

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

VOLUMETRIJSKA SVOJSTVA OTOPINA 1-ETIL-3-METILIMIDAZOLIJEVOG KLORIDA U METANOLU PRI RAZLIČITIM TEMPERATURAMA

ZAVRŠNI RAD

ANAMARIA PENZA
Matični broj studenta : 316

Split, listopad 2018.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ
KEMIJA

VOLUMETRIJSKA SVOJSTVA OTOPINA 1-ETIL-3-METILIMIDAZOLIJEVOG KLORIDA U METANOLU PRI RAZLIČITIM TEMPERATURAMA

ZAVRŠNI RAD

ANAMARIA PENZA

Matični broj studenta : 316

Split, listopad 2018.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY
CHEMISTRY

VOLUMETRIC PROPERTIES OF SOLUTIONS OF 1-ETHYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM CHLORIDE IN METHANOL AT DIFFERENT TEMPERATURES

BACHELOR THESIS

ANAMARIA PENSA

Parent number: 316

Split, October 2018.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

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

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

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

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

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

VOLUMETRIJSKA SVOJSTVA OTOPINA 1-ETIL-3-METILIMIDAZOLIJEVOG KLORIDA U METANOLU PRI RAZLIČITIM TEMPERATURAMA

Anamaria Pensa, 316

Sažetak:

Mjerene su gustoće umjereno razrijeđenih otopina 1-etil-3-metilimidazolijevog klorida (EMImCl) u metanolu pri različitim temperaturama, $\Theta = 15, 20, 25, 30, \text{ i } 35 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Iz dobivenih gustoća, određena su volumetrijska svojstva (prividni i parcijalni molarni volumeni) EMImCl u metanolu. Prividni granični molarni volumen i interakcijski koeficijent izračunati su korištenjem Massonove jednadžbe . Iz prividnog graničnog molarnog volumena, određenog pri različitim temperaturama, izračunata je prividna granična molarna ekspanzibilnost za EMImCl u metanolu pri svim radnim temperaturama. Dobiveni podaci dali su uvid u svojstva EMImCl u metanolu.

Ključne riječi: 1-etil-3-metilimidazolijev klorid, metanol, ionske tekućine, volumetrijska svojstva

Rad sadrži: 36 stranica, 10 slika, 9 tablica, 0 priloga, 35 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. prof.dr.sc. Marija Bralić
2. doc.dr.sc. Lea Kukoč Modun
3. izv.prof.dr.sc. Renato Tomaš

Datum obrane: 1.listopada 2018.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

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

Scientific area: Natural Sciences

Scientific field: Chemistry

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology.

Mentor: Associate Professor Renato Tomaš, PhD

Technical assistance: Associate Professor Renato Tomaš, PhD

VOLUMETRIC PROPERTIES OF SOLUTIONS OF 1-ETHYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM CHLORIDE IN METHANOL AT DIFFERENT TEMPERATURES

Anamaria Pensa, 316

Abstract:

The densities of moderately dilute solutions of the 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride (EMImCl) in methanol were measured (using Anton-Paar DMA 4500M densimeter) at different temperatures, $\Theta = 15, 20, 25, 30$ and 35 °C. From the obtained density data, volumetric properties (apparent molar volumes and partial molar volumes) have been evaluated. The volumetric data have been analyzed using Masson's equation. The limiting apparent molar volume or partial molar volume at infinite dilution, and the slope of Masson's equation at different temperatures for EMImCl in methanol have been interpreted in terms of ion and ion-solvent interactions, respectively. In addition, negative values in the whole temperature range for the limiting apparent molar expansibility indicates structure breaking properties of EMImCl in methanol.

Keywords: 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride, methanol, ionic liquids, volumetric properties

Thesis contains: 36 pages, 10 figures, 9 tables, 0 supplements, 35 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. prof.dr.sc. Marija Bralić
2. doc.dr.sc. Lea Kukoč Modun
3. izv.prof.dr.sc. Renato Tomaš

Defence date: 1 October 2018

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

Završni rad izrađen je u Zavodu za fizikalnu kemiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Renata Tomaša, u razdoblju od travnja do rujna 2018. godine.

*Zahvaljujem se izv.prof.dr.sc. Renatu Tomašu na razumijevanju, strpljenju i savjetima
prilikom izrade i pisanja ovog rada.*

*Zahvaljujem se i prof.dr.sc. Mariji Bralić na pruženim savjetima prilikom izrade
konačne verzije ovog rada.*

Anamaria Pensa

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA:

1. Izmjeriti gustoće 1-etil-3-metilimidazolijevog klorida (EMImCl) u metanolu u području molalитета od $\approx 0,005$ do $\approx 0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ pri različitim temperaturama ($\Theta = 15, 20, 25, 30, \text{ i } 35 \text{ }^\circ\text{C}$).
2. Odrediti parcijalne molarne volumene metanola i EMImCl pri različitim temperaturama.
3. Odrediti prividni molarni volumen EMImCl u metanolu pri različitim temperaturama.
4. Odrediti parametre Massonove jednadžbe za EMImCl u metanolu pri različitim temperaturama: granični prividni molarni volumen i interakcijski koeficijent iona.
5. Odrediti prividnu molarnu ekspanzibilnost EMImCl u metanolu.
6. Raspraviti rezultate u svjetlu ion-ion i ion-otapalo međudjelovanja.

SAŽETAK:

Mjerene su gustoće umjereno razrijeđenih otopina 1-etil-3-metilimidazolijevog klorida u metanolu pri različitim temperaturama, $\Theta = 15, 20, 25, 30, \text{ i } 35 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Iz dobivenih gustoća, određena su volumetrijska svojstva (prividni i parcijalni molarni volumeni) EMImCl u metanolu. Prividni granični molarni volumen i interakcijski koeficijent izračunati su korištenjem Massonove jednadžbe. Iz prividnog graničnog molarnog volumena, određenog pri različitim temperaturama, izračunata je prividna granična molarna ekspanzibilnost za EMImCl u metanolu pri svim radnim temperaturama. Dobiveni podaci dali su uvid u svojstva EMImCl u metanolu.

Ključne riječi:

1-etil-3-metilimidazolijev klorid, metanol, ionske tekućine, volumetrijska svojstva

SUMMARY :

The densities of moderately dilute solutions of the 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride (EMImCl) in methanol were measured (using Anton-Paar DMA 4500M densimeter) at different temperatures, $\Theta = 15, 20, 25, 30$ and 35 °C. From the obtained density data, volumetric properties (apparent molar volumes and partial molar volumes) have been evaluated. The volumetric data have been analyzed using Masson's equation. The limiting apparent molar volume or partial molar volume at infinite dilution, and the slope of Masson's equation at different temperatures for EMImCl in methanol have been interpreted in terms of ion-ion and ion-solvent interactions, respectively. In addition, negative values in the whole temperature range for the limiting apparent molar expansibility indicates structure breaking properties of EMImCl in methanol.

Keywords:

1-ethyl-3-methylimidazolium chloride, methanol, ionic liquids, volumetric properties

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO	3
2.1. Svojstva, primjena i podjela otapala	3
2.2. Svojstva, dobivanje i upotreba metanola	5
2.3. Struktura, svojstva i primjena ionskih tekućina	7
2.4. Termodinamička svojstva otopina	10
2.4.1. Prividni i parcijalni molarni volumen	12
2.4.2. Ekspanzibilnost, kompresibilnost i koeficijent toplinske ekspanzije	16
2.4.3. Metode mjerenja gustoće	18
3. EKSPERIMENTALNI DIO	22
3.1. Materijali	22
3.2. Priprema otopine	22
3.3. Mjerenje gustoće otopina	23
3.4. Rezultati	25
3.4.1. Eksperimentalni podaci.....	25
3.4.2. Računski-volumetrijski podaci	28
4. RASPRAVA.....	33
5. ZAKLJUČCI	34
6. LITERATURA.....	35

1. UVOD

Ionske tekućine definiraju se kao organske soli koje su pri sobnoj temperaturi u tekućem stanju i tale se pri temperaturi nižoj od 100°C. Posjeduju jedinstvena svojstva poput neznatne hlapljivosti, nezapaljivosti i dobre stabilnosti te posebice mogućnosti reciklacije pa se koriste kao zamjena za tradicionalna organska otapala. Potrebno je istražiti njihovu toksičnost i utjecaj na zdravlje ljudi i okoliš kako bi se mogle koristiti u industrijskim omjerima. Posljednjih godina sve veći negativni učinci na okoliš i ljude, poput zagađenja zraka, tla i vode te promjena klime na globalnoj razini, posljedica su neprimjerene primjene raznih štetnih tvari koje se izravno ili neizravno primjenjuju u kemijskoj, petrokemijskoj, farmaceutskoj, biotehnološkoj i agrokemijskoj industriji.

Ionske tekućine najčešće sadrže asimetrični organski kation i anorganski anion. Ionske tekućine zasnovane na peteročlanom imidazolijevom kationu predmet su brojnih istraživanja. Taj organski kation pokazuje nisku simetriju u odnosu na anorganski anion (npr. kloridni ion). Neke od ionskih tekućina koje su zasnovane na imidazolijevom ionu su: 1-metil-, 1,2-dimetil-, 1,3-dimetil-, 1-etil-3-metil-, 1-butil-3-metil-, 1-heksil-3-metil-, 1-oktil-3-metil-, 1-decil-3-metil-, 1-dodecil-3-metilimidazolijum.

Određena fizikalno-kemijska svojstva ionskih tekućina kao što su topljivost, talište, polarnost, hidrofobnost, miješanje s drugim otapalima, viskoznost, indeks loma i gustoća mogu se podesiti određenim modifikacijama strukture kationa i aniona. Fizikalna svojstva ionskih kapljevina, poput viskoznosti, gustoće i površinske napetosti, ovise o veličini i simetriji iona, prisutnosti dugih alkilnih supstituenata u ionima, nukleofilnosti aniona te sposobnosti iona za stvaranje vodikovih veza. Zbog velikog broja različitih kombinacija kationa i aniona, velik je i broj mogućih kemijskih struktura ionskih tekućina s različitim fizikalno-kemijskim svojstvima. Upravo zbog toga ionske se tekućine opisuju kao „dizajnirana otapala“ (eng. designer solvents) jer se njihova svojstva mogu prilagoditi zahtjevima određenog procesa.

Danas su mnoge ionske tekućine komercijalno dostupne, a mogu se pripremiti relativno jednostavnim postupcima. Postupak sinteze ovih spojeva odvija se u dva koraka. Prvi korak je priprava željenog kationa reakcijom kvaternizacije tercijarnog

amina ili fosfina s odgovarajućim alkilirajućim reagensom. Drugi korak obuhvaća izmjenu aniona solima ili kiselinama koje sadrže željeni anion.

Ionske tekućine su se prvo počele upotrebljavati kao otapala u elektrokemiji (elektroliti u baterijama i kondenzatorima) te u gorivima i solarnim ćelijama, zbog dobre električne provodljivosti. Primjenjuju se u biotehnologiji u različitim (bio)katalizama i pročišćavanju proteina. Mogu se koristiti kao stacionarne faze u kromatografiji i u masenoj spektrofotometriji, u separacijskoj tehnologiji kao tekući kristali, kao predlošci za sintezu nanomaterijala te pri izradi visokovodljivih materijala. Ionske tekućine koriste se i kao medij za pohranjivanje latentne topline, a u farmaciji kao dezinficijensi i proizvodi za osobnu njegu. Svoju su ulogu pronašle i u reakcijama polimerizacije, konverziji biomase te otapanju i regeneraciji celuloze.

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

2. OPĆI DIO

2.1. Svojstva, primjena i podjela otapala

Otapala su tekućine koje otapaju drugu tekućinu, čvrstu tvar ili plin, a otapanjem se dobije otopina. Otapalo je sastojak otopine kojeg ima u većoj količini nego ostalih sastojaka. U širem smislu, otapalo se može svrstati u kemijski reagens koji kemijskom reakcijom prevodi čvrste tvari u otopine, npr. mineralne kiseline koje otapaju metale. U užem smislu, pojam otapala odnosi se na organska otapala, hlapljive tekućine različita sastava. Najčešće otapalo je voda. Voda je polarna molekula s parcijalno negativnim nabojem (δ^-) na kisikovom atomu i parcijalno pozitivnim nabojem (δ^+) na vodikovim atomima. Odlikuje se izvrsnim kapacitetom otapanja različitih vrsta tvari. Zbog svoje polarnosti, može ostvarivati elektrostatske interakcije s drugim polarnim molekulama i ionima zbog čega je najčešći izbor otapala za soli. Prilikom otapanja soli u vodi, molekule vode razdvajaju, okružuju i raspršuju ione u otopinu.

Ostala otapala uglavnom su organski spojevi. Za uspješnost otapanja dovoljno je da veze između čestica otapala odgovaraju vezama između čestica tvari koja se otapa, kao što je kod kemijskih spojeva slična sastava i građe. Slabo polarne ili nepolarne tvari s ugljikovodičnim lancem, npr. masti, lako će se otapati u nepolarnim otapalima kao što su ugljikovodici, a polarne tvari, npr. anorganske soli, dobro će se otapati u vodi. Mjerilo polarnosti otapala je dielektrična konstanta. To je mjera sposobnosti tvari da smanji elektrostatske sile između dva nabijena tijela. U procesu otapanja tvari u određenim vrstama otapala vrlo je važna solvatacija, odnosno spajanje molekula otapala s ionima, molekulama i koloidnim česticama otopljene tvari u više ili manje stabilne tvorevine, koje nazivamo solvati. Solvatacija znatno utječe na ravnotežu i brzinu kemijskih reakcija u otopinama.

Otapala se primjenjuju pri provođenju kemijsko-tehnoloških operacija i separacijskih tehnika (ekstrakcija, ekstrakcijska destilacija), kao medij za odvijanje mnogih vrsta kemijskih reakcija, kao sastavni dijelovi lakova, tiskarskih boja i ljepila, za odmašćivanje metala i pri kemijskom čišćenju tekstila. Pri ocjeni uporabne vrijednosti otapala treba u obzir se uzima njihovu zapaljivost i fiziološki učinak.

Otapala se dijele na nepolarna, polarna protonska (disocijacijom daju proton) i polarna aprotonska (nemaju proton koji disocira). Nepolarna otapala prikazana su u tablici 1, polarna protonska u tablici 2, a polarna aprotonska otapala u tablici 3. Prikazane su strukturne formule, temperature vrenja i dielektrične konstante¹ za pojedina otapala.

Tablica 1. Nepolarna otapala

OTAPALO	STRUKTURNA FORMULA	TEMPERATURA VRENJA / °C	DIELEKTRIČNA KONSTANTA
Heksan	$CH_3-(CH_2)_4-CH_3$	69	2,0
Benzen	C_6H_6	80	2,3
Toluen	$C_6H_5-CH_3$	111	2,4
Dietil eter	$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$	35	4,3
Kloroform	$CHCl_3$	61	4,8
Etil acetat	$CH_3-C(=O)-O-CH_2-CH_3$	77	6,0

Tablica 2. Polarna protonska otapala

OTAPALO	STRUKTURNA FORMULA	TEMPERATURA VRENJA / °C	DIELEKTRIČNA KONSTANTA
Acetatna kiselina	$CH_3-C(=O)OH$	118	6,2
n-Butanol	$CH_3-(CH_2)_3-OH$	118	18,0
Izopropanol	$CH_3-CH(-OH)-CH_3$	82	18,0
Etanol	CH_3-CH_2-OH	79	24,0
Metanol	CH_3-OH	65	33,0
Voda	H-O-H	100	80,0

Tablica 3. Polarna aprotionska otapala

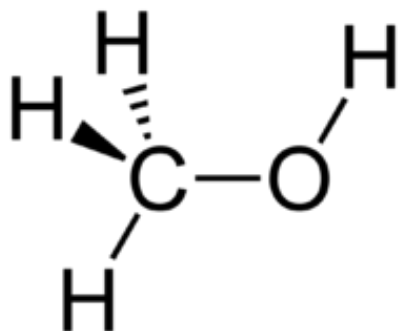
OTAPALO	STRUKTURNA FORMULA	TEMPERATURA VRENJA / °C	DIELEKTRIČNA KONSTANTA
1,4-dioksan	$C_4H_8O_2$	101	2,3
Tetrahidrofuran	C_4H_8O	66	7,5
Diklormetan	CH_2Cl_2	40	9,1
Aceton	$CH_3-C(=O)-CH_3$	56	21,0
Acetonitril	$CH_3-C\equiv N$	82	37,0
Dimetilformamid	$H-C(=O)N(CH_3)_2$	153	38,0

2.2. Svojstva, dobivanje i upotreba metanola

Metanol (CH_3OH) je najjednostavniji alkohol s jednim ugljikovim atomom. To je zasićeni alifatski primarni alkohol, građen od metilne i hidroksilne skupine. Na slici 1 prikazana je strukturna formula metanola. To je bezbojna, neutralna i zapaljiva tekućina s karakterističnim mirisom. Vrelište metanola je na $64,5 - 64,7$ °C, a ledište je na $-97,8$ °C.

Metanol se miješa u svim omjerima s vodom, etanolom, eterom i drugim organskim otapalima. Otapa mnoge anorganske soli i nitrocelulozu, a u manjoj mjeri i masti, ulja i smolne kiseline. Miješanjem s vodom nastaju vodikove veze između molekula vode i metanola. Metanol je vrlo otrovan. Za razliku od etanola ne koristi se kao sastojak alkoholnih pića. Ciroza jetre i smanjenje vida javljaju se kao posljedice kroničnog trovanja, najčešće uslijed udisanja para. Zbog paralize centra za disanje koja se javlja kod akutnog trovanja može nastupiti i smrt. Letalna doza metanola je doza od 30mL koja može uzrokovati sljepilo ili smrt. U organizam može dospjeti kroz kožu, udisanjem i gutanjem. Djeluje depresivno na središnji živčani sustav (narkotik), a ako se proguta može doći do oštećenja probavnog sustava (želudac).²

Metanol zapaljen gori plavičastim plamenom. Gorenje metanola prikazuje se jednadžbom: $2CH_3OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 4H_2O$. Nepotpunim izgaranjem metanola nastaje vrlo štetan produkt, formaldehid.



Slika 1. Strukturna formula metanola

Metanol se u prirodi nalazi esterski vezan u biljnim tvarima kao što je lignin. Može se dobiti suhom destilacijom drveta i sintetski. Može se proizvesti iz različitih sirovina kao što su drvo, ugljen i prirodni plin. 1661. godine suhom destilacijom drveta dobivena je tekućina u kojoj je Robert Boyle zapazio metanol. 1857. godine Berthelot je prvi sintetizirao metanol. U sljedećim je desetljećima jedini izvor metanola bila vodena frakcija dobivena pri suhoj destilaciji drveta. Prije nešto više od četrdeset godina, nakon usavršavanja industrijske proizvodnje, realizirana je sinteza metanola iz ugljikovog monoksida i vodika koja je nadmašila suhu destilaciju drveta. Danas se koristi niskotlačni postupak uz katalizator na osnovi bakra, a sintezni se plin dobiva iz prirodnoga plina, ostataka prerade nafte ili rasplinjavanjem ugljena. Metanol se također dobiva i kao jedan od produkata kontrolirane oksidacije zemnog plina sa zrakom. Nastaju i drugi alkoholi te aldehidi, ketoni i organske kiseline.

Najveća količina metanola troši se za sintezu formaldehida i kao dodatak vodi u hladnjacima automobila. Upotrebljava se kao otapalo, kao dodatak velikom broju kemikalija koje se proizvode u malim količinama, kao sirovina za proizvodnju octene kiseline i nekih polimernih materijala, kao organsko otapalo i razrjeđivač, dodatak motornom gorivu, sredstvo za denaturiranje i drugo. Metanol je sirovina za biotehničku proizvodnju bjelančevina jednostaničnih mikroorganizama, vitamina B_{12} , nekih aminokiselina i organskih kiselina.^{3,4}

2.3. Struktura, svojstva i primjena ionskih tekućina

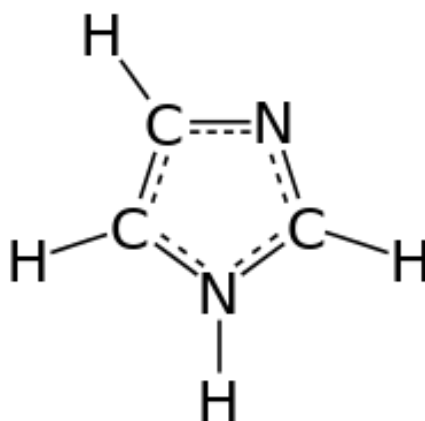
Ionske tekućine (eng. Ionic Liquids, ILs) organske su soli s temperaturom tališta nižom od 100 °C. Specifične su po tome što, za razliku od klasičnih otapala, nisu građene od molekula, već od iona. Ionske tekućine sastoje se od velikog organskog kationa i organskog ili anorganskog aniona, koji je obično slabo bazičan. Organski kationi prisutni u ionskim tekućinama su derivati imidazola, piridina, piperidina, pirolidina, amonijevi te rjeđe fosfonijevi kationi. Anioni prisutni u ionskim tekućinama mogu biti jednostavni halogenidi ($[Br]$, $[Cl]$), ali i složeniji spojevi poput tetrakloraluminata ($[AlCl_4]^-$), heksafluorofosfata ($[PF_6]^-$), tetrafluoroborata ($[BF_4]^-$), bis(trifluormetilsulfonyl)imida ($[N(SO_2CF_3)_2]^-$), alkil-sulfata ($[RSO_4]^-$), alkil-sulfonata ($[RSO_3]^-$), p-toluensulfonata ($[CH_3C_6H_4SO_3]^-$), acetata ($[CH_3CO_2]$), i trifluoracetata ($[CF_3CO_2]^-$).

Niska temperatura tališta najistaknutije je svojstvo ionskih tekućina, a posljedica je male vrijednosti energije kristalne rešetke zbog velikih i asimetričnih kationa i aniona pravilne strukture te zbog slabih interakcija između iona koje su uzrokovane delokaliziranim nabojem na kationu i anionu. Karakteristike poput viskoznosti, površinske napetosti i gustoće ovise o duljini alkilnih lanaca, obliku ili simetriji kationa dok svojstva poput toplinske stabilnosti i miješanja s vodom ili organskim otapalima uglavnom ovise o prirodi aniona. Zbog jedinstvenih svojstava poput nezatne hlapljivosti, nezapaljivosti i dobre stabilnosti te posebice mogućnosti reciklacije, ionske tekućine se koriste kao zamjena za tradicionalna organska otapala. Da bi se mogle koristiti u industrijskim omjerima, potrebno je istražiti njihovu toksičnost i mogući utjecaj na zdravlje ljudi i okoliš. Njihova velika viskoznost opada s porastom temperature i asimetrije aniona, a polarnost ionskih tekućina je između vode i kloriranih otapala te zato imaju dobru sposobnost otapanja organskih, anorganskih i polimernih spojeva. Procjenjuje se da su u literaturi opisani postupci pripreve za oko 103 različite ionske tekućine, a čak je 1/3 tih spojeva komercijalno dostupna. Upravo zbog toga ionske se tekućine često nazivaju i dizajniranim otapalima (eng. designer solvents).⁵

Ionske tekućine su se prvo počele upotrebljavati kao otapala u elektrokemiji (elektroliti u baterijama i kondenzatorima) te u gorivima i solarnim ćelijama, zbog dobre električne provodljivosti. Primjenjuju se u biotehnologiji u različitim

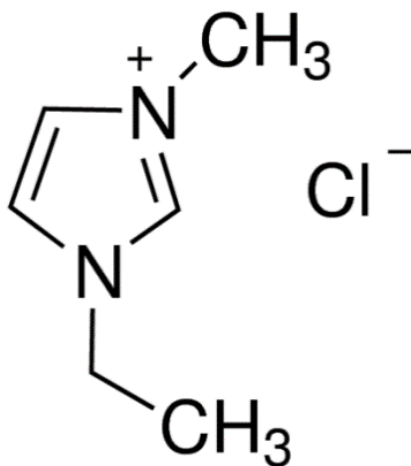
(bio)katalizama i pročišćavanju proteina. Zbog netopljivosti ionskih tekućina u velikom broju organskih otapala mogu se koristiti u dvofaznim sustavima, npr. za uklanjanje metala iz otpadnih voda i uklanjanje sumpornih spojeva iz plinova. Također, mogu se koristiti kao stacionarne faze u kromatografiji i u masenoj spektrofotometriji, u separacijskoj tehnologiji kao tekući kristali, kao predlošci za sintezu nanomaterijala te pri izradi visokovodljivih materijala. Ionske tekućine koriste se i kao medij za pohranjivanje latentne topline, a u farmaciji kao dezinficijensi i proizvodi za osobnu njegu. Svoju ulogu pronašle su i u reakcijama polimerizacije, konverziji biomase te otapanju i regeneraciji celuloze.

Najproučavaniji kationi u ionskim tekućinama bazirani su na imidazolijevom prstenu. Imidazolijev prsten sadrži dva dušikova i tri ugljikova atoma povezana u peteročlani prsten s dvije nezasićene veze. Zbog posjedovanja šest π -elektrona imidazolijev prsten ponaša se kao aromatski spoj. Veoma je polaran i ima visoki dipolni moment što ga čini dobro topljivim u vodi. Imidazolijev prsten je amfoteran spoj, može biti i kiselina i baza. Na slici 2 prikazana je strukturna formula imidazolijevog prstena.^{6,7}



Slika 2. Strukturna formula imidazolijevog prstena

Ionska tekućina upotrebljavana za izradu ovog rada je 1-etil-3-metilimidazolijev klorid, prikazan na slici 3. To je sol imidazolijeva kationa s jednom etilnom i jednom metilnom skupinom koje su adirane na prsten te kloridnog aniona. Kemijska formula je $C_6H_{11}ClN_2$. Spoj je novije sintetiziran i dalje je prisutno mnogo nepoznanica o njegovim fizikalnim i kemijskim svojstvima kao i o utjecaju na zdravlje i okoliš.⁸



Slika 3. Strukturna formula 1-etil-3-metilimidazolijevog klorida

2.4. Termodinamička svojstva otopina

Otopina u širem smislu homogena je smjesa u kojoj se sastojci nalaze u molekularnom razdjeljenju (prava otopina) ili koloidnom razdjeljenju (koloidna otopina). Postoji u sva tri agregatna stanja: plinska smjesa, smjesa kapljevina i čvrsta otopina. Otopina u užem smislu je samo tekuća otopina, ponajprije ona nastala otapanjem čvrste tvari u otapalu. Ovisno o količini otopljene tvari, otopina može biti zasićena, nezasićena i prezasićena.⁹

Otopina se opisuje ekstenzivnim svojstvima koja se mijenjaju promjenom količine tvari. To su svojstva koja ovise o veličini sustava. Vrijednost bilo koje ekstenzivne veličine dana je izrazom iz kojeg je vidljivo da ekstenzivna svojstva ovise o veličini sustava :

$$E = n \times E_m \quad (1)$$

Iz jednadžbe (1) izvodi se izraz za molarnu veličinu čiste tvari koja čini određenu smjesu. To je intenzivno svojstvo koje ne ovisi o veličini sustava :

$$E_m = \frac{E}{n} \quad (2)$$

Ekstenzivna veličina ovisi o tlaku (p), temperaturi (T) i o množini (n) svih komponenti prisutnih u sustavu (n_1, n_2, \dots, n_i) pa vrijedi izraz :

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

Potpuni diferencijal funkcije (3) je :

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

Ako su p i T konstantni onda vrijedi izraz koji predstavlja diferencijalnu promjenu termodinamičke veličine (∂E) u odnosu na diferencijalnu promjenu množine promatrane komponente „i“ (∂n_i) pri konstantnoj temperaturi, tlaku i množini ostalih komponenata :

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

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

Parcijalne molarne veličine od posebnog su značaja za višekomponentne sustave, jer izražavaju svojstva pojedinih komponenata u funkciji sastava takvog sustava. Dok u idealnim otopinama niz intenzivnih svojstava komponenata (molarni volumen, molarna unutarnja energija, molarna entalpija, molarna Gibbsova funkcija i dr.) ima istu vrijednost kao i kod komponenata u čistom stanju, u neidealnim otopinama ta svojstva ovise o sastavu.

Kemijski potencijal, tj. parcijalna molarna slobodna Gibbsova energija, osnova je za proučavanje otopine. Ako se promatra dvokomponentna otopina, promjena slobodne Gibbsove energije s koncentracijom pri konstantnoj temperaturi i tlaku dana je izrazom:

$$dG = \left(\frac{\delta G}{\delta n_1} \right)_{n_2} dn_1 + \left(\frac{\delta G}{\delta n_2} \right)_{n_1} dn_2, \quad (6)$$

gdje je n_1 množina komponentne 1, a n_2 množina komponentne 2.

Pri promjeni množine komponentne 1, odnosno komponente 2, parcijalna molarna slobodna Gibbsova energija izražava se kao :

$$\mu_1 = \left(\frac{\delta G}{\delta n_1} \right)_{n_2} \quad (7)$$

$$\mu_2 = \left(\frac{\delta G}{\delta n_2} \right)_{n_1} \quad (8)$$

Kada se izrazi (7) i (8) uvrste u jednadžbu (6) dobije se izraz koji određuje promjenu slobodne Gibbsove energije s promjenom koncentracije^{10,11} :

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (9)$$

2.4.1. Prividni i parcijalni molarni volumen

Volumen je ekstenzivno svojstvo otopina. Funkcija je stanja i ovisi o tlaku, temperaturi i sastavu :

$$V = V(p, T, n_1, n_2, \dots) \quad (10)$$

Prostor koji zauzima masa određene tvari definira se kao specifični volumen.^{16,18} Predstavlja omjer volumena i mase.

$$v = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho} \quad (11)$$

Molarni volumen je volumen koji zauzima jedan mol tvari. Izražava se kao omjer molarne mase i gustoće.¹²

$$V_m = \frac{M}{\rho} \quad (12)$$

Molarni volumen za smjesu tvari računa se prema izrazu :

$$V_m = \frac{\sum_{i=1}^k x_i M_i}{\rho_{smjesa}}, \quad (13)$$

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

Parcijalni molarni volumen jedna je od parcijalnih molarnih vrijednosti otopina koja se mijenja u ovisnosti o koncentraciji. Parcijalni molarni volumen prikazuje se izrazom¹³ :

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\delta V}{\delta n_i} \right)_{T,p,n_j} \quad (14)$$

Izraz (14) može se definirati kao povećanje volumena nastalog dodatkom male količine komponente „i“ u smjesu podijeljen s množinom te komponente prilikom čega se T , p i množine ostalih komponenti (n_j) drže konstantnima. Drugi način definicije: povećanje volumena dobiveno dodatkom 1 mola komponente „i“ u beskonačno veliki uzorak

otopine. Parcijalni molarni volumen ne mora biti isti kao i volumen 1 mola čiste komponente, jer ovisi i o ostalim komponentama u toj otopini.^{14,15}

Izraz (12) prikazuje da je volumen ovisan o temperaturi, tlaku i sastavu otopine. Ovisnost volumena o svim parametrima dobije se derivacijom izraza (12) :

$$dV = \left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\delta V}{\delta p}\right)_{T,n} dp + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\delta V}{\delta n_i}\right)_{T,p,n} dn_i \quad (15)$$

U izraz (15) uveden je izraz (14) čime je dobiven izraz (16):

$$dV = \left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\delta V}{\delta p}\right)_{T,n} dp + \sum_{i=1}^k \bar{V}_i dn_i \quad (16)$$

Izraz (16) može se pojednostavniti održavanjem temperature i tlaka konstantnima. Tada vrijedi :

$$dV = \sum_{i=1}^k \bar{V}_i dn_i \quad (17)$$

Integracijom izraza (17) dobije se izraz :

$$V = \sum_{i=1}^k \bar{V}_i n_i , \quad (18)$$

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

Parcijalni molarni volumen teoretski je vrlo jednostavan, ali je u praksi njegovo određivanje komplicirano. Jedan od načina je da se drži jedan od sastojaka konstantnim dok se količina drugog sastojka mijenja u pravilnim razmacima koji omogućuju uvrštavanje podataka u neki matematički izraz kao na primjer u sljedećoj polinomnoj funkciji¹⁶ :

$$V (n_1 = 1, n_2) = \bar{V}_1 + a + bn_2^{\frac{3}{2}} + cn_2^2 + \dots \quad (19)$$

Vrijednosti a, b i c u izrazu (19) očitaju se s grafa. Tako se može izračunati parcijalni molarni volumen za komponentu 2:

$$\left(\frac{\delta V}{\delta n_2}\right)_{T,p,n_1} = \bar{V}_2 = 0 + a + bn_2^{3/2} + cn_2^2 + \dots \quad (20)$$

Kada se zna vrijednost \bar{V}_2 iz izraza (17) dobije se \bar{V}_1 ¹⁷ :

$$V = n_1\bar{V}_1 + n_2\bar{V}_2 = \bar{V}_1 + n_2\bar{V}_2 \quad (21)$$

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

$$V_\theta = \frac{V_{otopina} - V_{otapalo}}{n_{otopljena\ tvar}} \quad (22)$$

Ako se u izraz (22) uvrste već definirane vrijednosti dobije se sljedeći izraz:

$$V = n_1\bar{V}_1^0 + n_2V_\phi \quad (23)$$

Izrazi (23) i (17) vrlo su slični. $\bar{V}_1 = \bar{V}_1^0$ ako $n_2 \rightarrow 0$, prividni molarni volumen jednak je parcijalnom molarnom volumenu (granični parcijalni molarni volumen). Takvo definiranje predstavlja problem koji se može riješiti derivacijom s obzirom na n_2 :

$$\bar{V}_2 = \left(\frac{\delta V}{\delta n_2}\right) = V_\phi + n_2 \left(\frac{\delta V_\phi}{\delta n_2}\right) (T, p, n_1 = konst.) \quad (24)$$

Ako se iz izraza (23) izrazi \bar{V}_1 i uvrsti u vrijednost za \bar{V}_2 iz jednadžbe (24) dobije se izraz :

$$\bar{V}_1 = \frac{V - n_2\bar{V}_2}{n_1} = \left(\frac{1}{n_1}\right) \left[n_1\bar{V}_1^0 - n_2^2 \left(\frac{\delta V_\phi}{\delta n_2}\right) \right] \quad (25)$$

Poznavanjem V_ϕ kao funkcije n_2 moguće je odrediti \bar{V}_1 i \bar{V}_2 ¹⁸.

Mjerenjem gustoće prilikom eksperimenta uz jednostavan kemijski račun dobiju se vrijednosti za promjenu volumena otopine, dV . Volumen otapala prikazuje se izrazom:

$$V_{otapalo} = n_1 \overline{V}_1^0 = n_1 \frac{M_1}{\rho_1} \quad (26)$$

Volumen otopine prikazuje se izrazom :

$$V_{otopine} = \frac{m_{otopina}}{\rho} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{\rho}, \quad (27)$$

gdje su n_1 i M_1 vrijednosti za otapalo, a n_2 i M_2 vrijednosti za otopljenu tvar dok je ρ izmjerena gustoća otopine.

Ako se te dvije jednačbe uvrste u izraz :

$$V = n_1 \overline{V}_1 + n_2 \overline{V}_2 = \overline{V}_1 + n_2 \overline{V}_2 \quad (28)$$

dobije se izraz :

$$V_\theta = \frac{n_1 M_1 (\rho^0 - \rho)}{n_2 \rho \rho^0} + \frac{M_2}{\rho}, \quad (29)$$

koji se može pojednostavniti ako se uzme da je $n_2 = b$ (molalitet), a da je množina vode u 1000 grama otapala ($n_1 = 1000 / M_1$). Tada vrijedi izraz :

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

Za koncentracije elektrolita do $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ovisnost vrijednosti V_θ o drugom korijenu koncentracije ($c^{\frac{1}{2}}$) može se opisati Massonovom jednačbom¹⁹ :

$$V_\theta = V_\theta^0 S_V c^{\frac{1}{2}}, \quad (31)$$

gdje je V_θ^0 granični prividni molarni volumen i jednak je parcijalnom molarnom volumenu pri beskonačnom razrjeđenju kada $c \rightarrow 0$; S_V je Massonov koeficijent koji govori o ion-ion interakcijama, a dobije se kao nagib pravca jednačbe (31). Vrijednost V_θ^0 opisuje ion-otapalo interakcije (ionske solvatacije).²⁰

2.4.2. Ekspanzibilnost, kompresibilnost i koeficijent toplinske ekspanzije

Ekspanzibilnost i kompresibilnost svojstva su otopina kojima se opisuju promjene volumena otopine i njenih sastojaka u ovisnosti o termodinamičkim uvjetima. Ekspanzibilnost je težnja materijala prema promjeni oblika, površine ili volumena kao odgovor na promjenu temperature. Ekspanzibilnost može biti linearna, površinska i volumna. Za slučaj kapljevine, volumna ekspanzija opisuje se izrazom²¹ :

$$\Delta V = \alpha_V V_0 \Delta T, \quad (32)$$

gdje je ΔV nastala promjena volumena, V_0 je volumen prije promjene temperature, α_V je koeficijent toplinske ekspanzije, a ΔT je promjena temperature.

Ekspanzibilnost nekog materijala može se općenito izraziti kao :

$$E = \alpha_V V_0 = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (33)$$

Koeficijent toplinske ekspanzije (α) opisuje način na koji materijal mijenja oblik pri promjeni temperature. Uvjeti su izobarni, a α_V ovisi o vrsti materijala i o temperaturi. Izmjerene α_V moguće je pronaći u literaturi. Za slučaj kapljevine volumni koeficijent toplinske ekspanzije ima oblik :

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_p \quad (34)$$

Za dvokomponentnu otopinu preuređivanjem izraza (33) dobije se parcijalna molarna ekspanzibilnost (\bar{E}_i) :

$$\bar{E}_i = \left(\frac{\delta V_i}{\delta T} \right)_p \quad (35)$$

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

$$E_\Phi = \left(\frac{\delta V_\Phi}{\delta T} \right)_p \quad (36)$$

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

$$\overline{E}_2 = E_\phi + b \left(\frac{\delta E_\phi}{\delta b} \right)_{T,p} \quad (37)$$

$$\overline{E}_1 = \overline{E}_1^0 \left(\frac{b^2}{M_1} \right) \left(\frac{\delta V_\phi}{\delta b} \right)_{T,p} \quad (38)$$

Pri radu parcijalna molarna ekspanzibilnost računa se iz utjecaja temperature na parcijalne molarne volumene.²²

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

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

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

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

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

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

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

K_T opada povećanjem gustoće.²³

Za eksperimentalne uvjete koristi jednadžba :

$$K_{\theta} = \frac{1000}{m\rho^0} (K - K^0) + KV_0, \quad (42)$$

gdje su K_{θ} i K^0 izotermne kompresibilnosti otopine i čistog sastojka, a ρ_0 je gustoća čistog otapala.²⁴

2.4.3. Metode mjerenja gustoće

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

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

Mnogo općenitija upotreba izraza gustoća je za količinu (mase, naboja, energije itd.) podijeljenu s dužinom, površinom ili volumenom.

Gustoća se može odrediti piknometrom, areometrom, hidrostatskom vagom i pomoću oscilirajuće U-cijevi.²⁵

Piknometar je posebna staklena tikvica koja služi za određivanje relativne gustoće tekućina. Na slici 4 prikazani su prazni piknometri, a na slici 5 prikazan je napunjen piknometar. U piknometru se prvo važe poznata tekućina a nakon nje nepoznata. Zatvara se staklenim čepom probušenim kroz sredinu kako bi mogao istjecati višak tekućine.

Prije vaganja piknometar treba biti čist i suh kako bi se izbjegla sistematska pogreška i kako bi se dobio što točniji iznos njegove mase. Čisti se destiliranom vodom, a posuši etanolom. Ako je uliveno previše tekućine, višak će izaći kroz cjevčicu na čepu. Čep i piknometar potrebno je tada obrisati papirnatim ubrusom i posušiti.



Slika 4. Prazni piknometri



Slika 5. Napunjen piknometar

Gustoća se određuje u nekoliko koraka. Prvo se izvažuje masa praznog piknometra zajedno sa staklenim čepom, m_{pik} . Piknometar se napuni danom tekućinom i izvažuje se masa piknometra s tekućinom, $m_{pik+tek}$. Zatim se napuni danom vodom (poznate gustoće) i izvažuje se piknometar s vodom, $m_{pik+voda}$. Gustoća se izračuna uz pomoć izraza :

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

Areometar je instrument kojim se određuje gustoća tekućina. Prikazan je na slici 6. Ova metoda može se koristiti samo onda kada je dovoljno tekućine na raspolaganju. Areometar se sastoji od šupljeg vretenastog tijela načinjenog od stakla koje je na donjem dijelu opterećeno olovnim kuglicama, a gornji dio se produžuje u usku cijev u kojoj se nalazi skala s oznakama gustoće. Areometar se uranja u tekućinu čiju gustoću mjerimo. Ako je tekućina gušća pružat će veći otpor areometru pa on neće tonuti. Na skali areometra ovisno o njegovom potonuću direktno očitamo gustoću tekućine. Najčešće se tekućina stavlja u menzuru od 300ml. U menzuru se ulije 250 ml tekućine i lagano pušta areometar. Areometar ne smije doticati stijenke niti dno menzure nego mora slobodno plutati u menzuri.²⁶

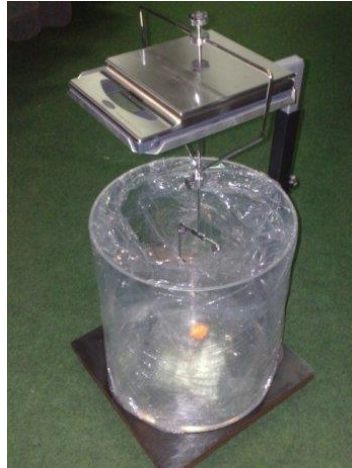


Slika 6. Areometar

Hidrostatska vaga često se koristi za mjerenje gustoće tekućine i to pri atmosferskom tlaku i umjerenoj temperaturi. Prikazana je na slici 7. Mjerenje gustoće vrlo je jednostavno. Ronilac, staklena metalna kugla ili cilindar, obješen je pomoću tanke Pt žice na kuku koja visi s dna vage. Tekućina, čiju gustoću se mjeri, nalazi se u termostatiranoj ćeliji s uzorkom ispod vage, a ronilac je potpuno uronjen u uzorak tekućine. Prividan gubitak stvarne težine ronioca predstavlja težinu istisnute tekućine. Gustoća tekućine računa se pomoću izraza :

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

U izrazu m_s predstavlja stvarnu masu ronioca, m_{ss} predstavlja prividnu masu ronioca uronjenog u uzorak tekućine, a V_s predstavlja volumen ronioca. ²⁷



Slika 7. Hidrostatska vaga

Metoda korištena u ovom radu je metoda s oscilirajućom U-cijevi koja pokazuje najveće preciznosti u mjerenju gustoće. Uređaj, digitalni mjerač gustoće (denzitometar), sadrži mehanički oscilator, šuplju staklenu cijev u obliku slova U, koja vibrira na određenoj frekvenciji. Sadržava i ugrađene visoko-precizne termostate za održavanje temperature stalnom tijekom mjerenja. Punjenje cjevčice uzorkom dovodi do promjene frekvencije. Što je veća masa uvedenog uzorka to će biti niža frekvencija na kojoj će cjevčica oscilirati. Poznavanjem ove frekvencije računalo izračuna gustoću unesenog uzorka. Ova metoda zahtijeva umjeravanje sa zrakom i destiliranom vodom. Digitalni mjerač gustoće (denzitometar) prikazan je na slici 8. ²⁸



Slika 8. Digitalni mjerač gustoće (denzitometar)

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Kemikalije korištene u eksperimentalnom radu su 1-etil-3-metilimidazolijev klorid 98%-tne čistoće (Ionic Liquids Tehnologies), metanol i redestilirana voda. Molarna masa 1-etil-3-metilimidazolijevog klorida iznosi $146,62 \text{ g mol}^{-1}$. Spoj je krutina bijele boje bez mirisa.²⁹

3.2. Priprema otopine

1-etil-3-metilimidazolijev klorid topljiv je u metanolu. Za provedbu eksperimenta pripremljene su metanolne otopine 1-etil-3-metilimidazolijevog klorida u rasponu molalitetu od $\sim 0,005$ do $\sim 0,1 \text{ mol kg}^{-1}$. Devet otopina pripremljeno je vaganjem uzorka i metanola na analitičkoj vagi (Scaltec) točnosti $\sim 0,0001 \text{ g}$. Točni molaliteti pojedinih otopina izračunati su pomoću izraza (46) i prikazani su u tablici 4.

$$b = \frac{m_{EMImCl}}{m_{otopalo} \times M_{EMImCl}} \quad (46)$$

Tablica 4. Molaliteti otopina (EMImCl + metanol)

Redni broj otopine	$b/\text{mol kg}^{-1}$
1	0,0050
2	0,0120
3	0,0207
4	0,0304
5	0,0463
6	0,0480
7	0,0649
8	0,0788
9	0,1060

3.3. Mjerenje gustoće otopina

U eksperimentalnom radu korištena je denzitometrijska metoda mjerenja gustoće pomoću oscilirajuće U-cijevi. Korišten je uređaj marke Anton Paar model DMA 4500M. Prikazan je na slici 9. Uređaj omogućuje jednostavan princip rada i kontrolu samog procesa mjerenja. Uređaj sadrži oscilirajuću U-cijev, integrirani referentni oscilator, platinsku Peltierovu termostatsku jedinicu te jedinicu za automatsku korekciju viskoznosti. Uređaj automatski vrši provjere punjenja U-cijevi uzorkom te nastale pogreške (najčešće mjehurići zraka) prijavljuje korisniku i dokumentira ih. Ubraja se u najpreciznije uređaje za mjerenje gustoće na tržištu i idealan je za korištenje u različitim znanstvenim i laboratorijskim istraživanjima.



Slika 9. Anton Paar model DMA 4500M

U uređaj se mora utisnuti približno 1 mL uzorka kako bi se izvršilo mjerenje. Uređaj elektronski pobuđuje senzor U-cijevi da istodobno titra na osnovnoj rezonantnoj frekvenciji i njenoj sekundarnoj frekvenciji. Referentni oscilator daje tempo oscilacijama, a mjere se karakteristike tih oscilacija. Oba oscilirajuća dijela nalaze se u izoliranoj posudi u toplinskom kontaktu. Ovakav smještaj omogućuje eliminaciju svih pogrešaka koje proizlaze iz temperaturnog stresa, a koje bi senzor mogao primijetiti. Iz

mjerenja se može utvrditi gustoća s velikom točnošću. Tehnički podaci uređaja prikazani su u tablici 5.

Mjerenje gustoće otopine 1-etil-3-metilimidazolijevog klorida u metanolu započinje utiskivanjem pripremljene otopine pomoću šprice u U-cijev denzitometra. Mjerenje se izvodilo pri različitim temperaturama od 15°C do 35°C s korakom od 5°C. Između svake izmjene uzoraka uređaj se morao očistiti. Za čišćenje je korištena redestilirana voda te zrak koji služi za ispuhivanje zaostalih kapljica nakon čišćenja. Na početku svakog radnog dana uređaj je kalibriran prema specifikacijama proizvođača.³⁰

Tablica 5. Tehnički podaci uređaja DMA 4500M (Anton Paar)

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

3.4. Rezultati

3.4.1. Eksperimentalni podaci

Mjerene gustoće otopina (EMImCl + metanol) pri svim radnim temperaturama prikazane su u tablici 6. Molaliteti (b) otopina pretvoreni su u množinske koncentracije ili molaritete (c) primjenom izraza :

$$c = \frac{1000\rho b}{(1000+bM)}, \quad (47)$$

gdje je M molarna masa EMImCl. Ove vrijednosti također su prikazane u tablici 6.

Tablica 6. Eksperimentalne gustoće (ρ) kao funkcije molaliteta (c) otopina (EMImCl + metanol) pri različitim temperaturama (T)

$c/mol\,dm^{-3}$	$c^{1/2} / (mol\,dm^{-3})^{1/2}$	$\rho/g\,cm^{-3}$
T = 288,15 K		
0,0000	0,0000	0,79664
0,0040	0,0631	0,79693
0,0080	0,0892	0,79736
0,0159	0,1262	0,79822
0,0238	0,1544	0,79834
0,0318	0,1783	0,79957
0,0397	0,1992	0,79975
0,0477	0,2184	0,80162
0,0594	0,2439	0,80170
0,0790	0,2811	0,80180
T = 293,15 K		
0,0000	0,0000	0,79198
0,0040	0,0629	0,79227
0,0080	0,0900	0,79270

Nastavak tablice 6.

$c/\text{mol dm}^{-3}$	$c^{1/2} / (\text{mol dm}^{-3})^{1/2}$	$\rho/\text{g cm}^{-3}$
0,0158	0,1258	0,79357
0,0237	0,1540	0,79370
0,0316	0,1778	0,79493
0,0395	0,1987	0,79512
0,0474	0,2177	0,79701
0,0591	0,2432	0,79709
0,0630	0,2511	0,79719
T = 298,15 K		
0,0000	0,0000	0,78728
0,0040	0,0627	0,78758
0,0080	0,0887	0,78802
0,0157	0,1254	0,78888
0,0236	0,1535	0,78902
0,0314	0,1773	0,79027
0,0392	0,1981	0,79046
0,0471	0,2171	0,79236
0,0588	0,2425	0,79244
0,0781	0,2795	0,79254
T = 303,15 K		
0,0000	0,0000	0,78255
0,0040	0,0625	0,78286
0,0080	0,0884	0,78331
0,0156	0,1251	0,78418
0,0234	0,1531	0,78432
0,0312	0,1767	0,78557
0,0390	0,1975	0,78577
0,0470	0,2164	0,78770
0,0584	0,2417	0,78778
0,0776	0,2787	0,78788

Nastavak tablice 6.

$c/\text{mol dm}^{-3}$	$c^{1/2} / (\text{mol dm}^{-3})^{1/2}$	$\rho/\text{g cm}^{-3}$
T = 308,15 K		
0,0000	0,0000	0,77781
0,0040	0,0624	0,77812
0,0078	0,0882	0,77857
0,0155	0,1247	0,77946
0,0233	0,1526	0,77960
0,0311	0,1762	0,78084
0,0388	0,1970	0,78106
0,0466	0,2158	0,78301
0,0581	0,2410	0,78309
0,0772	0,2778	0,78319

3.4.2. Računski-volumetrijski podaci

Iz gustoća danih u tablici 6 izračunati su prividni molarni volumeni (V_ϕ) otopine (EMImCl + metanol) korištenjem jednadžbe (30).

Parcijalni molarni volumen metanola (\bar{V}_1) i EMImCl (\bar{V}_2) izračunati su korištenjem jednadžbi ³¹ :

$$\bar{V}_1 = \frac{M_1}{\rho_0} - \frac{M_1 b^{\frac{3}{2}}}{2000} \left(\frac{\delta V_\phi}{\delta \sqrt{b}} \right)_{p,T,n_2} \quad (48)$$

$$\bar{V}_2 = \frac{\sqrt{b}}{2} \left(\frac{V_\phi}{\delta \sqrt{b}} \right)_{p,T,n_1} + V_\phi \quad (49)$$

pomoću računalnog programa u Excelu. Vrijednosti $V_\phi, \bar{V}_1, \bar{V}_2$ pri različitim temperaturama prikazane su u tablici 7.

Granična vrijednost prividnog molarnog volumena (V_ϕ^0) i interakcijski koeficijent iona (S_V) EMImCl u metanolu određene su korištenjem Massonove jednadžbe (31). Parametri pravca V_ϕ^0 i S_V određeni su metodom najmanjih kvadrata (Slika 11) i prikazani su u tablici 8.

Ovisnost vrijednosti V_ϕ^0 o temperaturi može se opisati polinomom drugog reda. Za ispitivani sustav (EMImCl + metanol) dobiven je sljedeći polinom:

$$V_\phi^0 = 165,1504 - 0,0701T - 0,0006T^2 \quad (50)$$

Tablica 7. Prividni i parcijalni molarni volumeni sustava (EMImCl + metanol) pri različitim temperaturama

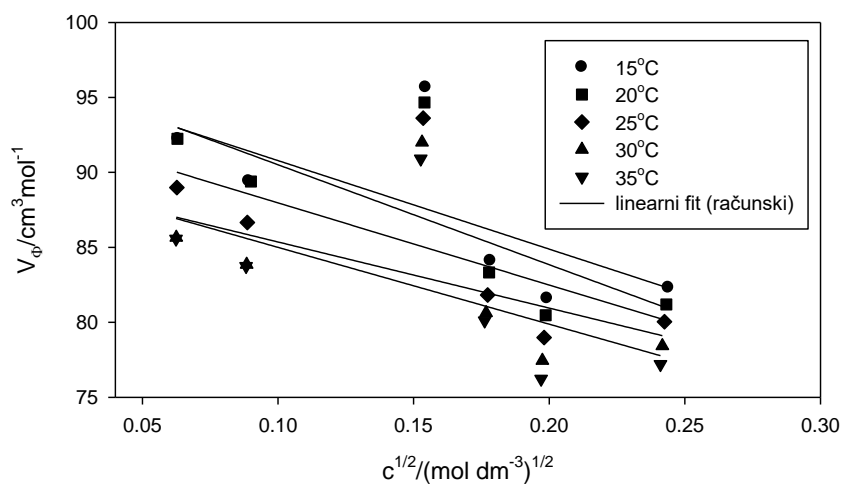
$c / \text{mol dm}^{-3}$	$V_{\phi} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_1 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_2 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
T = 288,15 K			
0,0040	92,24	40,22	92,74
0,0080	89,42	40,22	90,21
0,0159	63,65	40,22	64,68
0,0238	95,67	40,22	96,91
0,0318	84,11	40,22	85,65
0,0397	81,59	40,22	83,16
0,0477	62,67	40,22	64,50
0,0594	82,31	40,21	84,32
0,0790	106,62	40,21	108,94
T = 293,15 K			
0,0040	92,24	40,46	92,61
0,0080	89,39	40,46	90,00
0,0158	62,54	40,46	63,31
0,0237	94,66	40,45	95,59
0,0316	83,33	40,45	84,47
0,0395	80,47	40,45	81,64
0,0474	61,10	40,45	62,50
0,0591	81,19	40,45	82,69
0,0630	106,03	40,45	107,77
T = 298,15 K			
0,0040	88,99	40,70	89,65
0,0080	86,66	40,70	87,69
0,0157	61,40	40,70	62,75
0,0236	93,62	40,70	95,25
0,0314	81,82	40,70	83,84
0,0392	78,98	40,70	81,03
0,0471	59,49	40,70	61,87
0,0588	80,04	40,70	82,66

Nastavak tablice 7.

$c / \text{mol dm}^{-3}$	$V_{\phi} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_1 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_2 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
0,0781	105,43	40,70	108,47
T = 303,15 K			
0,0040	85,66	40,94	86,61
0,0080	83,86	40,94	85,34
0,0156	58,65	40,94	60,60
0,0234	92,01	40,94	94,37
0,0312	80,63	40,94	83,54
0,0390	77,45	40,94	80,42
0,0470	57,32	40,94	60,77
0,0584	78,43	40,93	82,23
0,0776	104,50	40,93	108,90
T = 308,15 K			
0,0040	85,56	41,20	86,42
0,0078	83,74	41,20	85,07
0,0155	56,63	41,20	58,38
0,0233	90,90	41,20	93,03
0,0311	80,11	41,20	82,74
0,0388	76,22	41,20	78,89
0,0466	55,61	41,20	58,72
0,0581	77,20	41,20	80,62
0,0772	103,85	41,20	107,82

Tablica 8. Parametri Massonove jednadžbe (31): odsječak pravca V_{ϕ}^0 i nagib pravca S_V sustava (EMImCl + metanol) u temperaturnom području od 288,15 K do 308,15 K

T/K	$V_{\phi}^0 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$S_V / \text{cm}^3 \text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-3/2}$
288,15	96,69	-59,04
293,15	97,17	-66,66
298,15	93,44	-54,78
303,15	89,77	-44,08
308,15	90,12	-51,24



Slika 10. Prividni molarni volumen prema $c^{1/2}$ (Massonova jednadžba) za sustav (EMImCl + metanol) pri različitim temperaturama

Derivacijom polinomne funkcije (50) u skladu s izrazom :

$$E_{\phi}^0 = \left(\frac{\delta V_{\phi}^0}{\delta T} \right)_P \quad (51)$$

dobivena je granična prividna molarna ekspanzibilnost, E_{ϕ}^0 . Vrijednost E_{ϕ}^0 za ispitivane temperature u sustavu (EMImCl + metanol) dane su u tablici 9.

Tablica 9. Granična prividna molarna ekspanzibilnost pri različitim temperaturama

T/K	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15
$E_{\phi}^0/cm^3mol^{-1} K^{-1}$	-0,416	-0,422	-0,428	-0,434	-0,439

4. RASPRAVA

Kemijski spoj korišten u ovom radu ionska je tekućina zasnovana na imidazolijevom kationu – 1-etil-3-metilimidazolijev klorid, EMImCl. Mjerene su gustoće (ρ) otopina EMImCl pri pet različitih temperatura od 15 °C do 35 °C korištenjem automatskog mjerača gustoće Anton Paar DMA4500 M (točnost mjerenja je $\pm 0,00001 \text{ g cm}^{-3}$). Za svaku radnu otopinu točno određenog molaliteta i za sve radne temperature izmjerene su njihove gustoće (vidi tablicu 6). Iz tablice 6 vidi se da vrijedost ρ raste s porastom koncentracije, a opada s porastom temperature. Iz gustoća danih u tablici 6 izračunati su prividni molarni volumen (V_Φ) otopine EMImCl u metanolu korištenjem jednadžbe (30). Parcijalni molarni volumen metanola (\bar{V}_1) i EMImCl (\bar{V}_2) izračunati su u Excelu³² korištenjem izraza (48) i (49). Vrijednosti V_Φ , \bar{V}_1 i \bar{V}_2 pri različitim temperaturama navedene su u tablici 7. Iz tablice 7 vidi se da se vrijednosti \bar{V}_1 praktički ne mijenjaju s koncentracijom pri stalnoj temperaturi. S druge strane, vrijednosti \bar{V}_2 polagano opadaju s porastom koncentracije.

Ovisnost vrijednosti V_Φ o drugom korijenu iz koncentracije ($c^{1/2}$) za ispitivani sustav (EMImCl + metanol) pri radnim temperaturama prikazana je na slici 11; pri stalnoj koncentraciji vrijednost V_Φ opada s temperaturom, a pri stalnoj temperaturi s porastom koncentracije. Ta linearna ovisnost u literaturi je poznata kao Massonova jednadžba.³³ Parametri jednadžbe (31) su odsječak i nagib pravca; odsječak pravca je granična vrijednost prividnog molarnog volumena (V_Φ^0), a nagib pravca je interakcijski ion-ion parametar (S_V). Te su vrijednosti za ispitivani sustav (EMImCl + metanol) pri radnim temperaturama prikazane u tablici 8. Vrijednost V_Φ^0 je pozitivna, a interakcijski S_V parametar ima negativnu vrijednost te ukazuje na slabu ionsku interakciju. Ovisnost vrijednosti V_Φ^0 o temperaturi opisana je polinomom drugog reda (vidi izraz (50)).

Derivacijom polinomne funkcije (50) prema izrazu (51) dobivena je granična prividna molarna ekspanzibilnost (E_Φ^0). Vrijednosti E_Φ^0 za ispitivane temperature u sustavu (EMImCl + metanol) dane su u tablici 9. Negativne vrijednosti E_Φ^0 ukazuju da ispitivana ionska tekućina 1-etil-3-metilimidazolijev klorid u metanolu pokazuje svojstva rušenja strukture otapala (eng. structure breaking properties) u skladu s literaturnim tumačenjem.^{34,35}

5. ZAKLJUČCI

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

- Gustoća otopina EMImCl u metanolu opada s temperaturom, a raste s porastom koncentracije.
- Parcijalni molarni volumen metanola ne pokazuje značajniju promjenu s koncentracijom.
- Parcijalni molarni volumen EMImCl polagano opada s porastom koncentracije.
- Pri stalnoj koncentraciji vrijednost V_{Φ} opada s temperaturom, a pri stalnoj temperaturi s porastom koncentracije.
- Granični prividni molarni volumen je pozitivan što ukazuje na jače ion-otapalo međudjelovanje.
- Vrijednost Massonovog koeficijenta, S_V je negativna te ukazuje na slabu ionsku interakciju.
- Negativna vrijednost za graničnu prividnu molarnu ekspanzibilnost, E_{Φ}^0 u cijelom temperaturnom području ukazuje da ispitivana ionska tekućina 1-etil-3-metilimidazolijev klorid pokazuje svojstvo rušenja strukture metanola.

6. LITERATURA

1. *I. Filipović, S. Lipanović*, Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1982, str. 396-417.
2. URL : <https://bs.wikipedia.org/wiki/Otapalo> (20.09.2018.)
3. URL : http://www.ttf.unizg.hr/b-news/news_upload_files/2013/vijest_04-10-2013_524e818660ff4/9_Opca_kemija_M_Cetina.pdf (20.9.2018)
4. URL : <https://hr.wikipedia.org/wiki/Metanol> (20.9.2018)
5. *A. Takeuchi, J. R. Katzer*, Mechanism of methanol formation, *J. Phys. Chem.*, **85** (1981) 937–939.
6. *D. Han, K. H. Row*, Recent Applications of Ionic Liquids in Separation Technology. *Molecules* **15** (2010) 2405-2426.
7. URL : <https://repositorij.vuka.hr/islandora/object/vuka:185/preview> (20.09.2018.)
8. URL : <https://hr.wikipedia.org/wiki/Polarnost> (20.09.2018.)
9. *F. H. Hurley, T. P. Wier*, The electrodeposition of aluminium from nonaqueous solutions at room temperature, *J. Electrochem. Soc.* **98** (1951) 207-212.
10. URL : <https://en.wikipedia.org/wiki/Imidazole> (20.09.2018.)
11. *R. L. Gardas, D. H. Dagade, J. A. P. Coutinho, K. J. Patil*, Thermodynamic Studies of Ionic Interactions in Aqueous Solutions of Imidazolium-Based Ionic Liquids [Emim][Br] and [Bmim][Cl], *J. Phys. Chem. B* **112** (2008) 3380-3389.
12. *R. L. Gardas, D. H. Dagade, S. S. Terdale, J. A. P. Coutinho, K. J. Patil*, Acoustic and volumetric properties of aqueous solutions of imidazolium based ionic liquids at 298.15 K, *J. Chem. Thermodynamics* **40** (2008) 695-701.
13. Material Safety Data Sheet, 1-etil-2-methylimidazolium Chloride, *Ionic Liquids Tehnologies*, 2011.
14. *V. Martinac*, Termodinamika, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Split, 2015, str. 1-11.
15. URL : <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=ekstenzivno+svojstvo> (21.09.2018.)
16. *B. B. Gurung, M. N. Roy*, Solute-Solvent Interactions in Industrially Important Solvent Media, VDM Verlag Dr. Müller, Saarbrücken, 2010, str. 29 – 39.
17. URL : <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=molarni+volumen> (21.09.2018.)
18. URL: <http://www.colby.edu/chemistry/PChem/lab/PartMolalV.pdf> (21.09.2018.)
19. *Hans-Jürgen Hinz*, Thermodynamic Data for Biochemistry and Biotechnology, Vol. 1, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1986, str. 129-147.
20. URL : <http://www.colby.edu/chemistry/PChem/lab/PartMolalV.pdf> (21.09.2018.)
21. URL : <http://www.jove.com/science-education/10082/determining-the-densityof-a-solid-and-liquid> (21.09.2018.)
22. URL : <http://katedre.mefos.hr/bmsmi/images/seminari/mohr.pdf> (22.09.2018.)
23. Instruction manual DMA 4500M, DMA 4500M and DMA 5000M, Anton Paar, Graz, 2012

24. URL : <https://hr.wikipedia.org/wiki/Areometar> (21.09.2018)
25. *P. A. Tipler, G. Mosca*, Physics for Scientists and Engineers, Vol. 1, Worth Publishers, New York, 2008.
26. URL : https://en.wikipedia.org/wiki/1-Ethyl-3-methylimidazolium_chloride (22.09.2018.)
27. *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.
28. *B. Adam, K. Zdzislaw, R. Tomaš*, Volumetric studies of aqueous solutions of monosodium salts of some aliphatic dicarboxylic acids at 298.15 K. A new method of data analysis, *J. Mol. Liquids* **178** (2013) 94-98.
29. *M. Deetlefs, K. R. Seddon*, (2010) Assessing the greenness of some typical laboratory ionic liquid preparations. *Green Chem.* **12** (2010) 17-30.
30. AZoM, Volume and Density Definitions and Determination Methods - Supplier Data By Micromeritics, Azo Materials, 2006.
31. *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.
32. *S. Dožić, M. Vraneš, S. Gadžurić*, Volumetric properties of ammonium nitrate in N-methylformamide, *J. Mol. Liquids* **193** (2004) 189–193.
33. *S. T. Handy*, Ionic Liquids – Classes and Properties, InTech, Rijeka, 2011.
34. *M. Glumac*, Volumetrijska svojstva vodenih otopina 1,2-dimetilimidazolijevog klorida pri različitim temperaturama, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, rujan 2016.
35. *I. Novaković*, Volumetrijska svojstva otopina 1,2-dimetilimidazolijevog klorida u metanolu pri različitim temperaturama, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, listopad 2016.