

Termodinamika, struktura i stabilnost simetričnih elektrolita u dvokomponentnim i trokomponentnim miješanim otapalima

Bošković, Perica

Doctoral thesis / Disertacija

2015

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:167:430550>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-25**

Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

PERICA BOŠKOVIĆ

**TERMODINAMIKA, STRUKTURA I STABILNOST
SIMETRIČNIH ELEKTROLITA U DVOKOMPONENTNIM I
TROKOMPONENTNIM MIJEŠANIM OTAPALIMA**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Split, srpanj 2015.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
POVJERENSTVO ZA OCJENU DOKTORSKOG RADA

Pristupnik Perica Bošković, dip.ing predao je izrađen doktorski rad dana

2. lipnja 2015.

Povjerenstvo u sastavu:

Izv. prof. dr. sc. Josipa Giljanović, Kemijsko-tehnološki fakultet Split,

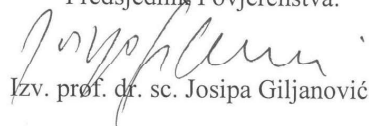
Doc. dr. sc. Renata Odžak, Prirodoslovno-matematički fakultet Split,

Izv. prof. dr. sc. Vesna Sokol, Kemijsko-tehnološki fakultet Split,

prihvatilo je izrađen doktorski rad dana 16. lipnja 2015.

Obrana doktorskog rada održat će se dana 15. siječnja 2015.

Predsjednik Povjerenstva:


Izv. prof. dr. sc. Josipa Giljanović

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

Potvrđuje se Povjerenstvo za obranu doktorskog rada u sastavu:

Izv. prof. dr. sc. Josipa Giljanović, Kemijsko-tehnološki fakultet Split,

Doc. dr. sc. Renata Odžak, Prirodoslovno-matematički fakultet Split,

Izv. prof. dr. sc. Vesna Sokol, Kemijsko-tehnološki fakultet Split.

Ujedno se potvrđuje da je doktorski rad obranjen dana 15. siječnja 2015.

Dekan:


Prof. dr. sc. Zoran Grubač



UDK: 544.018.4:542.61(043.3)

Znanstveno područje: prirodne znanosti

Znanstveno polje: kemija

Institucija u kojoj je rad izrađen: Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu,

Zavod za fizikalnu kemiju

Voditelj rada: Izv. prof. dr. sc. Vesna Sokol

Broj stranica: 156

Broj slika: 52

Broj tablica: 30

Broj literaturnih referenci: 121

Sastav povjerenstva za obranu:

Izv. prof. dr. sc. Josipa Giljanović, Kemijsko-tehnološki fakultet Split,

Doc. dr. sc. Renata Odžak, Prirodoslovno-matematički fakultet Split,

Izv. prof. dr. sc. Vesna Sokol, Kemijsko-tehnološki fakultet Split.

Rad je pohranjen u :

- knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Teslina 10/V,
- Sveučilišnoj knjižnici u Splitu, Ruđera Boškovića 31,
- Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice bb.

Tema rada prihvaćena je na 21. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu održanoj dana 27. veljače 2015. godine.

SAŽETAK

U ovom radu konduktometrijski je ispitano ponašanje natrijeva klorida i rubidijeva bromida u smjesama 2-metilpropan-2-ola i vode, kalijeva klorida u smjesama etanola i vode te cezijeva bromida u smjesama butan-2-ola i vode pri pet temperatura u temperaturnom području od 288.15 K do 308.15 K. Iz koncentracijske ovisnosti elektrolitne vodljivosti razrijeđenih otopina izvedene su granična molarna provodnost (Λ_0) i termodinamička konstanta ravnoteže za ionsku asocijaciju (K_A). U obradi je korišten model provodnosti utemeljen na jednadžbi Lee-Wheaton. Rješavanjem modela dobivene su i vrijednost asocijacijskog razmaka. S pomoću tog parametra procijenjeni su veličina i oblik ionskog para. Iz temperature ovisnosti K_A i Λ_0 dobivene su termodinamičke veličine za reakciju asocijacije (ΔG° , ΔH° i ΔS°) kao i aktivacijska entalpija ionskog gibanja (ΔH^*) pri 298.15 K.

Zatim je konduktometrijski ispitan natrijev bromid u trokomponentnoj smjesi 1-oktanola, etanola i vode, tj mikroemulzijama bez prisutnosti surfaktanta popularno zvanim „*Surfactant-free Microemulsions*“. Primjenom teorije perkolacije određeni su mikrostruktura, strukturalne promjene i prijelazi navedenog sustava. Fizikalno-kemijska svojstva, morfologija i struktura mikroemulzijskih agregata potvrđeni su: dinamičkim raspršenjem svjetla (DLS) i statičkim raspršenjem svjetla (SLS). Strukturalni prijelaz utvrđen konduktometrijski ispitan je transmisijском elektronskom mikroskopijom (TEM), određivanjem napetosti površine u tom području te određivanjem kritične koncentracije micelizacije (*c.m.c.*), a slijedno s tim i standardne Gibbsove energije micelizacije, ΔG_m° .

Ključne riječi: alkalijski kloridi, alkalijski bromidi, asocijacijski razmak, smjese 2-metilpropan-2-ola i vode, smjese etanola i vode, smjese butan-2-ola i vode, smjese 1-oktanola, etanola i vode, termodinamičke veličine, vodljivost, Waldenov produkt, dinamičko i statičko raspršenje svjetlosti, napetost površine, kritična koncentracija micelizacije, transmisijска elektronska mikroskopija.

THERMODYNAMICS, STRUCTURE AND STABILITY OF SYMMETRIC ELECTROLYTES IN BINARY AND TERNARY MIXED SOLVENTS

SUMMARY

Conductance of sodium chloride and rubidium bromide in 2-methylpropan-2-ol + water mixtures, potassium chloride in ethanol + water mixtures, as well as cesium bromide in butan-2-ol + water mixtures was measured at five temperatures in the range from 288.15 to 308.15 K. The limiting molar conductivity (Λ_0) and the ion-pair formation constant (K_A) were determined by the Lee-Wheaton conductivity equation. By solving the model was obtained the association distance (R), and using this parameter were further estimated the size and shape of the ion pair. Thermodynamic quantities, Gibbs energy (ΔG°), enthalpy (ΔH°) and entropy (ΔS°), for the ion-association reaction were derived from the temperature dependence of K_A . The activation enthalpy of the charge transport (ΔH^*) at 298.15 K was derived from the temperature dependence of Λ_0 .

Then was conductometrically examined sodium bromide in a ternary mixtures of 1-octanol, ethanol and water, i.e. microemulsions without the presence of surfactant popularly called "Surfactant-free microemulsions". The microstructure, structural changes and transitions of this ternary system were determined by applying the theory of percolation. Physical and chemical properties, morphology and structure of the microemulsion aggregates were confirmed by: dynamic light scattering (DLS) and static light scattering (SLS). Structural transition determined with conductometric study were tested with transmission electron microscopy (TEM) and by determining the surface tension in the same area and determining the critical micellization concentration (*c.m.c.*), as well as the standard Gibbs energy of micellization, ΔG_m° .

Key words: alkali chlorides, alkali bromides, association distance, 2-methylpropan-2-ol + water mixtures, ethanol + water mixtures, butan-2-ol + water mixtures, mixture of 1-octanol, ethanol and water, thermodynamic quantities, conductivity, Walden

product, dynamic and static light scattering, surface tension, critical micellization concentration, transmission electron microscopy.

Iskreno zahvaljujem Izv. prof. dr. sc. Vesni Sokol koja je svojim stručnim savjetima usmjeravala tijek istraživanja, te dragocjenim uputama i raspravama pomogla pri pisanju doktorskog rada.

Također se zahvaljujem Izv. prof. dr. sc. Ivi Tominiću na korisnim primjedbama i sugestijama prilikom izvođenja eksperimentalnog rada.

Zahvalnost izražavam Ministarstvu znanosti, obrazovanja i sporta Republike Hrvatske na financijskoj potpori, Kemijsko-tehnološkom fakultetu u Splitu bez čije pomoći ovaj rad ne bi bilo moguće izvesti kao i suradnicima Zavoda za fizikalnu kemiju na tehničkoj pomoći pri izvedbi rada.

Posebnu zahvalnost izražavam svojoj obitelji na podršci i razumijevanju.

SADRŽAJ:

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	4
2.1. Podjela otapala	5
2.2. Ionska asocijacija	5
2.3. Molarna provodnost	9
2.4. Kemijski model provodnosti	13
2.5. Termodinamičke veličine	15
2.5.1. Aktivacijska entalpija ionskog gibanja	16
2.6. Konduktometrijska ćelija	17
2.7. Mikroemulzije	20
2.7.1. Uvod	20
2.7.2. Definicija mikroemulzija	22
2.7.3. Ternarni fazni dijagram	25
2.7.4. Površinski aktivne tvari	27
2.7.5. Karakteristike površinski aktivnih tvari u vodenoj sredini	29
2.7.5.1. Površinska napetost	29
2.7.5.2. Kritična micelizacijska koncentracija (<i>c.m.c.</i>)	30
2.7.5.3. Struktura mikroemulzijskih agregata	33
2.7.6. Mikroemulzije bez prisutnosti surfaktanta	35
2.7.7. Primjenjene tehnike u istraživanju mikroemulzija	36
2.8. Pregled literature	37
3. MATERIJALI I METODE	47
3.1. Dvokomponentna miješana otapala	48
3.1.1. Priprema radnih otopina	48
3.1.1.1. Priprema miješanih otapala	48
3.1.1.2. Priprema stock-otopina	48
3.1.1.2.1. KCl	48
3.1.1.2.2. RbBr, CsBr i NaCl	49
3.1.2. Mjerne metode za ispitivanje dvokomponentnih miješanih otapala	50
3.1.2.1. Aparatura	50

3.1.2.2.	Određivanje konstante ćelije	51
3.1.2.3.	Mjerenje otpora radnih otopina	51
3.1.3.	Podešavanje modela provodnosti prema eksperimentalnim podacima	52
3.1.3.1.	Eksperimentalna molarna provodnost	52
3.1.3.2.	Jednadžba za provodnost i princip rješavanja	53
3.1.3.2.1.	Jednadžba Lee-Wheaton	54
3.1.3.3.	Gauss-Seidelov postupak	55
3.1.4.	Računanje standardnih termodinamičkih veličina	60
3.2.	Trokomponentna miješana otapala	60
3.2.1.	Priprema miješanog otapala	60
3.2.1.1.	Ternarni fazni dijagram	61
3.2.2.	Mjerne metode za ispitivanje trokomponentnih miješanih otapala	61
3.2.2.1.	Mjerenje električne provodnosti	61
3.2.2.2.	Mjerenje raspršenja svjetlosti	62
3.2.2.2.1.	Dinamičko raspršenje svjetlosti (DLS)	62
3.2.2.2.2.	Statičko raspršenje svjetlosti (SLS)	64
3.2.2.3.	Mjerenje površinske napetosti	65
3.2.2.4.	Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM)	66
4.	REZULTATI I RASPRAVA	68
4.1.	Termodinamika asocijacijske reakcije iona K^+ i Cl^- u smjesi etanol+voda	69
4.1.1.	Svojstva miješanog otapala etanol + voda	69
4.1.2.	Molarna provodnost	70
4.1.3.	Rješavanje kemijskog modela provodnosti	73
4.1.4.	Granična molarna provodnost iona i Waldenov produkt	76
4.1.5.	Termodinamičke veličine za reakciju ionske asocijacije	80
4.2.	Termodinamika asocijacijske reakcije iona Na^+ i Cl^- u smjesi 2-metilpropan-2-ol+voda	84
4.2.1.	Svojstva miješanog otapala 2-metilpropan-2-ol + voda.....	84
4.2.2.	Molarna provodnost	85
4.2.3.	Rješavanje kemijskog modela provodnosti	90
4.2.4.	Granična molarna provodnost iona i Waldenov produkt	94
4.2.5.	Termodinamičke veličine za reakciju ionske asocijacije	95

4.3. Termodinamika asocijacijske reakcije iona Rb^+ i Br^- u smjesi 2-metilpropan-2-ol+voda	98
4.3.1. Svojstva miješanog otapala 2-metilpropan-2-ol + voda	98
4.3.2. Molarna provodnost	98
4.3.3. Rješavanje kemijskog modela provodnosti	101
4.3.4. Granična molarna provodnost iona i Waldenov produkt	103
4.3.5. Termodinamičke veličine za reakciju ionske asocijacije	106
4.4. Termodinamika asocijacijske reakcije iona Cs^+ i Br^- u smjesi butan-2-ol+voda	109
4.4.1. Svojstva miješanog otapala butan-2-ol + voda	109
4.4.2. Molarna provodnost	110
4.4.3. Rješavanje kemijskog modela provodnosti	113
4.4.4. Granična molarna provodnost iona i Waldenov produkt	120
4.4.5. Termodinamičke veličine za reakciju ionske asocijacije	122
4.5. Termodinamika, struktura i stabilnost trokomponentne smjese 1-oktanol+etanol+voda	124
4.5.1. Električna provodnost natrijeva bromida u trokomponentnoj smjesi 1-oktanol + etanol + voda	124
4.5.2. Mjerenje dinamičkog i statičkog raspršenja svjetlosti	128
4.5.3. Mjerenje površinske napetosti	134
4.5.4. Promatranje transmisijom elektronskom mikroskopijom	135
5. ZAKLJUČCI	139
5.1. Termodinamika asocijacijske reakcije iona K^+ i Cl^- u smjesi etanol+voda	140
5.2. Termodinamika asocijacijske reakcije iona Na^+ i Cl^- u smjesi 2-metilpropan-2-ol+voda	141
5.3. Termodinamika asocijacijske reakcije iona Rb^+ i Br^- u smjesi 2-metilpropan-2-ol+voda	142
5.4. Termodinamika asocijacijske reakcije iona Cs^+ i Br^- u smjesi butan-2-ol+voda	144
5.5. Termodinamika, struktura i stabilnost trokomponentne smjese 1-oktanol+etanol+voda	145
6. LITERATURA	147
7. DODATAK	155

1. UVOD

Pravilnim izborom medija neke se kemijske reakcije mogu ciljano voditi prema točno određenim produktima. Radi predviđanja medijskih efekata na reakciju koja se u njemu odvija, potrebno je prethodno upoznati svojstva medija. Za tu svrhu postoje razne sofisticirane mjerne tehnike, a jedna od njih je i konduktometrija. Posebno su zanimljiva miješana otapala, najčešće su to smjese vode i nekog organskog spoja ili smjese dvaju organskih spojeva jer na njihova svojstva utječe promjena udjela sastojaka. Uvid u svojstva takvog otapala dobije se posredno preko njegova utjecaja na elektrokinetičko i termodinamičko ponašanje otopljenog elektrolita.

U ovom radu ispitano je konduktometrijski ponašanje natrijeva klorida i rubidijeva bromida u smjesama 2-metilpropan-2-ola i vode, kalijeva klorida u smjesama etanola i vode te cezijeva bromida u smjesama butan-2-ola i vode pri pet temperatura u temperaturnom području od 288.15 K do 308.15 K. Iz koncentracijske ovisnosti elektrolitne vodljivosti razrijeđenih otopina izvedene su granična molarna provodnost (Λ_0) i termodinamička konstanta ravnoteže za ionsku asocijaciju (K_A). U obradi je korišten model provodnosti utemeljen na jednadžbi Lee-Wheaton. Rješavanjem modela dobivene su vrijednost i asocijacijskog razmaka. S pomoću tog parametra procijenila se veličina i oblik ionskog para. Iz temperature ovisnosti K_A i Λ_0 dobile su se termodinamičke veličine za reakciju asocijacije (ΔG° , ΔH° i ΔS°) kao i aktivacijska entalpija ionskog gibanja (ΔH^*) pri 298.15 K.

U slučaju smjese vode i dvaju organskih spojeva koji zajedno čine sustav mikroemulzija bez prisutnosti surfatanta mogu se odrediti mikrostrukture, strukturalne promjene i prijelazi bazirani na teoriji perkolacije. Perkolacijski model se koristi za opisivanje perkolacijskog mehanizma kod klasičnih mikroemulzija gdje je privlačno međudjelovanje između dviju vodenih „globula“ odgovorno za formiranje perkolacijskih klastera, a slijedno tome i formiranje bikontinuirane vodene strukture, gdje su oslobođeni vodeni kanali odgovorni za porast električne provodnosti.

U ovom radu konduktometrijski je ispitan natrijev bromid u trokomponentnoj smjesi 1-oktanola, etanola i vode. Primjenom teorije perkolacije određeni su mikrostruktura, strukturalne promjene i prijelazi navedenog sustava. Fizikalno-kemijska svojstva, morfologija i struktura mikroemulzijskih agregata potvrđeni su: dinamičkim raspršenjem svjetla (DLS) i statičkim raspršenjem svjetla (SLS). Strukturalni prijelaz utvrđen konduktometrijski ispitan je transmisijском elektrоnskom mikroskopijom (TEM) i određivanjem napetosti površine u tom području te određivanjem kritične koncentracije micelizacije (*c.m.c.*), a slijedno s tim i standardne Gibbsove energije micelizacije, ΔG_m° .

Kod klasičnih mikroemulzija za postizanje termodinamički stabilnog jednofaznog sustava potrebna je prisutnost surfaktanta i to u masenom udjelu većem od 10 %. Značaj primjene mikroemulzija bez prisutnosti surfaktanta u odnosu na klasične mikroemulzije je u tome da za postizanje termodinamički stabilnog jednofaznog sustava nije potrebna prisutnost surfaktanta što je iz ekonomskih razloga veoma poželjno, a i izbjegavaju se skupi postupci separacije surfaktanta i reakcijskih produkata. Stoga ovakvi sustavi imaju veliku primjenu kao mediji za enzimatske reakcije, katalitičke reakcije, preparate za rastjerivače insekata, sustave za stabilizaciju lijekova, separacijske postupke itd.

2. OPĆI DIO

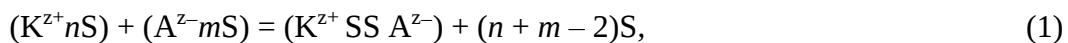
2.1. PODJELA OTAPALA

Voda je najprisutnije i najvažnije otapalo u prirodi i zbog toga najpotpunije ispitano. Kao reakcijski medij posebno su zanimljiva miješana otapala (najčešće su to smjese vode i nekog organskog spoja), jer se njihova svojstva, kao što su relativna električna permitivnost (ϵ_r), viskoznost (η) i gustoća (d), znatno mijenjaju promjenom udjela sastojaka. Pravilnim izborom medija neke se reakcije mogu ciljano voditi prema točno određenim produktima.

Postoje različite podjele otapala, a prema jednoj od opće prihvaćenih, otapala se dijele na protična, aprotična i inertna. U tablici 1. prikazana je podjela otapala na grupe i podgrupe koje se temelje na različitim kiselo-baznim svojstvima, polarnosti i polarizabilnosti otapala^{1a}. Treba naglasiti da se ne može jednostavno povući oštra crta između pojedinih podgrupa, jer neka se otapala obzirom na svoja svojstva mogu svrstati u dvije podgrupe.

2.2. IONSKA ASOCIJACIJA

U otapalima niske relativne električne permitivnosti dolazi do reakcije ionske asocijacije. Otapanjem elektrolita $K^{z+}A^{z-}$ u odgovarajućem otapalu S u prvom stupnju nastaju solvatirani kationi ($K^{z+}nS$) i anioni ($A^{z-}mS$) nakon čega može doći do stvaranja solvatiranih ionskih parova prema izrazu:



gdje n i m predstavljaju broj molekula otapala.

Tablica 1. Podjela otapala.

A. PROTIČNA OTAPALA	
podgrupa I:	amfiprotična hidroksilna otapala imaju i bazna i kiselna svojstva, npr. voda, metanol, 2-butanol, glikoli.
podgrupa II:	amfiprotična protogenična otapala su dobri proton-donori, imaju nisku električnu permitivnost, npr. karboksilna kiselina, anorganske kiseline kao H_2SO_4 , HF.
podgrupa III:	protofilna otapala s vodikovim vezama (H-bond donor) pokazuju neke sličnosti s aprotičnim protofilnim otapalima (podgrupa IV). Tu pripadaju amidi, amini, i druga otapala s najmanje jednom H-N grupom. Ova podgrupa izvrsnih otapala pokazuje dobra akceptorska i donorska svojstva, npr. formamid, N-metilformamid, pirol, amonijak.
B. DIPOLARNA APROTIČNA OTAPALA	
podgrupa IV:	aprotična protofilna otapala uključuju sve dušikove baze bez protona i višalkilirane amine ili amide. Ova otapala slabo solvatiraju anione s lokaliziranim nabojem (za razliku od anorganskih kationa), npr. N,N-dimetil-formamid, piridin, dimetil sulfoksid, sulfolan.
podgrupa V:	aprotična protofobna otapala slabo solvatiraju anione s lokaliziranim nabojem i anorganske katione. Tipični predstavnici su ketoni, nitrili i esteri, npr. acetonitril, aceton, nitrometan, propilen karbonat.
podgrupa VI:	otapala elektron-donori niske permitivnosti su uglavnom eteri. Njihov visoki donorski broj je veći od mnogih dipolarnih protofobnih otapala; bolje solvatiraju katione od mnogih polarnih estera. Svojstva ovih otapala nemaju sličnosti s otapalima iz podgrupa IV i V niti s inertnim otapalima. Tu spadaju npr. dietileter, dioksan, tetrahidrofuran, anisol.
C. SLABO POLARNA I INERTNA OTAPALA	
podgrupa VII:	slabo polarna otapala visoke polarizabilnosti imaju mali ili uopće nemaju dipolni moment, pokazuju visoku polarizabilnost i svojstva dobrih elektron-donora, npr. metilenklorid, kloroform, benzen, toluen.
podgrupa VIII:	inertna otapala nemaju dipolni moment, pokazuju samo malu polarizabilnost i izrazito slabu reaktivnost, npr. n-heksan, cikloheksan, perfluoro-n-oktan.

Kod simetričnih elektrolita asocijacijom iona nastaju neutralni ionski parovi $(K^{z+} SS A^{z-})^0$, za razliku od nesimetričnih elektrolita koji stvaraju ionske parove s nabojem $(K^{z+} SS A^{z-})^{(z_+ + z_-)}$. Ioni koji tvore ovakve ionske parove razdvojeni su svojim primarnim solvatacijskim omotačima. Stvaranje ionskih parova obično se ne zaustavlja na stupnju razdvojenosti iona primarnim solvatacijskim omotačem $(K^{z+} SS A^{z-})$. Postupnim uklanjanjem jedne ili dviju molekula otapala iz ionskog para nastaju ionski parovi u kojima ioni dijele solvatacijski omotač i kontaktiraju ionski parovi:



Prema pojednostavljenom modelu u kojem su ioni zamišljeni kao krute nabijene sfere u mediju homogene relativne električne permitivnosti, u kojem ionski par predstavljaju dva iona suprotnih naboja na udaljenosti manjoj od R (gornja granica asocijacije) i većoj od sume kristalografskih radijusa tih iona $a = a_+ + a_-$, ($a \leq r \leq R$), konstanta ravnoteže za reakciju asocijacije između slobodnih iona K^{z+} i A^{z-} i ionskog para IP



dana je izrazom

$$K_A = 4\pi N_A \int_a^R r^2 \exp\left(\frac{2q}{r}\right) dr; \quad q = \frac{e^2 |z_+ z_-|}{8\pi \epsilon_0 \epsilon_r kT}; \quad (5)$$

gdje je e naboj elektrona, N_A Avogadrov broj, k Boltzmannova konstanta.

Ova jednadžba vrijedi za elektrolite u kojima prevladavaju Coulombove ion-ion interakcije, a ionska asocijacija se povećava sa smanjenjem relativne permitivnosti otapala (ϵ_r).

Na svojstva elektrolitnih otopina najveći utjecaj imaju Coulombove privlačne sile velikog dometa koje djeluju između dvaju iona suprotnog naboja. Osim sile velikog dometa, među molekulama otapala, te molekulama otapala i iona djeluju i sile kratkog dometa. U pravilu, svi elektroliti stvaraju ionske parove u otapalima s električnom permitivnošću manjom od 40. U otapalima s niskom električnom permitivnošću manja je sposobnost odvajanja suprotno nabijenih iona i time se povećava mogućnost stvaranja ionskih parova. Stvaranje ionskih parova ovisi još i o koncentraciji elektrolita, te naboju iona. Povećanjem koncentracije elektrolita smanjuje se udaljenost među ionima i raste mogućnost stvaranja ionskih parova, a porastom naboja iona rastu međuionske privlačne sile i mogućnost asocijacije iona.

Jednadžba (5) ne opisuje dobro ovisnost konstante asocijacije o promjeni permitivnosti u miješanim otapalima kod kojih ionska asocijacija i solvatacija iona uglavnom ovise o donorskim i akceptorskim svojstvima otapala. U takvim otapalima može doći do povećanja ili smanjenja ionske asocijacije sa smanjenjem električne permitivnosti otapala, pa treba osim Coulombovih sila uzeti u obzir i vrijednost neelektrostatskih sila. U tom slučaju, u jednadžbu (5) se uključuje utjecaj neelektrostatskih sila, te se konstanta asocijacije računa prema jednadžbi (6):

$$K_A = 4\pi N_A \int_a^R r^2 \exp\left(\frac{2q}{r} - \frac{W_{+-}^*}{kT}\right) dr. \quad (6)$$

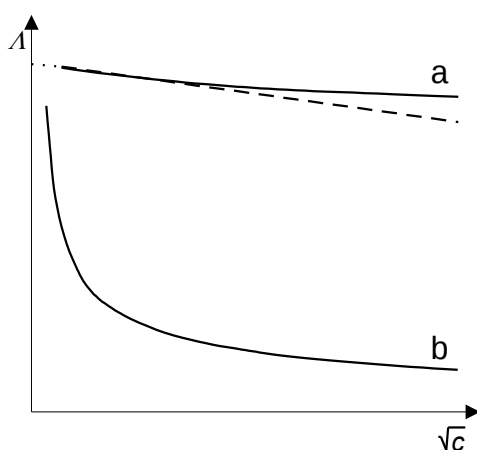
Izraz $2q/r$ se odnosi na utjecaj Coulombovih sila, a izraz $W_{+-}^*/(kT)$ na utjecaj neelektrostatskih sila kratkog dometa između kationa i aniona u području $a < r < R$. Problem u primjeni jednadžbi (5) i (6) se javlja kod odabira parametra ionske udaljenosti R . Prema Bjerrumovom konceptu² R se izjednačava s q , a prema Fuossu³ ioni su razdvojeni molekulom otapala koja je predstavljena kockom istog volumena, a stranice d : $R = a + d$. Prema Barthelu^{1b}, između iona u ionskom paru

nalazi se jedna ili više orijentiranih molekula otapala duljine s ; $R = a + ns$, gdje je n broj molekula otapala.

2.3. MOLARNA PROVODNOST

Smanjivanjem udaljenosti među ionima dolazi do ionskih interakcija koje smanjuju pokretljivost, odnosno molarnu provodnost. Molarna provodnost (Λ) je fizikalna veličina kojom se povezuju električna vodljivost elektrolitnih otopina i koncentracija. Povećanjem koncentracije elektrolita molarna provodnost otopine se smanjuje. Ovisnost molarne provodnosti (Λ) o koncentraciji (c) prikazana je na slici 1.

Smanjivanje molarne provodnosti s povećanjem koncentracije slabih elektrolita može se objasniti nepotpunom disocijacijom. Stupanj disocijacije naglo se povećava kod vrlo malih koncentracija slabih elektrolita. Međutim, ovakvo se objašnjenje ne može primijeniti na jake elektrolite, jer su oni potpuno disocirani u razrijeđenim otopinama.



Slika 1. Promjena molarne provodnosti povećanjem koncentracije za jake (a) i slabe (b) elektrolite

2. Opći dio

Prve jednadžbe kojima se matematički opisivala ovisnost molarne provodnosti o koncentraciji bile su empirijske. Kohlrausch je krajem 19. stoljeća empirijski izveo jednadžbu koja vrijedi za razrijeđene otopine jakih elektrolita:

$$\Lambda = \Lambda_0 - b c^{1/2}, \quad (7)$$

gdje je b empirijska konstanta, a Λ_0 molarna provodnost kod beskonačnog razrijeđenja ili granična molarna provodnost. Molarna provodnost pokazuje linearnu ovisnost o drugom korijenu koncentracije, a Λ_0 se može dobiti grafički ekstrapoliranjem pravca do nulte koncentracije.

Kraus i Bray⁴ su smanjivanje vrijednosti molarne provodnosti (Λ) s porastom koncentracije objasnili isključivo smanjenjem stupnja disocijacije (α). Stupanj disocijacije dan je omjerom Λ/Λ_0 i uveden u izraz za koncentracijsku konstantu disocijacije (K_c) kako bi se dobila jednadžba koja pokazuje ovisnost molarne provodnosti o koncentraciji:

$$1/\Lambda = 1/\Lambda_0 + c \Lambda / (K_c \Lambda_0^2). \quad (8)$$

Molarna provodnost pri beskonačnom razrijeđenju (Λ_0) može se odrediti iz odsječka pravca koji predstavlja ovisnost $1/\Lambda$ o $c\Lambda$, a koncentracijska konstanta disocijacije (K_c) iz nagiba istog pravca. Jednadžba se može primijeniti samo za vrlo razrijeđene otopine (od 10^{-3} do 10^{-4} mol dm⁻³).

Debye i Hückel⁵ su 1923. godine teorijom o međuionskom djelovanju prvi objasnili promjenu molarne provodnosti slobodnih iona s promjenom koncentracije. Prema toj teoriji, oko svakog iona formira se ionska atmosfera suprotnog naboja kao posljedica elektrostatskih sila. Sva termodinamička i kinetička svojstva takve otopine određena su međudjelovanjem centralnog iona i njegove atmosfere. Treba istaknuti dva efekta koja smanjuju ionsku provodnost:

- ♦ Elektroforetski efekt predstavlja utjecaj ionske atmosfere na gibanje centralnog iona zbog vanjskog električnog polja. Centralni ion se giba pod utjecajem električnog polja i za sobom povlači svoju ionsku atmosferu. Između otapala i

ionske atmosfere odvija se neprestana izmjena molekula. Kako ioni putuju kroz molekule otapala koje se kreću u suprotnom smjeru, povećava se sila trenja i smanjuje pokretljivost iona.

- ♦ Efekt relaksacije opisuje brzinu obnavljanja ionske atmosfere oko iona u gibanju. Centralni ion putuje pod utjecajem električnog polja u suprotnom smjeru od ionske atmosfere. Prije formiranja nove ionske atmosfere stara se izobličuje i zaostaje iza centralnog iona, a taj proces usporava njegovo gibanje. Dolazi do raspada ionske atmosfere, a ioni iz razgrađene ionske atmosfere formiraju novu ionsku atmosferu oko nekog drugog centralnog iona.

Debye-Hückelovu jednadžbu za provodnost proširio je Onsager⁶ tako da je uzeo u obzir, osim interionskih efekata, i kaotično (termičko) gibanje iona. Debye-Hückel-Onsagerova jednadžba izvedena je za simetrične potpuno disocirane elektrolite uz pretpostavku da su ioni točkasti naboji:

$$\Lambda = \Lambda_0 - S c^{1/2}, \quad (9)$$

gdje je $S = B_1 \Lambda_0 + B_2$ granični nagib. Članovi B_1 (relaksacijski) i B_2 (elektroforetski) su konstante ovisne o otapalu, temperaturi i naboju iona. Relacija (9) je teorijski dokaz relacije (7). Zbog nesavršenosti modela iona u otopini, prema kojem su ioni zamišljeni kao točkasti naboji (među kojima djeluju Coulombove privlačne sile velikog dometa), kao i zbog matematičkih aproksimacija kod izvođenja, jednadžba (9) vrijedi samo za jako razrijeđene otopine.

Slijedeći korak u razvoju jednadžbi bio je uvođenje tzv. “primitivnog modela”. Prema “primitivnom modelu” ion je zamišljen kao kruta nabijena sfera koja se ne može polarizirati. Otapalo ima svojstva elektrostatičkog i hidrodinamičkog kontinuuma. Svojstva kontinuuma kao i djelovanja Coulombovih sila velikog dometa protežu se sve do površine krute sfere iona. Udaljenost središta kationa i aniona kod najvećeg približenja a predstavlja zbroj kristalografskih radijusa tih iona ($a = a_+ + a_-$). Ioni suprotnog naboja čije se krute sfere dodiruju smatraju se asociranim.

Na temelju “primitivnog modela” nove jednadžbe razvili su neovisno Pitts⁷, Fuoss i Onsager⁸, Fuoss, Onsager i Skinner⁹, Fuoss i Hsia¹⁰, Kraeft¹¹, Murphy i Cohen¹², Carman¹³, Quint i Viallard¹⁴, Justice i Ebeling¹⁵. U izvođenju jednadžbi za provodnost polazili su od istih jednadžbi kojima se opisuju transportni procesi u fluidima. Različita rješenja dobili su postavljanjem različitih graničnih uvjeta u rješavanju diferencijalnih jednadžbi. Sve navedene jednadžbe, osim ref. 9 gdje se asocijacija pokušala računski predvidjeti kao posljedica elektrostatskih Coulombovih sila, izvedene su za potpuno disocirane elektrolite.

Od navedenih jednadžbi najčešće se koriste Pittsova i Fuoss-Hsie. Pittsova jednadžba dana je izrazom (10):

$$A = A_0 \left(1 - \frac{0,4142 H c^{1/2}}{(1+t)(1,4142+t)} + 3H^2 S_1 c \right) - G c^{1/2} \left(\frac{1}{1+t} - \frac{0,4142 H c^{1/2}}{(1+t)^2 (1,4142+t)} - \frac{H T_1 c^{1/2}}{1+t} \right) \quad (10)$$

gdje je $H = \varepsilon \kappa / (3c^{1/2})$ (ε je promjer tzv. “Bjerrumove sfere”, κ Debyeov parametar), $G = 10^9 D k T H N / (\pi \eta C^2)$ (k je Boltzmannova konstanta, η koeficijent viskoznosti, C brzina svjetlosti); S_1 i T_1 su složene funkcije od $t = \kappa a$ čije su vrijednosti tablično navedene.

Jednadžbu Fuoss-Hsia¹⁰, uz neke matematičke aproksimacije, Fernández-Prini¹⁶ je dao u jednostavnijem obliku:

$$A = A_0 - S c^{1/2} + E c \ln c + J_1 c - J_2 c^{3/2}. \quad (11)$$

Parametri E , J_1 i J_2 ovise o relativnoj permitivnosti, odnosno dielektričnoj konstanti otapala (D), viskoznosti otapala (η), temperaturi (T), graničnoj molarnoj provodnosti (A_0) i valencijskom broju iona. Parametri J_1 i J_2 ovise još i o prosječnom promjeru iona a ($a = a_+ + a_-$).

“Primitivni model” zanemaruje utjecaj sila kratkog dometa, odnosno promijenjenu strukturu otapala i drugačiju prirodu sila u neposrednoj blizini iona. Proširenjem “primitivnog modela” dobiven je tzv. “novi model” iona u otopini. Prema “novom modelu” svaki ion okružen je ljuskom solvativirajućih molekula, tzv. kosferom Gurneya. Uzima se da sile kratkog dometa vladaju samo unutar ljuske

solvatirajućih molekula, što onda uzrokuje promijenjenu strukturu otapala, odnosno drugačiju vrijednost relativne permitivnosti otapala. Medij izvan kosfere ima svojstva kontinuuma. Granični uvjeti pri računanju relaksacijskog polja i elektroforetske protustruje postavljaju se na površinu kosfere. Na taj se način u obradi zaobilaze sile kratkog dometa. Svi ioni suprotnog naboja, kosfere kojih se dodiruju ili preklapaju, smatraju se sparenima i ne sudjeluju u prijenosu naboja. Za razliku od “primitivnog modela” ovdje je koncept ionske asocijacije uveden u izvorne jednadžbe za provodnost.

Na temelju “novog modela” Fuoss³ je 1978. godine objavio tzv. F78 jednadžbu koja predstavlja poboljšanu verziju njegove jednadžbe iz 1975¹⁷. Lee i Wheaton¹⁸ su razvili jednadžbu provodnosti za proizvoljan broj ionskih vrsta bilo koje valencije u otopini. Redukcijom općeg oblika dobije se jednadžba za simetrični tip elektrolita u slijedećem obliku:

$$A = A_0[1 + C_1 \varepsilon \kappa + C_2 (\varepsilon \kappa)^2 + C_3 (\varepsilon \kappa)^3] - [B_2 c^{1/2} / (1+t)] [1 + C_4 \varepsilon \kappa + C_5 (\varepsilon \kappa)^2 + t/12]. \quad (12)$$

Koeficijenti C_1 – C_5 složene su funkcije od $t = \kappa R$ (gdje je R asocijacijski razmak).

2.4. KEMIJSKI MODEL PROVODNOSTI

Ionskom asocijacijom se smanjuje broj slobodnih iona elektrolita. Zato je potrebno jednadžbe za provodnost povezati sa stupnjem disocijacije i termodinamičkom konstantom asocijacije, tj. potrebno je opisati kemijski model provodnosti.

Reakcija asocijacije simetričnih elektrolita tipa 1:1 prikazana je izrazom:



$$c\alpha \quad c\alpha \quad c(1-\alpha)$$

gdje je α stupanj disocijacije. Termodinamička konstanta ravnoteže za reakciju asocijacije dana je izrazom:

$$K_A = (1 - \alpha) / (c \alpha^2 y_{\pm}^2), \quad (14)$$

gdje je $y_{\pm}$ srednji koeficijent aktiviteta slobodnih iona koncentracije $c\alpha$. Srednji koeficijent aktiviteta u gore navedenoj jednadžbi računa se prema Debyeu i Hückelu:

$$y_{\pm}^2 = \exp[-2\kappa q / (1 + \kappa R)]. \quad (15)$$

Stupanj disocijacije (α) može se dobiti iz mjerenja vodljivosti prema relaciji:

$$\alpha = \Lambda / \Lambda_{c\alpha}, \quad (16)$$

gdje je Λ molarna provodnost izvedena iz stehiometrijske koncentracije c , a $\Lambda_{c\alpha}$ provodnost mola slobodnih iona izvedena iz $c\alpha$. Povezivanjem relacija za termodinamičku konstantu ravnoteže K_A (14) i stupnja disocijacije α (16) dobije se izraz za kemijski model provodnosti λ :

$$\lambda = \Lambda_{c\alpha} / (1 + K_A c \alpha y_{\pm}^2). \quad (17)$$

Kao vrijednost $\Lambda_{c\alpha}$ u izrazu (17) može se uvesti bilo koja od spomenutih jednadžbi za provodnost jakih elektrolita i tako postavljena odnosi se na frakciju $c\alpha$ slobodnih iona slabog elektrolita. Kemijski model provodnosti može se, dakle, postaviti u obliku jednadžbe koja je funkcija koncentracije i tri podesiva parametra:

$$\lambda = \lambda(c; \Lambda_o, K_A, R). \quad (18)$$

Fuoss i Kraus¹⁹, te Shedlovsky²⁰ su prvi koristili kemijski model. Fuoss i Kraus ga grade na izvornoj Debye-Hückel-Onsagerovoj jednadžbi. Shedlovsky je predložio empirijsko proširenje Debye-Hückel-Onsagerove jednadžbe i ugradio ga na isti način u kemijski model provodnosti otopina. Konačna jednadžba ima oblik:

$$1/[AS(Z)] = 1/A_0 + cAy_{\pm}^2 S(Z)/(KA_0^2), \quad (19)$$

gdje je $K = 1/K_A$ termodinamička konstanta ravnoteže za reakciju disocijacije. Ovisnost $1/[AS(Z)]$ o $cAy_{\pm}^2 S(Z)$ predstavljena je pravcem, a A_0 i K mogu se dobiti grafičkom metodom iz odreska i nagiba pravca. Funkcija $S(Z)$ proistekla je iz iterativnog određivanja α . Shedlovsky-jednadžba se dugo primjenjivala, sve do 60-tih godina. Razvojem elektroničkih računala mogli su se egzaktno rješavati i modeli utemeljeni na sve složenijim jednadžbama za provodnost.

2.5. TERMODINAMIČKE VELIČINE

Standardne termodinamičke veličine za reakciju asocijacije iona računaju se pomoću vrijednosti za termodinamičku konstantu ravnoteže dobivenih pri različitim temperaturama. Standardni prirast entalpije određuje se iz nagiba pravca u dijagramu $\ln K_A - 1/T$ prema jednadžbi:

$$\ln K_A = -\Delta H^0/(RT) + C \quad (20)$$

Prirast molarne Gibbsove energije računa se prema izrazu:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_A. \quad (21)$$

Prirast entropije računa se iz izraza:

$$\Delta H^0 = \Delta G^0 + T \Delta S^0 \quad (22)$$

2.5.1. Aktivacijska entalpija ionskog gibanja

Prema teoriji prijelaznog stanja ion migrira kroz otopinu serijom skokova od jednog do drugog ravnotežnog položaja, odnosno ioni skaču iz jedne “rupe” u

strukturi otapala u unaprijed pripremljenu drugu “rupu”, a svaki skok traži karakterističnu slobodnu energiju aktivacije (ΔG_o^*). Kad postoji gradijent potencijala aktivacijska energija u smjeru polja se smanjuje, a za suprotni smjer se povećava.

Uz pretpostavku da se skokovi događaju trodimenzionalno, Stern i Eyring²¹ izvode jednadžbu provodnosti i primjenjuju je na prijenos protona u vodi. Bockris i ostali²² šire njihov pristup na druge ione i medije. Iz te jednadžbe izvode se slijedeći izrazi:

$$\ln \lambda_i^0 + 2/3 \ln \rho_0 = -\Delta H^\ddagger / RT + B, \quad (23)$$

$$\lambda_i^0 = ze_0 FL^2 \exp(\Delta S_o^* / R) \exp(-\Delta H_o^* / RT) / 6h. \quad (24)$$

Simboli ρ_0 i λ_i^0 predstavljaju gustoću otapala, odnosno graničnu molarnu provodnost iona. Član $2/3 \ln \rho_0$ izveden je iz $1/3(\partial \ln V / \partial T)^{23a}$ gdje V predstavlja volumen kocke koja obuhvaća jediničnu masu otapala; L je duljina brida spomenute kocke. Aktivacijska entalpija ionskog gibanja (ΔH_o^*) može se izračunati iz jednadžbe (23), međutim ΔS_o^* se ne može odrediti neovisno o λ_i^0 .

Izobarna entalpija aktivacije^{23a} dana je izrazom:

$$(\Delta H_o^*)_P = (\Delta U_o^*)_V + (\pi + P)\Delta V^*, \quad (25)$$

gdje je $\Delta V^\ddagger$ promjena volumena u procesu aktivacije pri konstantnom tlaku. Veći ioni imaju veći $\Delta V^\ddagger$. $\Delta V^\ddagger$ opada s povećanjem temperature te sa smanjenjem molarnog volumena V_m . Veličina $(\Delta U_o^\ddagger)_V \equiv E_v$ je energija koju ion mora imati da bi skočio u pripremljenu “rupu” (ovisi o volumenu, a neovisan je o temperaturi). E_v se smanjuje s povećanjem molarnog volumena i manji je za veće ione. $\pi = (\partial U / \partial V)_T$ je tzv. “unutrašnji tlak” (ovisi o volumenu). Izraz $(\pi + P)\Delta V^*$ predstavlja energiju potrebnu za stvaranje “rupe”.

2.6. KONDUKTOMETRIJSKA ČELIJA

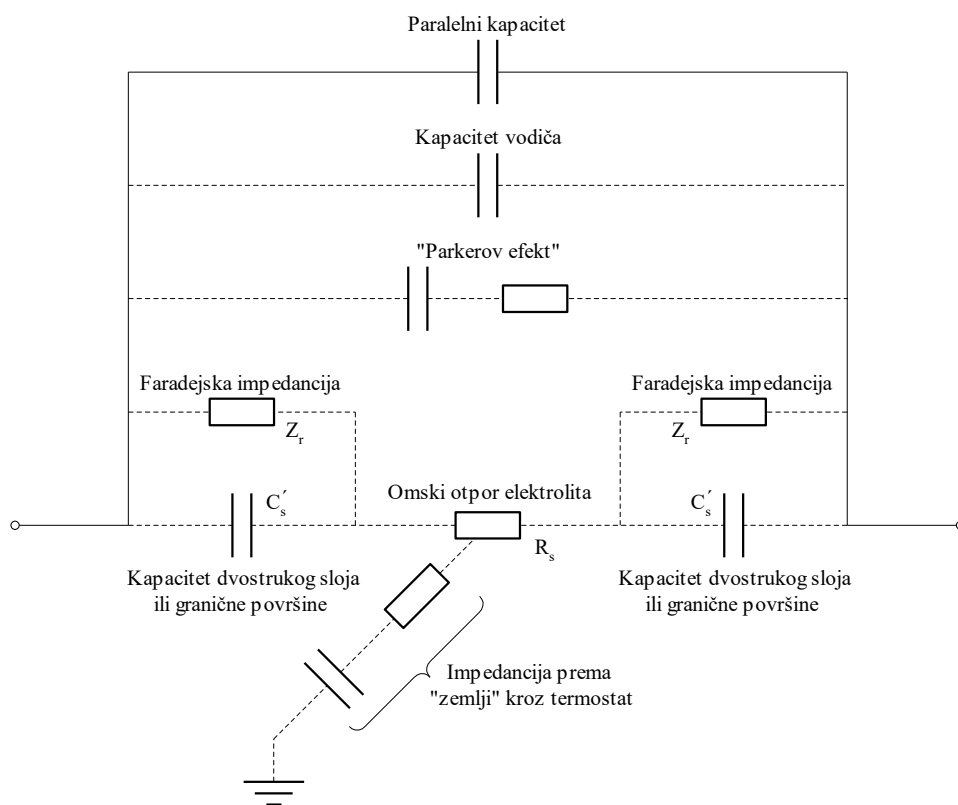
Električni ekvivalentni krug²⁴ konduktometrijske ćelije prikazan je na slici 2. Na svakoj od graničnih površina između elektrode i otopine postoji kapacitet predstavljen kao C_s' na slici 2. Pozitivno nabijena elektroda privlači sloj negativnih iona, a negativna sloj pozitivnih iona. Sloj iona na površini elektrode privlači difuzni sloj iona suprotnog naboja. To lokalno uređenje iona tvori dvostruki sloj koji naglo nestaje u masi otopine zbog termičkog nereda (Brownovo gibanje). Dvostruki sloj predstavljen je kondenzatorom koji uskladištava naboj reda veličine 10-100 μF po cm^2 elektrodne površine. Ako se na vodljivu ćeliju narine napon male amplitude, teče struja nabijanja dvosloja, sve dok se kapacitet dvosloja ne nabije do svoje ravnotežne vrijednosti. Povećavanjem amplitude napona količina nakupljenog naboja u dvostrukom sloju se povećava sve dok se ne postigne napon pri kojem se počne odvijati prijenos elektrona kroz graničnu površinu elektroda - otopina kojeg prati oksidacija na pozitivnoj elektrodi, a redukcija na negativnoj elektrodi. Taj faradejski proces može se predstaviti kao otpor ovisan o naponu. Faradejski proces uzrokuje migraciju elektroaktivne vrste iz područja dvostrukog sloja, proizvodi koncentracijsku polarizaciju i prateći polarizacijski otpor. U ekvivalentnom krugu, (slika 2), faradejska impedancija predstavljena je kao kompleksna impedancija paralelna kapacitetu dvostrukog sloja.

U otopinama elektrolita nosioci naboja koji uspostavljaju tok struje su ioni. Pod utjecajem električnog polja kationi migriraju prema katodi, a anioni prema anodi. Sile trenja između iona i molekula otapala usporavaju pokretljivost iona i suprotstavljaju se ubrzavajućoj sili električnog polja. Izjednačavanje sila trenja sa silama električnog polja rezultira konstantnom brzinom iona u tom polju. Otpornik R_s na slici 2 predstavlja omski otpor elektrolita.

Električna vodljivost elektrolita određuje se uz primjenu izmjeničnog napona, sinusnog valnog oblika. Migracija iona prema elektrodama i faradejski procesi mijenjaju smjer u skladu s periodom izmjeničnog napona. Povećanjem frekvencije narinutog napona koncentracijska polarizacija se može smanjiti ili potpuno ukloniti, dok se faradejski procesi mogu smanjiti ili ukloniti smanjenjem

2. Opći dio

amplitude, pogotovo ako je elektrodna reakcija reverzibilna (brz prijelaz elektrona u oba pravca).



Slika 2. Električni ekvivalentni krug za vodljivu ćeliju

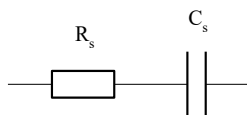
Premda se povećanjem frekvencije (do nekoliko kHz) smanjuje efekt faradejske polarizacije, istodobno nastaju drugi problemi. Najznačajniji su parazitski kapaciteti (*stray capacitance*) koji se pojavljuju između spojnih vodiča ćelije, prema zemlji kroz termostat ili ukoliko geometrija ćelije nije optimalno zamišljena (Parkerov efekt).

Izmjenični most je izravan i točan način mjerenja vodljivosti otopine. Budući je potrebno mjeriti otpor otopine (R_s), treba odrediti uvjete pri kojima se postižu najtočniji rezultati. Najtočniji rezultati postižu se uz zadovoljenje slijedećih eksperimentalnih uvjeta: C_s' iz slike 2 mora biti dovoljno velik tako da njegova impedancija u odnosu prema R_s bude mala; impedancija međuelektrodnog kapaciteta mora biti velika u usporedbi sa serijskom kombinacijom C_s' i R_s , pa se i

2. Opći dio

ona može zanemariti. Navedeni uvjeti ostvaruju se platiniranjem elektroda kako bi se dobio veliki C_s' (povećanjem površine), upotrebom ispitnog napona frekvencije od barem 1 kHz i podešavanjem konstante ćelije.

Ukoliko su zadovoljeni uvjeti na frekvenciju i amplitudu ispitnog napona, te ukoliko je ćelija pogodno dimenzionirana, navedeni neugodni efekti se dovoljno smanjuju tako da se mogu zanemariti, pa se shema ćelije sa slike 2 može pojednostavniti i prikazati električnim krugom sa slike 3. Kondenzator C_s predstavlja ukupni kapacitet dvostrukih slojeva uz obje elektrode ($C_s = C_s'/2$), a R_s predstavlja omski otpor otopine²⁵.



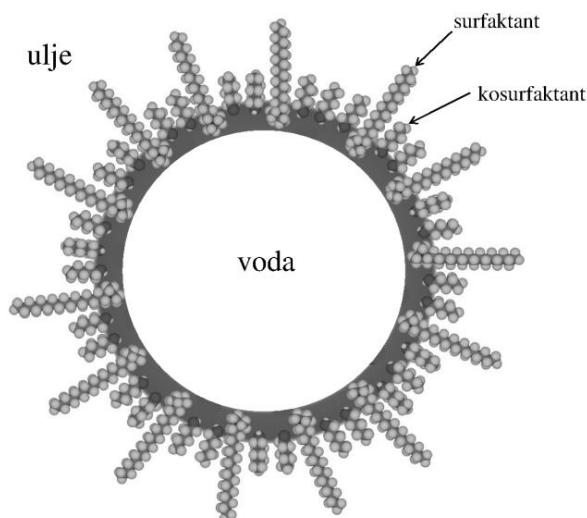
Slika 3. Nadomjesna električna shema konduktometrijske ćelije

2.7. MIKROEMULZIJE

2.7.1. Uvod

U časopisu *Nature* su Hoar i Schulman²⁶ objavili rad 1943. godine u kojem su opisali optički transparentnu disperziju vode u ulju (engl. *water-in-oil*). Primijetili su da kod određene koncentracije vode, ulja, deterdženta (surfaktanta, tj. površinski aktivne tvari) i alkohola spontano nastaje bistra, homogena otopina. Ugljikovodike dugog lanca upotrijebili su kao uljnu fazu, a kao surfaktant dugolančanu organsku molekulu s hidrofilnom “glavom” i lipofilnim “repom” - cetiltrimetilamonijev bromid koji se i danas intenzivno upotrebljava u pripravi mikroemulzija. Amfifilni karakter surfaktanta, tj. svojstvo da jednako privlače hidrofilne i lipofilne molekule, čini ih topljivima u vodi i uljima. Iako miješanjem surfaktanta, vode i ulja nastaje optički izotropna tekućina koja se na makroskopskoj razini ne razlikuje od prave otopine, takve “otopine” pokazuju Tyndallov efekt, što dokazuje da je sustav heterogen na mikroskopskoj razini. Hoar i Schulman su pretpostavili postojanje inverznih micela prema modelu na slici 4. U takvom sustavu molekule surfaktanta nalaze se između vode i ulja, s polarnim krajevima usmjerenim prema središtu, tj. vodenoj fazi, a s nepolarnim ugljikovodikovim lancima od središta prema van, tj. prema uljnoj fazi. Molekule alkohola djeluju kao kosurfaktant i stabiliziraju micelu smanjujući elektrostatsko odbijanje između pozitivno nabijenih krajeva surfaktanta. Molekule surfaktanta u mikroemulziji orijentiraju se na opisani način kako bi se površinska napetost svela na minimum i zbog toga su mikroemulzije termodinamički stabilni sustavi. Schulman u radu²⁷ objavljenom 1959. godine po prvi put takve disperzne sustave naziva mikroemulzijama. Isprva su mikroemulzije smatrane disperzijama kao i emulzije, pa iz toga i proizlazi pogrešan naziv za mikroemulzije. Naziv mikroemulzije implicira strukturu sličnu emulzijama, s kapljicama jedne tekućine dispergiranim u drugoj. Uz strukturu disperzije jedne tekućine u drugoj kod približno jednakog udjela vode i ulja postoji i bikontinuirana faza, faza kontinuiranog prijelaza iz sustava bogatog vodom u sustav bogat uljem. Dugo nije postojala točna definicija

mikroemulzija, a i danas različiti autori različito definiraju mikroemulziju i postoje određena razilaženja²⁸. Prema IUPAC-u mikroemulzije²⁹ čini disperzija sačinjena od vode, ulja i surfaktanta, sustava koji je izotropan i termodinamički stabilan sustav s dispergiranim domenama promjera od približno 1 do 100 nm, obično između 10 i 50 nm.



Slika 4. Slikoviti model inverzne micelle. Takve micelle “voda-u-ulju” sastoje se od kugla s molekulama vode i sloja između vodene i uljne faze. Molekule surfaktanta u međusloju orijentirane su svojim polarnim krajevima prema središtu, tj. vodenoj fazi, a nepolarnim ugljikovodikovim lancima od središta prema van, tj. prema uljnoj fazi. Molekule alkohola elektrostatski razdvajaju pozitivne naboje surfaktanta i na taj način dodatno stabiliziraju micelu²⁶.

Mikroemulzije imaju široku primjenu u tehnologiji (deterdženti, agrokemijska industrija, ekstrakcija iz kemijski kontaminirane zemlje), tekstilnoj i prehrambenoj industriji, kozmetici, farmaciji (mikroemulzije kao sustavi za kontroliranu dostavu lijeka zbog mogućnosti istovremenog otapanja tvari topljivih u vodi, kao i onih topljivih u ulju), biomedicini i biotehnologiji (enzimske reakcije, imobilizacija proteina, mikroemulzije za bioseparaciju) i u sintezi nanočestica^{30,31,32}.

Mikroemulzije su veoma pogodan medij za sintezu polimernih, organskih ili anorganskih nanočestica zbog termodinamičke stabilnosti, velike površine i malog volumena agregata unutar kojih se odvija sinteza kao i zbog mogućnosti određivanja veličine i oblika sintetiziranih čestica. Sintetizirane nanočestice u pravilu su uniformne veličine (monodisperzne) sa znatno boljim mehaničkim, optičkim, električnim svojstvima od istih čestica sintetiziranih klasičnim tehnikama kao što su reakcije u čvrstom stanju, precipitacija u vodenom mediju itd.

2.7.2. Definicija mikroemulzija

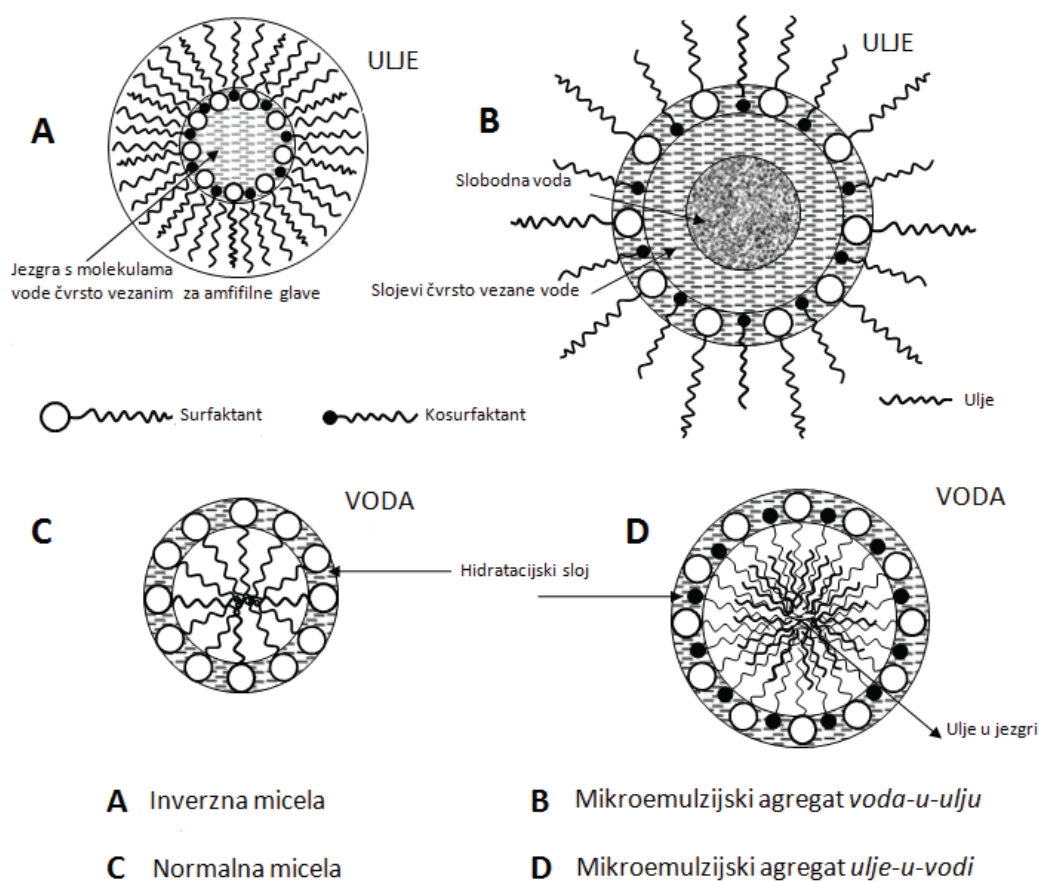
Mikroemulzije se ne mogu promatrati kao emulzije s kapljicama male veličine jer se bitno razlikuju. Poznato je da su voda i ulje tekućine koje se međusobno spontano ne miješaju. Miješanjem vode i ulja dobiva tekućina s jasno vidljivim razdvojenim fazama. Takav sustav moguće je izmiješati, odnosno dispergirati jednu fazu (dispergirana faza) u drugoj (kontinuirana faza ili disperzna sredstvo) dovođenjem energije koja kompenzira veliku površinsku napetost na granici dviju faza, ulja i vode. Emulzije su definirane kao heterogeni sustavi dviju ili više tekućina koje se ne miješaju i u kojem je jedna faza dispergirana u drugoj u obliku kapljica. Mlijeko je emulzija u kojoj voda okružuje kapljice ulja (emulzija *ulje-u-vodi*). U maslacu i margarinu ulje okružuje kapljice vode (emulzija *voda-u-ulju*). Emulzije su termodinamički nestabilne i s vremenom dolazi do razdvajanja uljne i vodene faze^{30,32,33}. Emulzija se može stabilizirati površinski aktivnom tvari (emulgatorom), međutim kod emulzija površinski aktivne molekule imaju neefikasno pakiranje i samo djelomično obavijaju kapljice dispergirane faze tako da njezina površina dijelom ostaje nezaštićena u izravnom kontaktu s kontinuiranom fazom, vremenom dolazi do koalescencije i agregacije kapljica, a to neminovno dovodi do razdvajanja faza^{30,32,33,34,35}. Mikroemulzije su naprotiv termodinamički stabilni i optički izotropni prozirni sustavi^{30,32,35} (otopine³⁶, mješavine^{28,33}, disperzije^{37,38}), koji se sastoje od ulja, vode i amfifilnih molekula

(surfaktanta i kosurfaktanta). Po unutrašnjoj strukturi mikroemulzija može sadržavati kapljice ulja-u-vodi (u/v) stabilizirane međupovršinskim slojem surfaktanta (i kosurfaktanta), kapljice vode u ulju (v/u) ili može biti bikontinuirana faza^{28,31,33,36}. Mikroemulzije su samoorganizirajući sustavi i za njihovo nastajanje nije potrebno dovoditi energiju. U mikroemulzijama amfifilne molekule surfaktanta potpuno obavijaju kapljice, pa disperzna i kontinuirana faza nisu u izravnom kontaktu³⁵. Surfaktanti koji se upotrebljavaju u mikroemulzijama imaju dobro uravnotežen hidrofilni i lipofilni dio molekule, tako da spontano stvaraju zakrivljeni oblik na granici dviju faza. U mikroemulziji je zbog toga međupovršinska napetost na granici faza izrazito mala (10^{-6} - 20 mN m^{-1})^{28,32,35}. Mikroemulzija nastaje spontano, interakcijska energija između kapljica je zanemariva, slobodna energija nastajanja mikroemulzije ima vrijednost oko nule, a može biti i negativna³⁰. Energiju potrebnu za disperziju faza unutar mikroemulzije “osigurava” surfaktant snizujući površinsku slobodnu energiju na vrijednost koja odgovara utrošenoj energiji za disperziju jedne faze u drugoj³⁵. U emulzijama međupovršinska napetost ima vrijednost 20 - 50 mN m^{-1} , miclele su veće od 200 nm i stoga raspršuju vidljivo svjetlo.

Emulzija je makroskopski heterogen sustav, što je i vidljivo po mliječnoj zamućenoj boji. Viskoznost mikroemulzija je relativno niska i usporediva s viskoznošću vode, dok su emulzije znatno viskoznije^{30,35}. Mikroemulzija je makroskopski homogena i potpuno prozirna tekućina, ali na molekulskoj razini je heterogena, jer sadrži dobro dispergirane agregate promjera manjih od 100 nm. Mikroemulzije imaju veliku graničnu površinu, pa je u odnosu na emulzije potrebna veća količina surfaktanta^{30,32,35}.

Iznad određene koncentracije surfaktanta, poznate kao kritična micelizacijska koncentracija (*c.m.c.*), u sustavu se spontano formiraju miclele. Ako je ulje dispergirano u vodenoj fazi, amfifilne molekule surfaktanta orijentirat će se polarnim krajevima prema van (vodi), a hidrofobni lanci bit će usmjereni prema unutra (miclele ulje u vodi). Ako je voda dispergirana u uljnoj fazi, bit će obrnuto. Međutim, uloga surfaktanta u mikroemulziji nije ograničena na stvaranje micela. Surfaktant u mikroemulziji ne samo što dispergira nego i povećava topljivost dispergirane faze u kontinuiranoj fazi³⁵. Sferni agregati u mikroemulziji često se u

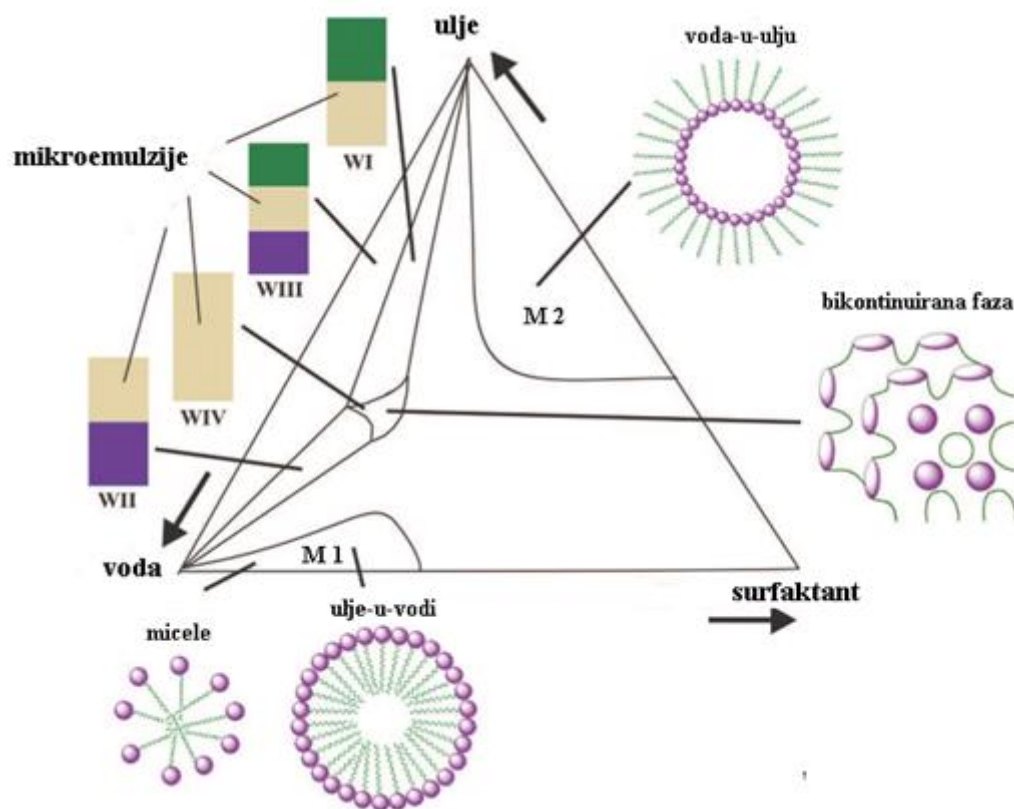
literaturi nazivaju micelama, odnosno inverznim micelama, iako se od njih razlikuju. Slika 5 prikazuje razliku između micela i mikroemulzijskih agregata. Izgledom, micle i mikroemulzijski agregati su veoma slični s jednakom orijentacijom površinski aktivnih molekula, ali za razliku od inverznih micela, mikroemulzije voda u ulju sadrže slobodnu vodu u središtu agregata^{39,40}. Slobodna voda unutar agregata i što veći udio otopljene vode u mikroemulziji veoma su važni za sintezu nanočestica mikroemulzijskom tehnikom, jer su iskorištenja kod sinteze nanočestica mikroemulzijskom tehnikom veoma mala.



Slika 5. Prikaz razlike između micela i mikroemulzijskih agregata³⁹.

2.7.3. Ternarni fazni dijagram

Uvjeti dobivanja mikroemulzije ovise o tipu i koncentraciji amfifila (surfaktant i kosurfaktant) i ulja, o fizikalno-kemijskim svojstvima amfifila (hidrofilnost/lipofilnost, pK_a i polarnost), o kemijskom sastavu vodene faze, pH, o temperaturi,^{28,41} a općenito se mogu predvidjeti na osnovi faznog dijagrama (ternarni fazni dijagrami). Za stalan omjer surfaktanta i kosurfaktanta, faze u mikroemulziji na određenoj temperaturi mogu se prikazati ternarnim faznim dijagramom (voda/amfifil/ulje) (slika 6). Pri niskoj koncentraciji surfaktanta sustav može biti u jednoj od faznih ravnoteža koje su poznate kao Winsorovi tipovi^{28,30,33}. Winsorov tip I ima dvije faze u ravnoteži: donju mikroemulzijsku fazu ulje-u-vodi (u/v) koja je u ravnoteži s gornjom, pretežno uljnom fazom (W_I na slici 6). Winsorov tip II sastoji se od gornje mikroemulzijske faze voda-u-ulju (v/u), u ravnoteži s donjom, pretežno vodenom fazom (W_{II} na slici 6). Winsorov tip III ima tri faze, u sredini je mikroemulzija (u/v ili v/u ili bikontinuirana faza) koja je u ravnoteži s gornjom, pretežno uljnom fazom i donjom, pretežno vodenom fazom (W_{III} na slici 6). U Winsorovu tipu IV prisutna je jedna faza s homogeno pomiješanim uljem, vodom i surfaktantom (kao mikroemulzija u/v ili v/u), W_{IV} na slici 6. Pored četiri Winsorove faze u takvom sustavu mogu simultano biti prisutne dvije mikroemulzijske faze, jedna u kontaktu s vodom, a druga u kontaktu s uljem³⁰. U faznom dijagramu na slici 6 označena su i područja M_1 i M_2 . U M_1 postoji samo jedna faza s normalno orijentiranim micelama ili s mikroemulzijom ulje-u-vodi (u/v), a u M_2 su prisutne inverzne micle ili mikroemulzija voda-u-ulju (v/u).



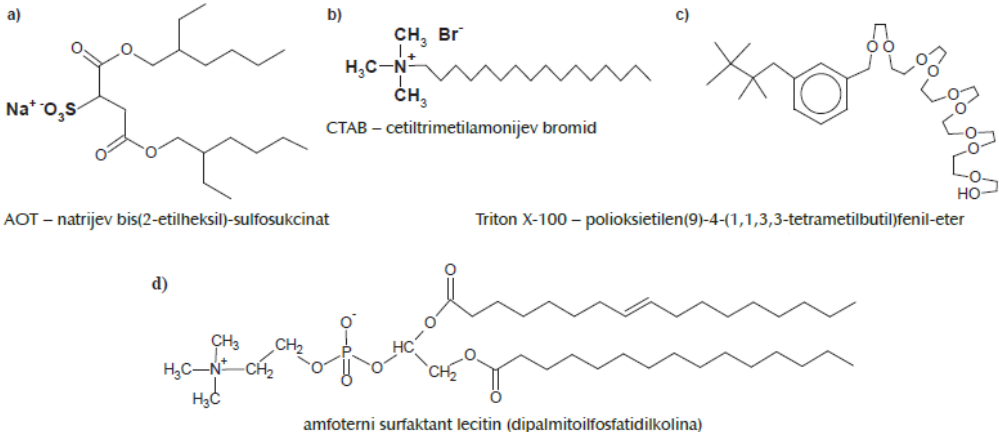
Slika 6. Shematski prikaz ternarnog faznog dijagrama za smjesu voda-ulje-surfaktant pri konstantnoj temperaturi. Označeni su Winsorovi tipovi i njihova tipična struktura i unutarnji oblici. M_1 je područje s normalno orijentiranim micelama ili s mikroemulzijom ulje-u-vodi (u/v); M_2 predstavlja područje inverznih micela ili područje mikroemulzije vode-u-ulju (v/u)³⁰.

Na stabilnost mikroemulzije može se utjecati dodatkom soli i drugih aditiva te promjenom temperature i tlaka³⁰. Kod neionskih surfaktanata prijelaz između tipova (I→III→II) može se postići povišenjem temperature, a kod ionskih koji sadrže elektrolite povećanjem ionske jakosti^{33,41,42,43}.

2.7.4. Površinski aktivne tvari

Površinski aktivne tvari ili surfaktanti su amfifilne molekule građene od hidrofilne “glave” (ionska ili jako polarna skupina) i lipofilnog (hidrofobnog) “repa” (najčešće dugi ugljikovodični lanac), koje zbog svoje strukture imaju afinitet prema vodi, odnosno prema ulju. Dva glavna svojstva surfaktanata su adsorpcija na međupovršini i samoorganizacija u razne supramolekulske strukture iznad kritične micelizacijske koncentracije (*c.m.c.*). Stvarajući (mono)sloj na granici faza, surfaktanti smanjuju površinsku napetost između dviju tekućina koje se inače ne miješaju i tako povećavaju stabilnost mikroemulzije^{35,36}.

Izbor surfaktanta je veoma važan za fizikalno-kemijska i mikrostrukturna svojstva mikroemulzije. Prema vrsti hidrofilnog dijela molekule surfaktanti se mogu podijeliti na anionske, kationske, neionske i amfoterne. Anionski surfaktanti najbrojnija su skupina sa širokom primjenom. Anionski surfaktanti sastoje se od izrazito polarne negativno nabijene “glave” (jako elektronegativan atom) i malog kationa kao što je natrijev ion. Soli karboksilne kiseline ($\text{RCOO}^- \text{M}^+$), sulfati ($\text{ROSO}_3^- \text{M}^+$) i sulfonati ($\text{RSO}_3^- \text{M}^+$), te rjeđe fosfati, neke su podskupine anionskih surfaktanata.



Slika 7. Kemijske strukture različitih vrsta surfaktanata

Kationski surfaktanti se sastoje od izrazito pozitivne “glave”, obično s dušikovim atomom ili amidnom skupinom. Protuanion može biti halogeni ion, sulfatna ili acetatna skupina. Slika 7b prikazuje kemijsku strukturu jednog od kationskih surfaktanta. Disocijacijom kationskih i anionskih surfaktanata u vodenom mediju nastaje pozitivni ili negativni naboj na “glavi” molekule. Kod neionskih surfaktanata polarnost i veličina “glave” utječu na topljivost u vodi i površinska svojstva. pH otopine ne utječe bitno na površinsku aktivnost neionskih surfaktanata i to je njihova prednost. Viši masni alkoholi, esteri i eteri polioeksoetilena te esteri glicerola i sorbitola su neke podskupine neionskih surfaktanata. Na slici 7c prikazan je tipičan neionski surfaktant.

Amfoterni surfaktanti mogu imati i pozitivne i negativne funkcijske skupine koje ovise o uvjetima. U ovoj su grupi derivati imidazola, betaini i sulfobetaini (poput dodecilbetaina $C_{12}H_{25}(CH_3)_2N^+CH_2COO^-$), derivati aminokiselina i lecitini (slika 6d). Veoma važna svojstva mikroemulzija su čvrstoća, savitljivost i zakrivljenost međupovršinskog sloja. Adsorpcija surfaktanta u međupovršinskom sloju često nije dovoljna za spontano nastajanje mikroemulzije. Za mnoge sustave voda/surfaktant/ulje s neionskim surfaktantom pakiranje je dovoljno gusto i površinska energija je dovoljno niska za spontano formiranje mikroemulzijskih asocijata. Međutim, za ionske surfaktante zbog elektrostatskog odbijanja površinska napetost nije dovoljno niska i potrebno je dodati kosurfaktant^{28,32}. Dodatak kosurfaktanta, alkohola s lancem od 4 do 8 ugljikovih atoma, povećava

topljivost surfaktanta i njegovu koncentraciju u međupovršinskom sloju, a time smanjuje površinsku napetost na granici faza³⁰. Molekule alkohola se jednako orijentiraju u međupovršinskom sloju kao i molekule surfaktanta, međutim znatno su manje i mogu se umetnuti između molekula surfaktanta (slike 4 i 5b). Kosurfaktanti omogućuju znatno kompaktniji međupovršinski sloj s većom koncentracijom površinski aktivnih tvari, i spontano nastajanje mikroemulzija s većom zakrivljenošću međupovršinskog sloja i manjim radijusom agregata^{28,30,35}. U odabiru surfaktanta važno je da bude kemijski inertan prema svim komponentama, stoga je kod primjerice sinteze u mikroemulzijama važno da surfaktant bude stabilan u prisutnosti oksidirajućih i reducirajućih tvari^{40,44}.

2.7.5. Svojstva površinski aktivnih tvari u vodenoj sredini

2.7.5.1. Površinska napetost

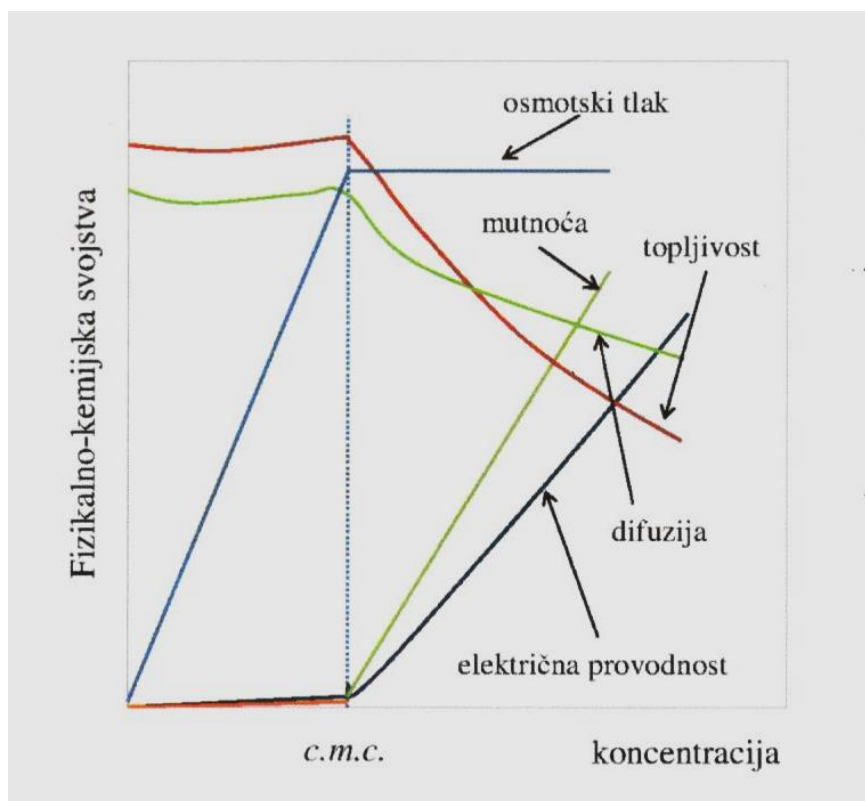
Otapanjem u vodi molekule površinski aktivne tvari narušavaju strukturu vode. Molekule površinski aktivne tvari u otopini nastoje izbjeći energetski nepovoljan kontakt svojeg nepolarnog dijela molekule s vodom te se adsorbiraju na međupovršini otopina/zrak stvarajući monosloj s orijentacijom hidrofilnog dijela molekule prema vodenoj fazi dok se hidrofobni dio isključuje iz vode i strši u zrak. Posljedica ovakvog ponašanja površinski aktivne tvari je da se već pri malim koncentracijama površinski aktivne tvari jako snižava površinska napetost otopine. Povećanjem koncentracije površinski aktivne tvari do njene kritične micelizacijske koncentracije (*c.m.c.*) dolazi do nastanka micela, a daljnim povećanjem koncentracije površinski aktivne tvari ne povećava se koncentracija pojedinačnih molekula površinski aktivne tvari već samo koncentracija micela koje nisu površinski aktivne. Povećanjem koncentracije površinski aktivne tvari iznad *c.m.c.*

vrijednosti površinske napetosti samo se neznatno mijenja. Površinska napetost, kao svojstvo otpornosti površine neke tekućine na utjecaj vanjske sile, ima dimenziju sile po jedinici duljine ili energije po jediničnoj površini. U prirodnim znanostima fizikalna pojava površinske napetosti koristi se u istraživanjima svojstava površinske slobodne energije⁴¹.

2.7.5.2. Kritična micelizacijska koncentracija (*c.m.c.*)

Pri niskim koncentracijama vodenih otopina površinski aktivne tvari molekule površinski aktivne tvari egzistiraju kao pojedinačne molekule odnosno “monomer”, koji su u termodinamičkoj ravnoteži s adsorbiranim molekulama površinski aktivne tvari na međupovršini otopina/zrak. Uslijed porasta koncentracije površinski aktivne tvari sustav teži smanjenju slobodne energije zbog čega dolazi do spontanog samoorganiziranja molekula konvencionalnih površinski aktivnih tvari u stabilne nakupine koloidnih dimenzija tzv. micle, pri čemu su polarne grupe izložene na površini, a nepolarni dijelovi se iz polarnog otapala nastoje isključiti u unutrašnjost. Situacija je obrnuta u nepolarnim otapalima, kada nastaju tzv. inverzne micle. McBain je prvi put predložio naziv „micela“ te ih je definirao 1913. godine kao organske koloidne čestice veličine od 10^{-6} do 10^{-9} m. Karakteristična koncentracija površinski aktivne tvari pri kojoj se micle mogu smatrati formiranim je *c.m.c.* Općenito je *c.m.c.* niža kod neionskih površinski aktivnih tvari u odnosu na anionske i kationske. Micle su pri *c.m.c.* koncentraciji kuglastog ili elipsoidnog oblika pa njihova veličina pretežno ovisi o duljini hidrofobnog lanca. U ovim micelama je najčešće agregirano 20-100 molekula površinski aktivne tvari. Pojava micelizacije povezana je s naglom promjenom niza fizikalno-kemijskih svojstava otopine u uskom koncentracijskom području karakterističnom za svaku pojedinu površinski aktivnu tvar. Kritična micelizacijska koncentracija može se odrediti mjerenjem promjena fizikalno-kemijskih svojstava kao što su površinska napetost, električna provodnost, osmotski tlak, mutnoća,

topljivost, viskoznost i sl. s promjenom koncentracije površinski aktivne tvari (slika 8).



Slika 8. Promjena fizikalno – kemijskih svojstava vodenih otopina površinski aktivne tvari u ovisnosti o njihovoj koncentraciji.

Na vrijednosti i promjene *c.m.c.* utječe niz faktora: temperatura, dodatak elektrolita ili kakvog drugog aditiva, pH otopine, priroda otapala, promjena tlaka, struktura molekule površinski aktivne tvari. Kod svih površinski aktivnih tvari koje sadrže alkilni lanac, *c.m.c.* opada s povećanjem broja C atoma u nizu. Nadalje, što je veći broj ionskih grupa u molekuli površinski aktivne tvari te što je polarna grupa bliže sredini alkilnog lanca *c.m.c.* je veća, jer je manja tendencija ka micelizaciji. Prisustvo dvostrukih veza u alkilnom lancu također povećava *c.m.c.* Utjecaj

temperature na *c.m.c.* je različit kod ionskih i neionskih površinski aktivnih tvari. Kod neionskih površinski aktivni tvari *c.m.c.* opada s porastom temperature, a kod ionskih npr. natrijevog dodecilsulfata, porastom temperature do 298.15 K *c.m.c.* prvo opada, a s daljnjim rastom temperature raste i *c.m.c.*

Dva su osnovna modela koja opisuju proces nastanka micela. Prvi se model temelji na zakonu o djelovanju masa koji polazi od pretpostavke da postoji kemijska ravnoteža između „monomera“ i micela, te ukazuje na lagano opadanje koncentracije „monomera“ s porastom ukupne koncentracije površinski aktivne tvari. Micelizacija je dinamički i reverzibilan proces ovisan o *c.m.c.* vrijednosti i postaje brži kako *c.m.c.* raste: svake sekunde oko 10^3 do 10^6 „monomera“ oblikuje agregate, i u isto vrijeme oko 0.1 do 10^2 micela se razbija. Životni vijek micela je oko 10^{-2} do 10 sekundi.

Prema drugom modelu zasnovanom na ravnoteži faza, pri *c.m.c.* vrijednosti površinski aktivne tvari koncentracija slobodnih molekula u otopini postaje konstantna, a sve pridodane molekule površinski aktivne tvari sudjeluju u stvaranju micela⁴¹.

Za ravnotežu reakcije asocijacije $M_1 \rightleftharpoons (1/g) M_g$ između „monomera“ (M_1) i monodisperznih micela (M_g) s agregacijskim brojem g , dat je izraz za slobodnu Gibbsovu energiju micelizacije ΔG_m^0 koji glasi⁴²:

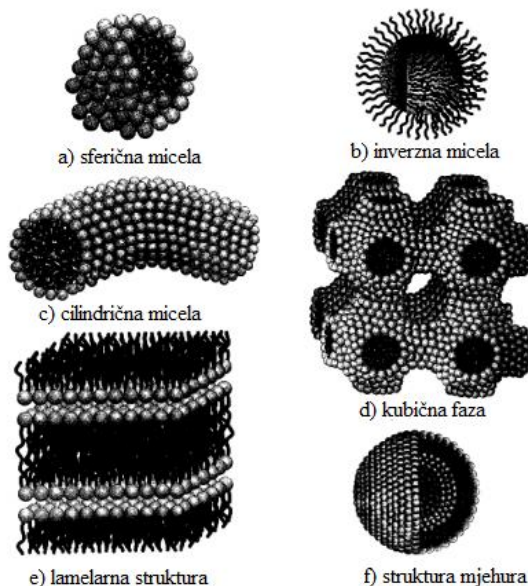
$$\Delta G_m^0 = -RT \ln K = \frac{-RT}{g} \ln x_{M_g} + RT \ln x_{M_1}, \quad (26 \text{ a})$$

gdje K predstavlja termodinamičku konstantu za reakciju asocijacije, a x predstavlja molni udio. Za velike agregacijske brojeve prvi dio izraza je zanemarivo mali te stoga reducirani izraz glasi

$$\Delta G_m^0 = RT \ln x_{M_1} = RT \ln x_{c.m.c.} \quad (26 \text{ b})$$

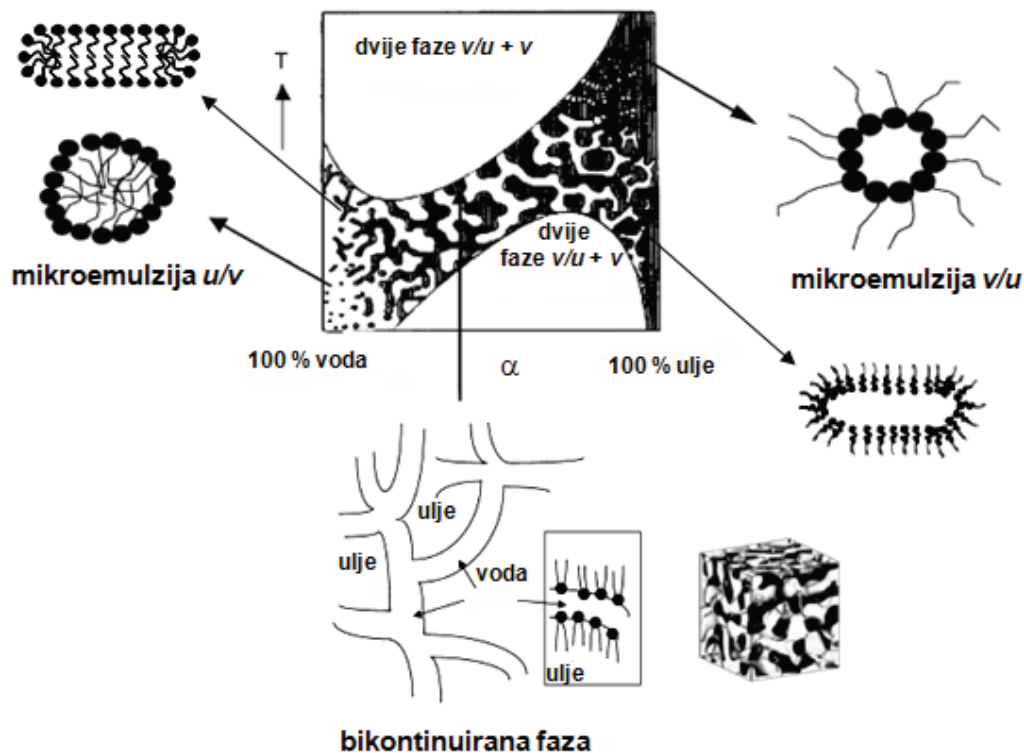
2.7.5.3. Struktura mikroemulzijskih agregata

Mikroemulzijski agregati ne poprimaju samo sferične oblike već ovisno o kemijskom sastavu, izboru surfaktanta, uljne i vodene faze, koncentraciji surfaktanta, temperaturi, pH i ionskoj jakosti mikroemulzijski agregati mogu imati elipsoidne, cilindrične, crvolike, lančaste, dvoslojne i bikontinuirane oblike (slika 9)^{28,35}. Prijelaz iz jedne faze u drugu je moguć budući da između agregata vladaju slabe međumolekulske sile kao što su Van der Waalsove, hidrofobne, vodikove i elektrostatske sile. Npr. kod male koncentracije dispergirane faze agregati su većinom sferične kapljice, a porastom koncentracije surfaktanta ili dodatkom elektrolita mogu nastati crvolike micle itd. Također mikroemulzijski agregati mogu postojati i u fazama tekućih kristala, heksagonskoj, kubičnoj ili lamelnoj fazi (slika 9)^{28,35,36}.



Slika 9. Neki mogući oblici i faze mikroemulzijskih agregata³³.

Slika 10 shematski prikazuje utjecaj temperature i omjera voda/ulje na faze i oblike u neionskom mikroemulzijskom sustavu⁴⁴.



Slika 10. Fazni dijagram smjese vode, alkana i neionskog surfaktanta u ovisnosti o temperaturi i omjeru vode i ulja. Jednofazno područje je ograničeno s dva različita dvofazna područja. Pri velikom udjelu vode mikroemulzija se sastoji od stabilne disperzije kapljica ulje-u-vodi (u/v), koje koaguliraju povišenjem temperature. Povećanjem koncentracije ulja dolazi do fazne inverzije i pri velikom udjelu ulja mikroemulzija se sastoji od vodenih kapljica dispergiranih u uljnoj fazi (v/u) koje koaguliraju sniženjem temperature. Pri podjednakom udjelu vode i ulja struktura je bikontinuirana (poput spužve), s isprepletenim domenama ulja i vode. Sustav je jako osjetljiv na promjenu temperature^{31,44}.

2.7.6. Mikroemulzije bez prisutnosti surfaktanta

Klasične mikroemulzije se sastoje od ulja, vode i amfifila⁴⁵ i smatra se da je amfifil ili surfaktant neophodna komponenta u stabiliziranju sustava. Nakon što su Smith i suradnici⁴⁶ objavili rad na temu uljno-kontinuiranih sustava (odnosno mikroemulzije v/u) sastavljene od heksana, propan-2-ola i vode došlo se do saznanja da bi se taj sustav mogao smatrati kao mikroemulzijski sustav bez prisutnosti surfaktanta. Kod klasičnih mikroemulzija za postizanje termodinamički stabilnog jednofaznog sustava potrebna je prisutnost surfaktanta i to u masenom udjelu većem od 10 %. Značaj primjene mikroemulzija bez prisutnosti surfaktanta u odnosu na klasične mikroemulzije je u tome da za postizanje termodinamički stabilnog jednofaznog sustava nije potrebna prisutnost surfaktanta što je iz ekonomskih razloga veoma poželjno, a i izbjegavaju se skupi postupci separacije surfaktanta i reakcijskih produkata.

U slučaju smjese vode i dvaju organskih spojeva koji zajedno čine sustav mikroemulzija bez prisutnosti surfaktanta mogu se odrediti mikrostrukture, strukturalne promjene i prijelazi bazirani na teoriji perkolacije^{47,48}. Statički perkolacijski model se koristi za opisivanje perkolacijskog mehanizma kod klasičnih mikroemulzija i naglašava postojanje bikontinuirane vodene strukture. Oslobođeni vodeni kanali odgovorni su za porast električne provodnosti^{49,50}.

Kod dinamičkog modela privlačna međudjelovanja između dviju vodenih „globula“ odgovorna su za formiranje perkolacijskih klastera. Prijenos naboja nastaje zbog skokova iona na „globule“ klastera, koji se onda preraspoređuju. Upravo iz tih razloga, sličnosti u svojstvima kao kod klasičnih mikroemulzijskih sustava ovakvi sustavi imaju sve širu primjenu kao medij za enzimatske reakcije⁵¹, katalitičke reakcije⁵², sinteze nanočestica⁵³, formulacije za rastjerivače insekata⁵⁴.

2.7.7. Primjenjene tehnike u istraživanju mikroemulzija

Svojstva mikroemulzija veoma ovise o veličini i obliku dispergiranih agregata, čvrstoći i svojstvima međupovršinskog sloja, koalescenciji agregata, termodinamici nastajanja, itd. Fizikalno-kemijska svojstva, morfologija i struktura mikroemulzijskih agregata istražuju se mnogobrojnim tehnikama, kao što su dinamičko raspršenje svjetla (DLS), raspršenje neutrona (SANS) i rendgenskih zraka kod malih kutova (SAXS), nuklearna magnetska rezonancija (NMR), transmisijaska elektronska mikroskopija (TEM), mjerenje vodljivosti, viskoznosti i dr.^{28,32,55}. Tako se mjerenjem električne vodljivosti mogu razlikovati mikroemulzije v/u, gdje je vodljivost niska, od mikroemulzije u/v ili bikontinuirane faze, gdje je vodljivost visoka (usporediva s vodljivošću čiste vode)^{32,55}. NMR tehnika također omogućuje kvalitativno određivanje mikroemulzije^{28,32}. Tehnike raspršenja omogućuju određivanje oblika i veličine mikroemulzijskih agregata, ali nije moguće istodobno određivanje svih parametara, npr. veličina agregata može se odrediti samo pod pretpostavkom određenog oblika micela^{32,44}.

2.8. PREGLED LITERATURE

M. Bešter-Rogač i ostali⁵⁶ ispitivali su vodljivosti natrijeva klorida u miješanom otapalu voda + 1,4-dioksan pri većim koncentracijama: u vodi do 5 mol dm^{-3} , a u miješanom otapalu gornja koncentracija je bila granica topljivosti. Promjenom udjela komponenata u miješanom otapalu voda + 1,4-dioksan mogu se dobiti smjese kojima se vrijednost električne permitivnosti nalazi u vrlo širokom području. Zato su ove smjese otapala vrlo pogodne za proučavanje reakcije ionske asocijacije i pokretljivosti iona. Eksperimentalni podaci su obrađeni MSA metodom i dobivene vrijednosti specifične vodljivosti (κ) uspoređene su s onima prema jednadžbi za provodnost Casteel-Amis⁵⁷. Dobivene vrijednosti se slažu u potpunosti. Konstanta asocijacije (K_A) dobivena MSA metodom je uspoređena s konstantom dobivenom prema kemijskom modelu pri niskim koncentracijama. Dobivene vrijednosti K_A se odlično slažu.

J. Gregorowicz i ostali⁵⁸ ispitivali su električnu vodljivost i Gibbsovu energiju prijenosa otopina NaI u smjesama vode i butan-1-ola pri 298.15 K. Vrijednosti granične molarne provodnosti (Λ_0), konstanta asocijacije (K_A) i parametar ionske udaljenosti (R) su dobiveni Fuoss-Justiceovom jednadžbom za provodnost. Iz dobivenih konduktometrijskih podataka izračunate su vrijednosti Waldenovog produkta ($\Lambda_0 \eta$). Vrijednosti Gibbsove energije prijenosa ($\Delta_r G^\circ$) NaI između vode i smjesa voda + butan-1-ol su dobivene iz podataka za potencijal članka: staklena elektroda (Na) | NaI | AgI, Ag. Sve navedene vrijednosti su uspoređene s postojećim podacima iz literature. Izmjerene su, također i gustoće i relativna električna permitivnost u temperaturnom području od 288.15 - 308.15 K, kao i viskoznosti miješanog otapala pri 298.15 K. 1-butanol je otapalo s niskom vrijednošću tlaka pare i umjerenim vrijednostima relativne električne permitivnosti (17.50) pri 298.15 K. S takvim svojstvima pogodan je za ispitivanje interakcija ion-ion i ion-otapalo. Pregledom literature može se zaključiti da su soli alkalijskih metala slabo ispitane, odnosno, nema mnogo informacija o njihovim transportnim i konduktometrijskim svojstvima u 1-butanolu. U literaturi⁵⁹ su dane vrijednosti Gibbsove energije prijenosa za jednovalentne elektrolite iz vode u butan-1-ol.

Beronius je ispitivao vodljivost NaI^{60a} i RbI^{60b} u čistom butan-1-olu pri 298.15 K. U različitim istraživanjima⁽⁶¹⁻⁶³⁾ butan-1-ol je korišten kao elektron donor-otapalo pogodno za ispitivanje specifičnih reakcija između molekula otapala i iona. Tako je istraživana vodljivost litij-, amonij-^{61a} i tetrabutilamonij-^{61b} jodida u butan-1-olu pri različitim temperaturama. Banait i ostali su odredili prijenosne brojeve tetrabutilamonij bromida⁶² pri 298.15 K i tetraalkilamonij halida⁶³ pri različitim temperaturama u butan-1-olu. Sve soli u prethodno navedenim radovima⁶¹⁻⁶³ se ponašaju kao slabi elektroliti u butan-1-olu te stvaraju ionske parove. Kationi su jače solvatirani od aniona što se objašnjava protičnom prirodom butan-1-ola⁶³.

Tominić i ostali⁶⁴ određivali su molarnu provodnost HBr u smjesama propan-2-ola i vode s masenim udjelima alkohola od 70, 80, 90 i 95%. Mjerenja su obavljena pri pet temperatura u području od 288.15 do 308.15 K. Podaci su obrađeni jednadžbom Lee-Wheaton uz parametar R izjednačen s Bjerrumovim razmakom q . Dobivene su vrijednosti granične molarne provodnosti (Λ_0) i aktivacijska energija ionskog gibanja (ΔH^*), te ravnotežna konstanta (K) i termodinamičke veličine za reakciju asocijacije. Neke od tih veličina uspoređene su s onima za NaBr⁶⁵ u istom miješanom otapalu. Razlike u ponašanju vodikovog i natrijevog iona protumačene su kako njihovom veličinom, tako i bazičnošću, strukturom i permitivnošću otapala. Vrijednosti Waldenovog produkta za HBr se ne mijenjaju znatno s promjenom temperature (u 95%-tnom propan-2-olu su potpuno iste) i postupno se smanjuju s povećanjem masenog udjela propan-2-ola. Smanjenje Waldenovog produkta s povećanjem masenog udjela alkohola za NaBr može se objasniti povećanjem hidrodinamičkog radijusa kationa. Vrijednosti Waldenovog produkta za HBr su puno veće od onih za NaBr pri istoj temperaturi i istom molnom udjelu alkohola u smjesi. Na vodljivost H_3O^+ -iona utječe mehanizam preskakanja protona ("proton-jumping"). Kako je vodikov ion jače solvatiran od Na^+ -iona, HBr ima manju konstantu asocijacije od NaBr. To potvrđuju vrijednosti Gibbsove energije (ΔG^0) (manje negativne su one za HBr). Vrijednosti aktivacijske energije ionskog gibanja jedva se primjetno smanjuju s povećanjem masenog udjela propan-2-ola.

V. Sokol i ostali⁶⁶ su ispitivali konduktometrijska svojstva otopina LiBr u smjesama butan-2-ol + voda pri različitim temperaturama. Granična molarna provodnost, asocijacijska konstanta i asocijacijski razmak izračunani su jednadžbom Lee-Wheaton. Podešavanje triju parametara nije dalo zadovoljavajuće rezultate, stoga je obrada ponovljena dvoparametarskom verzijom jednadžbe uz $R = q$ (q je Bjerrumov kritični razmak). Vrijednosti Waldenovog produkta, kao i standardne termodinamičke veličine za reakciju asocijacije pri 298.15 K izvedene su iz temperaturne ovisnosti granične molarne provodnosti (Λ_0), odnosno konstante asocijacije (K_A). Na svim temperaturama Λ_0 se smanjuje s povećanjem masenog udjela alkohola. Povećanje Λ_0 s povećanjem temperature uzrokovano je smanjenom viskoznošću otapala. Iz ovisnosti Waldenovog produkta o sastavu otapala mogu se dobiti informacije o interakcijama ion-otapalo. Ovisnost Waldenovog produkta o temperaturi je mala (u 70 i 80%-tnom butan-2-olu) ili je gotovo i nema (u 90 i 95%-tnom butan-2-olu).

S. Pura i G. Atun⁶⁷ su konduktometrijski ispitivali ionsku asocijaciju kloridnih, bromidnih, jodidnih, nitratnih i perkloratnih heksaaminokobalt-(III) kompleksa u miješanom otapalu etanol + voda (10-70% masenog udjela etanola) u temperaturnom području od 283.15 do 323.15 K. Konstanta reakcije asocijacije (K_A) izračunana je obradom eksperimentalnih podataka jednadžbom Robinson-Stokes. Vrijednosti za sve komplekse u miješanom otapalu rastu s dodatkom etanola. Vrijednosti K_A rastu s povećanjem temperature za kloride i bromide, dok su za jodidne komplekse neujednačene. Standardna entropija i entalpija za halidne ione rastu s povećanjem temperature i masenim udjelom etanola u smjesama. Vrijednosti ΔS° zadržavaju odnos $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ pri svim temperaturama. Vrijednosti ΔH° su pozitivne za kloride i bromide, dok su za perklorate manje od drugih iona. Takve vrijednosti ΔH° se objašnjavaju utjecajem sila kratkog dometa koje su gotovo neovisne o relativnoj permitivnosti medija.

M. Bešter-Rogač i ostali⁶⁸ mjerili su vodljivost oksalne kiseline i neutralnih oksalata (dinatrij-, dikalij-, dicezij- i diamonij- oksalat) u razrijeđenim otopinama ($c < 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$), u temperaturnom području od 278.15 do 308.15 K. U obradi

podataka korištene su slijedeće jednadžbe za provodnost: Onsagerova za neutralne oksalate i Quint-Vialardova za oksalnu kiselinu. Određene su granična molarna provodnost bioksalatnog aniona (HC_2O_4^-) i oksalnog aniona ($1/2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) te pripadajuće konstante asocijacije K_1 i K_2 . Oksalna kiselina stvara stabilne komplekse s ionima različitih metala i ima veliku primjenu u industriji. Izračunane vrijednosti molarne provodnosti oksalne kiseline izvrsno se slažu s eksperimentalnim i pokazalo se da rastu s povećanjem temperature, a smanjuju s povećanjem koncentracije. Izračunane su konstante disocijacije K_1 i K_2 , standardne termodinamičke veličine ΔH_1° , ΔH_2° , ΔS_1° , ΔS_2° , te koeficijenti Quint-Vialardove jednadžbe za provodnost. Vrijednosti konstante disocijacije prvog stupnja (K_1) oksalne kiseline su velike i zahvaljujući tome oksalna kiselina se smatra umjereno jakom kiselinom pri niskim koncentracijama ($c < 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$).

K. Nasirzadeh i ostali⁶⁹ su istraživali tlak pare otopina litijeva bromida u etanolu u temperaturnom području od 298.15 do 348.15 K. Vrijednosti molaliteta otopina bile su od 0.0705 do 3.4451 mol kg⁻¹. Određeni su osmotski koeficijenti i koeficijenti aktiviteta. Termodinamička svojstva vodenih otopina LiBr pri raznim temperaturama su dobro istražena, za razliku od nevodenih elektrolitnih otopina za koje su podaci o termodinamičkim svojstvima pri višim temperaturama vrlo oskudni. U literaturi su dostupni podaci za tlak pare⁷⁰ i osmotski koeficijent^{71,72} litijeva bromida u etanolu samo pri 298.15 K. U prvom dijelu istraživanja⁷³ tlaka para elektrolita u protičnim otapalima ispitana su svojstva LiBr u metanolu u temperaturnom području od 298.15 do 333.15 K. U obradi podataka korištena su dva oblika Barthelovog kemijskog modela⁷⁴ za nevodne otopine elektrolita: pri niskim koncentracijama (lcCM) i umjerenim koncentracijama (mcCM). Model lcCM je korišten za molalitete do 0.15 mol kg⁻¹.

$$\phi = 1 + \frac{1}{m} \int_0^m m d \ln(\alpha \gamma_{\pm}) \quad (27)$$

u kombinaciji s konstantom asocijacije

$$K_A^{(m)} = \frac{1-\alpha}{\alpha^2 m} \frac{\gamma^0}{\gamma_{\pm}^2}. \quad (28)$$

U ovim jednadžbama φ predstavlja osmotski koeficijent, izraz $1-\alpha$ je frakcija iona suprotnog naboja koji tvore ionske parove, γ^0 i $\gamma_{\pm}$ su koeficijenti aktiviteta ionskih parova, odnosno slobodnih iona. Vrijednosti konstante asocijacije se povećavaju s povećanjem temperature. Konstanta asocijacije LiBr pri 348.15 K je oko deset puta veća od K_A pri sobnoj temperaturi. Isto ponašanje je primijećeno za LiI. Temperaturna ovisnost K_A je znatno veća od očekivane obzirom na temperaturnu ovisnost dielektrične konstante. Očito je sposobnost solvatacije etanola preko vodikovih veza s bromidom i kisika s litijem znatno smanjena. Vjerojatno je struktura čitavog solvacijskog omotača jako narušena pri višim temperaturama.

A. Kumar i ostali⁷⁵ su određivali razna fizikalno-kemijska svojstva (topljivost, gustoća, viskoznost i električna vodljivost) kalcijeva sulfata dihidrata u vodenim otopinama kalcijeva klorida pri 303.15 K u svrhu ispitivanja ionskih interakcija u sustavima. Vrijednosti viskoznosti su obrađivane različitim empirijskim jednadžbama, te se iz njihovih eksperimentalnih vrijednosti kao i vrijednosti vodljivosti određivao Waldenov produkt. Termodinamička i fizikalno-kemijska svojstva multielektrolitnih sustava u vodi su važna za razumijevanje ionske ravnoteže u prirodnim vodama. Kad se govori o vodenim otopinama, osnovno pitanje je kako se struktura vode oko iona mijenja ovisno o naboju i veličini iona i kako na te promjene utječu fizikalna svojstva. Informacije o tim svojstvima daju nam uvid u interakcije ion-ion ili ion-otapalo koje se događaju u elektrolitnim otopinama. Takvi su podaci također od velike važnosti u tehnologiji kod projektiranja industrijskih uređaja gdje se elektrolitne otopine miješaju, pumpaju, transportiraju u cijevima itd. U industriji se obično koriste kompleksne smjese elektrolita velikih koncentracija. U ovom radu ispitivan je sustav $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - CaCl_2 - H_2O da bi se odredio utjecaj CaCl_2 na strukturu vode u prisustvu $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, što se odražava na različita fizikalna svojstva. Vrijednosti Waldenovog produkta se smanjuju s povećanjem ionske jakosti, a rastu s povećanjem koncentracije. Takvo promjenljivo ponašanje Waldenovog produkta

uzrokovano je solvatacijom. Waldenov produkt je konstantan samo ako su stvarni polumjeri iona u otapalu isti. Porast Waldenovog produkta kod nižih ionskih jakosti ukazuje na jaku solvataciju iona koji su u prirodi hidrofobni. Kod velikih ionskih jakosti dolazi do porasta vrijednosti Waldenovog produkta što ukazuje na slabu solvataciju iona. Svojstva određena iz podataka gustoće, viskoznosti i vodljivosti ukazuju na jake ion-otapalo kao i ion-ion interakcije u smjesi. Topljivost $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se naglo smanjuje pri nižim koncentracijama CaCl_2 u vodenim otopinama, a zatim polako raste s dodacima CaCl_2 .

J. Ishwara Bhat i H. R. Shivakumar⁷⁶ su konduktometrijski ispitivali solvataciju tartarne kiseline u raznim miješanim otapalima. Tartarna kiselina $(\text{CHOH-COOH})_2$ ima široku primjenu u industriji. Osim konduktometrijskog ispitivanja tartarne kiseline u vodenim otopinama⁷⁷, u literaturi nema drugih podataka o ovoj kiselini. Zato je u ovom radu ispitano svojstvo solvatiranja tartarne kiseline u vodi i različitim smjesama voda + metanol / etanol / dimetil sulfoksid / dimetil formamid / dioksan u temperaturnom području od 288.15 do 313.15 K. Izračunane su vrijednosti granične molarne provodnosti i konstanta asocijacije.

H. Krienke i ostali⁷⁸ koristili su Monte Carlo simulaciju u ispitivanju otopina halida alkalnih metala u miješanom otapalu 1,4-dioksan – voda. 1,4-dioksan se u potpunosti miješa s vodom, a termodinamički parametri miješanja, $\Delta_{\text{M}}G$, $\Delta_{\text{M}}H$ i $T\Delta_{\text{M}}S$ pokazuju da u ovim sustavima postoji jaka molekularna interakcija. U smjesama 1,4-dioksan – voda permitivnost se kontinuirano mijenja od 2.21 (dioksan) do 78.56 (voda) pri 298.15 K. U ovom radu je na Born-Oppenheimerovu nivou upotrebom Monte Carlo simulacija ispitivana struktura miješanog otapala s različitim udjelima 1,4-dioksana u vodi i koncentracijama NaCl .

K. Nasirzadeh i A. Salabat⁷⁹ su odredili vrijednosti osmotskog koeficijenta za otopine litijeva bromida u metanolu, etanolu, propan-2-olu i acetonitrilu pri 298.15 K. Vodene otopine su jako dobro istražene za razliku od nevodenih sustava za koje u literaturi postoji malo termodinamičkih podataka. Osim semiempirijskih modela, model TCPC (“three-characteristic-parameter correlation”) je korišten za

određivanje osmotskih koeficijenata nekih vodenih i nevodenih elektrolitnih otopina⁸⁰. TCPC model uzima u obzir sile dalekog dometa među ionima prema Pitzer-Debye-Hückelovoj jednadžbi i kratkog dometa između molekula otapala i iona za računanje koeficijenata aktiviteta elektrolita i osmotskog tlaka otopine.

J. I. Bhat i T. N. Sreelatha⁸¹ su ispitali utjecaj etanola na vodljivost bizmutova tri-jodida (BiI_3) u acetonitrilu, metanolu i dimetilformamidu pri 288.15, 298.15, 308.15 i 318.15 K. Granična molarna provodnost, određena prema modelu Shedlovsky, smanjuje se kontinuirano s povećanjem udjela etanola u pojedinom otapalu (CH_3CN , CH_3OH i DMF). To ukazuje na presolvataciju BiI_3 čestica molekulama etanola. Vrijednosti granične molarne provodnosti u čistim otapalima mijenjale su se u nizu: $\text{CH}_3\text{CN} > \text{CH}_3\text{OH} > \text{DMF} > \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, što je u skladu s promjenom viskoznosti otapala: $\text{CH}_3\text{CN} < \text{CH}_3\text{OH} < \text{DMF} < \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Na vodljivost utječe i veličina molekule otapala. Vodljivost se smanjuje prema nizu: $\text{CH}_3\text{CN} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} > \text{DMF} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} > \text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Izračunana je konstanta asocijacije K_A . U gotovo svim sustavima K_A raste s porastom temperature, a reakcija asocijacije je endotermna, osim za DMF gdje su zabilježeni pad K_A i egzotermno ponašanje. Waldenov produkt ($\Lambda_0\eta$) je obrnuto proporcionalan Stokesovom radijusu. Korigirani Stokesov radijus se računa prema jednadžbi :

$$r_i = 0.82Z/\Lambda_0\eta + 0.0103\varepsilon + r_y, \quad (29 \text{ a})$$

gdje je ε dielektrična konstanta otapala. Veličina r_y iznosi 0.085 nm za dipolarna neasocirajuća otapala, odnosno 0.113 nm za protična i ostala asocirajuća otapala. Kao što je i očekivano korigirani Stokesov radijus raste postupno s povećanjem masenog udjela od 0% do 100% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Solvatacijski broj (S_n) predstavlja broj molekula otapala u primarnom solvatacijskom sloju koji okružuje ion, a računa se prema izrazu:

$$S_n = \frac{r_i^3 - r_{\text{cry}}^3}{r_{\text{sol}}^3}, \quad (29 \text{ b})$$

gdje je r_i korigirani Stokesov radijus, r_{cry} je kristalografski radijus iona, a r_{sol} je radijus molekule otapala. Solvatacijski broj se može odrediti samo za čista otapala. Pronađeno je da solvatacijski broj iznosi 1.5 u metanolu i DMF, 2 u acetonitrilu, odnosno 3.5 u etanolu. Veliki solvatacijski broj iona u etanolu znači da je solvatacijski radijus iona velik, iz čega proizlazi njegova vrlo mala vodljivost. Budući solvatacijski broj u acetonitrilu nije velik, očekivana je manja solvatacija, odnosno, veća vodljivost iona. Promjena vrijednosti solvatacijskog broja od 1.5 do 3.5 upućuje na postojanje ionskih parova u sustavima.

B. Wurm i ostali⁸² su ispitivali ionsku asocijaciju i solvataciju perkloratnih soli (LiClO_4 , NaClO_4 , Bu_4NClO_4) u N,N-dimetilformamidu i N,N-dimetilacetamidu metodom dielektrične relaksacije. Eksperimenti su izvođeni pri 298.15 K u frekvencijskom opsegu $0.2 \leq \nu/\text{GHz} \leq 89$. Alkalne soli stvaraju ionske parove razdvojene otapalom u DMF i DMA, dok Bu_4NClO_4 stvara kontaktne ionske parove. Iz solvatacijskih brojeva vidljivo je da su interakcije anion-otapalo slabe, dok alkalni ioni imaju dobro formirani primarni solvatacijski omotač.

A. Apelblat i ostali⁸³ su mjerili električnu vodljivost vodenih otopina polibazičnih organskih kiselina. Eksperimentalni podaci su obrađeni u kontekstu disocijacije i hidrolize primjenom Quint-Viallard jednadžbi za provodnost i Debye-Huckelove jednadžbe za koeficijente aktiviteta. Iz eksperimentalnih vrijednosti za melitnu kiselinu i njene soli u razrijeđenim otopinama izvedene su vrijednosti granične molarne provodnosti (Λ_0) u području od 278.15 do 308.15 K.

J. Ishwara Bhat i ostali⁸⁴ su konduktometrijski ispitivali natrijev tiazol-sulfat u smjesi etanola i vode te smjesi dimetil sulfoksida i vode u temperaturnom području od 283.15 do 313.15 K. Eksperimentalne podatke su obradili jednadžbama za vodljivost Kraus-Bray i Shedlovsky. Vrijednosti Waldenovog produkta, kao i standardne termodinamičke veličine za reakciju asocijacije pri 298.15 K izvedene su iz temperaturne ovisnosti granične molarne provodnosti (Λ_0), odnosno konstante asocijacije (K_A).

J. Ishwara Bhat i ostali⁸⁵ istražuju efekte topljivosti limunske kiseline u smjesi etanola i vode te smjesi metanola i vode. Eksperimentalne podatke su obradili jednadžbama za vodljivost Kraus-Bray i Shedlovsky. Limunska kiselina ima široku primjenu u industriji, te je stoga u ovom radu ispitano svojstvo solvativiranja limunske kiseline u vodi i različitim smjesama voda + metanol / etanol.

M. Ramsauer i ostali⁸⁶ su ispitivali ionsku asocijaciju i solvataciju tetrabutilamonijevih soli u 1-propoksi-2-propanolu. Rezultati mjerenja vodljivosti otopina u području niskih koncentracija obrađeni su lcCM modelom. Iz eksperimentalnih vrijednosti za soli u razrijeđenim otopinama izvedene su vrijednosti granične molarne provodnosti (Λ_0) u području od 248.15 do 313.15 K kao i rijednosti Waldenovog produkta i standardne termodinamičke veličine za reakciju asocijacije.

Nakon što su Smith i suradnici⁴⁶ objavili rad na temu uljno-kontinuiranih sustava (odnosno mikroemulzije v/u) sastavljene od heksana, propan-2-ola i vode došlo se do saznanja da bi se taj sustav mogao smatrati kao mikroemulzijski sustav bez prisutnosti surfaktanta. U novije vrijeme počela su se intenzivnije provoditi konduktometrijska istraživanja elektrolita u takvim trokomponentnim miješanim otapalima, najčešće su to smjese vode i dvaju organskih sastojaka koji čine sustav mikroemulzija bez prisutnosti surfaktanta.

Wanguo Hou i ostali⁸⁷ istražili su konduktometrijska svojstva za sustav oleinska kiselina-n-propanol-voda podijelivši jednofazno područje na tri mikroemulzijska područja koja su potom potvrdili transmisijском elektronskom mikroskopijom (FF-TEM). Zatim su ispitivali topljivost soli u vodenim domenama (mikoemulzije v/u) spektrofotometrijski, s ciljem korištenja tih micelarnih sustava kao „rekatora“ niza kemijskih reakcija.

J. Drapeau i suradnici⁵⁴ su istraživali sustav mikroemulzija bez prisutnosti surfaktanta voda-propanol-(p)-metan-3,8-diol s ciljem razvoja preparata za rastjerivanje insekata s produženim djelovanjem. Istraživanje je provedeno primjenom dinamičkog raspršenja svjetla (DLS) radi utvrđivanja prisutnosti

stabilnih nanostruktura. Ustanovilo se da je ovaj sustav baziran na „Green Chemistry“ preparatima jako dobra alternativa već postojećim preparatima s prisutnošću surfaktanata nepodobnih za okoliš.

P. Ni i suradnici⁸⁸ su proučavali sustav mikoemulzija bez prisutnosti surfaktanta temeljen na sustavu etanol-furaldehid-voda. Sustav je ispitan primjenom konduktometrije te zatim transmisijske elektronske mikroskopije s ciljem potvrde prisutnosti triju mikoemulzijskih područja v/u, u/v te bikontinuirane faze.

3. MATERIJALI I METODE

3.1. DVOKOMPONENTNA MIJEŠANA OTAPALA

3.1.1. Priprema radnih otopina

Za pripremu radnih otopina korišteni su 2-metilpropan-2-ol (p.a. Merck), butan-2-ol (p.a. Merck) i etanol (p.a. Merck) te soli KCl (Merck, suprapur), RbBr i CsBr (Aldrich, p.a.) i NaCl (Merck, suprapur). Sve soli su prije upotrebe sušene 6 sati pri 393.15 K, tj. do konstantne mase. Nakon sušenja stavljene su u eksikator, dok su organska otapala korištena bez prethodnog pročišćavanja. Voda je destilirana dva puta. Radne otopine pripremane su dodavanjem određene odvage stock-otopine u ćeliju s miješanim otapalom.

3.1.1.1. Priprema miješanih otapala

Za pripremu miješanih otapala korišteni su 2-metilpropan-2-ol, butan-2-ol i etanol bez prethodnog pročišćavanja i redestilirana voda. Miješana otapala različitih udjela pripremana su vaganjem redestilirane vode i organskog otapala pri čemu je ukupna masa miješanog otapala u ćeliji bila 100 g.

3.1.1.2. Priprema stock-otopina

3.1.1.2.1. KCl

Stock-otopina je otopina koja ima najveću koncentraciju elektrolita u miješanom otapalu i koristi se za pripremu radnih otopina manjih koncentracija. Da bi se izbjeglo stvaranje trostrukih iona kod radne otopine molalitet stock-otopine odabran je tako da radna otopina ne prelazi maksimalno dozvoljenu koncentraciju. Pri 298.15 K maksimalno dozvoljena koncentracija je prema Fuossu i Accascini⁸⁹ zadana relacijom:

$$c_{max} = 3.2 \cdot 10^{-7} \cdot \epsilon_r^3. \quad (29)$$

Da bi se pripremila veća količina stock-otopine točnog molaliteta, potrebno je prethodno odrediti njenu gustoću. U tu je svrhu manja količina stock-otopine u smjesi etanol + voda pripremljena vaganjem KCl, etanola i redestilirane vode. Gustoća pripremljene otopine pri 293.15 K određena je digitalnim uređajem za mjerenje gustoće Anton Paar (model DMA 4500 M). Gradijent gustoće (D) je određen uz pretpostavku da gustoća otopine (d) pokazuje linearnu ovisnost o molalitetu (m). Gustoća otopina KCl (d) molaliteta (m), u svim smjesama miješanog otapala, računa se prema izrazu:

$$d = d_o + Dm, \quad (30)$$

gdje je d_o gustoća miješanog otapala.

Pomoću izraza (30) mogu se izračunati točne odvage komponenata za pripremu stock-otopine. Koncentracija radnih otopina (c) računa se prema izrazu:

$$c = 1000 \, dm / (1000 + Mm), \quad (31)$$

gdje je M molarna masa KCl.

3.1.1.2.2. RbBr, CsBr i NaCl

Molaliteti stock-otopine rubidijeva i cezijeva bromide te natrijeva klorida su određeni prema postupku koji je prethodno opisan za KCl. Eksperimentalno je određen gradijent gustoće (D) elektrolitnih otopina u svim miješanim otapalima. Gustoća otopine računa se prema izrazu (30), a koncentracija radnih otopina (c) prema izrazu (31).

3.1.2. Mjerne metode za ispitivanje dvokomponentnih miješanih otapala

3.1.2.1. Aparatura

Za mjerenje otpora radnih otopina korišten je uređaj Wayne Kerr, tip 6430 A, za precizno mjerenje impedancije i njenih komponenata. Točnost mjerenja je 0.02 %, napon se može mijenjati u rasponu od 0 do 2 V, a frekvencija od 20 Hz do 500 kHz. Čelija je termostatisirana u kupelji Thermo Haake DC 10 - V 15/B koja održava temperaturu unutar ± 0.02 K. U radu je korištena konduktometrijska ćelija Orion 018001 koja je izrađena od elektroda od sjajne platine.



Slika 11. Aparatura i ćelija za mjerenje vodljivosti.

3.1.2.2. Određivanje konstante ćelije

Prije mjerenja otpora radnih otopina potrebno je odrediti konstantu ćelije. Konstanta ćelije (K) određuje se prema izrazu:

$$A = (10^3/c)(K/R_0 - L_s), \quad (32)$$

gdje je L_s električna provodnost otapala, a R_0 granični otpor ćelije ispunjene elektrolitom. Odgovarajuće molarne provodnosti (A) izračunane su prema jednadžbi Fuoss-Hsia u verziji Fernández-Prini-a (FHFP) koju su za KCl izveli Barthel i suradnici⁹⁰ pri 273.15, 283.15, 291.15 i 298.15 K. Dobivene konstante rezultat su 6 odvojenih baždarenja s otopinama KCl pri 291,15 K. Srednja vrijednost konstante ćelije i njezina standardna devijacija iznose $K = 0.10402 \pm 0.00002 \text{ cm}^{-1}$.

Otpori su mjereni pri frekvencijama od 0.5, 0.8, 1.0, 2.0 kHz. Ovisnost izmjerenog otpora o $1/f^2$ trebala bi biti pravac. Međutim, u praksi je pokazano⁹⁰, a to je ovdje i dokazano, da se bolji pravci postižu kad je na apscisi $1/f$. Otpor ćelije R_0 određuje se ekstrapolacijom pravca na beskonačno veliku frekvenciju. Električna provodnost korištene redestilirane vode za pripremu otopina KCl iznosila je $L_s = 1.6 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ i ta je vrijednost potrebna za korekciju u izrazu (32).

3.1.2.3. Mjerenje otpora radnih otopina

U staklenu čašu od 150 cm^3 odvaži se 100 g čistog miješanog otapala i stavi magnetski štapić za miješanje. Čaša se hermetički zatvori teflonskim poklopcem koji ima tri otvora: za konduktometrijsku ćeliju, cjevčicu za dovod dušika radi uklanjanja CO_2 , te za dodavanje matične otopine injekcijskom špricom. Čaša se stavi u kupelj pri $15 \text{ }^\circ\text{C}$, temperira 30 minuta te izmjeri otpor

čistog otapala pri četiri frekvencije. Radne otopine sve većih molaliteta dobivene su dodavanjem matične otopine u obrocima od 1 g. Masa dodane stock-otopine dobivena je vaganjem injekcijske šprice prije i nakon injektiranja. Isto se ponovi na radnim temperaturama od 20, 25, 30 i 35 °C. Ovisnost otpora o recipročnoj vrijednosti frekvencije ($1/f$) može se prikazati pravcem. Otpor radne otopine R_o određuje se ekstrapolacijom pravca na beskonačno veliku frekvenciju ($1/f=0$). Molarna provodnost radnih otopina računa se prema relaciji (32), gdje je L_s električna provodnost miješanog otapala.

3.1.3. Podešavanje modela provodnosti prema eksperimentalnim podacima

3.1.3.1. Eksperimentalna molarna provodnost

Eksperimentalna molarna provodnost (A) radnih otopina računa se prema izrazu (32) gdje je L_s električna provodnost čistog miješanog otapala.

Otpor pri beskonačnoj frekvenciji (R_o) i njegova standardna devijacija (s_{R_o}) izračunani su metodom najmanjih kvadrata^{91a}.

Standardna devijacija pojedinačne molarne provodnosti računa se prema relaciji:

$$s_A = A \sqrt{(s_K / K)^2 + (s_{R_o} / R_o)^2 + (s_c / c)^2}, \quad (33)$$

Izraz (33) je izveden na način opisan u literaturi za linearne funkcije više varijabli^{91b}; prije izvođenja izraza (33) funkciju A (32) trebalo je linearizirati^{91b}. Zadnji član pod korijenom određen je volumetrijskim korakom u pripravi radne otopine i procijenjen na $(0.0003)^2 = 9 \cdot 10^{-8}$ za svaku koncentraciju. Utjecaj provodnosti otapala (L_s) na nepreciznost A mogao se zanemariti.

3.1.3.2. Jednadžba za provodnost i princip rješavanja

Za obradu eksperimentalnih podataka korištena je jednadžba za provodnost Lee-Wheaton¹⁸ u verziji Pethybridgea i Tabe⁹² (LWPT). Uvođenjem te jednadžbe u izraz (17), “teorijska” molarna provodnost (λ) postaje kemijski model provodnosti. Kemijski model provodnosti funkcija je koncentracije i triju podesivih parametara (izraz (18)).

Vrijednosti λ procjenjuju se pomoću eksperimentalno dobivenih molarnih provodnosti (A). Podešavanje modela provodnosti prema eksperimentalnim podacima radi se odabirom takvih vrijednosti parametara koje će što bolje uskladiti “teorijsku” krivulju s eksperimentalnim točkama (c , A). Kriterij koji je potrebno pri tom zadovoljiti jest minimum funkcije Φ (izraz (46)), odnosno minimalan zbroj kvadrata odstupanja eksperimentalnih od “teorijskih” vrijednosti provodnosti (metoda najmanjih kvadrata). Parametri, točke na krivulji $\lambda(c)$ i standardne devijacije dobivene opisanom postupkom nazivaju se vrijednosti “najboljeg pristajanja” (*best fit*), odnosno “najbolje” vrijednosti.

Za rješavanje modela provodnosti, Kay⁹³ je predložio iterativnu metodu kojom se A_0 , K_A i R istovremeno poboljšavaju da bi se našla trojka parametara koja daje najmanju standardnu devijaciju s_A . U ovom radu upotrijebljena je Beroniusova metoda⁹⁴. Parametri A_0 i K_A prilagođavaju se za svaki, pogodnim korakom, izabrani R . Rezultati obrade su nizovi trojki parametara (A_0 , K_A i R), koji određuju model, i pripadajuće standardne devijacije (s_A) koje su mjera usklađenosti modela s eksperimentalnim podacima. Rješenje modela predstavlja trojka parametara koja daje najmanju standardnu devijaciju, odnosno ona trojka koja odgovara minimumu krivulje u dijagramu ovisnosti s_A o R .

Kako obradom eksperimentalnih podataka prema modelu (18) često nije moguće dobiti pouzdanu vrijednost asocijacijskog razmaka R , parametar R se fiksira, tj. model se postavlja u obliku jednadžbe koja je funkcija koncentracije i dvaju promjenljivih parametara:

$$\lambda = \lambda(c; A_0, K_A). \quad (34)$$

Obrada eksperimentalnih podataka, odnosno podešavanje parametara A_0 i K_A , ponavlja se uz odabranu čvrstu vrijednost asocijacijskog razmaka R koji predstavlja najveću udaljenost središta sparenih iona. Izbor tog parametra omogućuju dva kriterija: a) kemijski i b) fizikalni model ionskog para.

Kemijski model dozvoljava da se ioni dodiruju ($R = a_+ + a_-$), gdje su a_+ i a_- polumjeri krutih sfera kationa, odnosno aniona; ili da budu razdvojeni molekulom otapala ($R = (a_+ + a_-) + s$), gdje je s promjer molekule otapala. Prema fizikalnom modelu ioni su odjeljeni za Bjerrumov kritični razmak ($R = q$)⁹⁵.

3.1.3.2.1. Jednadžba Lee-Wheaton

Jednadžba Lee-Wheaton za simetrične elektrolite dana je izrazom:

$$A_{c\alpha} = A_0 [1 + C_1 \beta \kappa + C_2 (\beta \kappa)^2 + C_3 (\beta \kappa)^3] - [B_2 (c\alpha)^{1/2} / (1 + \kappa R)] [1 + C_4 (\beta \kappa) + C_5 (\beta \kappa)^2 + \kappa R / 12]. \quad (35)$$

Ova je jednadžba izvedena prema “novom modelu” iona u otopini. Koeficijenti C_1 - C_5 složene su funkcije od $t = \kappa R$. Pethybridge i Taba⁹² pojednostavnili su računanje razvivši ih u red potencija od t i $\ln t$ u području od $0.005 < t < 0.7$ s točnošću od 0.01%:

$$C_1 = -0,09753 + 0,08185t - 0,04144t^2 + 0,01114t^3, \quad (36)$$

$$C_2 = 0,11798 - 0,18737t + 0,09052t^2 - 0,02393t^3 + 0,08358 \ln t, \quad (37)$$

$$C_3 = -0,19454 + 0,39764t - 0,37557t^2 + 0,25118t^3 - 0,07843t^4 - 0,10296 \ln t, \quad (38)$$

$$C_4 = -0,04724 + 0,06445t - 0,07419t^2 + 0,01784t^3 + 0,12428 \ln t + 0,09863t \ln t, \quad (39)$$

$$C_5 = 0,84185 - 0,90051t + 0,07809t^2 - 0,05333t^3 + 0,50097 \ln t + 0,45252t \ln t. \quad (40)$$

gdje je κ / cm^{-1} - Debyeov parametar⁹⁶

$$\kappa = 50,29 \cdot 10^8 z(c\alpha)^{1/2}/(\epsilon_r T)^{1/2}, \quad (41)$$

a parametar β je dan izrazom:

$$\beta / \text{cm} = 2q = 0,001671 z^2/(\epsilon_r T), \quad (42)$$

$c\alpha$ – koncentracija slobodnih iona,

z – valencijski broj iona,

e – naboj elektrona,

ϵ_r – relativna permitivnost medija,

k – Boltzmannova konstanta,

T – termodinamička temperatura,

F – Faradayeva konstanta.

LWPT-jednadžba može se sa sigurnošću upotrijebiti do $\beta\kappa = 0.8$.

3.1.3.3. Gauss-Seidelov postupak

Podešavanje modela provodnosti prema eksperimentalnim podacima izvodi se postupkom “poboljšavanja” (optimiranja) pod kojim se misli na postupno približavanje “najboljim” vrijednostima parametara polazeći od njihovih grubih aproksimacija. To se izvodi matematičkim metodama kojima se ponavljaju određene sekvence računa (iteracija). U ovom radu korišten je derivativni Gauss-Seidelov postupak^{97a} kojim se koristio i Beronius⁹⁴.

Za odabranu vrijednost asocijacijskog razmaka R model se prvo “ispravi” (linearizira) u odnosu na početne vrijednosti parametara A_0 i K_A tako da se razvije u Taylorov polinom u kojem su odbačeni svi članovi s parcijalnim derivacijama većim od prve. Zatim se metodom najmanjih kvadrata nađe prirast obaju parametara. Funkcija se u slijedećem stadiju linearizira oko njihovih poboljšanih

vrijednosti i čitav postupak se ponavlja dok se ne dobije par parametara koji se neznatno razlikuje od prethodnog (zadovoljen je uvjet konvergencije).

Model se linearizira u parametrima $\mathcal{A}_0$ i K_A na slijedeći način:

$$\lambda_i \approx \lambda_i^{(k)} + (\partial \lambda_i / \partial \mathcal{A}_0)_k \Delta \mathcal{A}_0^{(k+1)} + (\partial \lambda_i / \partial K_A)_k \Delta K_A^{(k+1)}, \quad (43)$$

gdje su

$$\Delta \mathcal{A}_0^{(k+1)} = \mathcal{A}_0^{(k+1)} - \mathcal{A}_0^{(k)}, \quad (44)$$

$$\Delta K_A^{(k+1)} = K_A^{(k+1)} - K_A^{(k)}; \quad (45)$$

i označava redni broj koncentracije (kreće se od 1 do n), a k označava redni broj iterativnog stadija koji može imati vrijednosti 0, 1, 2, ..., l . Nulti stadij uključuje računanje s početnim grubim aproksimacijama parametara $\mathcal{A}_0$ i K_A . Na kraju tog stadija dobiju se $\mathcal{A}_0^{(1)}$ i $K_A^{(1)}$, prve poboljšane vrijednosti, i s njima se ulazi u prvi stadij. Približavanja završavaju stadijem $(l + 1)$ koji se prekida prije kraja jer biva ispunjen uvjet konvergencije.

Zbroj kvadrata odstupanja eksperimentalnih od “teorijskih” provodnosti računa se prema izrazu:

$$\Phi = \sum_{i=1}^n (\mathcal{A}_i - \lambda_i)^2. \quad (46)$$

Traže se takve promjene parametara $(\Delta \mathcal{A}_0^{(k+1)})$ i $(\Delta K_A^{(k+1)})$ koje će dati najmanju vrijednost funkcije Φ . Da bi se to postiglo, izraz (43) uvodi se u izraz (46), gdje je:

$$E_i^{(k)} = \mathcal{A}_i - \lambda_i^{(k)}, \quad (47)$$

zatim se Φ parcijalno derivira po svakoj od dvije nepoznanice $(\Delta \mathcal{A}_0^{(k+1)})$ i $(\Delta K_A^{(k+1)})$ i izjednači se s nulom:

$$\frac{\partial \sum_{i=1}^n \left[E_i^{(k)} - \left(\frac{\partial \lambda_i}{\partial A_o} \right)_k \Delta A_o^{(k+1)} - \left(\frac{\partial \lambda_i}{\partial K_A} \right)_k \Delta K_A^{(k+1)} \right]^2}{\partial (\Delta A_o^{(k+1)})} = 0, \quad (48)$$

$$\frac{\partial \sum_{i=1}^n \left[E_i^{(k)} - \left(\frac{\partial \lambda_i}{\partial A_o} \right)_k \Delta A_o^{(k+1)} - \left(\frac{\partial \lambda_i}{\partial K_A} \right)_k \Delta K_A^{(k+1)} \right]^2}{\partial (\Delta K_A^{(k+1)})} = 0. \quad (49)$$

Na kraju se izvodi sustav od dvije linearne jednadžbe s dvije nepoznanice $\Delta A_o^{(k+1)}$ i $\Delta K_A^{(k+1)}$:

$$\Delta A_o^{(k+1)} \sum_{i=1}^n (\partial \lambda_i / \partial A_o)_k^2 + \Delta K_A^{(k+1)} \sum_{i=1}^n (\partial \lambda_i / \partial K_A)_k (\partial \lambda_i / \partial A_o)_k = \sum_{i=1}^n (\partial \lambda_i / \partial A_o)_k \cdot E_i^{(k)}, \quad (50)$$

$$\Delta A_o^{(k+1)} \sum_{i=1}^n (\partial \lambda_i / \partial A_o)_k (\partial \lambda_i / \partial K_A)_k + \Delta K_A^{(k+1)} \sum_{i=1}^n (\partial \lambda_i / \partial K_A)_k^2 = \sum_{i=1}^n (\partial \lambda_i / \partial K_A)_k \cdot E_i^{(k)}.$$

Oznaka “ $\sum_{i=1}^n$ ” u gornjim izrazima podrazumijeva sumiranje po svim koncentracijama (od c_1 do c_n).

U matričnom računu isto se može prikazati pomoću matrica:

$$\mathbf{X}^{(k)} = \begin{bmatrix} (\partial \lambda_1 / \partial A_o)_k & (\partial \lambda_1 / \partial K_A)_k \\ (\partial \lambda_2 / \partial A_o)_k & (\partial \lambda_2 / \partial K_A)_k \\ \text{-----} & \text{-----} \\ (\partial \lambda_n / \partial A_o)_k & (\partial \lambda_n / \partial K_A)_k \end{bmatrix}, \quad \mathbf{T}^{(k)} = (\mathbf{X}^{(k)})^T \mathbf{X}^{(k)}, \quad (51)$$

(a)
(b)

$$\mathbf{B}^{(k+1)} = \begin{bmatrix} \Delta A_o^{(k+1)} \\ \Delta K_A^{(k+1)} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{E}^{(k)} = \begin{bmatrix} E_1^{(k)} \\ E_2^{(k)} \\ \text{---} \\ E_n^{(k)} \end{bmatrix}, \quad (52)$$

gdje je $E_i^{(k)}$ dan relacijom (47).

Sustav (50) ekvivalentan je izrazu:

$$\mathbf{T}^{(k)} \mathbf{B}^{(k+1)} = (\mathbf{X}^{(k)})^T \mathbf{E}^{(k)}. \quad (53)$$

Ako se inverzna matrica od $\mathbf{T}$ označi s $\mathbf{C}$,

$$\mathbf{C}^{(k)} = (\mathbf{T}^{(k)})^{-1}, \quad (54)$$

tada je rješenje jednadžbe (53):

$$\mathbf{B}^{(k+1)} = \mathbf{C}^{(k)} (\mathbf{X}^T \mathbf{E})^{(k)}, \quad (55)$$

a poboljšani parametri dobiju se prema relacijama (44), (45) i (52 a):

$$\begin{bmatrix} A_o^{(k+1)} \\ K_A^{(k+1)} \end{bmatrix} = \mathbf{B}^{(k+1)} + \begin{bmatrix} A_o^{(k)} \\ K_A^{(k)} \end{bmatrix}. \quad (56)$$

Slijed jednadžbi od (51) do (56) predstavlja jedan iterativni stadij. Nulti stadij počinje tako da se parametri A_o i K_A u svim elementima matrica $\mathbf{X}$ i $\mathbf{E}$ zamijene svojim početnim vrijednostima $A_o^{(0)}$ i $K_A^{(0)}$. Zatim se rješava $\mathbf{B}^{(1)}$ iz jednadžbe (55) i na kraju se dobiju prve poboljšane vrijednosti (lijeva strana relacije (56)). One se uvode natrag u jednadžbu (51) i (52 b), otvarajući tako prvi iterativni stadij, koji rezultira još boljim približavanjem parametara ($A_o^{(2)}$ i $K_A^{(2)}$). Kruženje se nastavlja na opisani način sve dok se ne ispuni uvjet konvergencije. Potrebno je stoga unaprijed odrediti uvjet konvergencije, kako se kruženje ne bi odvijalo u nedogled. Kao mjeru konvergencije može se uzeti apsolutna ili relativna promjena svakog parametra i/ili funkcije Φ . Mjera treba biti mala, jer se tako postiže veća točnost približnog odnosa (43) i dopire dovoljno blizu pravog minimuma funkcije Φ (46). Beronnius^{94a} je prekidao račun kod $|\Delta A_o| < 10^{-7}$ pa je stoga u ovom radu

izabran taj uvjet konvergencije pri računanju. Ispitivanje uvjeta konvergencije vrši se neposredno nakon rješavanja jednadžbe (55). Ako je zadovoljen uvjet $|\Delta A_0| < 10^{-7}$, preskače se slijedeće poboljšavanje parametara u relaciji (56).

Preciznost s kojom je određen model opisuje varijanca (s_Λ^2) (ili njezin kvadratni korijen – standardna devijacija). Ona se odredi iz odstupanja eksperimentalnih vrijednosti A u odnosu na krivulju “najboljeg pristajanja” $\mathcal{L}^{(l)}$ (c).

$$s_\Lambda^2 = \frac{(\mathbf{E}^T \mathbf{E})^{(l)}}{n - b_p}, \quad (57)$$

gdje je l redni broj iterativnog stadija u kojem se matrice $\mathbf{E}$ i $\mathbf{C}$ računaju s pomoću “najboljih” parametara, a b_p broj podesivih parametara (3 za model (18), odnosno 2 za model (34)).

Mijenja li se R jednakim koracima, a opisani slijed operacija ponavlja za svaku vrijednost tog parametra, može se naći “najbolja trojka” parametara (A_0 , K_A , R) koja odgovara sveukupno najnižoj s_Λ . U tom slučaju svaki nulti iterativni stadij započinje s “najboljim vrijednostima” A_0 i K_A prethodnog R . Kad je za s_Λ vrijednost prvog koraka veća od početne, smjer traženja se obrće. Ako se nakon jedne ili više padajućih vrijednosti naiđe na povećanu s_Λ , parametru R se pridruži vrijednost prethodnog koraka, duljina koraka smanji za red veličine i traženje nastavlja opisanim načinom. Računanje se odmah prekida čim korak postane manji od 1 pm.

Lineariziranjem modela u parametrima oko njihovih “najboljih” vrijednosti može se približno odrediti varijanca svakog parametra^{97b}:

$$\begin{aligned} s_{\Lambda_0}^2 &= s_\Lambda^2 (C_{11})^{(l)}, \\ s_{K_A}^2 &= s_\Lambda^2 (C_{22})^{(l)}, \end{aligned} \quad (58)$$

gdje su C_{11} i C_{22} dijagonalni elementi matrice $\mathbf{C}$ (izraz (54)).

Na Gauss-Seidelovom postupku temelji se računalni program “LWPT”.

3.1.4. RAČUNANJE STANDARDNIH TERMODINAMIČKIH VELIČINA

Standardne termodinamičke veličine za reakciju asocijacije kationa s anionom izračunate su korištenjem podataka za termodinamičku konstantu ravnoteže K_A , prema modelu LWPT, pri temperaturama od 288.15 do 308.15 K.

Standardni prirast entalpije (ΔH°) određuje se iz nagiba pravca prema relaciji (20). Veličina ΔH° i njena standardna devijacija $s_{\Delta H^\circ}$ izračunane su metodom najmanjih kvadrata^{91a}.

Prirast standardne Gibbsove energije (ΔG°) računa se prema relaciji (21), a prirast entropije (ΔS°) prema relaciji (22). Standardne devijacije od ΔG° i ΔS° izračunane su na način opisan u literaturi^{91b} za devijacije složenih funkcija.

Obrada podataka obavljena je na računalu upotrebom programa “THERMO”.

Aktivacijska entalpija ionskog gibanja (ΔH^*) određuje se iz nagiba pravca prema izrazu (23). Veličina ΔH^* i njena standardna devijacija $s_{\Delta H^*}$ izračunane su metodom najmanjih kvadrata^{91a}. Obrada podataka obavljena je na računalu upotrebom programa “EYRING”.

3.2. TROKOMPONENTNA MIJEŠANA OTAPALA

3.2.1. Priprema miješanog otapala

Za pripremu miješanog otapala korišteni su etanol (Aldrich, p.a.) i 1-oktanol (Aldrich, p.a.) bez prethodnog pročišćavanja te redestilirana voda. Miješana otapala različitog volumnog sastava pripremljena su u odmjerne tikvici dodavanjem pojedinih komponenti mikropipetom do ukupnog volumena od 25 mL.

3.2.1.1. Ternarni fazni dijagram

Monofazno područje u ternarnom faznom dijagramu određeno je na način da je u početni volumen miješanog otapala etanola i oktanola određenog volumnog sastava dodavan određeni volumen vode mikropipetom sve do pojave fazne separacije te se na taj način konstruirala binodalna krivulja. Mjerenja su izvedena u termostatskoj kupelji pri 298.15 K.

3.2.2. Mjerne metode za ispitivanje trokomponentnih miješanih otapala

3.2.2.1. Mjerenje električne provodnosti

Električna provodnost, κ / $\mu\text{S cm}^{-1}$ uzoraka ispitivanih sustava mjerena je pri 298.15 K konduktometrom WTW inoLab Conductometer 7310 Švicarska. Osjetljivost instrumenta iznosi 0.1 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Eksperiment se izvodi na način da se u miješano otapalo ,određenog volumnog sastava, dodaje stock-otopina natrijeva bromida, koncentracije 0.0005 mol dm⁻³ u obrocima od 1 mL. Iznos električne provodnosti se zapisuje nakon svakog dodatka, a sama inicijacija završetka eksperimenta je formiranje dvofaznog sustava. Mjerenja su provedena u staklenoj posudi s dvostrukom stijenkom, kroz koju cirkulira termostatorirana voda.

3.2.2.2. Mjerenje raspršenja svjetlosti

3.2.2.2.1. Dinamičko raspršenje svjetlosti (DLS)

Postupak se izvodio na način da su se male količine uzorka, iz odabranih područja jednofaznog sustava, najprije filtrirale kroz 0.2 μm PTFE membranski

filter te se zatim prenijele u mjernu ćeliju. Mjerna ćelija je temperaturno kontrolirana strujom toluena, a sami uređaj za mjerenje je CGC-3 goniometar (ALV, Langen, Njemačka) opremljen sa ALV-7004 / FAST Multiple Tau digitalnim korelatorom (slika 12) i okomito polariziranim 22-mW HeNe laserom (valne duljine, $\lambda = 632.8$ nm). Sva mjerenja su se izvodila pod kutem od 90° pri 298.15 K.



Slika 12. CGC-3 goniometar (ALV, Langen, Njemačka) opremljen sa ALV-7004 / FAST Multiple Tau digitalnim korelatorom.

Veličina samih čestica, micela, je izračunata korištenjem monomodalne jednadžbe te usporedbom te jednadžbe s eksperimentalnim vrijednostima korištenjem programa TableCurve 2D v5.01. Korelacijska funkcija, Y , može se prikazati slijedećom jednadžbom⁵⁴:

$$Y = a_0 + [a_1 \cdot e^{-a_2 x}]^2 \quad (59)$$

gdje X predstavlja vrijeme, a_0 konstantna bazna vrijednost, obično 1, a_1 predstavlja dinamički dio amplitude, i a_2 je razina raspada, koja je direktno povezana sa difuzijskim koeficijentom D :

$$a_2 = D \cdot q^2 \quad (60)$$

gdje q predstavlja vektor raspršenja koji je definiran prema izrazu:

$$q = \frac{4 \cdot \pi \cdot n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (61)$$

U prethodnoj jednadžbi n predstavlja indeks loma, λ valnu duljinu incidentnog svjetla (u nm), i θ detekcijski kut. Hidrodinamički radijus, r_h , je dobiven preko difuzijskog koeficijenta, D , koristeći Stokes-Einsteinovu jednadžbu:

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_h} \quad (62)$$

gdje k_B predstavlja Boltzmannovu konstantu. Nadalje da bi se mogao izračunati željeni hidrodinamički radijus micle potrebno je odrediti dinamičku viskoznost uzoraka, η . Mjerenja su se izvodila, pri 298.15 K na viskozometru AMVn (Anton Paar, Graz, Austrija) koji se temelji na automatiziranom mjerenju padanja kuglice kroz viskoznu sredinu. Slijedeći potrebni parametar je indeks loma, a koji se mjerio pri 298.15 K na Abbeovom refraktometru AR3-AR4 (A. Krüss Optronic GmbH, Hamburg, Njemačka) valne duljine 598 nm.

3.2.2.2.2. Statičko raspršenje svjetlosti (SLS)

Postupak pripreme uzoraka I mjerni uređaj su identični onima za mjerenje dinamičkog raspršenja svjetlosti. Sva mjerenja su se izvodila pri kutevima od 45°, 90° i 135° pri 298,15 K. Iz dobivenih rezultata mjerenja statičkog raspršenja svjetla izračunata je vidljiva molarna masa preko Rayleighova izraza koji glasi:

$$M_{\text{vidljiv}} = M \cdot S(q) = \frac{R_{\text{otopina}}}{KC} \quad (63)$$

gdje R_{otopina} predstavlja Rayleighov omjer u m⁻¹, $S(q)$ je strukturni faktor koji predstavlja utjecaj micela-micela (ili općenitije objekt-objekt) međudjelovanje na raspršenje, C je koncentracija u g / dm⁻³, M je molarna masa micela, a M_{vidljiv} odgovara vidljivoj masi. K je definiran prema izrazu:

$$K = 4 \cdot \pi^2 \cdot n^2 \cdot \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \cdot \lambda^{-4} \cdot N_A^{-1}, \quad (64)$$

gdje N_A predstavlja Avogadrov broj. Rayleighov omjer čestica u otopini, R_{otopina} , je određen prema izrazu:

$$R_{\text{otopina}} = \frac{I_{\text{o,otopina}} - I_{\text{o,otapalo}}}{I_{\text{o,standard}}} \cdot R_{\text{standard}} \cdot \left(\frac{n_{\text{otapalo}}}{n_{\text{standard}}} \right)^2. \quad (65)$$

I_o je intenzitet raspršenja otapala, otopine ili korištenog standarda (u našem slučaju toluen). R_{standard} je Rayleighov omjer za standard. Izraz $(n_{\text{otapalo}} / n_{\text{standard}})^2$ služi kao korekcijski factor za raspršeni volumen. U prvoj aproksimaciji iznosi 1. Volumen sfere, V_{sfera} , je dobiven preko slijedećeg izraza:

$$V_{sfera} = \frac{M_{vidljiv}}{N_A \cdot \rho_{čestica}} = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (66)$$

Zbog sličnosti gustoća involviranih tekućina, gustoća uljne faze za razmatrani sustav je uzeta $\rho_{čestica}$.

3.2.2.3. Mjerenje površinske napetosti

Za mjerenje napetosti površine korišten je Force Tensiometer – K100 (Krüss GmbH, Hamburg, Njemačka) (slika 13). Uzorci iz odabranog područja tj. miješana otapala različitog volumnog sastava pripremljena su u odmjernoj tikvici dodavanjem pojedinih komponenti mikropipetom do ukupnog volumena od 50 mL i kao takva prenesena u ćeliju za mjerenje. Mjerenja su izvedena metodom uranjanja pločice pri 298.15 K. Osjetljivost instrumenta iznosi 0.1 mN m⁻¹. Instrument je umjeravan vaganjem standardnog utega, a eventualna odstupanja od zadane vrijednosti kompenzirana su elektroničkim putem. Prije svakog mjerenja prethodno očišćena pločica je žaren do crvenog usijanja u redukcijском dijelu plamena Bunsenovog plamenika. Upotrebljena redestilirana voda provjeravana je mjerenjem površinske napetosti, u skladu s temperaturom. Tako pri 298.15 K poželjna površinska napetost same vode iznosi 70.83 mN m⁻¹.



Slika 13. Uređaj za mjerenje napetosti površine Force Tensiometer – K100 (Krüss GmbH, Hamburg, Njemačka)

3.2.2.4. Transmisijaska elektronska mikroskopija (TEM)

Za promatranje uzoraka korišten je transmisijski elektronski mikroskop (TEM), model Zeiss EM10 (slika 14). Transmisijski elektronski mikroskop se koristi za promatranje uzoraka koji su za elektrone propusni, pa zato debljina uzoraka rijetko može biti veća od 1 μm . Po građi je sličan optičkom mikroskopu, ali radi u uvjetima visokog vakuuma. Zeiss EM10 sposoban je za primarna povećanja do 100 000 puta, a maksimalna jačina snopa elektrona je 100 kV. Uzorci određenog sastava su volumetrijski pripremljeni, mikropipetom, u skladu sa odabranim interesnim područjima unutar jednofaznog trokomponentnog sustava ukupnog volumena od 5 mL. Nakon toga uzorci su nanoseni na mrežicu, te u elektronski mikroskop na promatranje.



Slika 14. Transmisijski elektronski mikroskop (TEM), model Zeiss EM10.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. TERMODINAMIKA ASOCIJACIJSKE REAKCIJE IONA K^+ I Cl^- U SMJESI ETANOL + VODA

4.1.1. Svojstva miješanog otapala etanol + voda

U tablici 2 prikazana su svojstva miješanog otapala etanol + voda. Gustoća (d_o) je određena digitalnim uređajem za mjerenje gustoće Anton Paar (model DMA 4500 M), a koeficijent viskoznosti (η) Ostwaldovim viskozimetrom. Vrijednosti relativne električne permitivnosti (ϵ_r) preuzete su iz literature¹.

Tablica 2. Svojstva miješanog otapala etanol + voda

T / K	288.15 K	293.15 K	298.15 K	303.15 K	308.15 K
$x_E = 0.05$					
$d_o / \text{kg dm}^{-3}$	0.98059	0.97931	0.97776	0.97597	0.97392
$\eta / \text{mPa s}$	1.907	1.597	1.373	1.194	1.054
ϵ_r	75.25	73.50	71.72	70.03	68.32
$x_E = 0.10$					
$d_o / \text{kg dm}^{-3}$	0.96764	0.96535	0.96299	0.96048	0.95791
$\eta / \text{mPa s}$	2.728	2.239	1.866	1.596	1.375
ϵ_r	68.60	67.40	65.74	64.11	62.60
$x_E = 0.20$					
$d_o / \text{kg dm}^{-3}$	0.94076	0.93715	0.93352	0.92979	0.92597
$\eta / \text{mPa s}$	3.515	2.866	2.373	2.007	1.706
ϵ_r	58.62	57.11	55.61	54.20	52.81
$x_E = 0.40$					
$d_o / \text{kg dm}^{-3}$	0.88851	0.88438	0.88020	0.87595	0.87165
$\eta / \text{mPa s}$	3.070	2.569	2.179	1.882	1.634
ϵ_r	44.25	42.85	41.80	40.55	39.40
$x_E = 0.60$					
$d_o / \text{kg dm}^{-3}$	0.84936	0.84508	0.84075	0.83636	0.83197
$\eta / \text{mPa s}$	2.372	2.057	1.786	1.574	1.392
ϵ_r	35.33	34.25	33.20	32.20	31.18

x_E je molni udjel etanola u smjesi

4.1.2. Molarna provodnost

Molarne provodnosti otopine (Λ / S cm² mol⁻¹) otopina KCl koncentracije c u smjesama etanol (x_E) + voda dane su u tablici 3.

Tablica 3. Molarne provodnosti otopine (Λ / S cm² mol⁻¹) otopina KCl koncentracije c u smjesama etanol (x_E) + voda

$x_E = 0.05$					
T / K					
288.15 K		293.15 K		298.15 K	
$10^4 c$	Λ	$10^4 c$	Λ	$10^4 c$	Λ
27.204	76.162	28.198	86.342	9.5743	101.881
35.093	75.804	36.777	85.966	18.295	101.068
43.188	75.582	44.955	85.640	27.560	100.419
51.548	75.300	53.513	85.316	36.826	99.772
60.358	75.037	61.442	85.003	44.269	99.413
68.583	74.798	69.248	84.794	59.624	98.763
76.989	74.610	77.246	84.536	67.285	98.457
85.277	74.398	85.176	84.364	74.628	98.161
93.770	74.176	92.687	84.132	82.134	97.874
101.84	73.815	100.32	83.945	88.987	97.666
109.39	73.831	108.08	83.751	96.128	97.381
303.15 K		308.15 K			
$10^4 c$	Λ	$10^4 c$	Λ		
36.091	111.122	27.848	123.848		
44.629	110.610	35.998	123.085		
52.611	110.159	52.439	121.987		
60.736	109.733	60.579	121.490		
68.646	109.283	68.274	121.245		
76.364	109.004	75.760	120.880		
84.047	108.599	83.635	120.407		
91.666	108.332	91.182	120.017		
98.677	108.031	98.552	119.709		
105.80	107.716	105.74	119.38		
$x_E = 0.10$					
T / K					
288.15 K		293,15 K		298,15 K	

4. Rezultati i rasprava

$10^4\ c$	Λ	$10^4\ c$	Λ	$10^4\ c$	Λ
8.8470	56.064	43.083	63.965	10.283	75.847
17.687	55.425	51.172	63.701	19.089	75.188
26.362	55.114	59.138	63.464	27.879	74.706
34.823	54.767	66.924	63.263	36.902	74.286
43.432	54.390	74.503	63.064	45.273	73.932
51.320	54.150	81.809	62.899	53.588	73.622
59.456	53.921	89.394	62.744	61.541	73.365
67.699	53.693	96.557	62.574	69.626	73.100
75.264	53.468	103.826	62.469	77.375	72.832
82.841	53.296			85.983	72.586
90.275	53.237			93.589	72.390
97.598	53.079			101.18	72.180
104.86	52.938			108.51	71.982
303.15 K		308.15 K			
$10^4\ c$	Λ	$10^4\ c$	Λ		
51.098	84.792	27.214	97.839		
59.002	84.396	35.702	97.235		
67.746	84.093	44.201	96.786		
75.431	83.842	52.340	96.345		
83.813	83.570	60.337	95.918		
91.206	83.325	68.265	95.545		
99.512	83.087	75.823	95.237		
106.76	83.852	83.432	94.917		
		90.961	94.566		
		98.274	94.287		
		105.52	94.003		
$x_E = 0.20$					
T / K					
288.15 K		293.15 K		298.15 K	
$10^4\ c$	Λ	$10^4\ c$	Λ	$10^4\ c$	Λ
8.0247	39.746	7.4406	47.268	7.5826	55.512
16.436	39.250	15.113	46.676	23.072	54.315
24.797	38.914	22.809	46.254	30.744	53.897
32.984	38.580	30.327	45.895	38.141	53.551
41.033	38.376	37.641	45.607	52.199	53.024
48.970	38.168	44.947	45.354	59.487	52.787
56.633	37.968	52.083	45.112	66.265	52.590
64.315	37.810	59.303	44.907	72.888	52.413
71.955	37.651	66.148	44.727	79.524	52.241
79.977	37.515	72.621	44.569	86.125	52.073
87.246	37.359	79.258	44.509	92.504	51.920
94.377	37.239	86.020	44.283		
101.37	37.150	92.181	44.161		

4. Rezultati i rasprava

303.15 K		308.15 K			
$10^4\ c$	Δ	$10^4\ c$	Δ		
16.919	64.433	8.2714	74.525		
25.392	63.814	17.091	73.568		
33.722	63.387	25.745	72.889		
42.127	62.912	33.908	72.353		
50.179	62.639	41.639	71.944		
57.782	62.343	49.518	71.571		
65.461	62.059	57.243	71.259		
72.689	61.799	64.883	70.897		
79.988	61.562	72.360	70.517		
87.252	61.360	79.621	70.242		
94.572	61.319	86.901	70.011		
101.30	61.135	93.908	69.899		
		100.71	69.708		
$x_E = 0.40$					
T / K					
288.15 K		293.15 K		298.15 K	
$10^4\ c$	Δ	$10^4\ c$	Δ	$10^4\ c$	Δ
15.339	31.617	7.6959	38.113	7.3843	43.792
23.588	31.136	15.840	37.304	15.415	42.880
39.109	30.752	23.954	36.710	23.423	42.212
46.580	30.479	31.694	36.263	31.227	41.678
53.829	30.238	39.213	36.247	38.811	41.264
68.134	30.0920	46.852	35.905	46.253	40.868
74.903	29.914	54.150	35.619	53.558	40.520
81.843	29.743	61.450	35.351	60.939	40.201
88.531	29.588	68.578	35.105	68.125	39.917
95.188	29.445	75.275	34.896	74.978	39.663
		82.012	34.705	81.819	39.424
		88.775	34.507	88.536	39.204
		94.815	34.321	95.405	39.006
303.15 K		308.15 K			
$10^4\ c$	Δ	$10^4\ c$	Δ		
15.887	49.779	7.5573	58.066		
23.749	48.998	15.509	56.883		
31.493	48.420	23.336	55.984		
39.057	47.893	31.111	55.262		
46.465	47.447	38.641	54.650		
53.850	47.033	46.115	54.146		
60.909	46.668	53.431	53.667		
68.129	46.329	60.545	53.171		
75.060	46.020	67.606	52.833		
81.897	45.745	74.459	52.409		
88.533	45.475	81.162	52.119		

4. Rezultati i rasprava

95.170	45.248	87.781	51.843		
		94.201	51.589		
$x_E = 0.60$					
T / K					
288.15 K		293.15 K		298.15 K	
$10^4 c$	Λ	$10^4 c$	Λ	$10^4 c$	Λ
6.8141	31.571	7.1942	36.252	7.2441	40.655
13.966	30.648	14.464	35.119	15.368	39.311
20.963	29.966	21.433	34.309	22.729	38.383
27.899	29.418	28.068	33.649	29.945	37.653
34.736	28.947	34.441	33.119	37.217	36.999
41.345	28.545	41.147	32.631	44.187	36.457
47.790	28.196	47.728	32.203	50.906	35.989
54.180	27.882	54.005	31.828	57.597	35.563
60.325	27.593	60.298	31.486	64.202	35.183
66.457	27.336	66.488	31.172	70.643	34.843
72.534	27.092	72.598	30.883	76.929	34.522
78.383	26.875	78.412	30.626	83.100	34.237
84.227	26.671	84.291	30.392		
303.15 K		308.15 K			
$10^4 c$	Λ	$10^4 c$	Λ		
7.1279	46.021	6.4895	52.477		
15.101	44.441	13.988	50.604		
22.895	43.318	21.064	49.312		
30.189	42.478	27.588	48.426		
37.612	41.705	34.311	47.530		
44.778	41.085	40.700	46.893		
51.497	40.527	46.974	46.235		
58.250	40.036	52.974	45.683		
65.046	39.577	58.943	45.184		
71.617	39.168	64.807	44.726		
77.993	38.802	70.826	44.266		
		76.465	43.895		
		81.949	43.536		

4.1.3. Rješavanje kemijskog modela provodnosti

Podaci molarne provodnosti elektrolita KCl, prikazani u tablici 3 obrađeni su kemijskim modelom provodnosti, izraz (17), koji je utemeljen na jednadžbi Lee-

4. Rezultati i rasprava

Wheaton¹⁸ u verziji Pethybridgea Tabe⁹² (LWPT, izraz 35) gdje je za asocijacijski razmak R izabran $R = a + s$; a predstavlja zbroj ionskih radiusa K^+ i Cl^- (0.314 nm prema Paulingu¹) dok je s dužina molekule vode (0.280 nm) te R iznosi 0.594 nm. Dobivene vrijednosti parametara Λ_o , $K_{A,c}$, $K_{A,m}$ i pripadajuća standardna devijacija modela s_Λ prikazane su u tablici 4. Λ_o je molarna provodnost kod beskonačnog razrjeđenja ili granična molarna provodnost, a K_A je termodinamička konstanta ravnoteže za reakciju asocijacije.

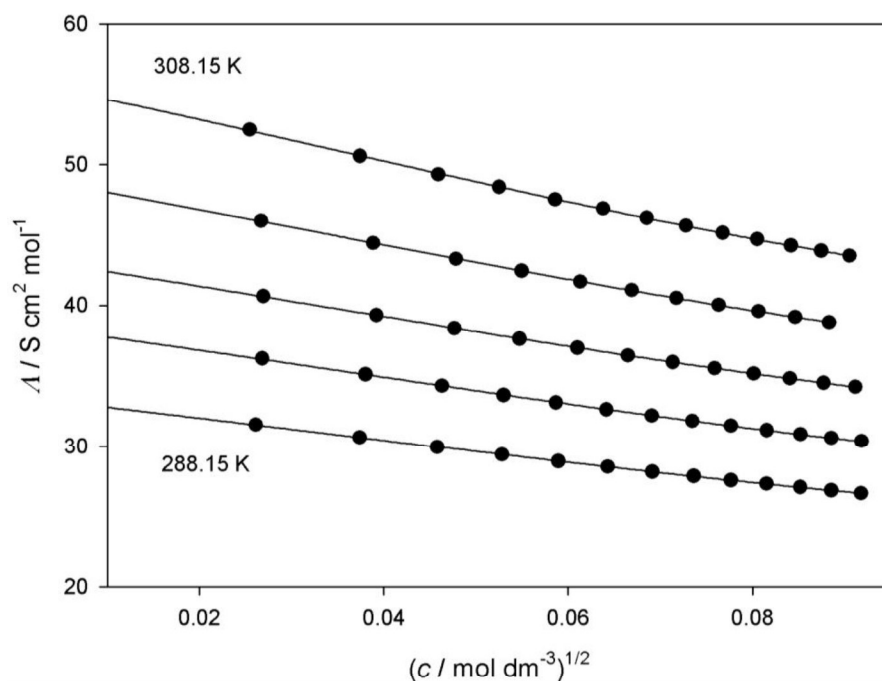
Tablica 4. Vrijednosti Λ_o , $K_{A,c}$, $K_{A,m}$ i s_Λ za KCl u smjesi etanol (x_E) + voda u temperaturnom području 288.15 – 308.15 K prema modelu LWPT (uz $R = 0.594$ nm)

T/K	$\Lambda_o/S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	$K_{A,c}$	$K_{A,m}$	$s_\Lambda /S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
$x_E = 0.05$				
288.15	78.78 ± 0.06	0.99 ± 0.13	0.97 ± 0.13	0.06
293.15	89.40 ± 0.02	0.80 ± 0.04	0.79 ± 0.04	0.02
298.15	104.03 ± 0.02	1.31 ± 0.04	1.28 ± 0.04	0.03
303.15	116.03 ± 0.03	1.80 ± 0.05	1.75 ± 0.05	0.03
308.15	128.59 ± 0.07	1.64 ± 0.10	1.60 ± 0.10	0.07
$x_E = 0.10$				
288.15	57.22 ± 0.04	2.56 ± 0.13	2.48 ± 0.13	0.05
293.15	66.95 ± 0.02	1.20 ± 0.05	1.16 ± 0.05	0.01
298.15	77.67 ± 0.01	1.58 ± 0.03	1.52 ± 0.03	0.02
303.15	89.36 ± 0.04	1.52 ± 0.08	1.46 ± 0.08	0.02
308.15	101.93 ± 0.03	2.12 ± 0.06	2.03 ± 0.06	0.03
$x_E = 0.20$				
288.15	40.70 ± 0.02	3.15 ± 0.10	2.96 ± 0.09	0.03
293.15	48.38 ± 0.03	3.57 ± 0.17	3.34 ± 0.16	0.05
298.15	56.84 ± 0.04	3.21 ± 0.16	3.00 ± 0.15	0.05
303.15	66.83 ± 0.05	2.36 ± 0.17	2.19 ± 0.16	0.06
308.15	76.52 ± 0.04	2.74 ± 0.12	2.54 ± 0.11	0.06
$x_E = 0.40$				
288.15	33.28 ± 0.06	3.11 ± 0.46	2.76 ± 0.41	0.06
293.15	39.58 ± 0.07	6.71 ± 0.49	5.94 ± 0.43	0.10
298.15	45.60 ± 0.02	9.55 ± 0.10	8.41 ± 0.09	0.02
303.15	53.02 ± 0.01	9.86 ± 0.06	8.64 ± 0.05	0.01
308.15	60.65 ± 0.02	10.62 ± 0.11	9.26 ± 0.10	0.03
$x_E = 0.60$				
288.15	33.53 ± 0.01	25.19 ± 0.04	21.40 ± 0.04	0.01
293.15	38.65 ± 0.02	28.65 ± 0.18	24.21 ± 0.15	0.02

4. Rezultati i rasprava

298.15	43.42 ± 0.01	27.68 ± 0.08	23.27 ± 0.07	0.01
303.15	49.21 ± 0.01	29.69 ± 0.07	24.83 ± 0.06	0.01
308.15	55.98 ± 0.02	32.38 ± 0.18	26.94 ± 0.15	0.02

Na slici 15 prikazana je koncentracijska ovisnost eksperimentalnih vrijednosti molarnih provodnosti (Λ_{eks}) za KCl u smjesi etanol ($x_E = 0.60$) + voda; pune crte su konstruirane prema LWPT modelu provodnosti (Λ_{teor}). Ostala četiri sustava pokazuju sličan trend krivulja.



Slika 15. Molarna provodnost KCl u smjesi etanol ($x_E = 0.60$) + voda u temperaturnom području 288.15 – 308.15 K: eksperimentalne vrijednosti (•); vrijednosti izračunate prema modelu LWPT korištenjem Λ_0 i $K_{A,c}$ iz tablice 4 (puna crta).

U mediju s nižom vrijednošću relativne električne permitivnosti (ϵ_r) interakcije ion - dipol (ljuska 1) - dipol (ljuska 2) su izraženije i sljedno s tim hidrodinamički radijus iona r je veći.

Granična molarna provodnost je obrnuto proporcionalna relativnoj viskoznosti medija i radijusu gibajuće sfere, $\lambda_o \propto 1 / \eta r$, prema Stokesovom modelu, a to znači da suprotne promjene u η i ϵ_r imaju isti utjecaj na λ_o . U području s udjelom alkohola do 0.20 porast vrijednosti η i smanjenje ϵ_r (tablica 2) jednako utječu na postupni pad vrijednosti λ_o (slika 16). Međutim, u smjesama s udjelom etanola većim od 0.20 iako se viskoznost smanjuje ne dolazi do povećanja granične molarne provodnosti već se ona i dalje smanjuje. Očito je da u smjesama s većim udjelom etanola dolazi do pojačane solvatacije iona i njihove slabije pokretljivosti.

Vrijednosti K_A se lagano povećavaju s povećanjem udjela organske komponente kao što je i očekivano – smanjenje ϵ_r dovodi do povećane privlačnosti suprotno nabijenih iona i njihove asocijacije.

4.1.4. Granična molarna provodnost iona i Waldenov produkt

Prijenosni broj predstavlja dio ukupne struje koji nosi određena ionska vrsta:

$$t_o(K^+) = \frac{\lambda_o(K^+)}{\lambda_o(KCl)}, \quad t_o(Cl^-) = \frac{\lambda_o(Cl^-)}{\lambda_o(KCl)}, \quad t_o(KCl) = t_o(K^+) + t_o(Cl^-).$$

$t_o(K^+)$, $t_o(Cl^-)$ su prijenosni brojevi kationa K^+ i aniona Cl^- . $\lambda_o(K^+)$, $\lambda_o(Cl^-)$ su granične molarne provodnosti kationa K^+ i aniona Cl^- , dok je $\lambda_o(KCl)$ granična molarna provodnost kalijeveg klorida. Granični prijenosni brojevi za kation kalijeveg klorida $t_o(K^+)$ pri 298.15 K u različitim smjesama etanola i vode su preuzeti iz literature⁹⁸ i prikazani u tablici 5. Iz temperature ovisnosti graničnih prijenosnih brojeva $t_o(K^+)$ iz literature⁹⁹ dobivene su vrijednosti $t_o(K^+)$ u smjesama s udjelom etanola $x_E = 0.05$, 0.10, 0.15, 0.20 i 0.30 za preostale četiri temperature (tablica 5). Vrijednosti $t_o(K^+)$ u smjesi s udjelom $x_E = 0.40$ su ekstrapolirane (tablica 5).

Ionske granične molarne provodnosti λ_o (tablica 6) dobivene su iz izraza: $\lambda_o(K^+) = t_o(K^+)\lambda_o(KCl)$ i $\lambda_o(Cl^-) = \lambda_o(KCl) - \lambda_o(K^+)$, korištenjem podataka iz

4. Rezultati i rasprava

tablica 4 i 5. Krivulje i njihove promjene sa sastavom pri 298.15 K i krivulja za Λ_0 su već raspravljane (slika 16), te imaju isti oblik jer se granični prijenosni brojevi kreću oko vrijednosti 0.5.

Tablica 5. Granični prijenosni brojevi kationa $t_0(K^+)$ za KCl u smjesi etanol (x_E) + voda dobiveni iz temperaturne ovisnosti⁹⁹ te dobiveni pri 298.15 K⁹⁸

	x_E						
T/K	0.05	0.10	0.15	0.20	0.30	0.40	0.60
288.15	0.5084	0.5168	0.5134	0.5085	0.4938	0.4862 ^b	
293.15	0.5057	0.5125	0.5113	0.5063	0.4930	0.4861 ^b	
298.15 ^a	0.5031	0.5091	0.5087	0.5036	0.4915	0.4856	0.4883
303.15	0.5006	0.5063	0.5056	0.5003	0.4895	0.4846 ^b	
308.15	0.4982	0.5045	0.5021	0.4965	0.4868	0.4832 ^b	

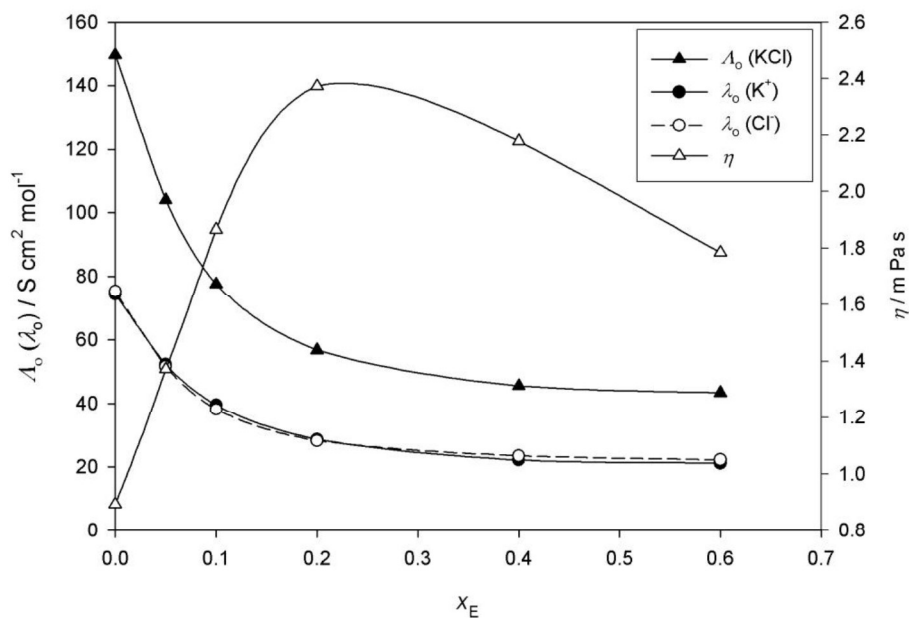
^apodaci iz literature⁹⁸ ^bekstrapolirane vrijednosti

Tablica 6. Granične molarne provodnosti iona $\lambda_0 / S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ u smjesi etanol (x_E) + voda u temperaturnom području 288.15 – 308.15

	x_E											
	0.00 ^a		0.05		0.10		0.20		0.40		0.60	
T/K	K^+	Cl^-	K^+	Cl^-	K^+	Cl^-	K^+	Cl^-	K^+	Cl^-	K^+	Cl^-
288.15	60.4	61.3	40.05	38.73	29.57	27.65	20.70	20.00	16.18	17.10	-	-
293.15	67.4	68.3	45.21	44.19	34.31	32.64	24.49	23.88	19.24	20.34	-	-
298.15	74.4	75.4	52.33	51.69	39.54	38.13	28.63	28.22	22.15	23.46	21.20	22.22
303.15	81.4	82.5	58.09	57.95	45.24	44.12	33.44	33.40	25.69	27.33	-	-
308.15	88.4	89.6	64.06	64.52	51.43	50.51	37.99	38.53	29.31	31.34	-	-

^aiz empirijski dobivenih pravaca $\lambda_0(T)^{100}$

4. Rezultati i rasprava



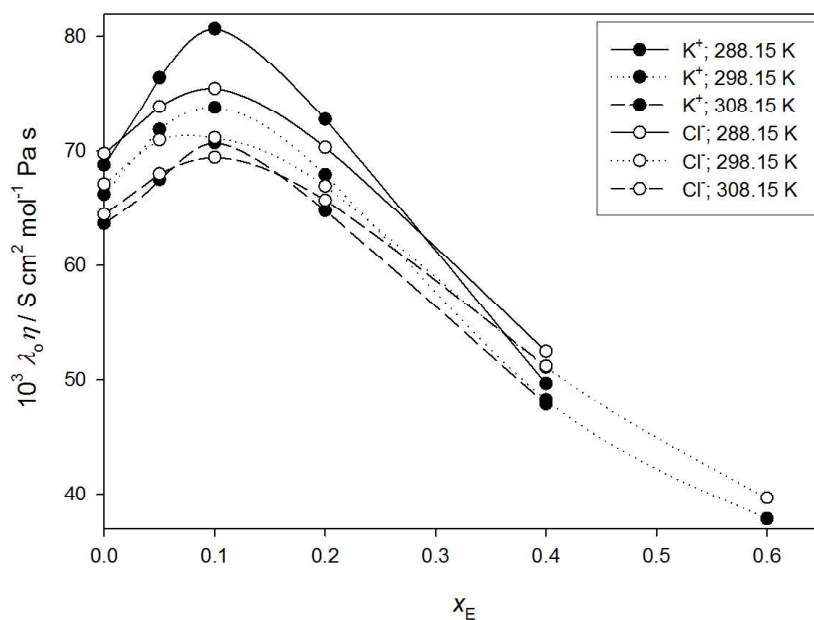
Slika 16. Ovisnost graničnih molarnih provodnosti ($\Lambda_0(\text{KCl})$, $\lambda_0(\text{K}^+)$, $\lambda_0(\text{Cl}^-)$) i relativne viskoznosti sa sastavom etanola (x_E) u smjesi pri 298.15 K.

Ionski Waldenov produkt ($\lambda_0\eta$) dobiven je kombiniranjem podataka iz tablica 2 i 6 te zatim prikazan tabelarno u tablici 7 i grafički na slici 17.

Tablica 7. Waldenov produkt ($W = \lambda_0\eta / \text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ mPa s}$) iona K^+ i Cl^- u smjesi etanol (x_E) + voda na raznim temperaturama i ΔW kao mjerilo ovisnosti o temperaturi

	x_E											
	0.00 ^a		0.05		0.10		0.20		0.40		0.60	
T/K	K^+	Cl^-	K^+	Cl^-	K^+	Cl^-	K^+	Cl^-	K^+	Cl^-	K^+	Cl^-
288.15	68.8	69.8	76.38	73.85	80.67	75.43	72.74	70.31	49.68	52.50	-	-
293.15	67.5	68.4	72.20	70.57	76.82	73.07	70.20	68.45	49.43	52.26	-	-
298.15	66.2	67.1	71.86	70.97	73.78	71.14	67.93	66.96	48.25	51.12	37.87	39.68
303.15	64.9	65.8	69.36	69.19	72.21	70.41	67.11	67.03	48.36	51.43	-	-
308.15	63.7	64.5	67.52	68.01	70.71	69.45	64.81	65.73	47.89	51.22	-	-
ΔW^b	7.7	7.9	12.3	8.2	13.5	8.4	11.7	6.8	3.7	2.5	-	-

$$^a \eta \text{ iz literature}^{101a} \quad ^b \Delta W = \frac{100(W_{298} - W_{308})}{W_{298}}$$



Slika 17. Ovisnost ionskog Waldenovog produkta za KCl sa sastavom etanola (x_E) u smjesi pri 288.15, 298.15 i 308.15 K.

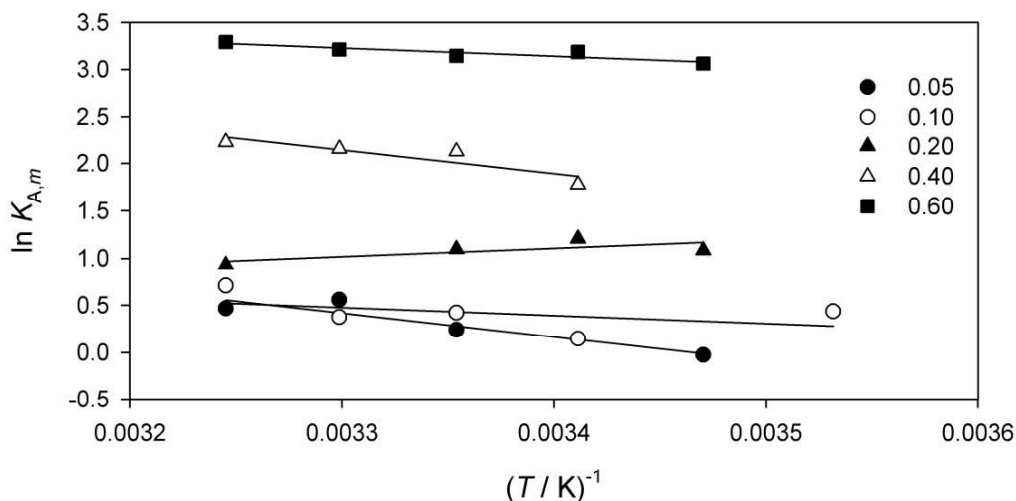
Ion i masa otapala se natječu za molekule u sekundarnoj ljusci (ljuska 2). U principu veći ion i jače izgrađena struktura u masi otapala čini tu ljusku tanjom s obje strane. Sekundarna ljuska u području veće strukturiranosti vode manje doprinosi hidrodinamičkom radijusu r_h i kao rezultat toga Waldenov produkt W postiže svoj maksimum (slika 17). Temperaturna ovisnost tog doprinosa mijenja veličinu samog ionskog radijusa i širinu primarne ljuske (ljuska 1, monosloj orijentiranih molekula), ali nikad čineći $r(K^+) > r(Cl^-)$, jer maksimum $W(K^+)$ uvijek premašuje onaj za Cl^- . Povećanjem udjela etanola u smjesi dovodi do postupnog smanjenja ε_r i urušavanja strukture vode što ide u prilog jačanju sekundarne strukture (ljuska 2) i povećanju hidrodinamičkog radijusa. Zapaženo je, slijedno s prethodnim, sporije smanjivanje $W(Cl^-)$ (slika 17) zbog induktivnog efekta velikog broja etilnih skupina koje slabe vodikovu vezu sa anionom čineći smjesu više bazičnom^{102,103}.

Premda je smanjenje relativne električne permitivnosti ε_r s povećanjem temperature ($\Delta\varepsilon_r$) oko 10 % u svim sustavima (tablica 2), ipak relativno smanjenje Waldenovog produkta (ΔW) je daleko od konstantnog pokazujući maksimum na $x_E =$

0.1 (tablica 7). Uniforman utjecaj $\Delta\varepsilon_r$ i ΔW je vrlo vjerovatno uvjetovan strukturalnim doprinosom: dodana količina topline će dovesti do većeg nereda u dobro organiziranoj strukturi mase otapala. Sve veći broj molekula će bit oslobođen i kao rezultat toga ion će produljiti svoj hidrodinamički radijus privlačeći ih u svoju tanju sekundarnu ljusku (ljuska 2). Kloridni ioni su manje osjetljivi na prethodno opisani efekt (tablica 7) zbog male površinske gustoće naboja.

4.1.5. Termodinamičke veličine za reakciju ionske asocijacije

Standardne termodinamičke veličine za reakciju asocijacije kationa K^+ s anionom Cl^- (prema izrazu (13)) u smjesi etanol (x_E) + voda izračunate su iz vrijednosti konstante asocijacije $K_{A,m}$ pri pet temperatura (tablica 4) preko izraza (20 – 22). Iz nagiba pravca u dijagramu ovisnosti $\ln K_{A,m}$ o $1/T$ (slika 18) određen je standardni prirast entalpije ΔH° za reakciju asocijacije pri 298.15 K. Vrijednosti ΔH° , ΔG° i ΔS° ($\pm$ njihove standardne devijacije) dobivene pri 298.15 K, gdje je za asocijacijski razmak R izabran $R = a + s$, prikazane su u tablici 8.



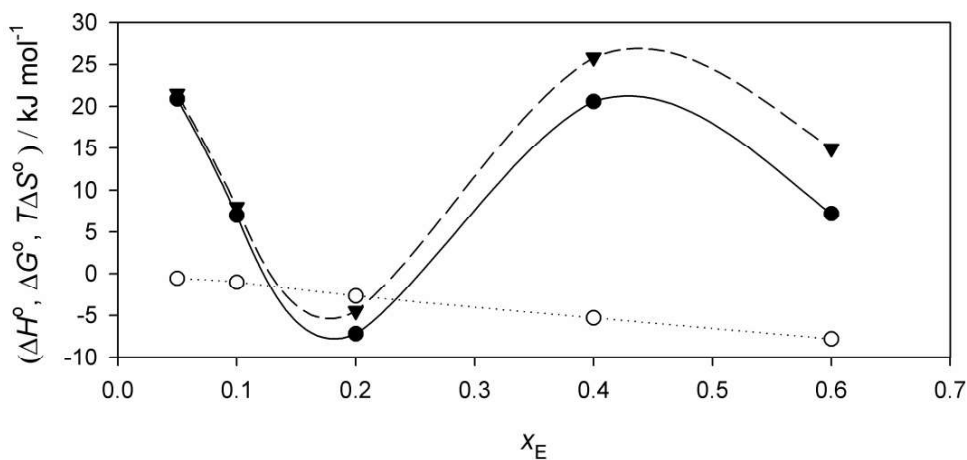
Slika 18. Ovisnost $\ln K_{A,m}$ o $1/T$ za KCl u smjesi etanol (x_E) + voda.

4. Rezultati i rasprava

Tablica 8. Standardne termodinamičke veličine za reakciju asocijacije kationa K^+ s anionom Cl^- u smjesi etanol (x_E) + voda pri 298.15 K

x_E	$\Delta G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
0.05	-0.6 ± 0.09	20.9 ± 6.0	72 ± 20
0.10	-1.0 ± 0.05	7.0 ± 7.6	27 ± 26
0.20	-2.7 ± 0.1	-7.2 ± 4.7	-15 ± 16
0.40	-5.3 ± 0.03	20.6 ± 7.5	87 ± 25
0.60	-7.8 ± 0.01	7.2 ± 1.9	50 ± 6

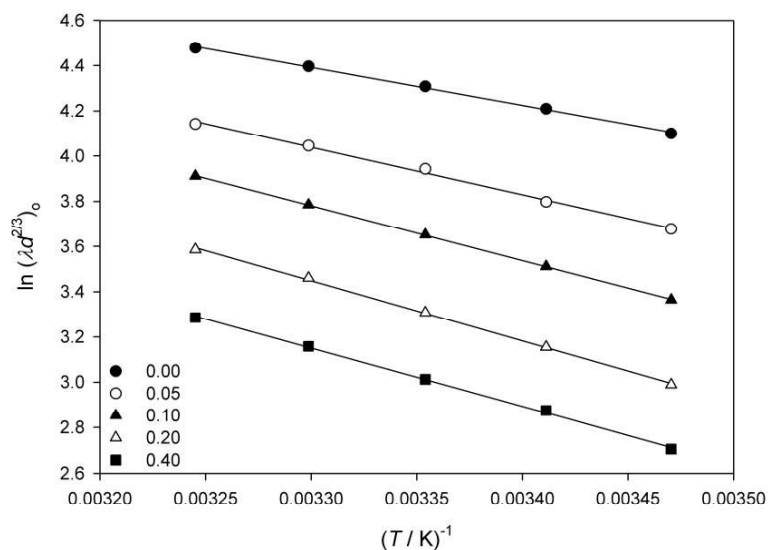
Za razliku od Gibbsove energije, u promjenama entropije i entalpije se ogledaju strukturalne promjene prilikom nastajanja ionskih parova. Minimum vrijednosti ΔH° i ΔS° (slika 19) u području niskog udjela organske komponente nije slučajan: promjene u toplini i uređenosti strukture sustava rezultat su pucanja ljuski oko prilazećih iona kompenziran za stvaranje slobodnih iona, a u konačnici i izraženo strukturiranje mase otapala.



Slika 19. Ovisnost standardnih termodinamičkih veličina ΔG° ($\circ$), ΔH° ($\bullet$), $T\Delta S^\circ$ ($\blacktriangledown$) za reakciju asocijacije kationa K^+ s anionom Cl^- sa promjenom sastava etanola (x_E) u smjesi pri 298.15 K.

4. Rezultati i rasprava

Iz temperaturne ovisnosti granične molarne provodnosti (slika 20) izračunata je aktivacijska entalpija ionskog gibanja (ΔH_i^*) prema izrazu (23), gdje nagib pravca daje aktivacijsku entalpiju ionskog gibanja ΔH_i^* . Dobiveni rezultati za aktivacijsku entalpiju ionskog gibanja (ΔH_i^*) prikazani su u tablici 9.

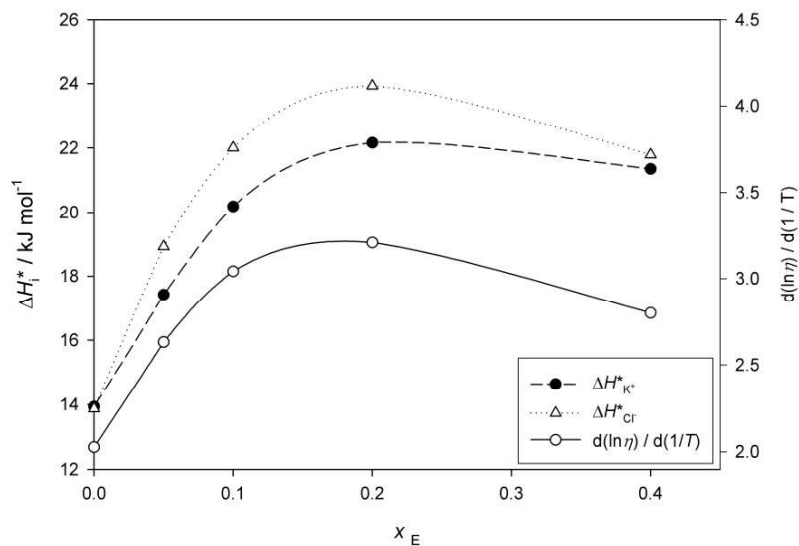


Slika 20. Ovisnost $\ln(\lambda d^{2/3})_0$ o $1/T$ za K^+ u smjesi etanol (x_E) + voda.

Tablica 9. Aktivacijska entalpija ionskog gibanja za K^+ , Cl^- i KCl u smjesi etanol (x_E) + voda u temperaturnom rasponu od 288.15 K do 308.15 K

x_E	$\Delta H_{K^+}^* / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H_{Cl^-}^* / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H_{KCl}^* / \text{kJ mol}^{-1}$
0.00	13.9 ± 0.3	13.9 ± 0.3	13.9 ± 0.3
0.05	17.4 ± 0.6	18.9 ± 0.6	18.2 ± 0.6
0.10	20.2 ± 0.1	22.0 ± 0.3	21.1 ± 0.2
0.20	22.2 ± 0.4	23.9 ± 0.3	23.0 ± 0.3
0.40	21.3 ± 0.4	21.8 ± 0.3	21.6 ± 0.4
0.60	-	-	18.2 ± 0.3

Na slici 21 prikazana je ovisnost aktivacijske entalpije ionskog gibanja za K^+ i Cl^- i temperaturnog gradijenta viskoznosti ($d(\ln\eta)/d(1/T)$) o molnom udjelu etanola (x_E) u smjesi.



Slika 21. Ovisnost aktivacijske entalpije ionskog gibanja za K^+ i Cl^- i temperaturnog gradijenta viskoznosti ($d(\ln\eta)/d(1/T)$) o molnom udjelu etanola (x_E) u smjesi.

Aktivacijska entalpija ionskog gibanja za K^+ i Cl^- ion se jako malo razlikuju stoga prosječna entalpija (određena preko λ_0 umjesto λ_{∞}) imala bi praktički jednaku standardnu devijaciju^{23a}. Tok otapala kao i migracija iona su upravljani sličnim transportnim mehanizmima⁵⁶ kao što i pokazuje oblik krivulja (slika 21).

4.2. TERMODINAMIKA ASOCIJACIJSKE REAKCIJE IONA Na^+ I Cl^- U SMJESI 2-METILPROPAN-2-OL + VODA

4.2.1. Svojstva miješanog otapala 2-metilpropan-2-ol + voda

U tablici 10 prikazana su svojstva miješanog otapala 2-metilpropan-2-ol + voda. Gustoća (d_o) je određena digitalnim uređajem za mjerenje gustoće Anton Paar (model DMA 4500 M), a koeficijent viskoznosti (η) Ostwaldovim viskozimetrom. Vrijednosti relativne električne permitivnosti (ϵ_r) preuzete su iz literature¹⁰⁴.

Tablica 10. Svojstva miješanog otapala 2-metilpropan-2-ol (w)+ voda

T / K	288.15 K	293.15 K	298.15 K	303.15 K	308.15 K
$w = 0.10$					
$d_o / \text{kg dm}^{-3}$	0.98474	0.98344	0.98186	0.98004	0.97801
$\eta / \text{mPa s}$	2.019	1.681	1.423	1.228	1.067
ϵ_r	73.55	71.75	69.98	68.27	66.59
$w = 0.30$					
$d_o / \text{kg dm}^{-3}$	0.95233	0.94864	0.94495	0.94126	0.93751
$\eta / \text{mPa s}$	4.906	3.774	2.989	2.519	2.077
ϵ_r	55.76	54.18	52.64	51.14	49.69
$w = 0.50$					
$d_o / \text{kg dm}^{-3}$	0.90647	0.90245	0.89840	0.89428	0.89014
$\eta / \text{mPa s}$	7.105	5.523	4.433	3.614	2.981
ϵ_r	37.87	36.59	35.36	34.17	33.01
$w = 0.70$					
$d_o / \text{kg dm}^{-3}$	0.86067	0.85643	0.85212	0.84774	0.84331
$\eta / \text{mPa s}$	8.050	6.266	4.931	3.939	3.214
ϵ_r	23.20	22.31	21.45	20.63	19.84
$w = 0.80$					
$d_o / \text{kg dm}^{-3}$	0.83713	0.83277	0.82832	0.82380	0.81919
$\eta / \text{mPa s}$	7.884	6.117	4.807	3.839	3.116
ϵ_r	17.96	17.23	16.53	15.86	15.22
$w = 0.90$					
$d_o / \text{kg dm}^{-3}$	0.81378	0.80923	0.80460	0.79991	0.79514
$\eta / \text{mPa s}$	7.374	5.671	4.416	3.518	2.835
ϵ_r	13.52	12.94	12.39	11.86	11.35

w je maseni udjel 2-metilpropan-2-ola u smjesi

4.2.2. Molarna provodnost

Molarne provodnosti otopine (Λ / S cm² mol⁻¹) otopina NaCl koncentracije c u smjesama 2-metilpropan-2-ol (w)+ voda dane su u tablici 11.

Tablica 11. Molarne provodnosti otopine (Λ / S cm² mol⁻¹) otopina NaCl koncentracije c u smjesama 2-metilpropan-2-ol (w)+ voda

$w = 0.10$					
T / K					
288.15 K		293.15 K		298.15 K	
$10^4 c$	Λ	$10^4 c$	Λ	$10^4 c$	Λ
8.9013	55.207	7.9530	64.709	8.5984	74.316
18.091	54.521	17.098	63.737	17.879	73.939
27.082	54.702	26.230	63.019	26.787	74.102
35.926	54.535	34.887	62.646	34.826	74.044
44.534	54.197	43.356	62.194	43.249	73.625
53.107	54.119	51.640	61.838	51.547	73.064
61.183	53.884	59.686	62.372	59.794	72.742
69.371	53.910	67.873	62.051	68.009	72.375
77.308	53.789	75.873	61.745	76.186	72.192
85.151	53.608	83.545	61.586	83.728	71.873
93.013	53.447	91.184	61.831	91.365	71.570
100.61	53.294	98.655	61.585	98.862	71.383
108.01	53.148	106.13	61.418	106.34	71.112
115.42	53.017	113.18	61.217	113.74	70.869
303.15 K		308.15 K			
$10^4 c$	Λ	$10^4 c$	Λ		
8.2602	85.329	8.5837	96.554		
17.096	83.325	17.246	95.767		
26.104	83.047	26.031	94.635		
34.835	81.863	34.613	94.921		
43.481	81.756	43.146	94.448		
51.859	81.063	51.629	93.912		
60.088	80.923	59.864	93.592		
67.894	81.051	67.949	93.065		
75.874	81.036	75.864	92.956		
83.676	80.762	83.568	92.671		
91.331	80.855	91.151	92.311		

4. Rezultati i rasprava

98.857	80.496	98.573	91.937		
106.26	80.373	105.74	91.636		
113.47	80.075	112.88	91.354		
$w = 0.30$					
T / K					
288.15 K		293.15 K		298.15 K	
$10^4 c$	$\mathcal{A}$	$10^4 c$	$\mathcal{A}$	$10^4 c$	$\mathcal{A}$
7.3811	28.414	7.5744	35.545	7.6523	43.123
15.963	28.072	16.179	35.047	16.152	42.561
24.531	27.813	25.036	34.700	25.137	42.168
33.486	27.605	33.761	34.415	33.448	41.852
42.056	27.453	42.305	34.179	41.987	41.587
50.545	27.309	50.814	33.980	50.409	41.353
58.868	27.196	59.067	34.227	58.688	41.144
66.893	27.097	67.057	34.075	66.727	40.975
74.826	26.995	74.759	33.982	74.514	40.793
82.601	26.906	82.527	33.829	82.171	40.639
90.202	26.831	90.063	33.716	89.588	40.497
97.700	26.742	97.610	33.614	97.139	40.355
105.21	26.671	104.96	33.515	104.39	40.234
112.54	26.606	112.34	33.422	111.41	40.311
303.15 K		308.15 K			
$10^4 c$	$\mathcal{A}$	$10^4 c$	$\mathcal{A}$		
7.4424	51.179	7.7399	59.437		
15.908	50.645	16.377	58.658		
24.324	50.191	24.844	58.409		
32.993	49.803	33.148	57.915		
41.495	49.489	41.294	57.833		
49.680	49.217	49.273	57.503		
57.644	48.974	57.114	57.134		
65.601	48.749	64.961	56.870		
73.229	48.552	72.999	56.582		
80.968	48.354	80.733	56.328		
88.621	48.181	88.256	56.166		
96.015	48.018	95.602	56.072		
103.22	47.869	102.45	55.345		
110.34	47.812	109.58	55.486		
$w = 0.50$					
T / K					
288.15 K		293.15 K		298.15 K	
$10^4 c$	$\mathcal{A}$	$10^4 c$	$\mathcal{A}$	$10^4 c$	$\mathcal{A}$
7.1389	16.931	6.8399	21.066	7.7030	25.095
15.011	16.585	15.217	20.547	16.436	25.387
22.910	16.272	23.329	20.101	25.014	24.993
30.545	16.040	31.661	20.229	33.709	24.647

4. Rezultati i rasprava

38.174	15.863	39.619	20.055	42.555	24.362
46.145	16.207	47.285	19.886	51.321	24.111
53.837	16.076	54.951	19.740	59.738	23.892
61.357	15.961	62.365	19.598	68.166	23.657
68.706	15.779	69.593	19.472	68.429	26.261
76.156	15.688	76.898	19.350	84.405	23.344
83.377	15.778	84.041	19.248	92.498	23.194
90.026	15.536	90.999	19.144	100.22	23.068
97.062	15.467	97.869	19.051	107.77	22.955
103.75	15.392	104.78	18.963	115.35	22.845
303.15 K		308.15 K			
$10^4\ c$	Λ	$10^4\ c$	Λ		
7.2115	30.395	6.9775	36.361		
15.312	29.434	14.804	35.387		
23.279	28.841	22.541	34.738		
31.242	28.414	30.382	34.315		
39.455	28.054	38.196	33.883		
47.188	27.750	46.079	33.524		
54.826	27.486	53.649	33.207		
62.397	27.259	61.083	32.955		
69.686	27.048	68.556	32.662		
76.919	26.865	75.675	32.426		
83.801	26.689	82.764	32.213		
90.759	26.539	89.821	32.016		
97.461	26.391	96.522	31.829		
104.10	26.261	103.33	31.667		
$w = 0.70$					
T / K					
288.15 K		293.15 K		298.15 K	
$10^4\ c$	Λ	$10^4\ c$	Λ	$10^4\ c$	Λ
6.5488	9.1348	5.6746	11.506	6.4763	14.611
13.651	8.8187	12.573	11.157	13.680	13.787
21.084	8.5469	19.526	10.751	21.128	13.175
28.432	8.3541	26.426	10.442	28.746	12.805
35.787	8.0819	33.350	10.141	36.074	12.434
43.148	7.8870	40.134	9.9066	43.839	12.097
50.505	7.7269	47.179	9.6926	51.008	11.834
57.904	7.5762	54.261	9.4973	58.479	11.591
65.127	7.4448	61.645	9.3212	65.656	11.381
72.347	7.3329	68.952	9.1635	72.784	11.191
79.463	7.2275	76.107	9.0177	79.687	11.029
86.212	7.1072	83.023	8.8921	86.027	10.887
92.979	7.0238	88.999	8.7880	92.827	10.744
99.749	6.9426	95.705	8.6844	99.423	10.618

4. Rezultati i rasprava

303.15 K		308.15 K			
$10^4\ c$	λ	$10^4\ c$	λ		
6.9381	17.529	6.0522	20.931		
14.429	16.527	13.087	19.626		
21.768	15.834	19.846	19.037		
29.053	15.265	26.627	18.348		
36.126	14.819	33.278	17.795		
43.117	14.447	39.803	17.351		
50.016	14.130	46.499	16.961		
56.977	13.847	53.253	16.603		
64.259	13.582	59.864	16.291		
71.293	13.355	66.442	16.022		
78.102	13.149	72.683	15.778		
84.999	12.967	78.936	15.554		
91.672	12.807	85.133	15.355		
98.182	12.646	91.240	15.156		
$w = 0.80$					
T / K					
288.15 K		293.15 K		298.15 K	
$10^4\ c$	λ	$10^4\ c$	λ	$10^4\ c$	λ
3.4222	6.9207	2.2554	8.9891	2.2158	11.161
4.5737	6.7893	3.4239	8.8431	3.3616	10.939
5.7299	6.6470	4.5844	8.6346	4.4978	10.669
6.9089	6.5129	5.7232	8.4344	5.6121	10.415
8.0933	6.3794	6.8326	8.2504	6.7274	10.178
9.2771	6.2622	7.9433	8.0812	7.8259	9.9639
10.428	6.1564	9.0627	7.9274	8.9104	9.7691
11.607	6.0516	10.181	7.7842	9.9669	9.5955
12.713	5.9604	11.256	7.6583	11.026	9.4376
13.806	5.8754	12.349	7.5385	12.111	9.2857
14.862	5.8036	13.407	7.4309	13.199	9.1441
15.907	5.7326	14.537	7.3233	14.251	9.0178
		15.571	7.2307	15.287	8.8998
303.15 K		308.15 K			
$10^4\ c$	λ	$10^4\ c$	λ		
2.1891	13.956	2.1224	16.655		
3.3393	13.539	3.2792	16.033		
4.4713	13.129	4.3821	15.512		
5.5822	12.769	5.4792	15.070		
6.6758	12.451	6.5527	14.679		
7.7426	12.177	7.6208	14.366		
8.7915	11.930	8.6930	14.042		
9.8302	11.708	9.7209	13.773		
11.959	11.290	10.748	13.531		
12.970	11.139	11.739	13.314		

4. Rezultati i rasprava

13.976	10.982	12.723	13.118		
14.986	10.833	13.714	12.917		
		14.677	12.758		
$w = 0.90$					
T / K					
288.15 K		293.15 K		298.15 K	
$10^4 c$	Λ	$10^4 c$	Λ	$10^4 c$	Λ
0.4209	2.9712	0.4197	5.3729	0.4488	6.8548
0.9196	3.7706	0.9205	5.4461	0.9172	6.7804
1.4041	3.8154	1.3989	5.2564	1.3790	6.4833
1.8815	3.7558	1.8870	5.0355	1.8311	6.1955
2.3662	3.6684	2.3736	4.8843	2.2883	5.9361
2.8286	3.5787	2.8643	4.7033	2.7404	5.7087
3.2901	3.4907	3.3607	4.5394	3.1956	5.5050
3.7455	3.4082	3.8458	4.3958	3.6255	5.3420
4.2008	3.3331	4.3172	4.2704	4.0647	5.1797
4.5959	3.2676	4.7824	4.1565	4.4702	5.0489
5.0528	3.2018	5.2389	4.0568	4.8920	4.9240
5.5234	3.1352	5.6749	3.9679	5.2941	4.8139
5.9790	3.0753	6.1217	3.8845	5.7079	4.7559
6.4272	3.0210	6.5631	3.8077	6.1079	4.6638
303.15 K		308.15 K			
$10^4 c$	Λ	$10^4 c$	Λ		
0.4206	7.1243	0.4164	9.4990		
0.9118	7.6739	0.8748	9.5716		
1.3999	7.4514	1.3391	9.1182		
1.8759	7.1537	1.8055	8.6629		
2.3443	6.8689	2.2745	8.2527		
2.8097	6.6127	2.7142	7.9113		
3.2665	6.3858	3.1632	7.5474		
3.7243	6.1836	3.6191	7.3379		
4.1662	6.0070	4.0778	7.0986		
4.5920	5.8505	4.5069	6.8899		
5.0489	5.6966	4.9542	6.6979		
5.4804	5.5650	5.3938	6.5101		
5.9196	5.4421	5.8044	6.3799		
6.3321	5.3335	6.2071	6.2555		

4.2.3. Rješavanje kemijskog modela provodnosti

Podaci molarne provodnosti elektrolita NaCl prikazani u tablici 11 obrađeni su kemijskim modelom provodnosti, izraz (17), koji je utemeljen na jednadžbi Lee-Wheaton¹⁸ u verziji Pethybridgea Tabe⁹² (LWPT, izraz 35) gdje je za asocijacijski razmak R izabran Bjerrumov kritični razmak⁹⁵ $R = q$ te za slučaj gdje je za asocijacijski razmak R izabran $R = a + s$; a predstavlja zbroj ionskih radiusa Na^+ i Cl^- (0.276 nm)^{105,106} dok je s dužina molekule vode (0.280 nm) te R iznosi 0.556 nm . Dobivene vrijednosti parametara Λ_0 , $K_{A,c}$, $K_{A,m}$ i pripadajuća standardna devijacija modela s_Λ prikazane su u tablicama 12 i 13.

Tablica 12. Vrijednosti Λ_0 , $K_{A,c}$, $K_{A,m}$ i s_Λ za NaCl u smjesi 2-metilpropan-2-ol (w)+ voda u temperaturnom području $288.15 - 308.15 \text{ K}$ prema modelu LWPT (uz $R = q$)

T/K	$\Lambda_0/\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	$K_{A,c}$	$K_{A,m}$	$s_\Lambda/\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	$R = q$
$w = 0.10$					
288.15	56.73 ± 0.07	-	-	0.07	0.394
293.15	65.67 ± 0.25	-	-	0.15	0.397
298.15	77.69 ± 0.08	-	-	0.04	0.400
303.15	86.14 ± 0.11	-	-	0.08	0.404
308.15	99.07 ± 0.13	-	-	0.18	0.407
$w = 0.30$					
288.15	29.07 ± 0.01	1.39 ± 0.07	1.32 ± 0.07	0.02	0.520
293.15	36.32 ± 0.05	0.07 ± 0.03	0.07 ± 0.03	0.08	0.526
298.15	44.23 ± 0.03	1.91 ± 0.16	1.80 ± 0.15	0.05	0.532
303.15	52.61 ± 0.02	1.92 ± 0.16	1.81 ± 0.15	0.02	0.539
308.15	61.37 ± 0.04	1.83 ± 0.32	1.71 ± 0.30	0.08	0.546
$w = 0.50$					
288.15	17.46 ± 0.09	2.91 ± 1.27	2.63 ± 1.15	0.09	0.766
293.15	21.93 ± 0.04	6.61 ± 0.52	5.97 ± 0.50	0.05	0.779
298.15	27.14 ± 0.02	10.96 ± 0.16	9.85 ± 0.14	0.02	0.793
303.15	31.46 ± 0.04	13.92 ± 0.33	12.45 ± 0.29	0.04	0.807
308.15	37.88 ± 0.02	13.30 ± 0.13	11.84 ± 0.11	0.02	0.821
$w = 0.70$					
288.15	10.27 ± 0.03	81.5 ± 1.6	70.1 ± 1.4	0.03	1.250
293.15	12.93 ± 0.01	89.1 ± 0.5	76.3 ± 0.4	0.01	1.277

4. Rezultati i rasprava

298.15	16.21±0.02	99.1±0.9	84.4±0.8	0.02	1.306
303.15	19.68±0.03	111.3±1.2	94.37±1.0	0.03	1.336
308.15	23.37±0.04	112.5±1.27	94.9±1.1	0.05	1.367
$w = 0.80$					
288.15	7.92±0.07	325±21	272±18	0.05	1.614
293.15	10.23±0.06	384±15	320 ±12	0.05	1.654
298.15	12.91±0.03	460.8±7.1	381.7±5.9	0.02	1.695
303.15	16.06±0.04	528.5±9.5	435.4±7.8	0.04	1.738
308.15	19.19±0.03	582.7±6.2	477.4±5.1	0.02	1.781
$w = 0.90$					
288.15	4.67±0.05	1322±77	1076±63	0.03	2.145
293.15	6.69±0.07	2259±95	1828±76	0.05	2.203
298.15	8.54±0.06	2944±79	2368±63	0.04	2.262
303.15	10.12±0.09	3156±89	2525±71	0.04	2.324
308.15	13.00±0.09	4437±96	3528±76	0.04	2.389

Tablica 13. Vrijednosti Λ_o , $K_{A,c}$, $K_{A,m}$ i s_Λ za NaCl u smjesi 2-metilpropan-2-ol (w)+ voda u temperaturnom području 288.15 – 308.15 K prema modelu LWPT (uz $R = 0.556$ nm)

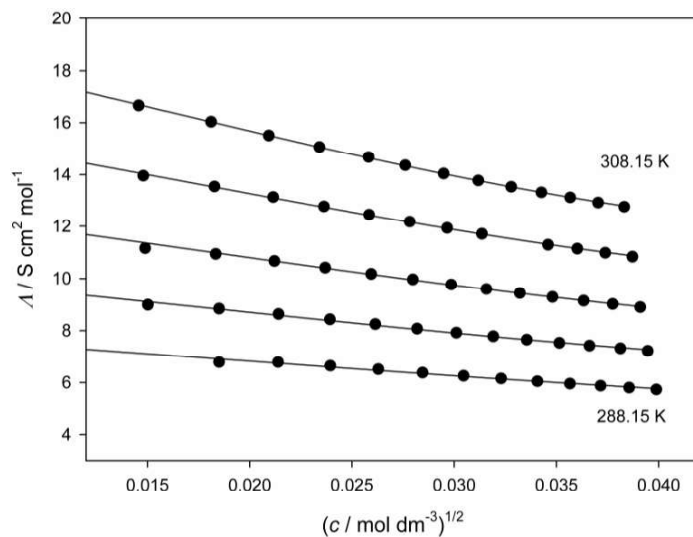
T/K	$\Lambda_o/S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	$K_{A,c}$	$K_{A,m}$	$s_\Lambda /S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
$w = 0.10$				
288.15	56.81±0.08	-	-	0.08
293.15	65.32±0.14	-	-	0.14
298.15	77.47±0.09	-	-	0.08
303.15	85.85±0.14	-	-	0.13
308.15	99.29±0.17	-	-	0.16
$w = 0.30$				
288.15	29.07±0.01	1.51±0.08	1.44±0.08	0.02
293.15	36.21±0.08	1.31±0.09	1.24±0.08	0.09
298.15	44.23±0.03	2.00±0.16	1.89±0.16	0.05
303.15	52.61±0.02	1.98±0.08	1.86±0.08	0.03
308.15	61.39±0.09	1.76±0.36	1.65±0.36	0.08
$w = 0.50$				
288.15	17.53±0.07	2.47±1.06	2.24±0.96	0.09
293.15	21.96±0.05	5.54±0.59	4.99±0.53	0.06
298.15	27.21±0.01	10.28±0.13	9.23±0.11	0.01
303.15	31.55±0.03	13.25±0.26	11.85±0.23	0.03
308.15	37.99±0.02	12.55±0.15	11.17±0.13	0.02
$w = 0.70$				
288.15	10.65±0.07	114.6±4.6	98.7±3.9	0.05
293.15	13.44±0.06	127.7±3.4	109.3±3.4	0.05
298.15	16.76±0.08	139.0±3.6	118.4±2.9	0.07

4. Rezultati i rasprava

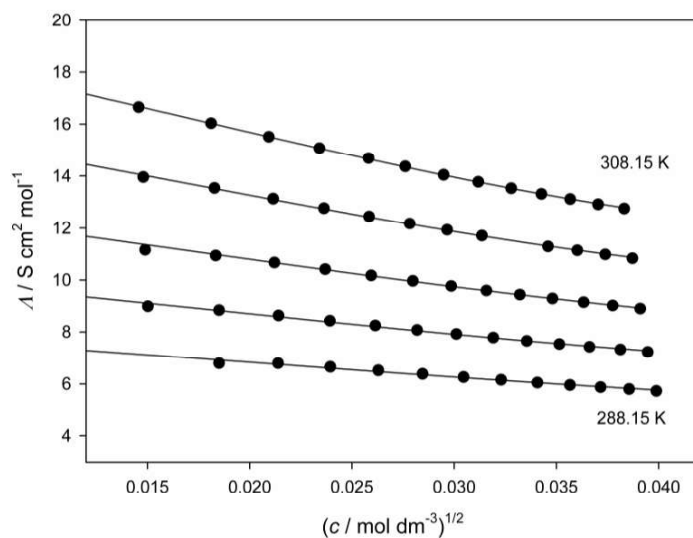
303.15	20.46±0.09	162.2±3.9	137.5±3.3	0.08
308.15	25.17±0.09	199.1±3.1	167.9±2.6	0.04
$w = 0.80$				
288.15	8.07±0.09	370±29	309±24	0.06
293.15	10.39±0.08	433±24	360±20	0.07
298.15	13.23±0.07	547±16	452±13	0.04
303.15	16.41±0.09	617±21	508±17	0.07
308.15	19.59±0.09	674±18	552±14	0.06
$w = 0.90$				
288.15	4.81±0.07	1610±120	1310±96	0.04
293.15	6.88±0.10	2660±150	2160±120	0.07
298.15	8.82±0.09	3490±130	2810±110	0.06
303.15	10.63±0.15	4040±170	3230±140	0.06
308.15	13.76±0.18	5700±190	4530±150	0.06

Vrijednosti za udaljenosti ionskih parova u smjesi 2-metilpropan-2-ol + voda ($a = 0.276$ nm) je veoma različita od dobivenih vrijednosti za q (vrijednosti $R = q$ su niže od vrijednosti $R = a + s$ pri nižim udjelima alkohola) (tablica 12). Fuoss predlaže povećanje gornje granice asocijacije uvođenjem utjecaja sila dalekog dometa ($\propto r^{-2}$) te je iz tih razloga uveden kriterij $R = a + s$. Rješavanjem modela LWPT u oba slučaja su dobiveni jednaki rezultati za Λ_0 dok se vrijednosti za K_A (tablice 12 i 13) znatno razlikuju. Vrijednosti za standardnu devijaciju, za korišteni kriterij $R = a + s$, su za oko 20 % više od vrijednosti za standardnu devijaciju za kriterij $R = q$ pri višim udjelima organske komponente.

Na slikama 22 i 23 prikazana je koncentracijska ovisnost eksperimentalnih vrijednosti molarnih provodnosti (Λ_{eks}) za NaCl u smjesi 2-metilpropan-2-ol ($w = 0.80$) + voda; pune crte su konstruirane prema LWPT modelu provodnosti (Λ_{teor}). uz korištenje kriterija $R = q$ i $R = a + s$. Ostali sustavi pokazuju sličan trend krivulja.



Slika 22. Molarna provodnost NaCl u smjesi smjesi 2-metilpropan-2-ol ($w = 0.80$) + voda u temperaturnom području 288.15 – 308.15 K: eksperimentalne vrijednosti (●); vrijednosti izračunate prema modelu LWPT uz kriterij $R = q$, korištenjem Λ_o i $K_{A,c}$ iz tablice 12 (puna crta).



Slika 23. Molarna provodnost NaCl u smjesi smjesi 2-metilpropan-2-ol ($w = 0.80$) + voda u temperaturnom području 288.15 – 308.15 K: eksperimentalne vrijednosti (●); vrijednosti

izračunate prema modelu LWPT uz kriterij $R = a + s$, korištenjem Λ_0 i $K_{A,c}$ iz tablice 13 (puna crta).

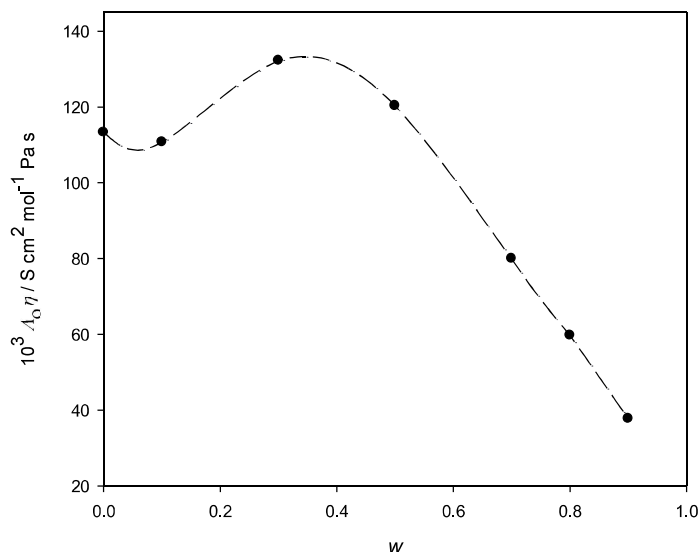
U području s većim udjelom alkohola viskoznost i granična molarna provodnost se smanjuju s povećanjem masenog udjela 2-metilpropan-2-ola. Smanjenje granične molarne provodnosti uzrokovano je povećanom solvatacijom iona.

Konstanta asocijacije je izrazito veća u smjesama s većim udjelom alkoholne komponente, tako da je u 90 %-tnom 2-metilpropan-2-olu K_A više od tisuću puta veća od K_A u 30 %-tnom 2-metilpropan-2-olu. Ravnoteža je tada jako pomaknuta na stranu produkata, odnosno nastanku asociраних ionskih parova. Glavni razlog tomu je smanjenje relativne permitivnosti otapala.

4.2.4. Granična molarna provodnost iona i Waldenov produkt

U tablicama 12 i 13 su prikazane vrijednosti za graničnu molarnu provodnost Λ_0 dobivene obradom podataka (tablica 11) uz uvjet usklađivanja dvaju parametara. Vrijednosti Λ_0 se pravilno povećavaju s povećanjem temperature kao rezultat povećanja mobilnosti slobodnih iona (tablice 12 i 13). Rezultati pokazuju da mobilnost slobodnih iona u potpunosti ovisi o viskoznosti mase otapala.

Waldenov produkt $\Lambda_0\eta$ elektolita u čistoj vodi te smjesama 2-metilpropan-2-ol (w) + voda prikazan je na slici 24. Smanjenje Waldenovog produkta povećanjem udjela organskog otapala posljedica je porasta bazičnosti organskog otapala. Povećanjem bazičnosti otapala raste debljina solvacijskih ljuski oko kationa što uzrokuje manju gibljivost kationa, a time i Waldenov produkt.



Slika 24. Waldenov produkt za NaCl pri 298.15 K u: a) u čistoj vodi^{101c}; b) smjesi 2-metilpropan-2-ol + voda; $w = 0.10, 0.30, 0.50, 0.70, 0.80$ i 0.90 , pri 298.15 K.

Najveće vrijednosti Waldenovog produkta dobivene su u području niskih udjela organske komponente u smjesi. Isto ponašanje Waldenovog produkta pronađeno je u literaturi¹⁰⁷. Ovaj se fenomen može objasniti tzv. “efektom sortiranja”. Solvacijska ljuska kationa drugačijeg je sastava od sastava mase miješanog otapala. U ovom slučaju mikroskopska viskoznost (oko iona) raste sporije od makroskopske viskoznosti što rezultira povećanjem ionske pokretljivosti kao rezultat Stokesova zakona. U literaturi je također zapažen slučaj fluktuacije Waldenovog produkta s udjelom organske komponente u miješanom otapalu¹⁰⁸, te za male promjene sastava Waldenov produkt pokazuje i maksimum i minimum.

4.2.5. Termodinamičke veličine za reakciju ionske asocijacije

Standardne termodinamičke veličine za reakciju asocijacije kationa Na^+ s anionom Cl^- (prema izrazu (13)) u smjesi 2-metilpropan-2-ol (w) + voda izračunate su

4. Rezultati i rasprava

iz vrijednosti konstante asocijacije $K_{A,m}$, pri pet temperatura (tablice 12 i 13) preko izraza (20 – 22) samo za masene udjele $w_B = 0.7, 0.8, 0.9$, jer su vrijednosti $K_{A,m}$ za ostale sastave premale i nepouzdana za daljnju obradu. Iz nagiba pravca u dijagramu ovisnosti $\ln K_{A,m}$ o $1 / T$ određen je standardni prirast entalpije ΔH° za reakciju asocijacije pri 298.15 K. Vrijednosti ΔH° , ΔG° i ΔS° ($\pm$ njihove standardne devijacije) dobivene pri 298.15 K, gdje su za asocijacijski razmak R izabrani $R = q$ te $R = a + s$, prikazane su u tablicama 14 i 15.

Tablica 14. Standardne termodinamičke veličine za reakciju asocijacije kationa Na^+ s anionom Cl^- u smjesi 2-metilpropan-2-ol (w) + voda pri 298.15 K, $R = q$

w	$\Delta G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
0.70	-11.39 ± 0.02	12.8 ± 1.4	81.3 ± 4.8
0.80	-15.20 ± 0.04	22.0 ± 1.2	125 ± 4.0
0.90	-19.80 ± 0.06	40.8 ± 6.1	203 ± 20

Tablica 15. Standardne termodinamičke veličine za reakciju asocijacije kationa Na^+ s anionom Cl^- u smjesi 2-metilpropan-2-ol (w) + voda pri 298.15 K, $R = a + s$

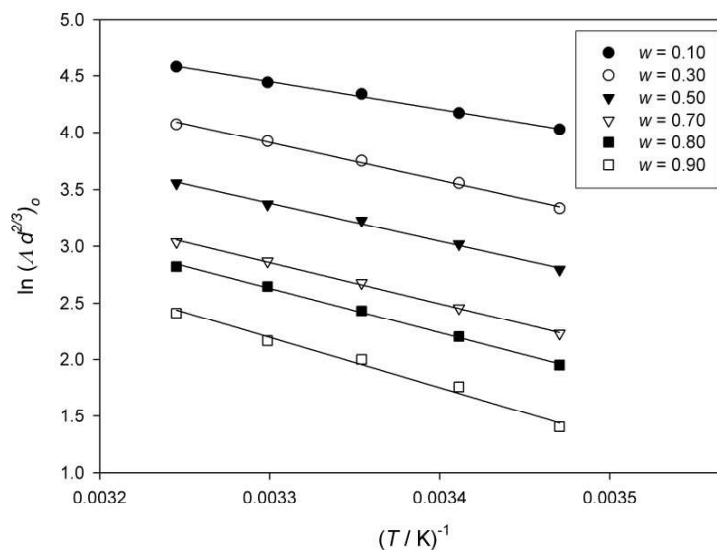
w	$\Delta G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
0.70	-12.23 ± 0.06	19.8 ± 2.2	107 ± 7.6
0.80	-15.63 ± 0.07	23.0 ± 2.0	130 ± 6.7
0.90	-20.22 ± 0.09	43.6 ± 4.6	214 ± 15

Vrijednost standardnih prirasta entalpije, ΔH° i vrijednost standardnih prirasta entropije, ΔS° , je pozitivna iz čega se može zaključiti da je reakcija asocijacije kationa Na^+ s anionom Cl^- u smjesi 2-metilpropan-2-ol (w) + voda egzoterman proces praćen povećanjem nereda u sustavu. Entropijski član $T\Delta S^\circ$ ukazuje na jake strukturne efekte gdje razgradnja solvacijskog omotača dominira nad izgradnjom strukture otapala i smanjenjem broja slobodnih iona zbog asocijacije. Standardni prirast Gibbsove energije, ΔG° je negativan što znači da je ispitivana reakcija asocijacije spontana.

Iz temperaturne ovisnosti granične molarne provodnosti (slika 25) izračunata je aktivacijska entalpija ionskog gibanja natrijevog klorida (ΔH^*) prema izrazu (23),

4. Rezultati i rasprava

gdje nagib pravca daje aktivacijsku entalpiju ionskog gibanja ΔH^* . Dobiveni rezultati za aktivacijsku entalpiju ionskog gibanja (ΔH^*) prikazani su u tablici 16.



Slika 25. Ovisnost $\ln(\lambda d^{2/3})_0$ o $1/T$ za NaCl u smjesi 2-metilpropan-2-ol (w) + voda.

Tablica 16. Aktivacijska entalpija ionskog gibanja za NaCl u smjesi 2-metilpropan-2-ol (w) + voda u temperaturnom rasponu od 288.15 K do 308.15 K

w	$\Delta H_{\text{NaCl}}^* / \text{kJ mol}^{-1}$
0.10	20.32 ± 0.70
0.30	27.18 ± 0.85
0.50	27.78 ± 1.01
0.70	30.00 ± 0.76
0.80	32.29 ± 0.87
0.90	35.82 ± 2.41

Aktivacijska entalpija ionskog gibanja ΔH_{NaCl}^* se povećava s povećanjem udjela alkoholne komponente u sustavu (tablica 16).

4.3. TERMODINAMIKA ASOCIJACIJSKE REAKCIJE IONA Rb^+ I Br^- U SMJESI 2-METILPROPAN-2-OL + VODA

4.3.1. Svojstva miješanog otapala 2-metilpropan-2-ol + voda

U tablici 10 prikazana su svojstva miješanog otapala 2-metilpropan-2-ol + voda. Gustoća (d_o) je određena digitalnim uređajem za mjerenje gustoće Anton Paar (model DMA 4500 M), a koeficijent viskoznosti (η) Ostwaldovim viskozimetrom. Vrijednosti relativne električne permitivnosti (ϵ_r) preuzete su iz literature¹⁰⁴.

4.3.2. Molarna provodnost

Molarne provodnosti otopine (Λ / S cm² mol⁻¹) otopina RbBr koncentracije c u smjesama 2-metilpropan-2-ol (w)+ voda dane su u tablici 17.

Tablica 17. Molarne provodnosti (Λ / S cm² mol⁻¹) otopina RbBr koncentracije c u smjesama 2-metilpropan-2-ol (w)+ voda

$w = 0.70$					
T / K					
288.15 K		293.15 K		298.15 K	
$10^4 c$	Λ	$10^4 c$	Λ	$10^4 c$	Λ
2.5260	11.156	2.4503	14.097	2.3620	17.360
4.9375	10.979	4.8553	13.827	4.8120	17.013
7.4502	10.766	7.2916	13.538	7.3125	16.645
9.8462	10.566	9.5485	13.291	9.5931	16.327
12.111	10.397	11.760	13.080	11.845	16.048
14.409	10.245	14.000	12.882	14.048	15.804
16.651	10.108	16.152	12.725	16.254	15.589
18.799	9.987	18.369	12.567	18.454	15.392
21.030	9.882	20.545	12.421	20.650	15.209
23.189	9.781	22.632	12.292	22.874	15.043

4. Rezultati i rasprava

25.300	9.691	24.710	12.176	24.980	14.892
27.389	9.601	26.652	12.074	27.169	14.740
29.454	9.523	28.649	11.977	29.119	14.618
31.480	9.447	30.577	11.877	31.189	14.498
33.243	9.376	32.497	11.794	33.079	14.393
303.15 K		308.15 K			
$10^4\ c$	A	$10^4\ c$	A		
2.4415	20.820	2.5262	24.491		
4.9253	20.281	4.8965	23.861		
7.2317	19.841	7.2051	23.284		
9.5009	19.457	9.5548	22.783		
11.815	19.105	11.806	22.356		
14.251	18.787	14.156	21.967		
16.534	18.517	16.332	21.664		
18.747	18.275	18.460	21.388		
20.924	18.057	20.596	21.131		
23.057	17.861	22.675	20.897		
25.200	17.676	24.801	20.675		
27.382	17.503	26.785	20.486		
29.489	17.346	28.846	20.302		
31.535	17.205	30.791	20.137		
33.309	17.088	32.714	19.987		
$w = 0.80$					
T / K					
288.15 K		293,15 K		298,15 K	
$10^4\ c$	A	$10^4\ c$	A	$10^4\ c$	A
3.3494	8.109	3.4083	10.025	3.3818	12.086
4.4182	7.910	4.4927	9.751	4.4523	11.738
5.4711	7.728	5.5815	9.510	5.5325	11.432
6.5238	7.566	6.6081	9.288	6.5552	11.164
7.5477	7.422	7.6808	9.092	7.5735	10.928
8.5391	7.286	8.7028	8.917	8.5860	10.719
9.5200	7.167	9.7119	8.765	9.5889	10.527
10.541	7.053	10.688	8.629	10.582	10.351
11.493	6.952	11.652	8.501	11.541	10.196
12.437	6.862	12.602	8.386	12.484	10.053
13.357	6.768	13.540	8.277	13.401	9.923
14.288	6.692	14.479	8.176	14.381	9.791
15.161	6.623	15.377	8.082	15.217	9.686
3.3494	8.109	3.4083	10.025	3.3818	12.086
4.4182	7.910	4.4927	9.751	4.4523	11.738
303.15 K		308.15 K			
$10^4\ c$	A	$10^4\ c$	A		
3.2404	14.803	3.1940	17.668		

4. Rezultati i rasprava

4.2713	14.375	4.2308	17.479		
5.3195	13.979	5.2723	16.993		
6.3074	13.639	6.2771	16.572		
7.3178	13.349	7.3629	16.157		
8.2821	13.085	8.3382	15.824		
9.2508	12.846	9.2840	15.536		
10.195	12.632	10.237	15.267		
11.151	12.430	11.201	15.017		
12.062	12.252	12.110	14.803		
12.964	12.090	13.014	14.599		
13.842	11.936	13.899	14.419		
14.784	11.784	14.745	14.254		
3.2404	14.803	3.1940	17.668		
4.2713	14.375	4.2308	17.479		
$w = 0.90$					
T / K					
288.15 K		293.15 K		298.15 K	
$10^4 c$	A	$10^4 c$	A	$10^4 c$	A
1.3247	4.671	1.3186	5.751	1.2630	7.140
1.7369	4.455	1.7243	5.476	1.6818	6.748
2.1616	4.266	2.1312	5.239	2.0899	6.425
2.5721	4.102	2.5343	5.032	2.5019	6.148
2.9835	3.964	2.9209	4.863	2.8784	5.926
3.3832	3.846	3.3131	4.704	3.2518	5.731
3.7709	3.741	3.6927	4.569	3.6235	5.559
4.1484	3.650	4.0740	4.447	3.9855	5.406
4.5221	3.563	4.4448	4.338	4.3414	5.270
4.9015	3.487	4.8032	4.240	4.7026	5.143
5.2914	3.414	5.1600	4.151	5.0566	5.030
5.6616	3.348	5.5046	4.072	5.4062	4.924
6.0141	3.287	5.8501	3.996	5.7504	4.829
1.3247	4.671	1.3186	5.751	1.2630	7.140
1.7369	4.455	1.7243	5.476	1.6818	6.748
303.15 K		308.15 K			
$10^4 c$	A	$10^4 c$	A		
1.2611	8.572	1.2295	9.894		
1.6587	8.092	1.6362	9.285		
2.0563	7.686	2.0371	8.790		
2.4463	7.349	2.4218	8.387		
2.8240	7.065	2.8136	8.041		
3.1984	6.819	3.1872	7.752		
3.5618	6.605	3.5629	7.494		
3.9290	6.411	3.9232	7.276		
4.2955	6.238	4.2815	7.075		
4.6476	6.086	4.6308	6.896		

4.9768	5.954	4.9703	6.745
5.3180	5.829	5.3048	6.598
5.6671	5.709	5.6340	6.470
1.2611	8.572	1.2295	9.894
1.6587	8.092	1.6362	9.285

4.3.3. Rješavanje kemijskog modela provodnosti

Podaci molarne provodnosti elektrolita RbBr prikazani u tablici 17 obrađeni su kemijskim modelom provodnosti, izraz (17), koji je utemeljen na jednadžbi Lee-Wheaton¹⁸ u verziji Pethybridgea Tab⁹² (LWPT, izraz 35) gdje je za asocijacijski razmak R izabran Bjerrumov kritični razmak $R = q$. Zbroj ionskih radijusa Rb^+ i Br^- iznosi 0.343 nm prema Paulingu¹ i skupa s dužinom molekule vode (0.280 nm) iznosi $R = a + s = 0.632$ nm. Fuoss³ u tom slučaju predlaže obradu podataka uz $R = q$. Dobivene vrijednosti parametara i pripadajuća standardna devijacija s_Λ prikazane su u tablici 18.

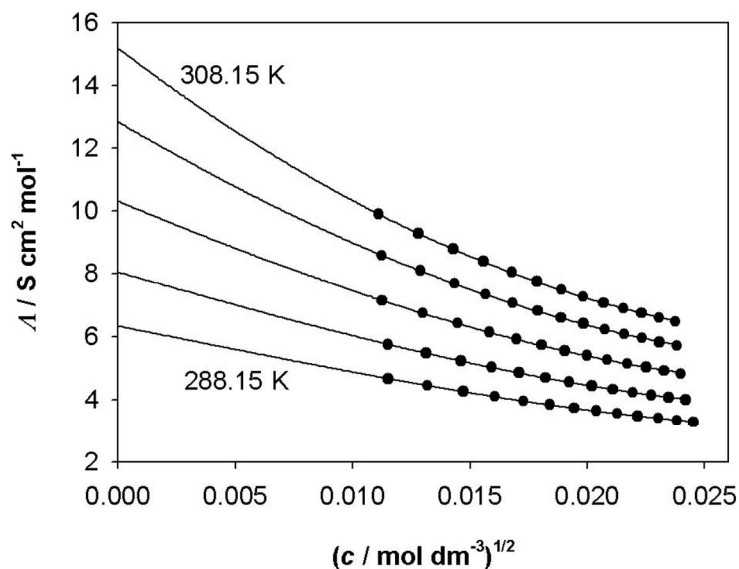
Tablica 18. Vrijednosti Λ_0 , $K_{A,c}$, $K_{A,m}$ i s_Λ za RbBr u smjesi 2-metilpropan-2-ol (w) + voda u temperaturnom području 288.15 – 308.15 K prema modelu LWPT (uz $R = q$)

T/K	$\Lambda_0/\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	$K_{A,c}$	$K_{A,m}$	$100 \cdot s_\Lambda / \text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	$R = q$
$w = 0.70$					
288.15	12.01±0.01	98.65±0.44	84.85±0.38	0.44	1.250
293.15	15.13±0.01	102.4±0.4	87.61±0.32	0.45	1.277
298.15	18.69±0.01	111.0±0.4	94.51±0.38	0.65	1.306
303.15	22.35±0.01	115.6±0.6	97.91±0.46	0.94	1.336
308.15	26.34±0.02	124.0±1.0	104.5±0.9	1.9	1.367
$w = 0.80$					
288.15	9.47±0.02	442.9±4.2	370.6±3.5	1.1	1.614
293.15	11.84±0.01	497.6±2.5	414.2±2.1	0.73	1.654
298.15	14.37±0.01	535.9±1.9	443.7±1.6	0.63	1.695
303.15	17.68±0.01	584.3±2.3	481.1±1.9	0.89	1.738
308.15	21.72±0.02	637.9±2.3	522.4±1.9	0.85	1.781
$w = 0.90$					

4. Rezultati i rasprava

288.15	6.33±0.02	3572±29	2905±23	0.79	2.145
293.15	8.05±0.03	4232±51	3423±42	1.4	2.203
298.15	10.31±0.04	5181±61	4166±49	1.7	2.262
303.15	12.85±0.06	6182±68	4942±55	1.9	2.324
308.15	15.19±0.06	7060±68	5610±54	1.9	2.389

Na slici 26 prikazana je koncentracijska ovisnost eksperimentalnih vrijednosti molarnih provodnosti (Λ_{eks}) za RbBr u smjesi 2-metilpropan-2-ol ($w = 0.90$) + voda; pune crte su konstruirane prema LWPT modelu provodnosti (Λ_{teor}). Ostala četiri sustava pokazuju sličan trend krivulja.



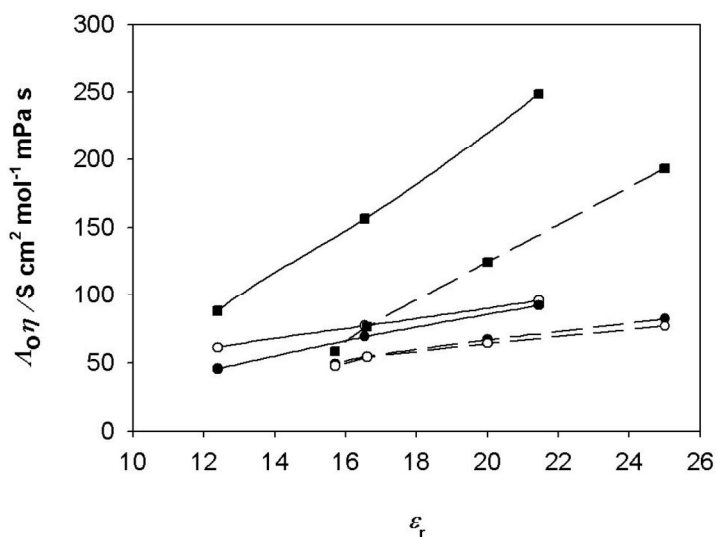
Slika 26. Molarna provodnost RbBr u smjesi 2-metilpropan-2-ol ($w = 0.90$) + voda u temperaturnom području 288.15 – 308.15 K: eksperimentalne vrijednosti (●); vrijednosti izračunate prema modelu LWPT korištenjem Λ_0 i $K_{A,c}$ iz tablice 18 (puna crta).

4.3.4. Granična molarna provodnost iona i Waldenov produkt

Viskoznost i relativna električna permitivnost trebaju imati suprotan utjecaj na graničnu molarnu provodnost. Viskoznost opada s povećanjem temperature mnogo brže nego relativna električna permitivnost (tablica 10), zbog čega granična molarna provodnost raste s povećanjem temperature (tablica 18). S druge strane, s povećanjem udjela organske komponente u sustavu smanjenje relativne električne permitivnosti prevladava u odnosu na viskoznost te kao rezultat toga dolazi do smanjenja granične molarne provodnosti tj. dipolne molekule otapala su čvrsto vezane za ion i usporavaju ga svojom inercijom. Slično ponašanje je uočeno u literaturi za HBr i NaBr u istom sustavu^{109,110}, te također za HBr, NaBr i RbBr u smjesi butan-2-ola i vode^{111,112}.

Waldenov produkt $\Lambda_o \eta$ elektrolita izveden iz Stokesova modela je proporcionalan zbroju recipročnih vrijednosti hidrodinamičkih radijusa aniona i kationa, $\Lambda_o \eta \propto (1/r_+ + 1/r_-)$, te osjetljiv na promjene uzrokovane interakcijom između iona i otapala.

Na slici 27 prikazana je ovisnost relativne električne permitivnosti otapala za HBr, NaBr i RbBr u vodenoj otopini 2-metilpropan-2-ola i butan-2-ola pri 298.15K.



4. Rezultati i rasprava

Slika 27. Ovisnost $\Lambda_o \eta$ o ε_r pri 298.15 K za HBr (■), NaBr (o) i RbBr (●) u smjesama vode i 2-metil-propan-2-ola (puna crta) te vode i butan-2-ola (isprekidana crta).

Dodavanjem alkohola u vodu formirana mreža molekula vode postupno se raspada i smanjuje se ε_r otapala. Oba učinka pogoduju formiranju područja polu-orijentiranih labavo vezanih molekula otapala između primarne ljuske iona jako vezanih molekula otapala i mase otapala. Takva sekundarna ljuska je osjetljivija, u smislu njene širine i sadržaja, prema promjenama masenog udjela alkohola w te je uglavnom odgovorna za pozitivan nagib Waldenovih krivulja za bromide natrija i rubidija (slika 27).

Dani odnos hidrodinamičkog radijusa je $r_h(\text{Rb}^+) > r_h(\text{Na}^+)$ u smjesi 2-metilpropan-2-ola i vode, dok je odnos radijusa obrnut u smjesi buta-2-ola i vode. Razlike Waldenovog produkta za isti elektrolit u vodenoj otopini 2-metilpropan-2-ola i butan-2-ola pri izodielektričnim uvjetima je najvjerojatnije rezultat strukturalnih razlika dvaju izomera tj razvučen lanac ugljikovodika butan-2-ola je dulji od sfernog promjera 2-metilpropan-2-ola te tako osiguravajući veći ionski radijus i slabiju pokretljivost.

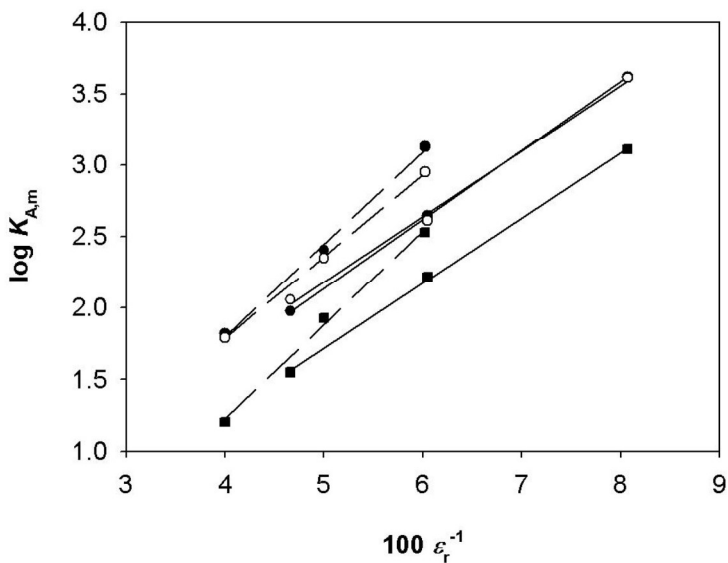
Vrijednost Waldenovog produkta za bromovodičnu kiselinu je visoka uslijed mehanizma preskakanja protona ("proton jumping") kojom upravlja prijenos vodikove veze između susjednih molekula vode. Sa smanjenjem količine vode u odnosu na organsku komponentu (njen molni udio je četiri puta umanjen u ovom rasponu sastava) migracija iona zamjenjuje skokove protona i Waldenov produkt za HBr se približava vrijednosti za elektrolit (slika 27).

Tablica 19. Waldenov produkt ($W = \Lambda_o \eta / S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ mPa s}$) RbBr u smjesi 2-metilpropan-2-ol (w) + voda na raznim temperaturama

	$10^3 \cdot \Lambda_o \eta / S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ Pa s}$				
w	288.15 K	293.15 K	298.15 K	303.15 K	308.15 K
0.70	96.68	94.80	92.16	88.04	84.66
0.80	74.66	72.43	69.08	67.87	67.68
0.90	46.68	45.65	45.53	45.21	43.06

4. Rezultati i rasprava

Termodinamička konstanta asocijacije se povećava s povećanjem temperature i udjela alkohola (tablica 18 za RbBr), što je posljedica smanjenja relativne električne permitivnosti. Ovisnost $\log K_{A,m}$ sa ϵ_r^{-1} za HBr, NaBr i RbBr u vodenim otopinama 2-metilpropan-2-ola¹¹⁰ i butan-2-ola^{111,112} pri 298.15 K može biti prikazana linearnom ovisnošću (slika 28). Pravci za soli gotovo se preklapaju, a dok je za HBr položen znatno niže: H^+ je manje sklon asocijaciji nego kationi alkalijskih metala jer je njegov kemijski potencijal već snižen otapanjem (Gibbsova energija formiranja klastera H_3O^+ u plinskoj fazi je oko deset puta negativnija nego $K(H_2O^+)^{1c}$).

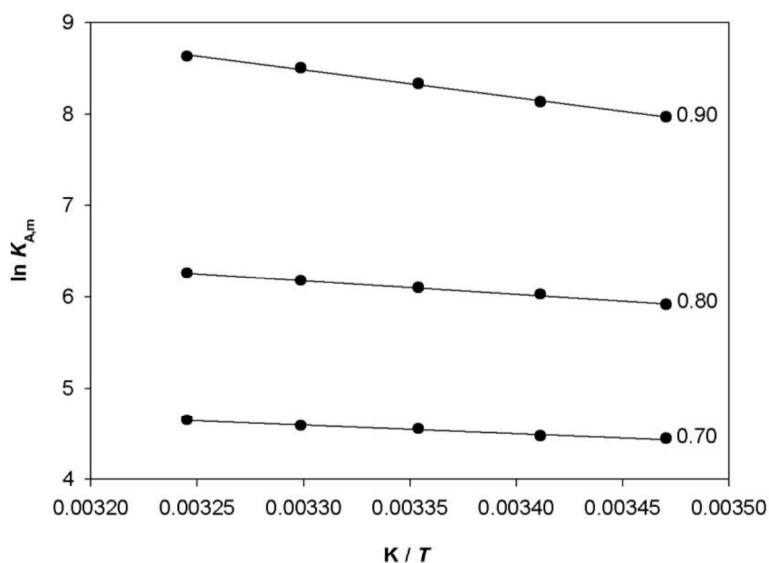


Slika 28. Promjena $\log K_{A,m}$ s ϵ_r^{-1} pri 298.15 K za HBr (■), NaBr (○) and RbBr (●) u smjesi 2-metilpropan-2-ola+voda (puna crta) i smjesi butan-2-ol+voda (isprekidana crta).

Također ovakve vrijednosti za ova dva miješana otapala pri izodielektričnim uvjetima otkrivaju da su slobodni ioni energetske bolje stabilizirani u smjesi 2-metilpropan-2-ola, jer oni imaju slabiju sklonost asocijaciji u parove u tom otapalu (slika 28); što proizlazi iz razlika u kemijskoj prirodi ova dva izomera (donor sposobnosti, kiselo-baznih svojstava, molekularna struktura).

4.3.5. Termodinamičke veličine za reakciju ionske asocijacije

Standardne termodinamičke veličine za reakciju asocijacije kationa Rb^+ s anionom Br^- (prema izrazu (13)) u smjesi 2-metilpropan-2-ol (w) + voda izračunate su iz vrijednosti konstante asocijacije $K_{A,m}$, pri pet temperatura (tablica 19) preko izraza (20 – 22). Iz nagiba pravca u dijagramu ovisnosti $\ln K_{A,m}$ o $1/T$ (slika 29) određen je standardni prirast entalpije ΔH° za reakciju asocijacije pri 298.15 K. Vrijednosti ΔH° , ΔG° i ΔS° ($\pm$ njihove standardne devijacije) dobivene pri 298.15 K, gdje je za asocijacijski razmak R izabran $R = q$, prikazane su u tablici 20.

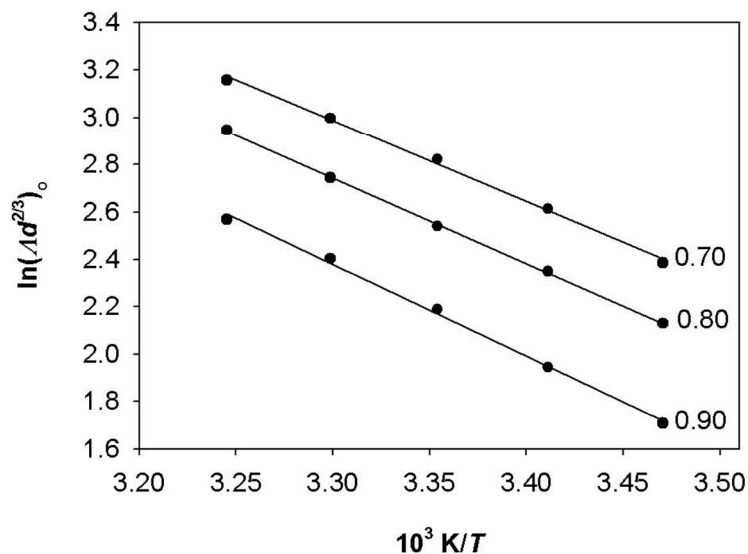


Slika 29. Ovisnost $\ln K_{A,m}$ o $1/T$ za RbBr u smjesi 2-metilpropan-2-ol (w) + voda.

Tablica 20. Standardne termodinamičke veličine za reakciju asocijacije kationa Rb^+ s anionom Br^- u smjesi 2-metilpropan-2-ol (w) + voda pri 298.15 K.

w	$\Delta G^\circ / \text{J mol}^{-1}$	$\Delta H^\circ / \text{J mol}^{-1}$	$\Delta S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
0.70	-11276 ± 10	7795 ± 580	63.9 ± 1.9
0.80	-15109 ± 9	12350 ± 470	92.1 ± 1.6
0.90	-20660 ± 29	24880 ± 800	152.7 ± 2.7

Iz temperaturne ovisnosti granične molarne provodnosti (slika 30) izračunata je aktivacijska entalpija ionskog gibanja (ΔH^*) prema izrazu (23), gdje nagib pravca daje aktivacijsku entalpiju ionskog gibanja ΔH^* . Dobiveni rezultati za aktivacijsku entalpiju ionskog gibanja rubidijeva bromida (ΔH^*) prikazani su u tablici 21.



Slika 30. Ovisnost $\ln(\lambda d^{2/3})_0$ o $1/T$ za RbBr u smjesi 2-metilpropan-2-ol (w)+ voda.

Tablica 21. Aktivacijska entalpija ionskog gibanja za RbBr u smjesi 2-metilpropan-2-ol (w) + voda u temperaturnom rasponu od 288.15 K do 308.15 K

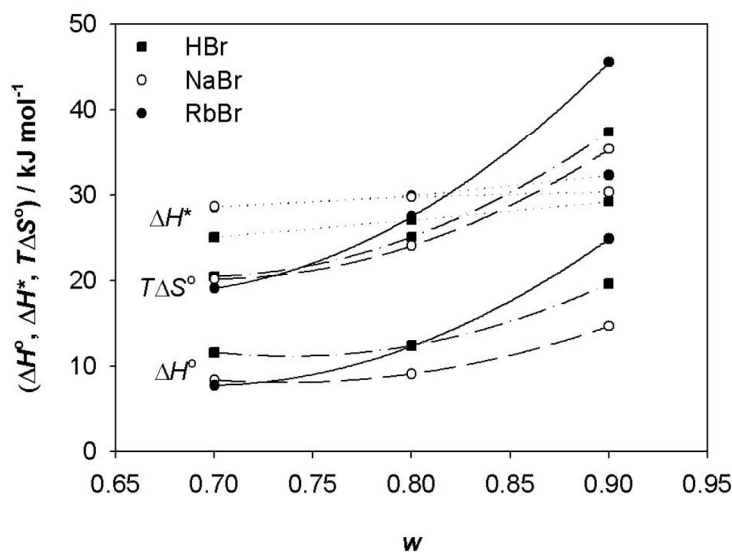
w	$\Delta H_{\text{RbBr}}^* / \text{J mol}^{-1}$
0.10	28510 ± 880
0.30	29930 ± 350
0.50	32230 ± 1000

Eksperimentalne točke RbBr na slici 30 pokazuju vidljivu zakrivljenost (pogotovo na dva granična masena udjela 2-metilpropan-2-ola) i sukladno tome povećane standardne devijacije prema "najboljoj" linearnoj ovisnosti; te su slične

4. Rezultati i rasprava

značajke, ali slabijeg intenziteta, pronađene su za NaBr i HBr u istom miješanom otapalu.¹¹⁰ To proizlazi iz smanjenja ΔH^* s povećanjem temperature koja se očituje u otapalima sa snažnijom strukturom^{23a}. Vrijednosti standardne devijacije u vodenoj otopini 2-metilpropan-2-ola su veće od onih u vodenoj otopini butan-2-ola; najmanje razlike su 100% (RbBr) i 40% (NaBr, HBr) na $w = 0,80$. Ovo je još jedan neizravan dokaz bolje organizirane strukture miješanog otapala 2-metilpropan-2-ola: zbog toga što loptasto oblikovane molekule 2-metilpropan-2-ola manje remete mrežastu vodenu strukturu.

Kompleksna veličina ΔH^* obuhvaća energiju potrebnu za skok iona u pripremljenu "rupu", kao i sami rad potreban za izgradnju same rupe. Sa povećanjem molarnog volumena ili ionske veličine otapala, prvi doprinos se smanjuje, dok se drugi povećava.^{23b} Krivulje koje opisuju ovisnost ΔH^* o w dva alkalijska metala bromida su vrlo blizu i imaju mali nagib (slika 31); odgovarajuće vrijednosti u smjesama butan-2-ola i vode su niže za oko 4 kJ mol⁻¹ (HBr¹⁰⁹) do 5 kJ mol⁻¹ (NaBr¹¹¹, RbBr¹¹²).



Slika 31. Ovisnost termodinamičkih veličina aktivacije ionskog gibanja (ΔH^*) i formiranja ionskih parova (ΔH° , ΔS°) o masenom udjelu 2-metilpropan-2-ola u smjesi za HBr¹¹³ NaBr¹¹⁰ i RbBr (tablice 20 i 21) pri 298.15 K.

Standardna Gibbsova energija za reakciju asocijacije iona Rb^+ i Br^- ukazuje na spontanost procesa; njezine vrijednosti postaju negativnije s povećanjem udjela 2-metilpropan-2-ola u smjesi (tablica 20). Iz razloga što je asocijacijska reakcija također endotermna (tablica 20), izraz $T\Delta S^\circ$ mora biti znatno izraženiji kako bi proces u konačnici bio spontan. Ta pojava ukazuje na značajne strukturne promjene u sustavu, među kojima se najviše ističe razbijanje solvatacije ljuske oko iona. Kao rezultat toga entropijske krivulje (slika 31) odražavaju poboljšanu solvataciju slobodnih iona. Međutim, sasvim je neobično što veliki Rb^+ ion (površinom 2.4 puta veći od Na^+) biva bolje solvatiziran s datim molekulama otapala, što se može zaključiti iz strmijeg oblika krivulje. Vjerojatno se radi o nekoj posebnoj vrsti međudjelovanja Rb^+ s 2-metilpropan-2-olom, zbog selektivne privrženosti kationa da zavojito namota alkoholne lance. To bi također moglo objasniti otklon krivulje Waldenovog produkta (slika 27), rubidija od natrija kao i za ΔH^* i ΔH° (slika 31), kada se w približava gornjoj granici. Ovdje treba naglasiti da takav identičan otklon postoji i u smjesama butan-2-ol+voda¹¹².

4.4. TERMODINAMIKA ASOCIJACIJSKE REAKCIJE IONA Cs^+ I Br^- U SMJESI BUTAN-2-OL + VODA

4.4.1. Svojstva miješanog otapala butan-2-ol + voda

U tablici 22 prikazana su svojstva miješanog otapala butan-2-ol + voda. Gustoća (d_o) je određena digitalnim uređajem za mjerenje gustoće Anton Paar (model DMA 4500 M), a koeficijent viskoznosti (η) Ostwaldovim viskozimetrom. Vrijednosti relativne električne permitivnosti (ϵ_r) preuzete su iz literature¹⁰⁴.

4. Rezultati i rasprava

Tablica 22. Svojstva miješanog otapala butan-2-ol (w_B) + voda

T / K	288.15 K	293.15 K	298.15 K	303.15 K	308.15 K
$w_B = 0.05$					
$d_o / \text{kg dm}^{-3}$	0.9919	0.9909	0.9896	0.9880	0.9862
$\eta / \text{mPa s}$	1.4123	1.2233	1.0624	0.9311	0.8417
ε_r	78.4	76.7	75.0	73.3	71.5
$w_B = 0.08$					
$d_o / \text{kg dm}^{-3}$	0.9883	0.9871	0.9856	0.9839	0.9819
$\eta / \text{mPa s}$	1.7978	1.5452	1.3359	1.1801	1.0253
ε_r	76.2	74.5	72.8	71.0	69.2
$w_B = 0.10$					
$d_o / \text{kg dm}^{-3}$	0.9861	0.9847	0.9830	0.9811	0.9790
$\eta / \text{mPa s}$	2.1124	1.8002	1.5341	1.3404	1.1637
ε_r	74.7	73.0	71.3	69.5	67.7
$w_B = 0.12$					
$d_o / \text{kg dm}^{-3}$	0.9839	0.9822	0.9803	0.9782	0.9758
$\eta / \text{mPa s}$	2.4677	2.0866	1.7584	1.5150	1.3352
ε_r	73.2	71.6	69.8	68.0	66.2
$w_B = 0.15$					
$d_o / \text{kg dm}^{-3}$	0.9800	0.9779	0.9755	0.9729	0.9703
$\eta / \text{mPa s}$	2.8884	2.4129	2.0219	1.7307	1.5054
ε_r	71.0	69.3	67.6	65.7	63.9

^a w_B je maseni udjel butan-2-ola u smjesi

4.4.2. Molarna provodnost

Molarne provodnosti otopine ($\Lambda / \text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$) otopina CsBr koncentracije c u smjesama butan-2-ol (w_B) + voda dane su u tablici 23.

Tablica 23. Molarne provodnosti otopine ($\Lambda / \text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$) otopina CsBr koncentracije c u smjesama butan-2-ol (w_B) + voda

$w_B = 0.05$					
T / K					
288.15 K		293.15 K		298.15 K	
$10^4 c$	Λ	$10^4 c$	Λ	$10^4 c$	Λ
6.7889	143.89	9.0815	106.16	9.0919	118.15

4. Rezultati i rasprava

12.772	141.26	18.465	105.08	18.367	116.69
39.988	140.56	45.119	102.95	44.890	113.48
21.903	140.33	27.502	104.20	27.615	115.36
48.804	139.92	53.734	102.38	53.552	112.71
30.783	139.44	36.349	103.56	36.500	114.37
57.584	139.13	62.169	101.82	62.010	111.87
66.151	138.44	70.440	101.32	70.355	112.61
74.599	137.85	78.532	100.90	78.766	112.01
82.803	137.35	86.576	100.45	86.808	111.41
90.849	136.71	94.435	100.04	94.525	110.98
98.769	136.20	101.73	99.821	102.40	110.49
106.56	136.04	109.30	99.457	110.04	110.35
114.21	135.58	116.76	99.192	117.58	109.95
303.15 K		308.15 K			
$10^4 c$	A	$10^4 c$	A		
9.1984	131.29	6.7889	143.89		
18.411	129.71	12.772	141.26		
45.072	125.98	39.988	140.56		
27.273	128.37	21.903	140.33		
53.669	125.19	48.804	139.92		
36.245	127.12	30.783	139.44		
62.094	124.42	57.584	139.13		
70.390	124.46	66.151	138.44		
78.461	123.77	74.599	137.85		
86.340	123.16	82.803	137.35		
94.158	122.72	90.849	136.71		
101.87	122.24	98.769	136.20		
109.33	121.75	106.56	136.04		
116.73	121.30	114.22	135.58		
$w_B = 0.10$					
T / K					
288.15 K		293.15 K		298.15 K	
$10^4 c$	A	$10^4 c$	A	$10^4 c$	A
8.5838	74.951	9.0258	86.632	9.1011	99.367
18.022	74.481	18.377	86.302	18.016	98.471
27.186	74.230	27.207	85.829	27.502	97.824
36.159	73.895	36.086	85.248	36.694	97.269
44.9840	73.502	44.766	85.048	45.740	96.799
53.656	73.419	53.356	84.614	54.552	96.363
62.100	73.156	61.827	84.195	63.160	95.964
70.422	73.158	70.133	83.890	71.703	95.577
78.498	72.875	78.237	83.782	80.033	95.231
86.427	72.637	86.248	83.528	88.183	94.891
94.301	72.403	93.999	83.254	96.372	94.568
101.820	72.177	101.73	82.969	104.21	94.270

4. Rezultati i rasprava

109.330	71.984	109.19	82.722	112.05	93.976
116.800	71.793	116.57	82.486	119.77	93.693
303.15 K		308.15 K			
$10^4 c$		$10^4 c$	λ		
8.6419	112.28	8.8006	125.99		
17.991	111.19	18.299	124.88		
27.223	110.45	27.321	124.08		
36.246	109.81	36.255	123.33		
45.099	109.25	44.941	122.73		
53.597	108.76	53.587	122.16		
62.084	108.27	62.052	121.60		
70.423	107.81	70.346	121.11		
78.585	107.40	78.481	120.63		
86.620	107.02	86.448	120.22		
94.485	106.66	94.271	119.84		
102.15	106.33	101.88	119.32		
109.76	105.99	109.37	118.95		
117.12	105.69	116.70	118.60		
$w_B = 0.15$					
T / K					
288.15 K		293.15 K		298.15 K	
$10^4 c$	λ	$10^4 c$	λ	$10^4 c$	λ
14.483	63.731	10.157	74.655	9.1836	86.431
28.001	63.137	19.957	74.028	19.105	85.637
40.955	62.693	29.188	73.622	28.738	85.080
53.301	62.306	38.283	73.230	37.935	84.630
65.413	61.982	47.374	72.895	46.847	84.234
77.072	61.690	56.550	72.579	55.854	83.869
88.891	61.411	65.866	72.296	64.549	83.536
99.769	61.183	74.818	71.994	72.951	83.245
110.71	60.970	83.647	71.734	81.449	82.958
121.13	60.775	92.222	71.487	89.631	82.706
131.27	60.584	100.70	71.267	97.537	82.436
140.81	60.409	108.80	71.027	105.18	82.202
150.76	60.231	116.84	70.825	112.72	81.969
160.51	60.085	124.71	70.622	120.07	81.764
303.15 K		308.15 K			
$10^4 c$	λ	$10^4 c$	λ		
8.7763	98.296	8.8124	111.38		
18.203	97.433	18.436	110.34		
27.562	96.770	27.612	109.58		
36.757	96.227	36.561	108.93		
45.906	95.720	45.294	108.35		
54.707	95.303	53.922	107.87		

63.221	94.905	62.278	107.41
71.549	94.553	70.567	107.01
79.977	94.187	78.816	106.61
88.279	93.854	86.843	106.23
96.145	93.561	94.642	105.90
103.91	93.294	102.230	105.59
111.47	93.034	109.77	105.27
118.93	92.799	117.08	105.02
$w_B = 0.08$		$w_B = 0.12$	
T / K		T / K	
298.15 K		298.15 K	
$10^4 c$	Λ	$10^4 c$	Λ
8.7629	106.93	9.0085	94.075
17.971	106.05	18.218	93.339
27.270	105.31	27.496	92.746
36.297	104.75	36.413	92.271
45.115	104.24	45.174	91.852
53.754	103.79	53.798	91.432
62.254	103.39	62.213	91.069
70.453	102.98	70.607	90.737
78.613	102.60	78.828	90.420
86.592	102.25	86.801	90.126
94.419	101.92	94.597	89.850
102.06	101.56	102.36	89.589
109.63	101.25	109.86	89.350
117.02	100.98	117.17	89.112

4.4.3. Rješavanje kemijskog modela provodnosti

Podaci molarne provodnosti elektrolita CsBr, prikazani u tablici 24 obrađeni su kemijskim modelom provodnosti, izraz (17), koji je utemeljen na jednadžbi Lee-Wheaton¹⁸ u verziji Pethybridgea Tabe⁹² (LWPT, izraz 35) gdje je za asocijacijski razmak R izabran Bjerrumov kritični razmak⁹⁵ $R = q$ te za slučaj gdje je za asocijacijski razmak R izabran $R = a + s$; a predstavlja zbroj ionskih radiusa Na^+ i Cl $(0.364 \text{ nm})^{105}$ dok je s dužina molekule vode (0.280 nm) te R iznosi 0.644 nm . Dobivene vrijednosti parametara i pripadajuća standardna devijacija modela s_Λ prikazane su u tablicama 24 i 25.

4. Rezultati i rasprava

Tablica 24. Vrijednosti Λ_o , $K_{A,c}$, $K_{A,m}$ i s_Λ za CsBr u smjesi butan-2-ol (w_B) + voda u temperaturnom području 288.15 – 308.15 K prema modelu LWPT (uz $R = q$)

T/K	$\Lambda_o/S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	$K_{A,c}$	$K_{A,m}$	$s_\Lambda /S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	$R = q$
$w_B = 0.05$					
288.15	96.17±0.06	1.61±0.10	1.60±0.10	0.09	0.370
293.15	108.50±0.03	3.17±0.05	3.14±0.05	0.05	0.371
298.15	120.41±0.19	3.18±0.28	3.15±0.28	0.27	0.374
303.15	134.20±0.13	4.26±0.17	4.21±0.17	0.18	0.376
308.15	147.57±0.13	2.47±0.13	2.44±0.13	0.10	0.379
$w_B = 0.10$					
288.15	76.74±0.11	0.49±0.24	0.48±0.24	0.12	0.388
293.15	88.85±0.06	1.41±0.11	1.39±0.11	0.08	0.390
298.15	101.49±0.04	1.83±0.06	1.80±0.06	0.06	0.393
303.15	114.67±0.03	2.08±0.06	2.04±0.06	0.06	0.397
308.15	128.88±0.07	2.06±0.10	2.02±0.10	0.11	0.400
$w_B = 0.15$					
288.15	65.35±0.01	1.52±0.03	1.49±0.03	0.02	0.409
293.15	76.31±0.03	1.71±0.08	1.68±0.08	0.05	0.411
298.15	88.23±0.02	1.62±0.05	1.58±0.05	0.04	0.415
303.15	100.39±0.03	1.85±0.05	1.80±0.05	0.05	0.419
308.15	113.77±0.02	2.01±0.03	1.95±0.03	0.03	0.424
$w_B = 0.08$					
298.15	109.26±0.05	1.65±0.08	1.63±0.08	0.08	0.385
$w_B = 0.12$					
298.15	96.07±0.03	1.60±0.05	1.57±0.06	0.05	0.401

Tablica 25. Vrijednosti Λ_o , $K_{A,c}$, $K_{A,m}$ i s_Λ za CsBr u smjesi butan-2-ol (w_B) + voda u temperaturnom području 288.15 – 308.15 K prema modelu LWPT (uz $R = 0.644 \text{ nm}$)

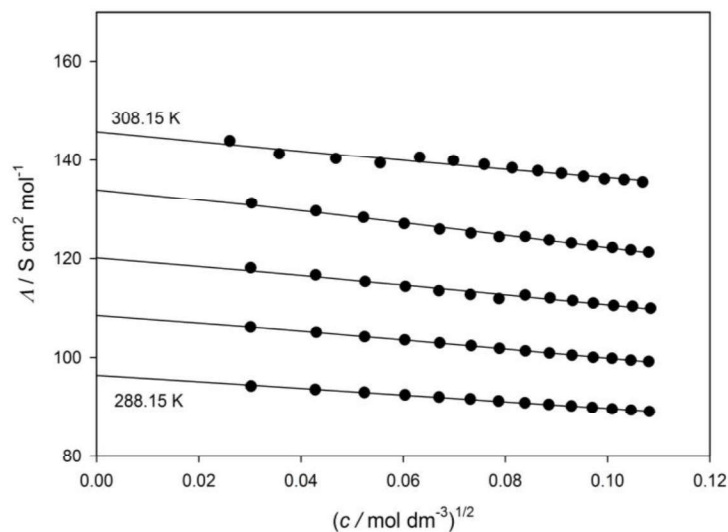
T/K	$\Lambda_o/S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	$K_{A,c}$	$K_{A,m}$	$s_\Lambda /S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
$w_B = 0.05$				
288.15	96.15±0.05	2.14±0.09	2.12±0.09	0.08
293.15	108.48±0.03	3.69±0.05	3.66±0.05	0.05
298.15	120.39±0.19	3.70±0.28	3.66±0.28	0.28
303.15	134.16±0.13	4.78±0.18	4.72±0.18	0.19
308.15	147.50±0.13	2.98±0.14	2.94±0.14	0.10
$w_B = 0.10$				

4. Rezultati i rasprava

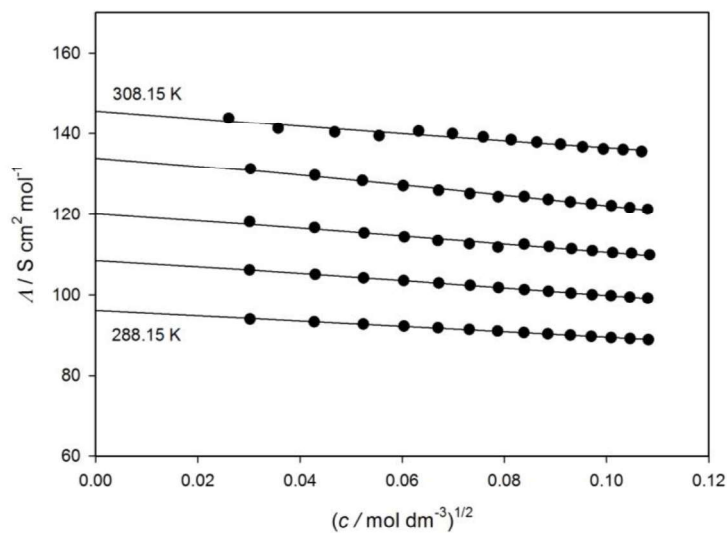
288.15	76.72±0.11	0.99±0.23	0.98±0.23	0.12
293.15	88.82±0.06	1.92±0.11	1.89±0.11	0.08
298.15	101.46±0.03	2.35±0.06	2.31±0.06	0.05
303.15	114.64±0.03	2.60±0.05	2.55±0.05	0.05
308.15	128.85±0.06	2.58±0.09	2.53±0.09	0.10
$w_B = 0.15$				
288.15	65.32±0.01	1.98±0.02	1.94±0.02	0.01
293.15	76.29±0.03	2.20±0.07	2.15±0.07	0.05
298.15	88.20±0.02	2.11±0.04	2.06±0.04	0.03
303.15	100.36±0.02	2.35±0.04	2.29±0.04	0.03
308.15	113.74±0.01	2.51±0.02	2.44±0.02	0.02
$w_B = 0.08$				
298.15	109.23±0.04	2.18±0.07	2.15±0.07	0.07
$w_B = 0.12$				
298.15	96.05±0.03	2.1±0.05	2.06±0.05	0.05

Vrijednosti za udaljenosti ionskih parova u smjesi butan-2-ol + voda (0.664 nm) je veći od onih dobiveni za vrijednost q (tablica 24). Stoga Fuoss predlaže povećanje gornje granice asocijacije uvođenjem utjecaja sila velikog raspona ($\propto r^{-2}$) te je iz tih razloga uveden kriterij $R = a + s$. Rješavanjem modela LWPT u oba slučaja su dobiveni jednaki rezultati za Λ_0 dok su razlike u vrijednostima za K_A prikazane u tablicama 25 i 26. Vrijednosti za standardnu devijaciju modela, za korišteni kriterij $R = a + s$, su veoma slične vrijednostima za standardnu devijaciju modela za kriterij $R = q$.

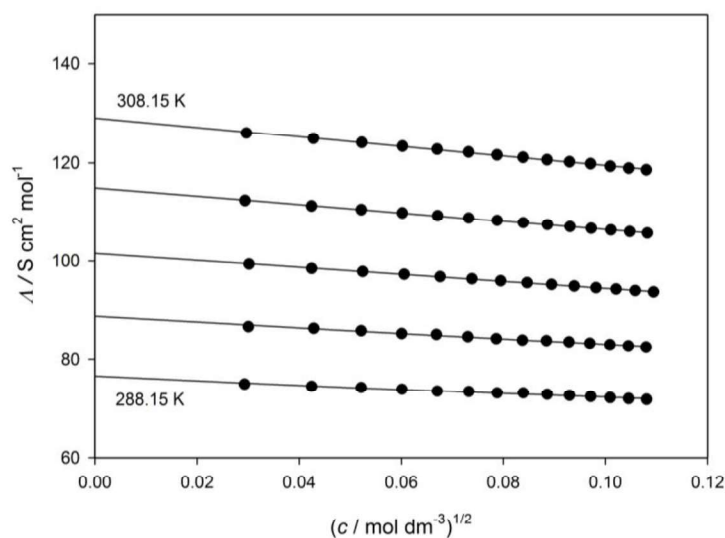
Na slikama 32-37 prikazana je koncentracijska ovisnost eksperimentalnih vrijednosti molarnih provodnosti (Λ_{eks}) za CsBr u smjesi butan-2-ol ($w_B = 0.05, 0.10, 0.15$) + voda; pune crte su konstruirane prema LWPT modelu provodnosti (Λ_{teor}) uz korištenje kriterija $R = q$ i $R = a + s$.



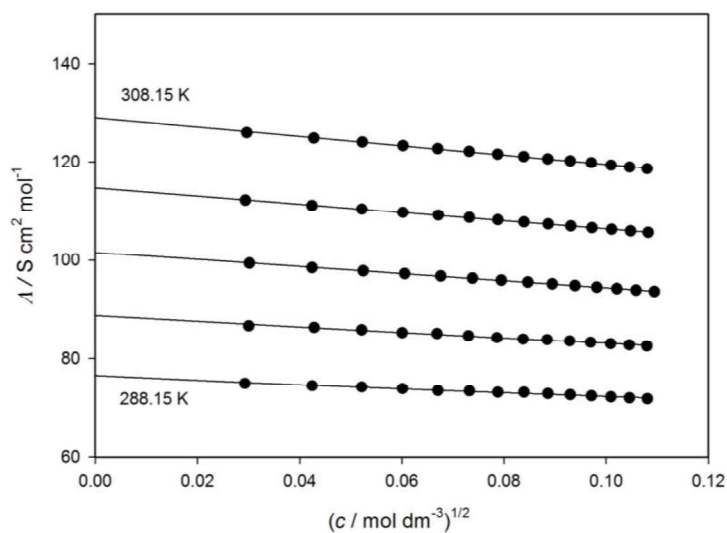
Slika 32. Molarna provodnost CsBr u smjesi smjesi butan-2-ol ($w_B = 0.05$) + voda u temperaturnom području 288.15 – 308.15 K: eksperimentalne vrijednosti (●); vrijednosti izračunate prema modelu LWPT uz kriterij $R = q$, korištenjem Λ_o i $K_{A,c}$ iz tablice 24 (puna crta).



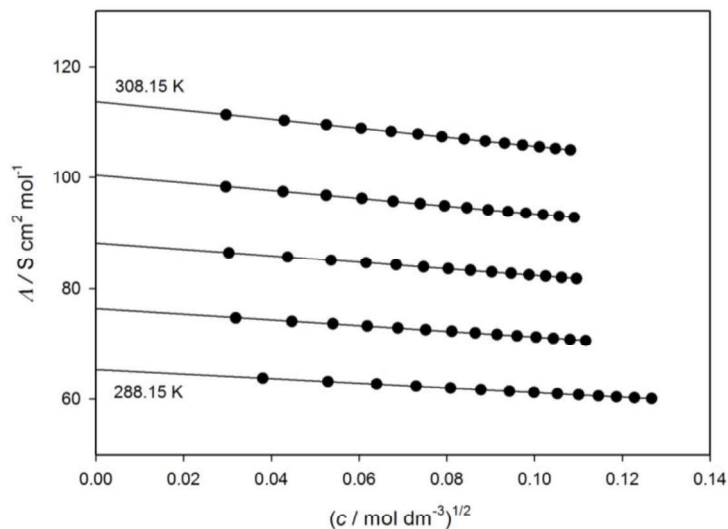
Slika 33. Molarna provodnost CsBr u smjesi smjesi butan-2-ol ($w_B = 0.05$) + voda u temperaturnom području 288.15 – 308.15 K: eksperimentalne vrijednosti (●); vrijednosti izračunate prema modelu LWPT uz kriterij $R = a + s$, korištenjem Λ_o i $K_{A,c}$ iz tablice 25 (puna crta).



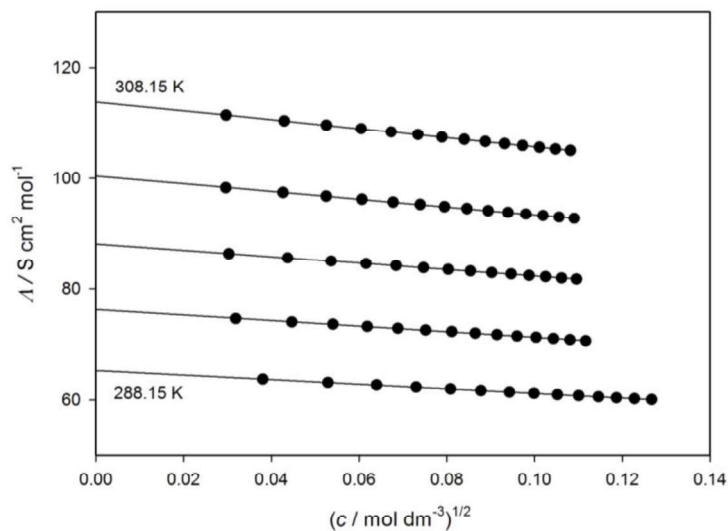
Slika 34. Molarna provodnost CsBr u smjesi smjesi butan-2-ol ($w_B = 0.10$) + voda u temperaturnom području 288.15 – 308.15 K: eksperimentalne vrijednosti (●); vrijednosti izračunate prema modelu LWPT uz kriterij $R = q$, korištenjem Λ_o i $K_{A,c}$ iz tablice 24 (puna crta).



Slika 35. Molarna provodnost CsBr u smjesi smjesi butan-2-ol ($w_B = 0.10$) + voda u temperaturnom području 288.15 – 308.15 K: eksperimentalne vrijednosti (●); vrijednosti izračunate prema modelu LWPT uz kriterij $R = a + s$, korištenjem Λ_o i $K_{A,c}$ iz tablice 25 (puna crta).



Slika 36. Molarna provodnost CsBr u smjesi smjesi butan-2-ol ($w_B = 0.15$) + voda u temperaturnom području 288.15 – 308.15 K: eksperimentalne vrijednosti (●); vrijednosti izračunate prema modelu LWPT uz kriterij $R = q$, korištenjem Λ_o i $K_{A,c}$ iz tablice 24 (puna crta).



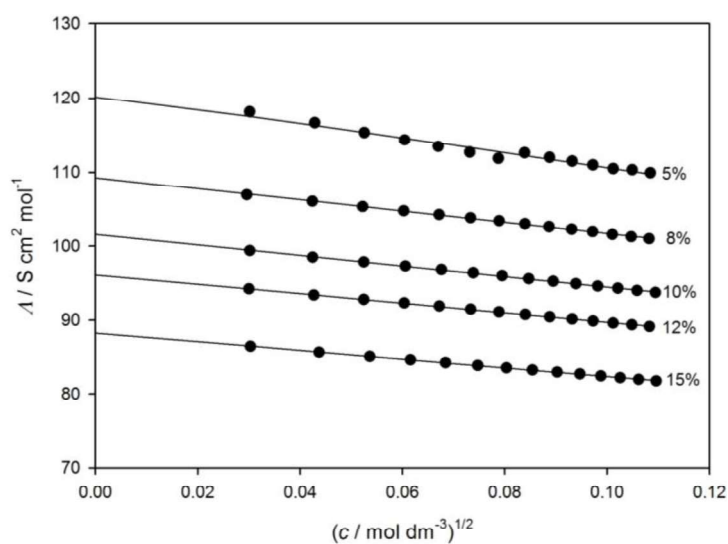
Slika 37. Molarna provodnost CsBr u smjesi smjesi butan-2-ol ($w_B = 0.15$) + voda u temperaturnom području 288.15 – 308.15 K: eksperimentalne vrijednosti (●); vrijednosti

4. Rezultati i rasprava

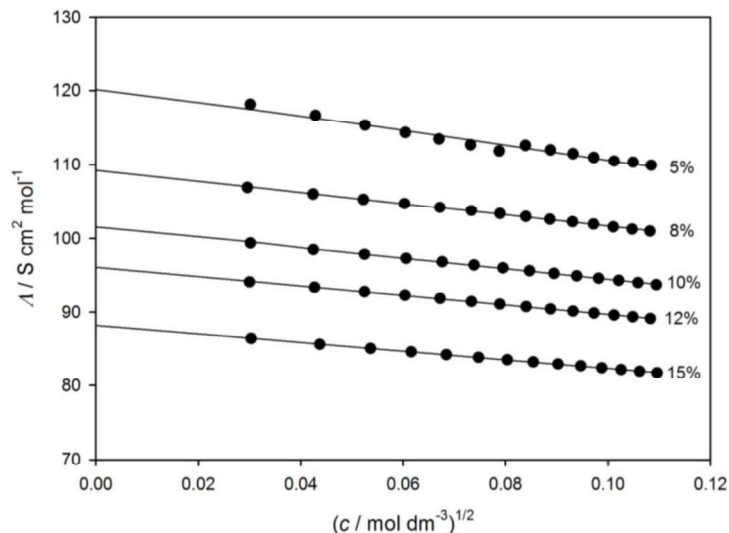
izračunate prema modelu LWPT uz kriterij $R = a + s$, korištenjem Λ_0 i $K_{A,c}$ iz tablice 25 (puna crta).

Iz prikazanih dijagrama (32-37) vidljivo je da se molarna provodnost elektrolita u svim smjesama butan-2-ola i vode povećava porastom temperature, a to je uzrokovano smanjenjem viskoznosti otapala.

Na slikama 38 i 39 uspoređene su molarne provodnosti CsBr u svim istraživanim smjesama butan-2-ola i vode na 298.15 K za $R = q$ i $R = a + s$.



Slika 38. Molarna provodnost CsBr u smjesi smjesi butan-2-ol ($w_B = 0.05, 0.08, 0.10, 0.12, 0.15$) + voda na 298.15 K: eksperimentalne vrijednosti (●); vrijednosti izračunate prema modelu LWPT uz kriterij $R = q$, korištenjem Λ_0 i $K_{A,c}$ iz tablice 24 (puna crta).



Slika 39. Molarna provodnost CsBr u smjesi smjesi butan-2-ol ($w_B = 0.05, 0.08, 0.10, 0.12, 0.15$) + voda na 298.15 K: eksperimentalne vrijednosti (●); vrijednosti izračunate prema modelu LWPT uz kriterij $R = a + s$, korištenjem Λ_0 i $K_{A,c}$ iz tablice 26 (puna crta).

Općenito, viskoznost se povećava povećanjem sadržaja alkohola (w_B) što rezultira smanjenjem vodljivosti. S druge strane relativna električna permitivnost se smanjuje s povećanjem w_B , što dovodi do povećanja vodljivosti. Iz položaja krivulja na slikama 38 i 39 vidljivo je da se molarna provodnost smanjuje s povećanjem sadržaja alkohola u smjesi. Iz toga proizlazi da je utjecaj viskoznosti izraženiji i prevladava u odnosu na utjecaj relativne električne permitivnosti.

4.4.4. Granična molarna provodnost iona i Waldenov produkt

U tablicama 24 i 25 su prikazane vrijednosti za graničnu molarnu provodnost Λ_0 dobivene obradom eksperimentalnih podataka (tablica 23) uz uvjet usklađivanja dvaju parametara.

Iz temperaturene ovisnosti granične molarne provodnosti izračunata je aktivacijska entalpija ionskog gibanja cezijeveog bromida (ΔH^*) prema izrazu (23),

4. Rezultati i rasprava

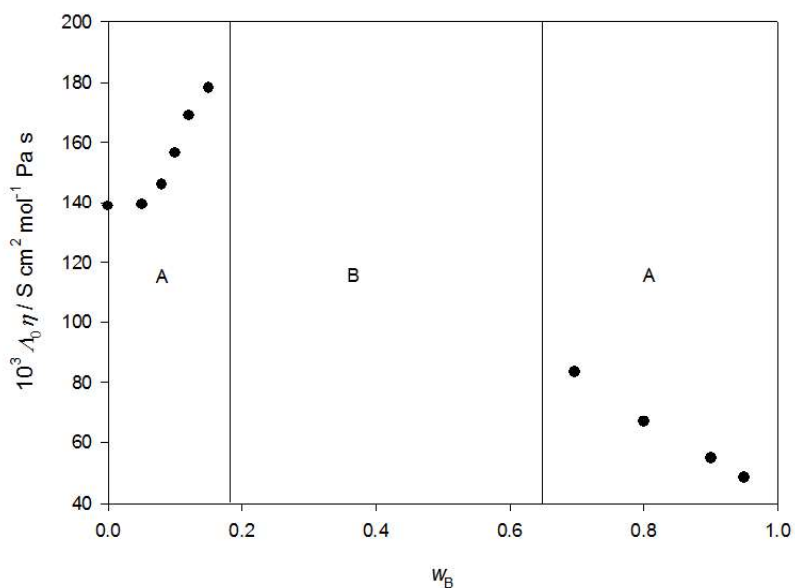
gdje nagib pravca daje aktivacijsku entalpiju ionskog gibanja ΔH^* . Dobiveni rezultati za aktivacijsku entalpiju ionskog gibanja (ΔH^*) prikazani su u tablici 26.

Tablica 26. Aktivacijska entalpija ionskog gibanja za CsBr u smjesi butan-2-ol (w_B) + voda u temperaturnom rasponu od 288.15 K do 308.15 K, gdje su vrijednosti za $w_B = 0.70, 0.80, 0.90, 0.95$ preuzete iz literature¹¹⁴

w_B	$\Delta H_{CsBr}^* / \text{kJ mol}^{-1}$
0.05	15.6 ± 0.2
0.10	18.9 ± 0.3
0.15	20.2 ± 0.3
0.70	23.8 ± 0.3
0.80	24.8 ± 0.2
0.90	24.7 ± 0.2
0.95	24.5 ± 0.2

Aktivacijska entalpija ionskog gibanja cezijevog bromida raste sa porastom udjela organske komponente u smjesi .

Waldenov produkt $\Lambda_0 \eta$ elektolita u čistoj vodi te smjesi butan-2-ol (w_B) + voda pri 298.15 K prikazan je na slici 40. Ovakav trend krivulje (slika 40) s povećanjem udjela organske komponente može se objasniti presolvatacijom iona s molekulama alkohola što dovodi do povećanja hidrodinamičkog radijusa te kao rezultat toga i smanjenja ionske mobilnosti.



Slika 40. Waldenov produkt za CsBr pri 298.15 K u vodi¹⁰¹ i smjesi butan-2-ol (w_B) + voda gdje su vrijednosti $w_B = 0.05, 0.08, 0.10, 0.12, 0.15$ iz ovog istraživanja, dok su vrijednosti za $w_B = 0.70, 0.80, 0.90, 0.95$ preuzete iz literature¹¹⁴. A - monofazni sustav; B - dvofazni sustav.

Najveće vrijednosti Waldenovog produkta dobivene su u području niskih udjela organske komponente u smjesi. Isto ponašanje Waldenovog produkta pronađeno je u literaturi¹⁰⁷. Ovaj se fenomen može objasniti tzv. “efektom sortiranja”, koji detaljno objašnjen u istraživanju asocijacijske reakcije iona Na^+ i Cl^- u smjesi 2-metilpropan-2-ol (w) + voda.

4.4.5. Termodinamičke veličine za reakciju ionske asocijacije

Standardne termodinamičke veličine za reakciju asocijacije kationa Cs^+ s anionom Br^- (prema izrazu (13)) u smjesi butan-2-ol (w_B) + voda izračunate su iz vrijednosti konstante asocijacije $K_{A,m}$, pri pet temperatura (tablice 24 i 25) preko izraza (20 – 22). Iz nagiba pravca u dijagramu ovisnosti $\ln K_{A,m}$ o $1/T$ određen je standardni prirast entalpije ΔH° za reakciju asocijacije pri 298.15 K. Vrijednosti ΔH° ,

4. Rezultati i rasprava

ΔG° i ΔS° ($\pm$ njihove standardne devijacije) dobivene pri 298.15 K, gdje je za asocijacijski razmak R izabran $R = q$ te $R = a + s$, prikazane su u tablicama 27 i 28.

Tablica 27. Standardne termodinamičke veličine za reakciju asocijacije kationa Cs^+ s anionom Br^- u smjesi butan-2-ol (w_B) + voda pri 298.15 K ($R = q$), gdje su vrijednosti za $w_B = 0.70, 0.80, 0.90, 0.95$ preuzete iz literature¹¹⁴

w_B	$\Delta G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
0.05	-2.8 ± 0.2	47.1 ± 1.1	167.5 ± 3.9
0.10	-1.5 ± 0.08	28.4 ± 5.4	100 ± 18
0.15	-1.1 ± 0.08	10.0 ± 2.3	37.4 ± 7.8
0.70	-10.3 ± 0.04	9.0 ± 0.1	64.6 ± 0.2
0.80	-13.2 ± 0.02	10.9 ± 0.2	81.0 ± 0.6
0.90	-16.8 ± 0.02	17.9 ± 0.4	116.4 ± 1.4
0.95	-19.4 ± 0.02	25.5 ± 0.6	150.6 ± 2.1

Tablica 28. Standardne termodinamičke veličine za reakciju asocijacije kationa Cs^+ s anionom Br^- u smjesi butan-2-ol (w_B) + voda pri 298.15 K, $R = a + s$

w_B	$\Delta G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
0.05	-3.2 ± 0.2	38.8 ± 0.2	140.9 ± 0.9
0.10	-2.1 ± 0.1	22.2 ± 4.1	81.1 ± 14
0.15	-1.8 ± 0.1	8.6 ± 1.7	34.7 ± 5.7

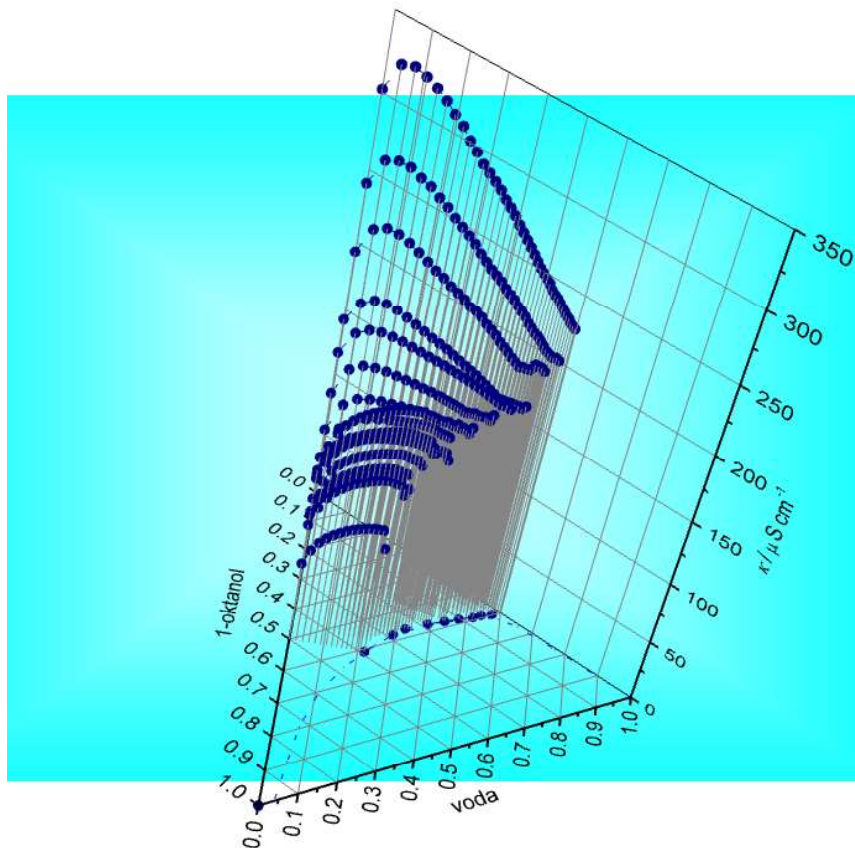
ΔH° i ΔS° imaju pozitivne vrijednosti što upućuje na zaključak da je asocijacijska reakcija endotermna i vodi ka povećanju nereda u sustavu. Očito veći nered nastaje djelomičnom razgradnjom solvacijskog omotača oko slobodnih iona prilikom njihove asocijacije, nego što je red stvoren asocijacijom. ΔG° ima negativnu vrijednost u svim smjesama, a to ukazuje na reakcijsku spontanost. Dodatak butan-2-ola u smjesama s nižim udjelima alkohola ($w_B = 0.05, 0.10, 0.15$) rezultira smanjenjem entropije i entalpije. Daljnjim dodatkom butan-2-ola u smjesama s višim udjelima alkohola ($w_B = 0.70, 0.80, 0.90$ i 0.95) dolazi do povećanja entalpije i entropije.

4.5. TERMODINAMIKA, STRUKTURA I STABILNOST TROKOMPONENTNE SMJESE 1-OKTANOL + ETANOL + VODA

4.5.1. Električna provodnost natrijeva bromida u trokomponentnoj smjesi 1-oktanol + etanol + voda

Kod mikroemulzija bogatih otapalom veoma fleksibilne površine, odnosno, veoma niske konstante savijanja, čime promjene lokalne zakrivljenosti površine omogućuju da se električna provodnost (κ) mijenja s povećanjem sadržaja vode u skladu sa četiri slijedne faze¹¹⁵. U nekom trenutku, nelinearno povećanje κ ukazuje da mikroemulzijski sustav prolazi kroz postupni strukturni prijelaz, da se oko najviše izmjerene vrijednosti provodnosti formira bikontinuirana mikrostruktura. Uzrok ove pojave je progresivan rast i povezivanje vodenih mikrodomena. Konačno smanjenje κ s povećanjem sadržaja vode upućuje na pojavu mikroemulzije ulje-u-vodi. Ponašanje klasičnih mikroemulzija je potpuno drugačije, jer prvo nastupi anti-perkolacija, odnosno jako smanjenje vodljivosti koje se događa kada se voda dodaje otapalom bogatim mikroemulzijskim smjesama^{116,117}. Mikroemulzije bez prisutnosti surfaktanta sadrže samo lance ugljikovodika s vrlo fleksibilnim kratkim lancima, pri čemu dolazi do agregacije i do prijelaza iz mikroemulzijskih agregata u bikontinuiranu strukturu. Stoga se očekuju dvije infleksijske točke na krivulji ovisnosti električne provodnosti o povećanju udjelu vodene otopine koja sadrži ione elektrolita kao markere.

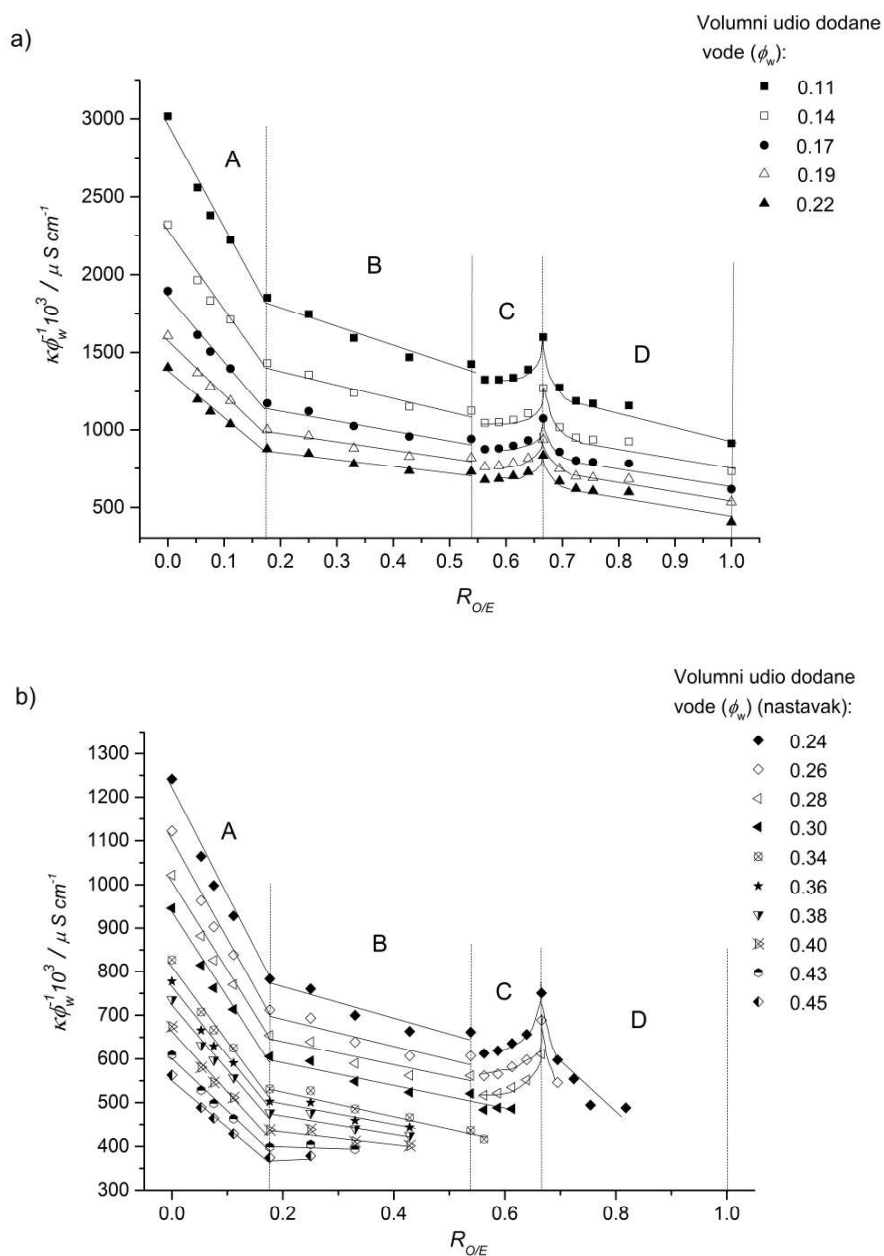
Doista, oblik krivulja je pronađen kod prikazivanja ovisnosti električne provodnosti o volumnom udjelu vode. Slika 41 prikazuje varijacije električne provodnosti κ s volumnim udjelom vode (φ_w) uzduž različitih linija razrjeđenja odnosno omjera volumnih udjela oktanela i etanola ($R_{E/O}$).



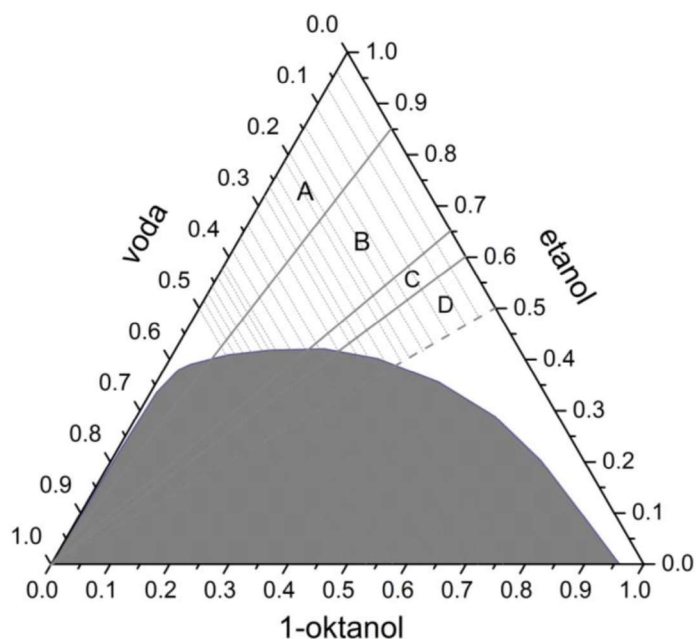
Slika 41. Promjena električne provodnosti κ s volumnim udjelom vode (ϕ_w) uzduž različitih linija razrjeđenja odnosno omjera volumnih udjela oktanola i etanola ($R_{E/O}$).

Još više iznenađuje električna provodnost u ovisnosti o različitim omjerima volumnih udjela oktanola i etanola ($R_{E/O}$), kao što je prikazano na slici 42. Četiri domene (A, B, C, D) su vidljive i mogu odgovarati redom: "monomerima", mikroemulzijskim agregatima, bikontinuiranoj fazi, te reverznim micelama. Rezultati isključivo konduktometrijskih istraživanja nisu dovoljni da se donose zaključci o transformaciji mikrostruktura. Stoga se, prethodna saznanja dobivena konduktometrijski o početku stvaranja micela odnosno agregata mogu potvrditi pomoću kritične koncentracije micelizacije odnosno mjerenjem površinske napetosti te dinamičkog i statičkog raspršenja svjetlosti¹¹⁸.

4. Rezultati i rasprava



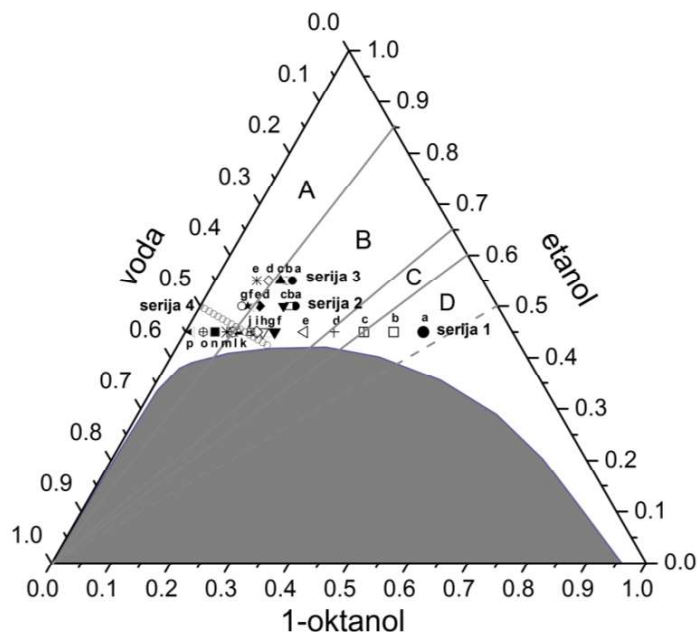
Slika 42. Ovisnost električne provodnosti (podijeljena s volumnim udjelom vode) o različitim omjerima volumnih udjela oktanola i etanola ($R_{E/O}$), kod konstantnog volumnog udjela vode. Različiti putevi za svaki konstantni volumni udio vode su prikazani crtkano na slici 43. Promjena u trendu krivulja razdvaja područja, A, B, C i D.



Slika 43. Ternarni fazni dijagram 1-oktanol + etanol + voda pri 298.15 K gdje bijelo područje predstavlja jednofazni, makroskopski homogen sustav, dok sivo područje predstavlja dvofazni sustav. Podjela područja na A, B, C i D je dobivena na temelju različitih trendova krivulja, mjerenja električne provodnosti, kao što je prikazano na slici 42.

Na slici 42 se može vidjeti naglašeni strmi skok s maksimumom vrijednosti električne provodnosti te zatim nagli pad između područja C i D. Pojava maksimuma može se pripisati nastanku bikontinuirane faze koja se kontinuirano mijenja u inverzne micelle (područje D). Ovakva anomalija je već uočena, kod dvoslojnih lipidnih sustava prilikom približavanja mikrostrukturnim promjenama u prisustvu kalcijevih iona¹¹⁹.

Slika 45 prikazuje različite serije mjerenja koja se odnose na rezultate mjerenja statičkog i dinamičkog raspršenja svjetlosti te mjerenja površinske napetosti.



Slika 44. Ternarni fazni dijagram 1-oktanol + etanol + voda pri 298.15 K. Serije 1, 2, i 3 predstavljaju sastave pojedinih serija mjerenja dinamičkog raspršenja svjetla (DLS) čiji su rezultati prikazani na slikama 45-47. Serija 4 predstavlja sastave serije mjerenja površinske napetosti čiji su rezultati mjerenja prikazani na slici 49.

4.5.2. Mjerenje dinamičkog i statičkog raspršenja svjetlosti

U tablici 29 prikazana su svojstva miješanog otapala 1-oktanol + etanol + voda potrebna za izračunavanje hidrodinamičkog radijusa micela iz eksperimentalnih vrijednosti za SLS i DLS mjerenja. Gustoća (d_0) je određena digitalnim uređajem za mjerenje gustoće Anton Paar (model DMA 5000 M), koeficijent viskoznosti (η) automatskim uređajem za mjerenje viskoznosti AMVn Anton Paar te indeks loma svjetlosti (n) s Abbeovim refraktometrom AR3-AR4, A. Krüss Optronic GmbH.

4. Rezultati i rasprava

Tablica 29. Svojstva miješanog otapala 1-oktanol + etanol + voda serije 1 (e-p) (slika 44) pri 298.15 K

Uzorci serije 1	η / mPas	d_o / g cm ⁻³	n
e	3.1089	0.886740	1.3718
f	3.0104	0.896324	1.3680
g	2.9646	0.898825	1.3670
h	2.9298	0.901086	1.3663
i	2.9109	0.903392	1.3657
j	2.8443	0.905476	1.3648
k	2.7975	0.907724	1.3640
l	2.7498	0.909880	1.3632
m	2.7035	0.912463	1.3625
n	2.6263	0.914292	1.3616
o	2.5587	0.918296	1.3599
p	2.4362	0.923110	1.3582

Tablica 30 prikazuje vrijednosti Rayleighovog omjera R te vrijednosti konstante K za eksperimentalne vrijednosti SLS mjerenja serije 1 (e-p), iz kojih su u konačnici dobivene vrijednosti za radijus micela (slika 48) prema izrazima 63-66.

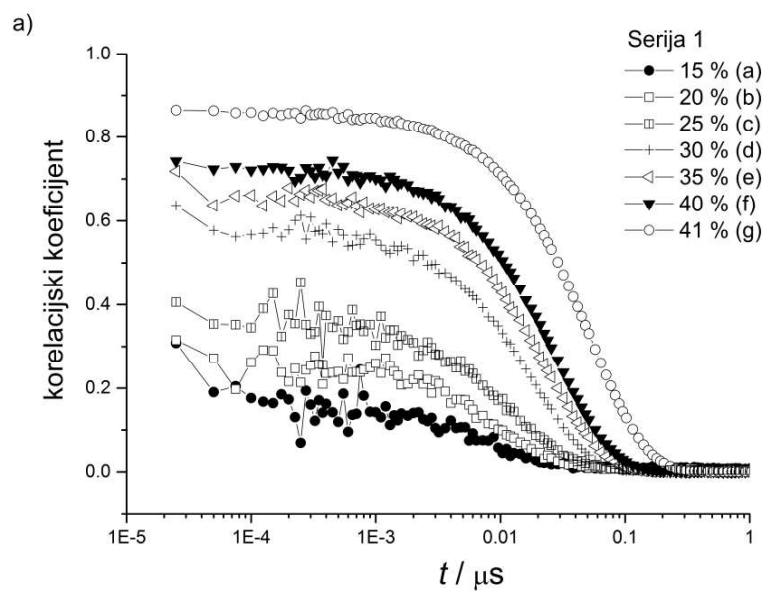
Tablica 30. Vrijednosti Rayleighovog omjera R te vrijednosti konstante K za eksperimentalne vrijednosti SLS mjerenja serije 1 (e-p)

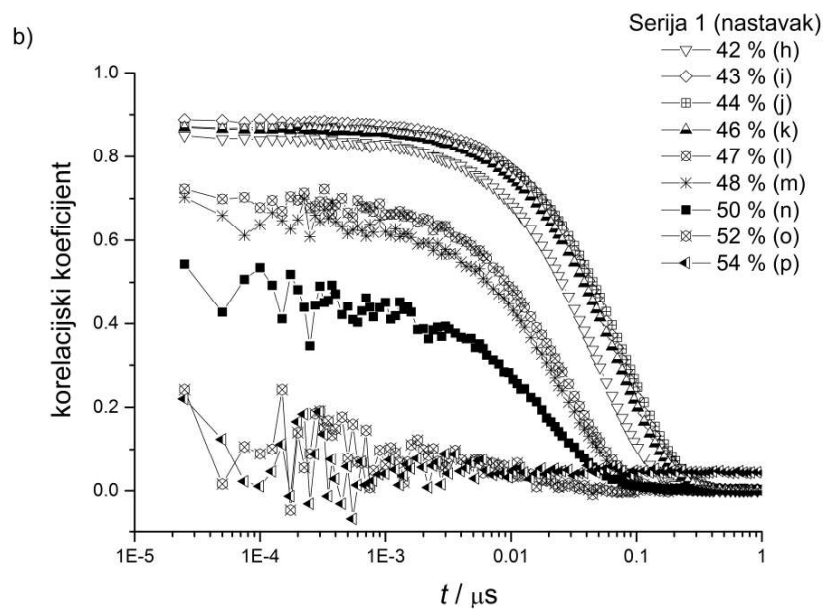
Uzorci serije 1	$R \cdot 10^3$ / m ⁻¹	$K \cdot 10^6$ / g ² m ² mol ⁻¹
e	1.450	7.69
f	1.951	7.64
g	5.984	7.63
h	5.457	7.62
i	10.24	7.62

4. Rezultati i rasprava

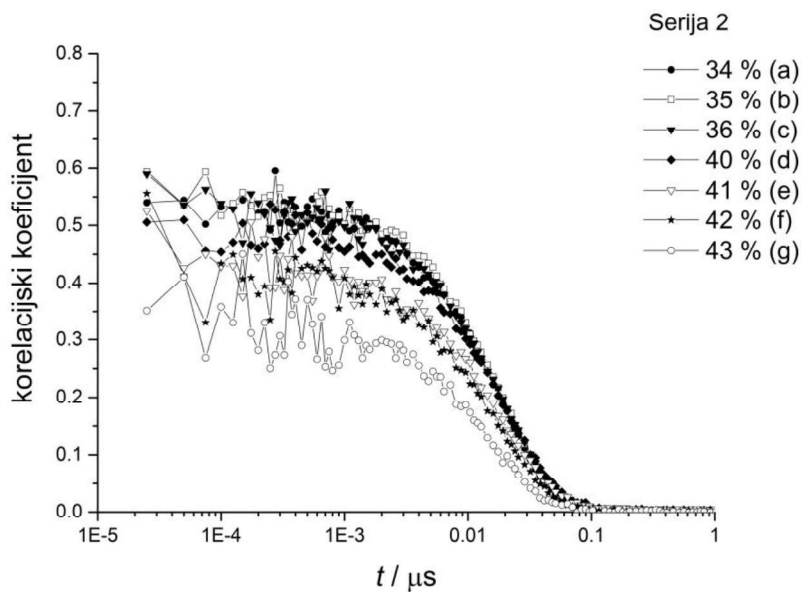
j	13.66	7.61
k	10.19	7.59
l	1.390	7.58
m	1.059	7.57
n	0.626	7.55
o	0.411	7.53
p	0.333	7.50

Na slikama 45-47 su prikazani rezultati mjerenja dimnamičkog raspršenja svjetlosti (DLS) prema serijama 1-3 (slika 44) iz kojih su u konačnici dobivene vrijednosti za hidrodinamički radijus r_h (slika 48) prema izrazima 59-62.

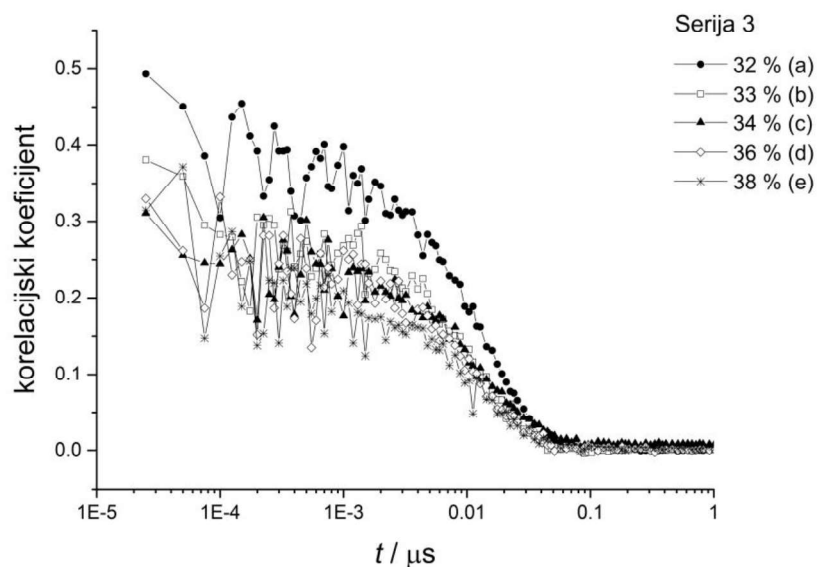




Slika 45. Krivulje korelacijske funkcije za DLS mjerenje serije 1 (raspon sastava a-p) (slika 45). Dati postotci se odnose na volumne udjele vode, dok je volumni udio etanola konstantan i iznosi 0.45.

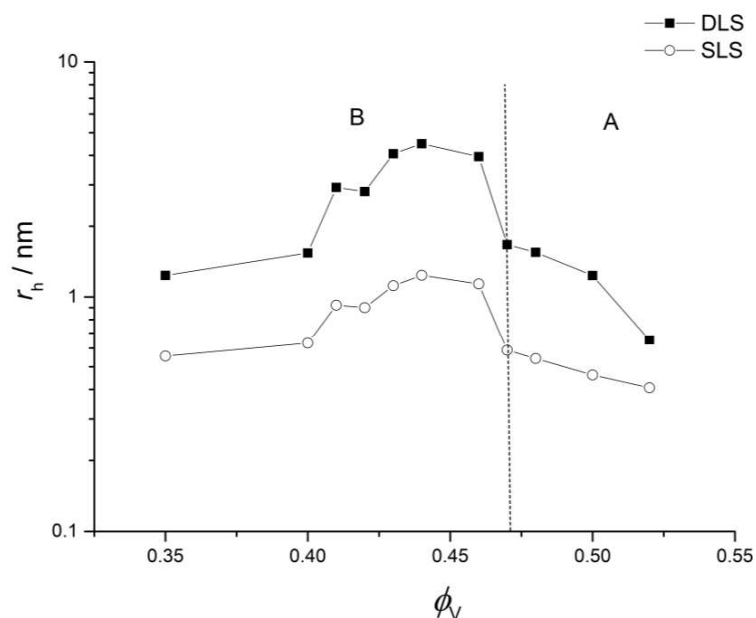


Slika 46. Krivulje korelacijske funkcije za DLS mjerenje serije 2 (raspon sastava a-g) (slika 45). Dati postotci se odnose na volumne udjele vode, dok je volumni udio etanola konstantan i iznosi 0.50.



Slika 47. Krivulje korelacijske funkcije za DLS mjerenje serije 3 (raspon sastava a-e) (slika 45). Dati postotci se odnose na volumne udjele vode, dok je volumni udio etanola konstantan i iznosi 0.55.

Na slici 49 prikazane su vrijednosti hidrodinamičkog radijusa r_h za DLS mjerenja (slike 46-48) obradom eksperimentalnih podataka korištenjem program TableCurve 2D v5.01, te radijus dobiven iz konačnog intenziteta raspršene svjetlosti, odnosno Rayleighovog omjera za SLS mjerenja (tablica 30) uz pretpostavku nastanka sfernih agregata za seriju mjerenja 1 (e-p, slika 44 te slika 45).



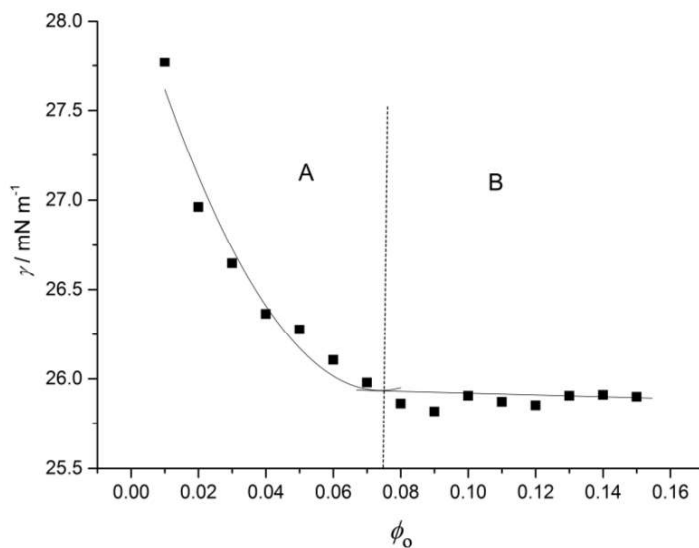
Slika 48. Hidrodinamički radijus micela r_h za DLS mjerenja te radijus dobiven iz konačnog intenziteta raspršene svjetlosti za SLS mjerenja uz pretpostavku nastanka sfernih agregata za seriju mjerenja 1 (e-p, slika 45 te slika 46).

Usporedbom radijusa koji proizlazi iz DLS i SLS mjerenja prikazanih na slici 48 može se zaključiti da postoji zadovoljavajuća usklađenost radijusa dobivenih ovim dvijema tehnikama. Nadalje, hidrodinamički radijus, što je vidljivo iz DLS mjerenja, razumno je veći od radijusa dobivenih iz SLS mjerenja, što ukazuje na razumne aproksimacije u obradi podataka (sferičnost objekta itd).

Na slici 48 se može vidjeti da u području niskog udjela vode (ispod 35%) i visokog udjela (iznad 48%) nisu izračunate vrijednosti za radijus nastalih agregata, a razlog tomu je upravo nepouzdanost eksperimentalnih rezultata za SLS i DLS u tom području. Najzanimljivije je da veličina klastera opada veoma strmo (slika 48) upravo na prijelazu između područja B u područje A. To je dokaz da mjerenja vodljivosti doista upućuju na početak strukturiranja i formiranja agregata upravo na prijelazu između ta dva područja, gdje u području B dominiraju ulje-u-vodi mikroemulzijski sustavi.

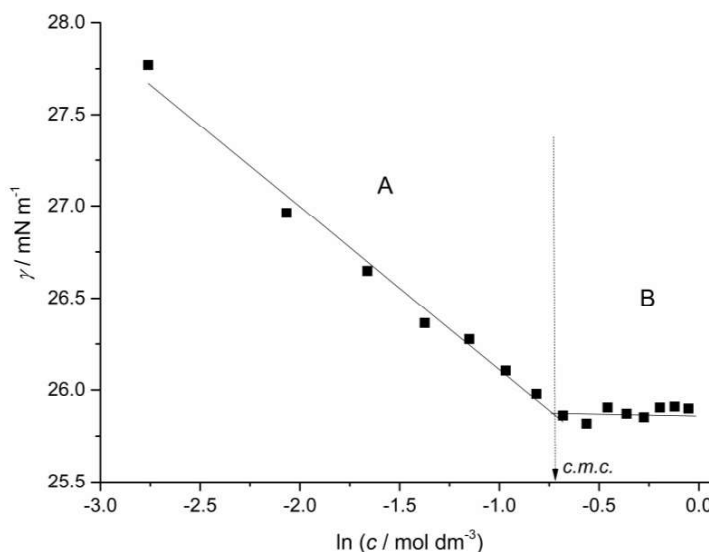
4.5.3. Mjerenje površinske napetosti

Slika 49 prikazuje ovisnost eksperimentalnih vrijednosti napetosti površine o volumnom udjelu 1-oktanola prema seriji 4 (slika 44).



Slika 49. Ovisnost eksperimentalnih vrijednosti napetosti površine (γ) o volumnom udjelu 1-oktanola (ϕ_0) prema seriji 4 (slika 44).

U klasičnim mikroemulzijskim sustavima uz korištenje klasičnih surfaktanata, kritična koncentracija micelizacije se može također dobiti iz promjene nagiba u površinskoj napetosti. Iz tih razloga prikazana je ovisnost napetosti površine o logaritmu koncentracije 1-oktanola da bi se utvrdilo hoće li se jednaki trend krivulje reflektirati na mikroemulzijski sustav bez prisutnosti surfaktanta (slika 50).

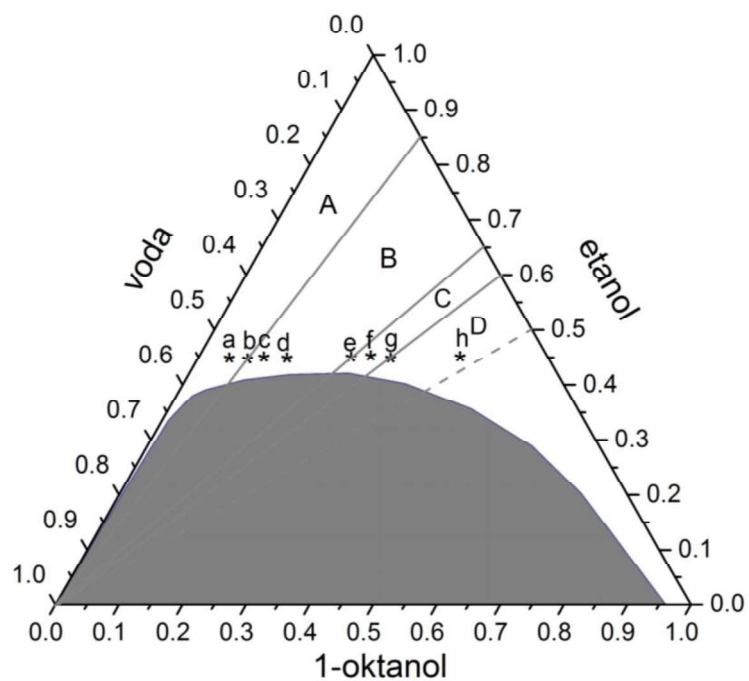


Slika 50. Ovisnost napetosti površine o logaritmu koncentracije 1-oktanola prema seriji 4 (slika 44).

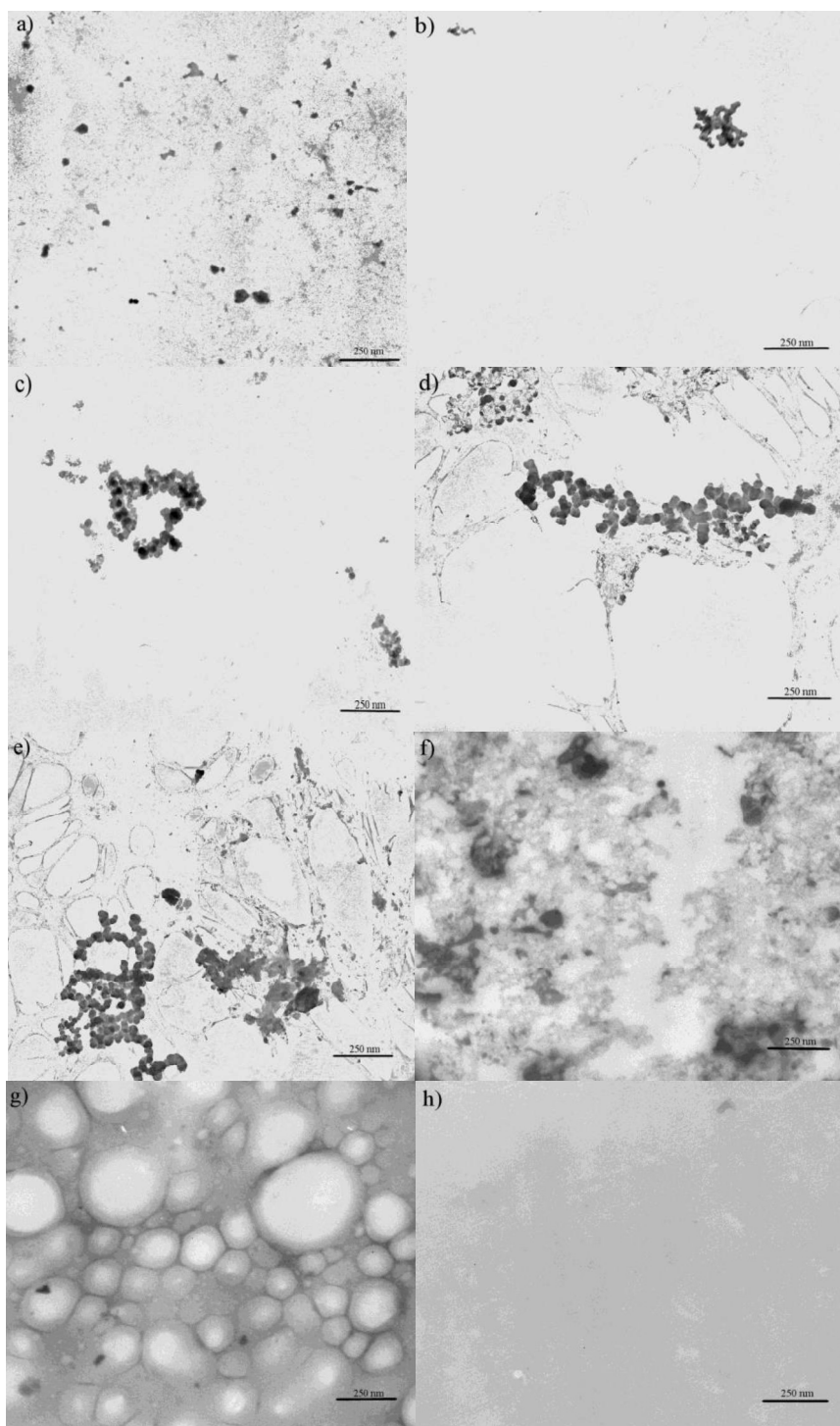
Doista, pronađena je jasna promjena nagiba površinske napetosti. Očekivano, prijelomna točka se nalazi na granici između područja A i B (slika 50), na sjecištu dvaju pravaca koje određuje i kritičnu koncentraciju micelizacije, koja iznosi 0.5 mol / L. Korištenjem dobivene vrijednosti za kritičnu koncentraciju micelizacije u izrazu 26 može se dobiti standardna Gibbsova energija za micelizacijsku reakciju ΔG_m° koja u ovom slučaju iznosi -10 kJ / mol. Negativna vrijednost ΔG_m° navodi nas na zaključak da je sama reakcija micelizacije za dani sustav spontana te usporediva sa vrijednostima kod klasičnih mikroemulzijskih sustava.

4.5.4. Promatranje transmisijском elektrоnskom mikroskopijom

Da bi se potvrdio strukturalni prijelaz utvrđen konduktometrijski te ostalim tehnikama, pripremljeni uzorci odabranog područja ispitani su transmisijском elektrоnskom mikroskopijom (TEM). Promatranja su izvedena za osam uzoraka (uzorci a do h), gdje je sastav tih uzoraka prikazan na slici 51.



Slika 51. Odabrani uzorci (a - h) za snimanje transmisijskom elektronskom mikroskopijom, te su na slici 52 prikazane mikrografije odabranih uzoraka.



Slika 52. TEM mikrofije odabranih uzoraka a do h.

Dobivene mikrografije pokazuju redom prijelaz od „monomernog“ područja, mikroemulzijskih agregata, bikontinuirane strukture pa sve do TEM-om teško uočljivih inverznih micela.

Na slikama a, b i c (slika 52) prikazan je prijelaz iz područja A u područje B (Slika 50) pri čemu se može vidjeti da na granici ovih dvaju područja dolazi do pojave postupnog aglomeriranja u mikroemulzijske agregate, što je ujedno sama potvrda rezultata dobivenih konduktometrijski, mjerenjem površinske napetosti, te DLS-om i SLS-om. Daljnjim aglomeriranjem (slike d i e) dolazi do formiranja bikontinuirane faze (slike f i g), koja objašnjava pojavu oštrog pika kod konduktometrijskih mjerenja (slika 43), na granici između područja C i D (slika 50). Postojanje inverznih micela (slika h) nije dokazano jer su ti agregati znatno manji od mikroemulzijskih agregata i teško uočljivi primjenom transmisivne elektronske mikroskopije. Formiranje inverznih micela može se dokazati raspršenjem neutronima (SANS) te rendgenskim zrakama kod malih kutova (SAXS)¹²⁰.

Na kraju treba naglasiti da se eksperimentalni rezultati dobiveni primjenom ovih pet tehnika izvrsno slažu sa rezultatima dobivenim primjenom matematičkih simulacijskih modela¹²¹.

5. ZAKLJUČCI

5.1. TERMODINAMIKA ASOCIJACIJSKE REAKCIJE IONA K^+ I Cl^- U SMJESI ETANOL + VODA

- U mediju s nižom vrijednošću relativne električne permitivnosti (ϵ_r) interakcije ion - dipol (ljuska 1) – dipol (ljuska 2) su izraženije i sljedno s tim hidrodinamički radijus iona r je veći.
- U području s udjelom alkohola do 0.20 porast vrijednosti η i smanjenje ϵ_r obje jednako utječu na postupni pad vrijednosti λ_o . Međutim, u smjesama s udjelom etanola većim od 0.20 iako se viskoznost smanjuje ne dolazi do povećanja granične molarne provodnosti već se ona i dalje smanjuje. Očito je da u smjesama s većim udjelom etanola dolazi do pojačane solvatacije iona i njihove slabije pokretljivosti.
- Vrijednosti K_A se lagano rastu s povećanjem udjela organske komponente kao što je i očekivano – smanjenje ϵ_r dovodi do povećane privlačnosti suprotno nabijenih iona.
- Sekundarna ljuska u području veće strukturiranosti vode manje doprinosi hidrodinamičkom radijusu r i kao rezultat toga Waldenov produkt W postiže svoj maksimum. Temperaturna ovisnost tog doprinosa mijenja veličinu samog ionskog radijusa i širinu primarne ljuske (ljuska 1, monosloj orijentiranih molekula), ali nikad čineći $r(K^+) > r(Cl^-)$, jer maksimum $W(K^+)$ uvijek premašuje onaj za Cl^- .
- Povećanjem udjela etanola u smjesi dovodi do postupnog smanjenja ϵ_r i urušavanja strukture vode što ide u prilog jačanju sekundarne strukture (ljuska 2) i povećanju hidrodinamičkog radijusa iona. Zapaženo je, slijedno s prethodnim, sporije smanjivanje $W(Cl^-)$ zbog induktivnog efekta velikog broja etilnih skupina koje slabe vodikovu vezu sa anionom čineći smjesu više bazičnom.
- Smanjenje relativne električne permitivnosti ϵ_r s povećanjem temperature ($\Delta\epsilon_r$) je oko 10 % u svim sustavima, ipak relativno smanjenje Waldenovog produkta (ΔW) je daleko od konstantnog pokazujući maksimum na $x_E = 0.1$. Uniforman utjecaj $\Delta\epsilon_r$ i ΔW je vrlo vjerovatno uvjetovan strukturalnim

doprinosom: dodana količina topline će dovesti do većeg nereda u dobro organiziranoj strukturi mase otapala. Sve veći broj molekula će bit oslobođen i kao rezultat toga ion će produljiti svoj hidrodinamički radijus privlačeći ih u svoju tanju sekundarnu ljusku (ljuska 2). Kloridni ioni su manje osjetljivi na prethodno opisani efekt zbog male površinske gustoće naboja.

- Minimum vrijednosti ΔH° i ΔS° u području niskog udjela organske komponente nije slučajan: promjene u toplini i strukturnom redu u sustavu rezultat su pucanja ljuski oko prilazećih iona kompenziran za stvaranje slobodnih iona, a u konačnici i izraženo strukturiranje mase otapala.

5.2. TERMODINAMIKA ASOCIJACIJSKE REAKCIJE IONA Na^+ I Cl^- U SMJESI 2-METILPROPAN-2-OL + VODA

- U području s udjelom alkohola do 0.30 porast vrijednosti η i smanjenje ε_r obje jednako utječu u postepenom padu vrijednosti Λ_0 .
- Vrijednosti K_A se lagano povećavaju s povećanjem udjela organske komponente kao što je i očekivano jer smanjenje ε_r dovodi do povećane privlačnosti suprotno nabijenih iona.
- Vrijednosti Λ_0 se monotono povećavaju s povećanjem temperature kao rezultat povećanja mobilnosti slobodnih iona. Rezultati pokazuju da mobilnost slobodnih iona u potpunosti kontrolira viskoznost mase otapala.
- Aktivacijska entalpija ionskog gibanja ΔH^* se povećava sa povećanjem udjela alkoholne komponente u sustavu
- Najveće vrijednosti Waldenovog produkta dobivene su u području niskih udjela organskekomponente u smjesi. Ovaj se fenomen može objasniti tzv. “efektom sortiranja”. Solvatacijska ljuska kationa drugačijeg je sastava od sastava mase miješanog otapala. U ovom slučaju mikroskopska viskoznost (oko iona) raste sporije od makroskopske viskoznosti što rezultira povećanjem ionske pokretljivosti kao rezultat Stokesova zakona. S druge strane vjerojatan uzrok smanjenja Waldenovog produkta s povećanje udjela organske komponente može se objasniti s “bazičnošću” otapala.

- Vrijednost standardnih prirasta entalpije, ΔH° je negativan dok je vrijednost standardnih prirasta entropije, ΔS° , pozitivan iz čega se može zaključiti da je reakcija asocijacije kationa Na^+ s anionom Cl^- u smjesi 2-metilpropan-2-ol (w) + voda egzoterman process praćen povećanjem nereda u sustavu
- Entropijski član $T\Delta S^\circ$ ukazuje na jake strukturne efekte gdje razgradnja solvacijskog omotača dominira nad izgradnjom strukture otapala i smanjenjem broja slobodnih iona zbog asocijacije.
- Standardni prirast Gibbsove energije, ΔG° je negativan što znači da je ispitivana reakcija asocijacije spontana.

5.3. TERMODINAMIKA ASOCIJACIJSKE REAKCIJE IONA Rb^+ I Br^- U SMJESI 2-METILPROPAN-2-OL + VODA

- Viskoznost i relativna električna permitivnost imaju suprotan utjecaj na graničnu molarnu provodnost. Viskoznost opada s povećanjem temperature mnogo brže nego relativna električna permitivnost, što uzrokuje porast granične molarne provodnosti.
- S povećanjem udjela organske komponente u sustavu smanjenje relativne električne permitivnosti prevladava u odnosu na viskoznost te je kao rezultat toga smanjenje granične molarne provodnosti tj. dipolne molekule su čvrsto vezane za ion usporavajući ga svojom inercijom. Slično ponašanje je uočeno u literaturi za HBr i NaBr u istom sustavu, te također za sva tri elektrolita u smjesi butan-2-ola i vode.
- Dodavanjem alkohola u vodu formirana mreža molekula vode postupno se raspada i smanjuje se otapala ϵ ., te oba učinka pogoduju formiranju područja polu-orijentiranih labavo vezanih molekula otapala između primarne ljuske iona jako vezanih molekula otapala i mase otapala. Takva sekundarna ljuska je osjetljivija, u smislu njene širine i sadržaja, prema promjenama masenog udjela alkohola w_B te je uglavnom odgovorna za pozitivan nagib Waldenovih krivulja za bromide natrija i rubidija.

5. Zaključci

- Odnos hidrodinamičkog radijusa je $r_h(\text{Rb}^+) > r_h(\text{Na}^+)$ u smjesi 2-metilpropan-2-ola i vode, dok je odnos radijusa obrnut u smjesi butan-2-ola i vode.
- Razlike Waldenovog produkta za isti elektrolit u vodenoj otopini 2-metilpropan-2-ola i butan-2-ola pri izodielektričnim uvjetima je najvjerojatnije rezultat strukturalnih razlika dvaju izomera tj razvučen lanac ugljikovodika butan-2-ola je dulji od sfernog promjera 2-metilpropan-2-ola te tako osiguravajući veći ionski radijus i slabiju pokretljivost.
- Vrijednost Waldenovog produkta za bromovodičnu kiselinu je visoka uslijed mehanizma preskakanja protona ("proton jumping") kojom upravlja prijenos vodikove veze između susjednih molekula vode. Sa smanjenjem količine vode u odnosu na organsku komponentu (njen molni udio je četiri puta umanjen u ovom rasponu sastava) migracija iona zamjenjuje skokove protona i Waldenov produkt za HBr se približava vrijednosti za elektrolit
- Termodinamička konstanta asocijacije se povećava s povećanjem temperature i udjela alkohola, što je posljedica smanjenja relativne električne permitivnost.
- Kompleksna veličina ΔH^* obuhvaća energiju potrebnu za skok iona u pripremljenu "rupu", kao i sami rad potreban za izgradnju same rupe. Sa povećanjem molarnog volumena ili ionske veličine otapala, prvi doprinos se smanjuje, dok se drugi povećava. Krivulje koje opisuju ovisnost ΔH^* o w dva alkalijska metala bromida su vrlo blizu i imaju mali nagib.
- Standardna Gibbsova energija za reakciju asocijacije iona Rb^+ i Br^- ukazuje na spontanost procesa; njezine vrijednosti postaju negativnije s povećanjem udjela 2-metilpropan-2-ola u smjesi.
- Iz razloga što je asocijacijska reakcija također endotermna, izraz $T\Delta S^\circ$ mora biti znatno izraženiji kako bi proces u konačnici bio spontan. Ta pojava ukazuje na značajne strukturne promjene u sustavu, među kojima se najviše ističe razbijanje solvatacije ljuske oko iona. Kao rezultat toga entropijske krivulje odražavaju poboljšanu solvataciju slobodnih iona

5.4. TERMODINAMIKA ASOCIJACIJSKE REAKCIJE IONA Cs^+ I Br^- U SMJESI BUTAN-2-OL + VODA

- Vrijednosti za udaljenosti ionskih parova u smjesi butan-2-ol + voda (0.664 nm) je veći od onih dobiveni za vrijednost q .
- Vrijednosti za standardnu devijaciju modela, za korišteni kriterij $R = a + s$, su veoma slične vrijednostima za standardnu devijaciju modela za kriterij $R = q$.
- Vodljivost se povećava za sve smjese butan-2-ola+voda porastom temperature zbog smanjenja viskoznosti.
- Viskoznost se povećava povećanjem sadržaja alkohola (w_B) što rezultira smanjenjem vodljivosti. S druge strane relativna električna permitivnost se smanjuje s povećanjem w_B , što dovodi do povećanja vodljivosti. Iz položaja krivulja (slike 38 i 39) vidljivo je da se molarna provodnost smanjuje s povećanjem sadržaja alkohola u smjesi. Iz toga proizlazi da je utjecaj viskoznosti izraženiji i prevladava u odnosu na utjecaj relativne električne permitivnosti.
- Najveće vrijednosti Waldenovog produkta dobivene su u području niskih udjela organskekomponente u smjesi. Trend same krivulje se može objasniti tzv. “efektom sortiranja”, te je taj fenomen pobliže objašnjen u istraživanju asocijacijske reakcije iona Na^+ i Cl^- u smjesi 2-metilpropan-2-ol (w) + voda.
- ΔH° i ΔS° imaju pozitivne vrijednosti što upućuje na zaključak da je asocijacijska reakcija endotermna i vodi ka povećanju nereda u sustavu. Očito veći nered nastaje djelomičnom razgradnjom solvacijskog omotača oko slobodnih iona prilikom njihove asocijacije, nego što je red stvoren asocijacijom. ΔG° ima negativnu vrijednost u svim smjesama, a to ukazuje na reakcijsku spontanost.
- Dodatak butan-2-ola u smjesama s nižim udjelima alkohola ($w_B = 0.05, 0.10, 0.15$) rezultira smanjenjem entropije i entalpije. Daljnjim dodatkom

butan-2-ola u smjesama s višim udjelima alkohola ($w_B = 0.70, 0.80, 0.90$ i 0.95) dolazi do povećanja entalpije i entropije.

5.5. TERMODINAMIKA, STRUKTURA I STABILNOST TROKOMPONENTNE SMJESE 1-OKTANOL + ETANOL + VODA

- Ovaj trokomponentni sustav koji čini sustav mikroemulzija bez prisutnosti surfaktanta pokazuje u svome monofaznom području izrazitu strukturiranost, posebice u neposrednoj blizini binodalne krivulje.
- Točke infleksije u eksperimentalnim rezultatima vodljivosti razdvajaju područja u četiri cjeline: područje nestrukturirane otopine tzv. “monomera”, mikroemulzijskih agregata, bikontinuirano područje te područje inverzih micela.
- Usporedbom radijusa koji proizlazi iz DLS i SLS mjerenja može se zaključiti da postoji zadovoljavajuća usklađenost radijusa dobivenih ovim dvijema tehnikama. Nadalje, hidrodinamički radijus, što je vidljivo iz DLS mjerenja, razumno je veći od radijusa dobivenih iz SLS mjerenja, što ukazuje na razumne aproksimacije u obradi podataka (sferičnost objekta itd).
- Veličina mikroemulzijskih agregata (prema vrijednostima radijusa) opada veoma strmo upravo na prijelazu između područja B u područje A. To je dokaz da se mjerenja vodljivosti doista ukazuju na početak strukturiranja i formiranja agregata upravo na prijelazu između ta dva područja.
- Prijelomna točka prilikom mjerenja napetosti površine se nalazi na granici između područja A i B, čije sjecište također određuje kritičnu koncentraciju micelizacije, koja iznosi 0.5 mol / L .
- Dobivena standardna Gibbsova energija za micelizacijsku reakciju ΔG_m° iznosi -10 kJ / mol .

5. Zaključci

- Negativna vrijednost ΔG_m° navodi nas na zaključak da je sama reakcija micelizacije za dani sustav spontana te usporediva sa vrijednostima kod klasičnih mikroemulzijskih sustava.
- Dobivene TEM mikrografije pokazuju redom prijelaz od „monomernog“ područja, mikroemulzijskih agregata, bikontinuirane strukture pa sve do TEM-om teško uočljivih inverznih micela.
- TEM mikrografije snimljene na prijelazu iz područja A u područje B prikazuju da na tom prijelazu dolazi do pojave postupnog aglomeriranja u mikroemulzijske agregate, što je i sama potvrda rezultata dobivenih konduktometrijski, mjerenjem površinske napetosti, te DLS i SLS eksperimenta.
- Postojanje inverznih micela nije dokazano jer su ti agregati znatno manji od mikroemulzijskih agregata i teško uočljivi primjenom transmisije elektronske mikroskopije. Formiranje inverznih micela može se dokazati raspršenjem neutronima (SANS) te rendgenskim zrakama kod malih kutova (SAXS)¹²⁰.
- Eksperimentalni rezultati dobiveni primjenom ovih pet tehnika izvrsno slažu sa rezultatima dobivenim primjenom matematičkih simulacijskih modela¹²¹.

6. LITERATURA

1. J. M. G. Barthel, H. Krienke, W. Kunz, *Physical Chemistry of Electrolyte Solutions: Modern Aspects*, Darmstadt: Steinkopff, New York: Springer, 1998, a) str. 3; b) str. 130; c) str. 37; d) str. 72; e) 42.
2. N. Bjerrum, *Kgl. Dan. Vidensk. Selsk.*, **7** (1926) No 9.
3. R. M. Fuoss, *J. Phys. Chem.*, **82** (1978) 2427.
4. C. A. Kraus, W. C. Bray, *J. Amer. Chem. Soc.*, **35** (1913) 1315.
5. P. Debye, E. Hückel, *Physik. Z.*, **24** (1923) 185.
6. L. Onsager, *Physik. Z.*, **27** (1926) 388; **28** (1927) 277.
7. E. Pitts, *Proc. Roy. Soc. A*, **217** (1953) 43.
8. R. M. Fuoss, L. Onsager, *J. Phys. Chem.*, **61** (1957) 668.
9. R. M. Fuoss, L. Onsager, J. F. Skinner, *J. Phys. Chem.*, **69** (1965) 2581.
10. R. M. Fuoss, K. L. Hsia, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **57** (1967) 1550; **58** (1968) 1818.
11. W. Kraeft, *Z. Phys. Chem.*, **237** (1968) 289.
12. T. J. Murphy, E. G. Cohen, *J. Chem. Phys.*, **53** (1970) 2173.
13. P. C. Carman, *J. South African Chem. Inst.*, **28** (1975) 341.
14. J. Quint, A. Viallard, *J. Chim. Phys.*, **72** (1975) 335.
15. J. C. Justice, W. Ebeling, *J. Solution Chem.*, **8** (1979) 809.
16. R. Fernández-Prini, *Trans. Faraday Soc.*, **65** (1969) 3311.
17. R. M. Fuoss, *J. Phys. Chem.*, **79** (1975) 525.
18. W. H. Lee, R. J. Wheaton, *J. C. S. Faraday II*, a) **74** (1978) 743; b) **74** (1978) 1456; c) **75** (1979) 1128.
19. R. M. Fuoss, C. A. Kraus, *J. Amer. Chem. Soc.*, **55** (1933) 476.
20. T. Shedlovsky, *J. Franklin Inst.*, **225** (1938) 739.
21. A. E. Stern, H. Eyring, *J. Chem. Physics*, **5** (1937) 113.
22. J. O'M. Bockris, J. A. Kitchener, S. Ignatowicz, J. W. Tomlinson, *Trans. Faraday Soc.*, **48** (1952) 75.
23. S. B. Brummer, G. J. Hills, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **57** (1961) a) 1816, b) 1823.
24. D. T. Sawyer, J. L. Roberts Jr., *Experimental Electrochemistry for Chemists*, John Wiley and Sons Inc., New York 1974, str. 224.

25. V. Sokol, Termodinamička svojstva alkalijskih bromida u smjesama 2-butanol – voda, doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split 2006.
26. . T. P. Hoar, J. H. Schulman, *Nature*, **152** (1943) 102–103.
27. J. H. Schulman, W. Stoeckenius, L. M. Prince, *J. Phys. Chem.* **63** (1959) 1677–1680.
28. T. Sottmann, C. Stubenrauch, Phase Behaviour, Interfacial Tension and Microstructure of Microemulsions, u C. Stubenrauch (ur.), Microemulsions: Background, New Concepts, Applications, Perspectives. Chapter 1, Blackwell Publ. (John Wiley and Sons), Chichester, 2009., str. 1–47.
29. S. Slomkowski, J. V. Alemán, R. G. Gilbert, M. Hess, K. Horie, R. G. Jones, P. Kubisa, I. Meisel, W. Mormann, S. Penczek, R. F.T. Stepto, *Pure Appl Chem.* **83** (2011) 2229.
30. B. K. Paul, S. P. Moulik, *Curr. Sci.* **80** (2001) 990.
31. M.-J. Schwuger, K. Stickdorn, R. Schomäcker, *Chem. Rev.* **95** (1995) 849.
32. M. Malmsten, Surfactants and Polymers in Drug Delivery. Chapter 5. Microemulsions, Marcel Dekker, New York, Basel, 2002.
33. K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg, B. Lindman, Surfactants and polymers in aqueous solutions. John Wiley and Sons, Chichester, 2003., poglavlje 2. *Surfactant micellization* (str. 39–66), poglavlje 3. *Phase behaviour of concentrated surfactantsystems* (str. 67–98), poglavlje 6. *Microemulsions* (str. 139–156), poglavlje 23. *Chemical reactions in microheterogeneous systems* (str. 493–518).
34. R. Zana, Dynamic Processes in Microemulsions, u R. Zana (ur.), Dynamics of Surfactant Self-Assemblies. Micelles, Microemulsions, Vesicles, and Lyotropic Phases. Chapter 5 Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, 2005., str. 233–298.
35. J. Harrison, Speciality Chemicals Magazine, studeni 2004., str. 32–36. URL: www.specchemonline.com.
36. . I. Capek, *Adv. Colloid Interface Sci.* **110** (2004) 49–74.

37. S. P. Moulik, A. K. Rakshit, I. Capek, Microemulsions as Templates for Nanomaterials, u C. Stubenrauch (ur.), *Microemulsions: Background, New Concepts, Applications, Perspectives*. Chapter 6, Blackwell Publ. (John Wiley and Sons), Chichester, 2009., str. 180–210.
38. M. A. López-Quintela, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **8** (2003) 137.
39. S. P. Moulik, B. K. Paul, *Adv. Colloid Interface Sci.* **78** (1998) 99.
40. B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O'Connor, *Chem. Rev.* **104** (2004) 3893.
41. V. Vrdoljak, Uklanjanje amfifilnih zaganivača iz vodenih otopina međudjelovanjem kationskih i anionskih amfifila, Magistarski rad, Institut Ruđer Bošković, Zagreb, 2011, str 14.
42. Gibbs, J. W. *Collected Works*; Dover: New York, 1961; p 219.
43. V. B. Patravale, A. A. Date, *Microemulsions: Pharmaceutical Applications*, u C. Stubenrauch (ur.), *Microemulsions: Background, New Concepts, Applications, Perspectives*, poglavlje 9, Blackwell Publ. (John Wiley and Sons), Chichester, 2009., str. 259.
44. T. Jurkin, M. Gotić *Kem. Ind.*, (2013) 389.
45. I. Danielsson, B. Lindman, *Colloids Surf.*, **3** (1981) 39.
46. G. Smith, C. E. Donelan, R. E. J Barden, *Colloid Interface Sci.* **60**, (1977) 488.
47. Y. A. Gao, N. Li, L. Q. Zheng, X. Y. Zhao, S. H. Zhang, B. X. Han, W. G. Hou, Z. G. Li, *Green Chem.* **8** (2006) 43.
48. Y. A. Gao, S. Q. Wang, L. Q. Zheng, S. B. Han, X. Zhang, D. M. Lu, L. Yu, Y. Q. Ji, G. Y. Zhang, *J. Colloid Interface Sci.* **301** (2006) 612.
49. P. G. Gennes, C. Taupin, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 2294.
50. A. Ponton, T. K. Bose, *J. Chem. Phys.* **94** (1991), 6879.
51. Y. L. Khmelnitsky, R. Hilhorst, and C. Verger, *Eur. J. Biochem.* **176** (1988) 265.
52. E. Topakas, H. Stamatis, P. Biely, D. Kekos, B. J. Macris, P. Christakopoulos, *J. Biotechnol.*, **102** (2003) 33.
53. M. E. EL-Hefnawy, *Mod. Appl. Sci.*, **6** (2012) 101.

54. J. Drapeau, M. Verdier, D. Touraud, U. Kröckel, M. Geier, A. Rose, W. Kunz, *Chem. Biodivers.*, **6** (2009) 934.
55. J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 3. izd., Elsevier, Amsterdam, 2011., str. 540.
56. M. Bešter-Rogač, R. Neueder, J. Barthel, *J. Solution Chem.*, **29** (2000) 51.
57. J. F. Casteel. E. A. Amis, *J. Chem. Eng. Data*, **17** (1972) 55.
58. J. Gregorowicz, A. Bald, A. Szejgis, A. Chmielewska, *J. Molec. Liq.*, **84** (2000) 149.
59. A. F. Danil de Namor, E. Contreras, E. Sigstad, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **79** (1983) 1001.
60. P. Beronius, *Acta Chem. Scand.*, a) A **32** (1978) 887; b) A **32** (1978) 467.
61. H. V. Venkatesetty, G. M. Brown, *J. Phys. Chem.*, a) **66** (1962) 2075; b) **67** (1963) 954.
62. J. S. Banait, K. S. Sidhu, J. S. Walia, *Can. J. Chem.*, **62** (1984) 303.
63. J. S. Banait, G. S. Bhatti, *J. Chem. Eng. Data*, **36** (1991) 121.
64. I. Tominić, R. Tomaš, M. Višić, V. Sokol, *Croat. Chem. Acta*, **77** (2004) 537.
65. J. Gregorowicz, A. Bald, A. Szejgis, M. Zurada, *J. Electroanal. Chem.* **452** (1998) 63.
66. V. Sokol, I. Tominić, R. Tomaš, M. Višić, *Croat. Chem. Acta*, **78** (2005) 43.
67. Suheyly Pura, G. Atun, *J. Chem. Eng. Data*, **47** (2002) 1103.
68. M. Bešter-Rogač, M. Tomšič, J. Barthel, R. Neueder, A. Apelblat, *J. Solution Chem.*, **31** (2002) 1.
69. K. Nasirzadeh, R. Neueder, W. Kunz, *J. Solution Chem.*, **33** (2004) 1429.
70. F. Moto, M. J. Cocero, *J. Chem. Eng. Data*, **33** (1988) 38.
71. M. T. Zafarani-Moattar, J. Jahanbin, *Fluid Phase Equilib.* **166** (1999) 207.
72. A. Nasehzadeh, E. Noroozian, H. Omrani, *J. Chem. Thermodyn.*, **36** (2004) 245.
73. K. Nasirzadeh, N. Papaiconomou, R. Neueder, W. Kunz, *J. Solution. Chem.*, **33** (2004) 227.

74. J. Barthel, R. Neueder, H. Poepke, H. Wittmann, *J. Solution Chem.*, **27** (1998) 1055.
75. A. Kumar, V. P. Mohandas, V. Susarla, P. K. Ghosh, *J. Solution. Chem.*, **33** (2004) 995.
76. J. Ishwara Bhat, H. R. Shivakumar, *J. Molec. Liq.*, **111** (2004) 101.
77. M. Bešter-Rogač, R. Neueder, J. Barthel, A. Apelblat, *J. Solution Chem.*, **26** (1997) 537.
78. H. Krienke, G. A. Ercan, J. Barthel, *J. Molec. Liq.*, **109** (2004) 115.
79. K. Nasirzadeh, A. Salabat, *J. Molec. Liq.*, **113** (2004) 9.
80. C. Lin, H. Tseug, L. Lee, *Fluid Phase Equilib.*, **152** (1998) 169.
81. J. I. Bhat, T. N. Sreelatha, *J. Molec. Liq.*, **116** (2005) 175.
82. B. Wurm, M. Münsterer, J. Richardi, R. Buchner, J. Barthel, *J. Molec. Liq.*, **119** (2005) 97.
83. A. Apelblat, M. Bešter-Rogač, J. Barthel, R. Neueder, *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 8893.
84. J. I. Bhat, M. K. Shetty, *J. Chem. Eng. Data*, **55** (2010) 4721.
85. J. I. Bhat, M. N. Manjunatha, *Indian J. Chem. Technol.*, **17** (2010) 462.
86. B. Ramsauer, M. M. Meier, R. Neueder, W. Kunz, *Acta Chim. Slov.*, **56** (2009) 30.
87. X. Jie, Y. Aolin, Z. Jikuan, L. Dongxiang, W. G. Hou, *J. Phys. Chem. B*, **117** (2013) 450.
88. Ni Peng, Hou Wan-Guo, *Chin. J. Chem*, **26** (2008) 1335.
89. R. M. Fuoss, I. Accascina, *Electrolytic Conductance*, Interscience, New York 1959, str. 253.
90. J. Barthel, F. Feuerlein, R. Neueder, R. Wachter, *J. Solution Chem.*, **9** (1980) 209.
91. B. Carnahan, H. A. Luther, J. O. Wilkes, *Applied Numerical Methods*, John Wiley and Sons, New York 1969, a) str. 571; b) str. 534.
92. A. D. Pethybridge, S. S. Taba, *J. C. S. Faraday I*, **76** (1980) 368.
93. R. L. Kay, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82** (1960) 2099.
94. P. Beronius, *Acta Chem. Scand. A*, a) **28** (1974) 77; b) **29** (1975) 289; c) **30** (1976) 115.
95. J. C. Justice, *Electrochim. Acta*, **16** (1971) 701.

96. J. E. Lind, J. Zwolenik, R. M. Fuoss, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81** (1959) 1557.
97. D. M. Himmelblau, *Process Analysis by Statistical Methods*, John Wiley and Sons, New York 1970, a) str. 186; b) str. 197.
98. Fratiello, R. L. Kay, *J. Solution Chem.*, **3** (1974) 857.
99. M. Veno, I. Shogo, K. Shimizu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58** (1985) 1225.
100. D. Dobos, *Electrochemical data*, Elsevier, Amsterdam, 1975, p. 86.
101. W. M. Haynes, Editor-in-Chief, *Handbook of Chemistry and Physics*, 93rd Edition, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York, 2012, a) p. 6-10, b) pp. 6-7 to 8, c) pp. 557.
102. D. Feakins, in: *Physico-Chemical Processes in Mixed Aqueous Solvents*, (Ed. F. Franks), Heinemann, London, 1967, pp. 71-90.
103. M. Bešter-Rogač, R. Neueder, J. Barthel, *J. Solution Chem.*, **28** (1999) 1071.
104. A. Bald, J. Gregorowicz, A. Szejgis, *J. Electroanal. Chem.* **340** (1992) 153.
105. J. G. Speight, Editor-in-Chief, *Lange's Handbook of Chemistry*, 16th Edition, McGraw-Hill Inc., New York, 2005, p 5.152.
106. R. M. Fuoss, F. Accascina, *Electrolyte Conductance*, Interscience/New York, 1959, p. 253
107. A. Szejgis, A. Bald, J. Gregorowicz, C. M. Kinartm, *Phys. Chem. Liq.*, **34** (1997) 189
108. J. I. Bath, M. K. Shetty, *J. Mol. Liq.*, **160** (2011) 140
109. I. Tominić I, I. Mekjavić, *Croat. Chem. Acta* **63** (1990) 27.
110. I. Tominić I, J. Radačić, I. Mekjavić, *Croat. Chem. Acta*, **67** (1994) 307
111. I. Tominić, V. Sokol, I. Mekjavić, *Croat. Chem. Acta*, **71** (1998) 705.
112. V. Sokol, R. Tomaš, I. Tominić, *Acta Chim. Slov.*, **55** (2008) 308
113. I. Tominić I, I. Mekjavić, *Croat. Chem. Acta*, **63** (1990) 27
114. V. Sokol, R. Tomaš, I. Tominić, *Polish J. Chem.* **82** (2008) 1585.
115. M. Clausse, L. Nicolas-Morgantini, A. Zradba, D. Touraud, *Microemulsion Systems*, ed. M. Dekker, New York, 1987, p. 387.
116. H. Preu, C. Schirmer, M. Tomašić, M. Bešter Rogač, A. Jamnik, L. Belloni, W. Kunz. *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 1386.

- 117. T. N. Zemb, *Colloids Surf., A*, **129** (1997) 435.
- 118. Y. Chevalier, T. Zemb, *Rep. Prog. Phys.*, **53** (1990) 279.
- 119. D. Uhríková, J. Teixeira, V. Gordeliy, P. Balgavý, *Chem. Phys. Lipids*, **155** (2008) 2.
- 120. O. Diat, M. Klossek, D. Touraud, B. Deme, I. Grillo, W. Kunz, T. Zemb, *J. Appl. Crystallogr.*, **46** (2013) 1665.
- 121. S. Schöttl, J. Marcus, O. Diat, D. Touraud, W. Kunz, T. Zemb, D. Horinek, *Chem. Sci.*, **5** (2014) 2949.

7. DODATAK

ŽIVOTOPIS

Perica Bošković rođen je 21. studenog 1985. godine u Čapljini, Bosna i Hercegovina. Osnovnu školu je završio u Višićima, dok je srednju školu završio u Metkoviću. Na Kemijsko-tehnološkom fakultetu u Splitu Sveučilišta u Splitu diplomirao je u lipnju 2010. godine.

Od prosinca 2010. zaposlen je na Kemijsko-tehnološkom fakultetu u Zavodu za fizikalnu kemiju kao znanstveni novak na projektu "Elektroliti u miješanim otapalima"; voditelj projekta: izv. prof. dr.sc. Ivo Tominić. Znanstveno-istraživačka aktivnost usmjerena je na termodinamiku raznih ionskih reakcija u dvokomponentnim i trokomponentnim smjesama vode i organskih otapala kao i primjeni ionskih senzora za određivanje različitih analita. Do sada je objavio 6 radova fizikalno-kemijske tematike i metodologije indeksiranim u Current Contents bazi podataka dok su tri rada u postupku recenziranja, dva rada u zbornicima radova sa skupova i jedan rad u časopisu s međunarдном recenzijom. O svojim rezultatima izvješćivao je na pet domaćih skupova i četiri međunarodna skupa. Aktivno sudjeluje u nastavi vođenjem vježbi iz raznih kolegija Zavoda za fizikalnu kemiju.