
25. P. A. Tipler, G. Mosca, *Physics for Scientists and Engineers*, Vol. 1, Worth Publishers, New York, 2008.
26. URL: <http://physics.info/expansion/> (08.10.2022.)
27. URL: <http://physics.info/expansion/summary.shtml> (08.10.2022.)
28. 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.
29. M. Vraneš, St. Armaković, A. Tot, S. Papović, N. Zec, S. Armaković, N. Banić, B. Abramović, S. Gadžurić, Structuring of water in the new generation ionic liquid Comparative experimental and theoretical study, *J. Chem. Thermodyn.* **93** (2016) 164 – 171.
30. L. G. Hepler, Thermal expansion and structure in water and aqueous solutions, *Can. J. Chem.* **47** (1969) 4613 – 4617
31. W. P. Mason (ur.), *Properties of Gases, Liquids, and Solutions: Principles and Methods*, Vol. 2 – dio A, *Academic Press Inc.*, (1965), str. 351-373
32. P. Frauenfelder, P. Huber, *Introduction to Physics: Mechanics, Hydrodynamics Thermodynamics*, Vol.1, *Ernst Reinhart Verlag*, Basel, 1965., str. 244-333
33. H. Jürgen Hinz, *Thermodynamic Data for Biochemistry and Biotechnology*, Vol. 1, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1986., str. 129-147.
34. URL:  
[http://www.mt.com/us/en/home/supportive\\_content/product\\_information\\_faq/Comparison\\_measuring\\_methods\\_for\\_DERE.html](http://www.mt.com/us/en/home/supportive_content/product_information_faq/Comparison_measuring_methods_for_DERE.html) (12.10.2022.)
35. M. Bončina, J. Cerar, A. Godec, B. Hribar Lee, A. Jamnik, J. Lah, A. Lajovic, M. Lukšič, Č. Podlipnik, I. Prisljan, J. Reščič, B. Šarac, M. Tomšič, G. Vesnaver, *Fizikalna kemija – praktikum*, Ljubljana: Založba UL FKKT, 2011, 7–9.
36. URL: <https://www.anton-paar.com/?eID=documentsDownload&document=3085&L=1> (13.10.2022.)