

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Карпуничкина Ирина Алексеевна

**Электропроводность некоторых ионных жидкостей в
диметилформамиде и диметилсульфоксиде**

1.4.4. Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
В.В. Щербаков

Москва - 2023

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Литературный обзор.....	9
1.1. Ионные жидкости: состав, свойства и применение.....	9
1.1.1. Состав и свойства ионных жидкостей.....	9
1.1.2. Некоторые области применения ионных жидкостей.....	12
1.2. Электропроводность растворов.....	17
1.2.1. Проблемы измерения электропроводности растворов.....	18
1.2.2. Электропроводность растворов; влияние концентрации..	20
1.2.3. Электропроводность растворов; влияние температуры...	26
1.2.4. Электропроводность растворов и диэлектрические свойств растворителя.....	29
1.3. Электропроводность растворов ионных жидкостей.....	33
1.3.1. Электропроводность разбавленных растворов ионных жидкостей и ассоциация ионов.....	33
1.3.2. Электропроводность концентрированных растворов ионных жидкостей и энергия ее активации.....	41
1.4. Выводы из обзора литературы.....	51
Глава 2. Экспериментальная часть.....	54
2.1. Используемые вещества и приготовление растворов.....	54
2.2. Физические свойства диметилформаида и диметилсульфо- ксида.....	57
2.2.1. Плотность и вязкость диметилформаида и диметилсульфоксида.....	57
2.2.2. Диэлектрические характеристики ДМФА и ДМСО.....	61
2.3. Методика измерений и расчетов.....	65

2.3.1. Методика измерений электропроводности.....	65
2.3.2. Методика измерений плотности.....	67
2.3.3. Методика расчета термодинамических характеристик ассоциации ионных жидкостей.....	67
2.3.4. Расстояние между ионами в растворах.....	69
2.4. Результаты измерений и расчетов.....	71
2.5. Погрешности измерений и расчетов.....	81
Глава 3. Обсуждение результатов	84
3.1. Электропроводность разбавленных растворов ионных жидкостей.....	84
3.1.1. Зависимость электропроводности от концентрации; термодинамические характеристики ассоциации ионов...	84
3.1.2. Зависимость проводимости растворов ионных жидкостей от температуры и диэлектрических свойств растворителя	89
3.2. Электропроводность концентрированных растворов ионных жидкостей	97
3.2.1. Природа максимума на зависимости удельной электропроводности от концентрации.....	97
3.2.2. Энергия активации электропроводности концентрированных растворов ИЖ.....	107
3.2.3. Электропроводность концентрированных растворов ионных жидкостей и диэлектрические свойства растворителей.....	110
Заключение	114
Список сокращений и условных обозначений.....	116
Список литературы.....	117
Приложение.....	141

Введение

Диссертационная работа является продолжением систематических исследований физико-химических свойств ионных жидкостей и их растворов в полярных растворителях, проводимых на кафедре общей и неорганической химии (ОНХ) РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Актуальность работы. Ионные жидкости (ИЖ) являются конкурентоспособными материалами для «Зеленой химии», в частности для экологически чистой электроники. ИЖ способны растворять как полярные, так и неполярные вещества, обладают низкой летучестью и практически исключают возможность возгорания, а также могут быть многократно использованы после очистки. Они являются «дизайнерскими» растворителями благодаря возможности подбора комбинации катиона и аниона в зависимости от поставленной задачи [1]. За счет ассиметричной структуры ионные жидкости обладают уникальными свойствами, например, ИЖ обладают меньшей токсичностью. Однако, высокая вязкость ИЖ затрудняет их использование при невысоких температурах. По этой причине большой интерес представляют их смеси с другими растворителями. Несмотря на значительное количество исследований физико-химических свойств ИЖ, отсутствует необходимая для практического применения информация о свойствах их растворов в полярных растворителях.

Степень разработанности темы работы. Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию электропроводности (ЭП) растворов ионных жидкостей, большая часть из них посвящена ИЖ, которые содержат катион имидазолия или анион тетрафторбората. Ионные жидкости с другими катионами и анионами мало изучены. Отсутствует также теория, позволяющая предсказать ЭП ИЖ в различных растворителях. Число работ, посвященных изучению термодинамических параметров ассоциации ИЖ в растворах, недостаточно. Данная работа посвящена исследованию ИЖ, для которых практически отсутствуют данные об их физико-химических свойствах в диметилформамиде (ДМФА) и диметилсульфоксиде (ДМСО).

Целью работы является исследование электропроводности разбавленных и концентрированных растворов четырех ионных жидкостей в ДМФА и ДМСО в зависимости от концентрации и температуры, определение термодинамических характеристик ассоциации ИЖ в разбавленных растворах, установление связи проводимости разбавленных растворов ИЖ с диэлектрическими свойствами растворителей и определение возможной структуры ионных пар в концентрированных растворах. Для достижения данной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Измерение электропроводности разбавленных растворов четырех ИЖ в ДМФА и ДМСО и определение на основе полученных данных термодинамических характеристик ассоциации ионов ИЖ в растворах.
2. Установление зависимостей проводимости разбавленных диметилформамидных и диметилсульфоксидных растворов исследуемых ИЖ от диэлектрических свойств растворителя. Обобщение результатов исследования удельной ЭП разбавленных растворов ИЖ в ДМФА и ДМСО.
3. Измерение электропроводности концентрированных растворов четырех ИЖ в ДМФА и ДМСО и установление закономерностей изменения проводимости в широком интервале концентраций и температур. Установление структуры ионных пар в концентрированных растворах.
4. Определение энергии активации проводимости разбавленных и концентрированных растворов ИЖ в ДМФА и ДМСО и установление ее зависимости от природы растворителя, концентрации раствора и температуры.

Научная новизна работы. Впервые в интервале температур 20 – 85°C и в широком интервале концентраций определена удельная ЭП растворов 1-бутил-3-метилимидазолий бис{(трифторметил)сульфонил}имида (ИЖ-1), 1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}имида (ИЖ-2), тригексилтетрадецилфосфоний хлорида (ИЖ-3) и тригексилтетрадецилфосфоний бромида (ИЖ-4) в диметилформамиде и диметилсульфоксиде. Установлены закономерности изменения ЭП исследованных растворов в зависимости от концентрации и температуры. Определены термодинамические характеристики

ассоциации ИЖ в ДМФА и ДМСО. Установлена связь между величиной ЭП растворов ИЖ и диэлектрическими характеристиками полярных растворителей. Обобщены результаты измерений удельной ЭП для разбавленных и для концентрированных растворов ИЖ в ДМФА и ДМСО. Рассчитано расстояние между частицами в концентрированных растворах и установлена структура ионных пар в концентрированных растворах ИЖ. Ассоциацией ионов объяснено возникновение максимума на концентрационной зависимости удельной ЭП.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные в данной работе численные величины удельной ЭП дают возможность проводить термодинамические расчеты процессов, протекающих в неводных растворителях, используя их в качестве справочного материала. Установленные в работе закономерности изменения удельной ЭП в зависимости от концентрации и температуры позволяют без проведения измерений оценивать величины удельной ЭП разбавленных и концентрированных диметилформамидных и диметилсульфоксидных растворов ИЖ. Важность проведенных исследований подтверждается тем фактом, что работа по исследованию ЭП растворов ИЖ включена в программу развития РХТУ им. Д.И. Менделеева "Приоритет-2030", проект «Лаборатория материалов для систем накопления энергии и водородной энергетики».

Методология и методы исследования. Для достижения целей работы применялся прецизионный кондуктометрический метод физико-химического анализа, а также высокоточные методы обработки полученных результатов и передовые представления современной теории растворов, которые использованы для объяснения полученных результатов и развития новых представлений о природе ЭП растворов ИЖ.

На защиту выносятся:

1. Результаты измерения ЭП разбавленных и концентрированных растворов четырех ИЖ в ДМФА и ДМСО в интервале температур 20-85°C с шагом в 5°C.

2. Величины термодинамических характеристик ассоциации четырех ИЖ в ДМФА и ДМСО.
3. Закономерности изменения величины ЭП разбавленных растворов ИЖ в зависимости от диэлектрических характеристик растворителя.
4. Результаты обобщения температурной и концентрационной зависимостей удельной ЭП разбавленных и концентрированных растворов четырех ИЖ в ДМФА и ДМСО.
5. Результаты расчета чисел молекул растворителя, связанных с ионами (сольватные числа) в разбавленных растворах и расстояния между ионами в концентрированных диметилформамидных и диметилсульфоксидных растворах четырех ИЖ.

Личный вклад автора. Анализ научной литературы по теме исследования, проведение большого количества экспериментов, выполнение расчетов, обработка и интерпретация полученных данных выполнены непосредственно автором. Совместно с научным руководителем проведено написание научных публикаций и обсуждение результатов.

Апробация работы. Результаты исследования представлены на IX Международной конференции Российского химического общества имени Д. И. Менделеева (г. Москва, 2018 г.), XXIII Международной научно-практической конференции «Инновационные технологии» (г. Тула, 2019 г.), IX, X, XI, XII и XIII Всероссийской (с международным участием) научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (г. Плес, Ивановская обл., 2017 – 2023 г.г.), XXVIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (г. Туапсе, 2021 г.), XXXIII, XXXIV, XXXV и XXXVI Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии (г. Москва, 2019 – 2022 г.г.), XIV Международной научной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (г. Иваново, 2021 г.), Всероссийская конференция по электрохимии с международным участием «Электрохимия -2023».

Публикации по теме диссертации. Основное содержание работы опубликовано в 16 статьях, в числе которых 2 в российских журналах из перечня ВАК, 2 индексируются в Scopus (Q2 и Q3) и 11 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 140 страницах и включает в себя 35 таблиц и 43 рисунка. Работа состоит из введения, трех глав, списка цитированной литературы, включающего 183 наименования, и приложения.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Ионные жидкости: состав, свойства и применение

В связи с загрязнением окружающей среды и обострением экологических проблем в настоящее время остро стоит вопрос использования «зелёных технологий» в различных отраслях жизнедеятельности человека. Правительство многих стран спонсирует переход предприятий на возобновляемые источники энергии и использование в производстве экологически чистых материалов, способных подвергаться вторичной переработке [1].

Ионные жидкости (ИЖ) занимают особое место в физической химии жидкого состояния, являясь одновременно растворенным веществом и растворителем. При наличии таких физико-химических характеристик, как низкое давление паров и невоспламеняемость, широкий интервал существования в жидком состоянии, высокую термическую устойчивость [2], ИЖ могут заменить летучие органические растворители не только в области научных исследований [3], но и найти практическое применение в различных областях химии и технологии [3-5]. Обладая значительной ЭП, ИЖ и их растворы в полярных растворителях перспективны также для использования в различных электрохимических устройствах – источниках тока и накопителях электрической энергии [6]. Комбинируя катионы и анионы в составе ИЖ, можно получить жидкости с различным набором требуемых для практического использования физических и химических свойств. Поэтому ИЖ можно отнести к дизайнерским растворителям [1].

Несмотря на значительное число работ, посвященных исследованию ИЖ, данный класс веществ до сих пор мало изучен, что замедляет использование ионных жидкостей на производстве. В первую очередь это касается электропроводности растворов ИЖ в полярных растворителях. Настоящей проблеме и посвящена данная работа.

1.1.1. Состав и свойства ионных жидкостей

Ионные жидкости (ИЖ) представляют собой вещества, в состав которых входят большие асимметричные органические катионы и неорганические или

органических анионы. Принято относить к классу ИЖ такие соединения, которые плавятся при температуре ниже 100°C [2,3,7]. В настоящее время можно подобрать большое количество сочетаний ионов, дающих ИЖ. Важнейшие из этих ионов представлены в таблицах 1.1 и 1.2 [8,9]:

Таблица 1.1 - Основные виды катионов ИЖ

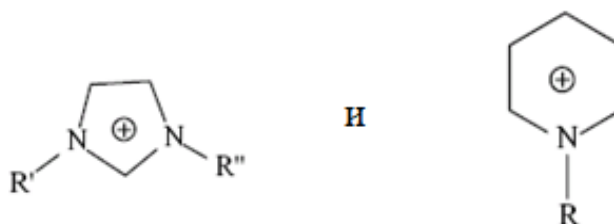
Ион	Название	Ион	Название
	Имидазолий		Сульфоний
	Пиридиний		Аммоний
	Пирролидиний		Фосфоний
	Пиразолий		Холиний

Таблица 1.2 - Основные виды анионов ИЖ

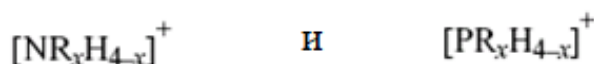
Ион	Название	Ион	Название
	Тетрафтороборат		Метилсульфонат
	Гексафторофосфат		Ацетат
Br ⁻ , Cl ⁻ , I ⁻	Галогениды		Бис{(трифторметил)сульфонил}имид
	Нитрат		Дидинамид

Наиболее значимыми с практической точки зрения являются ИЖ с температурой плавления ниже комнатной. Авторы [8] отмечают два типа катионов ИЖ, которые, как правило, удовлетворяют данному условию [8]:

- диалкилимидазольные и алкилпиридиновые:



- алкиламмониевые и алкилфосфониевые:



В результате физико-химических исследований строения ИЖ установлено, что они образуют трёхмерные сетки сложного строения [10]. На вязкость, температуру плавления и упаковку ионов может оказывать влияние водородная связь между анионом и атомами водорода имидазольного кольца. Кристаллизации этих жидкостей препятствует наличие длинной алкильной цепи на первом атоме азота имидазольного кольца. Установлено, что с ростом длины углеродной цепи водородные связи в ИЖ ослабевают [11,12].

В настоящее время наиболее устойчивыми ионными жидкостями являются 1,3-диалкилимидазольные соли. Если сравнивать их с другими органическими растворителями, наиболее близким по свойствам оказывается ДМФА [13].

Термическая стабильность в широкой области температур является одним из основных преимуществ ИЖ. Благодаря этому предоставляется возможным проводить синтезы различных веществ при высоких температурах, используя ИЖ в качестве растворителя. В таблице (1.3) представлены температуры начала разложения некоторых ионных жидкостей [14]:

Таблица 1.3 - Температура начала разложения ИЖ [14]

Ионная жидкость	$T_{\text{начала разложения, К}}$	Ионная жидкость	$T_{\text{начала разложения, К}}$
$[P_{4441}]Cl$	633	$[P_{4441}][MeSO_4]$	609
$[P_{4441}][NTf_2]$	623	$[C_4mim][MeSO_4]$	594

Отмечая сложность анализа влияния размера ионов на термическую стабильность, в связи с тем, что полученные значения температур достаточно близки, авторы [14] связывают самую большую температуру разложения солей на основе катиона трибутилметилфосфония $[P_{4441}]^+$ с его разветвленным строением. В работе [15] установлено, что ацетат и хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия устойчивы при температурах до 493 и 553 К соответственно, а метилсульфат 1-бутил-3-метилимидазолия стабилен до 613 К.

Установлено, что окисление ионных жидкостей на воздухе не происходит даже при высоких температурах [16].

1.1.2. Некоторые области применения ионных жидкостей

В опубликованном 15 лет назад обзоре Плешкова и Седдон предсказали широкие области коммерческого применения ионных жидкостей, рисунок 1.1 [1]. Большинство из предсказанных в этой работе областей применения ИЖ полностью подтвердились [3-6].



Рисунок 1.1 - Предсказанные в работе [1] области возможного коммерческого применения ионных жидкостей

ИЖ являются потенциальными электролитами для суперконденсаторов. Однако до сих пор не выявлено, могут ли они полностью заменить органические растворители, такие как ацетонитрил (АН) или пропиленкарбонат (ПК) в коммерческих приборах. С одной стороны, ионные жидкости имеют высокие температуры кипения, что обеспечивает безопасность их использования, и обладают достаточно широким электрохимическим окном [1], являющимся мерой электрохимической стабильности. С другой стороны, чистые ИЖ обладают электропроводностью на порядок ниже, чем в смесях с органическими растворителями [17]. Кроме того, их вязкость очень высока [7], что затрудняет практическое применение чистых ИЖ. Поэтому наиболее перспективным является применение низковязких смесей ИЖ с различными органическими растворителями, т.е. растворов ИЖ в полярных растворителях.

Проводящие свойства ИЖ и их растворах позволяют их использовать в качестве источников энергии. Добавление 2 % 1-этил-3-метилимидазолий бис(фторметансульфонил) имидада (EMImFSI) [18] по массе в натриево-ионные аккумуляторы обеспечивает гораздо лучшие электрохимические характеристики при снижении себестоимости по сравнению с аккумуляторами на фторэтиленкарбонате. Исследования коэффициента теплопроводности ИЖ на основе имидазолия [19] выявили ряд преимуществ использования данных соединений в различных энергоносителях. Благодаря высокому окну электрохимической стабильности (3,0 – 4,4 В), смеси гидрофильных ионных жидкостей с водой используют в качестве растворителя для перезаряжаемых литий-ионных батарей [20]. Примеры ИЖ, используемых в энергетической промышленности приведены в таблице 1.4.

Ионные жидкости представляют также большой интерес для химического производства благодаря возможности их регенерации. Однако использование ИЖ ограничивает их высокая стоимость. Возможным решением данной проблемы возможно станет иммобилизация ИЖ на твердых носителях [22]. Таким образом, был получен адсорбент, который может найти применение на очистных сооружениях для удаления из воды фенолов, пестицидов и тяжелых металлов.

Таблица 1.4 - ИЖ, используемые в источниках энергии [21]

Классификация	Сокращение	Название
Литий-ионные батареи	[PP ₁₃][TFSI]	N-метил-N-этилпиридиний бис (трифторметилсульфонил) имид
	[PYR ₁₃][FSI]	N-метил-N-этилпирролидиний бис (фторосульфонил) имид
Суперконденсаторы	[Emim][BF ₄]	Тетрафтороборат 1-этил-3-метилимидазолия
Батареи на основе полимеров	[Emim][DCA]	Дицианамид 1-этил-3-метилимидазолия

Ионные жидкости на основе имидазолия являются хорошими структурообразующими агентами, применяемыми для синтеза цеолитов из чистого кремния, микропористых цеолитов и алюмосиликатов [23]. Кроме того, их также можно использовать в качестве модификаторов электрофоретической системы в капиллярном зонном электрофорезе, мицеллярной и микроэмульсионной электрокинетической хроматографии при определении биологически активных веществ [24].

Полимерные мембраны ионоселективных электродов с применением ИЖ в качестве пластификаторов характеризуются высокой стабильностью и воспроизводимостью потенциала и малым временем отклика в широком интервале pH (pH = 3 – 10) [25].

Еще одной областью применения ИЖ является защита нефтяных и газовых скважин от коррозии. Хлориды 1-октил-3-метилимидазолия и 1-бутил-3-метилимидазолия являются хорошими ингибиторами разрушения мягких сталей [26]. Использование ИЖ снижает вероятность протекания в литий-ионных аккумуляторах побочных процессов, таких как растворение анода, повышая производительность батареи [21].

Добавление на гетерогенный катализатор порфирина цинка гидроксилсодержащей ИЖ повышает эффективность очистки отходящих газов от CO_2 с 42,8% до 97,1% [27].

Важность исследования физико-химических характеристик индивидуальных ионных жидкостей и их смесей неоспорима. Они являются отличными поглотителями SO_2 из дымовых газов [28]. Особенно хорошо в качестве поглотителей себя проявляют ИЖ на основе катионов аммония и фосфония.

Вместе с тем, существует ряд проблем, которые необходимо решить в ближайшем будущем. Ионные жидкости очень гигроскопичны, что до недавнего времени затрудняло их практического применения в процессах, требующих полного удаления воды (по причине сложности реализации процесса полного удаления воды из ИЖ на крупных производствах). Однако, группа португальских ученых [29] установила, что присутствие небольшого количества воды в смеси ИЖ-органических растворителей благоприятно влияет на процессы растворения целлюлозы и поглощения углекислого газа.

Начиная с 1999 года ИЖ исследуют как растворители для улавливания CO_2 в потоке отходящих газов промышленных процессов. Одними из лучших поглотителей углекислого газа являются ионные жидкости на основе имидазолия [30]. Однако, широта использования ИЖ в этом вопросе ограничивается вязкостью растворов, которая замедляет процессы массообмена. Используя метод дисперсионного анализа, авторы статьи [31] установили, что можно настраивать процесс улавливания углекислого газа ионной жидкостью, путем изменения катиона и аниона. В результате проведенного в этой работе анализа установлено, что наилучшая поглощающая способность получается комбинацией катиона пиридиния и аниона бис{(трифторметил)сульфонил}имида. ИЖ с этим анионом из-за делокализации заряда имеют более широкое электрохимическое окно по сравнению с другими ИЖ [32,33] и находят применение при изготовлении химических источников тока [34].

Ионные жидкости на основе имидазолия являются хорошими экстрагентами для разделения смеси 2,2-дифторэтанола с водой, образующими азеотропную смесь, что затрудняет процесс разделения перегонкой. [35]. Выход масла чайного дерева при однократной экстракции ионной жидкостью гексалкилгуанидиния достигает 90%. [36] После семикратной рециркуляции ИЖ продолжала демонстрировать хорошую экстракционную способность.

Хорошие результаты были продемонстрированы при разделении пропанола-2 с водой при помощи азеотропной отгонки с добавлением 1-R-3-метилимидазолий бис{(трифторметил)сульфонил}имида ($R=C_2H_5$ и C_6H_{11}) [37]. Эксперименты показали, что спирт удается извлекать с высокой эффективностью из иловых смесей. Ионные жидкости на основе тетрацианоатокобальтата и бистрифторметилсульфонил)имидов помогают разделить смесь циклогексана и циклогексена намного лучше, чем этиленгликоль [37].

Дицианамид 1-бутил-3-метилимидазолия применяется в зеленой энергетике в качестве экстрагента жирных кислот из биотоплива [38], благодаря чему экологически чистое топливо становится более устойчивым к воспламенению. Кислотный катализатор на основе 1-винил-3-(3-сульфонатопропил) имидазолия и 4-стиролсульфоновой кислоты участвует в синтезе дизельного биотоплива из отработанного масла. Выход продукта составил 99 % [39].

Подобрав ионную жидкость, можно переводить продукты реакции в отдельную фазу. ИЖ применяют для экстракции никотинамида из водной фазы [40]. Причем экстракционная способность уменьшается с ростом боковой цепи, что свидетельствует о стерических помехах. Бромиды 1-алкил-3-метилимидазолия в смеси с полиэтиленгликолем применяют для экстракции молочной кислоты [41], которая является важным растворителем в медицинской и косметической отраслях.

Особое внимание в настоящее время уделяется способности некоторых ионных жидкостей извлекать кислород из лунного грунта – реголита [42], что в будущем позволит космонавтам дольше находиться на Луне. Рассматриваемый способ состоит из трех этапов, включающих в себя растворении реголита в

ионной жидкости, в результате чего образуется вода, при электролизе которой выделяется кислород. Заканчивается процесс регенерацией ИЖ. Помимо возможности использования данного метода для получения космонавтами кислорода, в качестве побочных продуктов выделяются металлы, такие как железо, алюминий, титан.

ИЖ на основе тетрабутиламония является ингибитором фибрилляции белка, тем самым предотвращая развитие амилоидоза [43]. Ионные жидкости также нашли широкое применение в качестве добавок в шампуни, кондиционеры для волос, смазочные материалы, клеи и краски [44].

1.2. Электропроводность растворов

Процедура измерения ЭП ионных жидкостей и интерпретации полученных результатов, а также их трактовка проводится с использованием современных представлений о природе ЭП растворов электролитов. Поэтому в данном разделе рассматриваются существующие представления о природе ЭП растворов, анализ ее зависимости от концентрации, температуры, природы растворителя и использование ЭП для выяснения природы ион-молекулярных процессов, протекающих в растворах.

Электролиты и их растворы в полярных растворителях относятся к проводникам второго рода. В отличие от проводников первого рода (металлов) ЭП проводников второго рода увеличивается с повышением температуры [45].

Электропроводность (ЭП) принято разделять на удельную k и молярную (эквивалентную) λ . Удельной ЭП k называют электрическую проводимость 1 м^3 раствора, находящегося между двумя электродами, площадью 1 м^2 , расположенными на расстоянии 1 м друг от друга. Единицей измерения удельной ЭП является См/м.

Молярная (эквивалентная) проводимость λ представляет собой ЭП раствора, который содержит один моль (один моль-эквивалент) растворённого вещества и находится между двумя электродами, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга. Единицей измерения λ является См·м²/моль.

Величины λ и κ связаны между собой через концентрацию (молярную c или нормальную n) раствора или разбавление $V=1/c$ соотношением:

$$\lambda = \kappa/c = \kappa V, \quad (1.1)$$

В качестве единиц измерения κ и λ удобнее использовать См/см и См·см²/моль соответственно. Выражение (1.1) в этом случае принимает вид:

$$\lambda = 10^3 \kappa/c. \quad (1.2)$$

Обработка результатов исследования ЭП, а также трактовка полученных закономерностей проводится, как выше отмечалось, с использованием представлений теории и практики растворов электролитов в полярных растворителях [46-51]. Поэтому в данном разделе рассматриваются существующие представления теории и практики растворов электролитов, в том числе используемые на кафедре ОНХ РХТУ им. Д.И. Менделеева [46-48].

1.2.1. Проблемы измерения электропроводности растворов

Измеряемое электрическое сопротивление раствора $R_{\text{изм}}$ уменьшается при повышении частоты переменного тока F в результате поляризационных процессов на электродах [52,53] и ионной релаксации в объеме раствора [54]. При этом, электродная поляризация приводит к тому, что измеряемое сопротивление $R_{\text{изм}}$ превышает сопротивление раствора R [52,53], а ионная релаксация в объеме растворов уменьшает измеряемое сопротивление по сравнению с величиной R [54].

Измеряемое сопротивление раствора $R_{\text{изм}}$ связано с сопротивлением R и электрической емкостью C раствора соотношением [54]:

$$R_{\text{изм}} = \frac{R}{1 + (\omega CR)^2}, \quad (1.3)$$

в котором ω – угловая частота, $\omega=2\pi F$. Поскольку емкость раствора C пропорциональна его диэлектрической проницаемости (ДП), а его сопротивление R – обратно пропорционально его удельной проводимости κ , величина ωCR представляет собой отношение токов смещения к токам проводимости [54]:

$$\omega CR = \frac{\omega \varepsilon \varepsilon_0}{\kappa}, \quad (1.4)$$

а произведение CR – время релаксации ионной атмосферы θ по Максвеллу [55]:

$$\theta = CR = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\kappa}. \quad (1.5)$$

Для исключения влияния поляризационных процессов на электродах сопротивление раствора измеряют, как правило, в интервале частот 0,1 – 10 кГц и находят искомое сопротивление экстраполяцией к бесконечной частоте в координатах $R_{\text{изм}} - 1/F$ [50,52,53,56], что является справедливым при условии $\omega CR \ll 1$, т.е. при сравнительно низких частотах. Только в этом случае измеряемое сопротивление раствора $R_{\text{изм}}$ будет равно искомому сопротивлению R [54].

Ионная релаксация в объеме раствора приводит к уменьшению измеряемого сопротивления $R_{\text{изм}}$ с повышением частоты и влияет на результаты измерений уже при условии $\omega CR > 0,1$. В случае $\omega CR = 1$, согласно уравнению (1.3), измеряемое сопротивление $R_{\text{изм}}$ окажется в два раза меньше искомого сопротивления R , что может восприниматься, как двукратное увеличение удельной ЭП, а, следовательно, и молярной ЭП разбавленных растворов ИЖ. Такое резкое увеличение молярной ЭП при уменьшении концентрации может иметь место в очень разбавленных растворах ИЖ в слабополярных растворителях, характеризующихся низкими значениями ДП.

Уравнение (1.3) можно переписать в виде:

$$\frac{1}{R_{\text{изм}}} = \frac{1}{R} + (\omega C)^2 R = \frac{1}{R} + AF^2, \quad (1.6)$$

где $A = (2\pi C)^2 R$. Учет ионной релаксации при проведении прецизионных кондуктометрических измерениях проводится экстраполяцией обратного измеренного сопротивления $1/R_{\text{изм}}$ к нулевой частоте в координатах $1/R_{\text{изм}} - F^2$ [54]. Такой учет необходимо проводить в интервале частот, в котором выполняется неравенство:

$$0,1 \leq \omega CR \leq 10. \quad (1.7)$$

Уравнение (1.7) ограничивает область частот, в которой необходимо учитывать влияние ионной релаксации на измеряемое сопротивление раствора в координатах $1/R_{\text{изм}} - F^2$.

Следует отметить, что при условии $\omega CR \gg 1$, уравнение (1.3) преобразуется в равенство:

$$R_{\text{изм}} = \frac{1}{(\omega C)^2 R}. \quad (1.8)$$

Таким образом, при условии $\omega CR \gg 1$, измеряемое сопротивление $R_{\text{изм}}$ уменьшается пропорционально квадрату обратной частоты и не равно искомому сопротивлению раствора R . В этом случае сопротивление раствора R необходимо рассчитывать на основе измеренного его значения $R_{\text{изм}}$ с учетом угловой частоты ω и электрической емкости раствора C . Из уравнения (1.8) получаем:

$$R = \frac{1}{(\omega C)^2 R_{\text{изм}}}. \quad (1.9)$$

Уравнение (1.9) необходимо использовать, в первую очередь, при определении удельной электропроводности чистых полярных растворителей, электрическое сопротивление которых очень велико и неравенство $\omega CR \gg 1$ для них выполняется уже на низких частотах.

1.2.2. Электропроводность растворов; влияние концентрации

Зависимость молярной ЭП разбавленных растворов сильных электролитов от концентрации была впервые предложена Онзагером на основе классической теории Дебая-Гюккеля в виде уравнения, в котором снижение молярной ЭП λ по сравнению с λ_0 с ростом концентрации вызвано релаксационным $\Delta X/X$ и электрофоретическим $\Delta \lambda_{\text{эл}}$ эффектами [33]:

$$\lambda = \lambda_0 \left(1 + \frac{\Delta X}{X}\right) + \Delta \lambda_{\text{эл}}. \quad (1.10)$$

В работе Фуосса и Онзагера уравнение (1.10) было представлено в виде [33]:

$$\lambda = \lambda_0 - (\alpha \lambda_0 + \beta)c^{1/2} + Dc \ln c + (J_1c - J_2c)(1 - \alpha c^{1/2}). \quad (1.11)$$

С учетом степени диссоциации α_d уравнения (1.10) и (1.11) приобретают вид:

$$\lambda = \alpha_d \left[\lambda_0 \left(1 + \frac{\Delta X}{X} \right) + \Delta \lambda_{\text{эл}} \right]. \quad (1.12)$$

$$\lambda = \alpha_d [\lambda_0 - (\alpha \lambda_0 + \beta)c^{1/2} + Dc \ln c + (J_1c - J_2c)(1 - \alpha c^{1/2})]. \quad (1.13)$$

В дальнейшем уравнения Фуосса-Онзагера (1.11) и (1.13) модифицировалось в работах Питтса, Квинта-Вилларда, Фуосса-Хсиа, Фуосса-Джастиса-Чена и др. [33].

В работах Ли и Уитона [57-59] предложено уравнение зависимости молярной ЭП от концентрации, основанное на более строгой, по мнению авторов, модели растворов. Согласно этой модели, рассматриваемые как заряженные твердые сферы ионы окружены двухслойными сольватными оболочками. В первом к поверхности ионов слое молекулы растворителя строго ориентированы. В этом слое имеет место диэлектрическое насыщение, в то время как во втором слое также наблюдается поляризация молекул растворителя и диэлектрическая проницаемость (ДП) в этом слое также отличается от ДП в объеме растворителя. В уравнении Ли и Уитона помимо диэлектрического насыщения и поляризации ионов учитывалась также степень диссоциации α электролита [33]:

$$\lambda = \alpha \{ \lambda_0 [1 + C_1 \beta \kappa_D + C_2 (\beta \kappa_D)^2 + C_3 (\beta \kappa_D)^3] - [1 + C_4 \beta \kappa_D^2 + C_5 (\beta \kappa_D)^2 + t/12] \rho / (1+t) \}, \quad (1.14)$$

в котором $C_1 - C_5$, β , κ_D , t и ρ – коэффициенты и параметры, приведенные в обзоре Сафоновой [33]. По мнению авторов работы [60] уравнению Ли и Уитона следует отдать предпочтение при анализе кондуктометрических данных с целью определения параметров ассоциации.

Как отмечается в обзоре Сафоновой [33] все используемые для описания концентрационной зависимости молярной ЭП λ являются функциями концентрации c , ДП ε , вязкости η и абсолютной температуры T , а также

неизвестных параметров λ_0 , K_a и R (R – расстояние наибольшего сближения ионов):

$$\lambda = f(c, \varepsilon, \eta, T, \lambda_0, K_a, R), \quad (1.15)$$

которые и определяются путем решения системы нелинейных уравнений, раздел 2.3.3. Уравнение Ли и Уитона (1.14) использовалось в настоящей работе для определения параметров ассоциации в растворах ИЖ в ДМФА и ДМСО,

Удельная ЭП концентрированных растворов неорганических электролитов (при их достаточной растворимости) при повышении концентрации проходит через максимум [61-73], который имеет место также и в концентрированных растворах ионных жидкостей [74-82]. Первоначально для описания зависимости молярной ЭП этих растворов от концентрации широко использовалось уравнение Робинсона-Стокса [83], учитывающее помимо релаксационного и электрофоретического эффектов отличие вязкости раствора η от вязкости растворителя η_0 [33]:

$$\lambda = \left(\lambda_0 - \frac{S_2 \sqrt{c}}{1 + \kappa_D R} \right) \left(1 - \frac{S_1 F \sqrt{c}}{1 + \kappa_D R} \right) \frac{\eta_0}{\eta}. \quad (1.16)$$

Это уравнение различным образом описывает зависимость молярной ЭП от концентрации и в зависимости от природы электролита требует помимо вязкости раствора учета его диэлектрической проницаемости, а также ионной ассоциации в концентрированных растворах.

Более широкое применение для описания концентрационной зависимости удельной ЭП концентрированных растворов неорганических электролитов, получило уравнение Кастила-Амиса [61]. Анализируя зависимость удельной ЭП растворов хлорида и сульфата магния в смесях воды с этанолом от молярной концентрации m при температурах 25, 35 и 45°C, Кастил и Амис [61] пришли к выводу, что величины максимальной удельной ЭП растворов κ_{\max} и соответствующие им значения молярной концентрации m_{\max} могут быть использованы для обобщения зависимости удельной ЭП от концентрации и температуры в виде уравнения:

$$\frac{\kappa}{\kappa_{\max}} = \left(\frac{m}{m_{\max}}\right)^a \exp\left[b(m - m_{\max})^2 - \frac{a}{m_{\max}}(m - m_{\max})\right], \quad (1.17)$$

в котором a и b – эмпирические коэффициенты.

По мнению Кастила и Амиса, «если бы константам a и b в уравнении (1.4) можно было придать теоретическое значение, уравнение стало бы теоретическим» [61]. Однако, уравнение (1.17) до сих пор остается эмпирическим и физический смысл коэффициентов a и b в этом уравнении не установлен.

Отсутствие физического смысла коэффициентов a и b в уравнении (1.17) не снижает теоретической значимости уравнения Кастила-Амиса, поскольку максимальная удельная ЭП и соответствующая ей концентрация являются важными характеристиками растворов электролитов и ИЖ в полярных растворителях: отношения κ/κ_{\max} и m/m_{\max} определяют зависимость удельной ЭП от концентрации и температуры этих растворов. Кастил и Амис показали, что в нормированных координатах $\kappa/\kappa_{\max} - m/m_{\max}$ все полученные в работе [61] 345 значений нормированной удельной ЭП κ/κ_{\max} водно-этанольных растворов MgCl_2 и MgSO_4 укладывались на единую колоколообразную кривую с максимумом при $m/m_{\max}=1$.

Установленная в работе [61] рассматриваемая закономерность использована на кафедре ОНХ РХТУ им. Д.И. Менделеева для обобщения концентрационных и температурных зависимостей удельной ЭП водных растворов сильных [64,66,84,85] и слабых [62,63,86-88] электролитов.

В работе [85], в частности показано, что зависимости нормализованной удельной ЭП κ/κ_{\max} водных растворов сильных электролитов на примере растворов КОН в интервале температур 0 – 100 °С (рисунок 1.2) и электролитов различных типов (рисунок 1.3) от нормализованной концентрации c/c_{\max} хорошо укладываются на единую кривую.

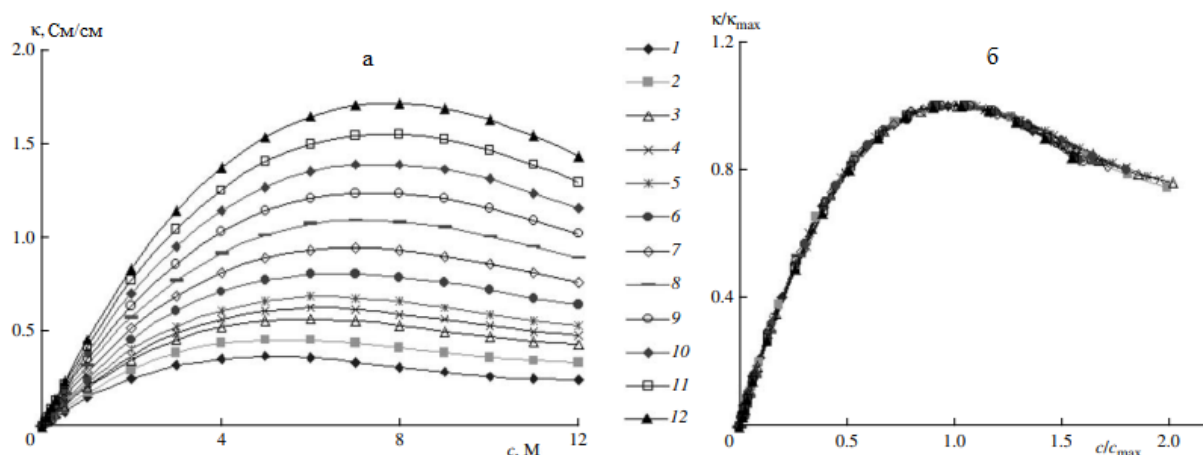


Рисунок 1.2 - Зависимости κ (а) и κ/κ_{\max} (б) растворов гидроксида калия в воде от концентрации (а) и отношения c/c_{\max} (б). Температуры, °С: (1) 0, (2) 10, (3) 20, (4) 25, (5) 30, (6) 40, (7) 50, (8) 60, (9) 70, (10) 80, (11) 90 и (12) 100 [85]

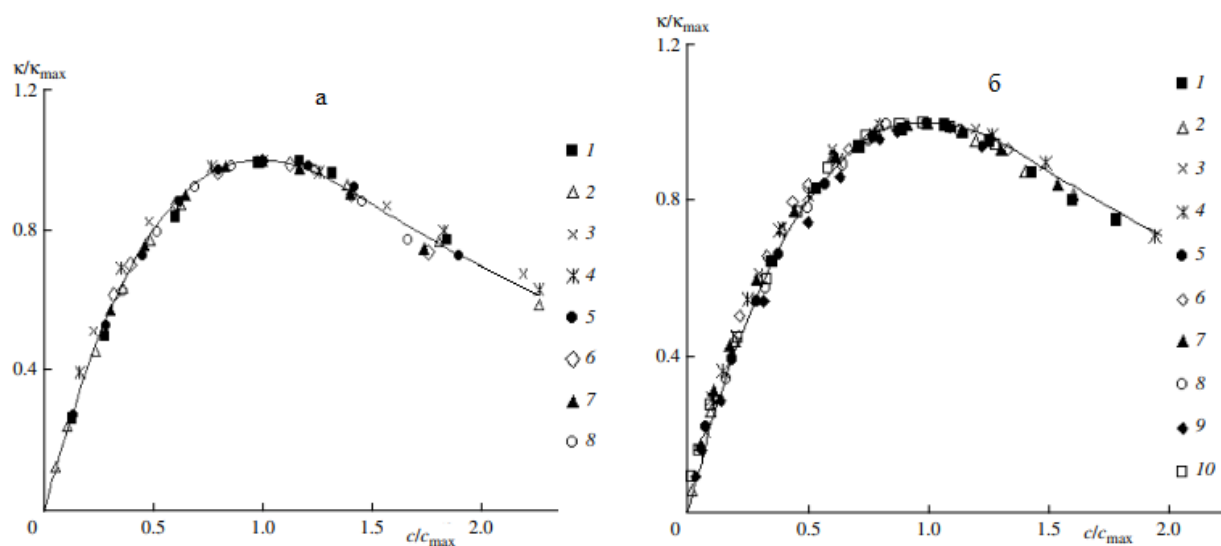


Рисунок 1.3 - Зависимости нормализованной электропроводности κ/κ_{\max} от отношения c/c_{\max} для водных растворов кислот и оснований (а) и солей (б)

На рисунке 1.3 (а) представлены следующие основания и кислоты: 1 – KOH (15°C), 2 – NaOH, 3 – HCl, 4 – HNO₃, 5 – H₂SO₄ (18°C), 6 – HBF₄, 7 – H₂SiF₆, 8 – H₂TiF₆ (25,0 ± 0,2°C). На единую кривую (рисунок 1.3 (б)) укладываются значения приведенной ЭП от приведенной концентрации для солей: 1 – LiCl (25°C), 2 – HCOONa (25°C), 3 – MgCl₂, 4 – Mg(NO₃)₂, 5 – CaCl₂, 6 – AlCl₃ (18°C), 7 – MnSO₄, 8 – CoSO₄, 9 – ZnSO₄, 10 – CdSO₄ (25°C) [85].

В работе [88] обобщены результаты исследования концентрационной и температурной зависимостей удельной проводимости водных растворов аммиака и органических кислот. Более 600 значений $\kappa/\kappa_{\max} - f(c/c_{\max})$ этих растворов слабых электролитов укладываются на единую кривую в широком диапазоне концентраций и температур (рисунок 1.4.а). Помимо этого, в работе [88] рассчитано число молей воды N , приходящейся на 1 моль растворенного вещества, при значении κ_{\max} (рисунок 1.4.б): с ростом молекулярной массы электролита количество вещества растворителя увеличивается от 6 моль (для муравьиной кислоты) до 36 моль (для масляной кислоты).

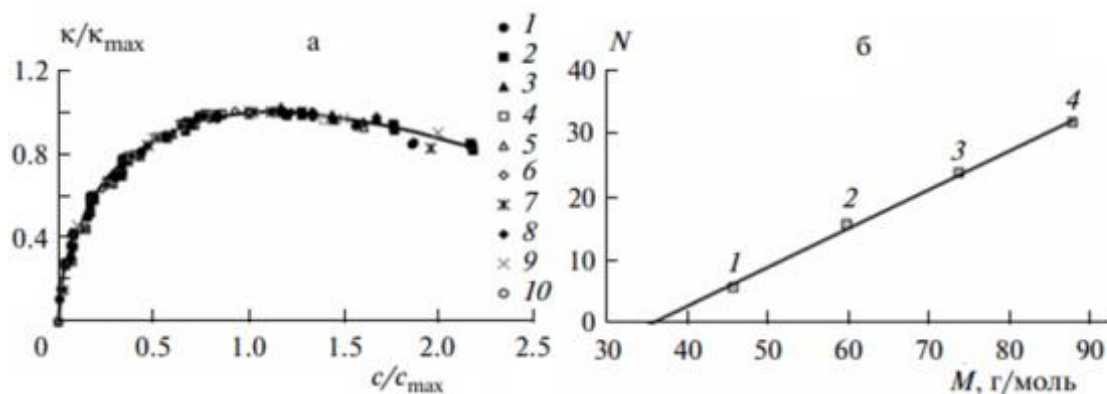


Рисунок 1.4 - Зависимость нормированной ЭП водных растворов НСООН (1), $\text{СН}_3\text{СООН}$ (2), $\text{С}_2\text{Н}_5\text{СООН}$ (3), $(\text{СООН})_2$ (4), $\text{НООССН}(\text{ОН})\text{СН}(\text{ОН})\text{СООН}$ (5), $\text{СlСН}_2\text{СООН}$ (6), $\text{Сl}_2\text{СООН}$ (7), $\text{Сl}_3\text{СООН}$ (8), $\text{С}_3\text{Н}_7\text{СООН}$ (9) кислот и раствора NH_3 (10) от приведенной концентрации (а) и зависимость числа сольватации N НСООН (1), $\text{СН}_3\text{СООН}$ (2), $\text{С}_2\text{Н}_5\text{СООН}$ (3) и $\text{С}_3\text{Н}_7\text{СООН}$ (4) от молярной массы органических кислот (б) [88]

Следует также отметить, что увеличение длины углеродной цепи органических кислот приводит к смещению положения максимума ЭП в сторону меньших концентраций. Такое же смещение максимума при увеличении длины углеродной цепи имеет место и в случае растворов ИЖ в полярных растворителях.

Возникновение максимума удельной ЭП в концентрированных растворах электролитов в работе [88] с использованием представлений о границе полной сольватации (ГПС) [118]. При увеличении концентрации электролита в растворе

сначала число ионов увеличивается, а, следовательно, растет величина удельной ЭП. Когда достигается ГПС – все молекулы растворителя находятся в сольватных оболочках ионов, поэтому при дальнейшем увеличении концентрации из-за нехватки молекул растворителя для полной сольватации катионов и анионов происходит ассоциация ионов, и, как следствие, снижение электропроводности. Рассмотренные в этом разделе представления использованы нами при анализе ЭП концентрированных растворов ИЖ.

1.2.3. Электропроводность растворов; влияние температуры

Увеличение удельной ЭП проводников второго рода (расплавов и растворов электролитов) с ростом температуры качественно объясняется возрастанием подвижности ионов и уменьшением вязкости [83]. Согласно теории абсолютных скоростей реакций [89] и «дырочной» теории ЭП [90] температурная зависимость удельной ЭП растворов может быть описана уравнением Аррениуса:

$$\kappa = \kappa_{\max} \exp\left(-\frac{E_{\kappa}}{RT}\right), \quad (1.18)$$

в котором E_{κ} – энергия активации удельной ЭП, κ_{\max} – предэкспоненциальный множитель, который можно рассматривать как ЭП при абсолютной температуре T , стремящейся к бесконечности.

Энергия активации ЭП традиционно используется для описания температурной зависимости проводимости водных [72,73] и неводных [71,92,93] растворов электролитов. Анализ зависимости логарифма удельной ЭП от обратной температуры показал, что эти зависимости не являются линейными, а температурная зависимость удельной ЭП растворов электролитов в полярных растворителях лучше описывается уравнением Фогеля-Таммана-Фулчера (ФТФ) [94], которое применительно к удельной ЭП можно представить в виде [95]:

$$\kappa = A_{\kappa} \exp\left(-\frac{B}{T - T_g}\right) = \kappa_{\max} \exp\left(-\frac{E_{\kappa}}{R(T - T_g)}\right). \quad (1.19)$$

В уравнении ФТФ (1.19) A_k , B и T_g – эмпирические подгоночные параметры. Следует отметить, что уравнение ФТФ переходит в уравнение Аррениуса (1.18) при условии $A_k = \kappa_{\max}$, $B = E_k / R$ и $T = (T - T_g)$.

Следует отметить, что упомянутое выше отсутствие линейной зависимости логарифма удельной ЭП от обратной абсолютной температуры свидетельствует о возможном существовании зависимости энергии активации ЭП от температуры. Существование такой зависимости для транспортных свойств растворов было впервые рассмотрено Литовицем в работе [96]. В своей работе Литовиц предположил, что энергия активации транспортных свойств E пропорциональна обратному квадрату абсолютной температуры [96]:

$$E = \frac{B_L}{T^2}, \quad (1.20)$$

а температурная зависимость удельной ЭП может быть описана уравнением [98]:

$$\kappa = \kappa_{\max} \exp\left(-\frac{B_L}{RT^3}\right). \quad (1.21)$$

Константа Литовица B_L в уравнении (1.20) связывает энергию активации ЭП E_k с температурой. Анализ E_k растворов ИЖ проводится ниже.

В выполненных на кафедре ОНХ РХТУ им. Д.И. Менделеева работах, посвященных исследованию влияния температуры на ЭП растворов электролитов [91,99,100] E_k удельной ЭП рассчитывалась на основании измерений электропроводности κ_1 , κ_2 , κ_3 при трех температурах T_1 , T_2 , T_3 (обычно через 5 – 10 градусов). В результате представляется возможным определить среднее для интервала температур от T_1 до T_3 значение энергии активации [91,99]:

$$E_k = RT_2^2 \cdot \frac{\kappa_3 - \kappa_1}{\kappa_2 (T_3 - T_1)}, \quad (1.22)$$

где T – абсолютная температура, К; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

В результате этих исследований установлено, что при повышении температуры происходит уменьшение энергии активации удельной ЭП водных растворов электролитов. Причем энергия активации ЭП неорганических солей,

сильных оснований и сильных неорганических кислот изменяется в следующей последовательности [91]:

$$E_{\kappa}(\text{соль}) > E_{\kappa}(\text{основание}) > E_{\kappa}(\text{кислота}).$$

На рисунке 1.5 приведена зависимость энергии активации удельной ЭП 0,1 М водных растворов KI, KOH и H₂SO₄ (а) и концентрированных растворов KOH (б) от температуры [91].

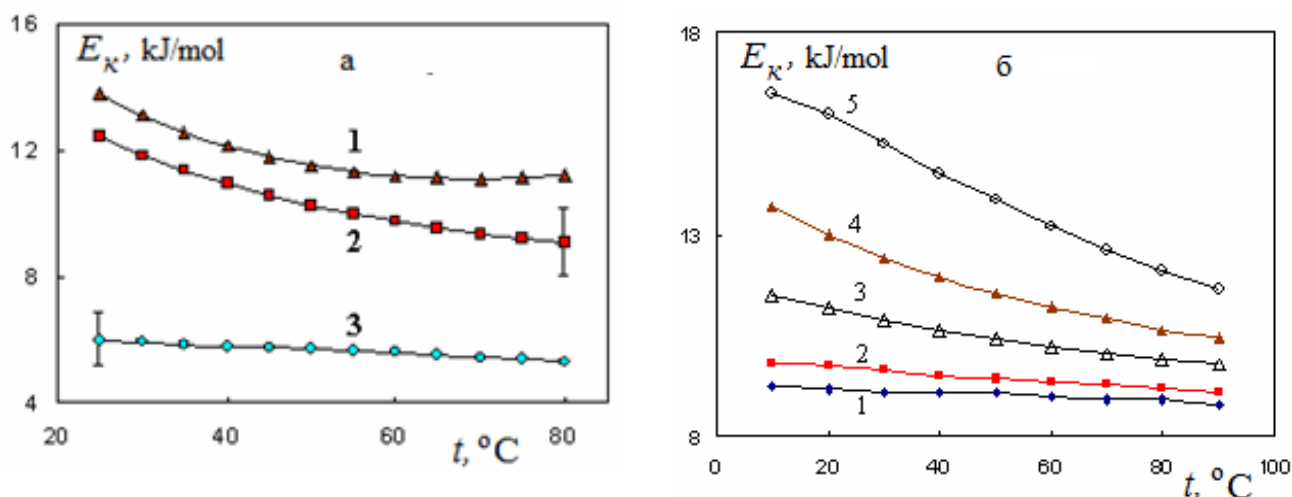


Рисунок 1.5 - Зависимость энергии активации удельной ЭП 0,1 М водных растворов KI, KOH и H₂SO₄ (а) и 0,1 (1), 1,0 (2), 2,0 (3), 5,0 (4), 12,0 М (5) водных растворов KOH от температуры [91]

Уменьшение с ростом температуры энергии активации объясняется разрушением структуры раствора и уменьшением его вязкости [91]. С повышением концентрации электролита происходит увеличение энергии активации удельной ЭП (рисунок 1.5б). При этом энергия активации разбавленных растворов неорганических солей не зависит от концентрации [99].

Анализ температурной зависимости молярной ЭП при бесконечном разведении позволяет определить энтальпию Эйринга активации ЭП $\Delta H_{\lambda_0}^{\ddagger}$ [101]:

$$\ln \lambda_0 + \frac{2}{3} \ln \rho = -\frac{\Delta H_{\lambda_0}^{\ddagger}}{RT} + B. \quad (1.23)$$

В уравнении (1.23) ρ – плотность растворителя, которая позволяет учесть увеличение объема раствора при повышении температуры. Для нахождения

энтальпии Эйринга анализируется зависимость $\ln\lambda_0 + 2/3\ln\rho$ от обратной абсолютной температуры, по тангенсу наклона которой и определяется величина $\Delta H^\ddagger_{\lambda_0}$. Проведенное в работе [91] сопоставление результатов расчета энергии активации с учетом и без учета плотности раствора показало, что эти величины совпадают в пределах погрешности их определения.

Уменьшение вязкости раствора η с ростом температуры способствует повышению значений ЭП растворов. В начале XX века П. Вальденом было предложено уравнение, связывающее молярную ЭП λ раствора с его вязкостью η [83],

$$\lambda\eta = const, \quad (1.24)$$

названное правилом Вальдена [83]. Согласно этому правилу при повышении температуры молярная ЭП раствора электролита возрастает прямо пропорционально значению $1/\eta$. Однако, данные, полученные экспериментально, обнаруживают систематические отклонения от этого правила [102].

В работе [99] показано, что лучший результат получается, если помимо вязкости уравнение (1.24) дополнить величинами ДП ε и абсолютной температурой T :

$$\lambda\eta/(\varepsilon_s T) = const'. \quad (1.25)$$

Уравнение (1.25) отличается от уравнения (1.24), тем, что в знаменателе стоит произведение $\varepsilon_s T$. Как показано в работе [46] для водных растворов неорганических солей в интервале температур 0 – 100 °С остается неизменным отношение $\lambda_0\eta/(\varepsilon_s T)$, поэтому правило Вальдена в работе [46] рекомендовано использовать в виде уравнения (1.25). Физический смысл соотношения (1.25) рассматривается в следующем разделе.

1.2.4. Электропроводность растворов и диэлектрические свойства растворителя

Для установления причины влияния температуры на удельную ЭП растворов неорганических солей и установления связи удельной ЭП этих растворов с диэлектрическими свойствами растворителя на кафедре ОНХ РХТУ

им. Д.И. Менделеева было предложено использовать предельную высокочастотную (ВЧ) ЭП κ_{∞} – отношение абсолютной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_s \varepsilon_0$ к времени дипольной диэлектрической релаксации τ [46,47,99,103-105]:

$$\kappa_{\infty} = \frac{\varepsilon_s \varepsilon_0}{\tau} . \quad (1.26)$$

В уравнении (1.26) ε_s – статическая диэлектрическая проницаемость (ДП), ε_0 – абсолютная ДП вакуума ($\varepsilon_0=8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м).

В результате проведенных исследований было установлено, что энергия активации предельной ВЧ ЭП $E(\kappa_{\infty})$ воды уменьшается при повышении температуры также как и энергия активации удельной ЭП растворов неорганических электролитов. При этом для разбавленных растворов неорганических солей в пределах погрешности эксперимента $E(\kappa_{\infty})$ совпадает с энергией активации E_k , неорганических солей, рисунок 1.6 [99].

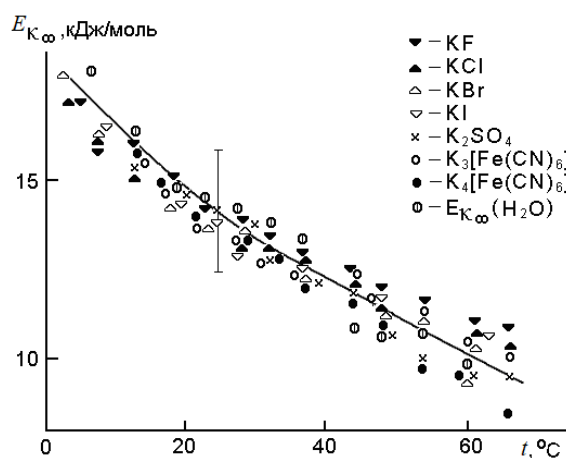


Рисунок 1.6 -
Зависимость энергии
активации ЭП 0,1 М
растворов солей калия и
предельной ВЧ ЭП воды от
температуры [99]

Поскольку энергия активации удельной ЭП растворов E_k совпадает с энергией активации предельной ВЧ ЭП воды $E(\kappa_{\infty})$ в работе [99] было высказано предположение о том, что при повышении температуры удельная ЭП водных растворов должна повышаться прямо пропорционально предельной высокочастотной ЭП воды, что и было подтверждено экспериментально, рисунок 1.7.

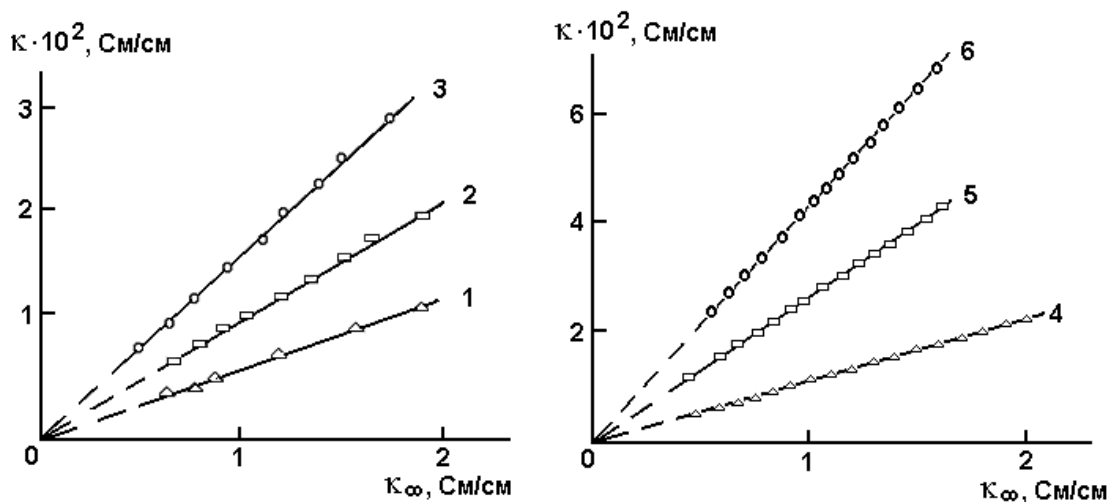


Рисунок 1.7 - Зависимости удельной ЭП 0,1 М водных растворов LiCl (1), KNO₃ (2), Ca(NO₃)₂ (3), KF (4), K₂SO₄ (5) и K₃[Fe(CN)₆] (6) от предельной ВЧ ЭП воды [99]

В работе [99] было показано, что удельная ЭП водных растворов κ не может превышать величину предельной ВЧ ЭП воды κ_∞ и составляет некоторую долю k ($k \leq 1$) от предельной ВЧ ЭП растворителя:

$$k = \frac{cN}{c_0}. \quad (1.27)$$

В уравнении (1.27) c и c_0 – концентрации электролита (моль/л) и растворителя (55,5 моль/л) соответственно, N – количество молей воды, связанных с одним молем электролита [99]. В результате зависимость удельной ЭП водных растворов электролитов от предельной ВЧ ЭП воды предложено описывать уравнением [99]:

$$\kappa = k\kappa_\infty = \frac{cN}{c_0} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_s}{\tau}, \quad (1.28)$$

Величина N уменьшается с увеличением концентрации электролита, рисунок 1.8, и в концентрированных водных растворах хлоридов лития, натрия и калия оказывается равной координационным числам катионов (соответственно 5, 6 и 8) [99]. Для неводных растворов величину N можно рассматривать в качестве сольватных чисел ионов. Величины N для 0,1 М водных растворов и при бесконечном разведении ($N_{c=0}$) для некоторых неорганических солей приведены в таблице 1.5.

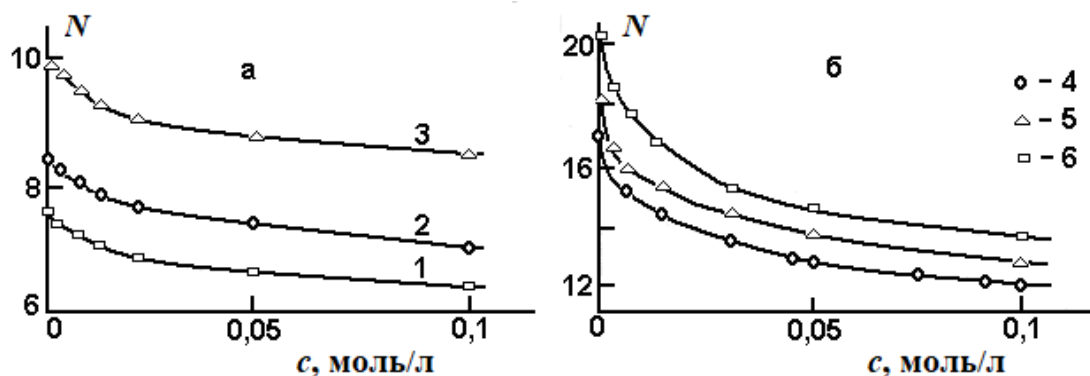


Рисунок 1.8 - Зависимость числа молей воды, связанных с одним молем электролита в водных растворах хлоридов лития (1), натрия (2), калия (3) (а); магния (4) и кальция (5), а также сульфата калия (6); $t=25$ °C [99]

Таблица 1.5 - Величины N для 0,1 М водных растворов некоторых солей и $N_{c=0}$; $t=25$ °C [99].

Соль	N	$N_{c=0}$	Соль	N	$N_{c=0}$
LiCl	6,37	7,63	Na ₂ SO ₄	10,5	17,0
NaCl	7,09	8,39	K ₂ SO ₄	13,5	20,3
KF	7,20	8,55	MgCl ₂	12,1	17,2
KCl	8,53	9,94	CaCl ₂	13,1	18,0
KBr	8,70	10,0	K ₃ [Fe(CN) ₆]	20,9	34,7
KI	8,70	9,98	K ₄ [Fe(CN) ₆]	21,9	49,0

Как следует из табл. 1.5, с увеличением размера катионов и анионов и увеличением их числа в молекуле электролита происходит возрастание величины N – числа молей растворителя, связанных с одним молем электролита.

Для молярной ЭП при бесконечном разведении λ_0 в работе [46] установлена описываемая уравнением (1.25) связь между λ_0 , η и ϵ . Поскольку при повышении температуры время дипольной диэлектрической релаксации τ возрастает прямо пропорционально отношению η/T , то уравнение (1.25) можно переписать в виде:

$$\lambda_0\tau/\epsilon_s = \text{const}'' \quad (1.29)$$

Отношение ϵ_s/τ пропорционально предельной ВЧ ЭП растворителя. Поэтому уравнение (1.29) можно представить в виде [46]:

$$\lambda_0 = K \cdot \kappa_\infty, \quad (1.30)$$

т.е. при повышении температуры молярная ЭП при бесконечном разведении (как и удельная ЭП растворов) должна увеличиваться прямо пропорционально предельной ВЧ ЭП растворителя. Существование описываемой уравнением (1.28) пропорциональности $\kappa = k \cdot \kappa_{\infty}$ подтверждено для водных и неводных растворов неорганических солей [46].

1.3. Электропроводность растворов ионных жидкостей

1.3.1. Электропроводность разбавленных растворов ионных жидкостей и ассоциация ионов

Проводимость разбавленных растворов ИЖ в полярных растворителях анализируется с целью определения термодинамических параметров ионной ассоциации и энтальпии активации молярной ЭП при бесконечном разбавлении. Для этого используются соответствующие уравнения, анализ и обобщение которых приведено в обзорах [33,50,106].

Большинство ИЖ в полярных растворителях с диэлектрической проницаемостью в несколько десятков относительных единиц (в том числе в ДМФА и в ДМСО), как правило, слабо ассоциированы и их константы ассоциации не превышают 20 – 30 л/моль [107-111]. Использование кондуктометрических данных для определения небольших величин K_a в растворах является достаточно трудной задачей и, по мнению Маркуса и Хефтера [112], позволяет провести лишь грубую оценку величин K_a . Тем не менее, как показано в работах [113-115], этот метод применим, для сравнения поведения слабо ассоциирующих систем в полярных растворителях, величины констант ассоциации в которых выше величин K_a галогенидов щелочных металлов в воде [116]. Вышесказанное свидетельствует о том, что значения констант ассоциации слабо ассоциированных электролитов (в особенности, если $K_a < 10$) следует рассматривать как оценочные величины. Более подробный анализ констант ассоциации представлен в следующем разделе.

Зависимость ЭП разбавленных растворов ИЖ анализируется, как правило, в терминах молярной ЭП λ с использованием уравнений теории растворов электролитов. При этом в координатах $\lambda - c^{1/2}$ для растворов ИЖ обычно получается, линейная или слегка вогнутая, при концентрации, стремящейся к нулю, зависимость [117,119]. По аналогии с растворами сильных электролитов уменьшение молярной ЭП с ростом концентрации в растворах ИЖ объясняется электрофоретическим и релаксационным эффектами [45].

Удельная κ и молярная λ ЭП ионных жидкостей и их растворов в полярных растворителях являются их важнейшей характеристикой, поскольку, как было отмечено выше, в значительной степени определяют их применение, в частности в различных электрохимических устройствах [17-21]. Исследования величин κ и λ ИЖ, а также их температурные и концентрационные зависимости проводятся с конца XX века и активно продолжаются в настоящее время.

Удельная ЭП разбавленных растворов ИЖ в полярных растворителях монотонно увеличивается с ростом концентрации в результате увеличения концентрации ионов, образующихся при диссоциации ИЖ. На основании результатов измерений ЭП разбавленных растворов ИЖ в полярных растворителях представляется возможным рассчитать величину молярной ЭП при бесконечном разведении λ_0 и константу ассоциации K_a . В настоящее время в литературе опубликованы работы, связанные с результатами определения λ_0 и K_a в основном для ИЖ на основе катиона 1-алкил-3-метил-имидазолия ($[Rmim]^+$, $R = C_nH_{2n+1}$). Следует отметить, что если величины λ_0 в этих работах достаточно хорошо согласуются друг с другом (расхождение величин λ_0 не превышает 5-10 %), то константы ассоциации K_a , могут существенно различаться (погрешность определения констант ассоциации, как правило, в два раза больше погрешности λ_0). Проведенное нами [121] сопоставление величин молярной ЭП при бесконечном разведении λ_0 и констант ассоциации K_a ионных жидкостей на основе катиона 1-бутил-3-метил-имидазолия в метаноле и ацетонитриле при 25°C [109,110,120, 122-128] показывает, что в метанольном растворе тетрафторбората 1-бутил-3-метилимидазолия ($[Bmim][BF_4]$) K_a по данным работы [109] оказалась почти в

полтора раза меньше, чем в работе [122]. Величины λ_0 по данным этих работ отличаются всего на 4 %. Константы ассоциации этой же ИЖ в ацетонитриле близки по данным работ [78] и [110] (отличие величин K_a не превышает 15 %), но существенно отличаются от величины K_a (712 л/моль), полученной в работе [123]. Такое же большое отличие наблюдается для констант ассоциации гексафторфосфата $[\text{Bmim}]^+$ в этом растворителе по данным работы [123] (683 л/моль) от данных работ [70] (15,6 л/моль) и (27,0 л/моль) [124]. В ацетонитриле существенно (более, чем в восемь раз) отличаются и константы ассоциации хлорида $[\text{Bmim}]^+$, опубликованные в работах (88,5 л/моль) [124] и (725,21 л/моль) [125].

В разбавленных водных растворах ионные жидкости, включающие катион имидазолия, слабо ассоциированы. По данным работы [120] для хлоридов имидазолия $2,5 \leq K_a \leq 6$ л/моль. Константа ассоциации для галогенидов $[\text{Bmim}]^+$ меньше 10 л/моль [126]. Для $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ $K_a=0,19$ л/моль [127]. В работе же [123] константа ассоциации явно завышена – составляет 70 – 100 л/моль для бромидов 1-алкил-3-метилимидазолия (алкил – C_4 , C_6 , C_8 , C_{10} и C_{12}) и 105 л/моль для $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$.

Исследования ацетонитрильных растворов ИЖ на основе катиона 1-децил-3-алкилимидазолия [128] показали, что значения констант ассоциации ионных жидкостей зависят не только от природы и размера органического катиона, но и от аналогичных характеристик аниона. Галогениды оказались более ассоциированы, чем гексафосфаты, степень ассоциации которых, в свою очередь, оказалась выше, чем у тетраборатов.

В работе [129] с помощью молекулярно-динамического моделирования и ЯМР-спектроскопии было установлено, что контактные ионные пары, образующиеся в чистых апротонных ионных жидкостях, сохраняются и в водных растворах до достижения критической мольной доли воды. Исследования проводились для 5 ионных жидкостей: нитрат 1-бутил-3-метилимидазолия $[\text{Bmim}][\text{NO}_3]$, нитрат N-бутилхолина $[\text{Bu-choline}][\text{NO}_3]$, нитрат 1-бутил-4-метилпиридиния $[\text{BuPy}][\text{NO}_3]$, нитрат бутил-1-метилпирро-лидиния $[\text{Pyr}_{14}][\text{NO}_3]$,

и нитрат 1-бутил-1-метилпиперидиния [PP₁₄][NO₃]. При увеличении мольной доли воды в растворе (например, 0,83 для [BuPy][NO₃]), контактные ионные пары трансформируются в сольватноразделенные ионные пары за счет образования водородных связей между ионами ионных жидкостей и водой. При дальнейшем разбавлении, ионы подвергались полной гидратации. На основании ЯМР-спектроскопии, авторы работы [129] сделали вывод о том, что мольная доля воды в растворе для данного перехода зависит от структуры катиона.

Несовпадение опубликованных в различных работах величин K_a отмечается в литературе [78,117,123,127]. В работе [78] указано, что возможная причина отличия констант ассоциации может быть связана с различной процедурой обработки кондуктометрических данных. В частности, в работах [78,122,123] для обработки кондуктометрических данных используется уравнение электропроводности Ли-Уитона [57-59], а в работах [109,110,124-127] – уравнение Фуосса-Джастиса для анализа кондуктометрических данных разбавленных растворов в рамках предложенной Бартелем с сотр. [51] «Химической модели низких концентраций» (the low concentration Chemical Model – lcCM). В работе [125] величины λ_0 и K_a рассчитывались с использованием уравнения Фуосса [130]. Использование различных уравнений электропроводности является первой причиной отмеченного выше расхождения констант ассоциации. Сравнить эти величины следует только в рамках одного расчетного уравнения, что, например, корректно проведено в работе [131].

Второй причиной расхождения величин констант ассоциации, возможно, является использование различной процедуры измерения электрического сопротивления раствора R , в частности, анализ частотной его зависимости для исключения влияния поляризационных процессов. В работах [78,122-126] такой анализ не проводился и измерения R проводились на одной частоте (1 кГц [78,122,125], 1,1 кГц [123] и 1 МГц [126]).

Измеряемое экспериментально электрическое сопротивление раствора в кондуктометрической ячейке R уменьшается с ростом частоты F . Для повышения точности кондуктометрических измерений рекомендуется экстраполировать

измеряемое сопротивление к бесконечной частоте, т.е. анализировать зависимость измеряемого сопротивления R от частоты F в координатах $R - 1/F$ [56,111]. Эта процедура применялась в работах [109-110, 127]. Вместе с тем для исключения влияния поляризационных процессов на электродах используются также зависимости $R - 1/F^{0.5}$ [106] и $R - 1/F^2$ [132].

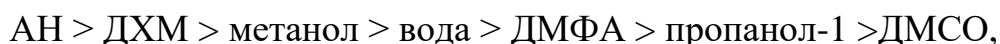
Одной из важных характеристик ИЖ является их гигроскопичность. Изучению влияния воды на физико-химические свойства ионных жидкостей посвящено большое количество исследований.

В статье [133] показано, что содержание несвязанной в сольватные оболочки (свободной) воды в бинарной смеси вода – ИЖ на основе имидазолия зависит от температуры и концентрации ионной жидкости. В растворах 1-бутил-3-этилимидазолий хлорида при концентрациях ниже 1,435 моль/кг влияние температуры и длины алкильной цепи на количество свободной воды не значительно. В растворах хлоридов 1,3-диметилимидазолия [Dmin] содержание свободной воды уменьшается при повышении температуры, а в растворах хлоридов 1-бутил-2-метилимидазолия [Bmin] количество свободной воды увеличивается, что показывает влияние длины алкила цепь на гидрофобность ионных жидкостей.

Квантовый расчет выявил [134], что в ионных жидкостях на основе имидазолия [Emim][BF₄] и [Bmim][BF₄] степень диссоциации определяется в основном анионом. Катионы [Bmim]⁺ имеют более прочные водородные связи с анионом, по сравнению с катионами [Emim]⁺, в следствии чего диссоциация первых снижается.

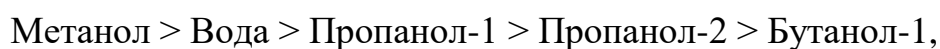
Автор работы [117] обращает внимание на то, что в интервале температур 273,15 – 303,15 К значения λ для тетрафторбората 1-этил-3-метилимидазолия и тетрафторбората 1-бутил-3-метилимидазолия в дихлорметане (ДХМ) меньше, чем в ДМФА, 1,3 – диметиламина (ДМАА), воде и пропанол-1. С повышением температуры, значения λ раствора для одного растворителя изменяются незначительно, в отличие от изменения значений молярной ЭП в разных

растворителях. Если рассмотреть растворители протонного и апротонного характера, электропроводность уменьшается в следующем порядке [117]:



что связано с увеличением вязкости в этом ряду.

Свойства растворителя оказывают существенное влияние на значение молярной проводимости. Данные автора [117], представленные на рисунке 1.9, демонстрируют снижение ЭП растворов ИЖ как в протонных, так и в апротонных растворителях с увеличением вязкости последних. Для протонных растворителей проводимость уменьшается в порядке:



для апротонных:

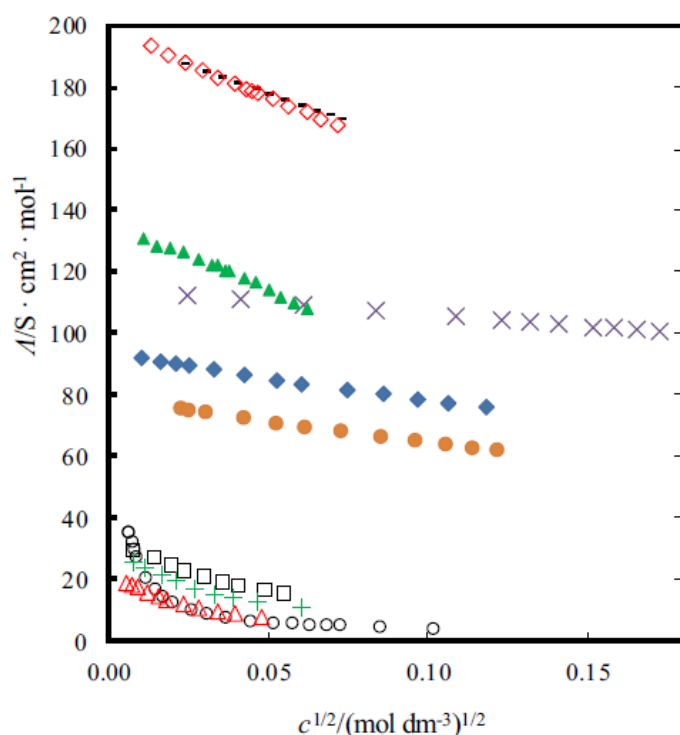


Рисунок 1.9 - Зависимость молярной проводимости растворов $[\text{emim}][\text{BF}_4]$ от $c^{1/2}$ в различных растворителях при 298,15 К: \diamond АН, \blacktriangle метанол, \times вода, \blacklozenge ДМФА, \bullet ДМАА, \square пропанол-1, $+$ пропанол-2, \triangle бутанол-1, \circ ДХМ [117]

Если ЭП увеличивается с уменьшением вязкости растворителя, то константа ассоциации возрастает с уменьшением его ДП, таблица 1.6.

Представленные на рисунке 1.9 и в таблице 1.6 результаты указывают на то, что за счет независимой их сольватации ионы менее связаны в растворителях, обладающих высоким значением ДП.

Таблица 1.6 - Сравнение значений констант ассоциации (K_a) [emim][BF₄] и [Bmim][BF₄] в различных растворителях с относительной диэлектрической проницаемостью ϵ [117].

Растворитель	ϵ	K_a	
		[emim][BF ₄]	[Bmim][BF ₄]
1	2	3	4
ДХМ	8,82	595110	478920
Бутанол-1	17,58	2671	2780
Пропанол-2	19,45	1662	1780
Пропанол-1	20,45	943	987
Метанол	32,63	66,1	37,7
АН	35,96	15,9	17,9
ДМАА	38,75	14,8	10,2
ДМФА	36,81	11,3	10,6
ДМСО	46,52	-	4,6
Вода	78,36	0,89	0,16

Авторы работы [135] синтезировали 8 ионных жидкостей с катионом 1-бутил-3-алкилимидазолия (алкил = C₄H₉, C₈H₁₇ или C₁₀H₂₁) и анионами Br⁻, BF₄⁻ и PF₆⁻ и исследовали физико-химические свойства их смесей с ацетонитрилом. В этой работе установлено, что ЭП растворов ИЖ с одинаковым катионом, но разным анионом возрастает в ряду Br⁻ < BF₄⁻ < PF₆. Такое увеличение было объяснено тем, что большие ионы имеют меньшую сольватную оболочку, поэтому их подвижность в растворе выше [135].

В ДМФА и ДМСО ассоциация ИЖ мало исследована. В работе [136] в интервале температур 10 – 45 °С кондуктометрическим методом с использованием уравнения Фуосса [130] изучена ассоциация тетрафторборатов 1-этил-3-метил- и 1-бутил-3-метилимидазолия ([Emim][BF₄] и [Bmim][BF₄]). В результате установлено, что [Emim][BF₄] немного сильнее ассоциирован, чем [Bmim][BF₄]: его константа ассоциации при повышении температуры

увеличивается от $10,48 \pm 0,16$ при $10\text{ }^\circ\text{C}$ до $12,72 \pm 0,18$ при $45\text{ }^\circ\text{C}$ (для $[\text{Vmim}][\text{BF}_4]$ в этом интервале температур происходит увеличение K_a от $9,77 \pm 0,12$ до $11,96 \pm 0,05$) [136]. Таким образом, ИЖ с меньшим по размеру катионам ($[\text{Emim}]^+$) по данным этой работы слабее ассоциирован, чем с большим ($[\text{Vmim}]^+$).

На основе анализа температурной зависимости констант ассоциации в работе [136] рассчитаны энергия Гиббса, энтропия и энтальпия ассоциации. Энтропия и энтальпия ассоциации, как оказалось, зависят от температуры. При этом, если энтропия ассоциации ΔS°_A $[\text{Emim}][\text{BF}_4]$ и $[\text{Vmim}][\text{BF}_4]$ при повышении температуры от 10 до $45\text{ }^\circ\text{C}$ увеличилась примерно в 1,3 раза (от ~ 30 до ~ 39 Дж/(моль·К)), то энтальпия ассоциации ΔH°_A в этом интервале температур повысилась для $[\text{Emim}][\text{BF}_4]$ от 3200 при $10\text{ }^\circ\text{C}$ до 5110 Дж/моль при $45\text{ }^\circ\text{C}$ (т.е. $\sim 1,6$ раза) и от 2920 при $10\text{ }^\circ\text{C}$ до 5370 Дж/моль при $45\text{ }^\circ\text{C}$ (т.е. $\sim 1,8$ раза) для $[\text{Vmim}][\text{BF}_4]$. Установленное в рассматриваемой работе [136] увеличение энтропии и энтальпии ассоциации с ростом температуры не характерно для растворов ИЖ в полярных растворителях и используется только в работах Борунь с соавторами [117,127,131,136]. В большинстве рассмотренных выше работ, посвященных изучению ассоциации ИЖ в растворах, величины ΔH°_A и ΔS°_A в пределах погрешности их определения считаются не зависящими от температуры.

Энергия активации Эйринга $\Delta H_\lambda^\ddagger$, подсчитанная в работе [136] на основе уравнения (1.23) оказалась равной 8541 и 8669 Дж/моль соответственно для $[\text{Emim}][\text{BF}_4]$ и $[\text{Vmim}][\text{BF}_4]$, т.е. выше на 130 единиц для большего по размеру катиона $[\text{Vmim}]^+$. При этом молярная ЭП при бесконечном разведении уменьшается с увеличением размера катиона [136].

В работе [137] исследована ассоциация хлорида и тетрафторбората 1-бутил-3-метилимидазолия ($[\text{Vmim}]^+$) в метаноле и ДМСО. Параметры ассоциации этих ИЖ определялись с использованием «Химической модели низких концентраций» [51]. В результате было установлено, что в ДМСО исследованные ИЖ слабее ассоциированы, чем в метаноле. При этом если для $[\text{Vmim}][\text{BF}_4]$ наблюдается тенденция незначительного повышения константы ассоциации при возрастании температуры, то для $[\text{Vmim}][\text{Cl}]$ с ростом температуры константа ассоциации

проходит через минимум в ДМСО и метаноле. Авторы этой работы подчеркивают, что температурная зависимость констант ассоциации не велика. Поэтому, по-видимому, в рассматриваемой работе не определены энергия Гиббса, энтальпия и энтропия ассоциации исследованных ИЖ.

Энергия активации Эйринга $\Delta H_{\lambda}^{\ddagger}$, подсчитанная на основе уравнения (1.23) оказалась равной $8,85 \pm 0,02$ и $13,37 \pm 0,15$ кДж/моль соответственно метаноле и ДМСО для $[\text{Vmim}][\text{BF}_4]$ и $9,27 \pm 0,02$ и $13,97 \pm 0,15$ для $[\text{Vmim}][\text{Cl}]$ в метаноле и в ДМСО [137]. При этом авторы подчеркивают, что энергия активации Эйринга сильно зависит от природы растворителя и слабо – от природы растворенной ИЖ. И это не объясняется отличием вязкости растворителей, поскольку $\Delta H_{\lambda}^{\ddagger}$ выше, чем энтальпия вязкого течения чистого растворителя. Как ниже будет показано, дифференциация растворителей по энтальпиям активации Эйринга обусловлена различной температурной зависимостью диэлектрических характеристик этих растворителей.

1.3.2. Электропроводность концентрированных растворов ионных жидкостей и энергия ее активации

Особенностью изучения концентрированных растворов ИЖ является возможность анализировать ЭП во всем интервале концентраций, поскольку ИЖ, как правило, неограниченно растворимы в полярных растворителях. Уравнение Кастила Амиса (1.17) в настоящее время используется для описания зависимости удельной ЭП растворов ИЖ от концентрации [97,98,106,138-140]. В работе [106] было показано, что в растворах ИЖ в полярных растворителях молярную концентрацию m ИЖ в уравнении (1.4) можно заменить на мольную долю x . Мольная доля ИЖ x в качестве концентрации используется в настоящее время в уравнении (1.17) для описания концентрированных растворов ИЖ также в работах [97,98,138-140]. В работах [78,98,139,157] не рассмотрена и не использована предложенная Кастилом и Амисом [61] возможность обобщения концентрационных и температурных зависимостей удельной ЭП растворов ИЖ в координатах $\kappa/\kappa_{\max} - m/m_{\max}$.

На зависимости удельной ЭП концентрированных растворов ИЖ в полярных растворителях от состава, так же как и в растворах электролитов, появляется максимум. Удельная ЭП зависит от концентрации ионов в единице объема. Поэтому предпочтительно анализировать изменение ЭП концентрированных растворов ИЖ в зависимости от молярной концентрации. Выражение концентрации ИЖ в мольных [78,106,138,139,141-145] или массовых [95] и объемных [155] долях, а также использование молярной концентрации [146,147], менее информативно, чем использование молярной концентрации [75,106,125,148,149]. Здесь важно отметить, что при повышении температуры в результате снижения плотности раствора уменьшается концентрация растворенной ИЖ. Этот факт также необходимо учитывать при анализе кривых $\kappa - c$ и интерпретации полученных закономерностей.

Существование концентрационного максимума ЭП качественно объясняется диссоциацией ИЖ в разбавленных растворах и ассоциацией их ионов в концентрированных [148]. При увеличении длины входящего в состав иона ИЖ углеводородного радикала происходит снижение величины κ_{\max} , а положение максимума смещается в сторону более низких концентраций [75,77-79,97,139,140,150]. С ростом температуры происходит увеличение максимальной удельной ЭП κ_{\max} , а отвечающая ей величина c_{\max} смещается вправо, т.е. в сторону более высоких концентраций [78,139,140,148]. В таблице 1.7 приведены величины концентрации c_{\max} , и отвечающие им значения максимальной удельной ЭП κ_{\max} некоторых ионных жидкостей в ацетонитриле (АН), воде, метаноле, пропиленкарбонате (ПК) и ДМСО

По данным работы [75] в ацетонитриле для тетрафторбората 1-этил-3-метилимидазолия ([Emim][BF₄]) максимум удельной ЭП наблюдается в интервале концентраций $\sim 2 - 2,5$ М, а для тетрафторбората 1-бутил-3-метилимидазолия ([Bmim][BF₄]) – в области концентраций 1,5 – 2,0 М. [78,106].

Эти величины совпадают с представленными в таблице (1.7) значениями c_{\max} [Emim][BF₄] и [Bmim][BF₄] в АН по данным работ [78,106] в этом растворителе. В интервале концентраций 1,5 – 2,0 М также наблюдается

максимум удельной ЭП тетрафторбората 1-бутил-4-метилпиридиния ([Bmpy][BF₄]) в ацетонитриле [149].

Таблица 1.7 - Величины концентрации (c_{\max} , моль/л), и отвечающие им значения максимальной удельной ЭП (κ_{\max} , См/м) некоторых ионных жидкостей в различных растворителях при 25 °С

ИЖ	Растворитель	c_{\max}	κ_{\max}	Литература
[Emim][BF ₄]	АН	2,165	6,94	[106]
[Emim][BF ₄]	АН	2,14*	6,999	[78]
[Bmim][BF ₄]	АН	1,622	5,19	[106]
[Bmim][BF ₄]	АН	1,76*	5,219	[78]
[Hmim][BF ₄]	АН	1,427	4,25	[106]
[Hmim][BF ₄]	АН	1,17*	4,238	[78]
[Bmim][PF ₆]	АН	1,338	5,39	[106]
[Emim][NTf ₂]	АН	0,087**	5,791	[97]
[Bmim][NTf ₂]	АН	0,077**	4,843	[97]
[Bpy][NTf ₂]	АН	0,0747**	4,012	[139]
[Hpy][NTf ₂]	АН	0,0611**	3,399	[139]
[Emim][BF ₄]	Вода	3,376	9,24	[106]
[Bmim][BF ₄]	Вода	2,910	5,21	[106]
[Bmim][BF ₄]	Вода (30 °С)	2,82	4,710	[151]
[Bmim][DCA]	Вода	2,952	4,99	[106]
[Bmim][BF ₄]	Метанол	2,662	4,26	[106]
[Bmim][BF ₄]	ПК	1,583	1,346	[106]
[Bmim][BF ₄]	ДМСО	1,457	1,715	[106]
[Bmpy][NTf ₂]	ДМФА	1,003	1,969	[152]

*) Значения молярной концентрации определены с использованием данных, приведенных в работе [106].

**) Концентрация приведена в мольных долях

В водном растворе [Bmim][BF₄] максимум удельной ЭП достигается при концентрации 2,82 М по данным работы [151] и при концентрации 2,910 М по данным работы [106]. С увеличением молярной массы растворителя происходит сдвиг концентрации максимальной ЭП [Bmim][BF₄] в сторону меньшего содержания ИЖ: в метаноле эта концентрация составляет 2,66 М, а в ДМСО и пропиленкарбонате 1,5 – 1,6 М, таблице (1.7). Для [Bmim][BF₄] в различных растворителях выполняется следующая закономерность изменения величины κ_{\max} :

$$\kappa_{\max} (\text{вода}) > \kappa_{\max} (\text{АН}) > \kappa_{\max} (\text{метанол}) > \kappa_{\max} (\text{ДМСО}) > \kappa_{\max} (\text{ПК}).$$

Причина существования данной закономерности рассматривается в главе 3 диссертации.

В пропиленкарбонатных растворах тетрафторборатов 1-алкил-3-метилимидазолия (алкил: этил, пропил, бутил), например, концентрация $c_{\max} \sim 3$ (этил), ~ 2 (пропил) и $\sim 1,5$ моль/л (бутил) [75]. При этом с увеличением длины углеводородного радикала возрастает вязкость, снижается плотность и удельная ЭП раствора. Для растворов бис(трифторметилсульфонил)имида N-бутил-N-метилпирролидиния в метаноле при повышении температуры от 20 до 45 °С концентрация максимума удельной ЭП увеличивается от 1,1 до 1,6 моль/л [148], а в пропиленкарбонате – от 1,21 до 1,51 моль/л [138].

Используя теорию псевдорешеток [153] применительно к растворам ИЖ, авторы работы [154] получили, по их мнению, для всех исследованных водных и этанольных растворов универсальную зависимость $\kappa - c$ без подгоночных параметров. Эта зависимость предсказывает нормированную электропроводность κ/κ_{\max} смеси ИЖ с полярными растворителями и представляет собой параболу, описываемую уравнением [154]:

$$\frac{\kappa}{\kappa_{\max}} = \frac{c}{c_{\max}} \left(2 - \frac{c}{c_{\max}} \right), \quad (1.31)$$

в котором κ – удельная ЭП при концентрации c , κ_{\max} – максимальная при данной температуре удельная ЭП, c_{\max} – соответствующая этой ЭП молярная концентрация ИЖ. Построение кривых нормированной электропроводности κ/κ_{\max} в зависимости от нормированной концентрации c/c_{\max} показало, что на единую

кривую в координатах $\kappa/\kappa_{\max} - c/c_{\max}$, как и в водных растворах электролитов [99], укладываются нормированные значения ЭП всех исследованных бинарных систем.

Выражение (1.31) выполняется при концентрациях ИЖ, для которых $c/c_{\max} < 2$. Для более концентрированных растворов авторы работы [77] предлагают расширенную версию уравнения (1.31) в виде:

$$\frac{\kappa}{\kappa_{\max}} = \frac{c}{c_{\max}} \left(2 - \frac{c}{c_{\max}}\right) + D^* \frac{c}{c_{\max}} \left(2 - \frac{c}{c_{\max}}\right)^2 + E^* \frac{c}{c_{\max}} \left(2 - \frac{c}{c_{\max}}\right)^3, \quad (1.32)$$

в котором D^* и E^* – подгоночные параметры. Уравнение (1.32) описывает зависимость нормированной ЭП от нормированной концентрации во всем интервале концентраций [77].

Теория псевдорешеток [153,154] использована в работе [140] для объяснения существования максимума удельной ЭП растворов шести ИЖ на основе катионов имидазолия в гамма-бутиролактоне (ГБЛ). Используя в качестве концентрации объемную долю ИЖ ϕ , авторы работы [140] проанализировали зависимость нормированной удельной ЭП κ/κ_{\max} от нормированной объемной доли ϕ/ϕ_{\max} , рисунок 1.10.

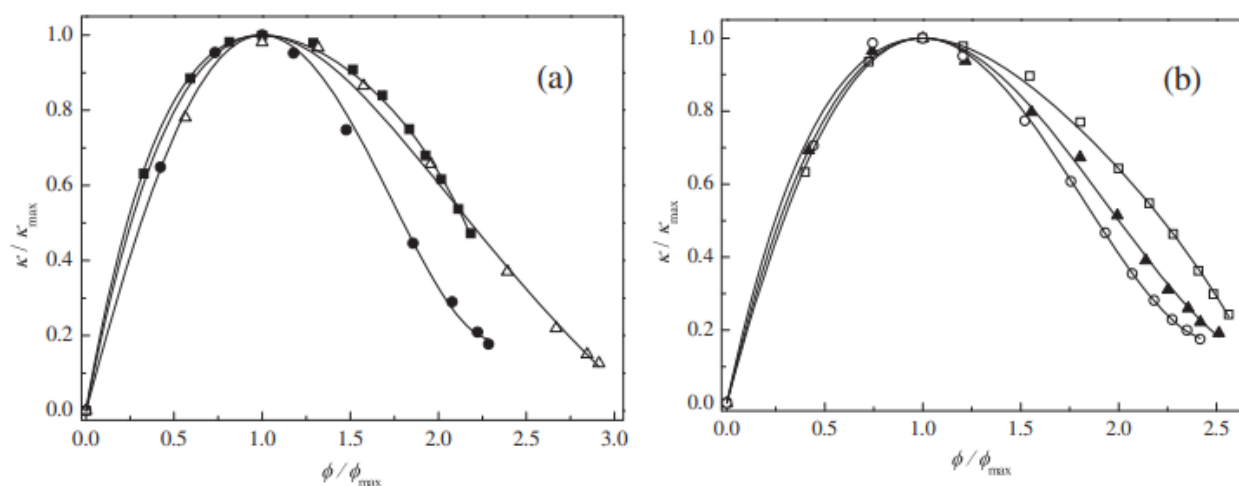


Рисунок 1.10 - Зависимость нормированной ЭП κ/κ_{\max} от нормированной концентрации ϕ/ϕ_{\max} {ИЖ + ГБЛ} для различных бинарных смесей при $T=298,15$ К:
 (a) (■) {[Emim][NTf₂] + ГБЛ}, (●) {[Hmim][NTf₂] + ГБЛ} и (Δ) {[Omim][NTf₂] + ГБЛ};
 (b) (□) {[Emim][NTf₂] + ГБЛ}, (▲) {[Pmmim][NTf₂] + ГБЛ} и (○) {[Bmim][NTf₂] + ГБЛ} [140]

Теория псевдорешеток [153,154], по мнению авторов работы [140], дает теоретическое объяснение существования максимума на зависимости удельной ЭП от состава смеси ИЖ – полярный растворитель «в терминах перехода от области разбавленных растворов с высокой подвижностью частиц к области концентрированных растворов, в которой доминируют частицы с низкой подвижностью» [140]. Авторы этой работы считают, что рассматриваемая теория хорошо предсказывает появление максимума на зависимости удельной ЭП от состава раствора, однако не обращают внимание на возможность использования представленных на рис 1.10 кривых $\kappa/\kappa_{\max} - \varphi/\varphi_{\max}$ для обобщения концентрационной зависимости удельной ЭП различных ИЖ в ГБЛ.

В водных растворах ИЖ для описания зависимости удельной электропроводности от концентрации, выраженной также в объемных долях, в работе [155] предложено использовать теорию «дырок в решетке». Существование максимума на зависимости удельной ЭП от концентрации авторы этой работы объясняют уменьшением доступности «дырок» по мере увеличения объемной доли ИЖ φ . В результате, зависимость удельной ЭП от объемной доли ИЖ φ описывается уравнением:

$$\kappa = (1 - \varphi) \varphi \kappa_0 + \varphi^2 \kappa_{\text{ИЖ}}, \quad (1.33)$$

в котором объемная доля ИЖ $\varphi \approx c_{\text{ИЖ}} \cdot V_{\text{м,ИЖ}}$ ($c_{\text{ИЖ}}$ – молярная концентрация ИЖ в растворе, $V_{\text{м,ИЖ}}$ – молярный объем ИЖ, л/моль), κ_0 – эффективная проводимость, неявно учитывающая гидродинамическую релаксацию и релаксацию ионной атмосферы, $\kappa_{\text{ИЖ}}$ – удельная электропроводность чистой ИЖ. По мнению авторов работы [155], κ_0 в уравнении (1.33) является единственным подгоночным параметром. Для водного раствора [Emim][BF₄], например, $\kappa_0=32,34$, $\kappa_{\text{ИЖ}}=1,553$ См/м, $V_{\text{м,ИЖ}}=0,154$ л/моль. В водном растворе [Bmim][BF₄] $\kappa_0=21,0$ и $\kappa_{\text{ИЖ}}=0,353$ См/м [155].

Согласно данным работы [155], максимум удельной электропроводности в водных растворах ИЖ имеет место при объемной доле ИЖ $\varphi \approx 0,5$. Эта величина

соответствует положению максимума удельной ЭП κ по оси концентраций (φ_{\max}). Квадратное уравнение (1.33) можно представить в виде:

$$y = ax^2 + bx + c. \quad (1.34)$$

Максимум функции y имеет место при $x_{\max} = b/2a$. С учетом уравнения (1.16) получаем: $x_{\max} = \varphi_{\max} = \kappa_0 / 2(\kappa_0 - \kappa_{\text{ИЖ}}) \approx 0,5$ (поскольку $\kappa_0 \gg \kappa_{\text{ИЖ}}$). Таким образом, при выражении состава смесей в объемных долях максимум удельной ЭП будет всегда наблюдаться при объемной доле ИЖ близкой к 0,5. Таким образом полученная в работе [155] закономерность ($\varphi_{\kappa_{\max}} \approx 0,5$) вытекает не из природы растворов ИЖ, а является свойством квадратного уравнения (1.34).

Как выше (с. 42) отмечалось, в работах [78,98,139,157] не использована возможность обобщения температурных и концентрационных зависимостей удельной ЭП концентрированных растворов ИЖ в полярных растворителях. Такое обобщение было впервые предсказано Кастилом и Амисом [61] и используется в работах по исследованию концентрационной и температурной зависимостей удельной ЭП растворов электролитов [62-66,84-88] и растворов ИЖ [47,156] на кафедре ОНХ РХТУ им. Д.И. Менделеева.

В работах [47,156], например, исследована температурная и концентрационная зависимость удельная ЭП концентрированных растворов ИЖ-2 (рисунок 1.11а) и ИЖ-3 (рисунок 1.12а) в АН.

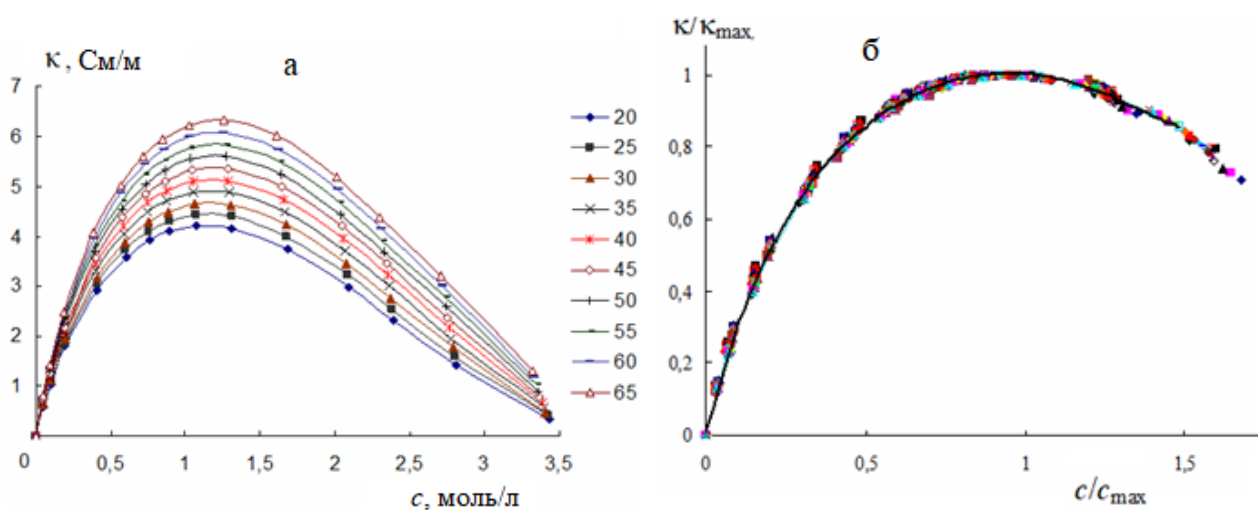


Рисунок 1.11 - Зависимость удельной (а) и нормированной (б) удельной ЭП растворов [Bmim][NTf₂] в ацетонитриле от нормированной концентрации; значения температур (°C) указаны на графике [47]

В ацетонитрильных растворах максимальное значение удельной ЭП [Bmim][NTf₂] (ИЖ-1) имеет место при концентрациях 1,2 – 1,3 моль/л (рисунок 1.11а), а [P66614]Cl (ИЖ-3) при концентрации порядка 0,3 моль/л (рисунок 1.12а).

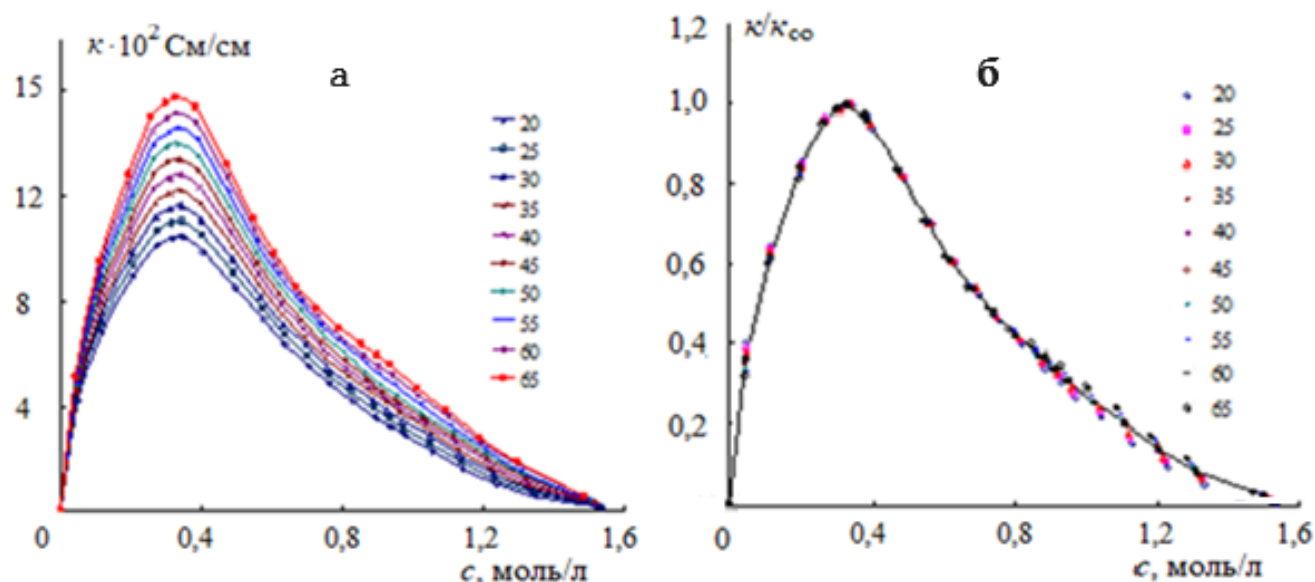


Рисунок 1.12 - Зависимость удельной (а) и нормированной (б) удельной ЭП растворов [P₆₆₆₁₄]Cl в ацетонитриле от концентрации; значения температур (°C) указаны на графике [156]

Важно подчеркнуть, что в интервале температур 20 – 65 °C и во всем исследованном интервале концентраций нормированные величины удельной ЭП κ/κ_{\max} укладываются на единую кривую, рисунок 1.11б и рисунок 1.12б.

В работе Калугина с сотр. [78] отмечается, что до сих пор нет методов прогнозирования максимума удельной проводимости в растворах ИЖ. В этой работе высказано предположение о том, что максимум на зависимости удельной ЭП κ от концентрации связан с существенным увеличением вязкости в концентрированных растворах ИЖ. Это увеличение обусловлено снижением с ростом концентрации среднего расстояния между ионами ИЖ до их прямого контакта. Авторы работы [78] провели оценку межионных расстояний l_{\pm} ацетонитрильных растворов шести ИЖ на основе катионов имидазолия и пиридиния при концентрации c_{\max} , отвечающей максимальной удельной ЭП κ_{\max} , в

предположении, что концентрированный раствор ИЖ является ионным квазикристаллом, используя уравнение:

$$l_{\pm} = (2 \cdot N_A \cdot c_{\max})^{-1/3}, \quad (1.35)$$

в котором N_A – число Авогадро.

В результате таких оценок было установлено, что в зависимости от природы ионов ИЖ этот контакт возникает при межионном расстоянии порядка 600–800 пм [78]. Сопоставление величин l_{\pm} с суммой радиусов катиона r^+ и аниона r^- ИЖ показало, что эти величины близки. Это предположение в рассматриваемой работе [78] нашло подтверждение при использовании метода молекулярной динамики.

Проведенные в работе [78] количественные оценки расстояния между ионами в растворах являются, на наш взгляд, возможным вариантом объяснения существования максимума на концентрационной зависимости удельной ЭП в растворах ИЖ и использованы в настоящей работе при анализе зависимостей $\kappa - c$ растворов исследованных ИЖ в ДМСО и ДМФА.

Уравнение ФТФ (1.19) с высокой точностью позволяет описать температурную зависимость ЭП растворов ИЖ в полярных растворителях [90,138,145,148,]. Однако, это уравнение не позволяет описать зависимость ЭП от концентрации. В работе [157] предложено четырехпараметрическое уравнение:

$$\kappa = x^{0.5} \exp\left(-\frac{B_1 x}{T - B_2} + B_3 T + B_4\right), \quad (1.36)$$

которое, по мнению авторов этой работы, учитывает преимущества уравнений Аррениуса (1.18) и ФТФ (1.19) и хорошо описывает температурную и концентрационную зависимости удельной ЭП растворов ИЖ. В уравнении (1.36) x – мольная доля ИЖ в растворе, T – абсолютная температура, $B_1 - B_4$ – подгоночные параметры. Уравнения (1.19) и (1.36) можно рассматривать как квазиаррениусовские уравнения, поскольку они превращаются в уравнение Аррениуса при замене абсолютной температуры в уравнении (1.19) на $(T - T_g)$ и на $(T - B_2)$ в уравнении (1.36).

Проведенный в работе [157] анализ температурной зависимости удельной ЭП 1-этил-3-метилимидазолия дицианамида ([Emim][DCA]) в пропиленкарбонате (ПК) и ГБЛ показал, что энергия активации ЭП E_k линейно увеличивается с ростом мольной доли ИЖ и может быть описана уравнением [157]:

$$E_k = E_k^0 + xE_{k,ИЖ}, \quad (1.37)$$

в котором E_k^0 – представляет собой вклад растворителя в энергию активации, $E_{k,ИЖ}$ – вклад ИЖ в энергию активации при мольной доле x . Величина $E_{k,ИЖ}$, таким образом, является молярной энергией активации ЭП, связанной с ионными взаимодействиями в растворе [157]. Для [Emim][DCA] в ПК величины E_k^0 и $E_{k,ИЖ}$ соответственно равны 12,6465 и 8,0085 кДж/моль, а для этой ИЖ в ГБЛ они оказались практически одинаковыми и равными 10,0640 и 10,5796 кДж/моль [157]. Вызывает удивление точность, с которой в работе [157] приводятся величины энергий активации: 5 – 6 цифр. По нашему мнению точность расчета этой величины составляет несколько процентов, т.е. для представления E_k достаточно две – три цифры, как это делается, например, в работах [97,140]. Погрешность расчета величины E_k рассматривается в разделе 2.5 диссертации.

Четырехпараметрическое уравнение (1.36) использовалось также в работе [140] для описания температурной и концентрационной зависимостей удельной ЭП растворов в ГБЛ шести ИЖ на основе катионов имидазолия. В этой работе также установлено, что энергия активации ЭП в зависимости от выраженной в мольных долях концентрации также описывается уравнением (1.37) и для чистого растворителя (ГБЛ) находится в интервале от 9,07 до 11,91 кДж/моль, т.е. хорошо согласуется с величиной E_k^0 ГБЛ, полученной в работе [157] (10,640 кДж/моль).

Для описания температурной зависимости ЭП ацетонитрильных растворов бис(трифторметансульфонил)имидов имидазолия и тетраалкиламмония в работе [97] помимо уравнений Аррениуса (1.18) и ФТФ (1.19) использовалось также уравнение Литовица (1.20) и в интервале температур 25 – 75 °С проанализированы описываемые уравнениями (1.18), (1.19) и (1.20) зависимости κ – $1/T$, κ – $1/(T - T_0)$, κ – $1/T^3$ и определены соответствующие этим уравнения

величины энергии активации ЭП. В результате установлено, что энергия активации по Аррениусу в зависимости от природы катиона изменяется в пределах 6,9 – 8,1 кДж/моль и в 1,5 – 2 раза больше энергии активации, получаемой с использованием ФТФ уравнения (1.19) (4,1 – 5,0 кДж/моль). Константа V_L в уравнениях Литовица (1.20) и (1.21) составляет $(2,4 – 2,8) \cdot 10^5$ кДж·К²/моль [97], что отвечает энергии активации 2,0 – 3,2 кДж/моль. Отмеченное существенное различие величин энергии активации, полученное в работе [97] с использованием уравнений (1.20) и (1.21) не позволяет связать энергию активации ЭП растворов ИЖ с природой транспортных свойств ионов в растворах ИЖ в полярных растворителях.

Важным выводом из полученных в работе [97] результатов является существование описываемой уравнением (1.21) зависимости, энергии активации от температуры. Энергия активации уменьшается с ростом температуры за счет усиления теплового движения молекул [96,97]. Необходимо отметить, что, если принять во внимание факт снижения энергии активации с ростом температуры, то используя уравнение Аррениуса, можно достаточно точно описать температурную зависимость удельной ЭП растворов ИЖ. Такой подход успешно применяется при описании температурной зависимости ЭП водных растворов электролитов [91] и будет использован при рассмотрении температурных зависимостей ЭП растворов ИЖ.

1.4. Выводы из обзора литературы

Проведенный выше анализ показывает, что ИЖ и их растворы перспективны для их использования в различных областях промышленности, в частности наличие проводящих свойств ИЖ позволяет их использовать в производстве источников и накопителей электрической энергии. Практическое применение растворов ИЖ тормозится вследствие отсутствия достаточного количества данных по физико-химическим их свойствам, в частности недостаточно изучена электропроводность растворов ИЖ в полярных растворителях. Большая часть исследований проводимости посвящена растворам

ИЖ, содержащих катион имидазолия или анион тетрабората. Проводимость растворов ИЖ с другими катионами и анионами мало изучены. Отсутствует теория, позволяющая с достаточной точностью прогнозировать физико-химические свойства ИЖ и их растворов. Недостаточно изучены термодинамика и механизм процессов ассоциации ИЖ в растворах.

Рассматривая методы обработки кондуктометрических данных, следует отметить, что многие исследователи пренебрегают анализом зависимости измеряемого сопротивления R от частоты F [121], тем самым не исключается влияние поляризационных эффектов. Константы ассоциации K_a ИЖ в растворах определяются с большой погрешностью, что делает невозможным сравнение K_a , если они рассчитаны с использованием различных уравнений, описывающих зависимость молярной ЭП от концентрации.

Остается невыясненной природа максимума ЭП в концентрированных растворах ИЖ. Калугин с сотр. [78] использовали для объяснения зависимости удельной ЭП от концентрации оценку межионных расстояний l_{\pm} в растворах ионных жидкостей. Аналогичный подход использован в данной работе при анализе удельной ЭП концентрированных растворов ИЖ в ДМФА и ДМСО.

Природа энергии активации ЭП растворов ИЖ E_k и зависимость E_k от температуры не исследована. Установлено, что E_k растворов электролитов уменьшается с ростом температуры и возрастает с увеличением концентрации растворенного электролита. Влияние температуры и концентрации ИЖ на энергию активации ЭП требует отдельного изучения.

Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию ЭП растворов ИЖ в различных растворителях в настоящее время не установлена связь ЭП этих растворов с диэлектрическими свойствами растворителя. Увеличение ЭП растворов при повышении температуры происходит в результате снижения вязкости η раствора в соответствии с правилом Вальдена. Однако в растворах ИЖ обнаруживаются систематические отклонения от правила Вальдена [102], причина которых требует специального анализа. В данной работе для объяснения влияния температуры на ЭП растворов ИЖ в ДМФА и ДМСО

использована предельная высокочастотная ЭП растворителя, которая на кафедре ОНХ РХТУ им. Д.И. Менделеева была предложена для объяснения влияния температуры на ЭП водных и неводных растворов неорганических электролитов.

С учетом вышеизложенного в настоящей работе исследуются температурная и концентрационная зависимости электропроводности разбавленных и концентрированных растворов четырех ИЖ (1-бутил-3-метилимидазолий бис{(трифторметил)сульфонил}имида (ИЖ-1), 1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}имида (ИЖ-2), тригексилтетрадецил-фосфоний хлорида (ИЖ-3) и тригексилтетрадецил-фосфоний брома (ИЖ-4)) в ДМСО и ДМФА. Выбор этих ИЖ обусловлен тем, что ИЖ-1 и ИЖ-2 содержат одинаковый анион (бис{(трифторметил)сульфонил}имид), а ИЖ-3 и ИЖ-4 – одинаковый катион (тригексилтетрадецил-фосфоний). Это позволяет оценить влияние природы катионов и анионов на проводящие свойства ИЖ.

Результаты кондуктометрических исследований разбавленных растворов ИЖ в ДМФА и ДМСО использованы для получения и анализа термодинамических параметров ассоциации ИЖ в этих растворителях, а также совместно с результатами исследования ЭП концентрированных растворов для изучения связи проводимости исследованных растворов ИЖ с диэлектрическими свойствами растворителей.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Используемые вещества и приготовление растворов

В настоящей работе использовались следующие вещества:

- Ионные жидкости:

1-бутил-3-метилимидазолий бис{(трифторметил)сульфонил}имид (ИЖ-1),

1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}имид (ИЖ-2),

тригексилтетрадецил-фосфоний хлорид (ИЖ-3),

тригексилтетрадецил-фосфоний бромид (ИЖ-4).

- Растворители: диметилформамид, диметилсульфоксид.

- Хлорид калия.

Графические формулы ИЖ и растворителей представлены на рисунке 2.1 и 2.2 соответственно.

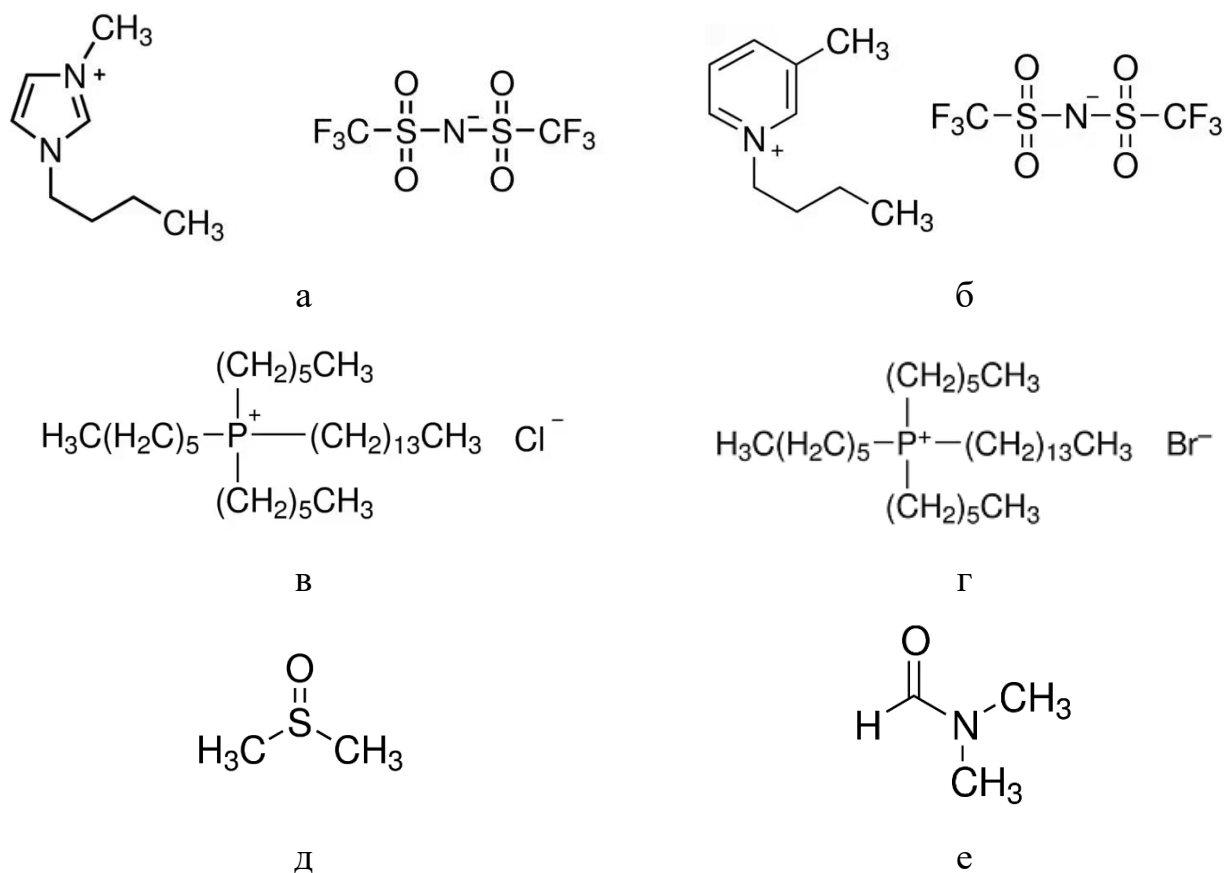


Рисунок 2.1 - Графические формулы ИЖ: а – ИЖ-1, б – ИЖ-2, в – ИЖ-3, г – ИЖ-4, д – ДМСО, е – ДМФА

Характеристики используемых в работе веществ представлены в табл. 2.1. Исследуемые ИЖ неограниченно растворимы в ДМФА и ДМСО, поэтому концентрация ИЖ в растворах увеличивается от нуля до молярной концентрации чистой ИЖ c , в то время как концентрация растворителя уменьшается от её величины c_0 в чистом растворителе до нуля. Величины c и c_0 рассчитаны на основе значений плотности ρ и молярная массы M ИЖ и растворителей ($c=1000\rho/M$). Эти величины также представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 - Характеристики используемых веществ, $t=25\text{ }^\circ\text{C}$

Вещество	Изготовитель, CAS	Молярная масса, г/моль	Плотность, г/см ³	Удельная ЭП, См/см	c, c_0 , моль/л
ИЖ-1	Северная Ирландия 174899-83-3	419,37	1,4354	$3,4 \cdot 10^{-3}$	3,42
ИЖ-2	Северная Ирландия 344790-86-9	430,39	1,4138	$2,5 \cdot 10^{-3}$	3,28
ИЖ-3	Северная Ирландия 258864-54-9	519,31	0,895 (20°C)	$4,6 \cdot 10^{-3}$	1,72
ИЖ-4	Германия 654057-97-3	563,76	0,9583	$1,9 \cdot 10^{-3}$	1,70
ДМФА, «хч»	Россия 68-12-2	73,09	0,9438	$2,3 \cdot 10^{-7}$	12,9
ДМСО, «хч»	Россия 67-68-5	78,13	1,0954	$7,8 \cdot 10^{-8}$	14,0
КСI, «хч»	Россия 7447-40-7	74,555	-	-	-

ИЖ очень гигроскопичны. По этой причине перед приготовлением растворов ионные жидкости подвергались высушиванию в течение пяти часов в вакуумном сушильном шкафу ШСВ с регулятором температуры ТЕРМОДАТ-14Е5 при температуре 60°C, после чего хранились в этом же сушильном шкафу под вакуумом. Контроль чистоты исследуемых ионных жидкостей осуществлялся посредством ЯМР-спектроскопии в Лаборатории ионных жидкостей Королевского университета Белфаста.

Контроль содержания воды в растворителях осуществлялся титрованием по Карлу Фишеру на автоматическом титраторе Mettler Toledo V20 волюметрическим методом. Содержание воды в ДМФА и ДМСО не превышало 0,5 %.

Приготовление растворов ионных жидкостей осуществлялось весовым методом: при этом навеска ИЖ, взятая с точностью $\pm 0,00001$ грамма, количественно переносилась в предварительно взвешенную мерную колбу. Далее в колбу добавлялась навеска растворителя, взвешенная с той же точностью. Перечень растворов ионных жидкостей, приготовленных для проведения исследований, представлен в табл. 2.2.

Таблица 2.2 - Данные об исследованных растворах ИЖ

Ионная жидкость	Растворитель, концентрация	Количество растворов	Диапазон концентраций
ИЖ-1	ДМСО, разбавленные	12	0,0009870 – 0,08228 моль/л
	ДМФА, концентрированные	23	0,1661 – 12,3520 моль/кг растворителя
	ДМФА, разбавленные	12	0,001024 – 0,09755 моль/л
ИЖ-2	ДМСО, концентрированные	22	0,09730 – 17,8400 моль/кг растворителя
	ДМСО, разбавленные	13	0,001068 – 0,1002 моль/л
	ДМФА, концентрированные	21	0,1127 – 12,0014 моль/кг растворителя
	ДМФА, разбавленные	12	0,001016 – 0,1013 моль/л
ИЖ-3	ДМФА, концентрированные	30	0,05035 – 21,2427 моль/кг растворителя
	ДМФА, разбавленные	12	0,001067 – 0,1020 моль/л
ИЖ-4	ДМСО, концентрированные	20	0,05714 – 20,5200 моль/кг растворителя
	ДМСО, разбавленные	12	0,001009 – 0,1028 моль/л
	ДМФА, концентрированные	18	0,05635 – 11,9994 моль/кг растворителя
	ДМФА, разбавленные	12	0,0009980 – 0,09990 моль/л

2.2. Физические свойства диметилформаида и диметилсульфоксида

Анализ и обработка результатов измерений проводились с использованием следующих физических величин ДМФА и ДМСО: плотности ρ , вязкости η , диэлектрической проницаемости (ДП) ϵ и времени дипольной диэлектрической релаксации τ . В настоящей работе эти величины не измерялись, а использовались литературные данные, анализ и обработка которых приводится ниже. В таблице 2.3 приведены плотность ρ , вязкость η , относительная диэлектрическая проницаемость ϵ и время дипольной диэлектрической релаксации τ ДМФА и ДМСО при температуре 25 °С.

Таблица 2.3 - Некоторые свойства используемых растворителей, $t=25$ °С

Растворитель	ДМФА	ДМСО
ρ , г/см ³	0,943817 [136]	1,095448 [137]
η , мПа·с	0,8455 [136]	1,9946 [137]
ϵ	36,81 [136]	46,52 [137]
τ , пс	13,1 [158]	19,2 [158]

2.2.1. Плотность и вязкость диметилформаида и диметилсульфоксида

Величины плотности растворителей необходимы для пересчета молярных концентраций разбавленных растворов при температурах, отличных от 20 °С, а также при расчетах по уравнению (1.3) молярных проводимостей этих растворов. Вязкость растворителей также используется в расчетах параметров ассоциации ионов (раздел 2.3.3).

В результате при повышении температуры за счет уменьшения плотности происходит снижение концентрации. Концентрация c_t при температуре t рассчитывалась на основе концентрации c_{20} при температуре 20 °С по уравнению:

$$c_t = c_{20} \cdot \rho_t / \rho_{20}. \quad (2.1)$$

Зависимости плотности ДМФА и ДМСО от температуры (рисунок 2.2) были построены на основании величин ρ , приведенных в работах [136,137,159].

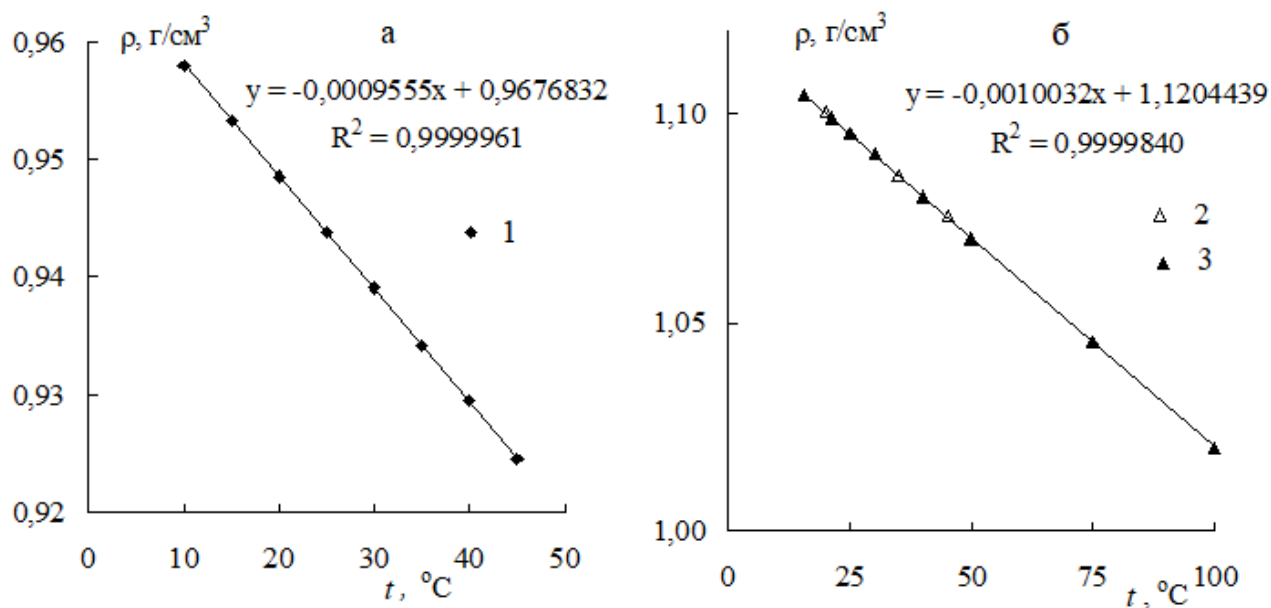


Рисунок 2.2 - Зависимость плотности ДМФА (а) и ДМСО (б) от температуры по данным работ [136] (1), [137] (2) и [159] (3)

Плотность ДМФА и ДМСО ρ линейно уменьшается с ростом температуры t и может быть описана следующими уравнениями:

$$\rho_{\text{ДМФА}} = 0,96768 - 9,5550 \cdot 10^{-4} t, \quad (2.2)$$

$$\rho_{\text{ДМСО}} = 1,12044 - 1,0032 \cdot 10^{-3} t. \quad (2.3)$$

По уравнениям (2.2) и (2.3) были рассчитаны величины плотности ДМФА и ДМСО $\rho_{\text{расч}}$ в интервале температур 20 – 80 °С и коэффициенты ρ_t / ρ_{20} , которые использовались для пересчета концентраций при температурах, превышающих 20 °С. При этом плотность разбавленных растворов ($c < 0,01$ М) принималась равной плотности растворителей (ДМФА и ДМСО). Рассчитанные величины $\rho_{\text{расч}}$ и ρ_t / ρ_{20} представлены в табл. 2.4.

Расхождение рассчитанных по уравнениям (2.1) и (2.2) величин плотности ДМФА и ДМСО с литературными данными [136,137,159] не превышает 0,02 %.

Таблица 2.4 - Значения плотности и отношения ρ_t/ρ_{20} ДМФА и ДМСО в интервале температур 20 – 80 °С

$t, ^\circ\text{C}$	ДМФА		ДМСО	
	$\rho_{\text{расч}}, \text{Г/см}^3$	ρ_t/ρ_{20}	$\rho_{\text{расч}}, \text{Г/см}^3$	ρ_t/ρ_{20}
20	0,94857	1,00000	1,10038	1,00000
25	0,94380	0,99496	1,09536	0,99544
30	0,93902	0,98992	1,09035	0,99088
35	0,93424	0,98488	1,08533	0,98633
40	0,92946	0,97985	1,08032	0,98177
45	0,92468	0,97481	1,07530	0,97721
50	0,91991	0,96977	1,07028	0,97265
55	0,91513	0,96474	1,06527	0,96809
60	0,91035	0,95970	1,06025	0,96353
65	0,90557	0,95466	1,05524	0,95897
70	0,90080	0,94963	1,05022	0,95442
75	0,89602	0,94459	1,04520	0,94986
80	0,89124	0,93955	1,04019	0,94530

Для расчетов термодинамических параметров ассоциации ИЖ по кондуктометрическим данным (раздел 2.3.3), а также для оценки значений времен дипольной диэлектрической релаксации требуются величины вязкости ДМФА и ДМСО в интервале температур 20 – 80 °С. Зависимости вязкости ДМФА и ДМСО от температуры (рисунок 2.3) были построены на основании данных, приведенных в работах [136,137,159].

На основании этих зависимостей получены следующие уравнения, которые описывает зависимость вязкости η от температуры t :

$$\eta_{\text{ДМФА}} = 1,1573 - 1,5308 \cdot 10^{-2}t + 1,2442 \cdot 10^{-4}t^2 - 4,1587 \cdot 10^{-6}t^3, \quad (2.4)$$

$$\eta_{\text{ДМСО}} = 3,2369 - 6,3452 \cdot 10^{-2}t + 5,9479 \cdot 10^{-4}t^2 - 2,1489 \cdot 10^{-6}t^3. \quad (2.5)$$

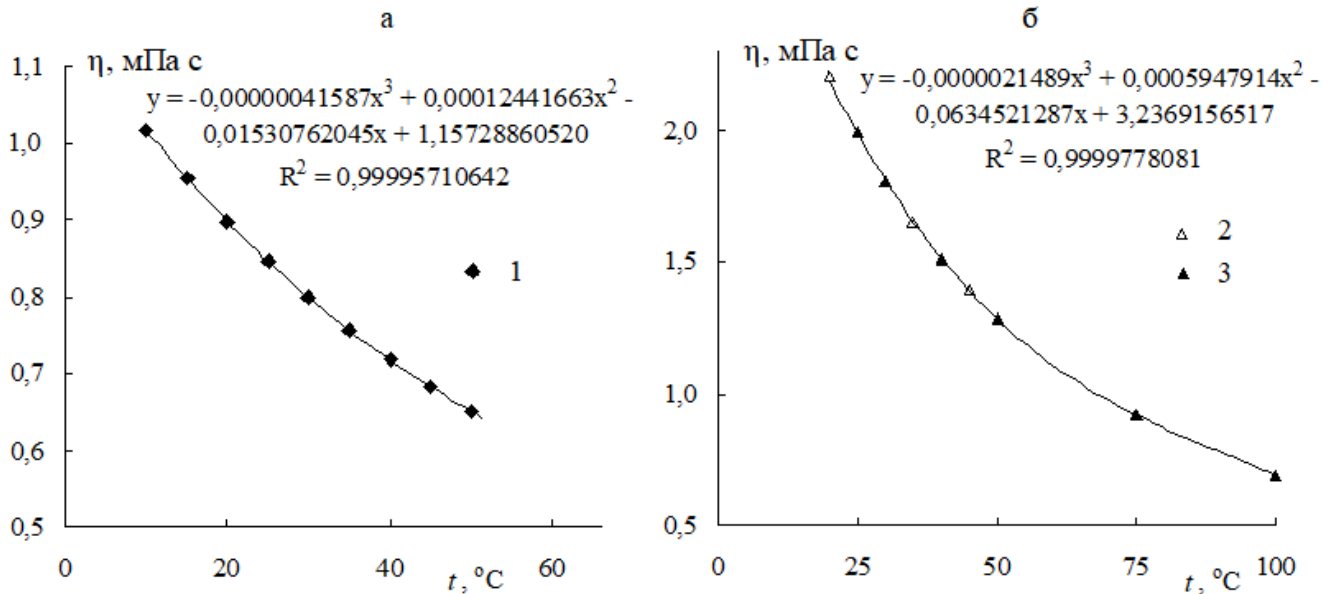


Рисунок 2.3 - Зависимость вязкости ДМФА (а) и ДМСО (б) от температуры по данным работ [136] (1), [137] (2) и [159] (3)

Рассчитанные по уравнениям (2.4) и (2.5) величины вязкости ДМФА и ДМСО приведены в табл. 2.5.

Таблица 2.5- Вязкость η (мПа·с) ДМФА и ДМСО в интервале температур 20 – 80 °С

$t, ^\circ\text{C}$	ДМФА	ДМСО	$t, ^\circ\text{C}$	ДМФА	ДМСО
20	0,8976	2,2012	55	0,6249	1,1877
25	0,8459	1,9959	60	0,5954	1,1068
30	0,7989	1,8137	65	0,5753	1,0365
35	0,7561	1,6530	70	0,5513	0,9750
40	0,7174	1,5118	75	0,5336	0,9205
45	0,6825	1,3884	80	0,5160	0,8712
50	0,6501	1,2809	-	-	-

Расхождение рассчитанных по уравнениям (2.3) и (2.4) величин вязкости ДМФА и ДМСО с литературными данными [136,137,159] не превышает 0,5 %.

2.2.2. Диэлектрические характеристики ДМФА и ДМСО

Диэлектрические характеристики ДМФА и ДМСО – статическая диэлектрическая проницаемость (ДП) ϵ_s и время дипольной диэлектрической релаксации τ , предельная высокочастотная (ВЧ) ЭП κ_∞ и энергии ее активации $E(\kappa_\infty)$ также используются при проведении расчетов и анализе результатов эксперимента. Если при температурах вблизи комнатной величина статической ДП полярных растворителей измерена достаточно точно [158], то в широком интервале температур величины их ϵ_s существенно расходятся.

Сопоставление опубликованных в литературе величин ϵ_s для ДМФА (в интервале 5 – 55 °С) и ДМСО (в интервале 25 – 55 °С) проведено в работе Хангера с сотр. [160]. В результате установлено, что при температуре 25 °С эти величины составляют $38,4 \pm 1,8$ для ДМФА и $47,3 \pm 1,8$ для ДМСО и согласуются со значениями $37,2 \pm 0,1$ и $46,0 \pm 0,1$, полученными в этой работе.

Зависимость статической ДП ДМФА и ДМСО от температуры, полученная нами на основании анализа и обобщения литературных данных [136,137,158,161-164] приведена на рисунке 2.4. На этом графике представлены также результаты измерений Хангера с сотр. [160].

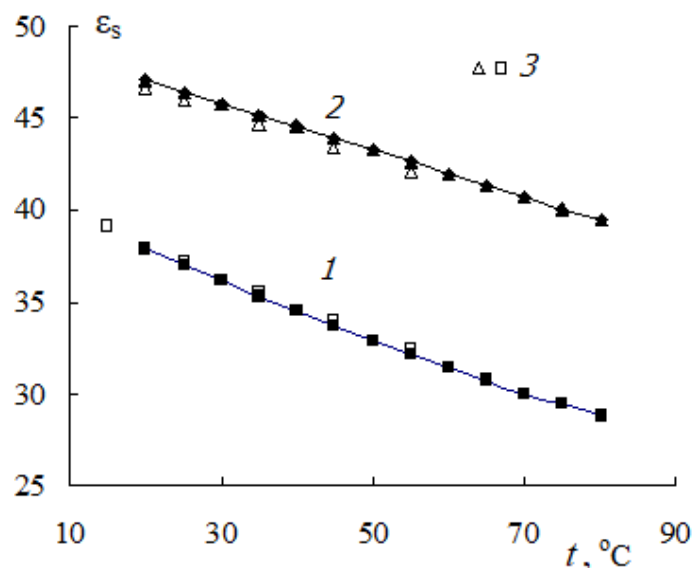


Рисунок 2.4 - Зависимость статической ДП ДМФА (1) и ДМСО (2) от температуры; 3 – величины ϵ_s этих растворителей по данным Хангера с сотр. [160]

Поскольку расхождение между полученными нами величинами ϵ_s и данными Хангера [160] не превышает 1 %, эти величины ϵ_s были использованы в данной работе.

В отличие от статической диэлектрической проницаемости время диэлектрической релаксации измеряется с большей, достигающей десятков процентов, погрешностью. Для уменьшения погрешности величины τ нами был использован метод обобщения температурных зависимостей времен релаксации полярных растворителей [99,165]. Суть этого метода заключается в следующем.

Время дипольной релаксации полярной молекулы τ сферической формы с радиусом a , которая находится в некоторой среде с вязкостью равной η , можно описать при помощи уравнения Дебая [165]:

$$\tau = \frac{4\pi a^3 \eta}{kT} . \quad (2.6)$$

В уравнении (2.6): a – радиус молекулы, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Из уравнения (2.6) следует, что при повышении температуры величина τ должна возрастать прямо пропорционально частному η/T . Чтобы подтвердить справедливость выполнения выражения (2.6) в широком диапазоне температур в настоящей работе использовались надежные данные по температурным зависимостям времен дипольной релаксации ДМФА и ДМСО [158,161-164,165]. На рисунке 2.5 представлены зависимости τ , $\text{пс}=f(\eta/T, \text{сП/К})$ для ДМФА и ДМСО.

Исходя из представленных на рисунке 2.5 зависимостей, связь времени дипольной релаксации и η/T исследуемых в данной работе растворителей описывается уравнениями:

$$\text{ДМФА: } \tau=4,54 \cdot 10^3 \eta/T, \quad (2.7)$$

$$\text{ДМСО: } \tau=2,89 \cdot 10^3 \eta/T \quad (2.8)$$

(единицы измерения вязкости – мПа·с).

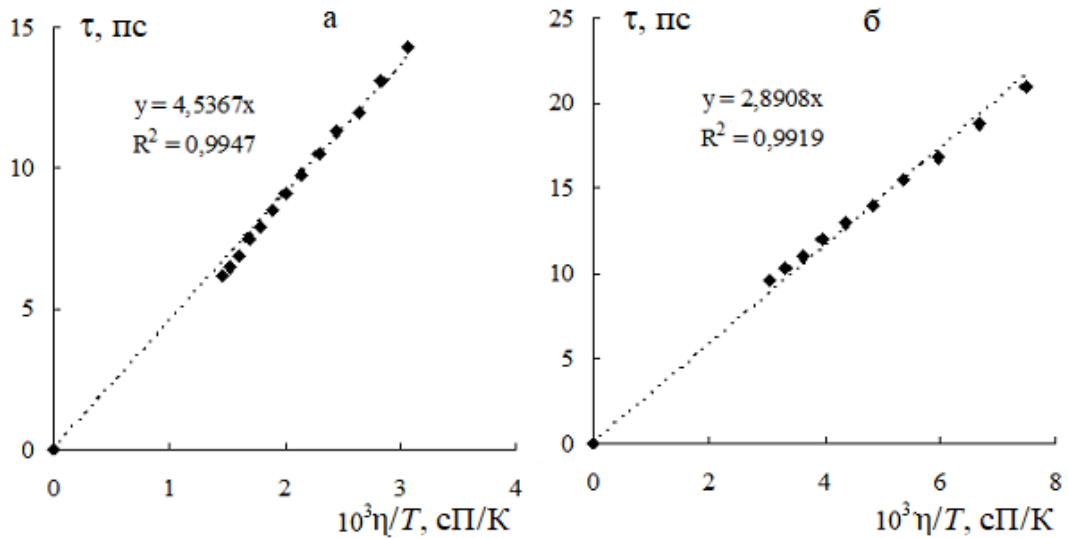


Рисунок 2.5 - Зависимость времени дипольной релаксации диметилформаида (а) и диметилсульфоксида (б) от отношения вязкости к обратной температуре

Уравнения (2.7) и (2.8) позволяют рассчитать величины τ ДМФА и ДМСО в интервале температур 20 – 80 °С на основе приведенных в справочниках значений вязкости этих растворителей. Зависимость полученных таким образом времен диэлектрической релаксации ДМФА и ДМСО от температуры приведена на рисунке 2.6.

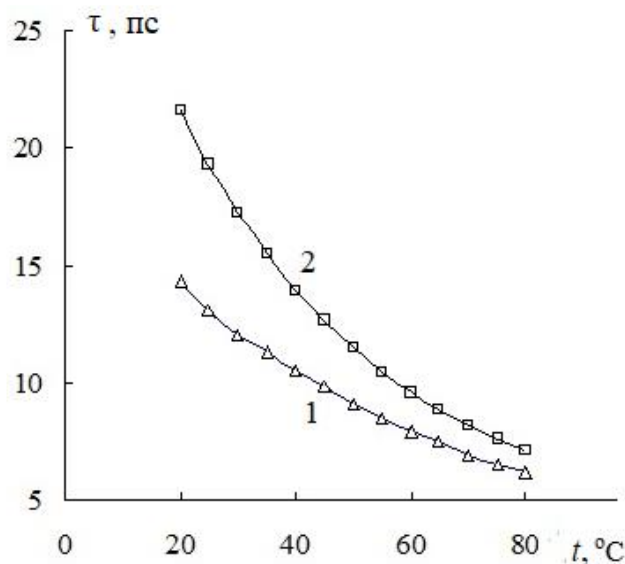


Рисунок 2.6 - Зависимость времени диэлектрической релаксации ДМФА (1) и ДМСО (2) от температуры

Полученные таким образом величины времен релаксации ДМФА и ДМСО вместе со значениями статической ДП этих растворителей использовались для расчета по уравнению (1.26) значений предельной ВЧ ЭП растворителей κ_{∞} в интервале температур 20 – 80 °С.

Величины статическая ДП ϵ_s , время дипольной диэлектрической релаксации τ и предельная ВЧ ЭП κ_{∞} ДМФА и ДМСО в интервале температур 20 – 80 °С приведены в табл. 2.6.

Таблица 2.6 - Статическая ДП ϵ_s , время дипольной диэлектрической релаксации τ и предельная ВЧ ЭП κ_{∞} ДМФА и ДМСО в интервале температур 20 – 80 °С

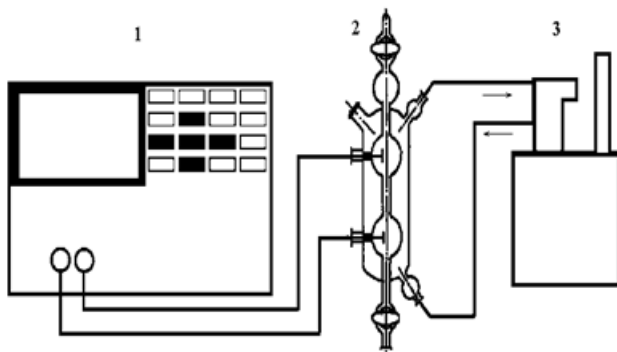
$t, ^\circ\text{C}$	ДМФА			ДМСО		
	ϵ_s	$\tau, \text{пс}$	$\kappa_{\infty}, \text{См/м}$	ϵ_s	$\tau, \text{пс}$	$\kappa_{\infty}, \text{См/м}$
20	37,9	14,1	23,8	47,0	21,6	19,3
25	37,0	13,1	25,0	46,4	19,2	21,4
30	36,1	12,2	26,2	45,8	17,3	23,4
35	35,3	11,3	27,7	45,2	15,6	25,6
40	34,5	10,5	29,1	44,5	14,2	27,7
45	33,7	9,8	30,4	43,9	13	39,9
50	32,9	9,1	32,0	43,3	11,9	32,2
55	32,1	8,5	33,4	42,6	11	34,3
60	31,4	7,9	35,2	42,0	10,1	36,8
65	30,7	7,4	36,7	41,4	9,4	39,0
70	30,0	6,9	38,5	40,7	9,0	40,0
75	29,4	6,5	40,0	40,1	8,4	42,3
80	28,8	6,2	41,1	39,5	7,9	44,3

Погрешность вычисления всех представленных в разделе 2.2 величин анализируется в разделе 2.5.

2.3. Методика измерений и расчетов

2.3.1. Методика измерений электропроводности

Для измерения удельной ЭП в работе использовалась установка, блок-схема которой представлена на рисунке 2.3. К измерителю иммитанса Е 7-20 (1) подключена кондуктометрическая ячейка (2), соединенная с термостатом (3) ВТ-10, рисунок 2.3.



Истинное сопротивление R всех исследуемых растворов в представленной работе находилось экстраполяцией его измеренной величины $R_{\text{изм.}}$ к бесконечной частоте в координатах $R_{\text{изм.}} - 1/F$ [54]. Пример зависимости измеряемого сопротивления $R_{\text{изм.}}$ от обратной частоты F приведен на рисунке 2.8.

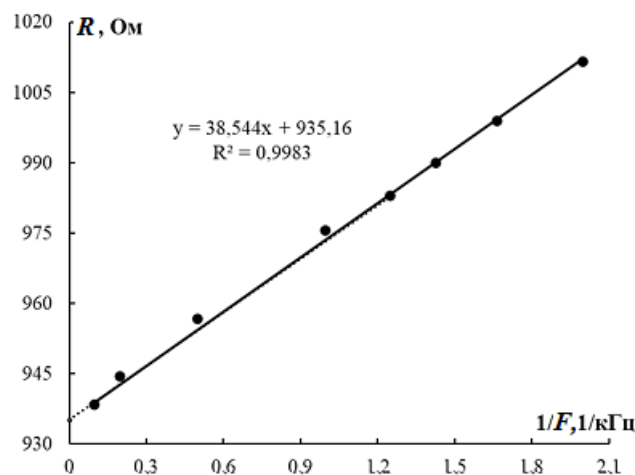


Рисунок 2.8 - Зависимость измеряемого сопротивления 0,098086 М раствора ИЖ-2 в ДМФА от обратной частоты; $t = 50 \text{ }^\circ\text{C}$

Сопротивление $R_{\text{изм}}$ измерялось в диапазоне частот 0,5 – 10 кГц. Для расчета искомого сопротивления использовалась программа Excel. Согласно данным

рисунка 2.8 искомое сопротивление для 0,098086 М раствора ИЖ-2 в ДМФА составляет 935,16 Ом.

Конструкция используемой в настоящей работе кондуктометрической ячейки представлена на рисунке 2.9:

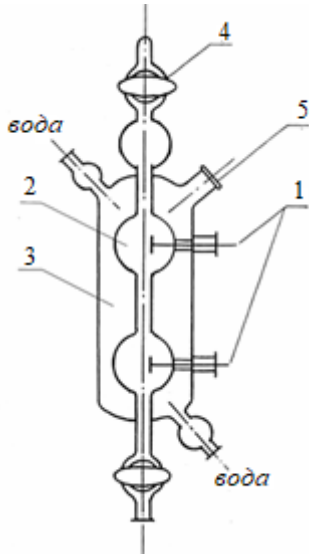


Рисунок 2.9 - Конструкция кондуктометрической ячейки;

1 – платиновые электроды, 2 – рабочий объем ячейки, 3 – оболочка ячейки, 4 – кран, 5 – гнездо для термометра

Кондуктометрическая ячейка изготовлена из стекла «Рухех». Внутренний диаметр трубки ячейки составляет ≈ 10 мм, а длина ≈ 30 мм. Платиновые электроды (1) впаяны в две емкости шарообразной формы (2), которые соединены стеклянной трубкой. Рабочий объем ячейки заключен в стеклянную рубашку (3), через которую прокачивается вода из термостата. Сверху и снизу ячейка закрывается кранами (4) со шлифом. Электроды ячейки покрыты платиновой чернью для снижения поляризационного сопротивления. Точность термостатирования растворов в используемом интервале температур (20 – 85 °С) составляла $\pm 0,1$ °С. Термометр, помещенный в рубашку ячейки, использовался для контроля температуры.

Константа ячейки k была измерена ранее [88]. В данной работе величина константы k была подтверждена с использованием калибровочных водных растворов КСl по стандартной методике [56]. Величина константы составляет $0,1723 \pm 0,0003$ см [88].

2.3.2. Методика измерений плотности

При анализе результатов измерений электропроводности использовалась молярная концентрация. Поэтому для пересчета молярных концентраций в молярные требуются величины плотности растворов. Плотность всех исследуемых концентрированных растворов ИЖ в ДМСО и ДМФА измерялась при помощи пикнометра. Схема пикнометра, используемого в данной работе, представлена на рисунке 2.10. Перед началом измерения плотности растворов ИЖ производилась калибровка пикнометра объемом 10 см^3 по ГОСТ 53654.1-2009 (п. 8) [168]. Взвешивание проводилось с точностью $\pm 0,00001 \text{ г}$.

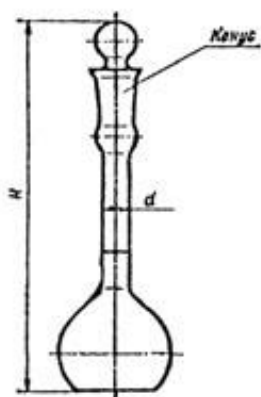


Рисунок 2.10 - Схема пикнометра, для определения плотности

Измерение плотности растворов проводилось в соответствии с ГОСТ 18995.1-73 (п. 2) [169] в интервале температур $20 - 80^\circ\text{C}$ с шагом 20°C . Далее проводилась обработка полученных значений и при помощи математической модели рассчитывались значения плотностей исследуемых растворов во всем исследуемом диапазоне температур с шагом 5°C . Результаты измерений плотности приведены в таблицах 1-3 приложения, а соответствие друг другу значений молярных и молярных концентраций — в таблицах 4-6 приложения. Важно отметить, что при повышении температуры происходит уменьшение молярной концентрации за счет увеличения объема раствора.

2.3.3. Методика расчета термодинамических характеристик ассоциации ионных жидкостей

Для расчета молярной ЭП при бесконечном разведении (λ_0), константы ионной ассоциации (K_a) и параметра наибольшего сближения ионов (R) на

основании полученных экспериментально кондуктометрических данных был использован метод обработки данных [179], который заключается в минимизации функции F :

$$F = \sum_{i=1}^n (\lambda_i^{\text{теор}} - \lambda_i^{\text{эксп}})^2, \quad (2.9)$$

в которой $\lambda_i^{\text{эксп}}$ – экспериментальное значение электропроводности, $\lambda_i^{\text{теор}}$ – рассчитанное с использованием уравнения Ли и Уитона [57-59] теоретическое значение молярной ЭП, которое является функцией концентрации c , диэлектрической проницаемости ϵ , вязкости η , температуры T и искомых параметров λ_0 , K_a и R . Расчет величин λ_0 , K_a и R проводился по составленному в Microsoft Office Excel макросу [179], в который вводились величины ϵ , η , T и значения всех измеренных величин молярных ЭП $\lambda_i^{\text{эксп}}$ при соответствующих концентрациях c_i , рисунок 2.11.

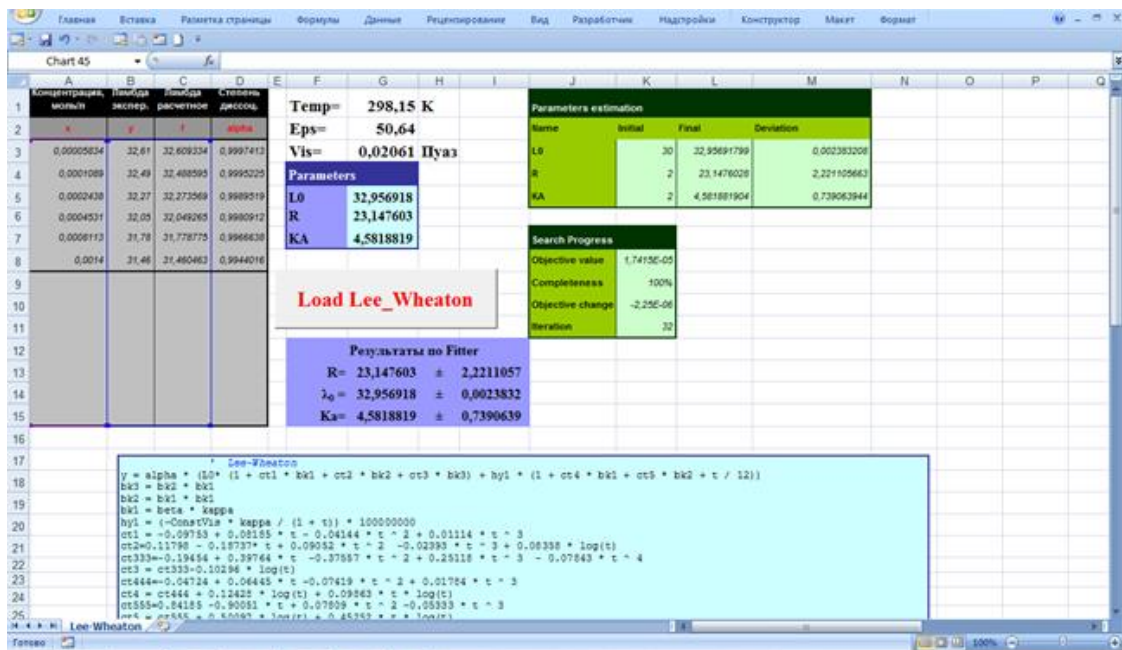


Рисунок 2.11 - Пример расчета термодинамических параметров ассоциации в Microsoft Office Excel [179]

В результате расчета получали численные величины λ_0 , K_a и R и абсолютные значения погрешностей этих величин ($\pm\Delta\lambda_0$, $\pm\Delta K_a$ и $\pm\Delta R$), рисунок 2.7.

2.3.4. Расстояние между ионами в растворах

Взаимодействие между молекулами растворителя и растворенного вещества оказывает значительное влияние на свойства растворов. Для растворов ИЖ также как и для растворов электролитов большое значение имеют взаимодействиями между ионами, ионами и растворителем, а также между недиссоциированными молекулами электролита, растворителем и ионами. Представленные взаимодействия имеют электростатическую природу. Сила этих взаимодействий определяются в первую очередь расстояниями между взаимодействующими частицами. По этой причине важно знать расстояние между растворенными частицами в растворе, начиная от предельно разбавленных растворов и заканчивая высоко концентрированными растворами.

Оценка расстояния между частицами растворенного вещества в растворе возможна только при условии, что концентрация раствора выражена в моль/л, то есть в единицах молярности [47]. При этом для растворов ИЖ будем рассматривать два варианта расчета.

I вариант расчета – ИЖ не диссоциирует в растворе, т.е. мы имеем дело с раствором неэлектролита. Рассмотрим среднее расположение частиц в растворе, рисунок 2.12. [47].

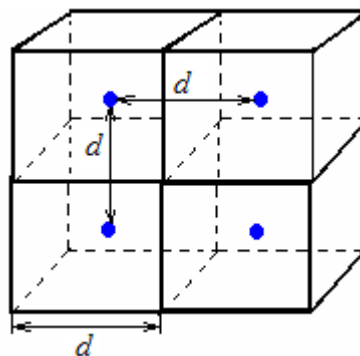


Рисунок 2.12 - Расположение частиц в растворе [47]

Принимая объем раствора, равный одному литру и обозначив его молярную концентрацию c , получаем, что на одну молекулу ИЖ в растворе приходится объем V_1 , равный:

$$V_1 = \frac{10^{-3}}{N_A c} = \frac{10^{-3}}{6,022 \cdot 10^{23} c} = \frac{1,6606 \cdot 10^{-27}}{c} \text{ м}^3. \quad (2.10)$$

Среднее расстояние d между молекулами ИЖ в этом случае окажется равным:

$$d = \sqrt[3]{\frac{10^{-3}}{N_A c}} = \sqrt[3]{\frac{1,6606 \cdot 10^{-27}}{c}} = \frac{11,84 \cdot 10^{-10}}{\sqrt[3]{c}} \text{ м} = \frac{11,84}{\sqrt[3]{c}} \text{ \AA}. \quad (2.11)$$

Из выражения (2.11) следует, что в 1 М водном растворе недиссоциирующей ИЖ расстояние между её молекулами составляет 11,84 Å.

II вариант расчета – ИЖ полностью диссоциирует в растворе, т.е. степень диссоциации равна 100 %. При концентрации ИЖ равной c концентрация ионов в растворе равна $2c$. В результате получаем для расчета расстояния между ионами ИЖ в растворе l_{\pm} выражение:

$$l_{\pm} = \sqrt[3]{\frac{10^{-3}}{N_A 2c}} = \sqrt[3]{\frac{0,8303 \cdot 10^{-27}}{c}} = \frac{9,400 \cdot 10^{-10}}{\sqrt[3]{c}} \text{ м} = \frac{9,400}{\sqrt[3]{c}} \text{ \AA}. \quad (2.12)$$

Из выражения (2.12) следует, что в 1 М растворе полностью диссоциирующей ИЖ расстояние между её молекулами составляет 9,40 Å.

В табл. 2.7 приведены расстояния между молекулами ИЖ d ($\alpha=0$) и ионами l_{\pm} ($\alpha=1$) для различных концентраций растворов. В этой же таблице приведены расстояния между центрами молекул ДМФА* и ДМСО** в чистых растворителях.

Таблица 2.7. Расстояния d (Å) между частицами в растворах ИЖ и в ДМФА и ДМСО

c , моль/л	d , Å ($\alpha=0$)	l_{\pm} , Å ($\alpha=1$)	c , моль/л	d , Å ($\alpha=0$)	l_{\pm} , Å ($\alpha=1$)
0,001	118,4	94,0	1,7	9,92	7,87
0,01	55,0	43,7	3,4	7,87	6,25
0,1	25,5	20,3	12,9*	5,05*	-
1,0	11,84	9,40	14,0**	4,91**	-

Аналогичные расчеты будут представлены в разделе 3.2.1 при оценке возможного типа ионных пар в концентрированных растворах ИЖ.

2.4. Результаты измерений и расчетов

Ниже в качестве примера приведены результаты измерений удельной ЭП (κ) и расчетов молярной ЭП (λ) (таблицы 2.9 и 2.9), а также энергии активации ЭП (E_{κ}) (таблица 2.10) разбавленных растворов ИЖ-4 В ДМСО и ИЖ-2 В ДМФА.

Таблица 2.8 - Удельная ЭП (κ , См/см) и молярная ЭП (λ , См·см²/моль) растворов ИЖ-4 в ДМСО при температурах 20 и 25 °С

$t=20^{\circ}\text{C}$			$t=25^{\circ}\text{C}$		
$c(\text{ИЖ}), \text{моль/л}$	$\kappa \cdot 10^3$	λ	$c(\text{ИЖ}), \text{моль/л}$	$\kappa \cdot 10^3$	λ
0,1028	1,635	15,90	0,1024	1,842	17,99
0,05047	0,9478	18,78	0,05025	1,056	21,02
0,02057	0,4495	21,85	0,02048	0,5044	24,63
0,01542	0,3456	22,41	0,01535	0,3880	25,28
0,01028	0,4623	44,97	0,01024	0,2656	25,94
0,008076	0,1874	23,21	0,008039	0,2108	26,22
0,006059	0,1419	23,42	0,006032	0,1597	26,48
0,005047	0,1188	23,53	0,005024	0,1337	26,61
0,004114	0,09730	23,64	0,004095	0,1095	26,73
0,002057	0,04910	23,86	0,002048	0,05530	26,99
0,001542	0,03690	23,91	0,001535	0,04150	27,06
0,001009	0,02420	23,97	0,001005	0,02730	27,13

Таблица 2.9 - Удельная ЭП (κ , См/см) и молярная ЭП (λ , См·см²/моль) растворов ИЖ-1 в ДМФА при температурах 70 и 75 °С

$t=70^{\circ}\text{C}$			$t=75^{\circ}\text{C}$		
$c(\text{ИЖ}), \text{моль/л}$	$\kappa \cdot 10^3$	λ	$c(\text{ИЖ}), \text{моль/л}$	$\kappa \cdot 10^3$	λ
0,09241	7,313	79,14	0,09189	7,693	83,72
0,04767	4,036	84,67	0,04740	4,075	85,97
0,01874	1,730	92,31	0,01864	1,845	98,96
0,01469	1,400	95,27	0,01460	1,482	101,5
0,009698	0,9669	99,70	0,009644	1,012	104,9
0,007627	0,7764	101,8	0,007584	0,8069	106,4
0,005622	0,5847	104,0	0,005591	0,6027	107,8
0,004849	0,5087	104,9	0,004822	0,5227	108,4
0,003813	0,4046	106,1	0,003792	0,4141	109,2
0,001940	0,2103	108,4	0,001929	0,2135	110,7
0,001469	0,1601	109,0	0,001460	0,1621	111,0
0,0009698	0,1063	109,6	0,0009644	0,1074	111,4

Таблица 2.10 - Энергия активации (E_k , кДж/моль) ЭП растворов ИЖ-4 в ДМСО и ИЖ-2 в ДМФА

$t, ^\circ\text{C}$	ИЖ-4 в ДМСО		ИЖ-2 в ДМФА	
	$c=0,005047$ моль/л	$c=0,02057$ моль/л	$c=0,024236$ моль/л	$c=0,015228$ моль/л
25	16,4±0,8	16,4±0,8	8,3±0,8	7,8±0,8
30	15,2±0,8	15,2±0,8	8,1±0,8	7,7±0,8
35	14,3±0,9	14,3±0,9	8,0±0,8	7,6±0,8
40	13,6±0,9	13,6±0,9	7,8±0,9	7,6±0,9
45	12,9±0,9	12,9±0,9	7,7±0,9	7,5±0,9
50	12,4±1,0	12,4±0,9	7,6±0,9	7,5±0,9
55	11,9±1,0	11,9±1,0	7,5±0,9	7,6±0,9
60	11,5±1,0	11,5±1,0	7,4±0,9	7,6±1,0
65	11,2±1,0	11,2±1,0	7,4±1,0	7,7±1,0
70	10,9±1,0	10,9±1,0	7,3±1,0	7,5±1,0
75	10,6±1,1	10,6±1,1	7,2±1,0	7,9±1,0
80	10,4±1,1	10,4±1,1	7,2±1,1	8,0±1,1

Ниже в табл. 2.11 – 2.16 приводятся результаты расчетов термодинамических характеристик ассоциации ионных жидкостей в ДМФА и ДМСО.

Таблица 2.11 - Молярная ЭП при бесконечном разведении растворов ионных жидкостей в ДМФА

$\lambda_0 \pm \Delta\lambda$, См·см ² /моль				
t , °С	ИЖ-1	ИЖ-2	ИЖ-3	ИЖ-4
20	70,2±0,6	70,5±0,8	64,3±0,7	73,3±0,6
25	75,4±0,5	74,2±0,9	68,2±0,7	76,3±0,5
30	79,8±0,6	77,4±0,8	72,1±0,7	81,0±0,5
35	83,0±0,6	81,2±0,9	76,1±0,8	85,8±0,4
40	88,8±0,4	84,5±0,9	80,0±0,8	90,7±0,4
45	94,1±0,3	88,9±0,9	84,8±0,9	95,8±0,4
50	99,2±0,4	93,0±0,9	87,7±0,9	100,8±0,4
55	105,1±0,5	97,6±0,8	92,2±1,0	106,4±0,4
60	110,8±0,6	101,5±0,6	96,4±1,0	112,9±0,6
65	116,2±0,7	105,9±0,6	100,7±1,1	117,2±0,4
70	122,7±0,7	110,4±0,6	105,1±1,2	120,9±0,7
75	128,8±1,6	114,8±0,6	109,6±1,2	127,2±0,5
80	135,5±1,8	119,8±0,6	114,2±1,3	133,2±0,6
85	142,3±1,9	125,7±0,7	-	139,3±0,6

Таблица 2.12 - Константы ассоциации ионных жидкостей в диметилформамиде

$K_a \pm \Delta K_a$, л/моль				
t , °C	ИЖ-1	ИЖ-2	ИЖ-3	ИЖ-4
20	3,41±0,63	8,44±2,33	21,4±2,26	38,4±1,5
25	3,81±0,46	7,37±2,29	21,5±2,09	39,9±2,3
30	4,34±0,58	6,32±2,04	21,9±2,14	40,7±1,9
35	4,86±0,85	5,91±2,13	22,4±2,21	41,4±1,8
40	5,67±0,59	4,95±1,92	22,6±2,28	43,0±1,8
45	5,97±0,54	4,13±1,89	22,8±2,31	43,7±1,7
50	6,77±0,67	3,60±1,80	23,0±2,36	45,0±1,6
55	7,22±0,83	3,15±1,22	23,4±2,45	45,6±1,5
60	7,94±1,00	2,76±0,97	23,5±2,51	46,8±1,8
65	8,31±1,28	2,67±0,87	23,6±2,56	48,8±1,6
70	9,85±1,33	2,11±0,78	24,0±2,63	49,4±12,0
75	9,94±2,60	1,90±0,69	24,6±2,68	50,3±1,5
80	11,18±2,94	1,57±0,60	24,9±2,74	51,8±1,7
85	12,06±3,19	1,52±0,60	-	52,4±1,9

Таблица 2.13 - Молярная ЭП при бесконечном разведении растворов ионных жидкостей в ДМСО

$\lambda_0 \pm \Delta\lambda$, См·см ² /моль			
t , °С	ИЖ-1	ИЖ-2	ИЖ-4
20	29,0±0,3	30,6±0,1	27,4±0,2
25	31,9±0,3	34,5±0,1	28,6±0,2
30	35,3±0,3	38,3±0,2	31,8±0,1
35	38,3±0,3	42,2±0,2	35,2±0,1
40	42,5±0,2	46,0±0,2	38,5±0,1
45	46,5±0,2	49,8±0,2	41,9±0,1
50	50,7±0,2	53,7±0,3	45,3±0,1
55	55,1±0,3	57,5±0,3	48,6±0,1
60	59,4±0,3	61,4±0,3	52,0±0,1
65	64,2±0,3	65,2±0,3	55,4±0,2
70	70,0±0,3	-	59,2±0,2
75	75,0±0,3	-	62,6±0,2
80	80,2±0,3	-	65,6±0,2
85	85,9±0,3	-	69,0±0,2

Таблица 2.14 - Константы ассоциации ионных жидкостей в ДМСО

$K_a \pm \Delta K_a$, л/моль			
t , °C	ИЖ-1	ИЖ-2	ИЖ-4
20	11,2±0,6	1,46±0,50	9,30±0,97
25	12,0±0,6	1,60±0,50	9,78±0,91
30	12,9±0,7	1,72±0,50	10,1±0,6
35	13,9±0,6	1,85±0,50	10,6±0,6
40	15,1±1,2	2,00±0,50	11,0±0,6
45	15,8±0,9	2,15±0,50	11,4±0,4
50	16,8±0,8	2,30±0,50	11,7±0,4
55	17,5±1,2	2,42±0,50	12,0±0,4
60	18,6±1,1	2,56±0,50	12,3±0,5
65	20,2±0,8	2,80±0,50	12,6±0,5
70	21,2±0,9	-	12,7±0,8
75	22,7±0,9	-	13,2±0,6
80	24,0±1,0	-	13,4±0,6
85	24,9±1,1	-	13,7±0,6

Таблица 2.15 - Энергии Гиббса (ΔG° , кДж/моль) и энтропия (ΔS° , Дж/(моль·К)) ассоциации ИЖ в ДМФА

$t, ^\circ\text{C}$	ИЖ-1		ИЖ-2		ИЖ-3		ИЖ-4	
	ΔG° , кДж/ моль	ΔS° , Дж/ (моль·К)	ΔG° , кДж/ моль	ΔS° , Дж/ (моль·К)	ΔG° , кДж/ моль	ΔS° , Дж/ (моль·К)	ΔG° , кДж/ моль	ΔS° , Дж/ (моль·К)
20	-2,99	67,5	-5,19	-63,1	-7,46	32,1	-8,88	37,0
25	-3,32	67,5	-4,95	-62,9	-7,60	32,1	-9,13	37,2
30	-3,71	67,5	-4,64	-62,9	-7,77	32,1	-9,33	37,2
35	-4,05	67,5	-4,55	-62,1	-7,95	32,2	-9,53	37,3
40	-4,52	67,9	-4,16	-62,4	-8,11	32,2	-9,78	37,5
45	-4,73	67,5	-3,75	-62,7	-8,26	32,1	-9,98	37,5
50	-5,14	67,7	-3,44	-62,7	-8,42	32,1	-10,2	37,7
55	-5,39	67,5	-3,12	-62,7	-8,59	32,1	-10,4	37,7
60	-5,74	67,5	-2,81	-62,7	-8,74	32,1	-10,6	37,8
65	-5,95	67,1	-2,76	-61,9	-8,88	32,0	-10,9	38,1
70	-6,53	67,8	-2,13	-62,9	-9,06	32,1	-11,1	38,1
75	-6,65	67,2	-1,86	-62,7	-9,23	32,1	-11,3	38,2
80	-7,09	67,5	-1,32	-63,4	-9,39	32,1	-11,6	38,3
85	-7,41	67,5	-1,24	-62,7	-	-	-11,8	38,3

Таблица 2.16 - Энергии Гиббса (ΔG° , кДж/моль) и энтропия (ΔS° , Дж/(моль·К)) ассоциации ИЖ в ДМСО

$t, ^\circ\text{C}$	ИЖ-1		ИЖ-2		ИЖ-4	
	ΔG° , кДж/ моль	ΔS° , Дж/ (моль·К)	ΔG° , кДж/ моль	ΔS° , Дж/ (моль·К)	ΔG° , кДж/ моль	ΔS° , Дж/ (моль·К)
20	-1,20	56,9	-0,92	42,7	-5,43	35,9
25	-1,49	56,9	-1,16	42,8	-5,65	36,1
30	-1,85	56,9	-1,37	42,8	-5,82	36,0
35	-2,17	56,9	-1,58	42,8	-6,03	36,1
40	-2,60	57,1	-1,80	42,8	-6,23	36,2
45	-2,78	56,9	-2,02	42,8	-6,43	36,2
50	-3,16	56,9	-2,24	42,8	-6,61	36,2
55	-3,39	56,7	-2,41	42,7	-6,76	36,2
60	-3,70	56,7	-2,60	42,6	-6,94	36,2
65	-3,89	56,9	-2,89	42,8	-7,11	36,1
70	-4,43	56,9	-	-	-7,25	36,0
75	-4,52	57,0	-	-	-7,46	36,1
80	-4,93	57,0	-	-	-7,60	36,0
85	-5,22	56,9	-	-	-7,78	36,0

Результаты измерений удельной ЭП (κ) концентрированных растворов ИЖ-1 в ДМФА и ИЖ-2 в ДМСО, а также расчетов энергии активации ЭП (E_k) приведены в табл. 2.17 в качестве примера.

Таблица 2.17 - Удельная ЭП (κ , См/см) и энергия активации (E_{κ} , кДж/моль) ЭП растворов ИЖ-1 в ДМФА при концентрациях 1,675 и 1,504 моль/кг

$t, ^\circ\text{C}$	$m = 1,675$		$m = 1,504$	
	$\kappa \cdot 10^2$	E_{κ}	$\kappa \cdot 10^2$	E_{κ}
20	2,035	-	1,998	-
25	2,184	10,0±0,8	2,107	10,4±0,8
30	2,332	9,7±0,8	2,220	10,0±0,8
35	2,481	9,4±0,8	2,352	9,7±0,8
40	2,629	9,2±0,9	2,465	9,4±0,9
45	2,778	9,0±0,9	2,607	9,2±0,9
50	2,926	8,8±0,9	2,754	9,0±0,9
55	3,075	8,6±0,9	2,912	8,8±0,9
60	3,223	8,5±1,0	3,068	8,7±1,0
65	3,372	8,4±1,0	3,235	8,5±1,0
70	3,520	8,2±1,0	3,400	8,4±1,0
75	3,669	8,1±1,0	3,556	8,3±1,0
80	3,817	8,1±1,1	3,698	8,2±1,1
85	3,966	-	3,837	-

Таблица 2.18 - Удельная ЭП (κ , См/см) и энергия активации (E_{κ} , кДж/моль) ЭП растворов ИЖ-2 в ДМСО при концентрациях 17,84 и 9,500 моль/кг

$t, ^\circ\text{C}$	$m = 17,84$		$m = 9,500$	
	$\kappa \cdot 10^2$	E_{κ}	$\kappa \cdot 10^2$	E_{κ}
20	0,4908	-	0,6624	-
25	0,5903	26,0±0,9	0,7815	23,3±0,9
30	0,6987	24,7±0,9	0,9094	22,3±0,9
35	0,8160	23,5±0,9	1,047	21,4±0,9
40	0,9423	22,6±0,9	1,194	20,7±0,9
45	1,078	21,8±1,0	1,350	20,0±0,9
50	1,222	21,1±1,0	1,515	19,4±1,0
55	1,375	20,5±1,0	1,688	18,7±1,0
60	1,537	20,0±1,0	1,868	17,9±1,0
65	1,708	-	2,052	-

2.5. Погрешности измерений и расчетов

Погрешность измерения электропроводности включает в себя:

- ошибка измерения сопротивления раствора с помощью измерителя иммитанса Е 7-20 – 0,05 %;
- исключение влияния поляризационных процессов экстраполяцией измеренного сопротивления к бесконечной частоте в координатах $R_{\text{изм.}} - 1/F - 0,1$ %;
- погрешность определения константы ячейки $k - 0,2$ %;
- ошибка приготовления исследуемых растворов – 0,15 %;
- точность термостатирования – 0,1 %.

Среднеквадратичная ошибка определения удельной электропроводности к растворов ИЖ вычислялась по формуле:

$$\sigma_x = \sqrt{\sum_1^n \sigma_i^2}, \quad (2.13)$$

в котором σ_i – погрешности отдельных составляющих эксперимента и расчетов, приведенные выше. Рассчитанная с помощью уравнения (2.13) ошибка удельной ЭП не превышала 0,5 %.

Относительная ошибка расчета по уравнению (1.9) энергии активации ЭП δE_k определяется погрешностью определения разности Δk , которая вычисляются по уравнению [74,91]:

$$\delta_{\Delta k} = \frac{\delta_k (\kappa_3 + \kappa_1)}{(\kappa_3 - \kappa_1)}. \quad (2.14)$$

В выражении (2.14) δ_k – относительная погрешность измерения удельной ЭП (0,5 %), κ_1 и κ_3 – удельная ЭП при температурах T_1 и T_3 (обычно разность температур составляет 5 – 10 К [74,91,99]). Из уравнения (2.14) получаем для погрешности E_k :

$$\delta E_k = \delta_k \left(\frac{\kappa_3 + \kappa_1}{\kappa_3 - \kappa_1} + 1 \right). \quad (2.15)$$

Полученная на основании уравнения (2.15) погрешность δE_k зависит от абсолютной величины разности $\Delta k = \kappa_3 - \kappa_1$. Эта погрешность значительно увеличивается при уменьшении разности Δk . В результате при уменьшении Δk погрешность расчета E_k возрастает и может исчисляться десятками процентов [99]. Для того чтобы снизить величины этих погрешностей, следует увеличивать величину ΔT . Исследования, проведенные в работе [99], показывают, что оптимальные результаты при определении энергии активации ЭП достигаются при величине ΔT равной 10 К. Смысл в дальнейшем увеличении интервала ΔT отсутствует ввиду существования зависимости E_k от температуры.

Вклад погрешности разности Δk в ошибку расчета E_k ЭП зависит от природы растворенного вещества и растворителя. Ввиду существенного отличия

температурных коэффициентов удельной ЭП сильных и слабых электролитов [180], а также температурных коэффициентов ЭП проводящих растворов в различных полярных растворителях, относительная погрешность энергии активации ЭП δE_k в данной работе рассчитывалась для каждого раствора индивидуально. Учитывая данный факт, значение абсолютной погрешности энергии активации ЭП приведено в соответствующих таблицах для каждого исследованного раствора.

Ошибка расчетов термодинамических параметров ассоциации рассчитывается программой Fitter-Excel и величины погрешностей ΔK_a , $\Delta \lambda_0$ и ΔR выдаются одновременно с этим расчетными параметрами (K_a , λ и R) [179]. Анализ этих погрешностей показывает, что наибольшая погрешность (5 – 10 %) характерна для константы ассоциации. Величина λ_0 определяется с погрешностью 0,5 – 1,0 %.

Погрешности расчета диэлектрических характеристик ДМФА и ДМСО рассмотрены в разделе 2.2.2. Расхождение между полученными нами величинами ϵ_s и данными Хангера [160] не превышает 1 %. Эта величина принята нами в качестве погрешности статической ДП ДМФА и ДМСО. Погрешность вычисления величин времен релаксации не превышает 5 %.

Погрешность расчета предельной ВЧ ЭП κ_∞ и энергии ее активации $E(\kappa_\infty)$ определяется ошибками определения статической ДП ϵ_s и времени дипольной диэлектрической релаксации τ растворителей (ДМФА и ДМСО). Ошибка расчета κ_∞ равна сумме погрешностей ϵ_s и τ , т.е. не превышает 6 %.

Ошибка расчета энергии активации предельной ВЧ ЭП, как и ошибка определяемой уравнением (2.15) расчета энергии активации удельной ЭП в значительной степени зависит от разности величин $\kappa_{\infty 3} - \kappa_{\infty 1}$. Проведенные нами оценки показывают, что ошибка расчета энергии активации предельной ВЧ ЭП не превышает 10 – 15 % и эта ошибка рассчитывалась для каждой температуры.

Глава 3. Обсуждение результатов

3.1. Электропроводность разбавленных растворов ионных жидкостей

3.1.1. Зависимость электропроводности от концентрации; термодинамические характеристики ассоциации ионов

Удельная ЭП разбавленных растворов ИЖ увеличивается с ростом их концентрации, в то время как молярная ЭП снижается при увеличении концентрации ИЖ. Считается, что разбавленные растворы ИЖ в полярных растворителях ведут себя подобно растворам простых неорганических электролитов [49], поэтому зависимость удельной и молярной ЭП растворов ИЖ может описываться классической теорией растворов электролитов [45].

На рисунке 3.1 в качестве примера приведены зависимости удельной ЭП растворов ИЖ-2 от концентрации и молярной ЭП этой ИЖ от корня квадратного из концентрации в ДМФА. Характер полученных нами зависимостей (рисунок 3.1) для исследуемых ИЖ в ДМФА и ДМСО [108,121,182, 183] совпадает с приведенными в литературе [106,136,137].

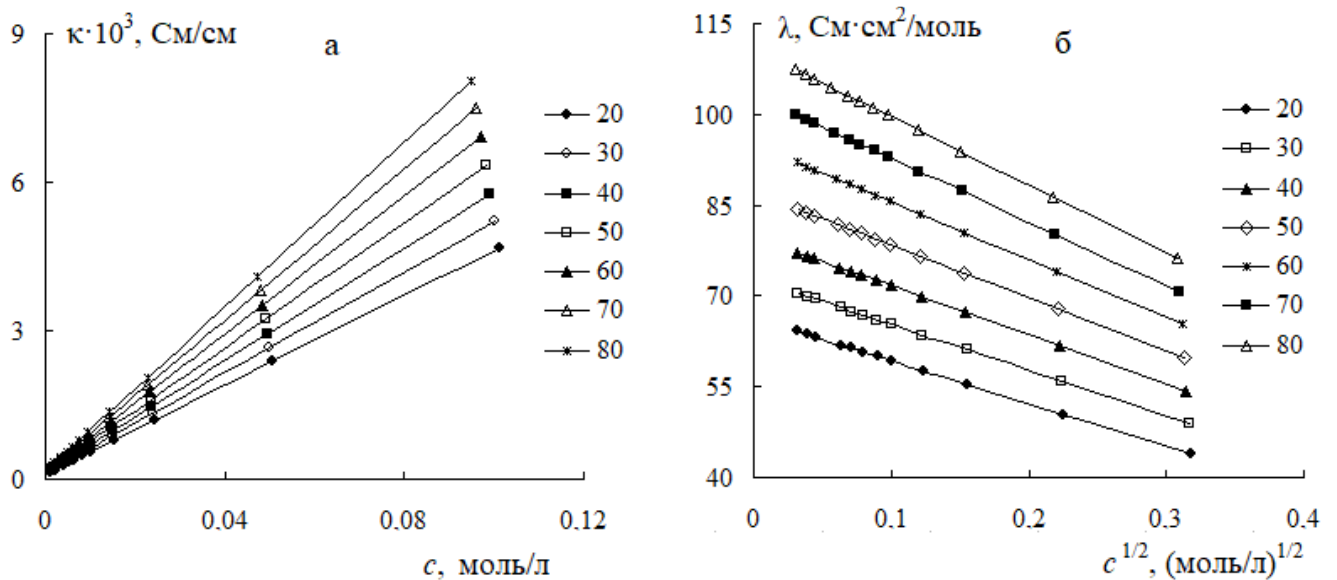


Рисунок 3.1 - Зависимости удельной ЭП растворов ИЖ-2 от концентрации (а) и молярной ЭП от корня квадратного из концентрации (б) в ДМФА; значения температуры (°С) указаны на графике

Рост удельной ЭП растворов ИЖ с повышением концентрации (рисунок 3.1а) объясняется возрастанием числа ионов в растворе, а снижение молярной ЭП (рисунок 3.1б) – электрофоретическим и релаксационным эффектами [45].

Во всем исследованном диапазоне концентраций и температур ЭП в ДМФА выше, чем в ДМСО. Если сравнивать ЭП ИЖ-2 в различных растворителях, то максимальная удельная и молярная ЭП имеет место в ацетонитриле (АН) [88]. Таким образом, наблюдается следующая закономерность изменения удельной и молярной ЭП ИЖ-2 в трех рассматриваемых растворителях [121]:

$$\kappa_{\text{АН}} > \kappa_{\text{ДМФА}} > \kappa_{\text{ДМСО}} ; \lambda_{\text{АН}} > \lambda_{\text{ДМФА}} > \lambda_{\text{ДМСО}}. \quad (3.1)$$

Эта закономерность согласуется с результатами изменений молярной ЭП разбавленных растворов других ИЖ в АН, ДМФА и ДМСО [106,117,170].

Рассчитанные на основании уравнения Ли-Уитона молярные ЭП при бесконечном разведении λ_0 ИЖ-2 в исследуемых растворителях изменяются также, как и величины λ при одинаковых концентрациях, т.е. уменьшаются при переходе от АН к ДМФА и к ДМСО.

Рассчитанные на основании уравнения Ли-Уитона молярные ЭП при бесконечном разведении λ_0 растворов ИЖ в исследуемых растворителях изменяются также, как изменяются при одинаковых концентрациях и величины λ , т.е. уменьшаются при переходе от ДМФА к ДМСО.

На основе анализа температурной зависимости молярной ЭП при бесконечном разведении может быть получена энтальпия активации электрической проводимости Эйринга $\Delta H_{\lambda_0}^\ddagger$ [172]. Зависимость $\ln \lambda_0 + (2/3) \ln \rho$ (уравнение 1.23) для ИЖ-2 в ДМФА и ДМСО от обратной температуры в качестве примера приведена на рисунке 3.5, а рассчитанные на основании этих зависимостей энтальпии активации проводимости Эйринга $\Delta H_{\lambda_0}^\ddagger$ – в табл. 3.2.

Энергия активации молярной ЭП при бесконечном разведении Эйринга $\Delta H_{\lambda_0}^\ddagger$ для растворов ИЖ в ДМСО примерно в полтора раза выше, чем в ДМФА.

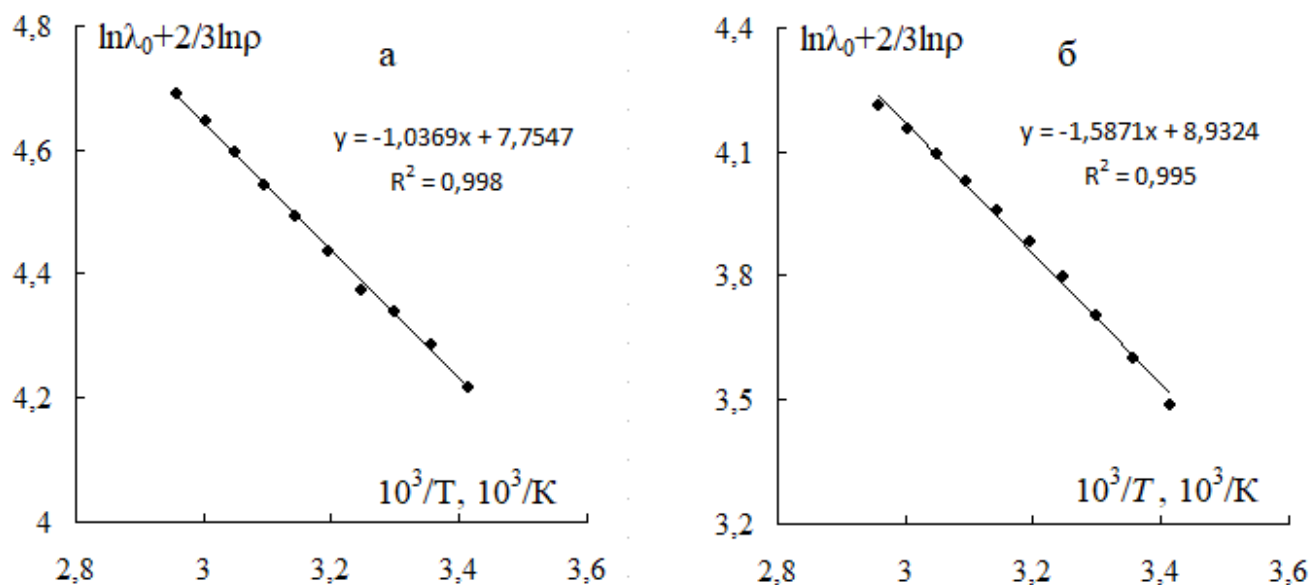


Рисунок 3.5 - Зависимость $\ln\lambda_0+2/3\ln\rho$ растворов ИЖ-1 в ДМФА (а) и ИЖ-2 в ДМСО (б) от обратной абсолютной температуры

Таблица 3.1 - Энтальпии активации ЭП Эйринга $\Delta H\lambda_0^\ddagger$ и энтальпия ассоциации ΔH_a° ионных жидкостей в ДМФА и ДМСО.

ИЖ	ДМФА		ДМСО	
	$\Delta H\lambda_0^\ddagger$, кДж/моль	ΔH_a° , кДж/моль	$\Delta H\lambda_0^\ddagger$, кДж/моль	ΔH_a° , кДж/моль
ИЖ-1	9,39	–	14,7	10,8
ИЖ-2	7,62	–	13,7	11,6
ИЖ-3	8,16	1,90	12,7	6,70
ИЖ-4	8,75	4,19	13,6	5,10

При этом, полученные нами величины $\Delta H\lambda_0^\ddagger$ в ДМФА и ДМСО в пределах погрешности их определения (5 %) практически совпадают с опубликованными в литературе значениям $\Delta H\lambda_0^\ddagger$ для растворов других ИЖ в ДМФА (8,541 и 8,669 кДж/моль соответственно для [Emim][BF₄] и [Bmim][BF₄]) [136] и ДМСО (13,37 и 13,97 кДж/моль соответственно для [Bmim][BF₄] и [Bmim][Cl]) [137]. Объяснение данному эффекту будет дано в следующем разделе.

Как следует из приведенных в табл. 2.8 данных, с ростом температуры для всех растворов (кроме ИЖ-2 в ДМФА) наблюдается увеличение константы

ассоциации K_a . Такая тенденция наблюдается для большинства ИЖ в неводных растворителях [78,109,136,137,170,171]. Данную тенденцию можно объяснить уменьшением при нагревании диэлектрической проницаемости растворителя. В результате этого усиливается межмолекулярное взаимодействие, приводящее к ассоциации ионов.

Константы ассоциации ИЖ-1 и ИЖ-2 в ДМФА очень малы и не превышают 12,1 л/моль для ИЖ-1 и 8,4 л/моль для ИЖ-2. Погрешность определения констант ассоциации для растворов с такими низкими значениями K_a может достигать 30 – 40 % поэтому нельзя однозначно утверждать о понижении K_a с ростом температуры в случае растворов ИЖ-2 в ДМФА. В результате не представляется возможным также определить и энтальпию ассоциации ИЖ-1 и ИЖ-2 в ДМФА.

Кроме энергии Гиббса, на основании анализа зависимости констант ассоциации от температуры в координатах $\ln K_a - 1/T$ для каждой ИЖ была проведена оценка средней в исследуемом интервале температур энтальпии ассоциации (табл. 3.1), а также величины энтропии ассоциации ИЖ в ДМФА (табл. 2.15) и ДМСО (табл. 2.16). На рисунке 3.4 в качестве примера приведена используемая для нахождения ΔH_a° зависимость натурального логарифма константы ассоциации ИЖ-3 в ДМФА и ИЖ-1 в ДМСО от обратной температуры.

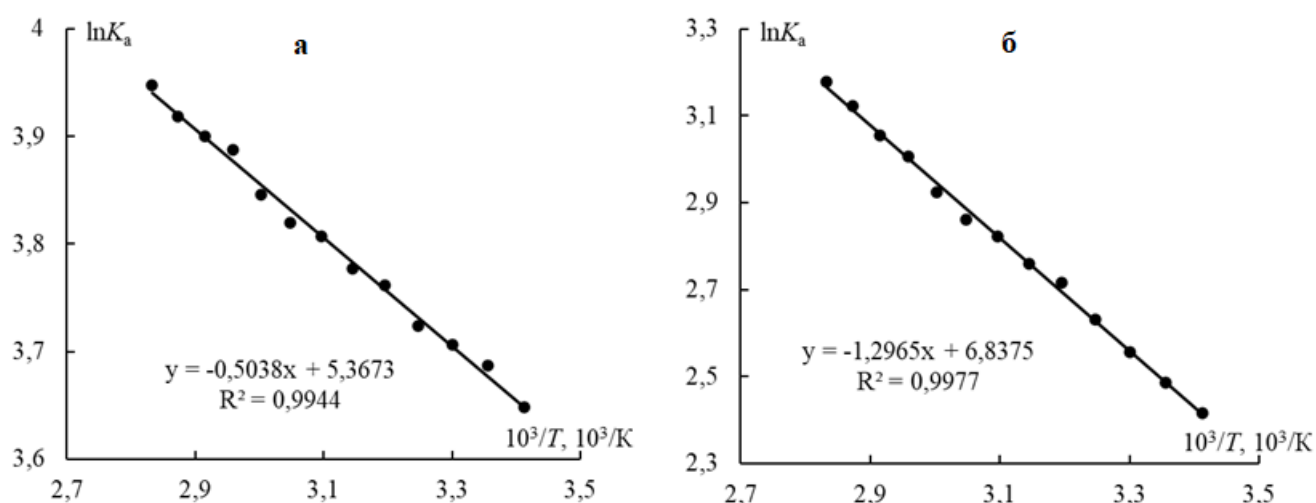


Рисунок 3.4 - Зависимость натурального логарифма константы ассоциации ИЖ-3 в ДМФА (а) и ИЖ-1 в ДМСО (б) от обратной температуры

Сопоставляя численные величины K_a , табл. 2.12, табл. 2.14 и приведенные в обзоре [117], следует отметить, что увеличение констант ассоциации с ростом температуры наблюдается в растворах ИЖ, константа ассоциации для которых составляет десятки и сотни единиц. Уменьшение константы ассоциации получено в растворах ИЖ с константами ассоциации, которые не превышают десяти единиц, табл. 2.12. Аналогичное снижение константы ассоциации с ростом температуры наблюдается в водных растворах ИЖ, в которых имеет место небольшая (меньше 10) величина K_a [127]. В водных растворах [emim][BF₄] [Bmim][BF₄] при повышении температуры величина K_a понижается в интервале температур 10 – 25 °С и начинает повышаться в интервале 25 – 45 °С [127].

Константа ассоциации K_a ИЖ-2 увеличивается при повышении температуры также и в ацетонитриле [88]. В исследуемом интервале температур наблюдается следующая закономерность изменения констант ассоциации ИЖ-2 [121]:

$$K_{a, \text{АН}} > K_{a, \text{ДМФА}} > K_{a, \text{ДМСО}}. \quad (3.2)$$

Аналогичным образом изменяются величины констант ассоциации [emim][BF₄] [Bmim][BF₄] в этих растворителях [117]. Полученные в данной работе константы ассоциации исследуемых ИЖ в ДМФА и ДМСО свидетельствуют о том, что в разбавленных растворах эти ИЖ слабо ассоциированы и ведут себя как растворы простых неорганических электролитов в полярных растворителях. Этот вывод согласуется с результатами определения констант ассоциации других ИЖ в полярных растворителях [107-109,171].

Для всех исследованных ИЖ в ДМФА и ДМСО $T\Delta S^\circ > \Delta H^\circ$. Следовательно, повышение константы ассоциации и увеличение отрицательного значения ΔG° , оказывает влияние энтропийный фактор. Для ИЖ-1 значение ΔS° в 1,5-2 раза больше, чем у других исследуемых ИЖ в аналогичных растворителях [107,121]. Этот факт может указывать на активный переход молекул растворителя из сольватных оболочек ИЖ в раствор в процессе ассоциации. Значения энтальпии ассоциации в ДМСО больше, чем в ДМФА для всех исследуемых ИЖ [107,121].

3.1.2. Зависимость проводимости растворов ионных жидкостей от температуры и диэлектрических свойств растворителя

Удельная ЭП растворов ИЖ в ДМФА и ДМСО возрастает с повышением температуры во всем исследованном интервале концентраций (рисунок 3.6) для всех исследуемых в данной работе ионных жидкостей. Наблюдаемое возрастание удельной ЭП связано с увеличением при повышении температуры кинетической энергии ионов и уменьшением вязкости раствора.

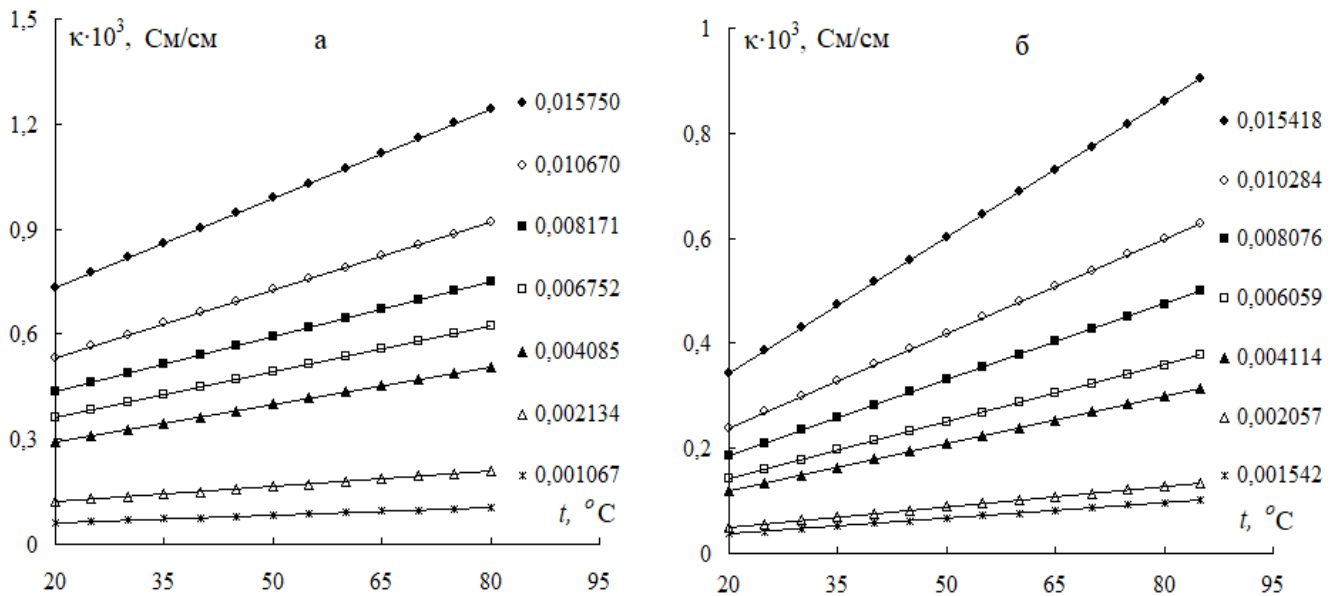


Рисунок 3.6 - Зависимость удельной ЭП растворов ИЖ от температуры: а – ИЖ-3 в ДМФА, б – ИЖ-4 в ДМСО

Как следует из приведенных на рисунке 3.6 графиков, удельная ЭП ИЖ в ДМФА больше, чем удельная ЭП в ДМСО. Если сравнивать удельную ЭП исследованных ИЖ (1-3) в других полярных растворителях, то максимальная величина κ имеет место в АН [117].

Значение удельной электропроводности для пары ИЖ-1 и ИЖ-2 больше у растворов ИЖ-1, а для пары ИЖ-3 и ИЖ-4 меньше у ИЖ-3 в ДМФА. В первом случае данный факт можно объяснить тем, что катион ИЖ-1 имеет меньший размер, чем катион ИЖ-2, а, соответственно является более подвижным. В случае ИЖ-3 и ИЖ-4 хлорид-анион имеет большее сродство к катиону, чем бромид-ион, а соответственно соединение хуже диссоциирует.

На основе результатов температурных зависимостей удельной ЭП для всех разбавленных растворов исследованных ИЖ по уравнению (1.22) были рассчитаны величины энергии активации ЭП E_k . Для всех исследованных растворов наблюдается уменьшение величин E_k с повышением температуры. На рисунке 3.7 и 3.8 в качестве примера приведены зависимости энергии активации удельной ЭП растворов ионных жидкостей в ДМФА (рисунок 3.7) и ДМСО (рисунок 3.8) от температуры. Энергия активации ЭП разбавленных растворов ИЖ в ДМФА и ДМСО уменьшается с ростом температуры. Если удельная ЭП ИЖ в ДМФА больше, чем удельная ЭП в ДМСО (рисунок 3.6), то энергия активации удельной ЭП в ДМСО (рисунок 3.8) больше, чем в ДМФА (рисунок 3.7). Величина E_k в АН (5 – 6 кДж/моль [67,90]) еще меньше, чем в ДМФА.

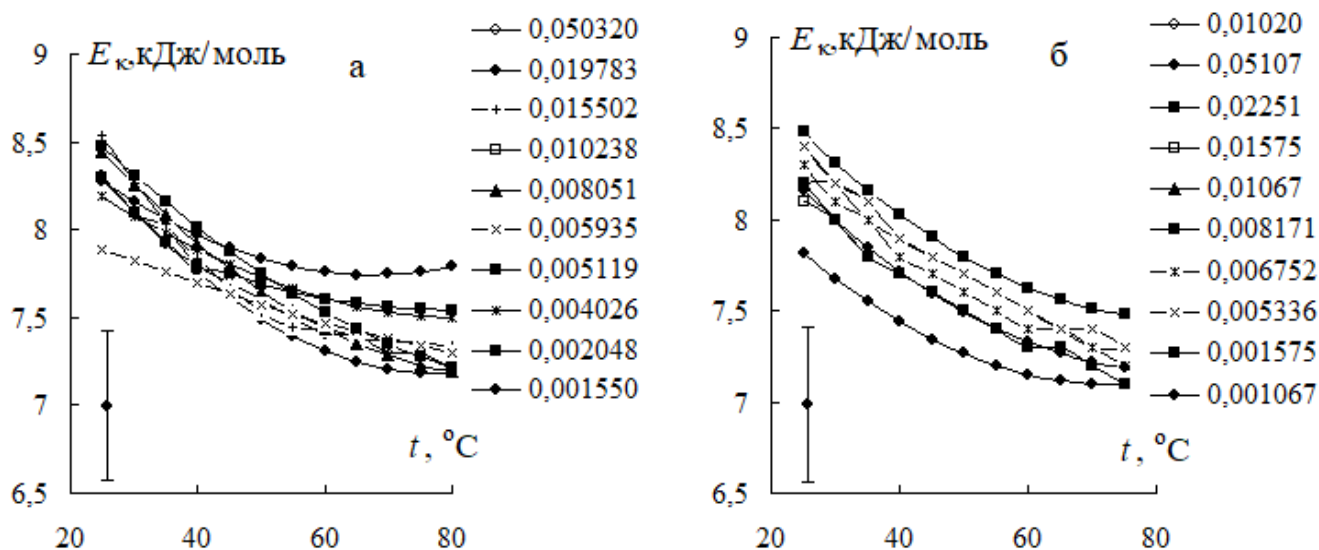


Рисунок 3.7 - Зависимость энергии активации ЭП растворов ИЖ-1 (а) и ИЖ-3 (б) в ДМФА от температуры; значения концентраций (моль/л) указаны на графике

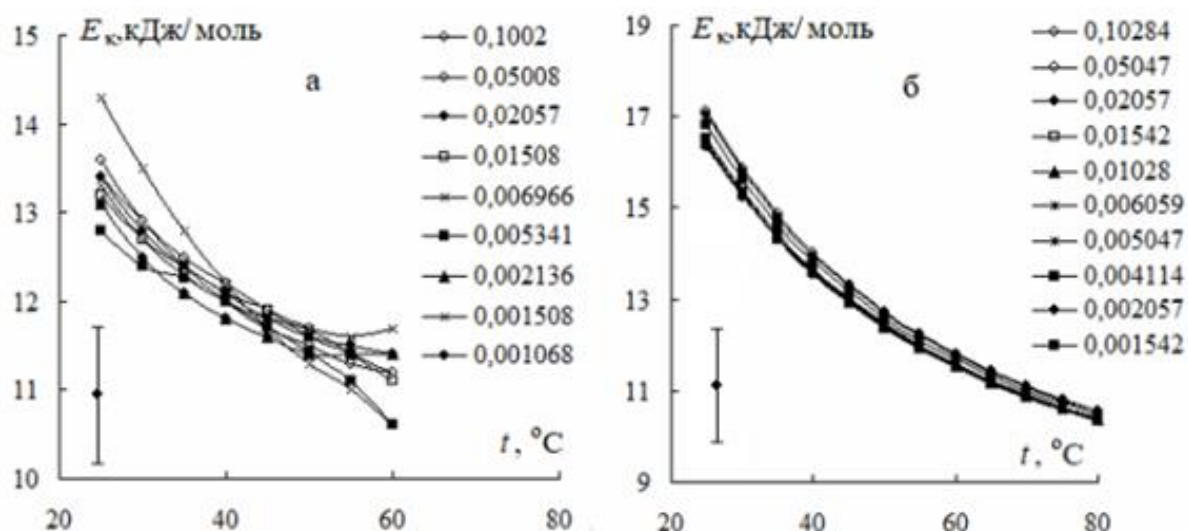


Рисунок 3.8 - Зависимость энергии активации ЭП растворов ИЖ-2 (а) и ИЖ-4 (б) в ДМСО от температуры; значения концентраций (моль/л) указаны на графике

Таким образом, с учетом величины E_k растворов ИЖ в ацетонитриле [88] имеет место следующая последовательность изменения энергии активации ЭП E_k ИЖ в рассматриваемых полярных растворителях:

$$E_k (\text{ДМСО}) > E_k (\text{ДМФА}) > E_k (\text{АН}).$$

При этом, для всех исследованных разбавленных растворов ИЖ ($c < 0,01 \text{ M}$) в ДМФА и ДМСО в пределах погрешности определения данной величины (0,5 – 0,8 кДж/моль) энергия активации ЭП не зависит от концентрации.

Наблюдаемое для всех исследованных растворов снижение энергии активации с повышением температуры обусловлено разрушением при нагревании собственной структуры раствора, что облегчает перемещение ионов под действием внешнего электрического поля. Повышение с ростом температуры удельной ЭП и снижение энергии активации ЭП можно также объяснить увеличением при нагревании предельной высокочастотной (ВЧ) ЭП (уравнение 1.10) самого растворителя [105,175,177,178].

По величинам κ_∞ (табл. 2.10) были рассчитаны значения энергий активаций предельной ВЧ ЭП растворителей, которые приведены в табл. 3.2. Энергия активации предельной ВЧ ЭП ацетонитрила взята из работы [103].

Таблица 3.2 - Значения энергий активации предельной ВЧ ЭП ацетонитрила [103], ДМФА и ДМСО.

$t, ^\circ\text{C}$	АН	ДМФА	ДМСО	$t, ^\circ\text{C}$	АН	ДМФА	ДМСО
25	5,8	8,8	13,5	55	5,0	7,8	10,6
30	5,7	8,6	12,9	55	5,0	7,8	10,6
35	5,5	8,4	12,3	60	4,9	7,7	10,4
40	5,4	8,2	11,8	65	4,9	7,6	10,1
45	5,2	8,1	11,4	70	-	7,5	9,9
50	5,1	7,9	11,0	75	-		

Энергия активации предельной ВЧ ЭП также монотонно уменьшается при повышении температуры как для ДМФА, так и для ДМСО, рисунок 3.9. На этом рисунке приведены усредненные по всем концентрациям температурные зависимости энергии активации ЭП всех исследованных ИЖ, а также температурная зависимость энергии активации ДМФА (рисунок 3.9а) и ДМСО (рисунок 3.9б).

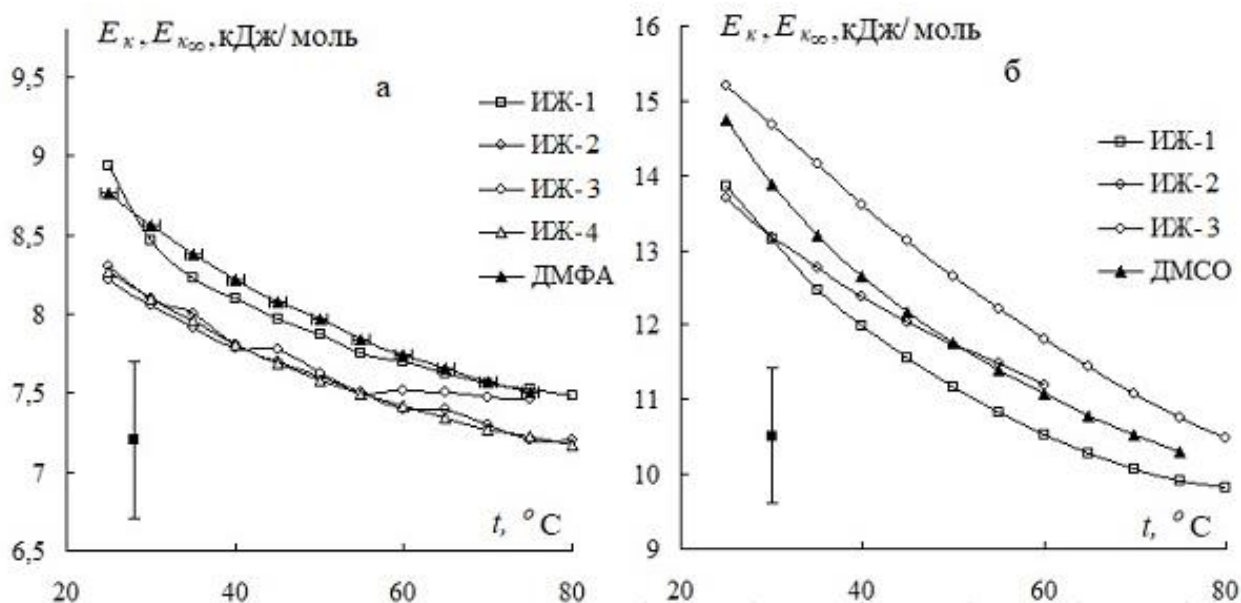


Рисунок 3.9 - Зависимость энергии активации ЭП растворов ИЖ и растворителей от температуры: а – в ДМФА; б – в ДМСО

В разбавленных растворах ($c < 0,01$ М) энергия активации ЭП E_k не только не зависит от концентрации, но также совпадает с энергией активации предельной ВЧ ЭП $E_{k\infty}$ растворителя. Необходимо также отметить, что средние в интервале температур 20 – 80 °С величины E_k и $E_{k\infty}$ в пределах погрешностей их определения практически не отличаются от энергий активации Эйринга $\Delta H_{\lambda_0}^\ddagger$, табл. 3.5.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что температурная зависимость ЭП растворов ИЖ в рассматриваемых полярных растворителях обусловлена зависимостью от температуры их диэлектрических свойств (ϵ_s и τ), отношение которых величину предельной ВЧ ЭП растворителя. Энергия активации ЭП растворов ИЖ составляет 5 – 6 кДж/моль в ацетонитриле, 7,5 – 8,5 кДж/моль в ДМФА и 10 – 16 кДж/моль в ДМСО, рисунок 3.7 – 3.9.

Поскольку энергия активации удельной ЭП растворов ИЖ E_k совпадает с энергией активации предельной ВЧ ЭП $E_{k\infty}$ ДМФА и ДМСО, представляется целесообразным проверить существование описываемой уравнением (1.28) пропорциональности для исследуемых ИЖ в ДМФА и ДМСО. Уравнение (1.28) запишем в виде:

$$k = k \cdot k_{\infty}. \quad (3.3)$$

Зависимости $k - k_{\infty}$ для разбавленных растворов исследуемых ИЖ-4 в ДМФА приведены в качестве примера на рисунке 3.10, а на рисунке 3.11 – в ДМСО.

На рисунке 3.10 и 3.11 видно, что при возрастании температуры удельная проводимость растворов возрастает прямо пропорционально величине предельной ВЧ ЭП растворителя (отношению диэлектрической проницаемости к времени дипольной диэлектрической релаксации), т.е. повышение с ростом температуры удельной ЭП растворов ИЖ обусловлено влиянием температуры на диэлектрические свойства самого растворителя [99,103]. Аналогичные представленным на рисунке 3.10 и 3.11 линейные зависимости $k - k_{\infty}$ имеют место и для других ИЖ в ДМФА и ДМСО [108, 121].

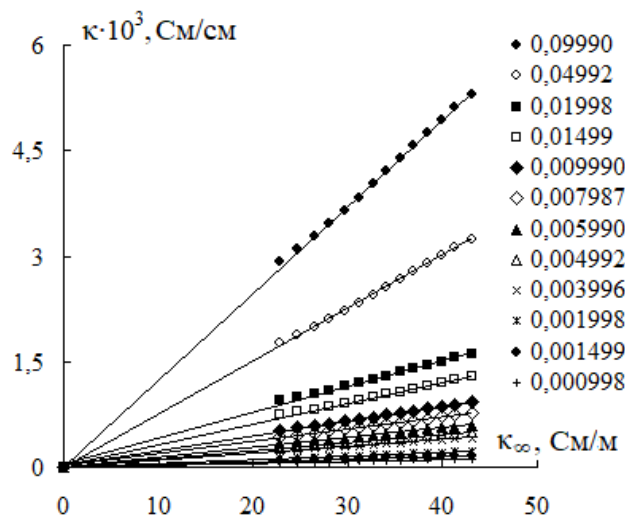


Рисунок 3.10 -
Зависимость удельной ЭП
растворов ИЖ-4 в
диметилформамиде от
предельной ВЧ ЭП ДМФА

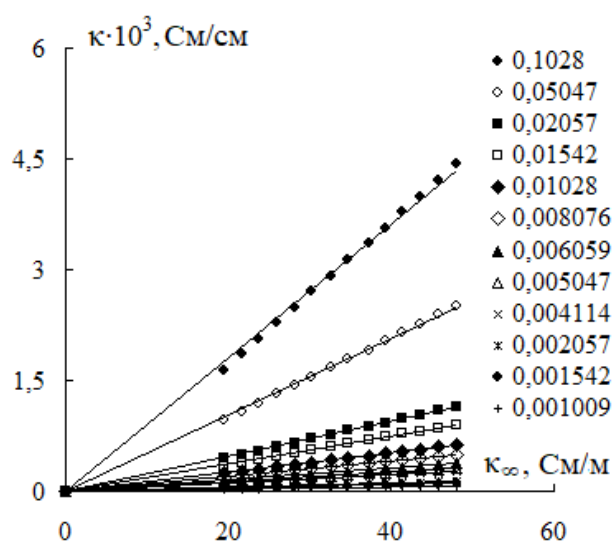


Рисунок 3.11 -
Зависимость удельной ЭП
растворов ИЖ-4 в
диметилсульфоксиде от
предельной ВЧ ЭП ДМСО

На основании тангенса наклона прямых k (рисунок 3.10, 3.11) используя уравнение (1.27) для всех растворов ИЖ в ДМФА и в ДМСО были рассчитаны величины N ($N = kc_0/c$). При бесконечном разведении величина $N_{c=0}$ рассчитывалась с использованием величин молярной ЭП при бесконечном разведении λ_0 и предельной ВЧ ЭП растворителя κ_∞ по уравнению [99]:

$$N_{c=0} = \frac{c_0 \lambda_0}{10^3 \kappa_\infty}. \quad (3.4)$$

В результате для растворов ИЖ в ДМФА и ДМСО получились зависимости N от концентрации c аналогичные полученным ранее [99] для водных растворов электролитов, рисунок 1.8. На рисунке 3.12 в качестве примера приведены зависимости $N - c$ для растворов ИЖ-1 и ИЖ-2 в ДМФА и ДМСО.

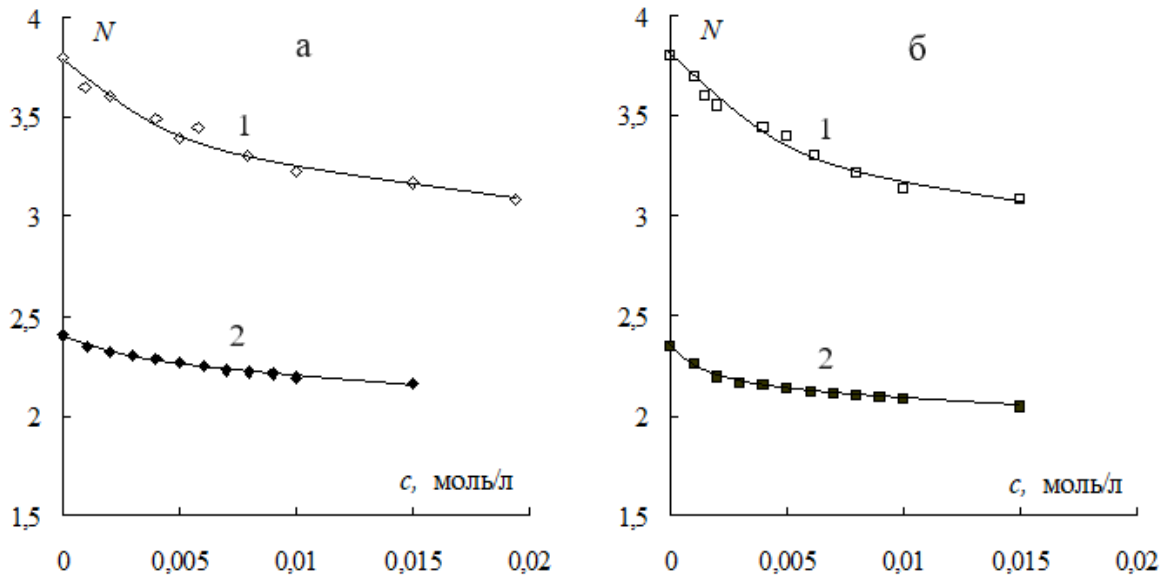


Рисунок 3.12 - Зависимость сольватных чисел ионов ИЖ-1 (а) и ИЖ-2 (б) в ДМФА (1) и ДМСО (2) от концентрации

С учетом выражения для концентрации молекул растворителя:

$$c_0 = 1000\rho/M. \quad (3.5)$$

уравнение (1.28) для зависимости удельной ЭП исследуемых растворов ИЖ в ДМФА и ДМСО от диэлектрических свойств растворителей приобретает следующий вид:

$$\kappa = \frac{Nc}{c_0} \kappa_\infty = \frac{NMc}{10^3\rho} \frac{\varepsilon_s \varepsilon_0}{\tau}. \quad (3.6)$$

Уравнение (3.6) может быть использовано для оценки удельной ЭП разбавленных ($c < 0,02$ М) растворов ИЖ в ДМФА на основании сольватных чисел N , диэлектрических характеристик растворителей (ε_s и τ), а также величин их плотностей ρ и молярных масс M . Величины N для 0,1 М растворов ИЖ в ДМФА и ДМСО приведены в таблице 3.3.

Как следует из приведенных в табл. 3.3 данных, значения N уменьшаются при переходе от ИЖ-1 к ИЖ-4, а также от растворов в ДМФА к растворам в ДМСО. Следовательно, в этом направлении будет уменьшаться и удельная ЭП разбавленных растворов исследованных ИЖ в ДМФА и ДМСО.

Таблица 3.3 - Число молекул растворителя N , связанных с ионами ИЖ для 0,1 М растворов ИЖ в ДМФА и ДМСО

Растворитель	N			
	ИЖ-1	ИЖ-2	ИЖ-3	ИЖ-4
ДМФА	3,23	3,14	2,84	2,65
ДМСО	1,89	1,80	1,66	1,60

По величинам опубликованных в литературе [78,88,137,167] величинам удельной ЭП к разбавленным растворам $[Bmim][BF_4]$ [137], $[bmPy]Cl$ и $[P_{66614}][NTf_2]$ [167] в ДМСО, а также ИЖ-1 и ИЖ-2 [88] и $[Bmim][BF_4]$ [78] в ацетонитриле, нами были проанализированы зависимости $\kappa - \kappa_{\infty}$. Для всех этих растворов удельная ЭП κ также, как представлено на рисунке 3.10, 3.11, возрастает прямо пропорционально предельной ВЧ ЭП растворителей κ_{∞} . Оценка величин N показала, что для растворов $[Bmim][BF_4]$, $[bmPy]Cl$ и $[P_{66614}][NTf_2]$ в ДМСО величины N соответственно равны 2,2; 2,1 и 1,4. Эти величины близки к величинам N исследованных нами ИЖ, содержащих такие же катионы ($[Bmim]^+$, $[bmPy]^+$ и $[P_{66614}]^+$) и анионы (Cl^- , $[NTf_2]^-$), табл. 3.3. В ацетонитриле для ИЖ-1 и ИЖ-2 получаются величины N , равные 3,74 и 3,67 соответственно. Для $[Bmim][BF_4]$ в АН по данным [78] аналогичные расчеты дают $N=4,0$.

Полученные данные позволяют объяснить характер изменения величин удельной ЭП разбавленных растворов ИЖ в различных растворителях. Поскольку имеет место следующие неравенства:

$$N(\text{АН}) > N(\text{ДМФА}) > N(\text{ДМСО}), \quad (3.7)$$

$$\kappa_{\infty}(\text{АН}) > \kappa_{\infty}(\text{ДМФА}) > \kappa_{\infty}(\text{ДМСО}), \quad (3.8)$$

то в соответствие с уравнением (3.6) будет выполняться неравенство:

$$\kappa(\text{АН}) > \kappa(\text{ДМФА}) > \kappa(\text{ДМСО}), \quad (3.9)$$

т.е. при данной концентрации удельная электропроводность разбавленных растворов ИЖ в рассматриваемых растворителях будет уменьшаться при переходе от ацетонитрила к ДМФА и ДМСО.

3.2 Электропроводность концентрированных растворов ионных жидкостей

3.2.1 Природа максимума на зависимости удельной электропроводности от концентрации

Удельная ЭП растворов всех исследуемых ионных жидкостей в ДМСО и ДМФА проходит через максимум во всем исследуемом интервале температур и концентраций (рисунок 3.13). На этом рисунке в качестве примера приведены зависимости удельной ЭП растворов ИЖ-1 в ДМФА и ИЖ-2 в ДМСО от концентрации.

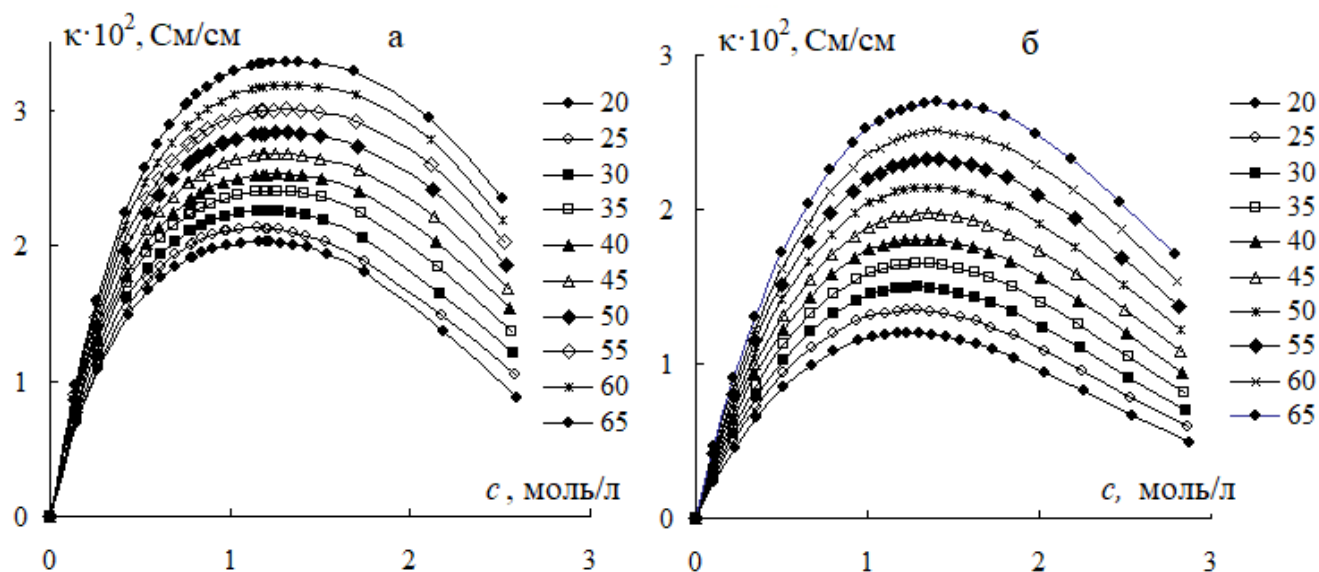


Рисунок 3.13 - Зависимость удельной электропроводности растворов ИЖ от концентрации: а - ИЖ-1 в ДМФА, б - ИЖ-2 в ДМСО; значения температур (°С) указаны на графике

Существование максимума на зависимостях $\kappa - c$ является характерным свойством растворов ИЖ в полярных растворителях [75-77,79,97,140,150]. Положение максимума удельной ЭП на оси концентраций для диметилформамидных растворов ИЖ-3 и ИЖ-2 в ДМСО смещается в сторону больших концентраций с ростом температуры [74,80-82], что характерно для растворов неассоциированных электролитов [91]. Также, как и в случае разбавленных растворов (с. 85) при одинаковой концентрации ИЖ удельная ЭП в ДМФА больше, чем в ДМСО.

Интервалы концентраций, при которых наблюдается максимум удельной ЭП концентрированных растворов исследуемых ИЖ в ДМФА и ДМСО представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 - Значения концентраций, соответствующих максимуму ЭП ИЖ в ДМФА и ДМСО

ИЖ	c_{\max} , МОЛЬ/Л	
	ДМФА	ДМСО
ИЖ-1	1,16 – 1,32	-
ИЖ-2	1,00 – 1,43	1,23-1,41
ИЖ-3	0,27 – 0,31	0,33–0,42
ИЖ-4	0,54-0,61	0,66-0,81

Следует отметить, что концентрации, отвечающие максимуму удельной ЭП (c_{\max}) в ДМФА и ДМСО близки между собой и близки к величинам c_{\max} других ИЖ, табл. 1.7. Для растворов ИЖ-1 и ИЖ-2 они совпадают с величинами c_{\max} этих ИЖ в ацетонитриле [88]. Можно предположить, что величина c_{\max} слабо зависит от природы ИЖ, и определяется природой полярного растворителя. В то же время увеличение размера катиона приводит к уменьшению величины c_{\max} (табл. 3.4). Эта закономерность подтверждается и литературными данными, табл. 1.7.

Сопоставление представленных в табл. 3.4 величин c_{\max} совместно с данными табл. 1.7 (с. 44) позволяет сделать следующие выводы о влиянии природы ИЖ и растворителя на величину c_{\max} :

- величина c_{\max} определяется размером катиона и слабо зависит от размера аниона; увеличение размера катиона приводит к уменьшению величины c_{\max} ;
- величина c_{\max} определяется природой растворителя и для данной ИЖ уменьшается в ряду:

$$c_{\max}(\text{АН}) > c_{\max}(\text{ДМСО}) > c_{\max}(\text{ДМФА}) \quad (3.10)$$

- в концентрированных растворах ИЖ, также как и в разбавленных выполняется неравенство (3.9), поэтому наблюдается следующая закономерность изменения κ_{\max} :

$$\kappa_{\max} (\text{АН}) > \kappa_{\max} (\text{ДМФА}) > \kappa_{\max} (\text{ДМСО}), \quad (3.11)$$

Различная последовательность изменения c_{\max} и κ_{\max} в зависимости от природы растворителя связана, по-видимому, с тем, что c_{\max} уменьшается также, как c_0 растворителей (табл. 2.1), а κ_{\max} изменяется также как N и κ_{∞} растворителей, неравенства (3.7) и (3.8).

Для объяснения возможной причины образования максимума на кривых $\kappa - c$, рисунок 3.13, и смещения максимума κ в сторону более высоких концентраций при повышении температуры воспользуемся описанной в разделе 2.3.4 методикой оценки расстояний между ионами в растворах l_{\pm} .

Из уравнения (2.12) можно найти концентрацию c , при которой в растворе полностью диссоциирующей ИЖ между ионами имеет место определенная величина расстояния l_{\pm} :

$$c = \frac{10^{-3}}{2N_A l_{\pm}^3} = \frac{8,30 \cdot 10^2}{l_{\pm}^3}, \text{ моль/л.} \quad (3.12)$$

Это выражение можно использовать для оценки концентраций ИЖ, при которых в растворах могут образовываться ионные пары различного типа: контактные ионные пары (КИП) и сольваторазделенные ионные пары (СИП). КИП начинают образовываться, если расстояние между центрами ионов l_{\pm} становится меньше суммы их радиусов ($r_+ + r_-$) и диаметра молекулы растворителя (d_s), т.е. если $l_{\pm} < r_+ + r_- + d_s$. Сольваторазделенные ионные пары могут содержать одну (1СИП) и две (2СИП) молекулы растворителя [49]. Разделенные одной молекулой растворителя ионные пары – 1СИП возникают в растворе, если $d < r_+ + r_- + 2d_s$, а ионные пары 2СИП появляются в растворе, если $d < r_+ + r_- + 3d_s$.

Предположим, что молекулы ИЖ-1 в растворе полностью диссоциированы. В этом случае, используя уравнение (3.7), можно оценить расстояние между ионами l_{\pm} при концентрациях, отвечающих максимуму удельной ЭП (1,16 – 1,32

моль/л, табл. 3.6), а по уравнению (3.8) – концентрации c , ниже которых в растворе образуются ионные пары различных типов (КИП, 1СИП и 2СИП).

Сумма радиусов катиона и аниона ИЖ в первом приближении может быть определена как корень кубический из молярного объема ИЖ, деленного на число Авогадро. Поскольку молярный объем ИЖ равен $293,3 \text{ см}^3/\text{моль}$ (молярная масса ИЖ-1 $M=419,37 \text{ г/моль}$, плотность $1,4300 \text{ г/см}^3$), получаем для суммы радиусов катиона и аниона ИЖ величину $r_+ + r_- = 7,87 \text{ \AA}$. Диаметр молекулы растворителя d_s также может быть определен на основании его молярного объема. Для ДМФА, например, ($V_m=77,4 \text{ см}^3/\text{моль}$) находим, что d_s равен $5,05 \text{ \AA}$, табл. 2.7.

Контактные ионные пары образуются в случае, когда между ионами не может разместиться молекула растворителя. В этом случае расстояние между ионами должно быть меньше суммы $r_+ + r_- + d_s$. Для растворов ИЖ-1 в ДМФА эта сумма равна $7,87 + 5,05 = 12,92 \text{ \AA}$. Рассчитанная по уравнению (3.6) концентрация должна быть больше $0,385 \text{ моль/л}$.

Содержащие одну молекулу растворителя сольваторазделенные ионные пары (1СИП) образуются в растворе при концентрациях, для которых $d < r_+ + r_- + 2d_s$. Для диметилформаидных растворов ИЖ-1 получаем $d < 7,87 + 2 \cdot 5,05 = 17,97 \text{ \AA}$ и $c_{1\text{СИП}} > 0,143 \text{ моль/л}$. Аналогичным образом для ионных пар 2СИП ИЖ-1 в ДМФА $d < 7,87 + 3 \cdot 5,05 = 23,02 \text{ \AA}$ и $c_{2\text{СИП}} > 0,068 \text{ моль/л}$.

В табл. 3.5 для растворов исследованных ИЖ в ДМФА и ДМСО приведены оценочные величины диаметра молекул растворителей (d_s), расстояния между ионами в растворах при концентрациях, отвечающей максимуму удельной ЭП в предположении полной диссоциации ИЖ (l_{\pm}) и ее отсутствия ($d, n=1$), а также концентрации, выше которых в растворах образуются сольваторазделенные ионные пары различных типов ($c_{\text{КИП}}, c_{1\text{СИП}}$ и $c_{2\text{СИП}}$).

Таблица 3.5 - Величины диаметров молекул растворителей (d_s), расстояния между ионами в растворах при концентрациях, отвечающих максимуму удельной ЭП (l_{\pm}), а также концентрации c , выше которых в растворах возможно образование ионных пар различных типов (КИП, 1СИП и 2СИП)

Растворитель	$d_s, \text{ \AA}$	$c(K_{\max}),$ МОЛЬ/Л	$l_{\pm}, \text{ \AA}$	$d, \text{ \AA}$	$c_{\text{КИП}},$ МОЛЬ/Л	$c_{\text{1СИП}},$ МОЛЬ/Л	$c_{\text{2СИП}},$ МОЛЬ/Л
ИЖ-1							
ДМФА	5,05	1,16- 1,32	8,57- 8,95	17,14- 17,90	0,385	0,143	0,068
ИЖ-2							
ДМФА	5,05	1,00- 1,43	8,34- 9,40	16,68- 18,80	0,377	0,141	0,067
ДМСО	4,91	1,23- 1,41	8,38- 8,77	16,76- 17,54	0,390	0,148	0,071
ИЖ-3							
ДМФА	5,05	0,27- 0,31	13,89- 14,54	27,78- 29,08	0,249	0,104	0,053
ДМСО	4,91	0,33- 0,42	12,55- 13,60	25,10- 27,20	0,257	0,109	0,056
ИЖ-4							
ДМФА	5,05	0,54- 0,61	11,08- 11,54	22,16- 23,08	0,246	0,103	0,052
ДМСО	4,91	0,66 - 0,81	10,08- 10,80	20,16- 21,60	0,253	0,108	0,055

На основании полученных в данной работе концентрационных зависимостей удельной ЭП растворов ИЖ в ДМФА и ДМСО и представленных в табл. 3.5 величин концентраций ($c_{\text{КИП}}, c_{\text{1СИП}}, c_{\text{2СИП}}$) можно сделать следующие выводы об ион-молекулярном состоянии частиц в концентрированных растворах исследуемых ИЖ:

- при концентрациях, превышающих $c_{1\text{СИП}}$ и $c_{2\text{СИП}}$ (табл. 3.5) во всех растворах ИЖ происходит увеличение удельной ЭП с повышением концентрации (рисунок 3.13); из этого следует, что в исследуемых растворах не образуются сольваторразделенные ионные пары;
- в максимуме удельной электропроводности расстояние между катионом и анионом ЭП l_{\pm} меньше суммы радиусов ионов и диаметра молекулы растворителя d_s ; это означает, что в концентрированных растворах образуются контактные ионные пары.

Ассоциация ионов в концентрированных растворах ИЖ начинается при концентрациях, превышающих $c_{\text{КИП}}$ (табл. 3.5). При этом, в растворе образуются контактные ионные пары и остаются ионы ИЖ, разделенные одной молекулой растворителя вплоть до концентрации $c_{1\text{СИП}}$, ниже которой ионы ИЖ разделены уже двумя молекулами растворителя. При концентрациях, не превышающих $c_{2\text{СИП}}$, между ионами ИЖ уже могут размещаться три молекулы растворителя.

Увеличением расстояния между ионами при повышении температуры в результате снижения плотности растворов (табл. 1-3 приложения) объясняется смещение максимума удельной ЭП в сторону более высоких концентраций (рисунок 3.13): чем выше температура, тем больше концентрация, при которой расстояние между ионами меньше суммы $d_{\text{ИЖ}} + d_s$.

Для обобщения значений удельной ЭП растворов ИЖ в ДМФА и ДМСО были использованы нормированная ЭП (отношение $\kappa/\kappa_{\text{max}}$) и нормированная концентрация – отношение концентрации раствора к её значению, соответствующему максимальной при данной температуре величине удельной ЭП (c/c_{max}). Для всех концентраций и температур в работе были рассчитаны значения нормированной ЭП $\kappa/\kappa_{\text{max}}$ и нормированной концентрации c/c_{max} для растворов исследуемых ИЖ в диметилформамиде и диметилсульфоксиде. В таблицах 3.6 – 3.7 в качестве примера приведены значения κ_{max} и c_{max} для растворов ИЖ-1 в ДМФА и ИЖ-2 в ДМСО.

Таблица 3.6 - Значения κ_{\max} и c_{\max} для растворов ИЖ-1 в ДМФА

t, °C	c_{\max} , МОЛЬ/Л	$\kappa_{\max} \cdot 10^2$, СМ/СМ	t, °C	c_{\max} , МОЛЬ/Л	$\kappa_{\max} \cdot 10^2$, СМ/СМ
20	1,163	2,024	55	1,316	3,003
25	1,157	2,129	60	1,311	3,183
30	1,195	2,259	65	1,307	3,358
35	1,265	2,405	70	1,303	3,534
40	1,260	2,528	75	1,299	3,705
45	1,254	2,678	80	1,295	3,872
50	1,250	2,835	85	1,291	4,007

Таблица 3.7 - Значения κ_{\max} и c_{\max} для растворов ИЖ-2 в ДМСО

t, °C	c_{\max} , МОЛЬ/Л	$\kappa_{\max} \cdot 10^2$, СМ/СМ	t, °C	c_{\max} , МОЛЬ/Л	$\kappa_{\max} \cdot 10^2$, СМ/СМ
20	1,234	1,200	45	1,351	1,974
25	1,295	1,346	50	1,346	2,145
30	1,290	1,496	55	1,416	2,324
35	1,286	1,649	60	1,410	2,507
40	1,355	1,808	65	1,405	2,692

На рисунке 3.14 представлены зависимости $\kappa/\kappa_{\max} - c/c_{\max}$ для растворов всех исследованных в данной работе ИЖ в ДМФА (рисунок 3.14а) и ДМСО (рисунок 3.14б). На единую кривую укладываются более 1000 значений нормированной ЭП в зависимости от нормированной концентрации как в ДМФА, так и в ДМСО.

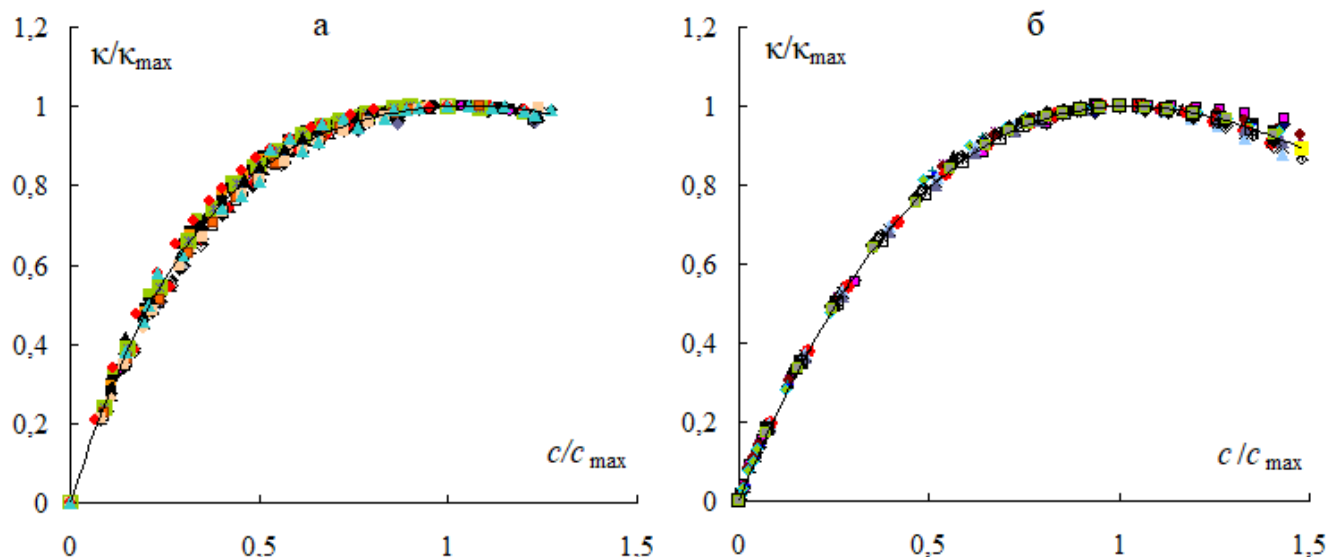


Рисунок 3.14 - Зависимость нормированной ЭП растворов ИЖ от нормированной концентрации: а – в ДМФА, б – в ДМСО

Приведенные на рисунке 3.14 обобщенные зависимости могут быть описаны математическими уравнениями (в первом приближении – полиномами), с использованием которых на основании полученных величин κ_{\max} и c_{\max} (табл. 3.6 и 3.7) могут быть рассчитаны величины удельной ЭП растворов исследуемых в работе ИЖ в ДМФА и в ДМСО.

Уравнение для связи нормированной ЭП и нормированной концентрации растворов ИЖ в ДМФА:

$$\kappa/\kappa_{\max} = -0,5924(c/c_{\max})^4 + 2,3072(c/c_{\max})^3 - 3,7801(c/c_{\max})^2 + 3,0656(c/c_{\max}) \quad (3.13)$$

Уравнение для связи нормированной ЭП и нормированной концентрации растворов ИЖ в ДМСО:

$$\kappa/\kappa_{\max} = -0,1117(c/c_{\max})^4 + 0,6811(c/c_{\max})^3 - 1,9956(c/c_{\max})^2 + 2,4254(c/c_{\max}) \quad (3.14)$$

В таблицах 3.8-3.9 в качестве примера сопоставлены экспериментальные и рассчитанные с использованием уравнений (3.13 и 3.14) величины удельной электропроводности растворов ИЖ-1 в диметилформамиде и ИЖ-2 в диметилсульфоксиде.

Таблица 3.8 - Экспериментальные и рассчитанные с использованием уравнения (3.13) величины удельной ЭП растворов ИЖ-1 в ДМФА при температурах 20°C и 85°C

<i>m</i> , моль/кг растворителя	20 °С		δ , %	85 °С		δ , %
	$K_{\text{эксп}}$	$K_{\text{расч}}$		$K_{\text{эксп}}$	$K_{\text{расч}}$	
3,968	1,807	1,842	1,93	3,857	3,866	0,24
3,062	1,941	1,942	0,05	3,956	3,955	0,01
2,700	1,983	1,977	0,31	3,999	3,995	0,08
2,466	2,004	1,997	0,38	4,007	4,004	0,06
2,242	2,018	2,011	0,33	4,003	4,004	0,01
2,080	2,023	2,019	0,21	3,991	3,995	0,11
2,037	2,024	2,021	0,17	3,986	3,991	0,14
1,924	2,024	2,023	0,06	3,969	3,978	0,24
1,675	2,015	2,020	0,26	3,906	3,927	0,54
1,504	1,998	2,008	0,49	3,837	3,869	0,83
1,499	1,997	2,007	0,50	3,834	3,866	0,85
1,337	1,969	1,983	0,69	3,744	3,788	1,19
1,230	1,944	1,959	0,77	3,659	3,713	1,48
1,124	1,912	1,927	0,81	3,566	3,629	1,78
1,108	1,905	1,920	0,82	3,548	3,613	1,83
0,9486	1,838	1,851	0,74	3,361	3,441	2,38
0,8211	1,759	1,768	0,51	3,163	3,255	2,90
0,7074	1,672	1,675	0,18	2,951	3,051	3,41
0,5374	1,482	1,472	0,67	2,535	2,643	4,30

Таблица 3.9 - Экспериментальные и рассчитанные с использованием уравнения (3.14) величины удельной ЭП растворов ИЖ-2 в ДМСО при температурах 40°C и 65°C

<i>m</i> , моль/кг растворителя	40 °С		δ , %	65 °С		δ , %
	$K_{\text{эксп}}$	$K_{\text{расч}}$		$K_{\text{эксп}}$	$K_{\text{расч}}$	
6,282	1,410	1,420	0,74	2,328	2,239	3,86
4,731	1,560	1,573	0,84	2,491	2,436	2,21
3,813	1,664	1,677	0,74	2,601	2,566	1,37
3,268	1,722	1,736	0,80	2,646	2,633	0,47
2,944	1,758	1,769	0,63	2,670	2,668	0,09
2,636	1,781	1,793	0,71	2,678	2,690	0,44
2,352	1,801	1,808	0,39	2,692	2,698	0,22
2,132	1,808	1,812	0,22	2,683	2,692	0,35
1,942	1,807	1,808	0,02	2,665	2,675	0,38
1,787	1,798	1,797	0,05	2,640	2,651	0,41
1,658	1,790	1,782	0,41	2,619	2,622	0,13
1,510	1,764	1,757	0,40	2,566	2,576	0,38
1,358	1,738	1,720	1,09	2,519	2,512	0,28
1,202	1,685	1,667	1,08	2,428	2,428	0,00
0,9707	1,204	1,188	1,31	2,259	2,246	0,59
0,7726	1,101	1,082	1,71	2,035	2,023	0,59
0,5553	0,9371	0,9116	2,72	1,722	1,683	2,24
0,3599	0,7181	0,6880	4,19	1,304	1,256	3,71

Аналогичные расчеты были проведены для всех исследуемых в данной работе растворов ионных жидкостей в ДМФА и ДМСО. Погрешность

рассчитанных с использованием уравнений (3.13 и 3.14) величин удельной электропроводности растворов ИЖ в ДМФА и ДМСО не превышает 5 %

3.2.2. Энергия активации электропроводности концентрированных растворов ионных жидкостей

Согласно представлениям Литовица [96] энергия активации транспортных свойств уменьшается с ростом температуры прямо пропорционально квадрату обратной абсолютной температуры, уравнение (1.7).

С использованием уравнения (1.22) для всех растворов были рассчитаны величины энергии активации ЭП E_k и проанализирована зависимость E_k от температуры и концентрации. Установлено, что энергия активации ЭП снижается с ростом температуры (рисунок 3.15а) и увеличивается при возрастании концентрации ИЖ (рисунок 3.16а). На этих рисунках приведены также зависимости энергии активации ЭП от температуры и концентрации и для растворов ИЖ-2 в ацетонитриле, построенные по данным работы [88]. На рисунке 3.15 (а) в качестве примера приведены зависимости E_k 0,1 М раствора ИЖ-1 [181].

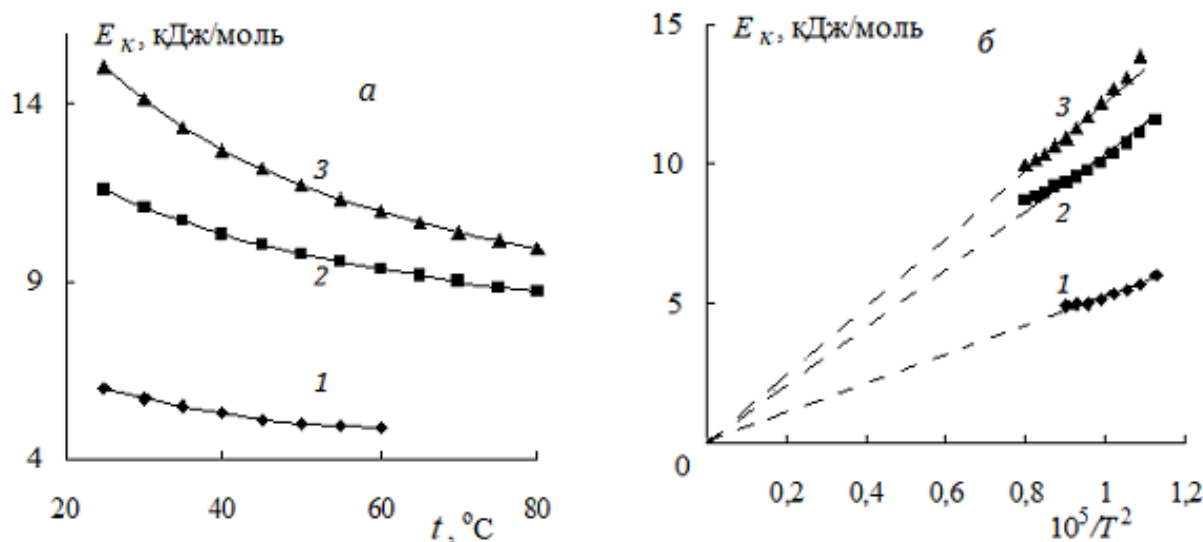


Рисунок 3.15 - Зависимость энергии активации ЭП E_k 0,1 М растворов [Bmim][NTf₂] от температуры (а) и от квадрата обратной температуры (б) в АН (1), ДМФА (2) и ДМСО (3)

Анализ температурной зависимости энергии активации ЭП показывает, что она уменьшается прямо пропорционально квадрату обратной температуры, рисунок 3.15 (б). Это означает, что зависимость E_k от температуры подчиняется уравнению Литовица (1.7) [96]. При этом для 0,1 М растворов ИЖ-1 константы Литовица B_L , связывающие энергию активации ЭП с температурой в АН, ДМФА и ДМСО соответственно равны $(5,4, 10,4 \text{ и } 12,5) \cdot 10^5 \text{ кДж} \cdot \text{К}^2/\text{моль}$.

При уменьшении концентрации энергия активации стремится к некоторому значению E_k^0 (рисунок 3.16а), которое, представляет собой вклад растворителя в энергию активации ЭП. Кривые, рис 3.16а легко спрямляются, если вместо концентраций c использовать их квадрат, рисунок 3.16б.

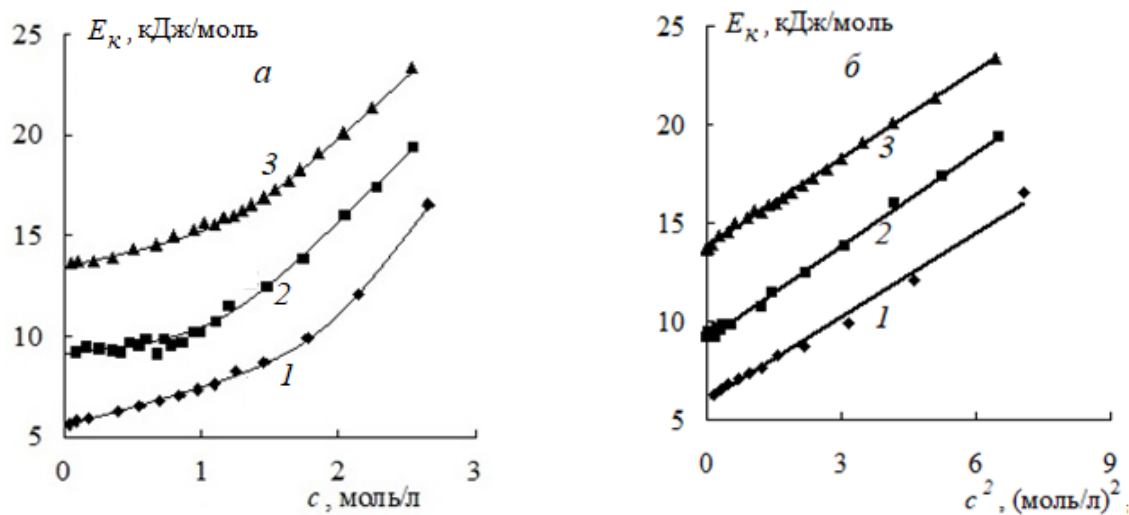


Рисунок 3.16 - Зависимость энергии активации удельной ЭП растворов $[\text{Втрю}][\text{NTf}_2]$ в АН (1), ДМФА (2) и ДМСО (3) от концентрации (а) и квадрата концентрации (б); $t=25^\circ\text{C}$

Все три представленные на этом рисунке зависимости описываются единым уравнением:

$$E_k = E_k^0 + K c^2, \quad (3.16)$$

в котором E_k^0 – определяемый диэлектрическими свойствами растворителя его вклад в энергию активации $(5,8 \pm 0,6, 8,8 \pm 1,0 \text{ и } 13,8 \pm 1,5) \text{ кДж/моль}$

соответственно для АН, ДМФА и ДМСО) и K – вклад ИЖ в энергию активации, который одинаков для всех растворителей и составляет $1,50 \pm 0,07$ кДж·моль/л².

Физический смысл величины E_k^0 можно установить, рассмотрев температурную зависимость предельной высокочастотной (ВЧ) ЭП κ_∞ растворителей [47,103,104]. Рассчитанные по температурным зависимостям диэлектрических характеристик (ϵ и τ) E_{κ_∞} АН [158], ДМФА и ДМСО (табл. 2.6) соответственно равны $5,9 \pm 0,6$; $9,1 \pm 1,0$ и $14,5 \pm 1,5$ кДж/моль. Эти величины совпадают с отсекаемыми по оси ординат значениями E_k при стремящейся к нулю концентрации ИЖ, рисунок 3.16. Таким образом, вклад растворителей в энергию активации ЭП E_k^0 определяется температурной зависимостью их диэлектрических характеристик, т.е. зависимостью от температуры предельной ВЧ ЭП растворителя, определяемой уравнением (1.10).

Величины энергии активации ЭП E_k^0 различных полярных растворителей, опубликованные в литературе и полученные в данной работе суммируются в табл. 3.10.

Таблица 3.10 - Энергия активации ЭП E_k^0 (кДж/моль) различных полярных растворителей; $t=25$ °С

Растворитель	E_k^0	Растворитель	E_k^0
Вода	14.0 [143]	ГБЛ	10.06 [157]
Вода	14.8 [103]	ГБЛ	9.07 – 11.91 [140]
ПК	12.13 [166]	АН	5.5 [166]
ПК	12.2 [143]	АН	5.9
ПК	12.65 [157]	ДМФА	10.3 [143]
ДМСО	13.8	ДМФА	9.1

Опубликованные в различных работах величины E_k^0 различных полярных растворителей хорошо согласуются друг с другом, табл. 3.10. Для растворов ионных жидкостей в воде, диметилсульфоксиде, диметилформамиде и пропиленкарбонате эта величина составляет 10 – 15 кДж/моль. В

ацетонитрильных растворах ионных жидкостей этот вклад составляет 5,5 – 6,0 кДж/моль. Поскольку полученные в настоящей работе величины E_k^0 совпадают с величинами энергии активации предельной ВЧ ЭП E_{k_∞} АН, ДМФА и ДМСО, можно предположить, что и для других полярных растворителей величины E_k^0 будут определяться температурной зависимостью диэлектрических свойств растворителя. Для воды, например, $E_{k_\infty} = 14.4 \pm 1.0$ [103]. Эта величина хорошо согласуется с величинами E_k^0 водных растворов ИЖ, приведенными в табл. 3.10.

3.2.3. Электропроводность концентрированных растворов ионных жидкостей и диэлектрические свойства растворителей

Как и в случае разбавленных растворов (раздел 3.1.2), для концентрированных растворов ИЖ в ДМФА и ДМСО были проанализированы зависимости удельной ЭП k от предельной ВЧ ЭП k_∞ растворителей. В результате оказалось, что вплоть до концентрации, отвечающей максимуму удельной ЭП (рисунок 3.13) удельная ЭП растворов ИЖ в ДМФА и ДМСО возрастает прямо пропорционально предельной ВЧ $k - k_\infty$ для растворов ИЖ в ДМФА и ДМСО, рисунок 3.17.

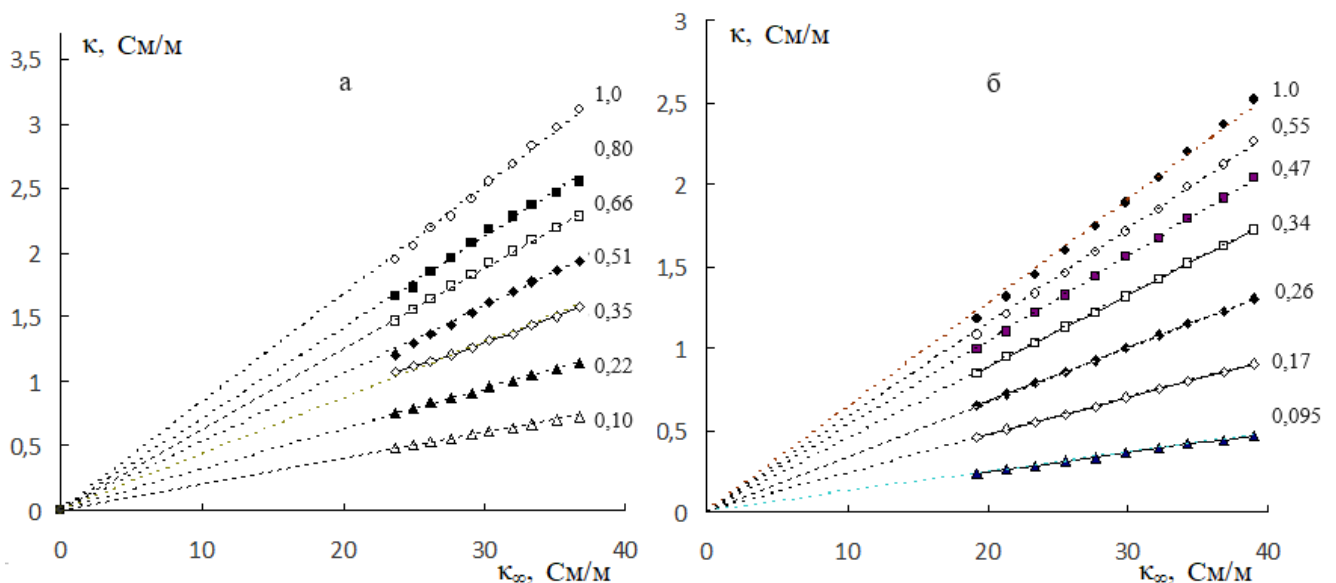


Рисунок 3.17 - Зависимость удельной ЭП растворов ИЖ-2 в ДМФА (а) и в ДМСО (б) от предельной ВЧ ЭП растворителя при концентрациях меньших c_{max} ; значения концентраций (моль/л) указаны на графиках

При концентрациях, превышающих c_{\max} нарушается описываемая уравнениями (1.28) и (3.6) пропорциональность удельной ЭП диэлектрическим свойствам растворителей, рисунок 3.18.

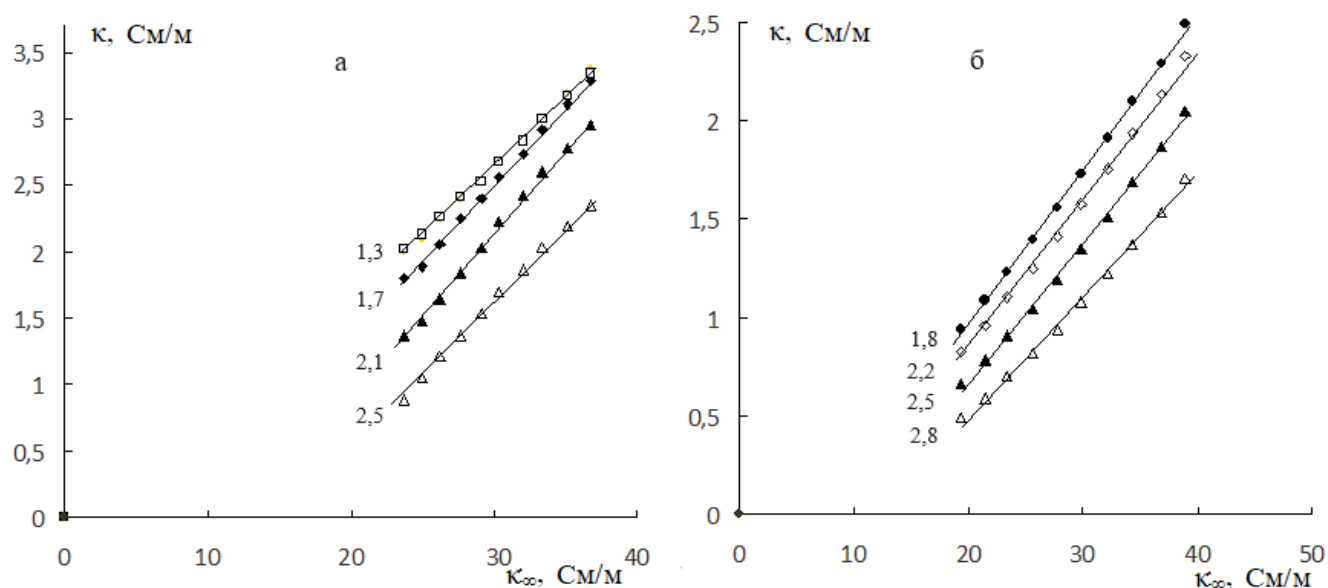


Рисунок 3.18 - Зависимость удельной ЭП растворов ИЖ-2 в ДМФА (а) и в ДМСО (б) от предельной ВЧ ЭП растворителя при концентрациях больших c_{\max} ; значения концентраций (моль/л) указаны на графиках

Таким образом, можно предположить, что концентрация c_{\max} , отвечающая максимуму удельной ЭП растворов ИЖ в ДМФА и ДМСО (табл. 3.6 и 3.7) отвечает особому состоянию растворов, при которой наблюдается переход от структуры растворителей (ДМФА и ДМСО) к структурам, характерным для чистых ИЖ. Соответствующая этим концентрациям переходная область характеризуется разрушением собственной структуры растворителей. В этой области между ионами ИЖ, как было показано в разделе 3.2.1, уже не может разместиться молекула растворителя. В результате в этой области резко усиливается ассоциация ионов и удельная ЭП растворов начинает уменьшаться с ростом концентрации ИЖ, рисунок 3.13. Аналогичным образом объясняется и существование концентрационного максимума удельной ЭП в водных растворах неорганических электролитов [72].

Как и для разбавленных растворов (раздел 3.1.1), для концентрированных растворов на основании зависимостей $\kappa - \kappa_{\max}$ (рисунок 3.17) была проведена

оценка сольватных чисел ионов N для концентрированных растворов и установлена зависимость величин N от концентрации ИЖ.

С увеличением концентрации ИЖ также как и в случае разбавленных растворов (рисунок 3.12) происходит снижение величин N , рисунок 3.19. Для того, чтобы объединить разбавленные и концентрированные растворы на рисунке 3.19 представлена зависимость N от корня квадратного из концентрации.

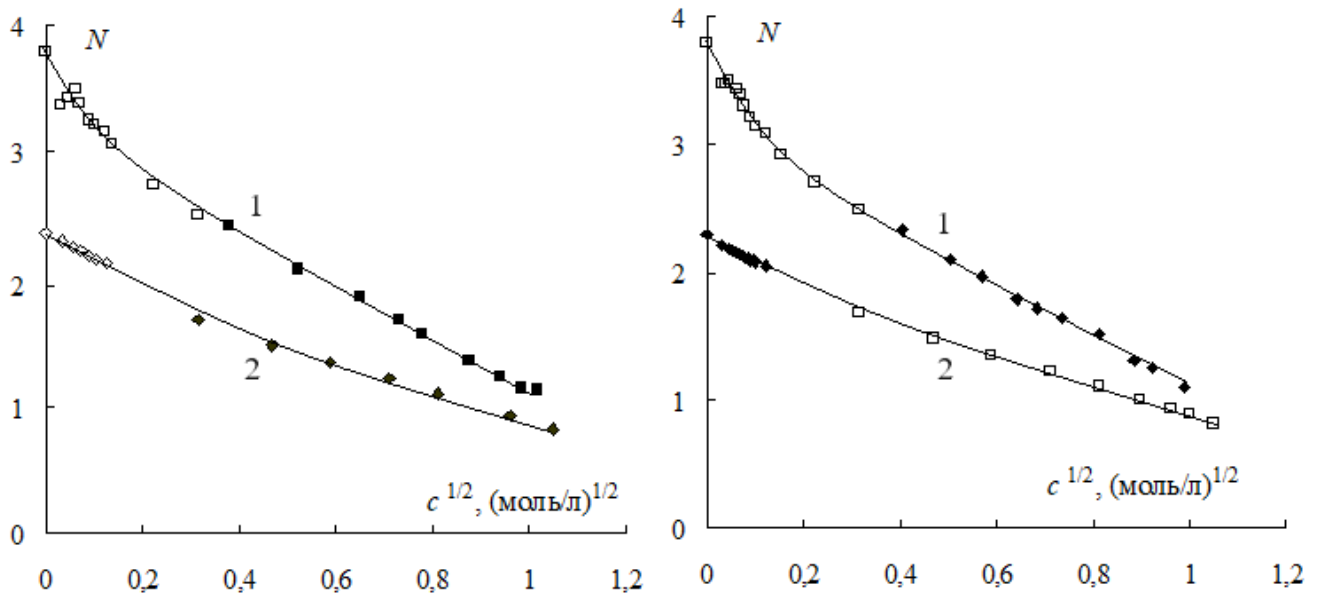


Рисунок 3.19 - Зависимость сольватных чисел ионов N от корня квадратного из концентрации для растворов ИЖ-1 (а) и ИЖ-2 (б) в ДМФА (1) и ДМСО (2)

Мы видим, что зависимость $N - c^{1/2}$ является единой для разбавленных и концентрированных растворов ИЖ в ДМФА и ДМСО. При этом, для концентрированных растворов ИЖ зависимость $N - c^{1/2}$ практически линейна, т.е. она напоминает правило Кольрауша для молярной ЭП сильных электролитов [83]. Таким образом, можно считать, что не только разбавленные, но и концентрированные растворы ИЖ в ДМФА и ДМСО ведут себя как растворы сильных электролитов.

Таким образом, с увеличением концентрации как в разбавленных, так и в концентрированных растворах исследованных ИЖ в ДМФА и ДМСО происходит непрерывное уменьшение сольватных чисел N ионов, величина которых совместно со значением предельной ВЧ ЭП растворителей κ_{∞} , См/м согласно уравнению (3.6) определяет слева от максимума величину удельной ЭП при

$c < c_{\max}$. При концентрациях $c > c_{\max}$ величина удельной ЭП и её температурная зависимость концентрированных растворов будут уже определяться диэлектрическими характеристиками (ϵ_s и τ) концентрированных растворов ИЖ. Как показано в обзоре [176], температурные зависимости статической диэлектрической проницаемости ϵ_s и времени дипольной диэлектрической релаксации τ (отношение которых и определяет предельную ВЧ ЭП) концентрированных растворов ИЖ практически не изучены. Процесс измерения ϵ_s и τ чистых ИЖ и их растворов осложняется достаточно высокой удельной ЭП и требует существенного увеличения частоты измерений, т.е. перехода в область сверхвысоких частот (СВЧ) [177]. Эта область частот хорошо себя зарекомендовала в плане исследования диэлектрических свойств полярных растворителей [158] и растворов электролитов в этих растворителях [49]. СВЧ-диэлкометрия ионных жидкостей и их растворов находится в настоящее время в начальной стадии своего становления в плане обработки полученных результатов и теоретического обоснования процессов, проходящих в ИЖ в условиях наложения СВЧ поля [176].

С учетом вышеизложенного определить сольватные числа ионов в растворах ИЖ при концентрациях $c > c_{\max}$ в настоящее время не представляется возможным. Необходимы дальнейшие исследования концентрационной и температурной зависимостей удельной ЭП и диэлектрических свойств чистых ионных жидкостей и их концентрированных растворов в полярных растворителях для установления связи электропроводности этих растворов с их диэлектрическими свойствами.

Заключение

На основании результатов проведенных исследований сформулированы следующие **выводы**:

1. Впервые проведено исследование термодинамических и кинетических характеристик растворов четырех ионных жидкостей (1-бутил-3-метилимидазолий бис трифторметилсульфонилимид (ИЖ-1), 1-бутил-3-метилпиридиний бис трифторметилсульфонилимид (ИЖ-2), тригексил(тетрадецил)фосфоний хлорид (ИЖ-3) и тригексил(тетрадецил)фосфоний бромид (ИЖ-4) в диметилформамиде (ДМФА) и диметилсульфоксиде (ДМСО): измерена удельная электропроводность (ЭП) разбавленных и концентрированных растворов этих ИЖ, рассчитаны термодинамические характеристики ассоциации и ионного транспорта ИЖ в этих растворах.

2. Показано, что в разбавленных растворах ДМФА и ДМСО ИЖ являются слабо ассоциированными электролитами и ведут себя как растворы простых неорганических электролитов в полярных растворителях. Константы ассоциации (K_a) ИЖ в растворах увеличиваются при повышении температуры, при этом в ДМФА ИЖ сильнее ассоциированы, чем в ДМСО ($K_{a(\text{ДМФА})} > K_{a(\text{ДМСО})}$).

3. Установлена связь между величиной ЭП разбавленных растворов ИЖ и диэлектрическими характеристиками полярных растворителей: при повышении температуры удельная ЭП κ возрастает прямо пропорционально отношению абсолютной диэлектрической проницаемости $\epsilon_0\epsilon_s$ к времени дипольной диэлектрической релаксации τ , т.е. прямо пропорционально предельной высокочастотной (ВЧ) ЭП полярного растворителя κ_∞ . Предложено уравнение, позволяющее оценивать величину удельной ЭП ионных жидкостей в ДМФА и ДМСО.

4. Показано, что в разбавленных растворах ($c < 0,01$ моль/л) величина E_k растворов ИЖ не зависит от концентрации и совпадает с энергией активации предельной ВЧ ЭП растворителя E_{k_∞} . Повышение температуры приводит к снижению величин E_k и E_{k_∞} . В концентрированных растворах E_k увеличивается с ростом концентрации ИЖ, а вклад растворителя в энергию активации ЭП

определяется величиной его $E_{k\infty}$.

5. Установлено, что в концентрированных растворах ИЖ, также как и в водных растворах электролитов температурные и концентрационные зависимости удельной ЭП могут быть обобщены при использовании нормированных величин удельной электропроводности κ/κ_{\max} и нормированных концентраций c/c_{\max} , при этом для данного растворителя имеет место единая для всех исследованных ИЖ зависимость $\kappa/\kappa_{\max}=f(c/c_{\max})$.

6. Рассчитаны числа молекул растворителя связанных с ионами (сольватные числа ионов) N в разбавленных и концентрированных растворах, а также расстояние между ионами в концентрированных растворах ИЖ. Показано, что с ростом концентрации происходит уменьшение сольватных чисел ионов.

7. Показано, что максимум на концентрационных зависимостях удельной ЭП растворов возникает, когда расстояние между ионами в растворе оказывается меньше диаметра молекулы растворителя. При этом в растворе образуются контактные ионные пары.

Рекомендации по использованию результатов диссертации.

Полученные в данной работе численные значения удельной ЭП позволяют проводить термодинамические расчеты процессов, протекающих в неводных растворителях, используя их в качестве справочного материала. Установленные в работе закономерности изменения удельной ЭП в зависимости от концентрации и температуры позволяют без проведения измерений оценивать величины удельной ЭП диметилформамидных и диметилсульфоксидных растворов ионных жидкостей.

Перспективы по дальнейшей разработке темы.

Дальнейшее развитие темы диссертации возможно по следующим направлениям: изучение электропроводности растворов ионных жидкостей в смесях воды с ДМФА и ДМСО в широком интервале концентраций и температур; определение термодинамических параметров ассоциации ИЖ в этих растворах и установление связи электропроводности этих растворов с диэлектрическими свойствами смешанных растворителей.

Список сокращений и условных обозначений

АН – ацетонитрил.

ЭП – электропроводность.

ВЧ ЭП – высокочастотная электропроводность.

ДМАА – 1,3 – диметиламинамин.

ДМСО – диметилсульфоксид.

ДМФА – диметилформамид.

ДХМ – дихлорметан.

ИЖ – ионная(ые) жидкость(и).

ИЖ-1 – 1-бутил-3-метилимидазолий бис{(трифторметил)сульфонил}имид.

ИЖ-2 – 1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}имид.

ИЖ-3 – тригексилтетрадецилфосфоний хлорид.

ИЖ-4 – тригексилтетрадецилфосфоний бромид.

[Bmim][BF₄] – 1-бутил-3-метилимидазолий тетрафторборат.

[Bmpy][BF₄] – 1-бутил-4-метилпиридиний тетрафторборат.

[Bmim][PF₆] – 1-бутил-3-метилимидазолий гексафторфосфат.

[Bmim][NTf₂] – 1-бутил-3-метилимидазолий бис{(трифторметил)сульфонил}имид (ИЖ-1).

[Bmim][DCA] – 1-бутил-3-метилимидазолий дицианамид.

[Bpy][NTf₂] – 1-бутилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}имид.

[Bu-choline] – N-бутилхолин.

[C₁py] – метилпиридиний.

[Emim][FSI] – 1-этил-3-метилимидазолий бис{(трифторметил)сульфонил}имид.

[Emim][DCA] – 1-этил-3-метилимидазолий дицианамид.

[Emim][BF₄] – 1-этил-3-метилимидазолий тетрафторборат.

[Emim][NTf₂] – 1-этил-3-метилимидазолий бис{(трифторметил)сульфонил}имид.

GBL – гамма – бутиролактон.

[Hpy][NTf₂] – 1-гексилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}имид.

[Hmim][BF₄] – 1-гексил-3-метилимидазолий тетрафторборат.

[MeSO₄] – метилсульфат.

[Morph] – морфолиний.

[P₄₄₄₁] – трибутилметилфосфоний.

[PP₁₄][NO₃] – нитрат 1-бутил-1-метилпиперидиния.

[Pyr₁₄] – бутил-1-метилпирролидиния.

[Pmmim]– 1,2-диметил-3-пропилимидазолий

Список литературы

1. Plechkova N.V. Applications of ionic liquids in the chemical industry / N.V. Plechkova, K.R. Seddon // *Chemical Society Reviews* – 2008 - V. 37. - P. 123–150. Doi: 10.1039/b006677j.
2. Асланов Л. А. Ионные жидкости в ряду растворителей. /Л.А. Асланов, М.А. Захаров, Н.Л. Абрамычева. - М., Изд-во МГУ, 2005. - 272 с.
3. Ионные жидкости: теория и практика. (Проблемы химии растворов) / Отв. Ред. А.Ю. Цивадзе. –Иваново: АО «Ивановский издательский дом», 2019. - 672 с.
4. Torrecilla J. S. The Role of Ionic Liquids in the Chemical Industry / J. S. Torrecilla // Nova Science Publishers: Hauppauge NY, 2012. – 189 p.
5. Siriwardan A.I. Industrial Applications of Ionic Liquids / A.I. Siriwardan // *Electrochemistry in Ionic Liquids*, Switzerland, 2015. - P. 563–603. DOI 10.1007/978-3-319-15132-8_20.
6. Qin J. A Metal-free Battery with Pure Ionic Liquid Electrolyte / J. Qin, Q. Lan, N. Liu, F. Men // *iScience* – 2019. - V. 15. - P. 16–27. DOI 10.1016/j.isci.2019.04.010.
7. Marcus Y. Room Temperature Ionic Liquids / Y. Marcus // *Ionic Liquid Properties*, Springer International Publishing Switzerland. 2016, – P. 123 – 220. DOI 10.1007/978-3-319-30313-0_6.
8. Rybinska-Fryca A. Prediction of dielectric constant of ionic liquids / A. Rybinska-Fryca, A. Sosnowska, T. Puzyn // *Journal of Molecular Liquids* - 2018. - V. 260. - P. 57–64. DOI:10.1016/j.molliq.2018.03.080.
9. De Jesus S. S. Are ionic liquids eco-friendly? / S. S. De Jesus, M. F. Rubens // *Renewable and Sustainable Energy Reviews* - 2022. - V. 157. - P. 112039-112061. DOI:10.1016/j.rser.2021.112039.
10. Жеренкова Л.В. Наноструктурная организация ионных жидкостей / Л.В. Жеренкова, П.Г. Халатур // *Журнал физической химии* - 2010. - Т. 84. - № 6. - С. 1097-1103.

11. Mehrdad A. Interactions of Sodium Polystyrene Sulfonate with 1-Octyl-3-methylimidazolium Bromide in Aqueous Solution: Conductometric, Spectroscopic and Density Functional Theory Studies / A. Mehrdad, E. Parvini // *Journal of Solution Chemistry* - 2017. - V. 46. - P. 908-930.
12. Azizi-Toupkanloo H. Vibrational assignments, conformational analysis, and molecular structures of [C_nmim][NTF₂] (n = 2, 4, 6, and 8) imidazolium-based ionic liquids: a combined experimental and quantum chemical approach / H. Azizi-Toupkanloo, S. F. Tayyari¹, P. Nancarrow // *Journal of the Iranian Chemical Society* - 2017. - V. 14. - P. 1281-1300.
13. Welton T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis / T. Welton // *Chemical Reviews* - 1999. - V. 99. - P. 2071-2083. DOI: 10.1021/cr980032t.
14. Rodil E. Measurements of the density, refractive index, electrical conductivity, thermal conductivity and dynamic viscosity for tributylmethylphosphonium and methylsulfate based ionic liquids / E. Rodil, A. Jr.b Arce, A. Arcea, A. Sotoa // *Thermochimica Acta* - 2018. - V. 664. - P. 81–90. DOI:10.1016/j.tca.2018.04.007.
15. Скребец Т.Э. Термофизические свойства ионных жидкостей на основе катиона 1-бутил-3-метилимидазолия / Т.Э. Скребец, Н.В. Шкаева, Д.С. Косяков // *Журнал физической химии* - 2020. - Т. 94. - № 9. - С. 1312-1316. DOI:10.31857/S0044453720090265.
16. Wilkes J.S. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids / J.S. Wilkes, M.J. Zaworotko // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* - 1992. - P. 965-967. <https://doi.org/10.1039/C39920000965>
17. Salanne M. Ionic Liquids for Supercapacitor Applications / M. Salanne // *Topics in Current Chemistry* – 2017. – 25 pp. DOI:10.1007/s41061-017-0150-7.
18. Benchakar M. Exploring the use of EMImFSI ionic liquid as additive or co-solvent for room temperature sodium ion battery electrolytes / M. Benchakar, R. Naejus, C. Damas, J. Santos-Pen // *Electrochimica Acta* - 2020. - V. 330. - P. 135193 – 135210. DOI:10.1016/j.electacta.2019.135193.

19. Zhao Y. Measurements of ionic liquids thermal conductivity and thermal diffusivity / Y. Zhao, Y. Zhen, B. Petter Jelle, T. Bostrom // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* - 2017. - № 128. - P. 279–288. DOI:10.1007/s10973-016-5881-0.

20. Zhang Y. “Water-in-ionic liquid” solutions towards wide electrochemical stability windows for aqueous rechargeable batteries / Y. Zhang, R. Ye, D. Henkensmeier, R. Hempelmann, R. Chen // *Electrochimica Acta* -2018. - № 263. - P. 47-52. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.01.050>.

21. Liu H. Ionic liquids for electrochemical energy storage devices applications / H. Liu, H. Yu // *Journal of Materials Science & Technology* -2019. - № 35. - P. 674–686. DOI:10.1016/j.jmst.2018.10.007.

22. Saptarshi R. Ionic liquid based composites: A versatile materials for remediation of aqueous environmental contaminants/ R. Saptarshi, Md. Ahmaruzzaman // *Journal of Environmental Management* - 2022. - V. 315. - P. 115089 – 115110. doi: 10.1016/j.jenvman.2022.115089.

23. Li X. Recent advances in the imidazolium-based ionic liquid-templated synthesis of microporous zeolites / X. Li, O.J. Curnow, J. Choi, A.C.K. Yip // *Materials Today Chemistry* - 2022. - V. 26. - Article 101133. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.101133>.

24. Бессонова Е. А. Ионные жидкости в процессах электрофоретического разделения и концентрирования / Е. А. Бессонова, Л. А. Карцова, Д. О. Москвичев // *Журнал аналитической химии* – 2021. - том 76. - № 10 - С. 867–875. DOI: 10.31857/S0044450221100030.

25. Shiddiky M. Application of ionic liquids in electrochemical sensing systems / M.Shiddiky, A.Torriero // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2011. – V. 26(5). – P. 1775–1787. DOI:10.1016/j.bios.2010.08.064.

26. Sugirtha V. Imidazolium-Based Ionic Liquids as an Anticorrosive Agent for Completion Fluid Design / V. Sugirtha, S. Sivabalan, N. Lakshman, S. Jitendra // *Journal of Earth Science* - 2017. - V. 28. - № 5. - P. 949-961.

27. Yupeng C. Hydroxyl-ionic liquid functionalized metalloporphyrin as an efficient heterogeneous catalyst for cooperative cycloaddition of CO₂ with epoxides / C.

Yupeng, C. Chong, L. Xue, F. Nengjie, W. Lei, W. Hui, G. Guofeng // Journal of CO2 Utilization - 2022. - V. 62. - P. 102107 – 102118. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102107> .

28. Ren S. Ionic liquids: Functionalization and absorption of SO₂ / S. Ren, Y. Hou, K. Zhang, W. Wu // Green energy & Environment.– 2018. - [V. 3, Issue 3](#). – 2018. - P. 179-190. DOI:10.1016/j.gee.2017.11.003.

29. Paiva T. G. DMSO/IL solvent systems for cellulose dissolution: Binary or ternary mixtures? / T. G. Paiva, M. Z., E. J. Cabrita, C. E.S. Bernardes, M. C. Corvo // Journal of Molecular Liquids - 2022. - V.345. - P. 117810-117818.

30. Mumford K. A. Room Temperature Ionic Liquids and System Designs for CO₂ capture / K. A. Mumford, N.R. Mirza, G. W. Stevens // Energy Procedia. – 2017. - № 114. – P. 2671-2674. DOI:10.1016/j.egypro.2017.03.1450.

31. Grillo I.B. Multivariate Statistical Evaluation of Ionic Liquids Features for CO₂ Capture / I.B. Grillo, S. Einloft, M. Seferin // Energy Procedia. - № 114. – 2017. – P. 86-94. DOI:10.1016/j.egypro.2017.03.1151.

32. Best A.S. Ionic Liquids with the Bis(fluorosulfonyl)imide Anion: Electrochemical Properties and Applications in Battery Technology / A.S. Best, A.I. Bhatt, A.F. Hollenkamp // Journal of The Electrochemical Society - 2010. - V. 157. - N. 8. - P. A903-A911. DOI: 10.1149/1.3429886.

33. Сафонова Л.П. Кондуктометрия. В книге: Теоретические и экспериментальные методы химии растворов (Проблемы химии растворов) / отв. ред. А.Ю. Цивадзе. – М. Проспект. 2011. С. 464-524.

34. Deng M.J. The Bis(trifluorosulfonyl)imide-based room temperature ionic liquids used for several electrochemical applications / M.J. Deng, C.J. Su, S.C.N. Hsu, P.U.Chen // ESC Transactions - 2007. - V. 35. - N. 3. - P. 297-311. DOI: 10.1149/1.2798673.

35. Xumin W. Liquid-liquid phase behavior for water + 2,2-difluoroethanol with three imidazole-based ionic liquids / W. Xumin, W. Jimin, G. Jun, X. Dongmei, Z. Lianzheng, M. Yixin, W. Yinglong // Journal of Molecular Liquids - 2022. - V. 345. - P. 117836-117841. DOI:10.1016/j.molliq.2021.117836.

36. Li F. Deterpenation of tea tree oil by liquid-liquid extraction with hexalkylguanidinium ionic liquid / F. Li, C. Peng, K. Yuan, Q. Xu, H. Song // *Journal of Molecular Liquids* - 2021. - V. 339. - P.117048 – 117056. DOI:10.1016/j.molliq.2021.117048.

37. Cumplido M.P. Separation of the azeotropic mixture 2-propanol + water employing different imidazolium ionic liquids as solvents / M.P. Cumplido, A. Cháfer, J. de la Torre, H. Poy // *The Journal of Chemical Thermodynamics* - 2020. - V. 140. - P.105889-105897. DOI:10.1016/j.jct.2019.105.

38. Сайлау Ж.А. Иондық сұйықтықтар арқылы биоотын құрамын бос май қышқылдарынан тазарту процессін молекулалық деңгейде кванттық химиялық жолмен зерттеу / Ж.А. Сайлау, Н.Ж. Алмас, Қ. Тоштай, А.А. Алдонгаров // *Химический журнал Казахстана* - 2022. - № 3(79). - С. 71-80.

39. Ву Р., Инь Х., Лянг К. Новый эффективный кислотный катализатор на основе полимерной ионной жидкости для синтеза биодизельного топлива из отработанного масла / Р. Ву, Х. Инь, К. Лянг // *Кинетика и катализ* - 2021. - Т. 62. - № 4. - С. 494-500.

40. Yunchang F. Extraction behavior of nicotinic acid and nicotinamide in ionic liquids / F. Yunchang, C. Dongxu, Y. Lei, C. Xiaoyuan, Z. Lei // *Chemical Engineering Research and Design* – 2019. - № 146. - P. 336–343. DOI:10.1016/j.cherd.2019.04.017.

41. Hemayat S. Effect of some imidazolium based ionic liquids on the electrical conductivity of L-lactic acid in aqueous solutions of poly(ethyleneglycol)/ S. Hemayat, M. Abbas, N. Narmin // *Fluid Phase Equilibria* – 2017. - № 451. - P. 1-11.

42. Rohde S. Dissolution and electrolysis of lunar regolith in ionic liquids / S. Rohde, H. Wiltsche, A. Cowley, B. Gollas // *Planetary and Space Science* – 2022. - A. 105534. - 29 p. doi: <https://doi.org/10.1016/j.pss.2022.105534>.

43. Kumari M. Tetrabutylammonium based ionic liquids (ILs) inhibit the amyloid aggregation of superoxide dismutase 1 (SOD1) / M. Kumari, S. Sharma, S. Deep // *Journal of Molecular Liquids* - 2022. - V. 353. - P. 118761 – 118777.

44. Gagandeep K. Diverse applications of ionic liquids: A comprehensive review/ K. Gagandeep, K. Harsh, S. Meenu // *Journal of Molecular Liquids* - 2022. - V. 351. - P. 118556 – 118574.
45. Дамаскин Б.Б. *Электрохимия* / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина СПб.: Лань. 2020. -672 с.
46. Щербаков В.В. Предельная эквивалентная электропроводность растворов неорганических солей и диэлектрические свойства полярного растворителя / В.В. Щербаков, Ю.М. Артемкина // *Журнал Неорганической Химии* - 2013. - Т. 58. - № 8. - С. 1086-1089.
47. Shcherbakov, V. V., Artemkina, Yu. M., Akimova, I. A. et. al., Dielectric Characteristics, Electrical Conductivity and Solvation of Ions in Electrolyte Solutions. *Materials*, 2021, 14(19):5617. <https://doi.org/10.3390/ma14195617>
48. Щербаков В.В., Артемкина Ю.М. Диэлектрические свойства растворителей и их предельная высокочастотная электропроводность / В.В. Щербаков, Ю.М. Артемкина // *Журнал Физической Химии* - 2013. - Т. 87. - № 6. - С. 1058 – 1061.
49. Hefter G. Dielectric relaxation spectroscopy: an old-but-new technique for the investigation of electrolyte solutions / G. Hefter, R. Buchner // *Pure and Applied Chemistry* - 2020. - V. 92(10). - P. 1595–1609.
50. Воробьев А.Ф. Природа электропроводности и ассоциация ионов в растворах электролитов / А.Ф. Воробьев, В.В. Щербаков, Н.А. Ксенофонтова // *Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева* -1980. - Вып. 111. - С. 21-34.
51. Barthel J.M.G. *Physical Chemistry of Electrolyte Solutions-Modern Aspects*/ J.M.G. Barthel, H. Krienke, W. Kunz // Steinkopff and Springer: Darmstadt, Germany, and New York, NY, USA, 1998.
52. Лопатин Б.А. *Кондуктометрия: Измерение электропроводности электролитов*/ Б.А. Лопатин // Новосибирск, СО АН СССР, 1964. -280 с.
53. Эванс Д.Ф. Измерение и интерпретация электропроводности/ Д.Ф. Эванс, М.А. Матесич // В кн. «Методы измерения в электрохимии: сб. науч. тр.» М.: Мир, 1977. - Т. 2. - С. 10-69.

54. Щербаков В.В. Учет электрической емкости раствора при анализе импеданса электрохимической ячейки / В.В. Щербаков // Электрохимия – 1998. - т. 14(1). - С. 121–124.

55. Харнед Г. Физическая химия растворов электролитов. Пер. с английского/ Г. Харнед, Б. Оуэн // – М.: Изд. Иностранн. Литер. М. 1952. – 629 с.

56. Barthel J. Calibration of conductance cells at various temperatures / J. Barthel, F. Feuerlein, R. Neueder, R. Wachter // Journal of Solution Chemistry - 1980. - V. 9. - pp. 209–219.

57. Lee W.H. Conductance of symmetrical, unsymmetrical and mixed electrolytes. Part 1. Relaxation terms / W.H. Lee, R.J. Wheaton // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics - 1978. - Part 2. - V. 74. - № 4. - P. 743. <https://doi.org/10.1039/F29787400743>

58. Lee W.H. Conductance of symmetrical, unsymmetrical and mixed electrolytes. Part 2. Hydrodynamic terms and complete conductance equation/ W.H. Lee, R.J. Wheaton // J. Chem. Soc. Faraday Trans. - 1978. - Part 2. - V. 74. - № 8. - P. 1456.

59. Lee W.H. Conductance of symmetrical, unsymmetrical and mixed electrolytes. Part 3. Examination of new model and analysis of data for symmetrical electrolytes / W.H. Lee, R.J. Wheaton // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics - 1979. - Part 2. - V. 75. - № 8. - P. 1125.

60. Калугин О.Н. Современное состояние теории концентрационной зависимости электрической проводимости электролитных растворов / О.Н. Калугин, И.Н. Вьюнник // Вестник Харьковского университета - 1989. - №340. - С. 18-28.

61. Casteel J.F. Specific Conductance of Concentrated Solutions of Magnesium Salts in Water-Ethanol System / J.F. Casteel, E.S. Amis // Journal of Chemical & Engineering Data – 1972. - V. 17(1). - P. 55-59.

62. Артемкина Ю.М. Закономерности изменения электрической проводимости концентрированных водных растворов пропионовой кислоты в

широком интервале температур / Ю.М. Артемкина, Т.Н. Барботина // В сб. «Успехи в химии и химической технологии». М. РХТУ им. Д.И. Менделеева – 2006. - Том 20. - № 3. - С. 27-33.

63. Артемкина Ю.М. Электропроводность концентрированных водных растворов аммиака / Ю.М. Артемкина, Т.Н. Пономарева, А.Д. Кириллов, В.В. Щербаков // Физико-химические свойства растворов и неорганических веществ: сб. научн.тр. Вып. 182 -М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008. - С. 83-90.

64. Артемкина Ю.М. Закономерности в электропроводности водных растворов некоторых неорганических кислот / Ю.М. Артемкина, Ю.Д. Загоскин, Н.М. Кузнецов, В.В. Щербаков // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология - 2016. - № 2. - С. 26-30.

65. Пономарева Т.Н. Электропроводность концентрированных водных растворов муравьиной, уксусной и пропионовой кислот / Т.Н. Пономарева, Ю.М. Артемкина, Н.Н. Барботина, В.В. Щербаков // Физико-химические свойства растворов и неорганических веществ: сб. научн.тр. Вып. 182 -М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008. - С. 91-98.

66. Артемкина Ю.М. Электропроводность концентрированных водных растворов сильных электролитов / Ю.М. Артемкина, В.В. Щербаков // Повышение ресурсо- и энергоэффективности: наука, технология, образование. Труды Международного симпозиума, посвященного 175 – летию со дня рождения Д.И. Менделеева. Том 1 – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. - С. 179-181.

67. Barthel J. Electrolyte solutions for technology – new aspects and approaches / J. Barthel, H.J. Gores, R. Neueder, A. Schmid // Pure and Applied Chemistry – 1999. - V. 71(9). - P. 1705-1715. DOI: 10.1351/pac199971091705.

68. Ding M.S. Casteel-Amis equation: its extention from univariate to multivariate and its use as a two-parameter function/ M.S. Ding // Journal of Chemical & Engineering Data - 2004. - V. 49. - P. 1469-1475. DOI: 10.1021/jc049839a.

69. Mahuidin S. Isentropic Compressibility, Electrical Conductivity, Shear Relaxation Time, Surface Tension and Raman Spectra of Aqueous Zinc Nitrate

Solutions / S. Mahiuddin, A. Wahab, N. Rohman // *Journal of Solution Chemistry* – 2004. - V. 49(1). - P. 126-132. DOI:10.1007/s10953-005-2074-z.

70. Wahab A. Density, Ultrasonic Velocities, Viscosities, and Electrical Conductivities of Aqueous Solutions of $Mg(OAc)_2$ and $Mg(NO_3)_2$ / A. Wahab, S. Mahiuddin, G. Hefter, W. Kunz // *Journal of Chemical & Engineering Data* - 2006. - V. 51. - P. 1609-1616. DOI: 10.1021/je060107n.

71. Tyunina E.Yu. Electroconductivity of solutions of $LiAsF_6$ in aprotic solvents with different permittivity/ E.Yu. Tyunina, M.D. Chekunova // *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* – 2015. - V. 58(1). - P. 112-115.

72. Иванов А.А. Электропроводность водных растворов кислот и гидроксидов / А.А. Иванов // *Известия вузов. Химия и химическая технология* - 1989. - Т. 32. - Вып. 10. - С. 3-16.

73. Иванов А.А. Электропроводность водных растворов кислот в бинарных и тройных водно-электролитных системах/ А.А. Иванов // *Журнал неорганической химии* - 2008. - Т. 53. - № 12.- С. 2081-2097.

74. Акимова И.А. Электропроводность концентрированных растворов 1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}имида в диметилсульфоксиде / И.А. Акимова, Ю.М. Артемкина, В.В. Щербаков // *Успехи в химии и химической технологии* – 2018. - Т. 32. - № 7. - С. 35-37.

75. Nishida T. Physical and electrochemical properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for electrolyte / T. Nishida, Y. Tashiro, M. Yamamoto // *Journal of Fluorine Chemistry* – 2003. - V. 120. - P. 135–141. Doi 10.1016/S0022-1139(02)00322-6.

76. Zhang Q.G. Electrical conductivity of solutions of ionic liquids with methanol, ethanol, acetonitrile, and propylene carbonate / Q.G. Zhang, S.S. Sun, S. Pitula, Q.S. Liu, U. Welz-Biermann, J.J. Zhang // *Journal of Chemical & Engineering Data* – 2011. - V. 56. - P. 4659–4666.

77. Rilo E. Electrical Conductivity of Seven Binary Systems Containing 1-Ethyl-3-methyl Imidazolium Alkyl Sulfate Ionic Liquids with Water or Ethanol at Four Temperatures / E. Rilo, J. Vila, S. García-Garabal, L. M. Varela, O. Cabeza // *The*

Journal of Physical Chemistry B – 2013. - V. 117. - P. 1411–1418.
dx.doi.org/10.1021/jp309891j.

78. Kalugin O.N. Conductometric study of binary systems based on ionic liquids and acetonitrile in a wide concentration range / O.N. Kalugin, I.V. Voroshylova, A.V. Riabchunova, E.V. Lukinova // *Electrochimica Acta* - 2013. - V. 105. - P. 188–199.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.140>.

79. Andanson J.M. Ionic association and interactions in aqueous methylsulfate alkyl-imidazolium-based ionic liquids / J.M. Andanson, M. Traïkia, P. Husson // *The Journal of Chemical Thermodynamics* - 2014. - V. 77. - P. 214–221.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2014.01.031> 0021-9614.

80. Акимова И.А. О природе максимума на концентрационной зависимости удельной электропроводности растворов 1-бутил-3-метилпиридиний бис {(трифторметил)сульфонил} имида в диметилсульфоксиде и диметилформамиде / И.А. Акимова, Ю.М. Артемкина, Н.В. Плешкова, В.В. Щербаков // *Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXIV, № 7 (230)*. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2020. - С. 71-73.

81. Акимова И.А. Электропроводность концентрированных растворов 1-бутил-3-метилпиридиний бис {(трифторметил)сульфонил} имида в ацетонитриле и диметилсульфоксиде / И.А. Акимова, Ю.М. Артемкина, Н.В. Плешкова, К.Р. Седдон, В.В. Щербаков // *Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии*». IX Всероссийская (с международным участием) научная конференция Тезисы докладов 4 – 8 сентября 2017 г. Плес, Ивановская обл. - С. 59.

82. Акимова И.А. Исследование электропроводности концентрированных растворов 1-бутил-3-метилпиридиний бис {(трифторметил)сульфонил} имида в ДМФА / И.А. Акимова, Ю.М. Артемкина, Н.В. Плешкова, В.В. Щербаков // *Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии*». XI Всероссийская (с междунар. участием) научная конференция Тез. Докл. 7.09–11.09. 2020 г. Плес, Ивановская обл. - С. 73.

83. Робинсон Р. Растворы электролитов / Р. Робинсон, Р. Стокс // М. Изд-во иностранной литературы, 1963. - 646 с.

84. Кузнецов Н.М., Загоскин Ю.Д., Артемкина Ю.М., Щербаков В.В. Закономерности в удельной электропроводности водных растворов галогенидов щелочных металлов / Н.М. Кузнецов, Ю.Д. Загоскин, Ю.М. Артемкина, В.В. Щербаков // Успехи в химии и химической технологии - 2015. - Т. 29. - № 1 (160). - С. 55-57.

85. Щербаков В.В. Закономерность электропроводности концентрированных водных растворов сильных электролитов / В.В. Щербаков // Электрохимия - 2009. - Т. 45. - № 11. - С. 1394-1397.

86. Артемкина Ю.М. Электропроводность концентрированных растворов 1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}имида в ацетонитриле, диметилсульфоксиде и диметилформамиде / Ю.М. Артемкина, И.А. Карпуничкина, Н.В. Плешкова, В.В. Щербаков // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. – 2023. - № 5 (110). - С. 90–121. DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-5-90-121>.

87. Artemkina Yu.M. Electrical Conductivity of Associated Electrolyte–Water Systems / Yu.M. Artemkina, V.V. Shcherbakov // Russian Journal of Inorganic Chemistry – 2010. - V. 55(9). - P. 1487-1489. DOI: 10.1134/S0036023610090251.

88. Артемкина Ю.М. Закономерности в электропроводности некоторых растворов ассоциированных электролитов в воде и в ацетонитриле: Кандидатская диссертация по специальностям 02.00.01 - Неорганическая химия, 02.00.04 - Физическая химия (хим. науки). - РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2008. – 184 с.

89. Глесстон С. Теория абсолютных скоростей реакций / С. Глесстон, К. Лейдер, Г. Эйринг // М.: Изд. иностр. лит. 1948. - 583 с.

90. Bockris J.O'M. Modern Electrochemistry / J.O'M. Bockris, A.K.N. Reddy // Plenum Press. New York. 1998. – 2053 p.

91. Artemkina Yu.M. The Temperature Dependence of the Electrical Conductivity Activation Energy of the of Aqueous Electrolyte Solutions / Yu. M.

Artemkina, V. V. Shcherbakov, I. A. Akimova, //Key Engineering Materials - 2021. - V. 1031. - P. 228-233. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.1031.228.

92. Chagnes A. Ion transport theory of nonaqueous electrolytes. LiClO₄ in γ -butyrolactone: the quasi lattice approach / A. Chagnes, B. Carre, P. Willman, D. Lemordant // *Electrochimica Acta* - 2001. - V. 46. - N. 12. - P. 1783-1791. DOI: 10.1016/S0013-4686(00)00718-0.

93. Тюнина Е. Ю. Электрохимические свойства растворов LiAsF₆ в смешанном растворителе пропиленкарбонат–ацетонитрил / Е. Ю. Тюнина, М. Д. Чекунова // *Электрохимия* - 2019. - Т. 55. - № 2. - С. 222–232.

94. Garcia-Colin L.S. Theoretical basis for the Vogel-Fulcher-Tammann equation / L.S. Garcia-Colin, L.F. del Castillo, P. Goldstein // *Physical Review B. Condens Matter* - 1989. - V. 40(10). - P. 7040-7044. Doi: 10.1103/physrevb.40.7040.

95. Vila J. Temperature dependence of the electrical conductivity in EMIM-based ionic liquids Evidence of Vogel–Tamman–Fulcher behavior / J. Vila, P. Gines, J.M. Pico, C. Franjo, E. Jimenez, L.M. Varela, O. Cabeza // *Fluid Phase Equilibria* - 2006. - V. 242. - P. 141–146. Doi:10.1016/j.fluid.2006.01.022.

96. Litovitz T.A. Temperature dependence of the viscosity of associated liquids / T.A. Litovitz // *The Journal of Chemical Physics* – 1952. – V.20. - P. 1088-1089. <https://doi.org/10.1063/1.1700671>.

97. Arkhipova E.A. Effect of cation structure of tetraalkylammonium- and imidazolium-based ionic liquids on their conductivity / E.A. Arkhipova, A.S. Ivanov, K.I. Maslakov, S. Savilov, V.V. Lunin // *Electrochimica Acta* – 2019. - V. 297. - P. 842-849. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.12.002>.

98. Papović S. A systematic study on physicochemical and transport properties of imidazolium-based ionic liquids with γ -butyrolactone / S. Papović, S. Gadžurić, M. Bešter-Rogač, M. Vranes, B. Jovic // *The Journal of Chemical Thermodynamics* – 2018. - V. 116. - P. 330–340. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.10.004>.

99. Щербаков В. Растворы электролитов. Электропроводность растворов и диэлектрические свойства полярных растворителей / В. Щербаков, Ю. Артемкина, В. Ермаков // Saarbrucken, Palmarium Academic Publishing - 2012. - 132 с.

100. Машина А.Н. Температурная зависимость энергии активации электропроводности водных растворов сильных электролитов / А.Н. Машина, Ю.М. Артемкина, В.В. Щербаков // Успехи в химии и химической технологии - 2017. - Т. 31. - № 4. - С. 49-51.

101. Brummer S.B. Kinetics of ionic conductance. 1. Energies of activation and the constant volume principle / S.B. Brummer, G.J. Hills // Transactions of the Faraday Society - 1961. - V. 57. - P. 1816–1822.

102. Yoshizawa M. Ionic Liquids by Proton Transfer: Vapor Pressure, Conductivity, and the Relevance of ΔpK_a from Aqueous Solutions / M. Yoshizawa, C.A. Angell // Journal of the American Chemical Society - 2003. - V. 125. - P. 15411-15419.

103. Ultimate High-Frequency Conductivity of Solvent and Electroconductivity of Electrolyte Solutions / V. V. Shcherbakov, Yu. M. Artemkina, N.V. Pleshkova, K. R. Seddon // Russian Journal of Electrochemistry - 2009. - V. 45(8). - pp. 922–924. DOI: 10.1134/s1023193509080138.

104. Shcherbakov V.V. Dielectric Properties of Solvents and Their Limiting High Frequency Conductivity / V. V. Shcherbakov, Yu. M. Artemkina // Russian Journal of Physical Chemistry – 2013. - V. 87(6). - P. 1048-1051. DOI: 10.1134/S0036024413060241.

105. Щербаков В.В. Диэлектрические характеристики воды и электропроводность водных растворов электролитов / В.В. Щербаков, В.И. Ермаков, Ю.М. Артемкина // Электрохимия - 2017. - Т. 53. - № 12. - С. 1554–1561.

106. Stoppa A. Conductivities of Binary Mixtures of Ionic Liquids with Polar Solvents / A. Stoppa, J. Hunger, R. Buchner // Journal of Chemical & Engineering Data/ - 2009. – V. 54. - P. 472–479. DOI: 10.1021/JE800468H.

107. Артемкина Ю.М. Ассоциация тригексилтетрадецилфосфоний бис{(трифторметил) сульфонил}амида в диметилсульфоксиде по данным кондуктометрических измерений / Ю.М. Артемкина, Е.Н. Короткова, Н.В. Плешкова, К.Р. Седдон, В.Л. Чумак, В.В. Щербаков // Успехи в химии и химической технологии. - 2015. - Т. 29. - № 1 (160). - С. 34-36.

108. Карпуничкина И.А. Электропроводность и ассоциация тригексилтетрадецилфосфоний бромида в диметилформамиде / И.А. Карпуничкина, Ю.М. Артемкина, В.В. Щербаков // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXVI, У78 № 8 (257). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2022. – С. 38-40.

109. Bešter-Rogač M., Hunger J., Stoppa A. et al. Molar conductivities and association of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride and 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate in methanol and DMSO. *J. Chem. Eng. Data*, 2010, vol. 55 pp. 1799–1803. DOI: 10.1021/JE900531B.

110. Bešter-Rogač M., Stoppa A., Buchner R. Ion association of imidazolium ionic liquids in acetonitrile/ M. Bešter-Rogač, A. Stoppa, R. Buchner // *The Journal of Physical Chemistry B* – 2014. - V. 118. - P. 1426–1435. <http://dx.doi.org/10.1021/jp412344a>.

111. Bešter-Rogač M. Modern Advances in Electrical Conductivity Measurements of Solutions / M. Bešter-Rogač, D. Habe // *Acta Chimica Slovenica* - 2006. - V. 53. - P. 391–39.

112. Marcus Y. Ion Pairing / Y. Marcus, G. Hefter // *Chemical Reviews* – 2006. – V. 106. – P. 4585–4621. Doi: 10.1021/cr040087x.

113. Gujt J. An Investigation of Ion-Pairing of Alkali Metal Halides in Aqueous Solutions Using the Electrical Conductivity and the Monte Carlo Computer Simulation Methods / J. Gujt, M. Bešter-Rogač, B. Hribar-Lee // *Journal of Molecular Liquids* – 2014. – V. 190. – P. 34–41. doi: 10.1016/j.molliq.2013.09.025.

114. Rudan-Tasič, D. A conductometric study of aqueous solutions of some cyclohexylsulfamates / D. Rudan-Tasič, T. Župec, C. Klofutar, M. Bešter-Rogač // *Journal of Solution Chemistry* - 2005. - V. 34. – P. 631–644. DOI:10.1007/s10953-005-4491-4.

115. Bešter-Rogač M. Association of hydrophobic ions in aqueous solution: a conductometric study of symmetrical tetraalkylammonium cyclohexylsulfamates/ M. Bešter-Rogač, C. Klofutar, D. Rudan-Tasic // *Journal of Molecular Liquids* – 2010. – V. 156. – P. 82-88.

116. Gujt J. An Investigation of Ion-Pairing of Alkali Metal Halides in Aqueous Solutions Using the Electrical Conductivity and the Monte Carlo Computer Simulation Methods/ J. Gujt, M. Bešter-Rogač, B. Hribar-Lee // *Journal of Molecular Liquids* - 2014. – V. 190. – P. 34–41. doi: 10.1016/j.molliq.2013.09.025.

117. Boruń A. Conductance and ionic association of selected imidazolium ionic liquids in various solvents: A review / A. Boruń // *Journal of Molecular Liquids* - 2019. - V. 276. - P. 214–224. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.140>.

118. 160. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия. 1968. 352 с.

119. Журавлев О.Е. Влияние структуры имидазолиевых ионных жидкостей на электропроводность и процессы ионной ассоциации в растворах ацетонитрила / О.Е. Журавлев // *Журнал физической химии* - 2021. - Т. 95. - № 2. - С. 226-230.

120. Bešter-Rogač M. Mobility and association of ions in aqueous solutions: the case of imidazolium based ionic liquids / M. Bešter-Rogač, M.V. Fedotova, S.E. Kruchinin, M. Klähn // *Physical Chemistry Chemical Physics* - 2016. - V. 18. - P. 28594–28605. DOI: 10.1039/c6cp05010g

121. Karpunichkina I.A. Electrical conductivity and association of 1-butyl-3-methylpyridinium bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}amide in some polar solvents/ I.A. Karpunichkina, Yu.M. Artemkina, N.V. Plechkova, V.V. Shcherbakov // *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences* - 2023. - № 3 (108). - P. 145–163. DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-3-15-163>

122. Voroshylova I.V. Conductivity and association of imidazolium and pyridinium based ionic liquids in methanol / I.V. Voroshylova, S.R. Smaga, E.V. Lukinova, V. V. Chaban, O. N. Kalugin // *Journal of Molecular Liquids* – 2015. - V. 203. - pp. 7–15. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2014.12.028> .

123. Wang H. Ionic association of the ionic liquids [C₄mim][BF₄], [C₄mim][PF₆], and [C_nmim]Br in molecular solvents/ H. Wang, J. Wang, S. Zhang, P. Yuanchao, K. Zhuo // *ChemPhysChem* – 2009. - V. 10. - P. 2516–2523. DOI: 10.1002/cphc.200900438.

124. Jan R. Association of Ionic Liquids in Solution: Conductivity Studies of [BMIM][Cl] and [BMIM][PF₆] in Binary Mixtures of Acetonitrile + Methanol. Ion Association in Ionic Liquid Solutions / R. Jan, G.M. Rather, M.A. Bhat // Journal of Solution Chemistry – 2013. - V. 42. - pp.738–745. DOI: 10.1007/s10953-013-9999-4.

125. Barman S. Investigation on Solvation Behavior of an Ionic Liquid (1-butyl-3-methylimidazolium Chloride) with the Manifestation of Ion Association Prevailing in Different Pure Solvent Systems / S. Barman, B. Datta, M.N. Roy // Indian Journal of Advances in Chemical Science – 2017. - V. 5(3). - P. 160–175. DOI: 10.22607/IJACS.2017.503008.

126. Shekaari H. Conductometric studies of aqueous ionic liquids, 1-alkyl-3-methylimidazolium halides, solutions at T=298,15-328,15 K / H. Shekaari, S.S. Mousavari // Fluid Phase Equilibria – 2009. - V. 286. - P. 120–126. DOI: 10.1016/j.fluid.2009.08.011.

127. Boruń A. Conductance studies of aqueous ionic liquids solutions [emim][BF₄] and [bmim][BF₄] at temperatures from (283.15 to 318.15) K / A. Boruń, C. Fernandez, A. Bald // International Journal of Electrochemical Science – 2015 - V. 10. - P. 2120–2129. DOI:10.1016/S1452-3981(23)04834-4.

128. Журавлев О.Е. Изучение влияния структуры 1,3-диалкилимидазолиевых ионных жидкостей на электропроводность их растворов в ацетонитриле / О.Е. Журавлев, Г.С. Юлмасов, Е.С. Суратова, Л.И. Ворончихина // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия - 2020. - № 4 (42). - С.159-168.

129. Wang H. Hydrogen bonding mediated ion pairs of some aprotic ionic liquids and their structural transition in aqueous solution / H. Wang, M. L. Yuling, Z. Xiaopeng, X. Yang, J. Wang // Science China Chemistry - 2017. - P. 970 - 978. DOI: 10.1007/s11426-016-0389-4.

130. Fuoss R.M. Conductance-concentration function for the paired ion model / R.M. Fuoss // The Journal of Physical Chemistry – 1978. - V. 82. - P. 2427–2440. DOI:10.1021/J100511A017.

131. Boruń A. Ionic association and conductance of [emim][BF₄] and [bmim][BF₄] in 1-butanol in a wide range of temperature / A. Boruń, A. Bald // *The Journal of Chemical Thermodynamics* – 2016. - V. 96. - P. 175–180. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.12.029>

132. Kanabuko M. Temperature and pressure dependence of a electrical conductivity of ionic liquids 1-methyl-3-octylimidazolium hexafluorophosphate and 1-methyl-3-octylimidazolium tetrafluoroborate/ M. Kanakubo, K. R. Harris, N. Tsuchihashi, K. Ibuki, M. Ueno // *Fluid Phase Equilibria* – 2007. - V. 261. - P. 414–420. Doi: 10.1016/j.fluid.2007.06.019.

133. Barbaa M.I. Quantitative analysis of free water in ionic liquid-water mixtures / M. I. Barbaa, M. S. Larrechia, A. Coronasa // *Talanta*. – V. № 199. - 2019. - P. 407–414.

134. Wang X. Understanding of structures, dynamics, and hydrogen bonds of imidazoliumbased ionic liquid mixture from molecular dynamics simulation / X. Wang, F. Fua, K. Penga, Z. Yanga, N. Hua, X. Chena, W. Lib // *Chemical Physics* – 2019. - № 525. - P.110-116.

135. Zhuravlev O.E. Synthesis and Physico-Chemical Properties of Ionic Liquids Based on 1-Butyl-3-alkylimidazolium with Inorganic Anions / O.E. Zhuravlev, L.I. Voronchikhina, K.P. Gerasimova // *Russian Journal of General Chemistry* - 2016. - V. 86(12). - P. 2606–2611.

136. Boruń A., Bald A., Conductometric studies of 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate in N,N-dimethylformamide at temperatures from (283.15 to 318.15) K, *J. Chem. Eng. Data* 57 (2012) 475–481.

137. Bešter-Rogač M., Hunger J., Stoppa A., Buchner R., Molar conductivities and association of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride and 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate in methanol and DMSO. *J. Chem. Eng. Data*. 2010. V. 55. P. 1799–1803.

138. Zarrougui R. Effect of temperature and composition on the transport and thermodynamic properties of binary mixtures of ionic liquid N-butyl-N-

methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide and propylene carbonate / R. Zarrougui, M. Dhahbi, D. Lemordant // *Journal of Solution Chemistry* – 2010. - V. 39. - P. 921-942. DOI: 10.1007/s10953-010-9562-5.

139. Zhang Q.G. Electrical conductivity of solutions of ionic liquids with methanol, ethanol, acetonitrile, and propylene carbonate / Q.G. Zhang, S.S. Sun, S. Pitula, Q. Liu // *Journal of Chemical & Engineering Data* – 2011. - V. 56. - P. 4659–466. DOI: 10.1021/je200616t.

140. Papović S. Effect of the alkyl chain length on the electrical conductivity of six (imidazolium-based ionic liquids + *c*-butyrolactone) binary mixtures / S. Papović, S. Gadžurić, M. Bešter-Rogač, M. Vranes // *The Journal of Chemical Thermodynamics* – 2016. - V. 102. - P. 367–377. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2016.07.039>.

141. Chaban V.V., Voroshylova I.V., Kalugin O.N. et al. Acetonitrile Boosts Conductivity of Imidazolium Ionic Liquids / V.V. Chaban, I.V. Voroshylova, O.N. Kalugin, O. Prezhdo // *The Journal of Physical Chemistry B* - 2012. -V. 116. - P. 7719–7727. DOI: 10.1021/jp3034825.

142. François Y. New integrated measurement protocol using capillary electrophoresis instrumentation for the determination of viscosity, conductivity and absorbance of ionic liquid–molecular solvent mixtures/Y. François, K. Zhang, A. Varenne, P. Gareil // *Analytica Chimica Acta* – 2006. - V. 562(2). P. 164-170. DOI: 10.1016/j.aca.2006.01.036.

143. Jarosik A. Conductivity of ionic liquids in mixtures/ A. Jarosik, S. R. Krajewski, A. Lewandowski, P. Radzimski // *Journal of Molecular Liquids* – 2006. - V. 123. - P. 43 – 50. DOI: 10.1016/j.molliq.2005.06.001.

144. Zhu A. Measurements and correlation of viscosities and conductivities for the mixtures of imidazolium ionic liquids with molecular solutes/ A. Zhu, J. Wang, L. Han, M. Fan // *Chemical Engineering Journal* – 2009. - V. 147(1). - P. 27-35. DOI: 10.1016/j.cej.2008.11.013.

145. Lopes J. Polarity, viscosity, and ionic conductivity of liquid mixtures containing [C4C1im][Ntf2] and a molecular component/ J. Lopes, M. Gomes, P.

Husson, A. Pádua, L. Rebelo, S. Sarraute, M. Tariq // *The journal of physical chemistry. B* – 2011. - V. 115. - P. 6088-6099. [dx.doi.org/10.1021/jp2012254](https://doi.org/10.1021/jp2012254).

146. Liu W. The physical properties of aqueous solution of room-temperature ionic liquids based on imidazolium: database and evaluation / W/ Liu, L/ Cheng, Y/ Z/, H/ Wang, M/ Yu // *Journal of Molecular Liquids* – 2008. - V. 140. - P. 68-72. DOI: 10.1016/j.molliq.2008.01.008.

147. Li J.-G. Study on the Conductivities of Pure and Aqueous Bromide-Based Ionic Liquids at Different Temperatures / Ji-G. Li, Yu-F. Hu, Ch.-W. Jin, H.-D. Chu, X.-M. Peng, Y.-G. Liang // *Journal of Solution Chemistry* – 2010. - V. 39. - P. 1877–1887. DOI: 10.1007/s10953-010-9576-z.

148. Zarrougui R. Volumetric and transport properties of N-Butyl-N-methylpyrrolidinium bis (Trifluoromethanesulfonyl)imide–methanol binary mixtures/ R. Zarrougui, M. Dhahbi, D. Lemordant // *Ionics* – 2011. - V. 17. - P. 343–352. DOI 10.1007/s11581-010-0511-5.

149. Diaw M. Mixed ionic liquid as electrolyte for lithium batteries/ M. Diaw, A. Chagnes, B. Carré, P. Willmann, D. Lemordant // *Journal of Power Sources* - 2005. - V. 146(1-2) - P. 682-684. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.

150. Rilo E. Viscosity and electrical conductivity of binary mixtures of C_nMIM-BF₄ with ethanol at 288K, 298K, 308K, and 318K / E. Rilo, J. Vila, Manuel García, L. M. Varela, Ó. Cabeza // *Journal of Chemical & Engineering Data* – 2010. - V. 55. - P. 5156-5163. <https://doi.org/10.1021/je100687x>.

151. Liu W. The Physical Properties of Aqueous Solutions of the Ionic Liquid [BMIM][BF₄] / W.i Liu, T. Zhao, Y. Zhang, H. Wang, M. Yu // *Journal of Solution Chemistry* – 2006. - V. 35. - P. 1337–1346; DOI: 10.1007/s10953-006-9064-7.

152. Артемкина Ю.М. О природе максимума концентрационной зависимости удельной электропроводности растворов электролитов в полярных растворителях / Ю.М. Артемкина, И.А. Акимова, И.М. Артемкина, В.В. Щербаков // «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», XII Международная научная конференция, г. Плес, Ивановская обл., 13-17

сентября 2021 г. Тезисы докладов. Иваново: Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, 2021. - С. 126.

153. Varela L. M. Pseudolattice theory of charge transport in ionic solutions: Corresponding states law for the electric conductivity / L. M. Varela, J. Carrete, M. García, L. J. Gallego, M. Turmine, E. Rilo, O. Cabeza // *Fluid Phase Equilib* – 2010. - V. 298. - P. 280–286.

154. Varela L. M. Pseudolattice theory of ionic liquids. In *Ionic Liquids: Theory, properties, new approaches* / L. M. Varela, J. Carrete, M. García, L. J. Gallego, M. Turmine, E. Rilo, O. Cabeza // *ChemInform* - 2011. - P. 347-366. DOI:10.5772/14777

155. Woodward C.E. A lattice-hole theory for conductivity in ionic liquid / C.E. Woodward, K.R. Harris // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2010. - V. 12. - P. 1172-1176. DOI: 10.1039/b919835k.

156. Артемкина Ю.М. Электропроводность концентрированных растворов тригексилтетрадецилфосфоний хлорида в ацетонитриле / Ю.М. Артемкина, В.В. Щербаков, Н.В. Плешкова, К.Р. Седдон // *Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Т. 25, № 2.* – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. - С. 41-45.

157. Xu L. Measurement and correlation of electrical conductivity of ionic liquid [EMIM][DCA] in propylene carbonate and γ -butyrolactone / L. Xu, X. Cui, Y. Zhang, T. Feng, R. Lin, X. Li, H. Jie // *Electrochimica Acta* – 2015. - V. 174. - P. 900–907. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.06.053>.

158. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические параметры чистых жидкостей. М., Изд-во МАИ. 1999. -856 с.

159. DMSO. Physical Properties. Gaylord Chemical. DOI: <https://www.gaylordchemical.com/products/literature/physical-properties> (дата обращения: 25.10.23).

160. Hunger J. Relative Permittivity of Dimethylsulfoxide and N,N-Dimethylformamide at Temperatures from (278 to 328) K and Pressures from (0.1 to 5) Мра / J. Hunger, R. Buchner, M.E. Kandil, E.F. May, K.N. Marsh // *J. Chem. Eng. Data* 2010. № 55. pp. 2055–2065.

160. Мищенко К.П. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов / К.П. Мищенко, Г.М. Полторацкий // Л.: Химия. 1968. - 352 с.

161. Khirade P.W. Temperature – dependent dielectric relaxation of 2-ethoxyethanol, ethanol and 1-propanol in dimethylformamid solution using the time-domain technique / P.W. Khirade, A. Chaudhari, J.B. Shinde, S. N. Helambe, S. C. Mehrotra // *Journal of Solution Chemistry*. – 1999. - v. 28(8). - pp. 1031 – 1043. <https://doi.org/10.1023/A:1022666128166>.

162. Yang L.-J. Dielectric Properties of Binary Solvent Mixtures of Dimethyl Sulfoxide with Water / Li-Jun Yang, Xiao-Qing Yang, Ka-Ma Huang, Guo-Zhu Jia, Hui Shang // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2009. - v. 10. - pp. 1261-1270. DOI: [10.3390/ijms10031261](https://doi.org/10.3390/ijms10031261).

163. Puranik S.M. Dielectric Study of Dimethyl Sulfoxide – Water Mixtures Using the Time-Domain Technique / S.M. Puranik, A.C. Kumbharkhane, S.C. Mehrotra // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1992, vol. 88, pp. 433 – 435. DOI: <https://doi.org/10.1039/FT9928800433>.

164. Lu Z. Dielectric Relaxation in Dimethyl Sulfoxide/Water Mixtures Studied by Microwave Dielectric Relaxation Spectroscopy / Z. Lu, E. Manias // *J. Phys. Chem. A*. 2009, vol. 113, pp. 12207-12214. DOI: [10.1021/jp9059246](https://doi.org/10.1021/jp9059246).

165. Артемкина Ю.М. Диэлектрические характеристики и предельная высокочастотная проводимость диметилформаида / Ю.М. Артемкина, И.А. Акимова, Н.В. Плешкова, В.В. Щербаков // *Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXIII, У78 № 3 (213)*. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2019 – С. 74-76.

166. Tyunina E.Yu. Electrochemical Properties of LiAsF₆ Solutions in a Propylene Carbonate–Acetonitrile Mixed Solvent / E.Yu. Tyunina, M.D. Chekunova // *Russ. J. Electrichem.* – 2019. - V. 55. - N. 2. - P. 122-131. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1023193519010142>.

167. Короткова Е.Н. Электропроводность и термодинамические характеристики ассоциации двух ионных жидкостей в ацетонитриле и

диметилсульфоксиде и закономерности нагрева растворов микроволновым излучением: Кандидатская диссертация по специальностям 02.00.04 - Физическая химия. - РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2016. – 129 с.

168. Материалы лакокрасочные. Метод определения плотности. Часть 1. Пикнометрический метод: ГОСТ Р 53654.1-2009 (ИСО 2811-1:1997). – Издание официальное. - М.: Стандартиформ. 2010. – 12 с.

169. Продукты химические жидкие. Методы определения плотности: ГОСТ 18995.1-73. – Издание официальное. – М.: Министерство химической промышленности СССР.1973. – 4 с.

170. Bešter-Rogač M., Stoppa A., Buchner R. Ion association of imidazolium ionic liquids in acetonitrile/ M. Bešter-Rogač, A. Stoppa, R. Buchner // *The Journal of Physical Chemistry B* – 2014. - V. 118. - P. 1426–1435. <http://dx.doi.org/10.1021/jp412344a>.

171. Артемкина Ю.М. Ассоциация некоторых ионных жидкостей в ацетонитриле по данным кондуктометрических измерений / Ю.М. Артемкина, Ю.В. Ворошилова, Н.В. Плешкова, О.Н. Калугин, К.Р. Седдон, В.В. Щербаков // *Успехи в химии и химической технологии*. 2008. Т. 22. № 3 (83). С. 11-16.

172. Brummer S.B. Kinetics of ionic conductance. 1. Energies of activation and the constant volume principle / S.B. Brummer, G.J. Hills // *Transactions of the Faraday Society* - 1961. - V. 57. - P. 1816–1822.

173. Артемкина Ю.М. Расстояние между ионами в концентрированных растворах и удельная электропроводность водных растворов электролитов / Ю.М. Артемкина, И.А. Карпуничкина, В.В. Щербаков // *Современные методы в теоретической и прикладной электрохимии. XIV Плесская международная научная конференция. 03 – 07 июля 2023 г. Плес, Ивановская обл., Россия*. С. 75

174. Щербаков В.В. Использование предельной высокочастотной электропроводности воды для описания зависимости удельной электропроводности водных растворов 1-1 электролитов от концентрации и температуры / В.В. Щербаков // *Электрохимия* - 1992. - Т. 28. - № 2. - С. 210-216.

175. Акимова И.А. Энергия активации электропроводности растворов тетрафторобората *n,n*-диметилпирролидия в ацетонитриле / И.А. Акимова, О.Д. Трухина, С.В. Стаханова, Ю.М. Артемкина, В.В. Щербаков // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXV, У78 № 8 (243). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2021. - С. 40-43.

176. Plechkova N.V. Electrical Conductivities and Dielectric Properties of Ionic Liquids and Their Solutions/ N.V. Plechkova, U. Salma, V.V. Shcherbakov, Yu.M. Artemkina. Properties and Applications of Ionic Liquids. Series: Materials Science and Technologies; Chemistry Research and Applications. Aditors: Nouredine Abidi and Julia L. Shamshina. Nova Science Publishers. 2023. P. 35-104. DOI: <https://doi.org/10.52305/HFEO4188>.

177. Гороховская Э.А. Особенности определения энергии активации удельной электропроводности растворов электролитов / Э.А. Гороховская, И.А. Акимова, Ю.М. Артемкина, В.В. Щербаков // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. Тр. Том XXXIII, У78 № 3 (213). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2019 – С. 92-94.

177. Weingärtner H. Dielectric Properties of Ionic Liquids: Achievements So Far and Challenges Remaining. // In Ionic Liquids Further UnCOILed: Critical Expert Overviews, 1st ed.; Plechkova, N. V., Seddon, K. R. Eds.; **2014**, John Wiley & Sons Inc.; pp 235-258.

178. Щербаков В.В. Предельная высокочастотная проводимость растворителя и электропроводность растворов электролитов / В.В. Щербаков, Ю.М. Артемкина, Н.В. Плешкова, К.Р. Седдон // Электрохимия. - 2009. - Т. 45. - № 8. - С. 986-988.

179. Чумак В.Л. Определение коэффициентов уравнения Ли-Уитона для электропроводности растворов электролитов в среде MS Excel / В.Л. Чумак, М.Р. Максимюк, Т.В. Нешта, Ю.С. Босак // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2013. № 2/5 (62). С. 59–63.

180. Добош Д. Электрохимические константы: Справочник для электрохимиков / Д. Добош // -М.: -Мир, 1980. -317 с.

181. Pleshkova N.V. Activation energy of electrical conductivity for 1-butyl-3-methylimidazolium bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}amide and 1-butyl-3-methylpyridinium bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}amide and their solutions in acetonitrile, dimethyl sulfoxide, and dimethylformamide / N.V. Pleshkova, I.A. Karpunichkina, Yu.M. Artemkina, V.V. Shcherbakov // ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.]. - 2023. - V. 66. - N 12. - P. 82-90. DOI: 10.6060/ivkkt.20236612.6830.

182. Карпуничкина И.А. Удельная электропроводность растворов ионных жидкостей в диметилформамиде и диметилсульфоксиде и диэлектрические свойства растворителя / И.А. Карпуничкина, Ю.М. Артемкина, В.В. Щербаков // Современные методы в теоретической и прикладной электрохимии. XIII Плесская международная научная конференция. 03 – 07 июля 2023 г. Плес, Ивановская обл., Россия. С. 95

183. Карпуничкина И.А. Электропроводность разбавленных растворов ионных жидкостей в полярных растворителях / И.А. Карпуничкина, Ю.М. Артемкина, В.Ю. Дзюба, У.Н. Одинаев, В.В. Щербаков // Электрохимия-2023: всероссийская конференция по электрохимии с международным участием, 23 – 27 октября, 2023, Москва, Россия. Сборник тезисов докладов. — М.: ИФХЭ РАН. — 2023. - С. 246-247.

Приложение

Таблица 1. Плотности растворов ИЖ-1 в ДМФА

<i>m</i> , моль/кг растворителя	ρ , г/мл			
	20 °С	25 °С	30 °С	35 °С
12,35	1,329	1,324	1,319	1,314
6,713	1,272	1,266	1,261	1,256
3,968	1,207	1,202	1,196	1,191
3,062	1,176	1,170	1,165	1,160
2,700	1,160	1,154	1,149	1,144
2,466	1,147	1,142	1,137	1,132
2,252	1,136	1,131	1,126	1,121
2,080	1,127	1,122	1,118	1,113
2,037	1,126	1,121	1,116	1,111
1,924	1,121	1,116	1,110	1,105
1,675	1,105	1,100	1,096	1,091
1,504	1,095	1,090	1,085	1,081
1,499	1,094	1,089	1,084	1,080
1,337	1,082	1,078	1,073	1,069
1,230	1,074	1,070	1,065	1,060
1,124	1,068	1,063	1,058	1,054
1,108	1,064	1,060	1,055	1,051
0,9486	1,055	1,050	1,045	1,040
0,8211	1,041	1,036	1,032	1,028
0,7074	1,034	1,028	1,023	1,018
0,5374	1,014	1,009	1,004	0,9997
0,3136	0,9907	0,9857	0,9808	0,9760
0,1661	0,9727	0,9675	0,9624	0,9574

Таблица 2. Плотности растворов ИЖ-1 в ДМФА

<i>m</i> , моль/кг растворителя	ρ , г/мл			
	40 °С	45 °С	50 °С	55 °С
12,35	1,309	1,305	1,300	1,296
6,713	1,251	1,246	1,241	1,237
3,968	1,186	1,182	1,177	1,173
3,062	1,155	1,150	1,146	1,142
2,700	1,139	1,134	1,130	1,126
2,466	1,127	1,123	1,118	1,114
2,252	1,116	1,112	1,107	1,103
2,080	1,109	1,104	1,100	1,096
2,037	1,107	1,102	1,098	1,094
1,924	1,101	1,096	1,092	1,087
1,675	1,087	1,082	1,078	1,074
1,504	1,076	1,072	1,068	1,063
1,499	1,076	1,071	1,067	1,062
1,337	1,064	1,060	1,056	1,052
1,230	1,056	1,051	1,047	1,043
1,124	1,049	1,045	1,041	1,036
1,108	1,046	1,042	1,038	1,034
0,9486	1,035	1,030	1,026	1,022
0,8211	1,023	1,019	1,015	1,011
0,7074	1,013	1,009	1,005	1,000
0,5374	0,9952	0,9910	0,9870	0,9830
0,3136	0,9713	0,9668	0,9624	0,9582
0,1661	0,9527	0,9480	0,9435	0,9392

Таблица 3. Плотности растворов ИЖ-1 в ДМФА

<i>m</i> , моль/кг растворителя	ρ , г/мл					
	60 °С	65 °С	70 °С	75 °С	80 °С	85 °С
12,35	1,292	1,289	1,285	1,282	1,279	1,277
6,713	1,233	1,229	1,225	1,222	1,219	1,216
3,968	1,169	1,165	1,161	1,158	1,154	1,151
3,062	1,138	1,134	1,131	1,127	1,124	1,122
2,700	1,121	1,117	1,114	1,110	1,106	1,103
2,466	1,110	1,106	1,103	1,099	1,096	1,093
2,252	1,099	1,095	1,092	1,088	1,085	1,082
2,080	1,092	1,088	1,085	1,081	1,078	1,074
2,037	1,090	1,086	1,082	1,079	1,075	1,072
1,924	1,083	1,080	1,076	1,073	1,069	1,066
1,675	1,070	1,066	1,062	1,058	1,055	1,051
1,504	1,059	1,055	1,051	1,047	1,044	1,040
1,499	1,059	1,054	1,050	1,046	1,043	1,039
1,337	1,048	1,045	1,041	1,037	1,034	1,031
1,230	1,039	1,035	1,031	1,027	1,023	1,020
1,124	1,032	1,028	1,024	1,021	1,017	1,013
1,108	1,030	1,026	1,022	1,018	1,015	1,011
0,9486	1,018	1,014	1,010	1,007	1,004	1,001
0,8211	1,007	1,003	0,9995	0,9958	0,9921	0,9885
0,7074	0,9966	0,9929	0,9894	0,9861	0,9830	0,9802
0,5374	0,9793	0,9757	0,9723	0,9690	0,9659	0,9629
0,3136	0,9541	0,9501	0,9462	0,9425	0,9390	0,9355
0,1661	0,9350	0,9310	0,9271	0,9234	0,9198	0,9164

Таблица 4. Соотношение между концентрациями растворов ИЖ-1 в ДМФА в интервале температур 20-40°C

<i>m</i> , моль/кг растворителя	<i>c</i> , моль/л				
	20 °С	25 °С	30 °С	35 °С	40 °С
12,35	2,589	2,578	2,568	2,559	2,549
6,713	2,181	2,171	2,162	2,153	2,144
3,968	1,752	1,744	1,736	1,729	1,722
3,062	1,536	1,529	1,521	1,515	1,508
2,700	1,431	1,424	1,418	1,411	1,405
2,466	1,355	1,349	1,343	1,337	1,331
2,252	1,282	1,276	1,270	1,265	1,260
2,080	1,220	1,215	1,210	1,205	1,200
2,037	1,205	1,200	1,195	1,190	1,185
1,924	1,163	1,157	1,152	1,147	1,142
1,675	1,059	1,055	1,050	1,046	1,042
1,504	0,9846	0,9799	0,9754	0,9711	0,9669
1,499	0,9809	0,9767	0,9726	0,9686	0,9646
1,337	0,9034	0,8995	0,8957	0,8921	0,8885
1,230	0,8492	0,8454	0,8416	0,8380	0,8344
1,124	0,7947	0,7912	0,7877	0,7843	0,7810
1,108	0,7842	0,7808	0,7775	0,7742	0,7710
0,9486	0,6977	0,6941	0,6907	0,6874	0,6843
0,8211	0,6194	0,6167	0,6141	0,6115	0,6090
0,7074	0,5494	0,5465	0,5438	0,5412	0,5387
0,5374	0,4332	0,4311	0,4291	0,4271	0,4243
0,3136	0,2676	0,2662	0,2649	0,2636	0,2623
0,1661	0,1471	0,1463	0,1456	0,1448	0,1441

Таблица 5. Соотношение между концентрациями растворов ИЖ-1 в ДМФА в интервале температур 45-65°C

<i>m</i> , моль/кг растворителя	<i>c</i> , моль/л				
	45 °С	50 °С	55°С	60 °С	65 °С
12,35	2,541	2,532	2,524	2,517	2,510
6,713	2,136	2,128	2,121	2,114	2,107
3,968	1,715	1,708	1,702	1,696	1,690
3,062	1,502	1,497	1,491	1,486	1,481
2,700	1,400	1,394	1,389	1,383	1,378
2,466	1,326	1,321	1,316	1,311	1,307
2,252	1,254	1,250	1,245	1,240	1,236
2,080	1,196	1,191	1,187	1,182	1,178
2,037	1,180	1,175	1,171	1,166	1,162
1,924	1,137	1,132	1,128	1,24	1,120
1,675	1,038	1,034	1,030	1,026	1,022
1,504	0,9628	0,9588	0,9550	0,9514	0,9478
1,499	0,9607	0,9569	0,9531	0,9494	0,9458
1,337	0,8850	0,8816	0,8783	0,8751	0,8720
1,230	0,8309	0,8275	0,8242	0,8209	0,8178
1,124	0,7777	0,7746	0,7715	0,7685	0,7655
1,108	0,7679	0,7649	0,7619	0,7589	0,7560
0,9486	0,6812	0,6783	0,6756	0,6729	0,6704
0,8211	0,6065	0,6041	0,6017	0,5993	0,5970
0,7074	0,5363	0,5340	0,5318	0,5297	0,5278
0,5374	0,4234	0,4217	0,4200	0,4184	0,4169
0,3136	0,2611	0,2599	0,2588	0,2577	0,2566
0,1661	0,1434	0,1427	0,1421	0,1414	0,1408

Таблица 6. Соотношение между концентрациями растворов ИЖ-1 в ДМФА в интервале температур 70-85°C

<i>m</i> , моль/кг растворителя	<i>c</i> , моль/л			
	70 °С	75 °С	80°С	85 °С
12,35	2,503	2,497	2,491	2,486
6,713	2,101	2,095	2,089	2,084
3,968	1,685	1,680	1,675	1,671
3,062	1,477	1,472	1,469	1,496
2,700	1,374	1,369	1,365	1,361
2,466	1,303	1,299	1,295	1,291
2,252	1,232	1,228	1,224	1,220
2,080	1,174	1,170	1,167	1,163
2,037	1,158	1,154	1,151	1,147
1,924	1,116	1,113	1,109	1,106
1,675	1,018	1,015	1,011	1,008
1,504	0,9444	0,9412	0,9381	0,9351
1,499	0,9422	0,9387	0,9352	0,9319
1,337	0,8689	0,8660	0,8632	0,8605
1,230	0,8147	0,8117	0,8088	0,8060
1,124	0,7626	0,7598	0,7571	0,7544
1,108	0,7532	0,7505	0,7478	0,7452
0,9486	0,6680	0,6657	0,6636	0,6616
0,8211	0,5948	0,5926	0,5904	0,5883
0,7074	0,5259	0,5242	0,5225	0,5210
0,5374	0,4154	0,4140	0,4127	0,4114
0,3136	0,2555	0,2545	0,2536	0,2527
0,1661	0,1402	0,1397	0,1391	0,1386