

На правах рукописи

**Белов Алексей Владимирович**

**Термодинамические характеристики  
растворения и ионной ассоциации трёх ионных  
жидкостей в ацетонитриле, изопропаноле и их  
смесях с водой**

02.00.04 – Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

**Москва – 2015**

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
Соловьёв Сергей Николаевич, заведующий  
кафедрой общей и неорганической химии ФГБОУ  
ВПО «Российский химико-технологический  
университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Новосёлов Николай Петрович, заведующий  
кафедрой теоретической и прикладной химии  
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государствен-  
ный университет промышленных технологий и  
дизайна»

кандидат химических наук, доцент  
Тифлова Людмила Александровна, доцент кафедры  
физической химии химического факультета ФГБОУ  
ВО «Московский государственный университет  
имени М.В. Ломоносова»

Ведущая организация: ФГБУН «Институт химии растворов  
им. Г.А. Крестова» РАН

Защита состоится 24 ноября 2015 года в 14.30 на заседании диссертационного  
совета Д 212.204.11 при РХТУ имени Д.И. Менделеева (125047 г. Москва,  
Миусская пл., д. 9) в 443 ауд. (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре  
РХТУ имени Д. И. Менделеева и на сайте <http://diss.muctr.ru>.

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2015 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 212.204.11



Мурашова Н. М.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Данная диссертационная работа продолжает систематические исследования физико-химических свойств растворов электролитов в воде, неводных и смешанных растворителях, проводимых на кафедре общей и неорганической химии РХТУ имени Д.И. Менделеева.

**Актуальность темы.** В последнее время среди электролитных систем активное внимание исследователей привлекают так называемые «ионные жидкости» (ИЖ). Жидкие при комнатной температуре эти вещества имеют молекулярно-ионную природу со сравнительно большой долей ионной составляющей. Это ведет к тому, что жидкие системы на основе ИЖ одинаково хорошо растворяют органические и неорганические вещества, позволяя подбирать растворитель с нужной сольватирующей способностью для проведения химических процессов с переносом зарядов.

Успешное применение ИЖ на практике требует предварительного изучения физико-химических свойств как самих этих соединений, так и растворов на их основе, сопоставления свойств этих растворов и растворов традиционных электролитов. В настоящее время литературная информация по этим вопросам малочисленна, порой противоречива, физико-химические характеристики определены с низкой точностью.

**Целью работы** является определение стандартных термодинамических характеристик растворения трех ИЖ в воде, ацетонитриле (АН), изопропанол (ИП) и смесях АН-вода, ИП-вода при 298,15 К и сопоставление этих величин с характеристиками сольватации традиционных электролитов.

Для достижения этих целей были поставлены следующие **задачи**:

1. Измерение при 298,15 К энтальпий растворения трех ИЖ в указанных растворителях.
2. Измерение энтальпий разбавления растворов ИЖ в ряде растворителей, определение термодинамических характеристик ионной ассоциации и корректное нахождение стандартных энтальпий растворения ИЖ в воде, АН, ИП и смешанных растворителях.

### 3. Сопоставление термодинамических характеристик сольватации ИЖ и традиционных электролитов.

В качестве объектов исследования были выбраны ИЖ, изображенные на рисунке 1.

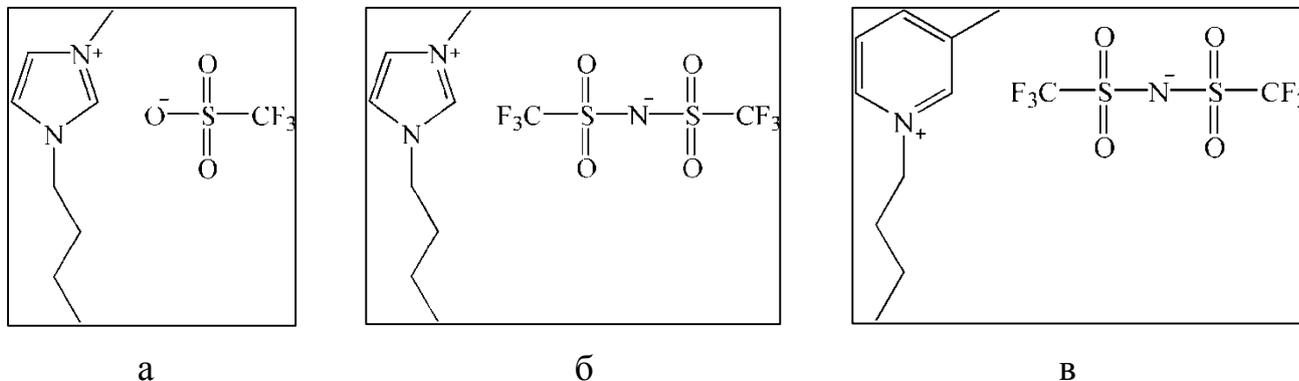


Рисунок 1 – Трифторметансульфонат 1-бутил-3-метилимидазолия ( $[\text{C}_4\text{mim}]\text{OTf}$ ) (ИЖ-1) (а), бис(трифторметилсульфонил)амид 1-бутил-3-метилимидазолия ( $[\text{C}_4\text{mim}]\text{NTf}_2$ ) (ИЖ-2) (б), бис(трифторметилсульфонил)амид 1-бутил-3-метилпиридиния ( $[\text{C}_4\text{mpy}]\text{NTf}_2$ ) (ИЖ-3) (в)

Таким образом, объектами исследования были две ИЖ с общим катионом и две ИЖ с общим анионом, что давало возможность предварительного анализа доминирующего влияния катиона и аниона на сольватацию.

#### **Научная новизна работы.**

1. Подавляющая часть термодинамических измерений энтальпий растворения ИЖ и энтальпии разбавления их растворов выполнены впервые.
2. В рамках модели о равновесии в растворе между ионами и ионной парой одного вида впервые определены термодинамические характеристики ионной ассоциации в исследованных системах.
3. Выполнено сопоставление термодинамических характеристик сольватации исследованных ИЖ, солей тетраалкиламмония и галогенидов щелочных металлов в воде, АН, ИП и смесях АН-вода, ИП-вода и установлено, что кривые зависимостей энтальпий растворения для всех изученных ИЖ в смесях АН-вода, ИП-вода имеют максимум в области 10–30 мол.% неводного компонента и что определяющим фактором процесса сольватации

исследованных ИЖ в воде, АН, ИП и смесях АН-вода, ИП-вода является их ионное строение и диссоциирующая способность растворителя.

**Практическая значимость.** Выявленные особенности сольватации ИЖ-1, ИЖ-2 и ИЖ-3 в воде, АН, ИП и смешанных растворителях позволяют прогнозировать сольватационные характеристики этих и других ИЖ в других растворителях.

Результаты работы убедительно свидетельствуют, что концентрационная зависимость энтальпий разбавления растворов исследованных ИЖ, а, возможно, и других физико-химических свойств, удовлетворительно описывается моделью равновесия между ионами и ионной парой одного вида в широком интервале концентраций электролита.

Точность и надежность полученных в работе термодинамических величин позволяет использовать их в качестве справочных данных.

#### **На защиту выносятся**

- результаты измерения энтальпий растворения ИЖ-1, ИЖ-2 и ИЖ-3 и энтальпий разбавления их растворов в воде, АН, ИП и их смесях с водой при 298,15 К;
- результаты обработки термодинамических данных и найденные энтальпии и константы ионной ассоциации в изученных системах;
- результаты определения стандартных энтальпий растворения ИЖ-1, ИЖ-2 и ИЖ-3 в воде, АН, ИП и смесях АН-вода, ИП-вода при 298,15 К;
- результаты анализа особенностей сольватации ИЖ в изученных жидких системах.

**Апробация работы.** Отдельные результаты работы докладывались на XIX Международной конференции по химической термодинамике в России (МИТХТ, Москва, 2013), IX и X Международном конгрессе по химии и химической технологии «УСChT» (РХТУ, Москва, 2013, 2014), VI Молодежной конференции ИОХ РАН (ИОХ РАН, Москва, 2014), XII Всероссийская конференция с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в

растворах. От эффектов в растворах к новым материалам» (ИХР РАН, Иваново, 2015).

**Публикации по теме диссертации.** Основное содержание работы опубликовано в 3 статьях (все из перечня ВАК РФ) и 3 тезисах докладов на конференциях.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация изложена на 81 странице, включает в себя 39 таблиц и 9 рисунков, состоит из введения, 4 глав текста, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка цитированных публикаций, включающего 110 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность исследований, научная новизна, практическая значимость работы, сформулированы цели и задачи исследования.

В первой главе представлен **литературный обзор**. Приведены общие сведения об ИЖ, а также особенности их строения и физико-химических свойств. Рассмотрены сольватация и ионная ассоциация ИЖ в молекулярных растворителях. Проанализированы способы определения термодинамических характеристик ионной ассоциации и энтальпий растворения ИЖ. Приведены результаты определения названных характеристик.

Вторая глава диссертации – **экспериментальная часть** – содержит характеристики объектов исследования и описание методики измерений. Образцы ИЖ, использованные в работе для термодинамических измерений, были синтезированы группой исследователей, руководимой проф. К. Р. Седдоном, в Королевском университете Белфаста (Северная Ирландия) из реактивов, соответствующих российской квалификации «х.ч.». Перед использованием образцы ИЖ обезвоживались нагреванием до 50 °С в течение двух часов при пониженном давлении. В результате остаточное содержание воды в образцах обезвоженных ИЖ (титрование по Фишеру) не превышало 0,05 мас.%. Остальные химические реактивы, использованные в работе, имели квалификацию «ч.д.а» или «х.ч.». АН марки «х.ч.» выдерживался над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, затем перегонялся над этим

осушителем. Остаточное содержание воды в образцах перегнанного АН (хроматографическое определение, титрование по Фишеру) не превышало 0,05 мас.%. ИП марки «х.ч.» выдерживался несколько дней над молекулярными ситами марки 4А, а затем перегонялся над такими же ситами. Остаточное содержание воды в образцах перегнанного ИП, найденное титрованием по методу Фишера, не превышало 0,1 мас.%. Осушенные образцы АН и ИП хранились в сухой камере с открытой поверхностью  $P_2O_5$ . Смешанные растворители готовили из этих образцов и дистиллированной воды непосредственно перед проведением термохимических измерений.

Измерение энтальпий растворения и энтальпий разбавления были выполнены в герметичном высокочувствительном калориметре с изотермической оболочкой, имевшем следующие характеристики: полупроводниковый термометр сопротивления имел сопротивление 20090 Ом при 298,15 К; температурный коэффициент термометра сопротивления 840 Ом/К; термометрическая чувствительность измерительной мостовой схемы  $8 \cdot 10^{-6}$  К/мм шкалы записывающего прибора, калориметрическая чувствительность установки 0,006 Дж/мм шкалы записывающего прибора; точность автоматического поддержания постоянной температуры изотермической оболочки  $\pm 0,005$  К. Тепловое значение калориметра определяли электрическим способом с систематической погрешностью не более 0,1 %. В таблице 1 в качестве примера, иллюстрирующего условия выполнения опытов по определению теплового значения, приведены результаты такого определения для одной системы.

Навески ИЖ или их растворы помещались в стеклянные ампулы, которые разбивались в начале главного периода калориметрического опыта. Поправка на теплообмен вычислялась по формуле Реньо-Пфаундлера-Усова. Проверка надежности работы калориметрической установки была проведена путем измерения энтальпии растворения  $KCl_{(к)}$  в воде с образованием раствора моляльности 0,020. Полученное значение  $17,43 \pm 0,06$  кДж/моль в пределах погрешности совпадает с наиболее надежными литературными данными.

Таблица 1 – Результаты определения теплового значения калориметра, заполненного 120,00 г воды

Начальная темп. опыта, $t_0$ , Ом	Поправка на теплообмен, $\delta$ , Ом	Исправленное изменение темп., $\Delta R_{\text{испр.}}$ , Ом	Количество теплоты в опыте, $Q$ , Дж	Тепловое значение, $W$ , Дж/Ом
906,68	-4,75	-85,91	77,51	0,9023
1208,85	5,94	-98,16	88,78	0,9044
1342,68	20,86	-124,97	112,60	0,9010
1053,15	0,20	-230,59	207,44	0,8996
821,62	-3,63	-51,57	46,90	0,9094
1034,20	8,29	-64,51	57,74	0,8951
955,10	4,34	-56,77	51,32	0,9040
$W_{\text{ср.}}=0,902 \text{ Дж/Ом}; \sigma=0,002 \text{ Дж/Ом}; \sigma \cdot t_{0,05}=0,005 \text{ Дж/Ом}$				

В таблице 2 приведена сводная информация по тепловым значениям калориметра для всех исследованных систем.

Таблица 2 – Тепловые значения калориметрических систем

Система	Навеска растворителя, г	Количество введенной теплоты, Дж	$W$ , Дж/Ом
Вода	120,00	46,90–207,44	0,902±0,005
АН	100,00	51,31–56,44	0,551±0,007
ИП	100,00	41,53–54,87	0,591±0,005
АН-вода (20,0 мол.% АН)	115,00	34,06–55,84	0,798±0,005
АН-вода (50,0 мол.% АН)	110,00	45,15–52,47	0,717±0,005
АН-вода (80,0 мол.% АН)	105,00	43,63–52,68	0,603±0,007
ИП-вода (20,0 мол.% ИП)	115,00	44,34–53,86	0,850±0,005
ИП-вода (50,0 мол.% ИП)	110,00	50,47–53,10	0,708±0,006
ИП-вода (80,0 мол.% ИП)	105,00	39,64–53,075	0,662±0,003

В диссертации были измерены при 298,15 К энтальпии растворения ИЖ-1, ИЖ-2 и ИЖ-3 в воде, АН, ИП, смесях АН-вода, содержащих 20,0, 50,0, 80,0 мол.% АН; смесях ИП-вода, содержащих 20,0, 50,0, 80,0 мол.% ИП. Во всех случаях измерения были выполнены при концентрациях 0,001–0,005 м. С целью анализа вопроса об ионной ассоциации и определения термодинамических характеристик

этой ассоциации для ряда систем были измерены энтальпии разбавления растворов ИЖ. В таблицах 3 и 4 с целью демонстрации условий проведения калориметрических опытов приведены результаты измерения энтальпий растворения и разбавления для одной системы. А таблицы 5 и 6 содержат сводные результаты опытов по определению энтальпий растворения и разбавления.

Таблица 3 – Энтальпия растворения ИЖ-1 в АН при 298,15 К

$t_0$ , Ом	$\delta$ , Ом	$-\Delta R_{\text{испр.}}$ , Ом	Навеска ИЖ, мг	Q, Дж	$-\Delta H_{\text{раств.}}$ , кДж/моль
993,574	-0,491	1,241	50,40	0,684	3,91
1005,843	-0,074	1,589	61,25	0,875	4,12
735,102	-0,143	2,549	95,30	1,404	4,25
1026,041	4,252	2,617	104,55	1,442	3,98
1013,252	3,775	2,964	117,70	1,633	4,00
906,048	-0,886	3,342	135,45	1,841	3,92
1080,317	1,197	3,694	144,90	2,036	4,05
1093,5	1,154	3,739	150,75	2,060	3,94
$\Delta H_{\text{ср.}} = -4,02$ кДж/моль; $\sigma = 0,04$ кДж/моль; $\sigma \cdot t_{0,05} = 0,10$ кДж/моль; $m_{\text{ср.}} = 0,0037$					

Таблица 4 – Энтальпия разбавления ацетонитрилом ацетонитрильных растворов ИЖ-1 при 298,15 К

$t_0$ , Ом	$\delta$ , Ом	$-\Delta R_{\text{испр.}}$ , Ом	Навеска ИЖ, мг	Навеска АН, мг	Q, Дж	$-\Delta H_{\text{разб.}}$ , кДж/моль
922,160	-0,749	0,912	88,30	471,25	0,502	1,64
1050,173	-0,203	0,885	91,25	480,90	0,488	1,54
1105,298	0,368	0,945	93,90	493,10	0,521	1,60
$\Delta H_{\text{ср.}} = -1,59$ кДж/моль; $\sigma = 0,03$ кДж/моль; $\sigma \cdot t_{0,05} = 0,10$ кДж/моль; $m_{\text{нач.}} = 0,660$ ; $m_{\text{кон.}} = 0,0031$						
1084,216	0,406	1,558	97,05	226,85	0,858	2,55
1100,437	0,456	1,648	98,75	230,50	0,908	2,65
1112,671	0,485	1,648	100,30	234,45	0,908	2,61
$\Delta H_{\text{ср.}} = -2,60$ кДж/моль; $\sigma = 0,03$ кДж/моль; $\sigma \cdot t_{0,05} = 0,10$ кДж/моль; $m_{\text{нач.}} = 1,48$ ; $m_{\text{кон.}} = 0,0034$						
1009,055	-0,527	3,264	109,15	89,50	1,798	4,75
1061,837	-0,218	3,438	112,60	92,35	1,894	4,85
1103,726	0,349	3,229	106,65	87,40	1,779	4,81
$\Delta H_{\text{ср.}} = -4,80$ кДж/моль; $\sigma = 0,03$ кДж/моль; $\sigma \cdot t_{0,05} = 0,10$ кДж/моль; $m_{\text{нач.}} = 4,23$ ; $m_{\text{кон.}} = 0,0038$						

Таблица 5 – Энтальпии растворения ИЖ-1, ИЖ-2 и ИЖ-3 в исследованных системах при 298,15 К

Система	Навеска р-ля, г	Моляльность конечного р-ра	$\Delta H_{\text{раств.}}$ , кДж/моль
ИЖ-1-вода	120,00	0,0028	0,572±0,015
ИЖ-2-вода	120,00	0,0031	2,50±0,17
ИЖ-3-вода	120,00	0,0024	3,13±0,20
ИЖ-1-АН	100,00	0,0037	-4,02±0,10
ИЖ-2-АН	100,00	0,0025	-0,907±0,039
ИЖ-3-АН	100,00	0,0030	-0,755±0,028
ИЖ-1-ИП	100,00	0,0041	13,1±0,3
ИЖ-2-ИП	100,00	0,0028	19,4±0,3
ИЖ-3-ИП	100,00	0,0029	21,9±0,3
ИЖ-1-(АН (20,0 мол.%) - вода)	115,00	0,0026	7,61±0,05
ИЖ-2-(АН (20,0 мол.%) - вода)	115,00	0,0020	17,7±0,3
ИЖ-3-(АН (20,0 мол.%) - вода)	115,00	0,0015	20,4±0,3
ИЖ-1-(ИП (20,0 мол.%) - вода)	115,00	0,0024	17,0±0,3
ИЖ-2-(ИП (20,0 мол.%) - вода)	115,00	0,0020	22,8±0,3
ИЖ-3-(ИП (20,0 мол.%) - вода)	115,00	0,0018	22,4±0,3
ИЖ-1-(АН (50,0 мол.%) - вода)	110,00	0,0027	4,75±0,05
ИЖ-2-(АН (50,0 мол.%) - вода)	110,00	0,0018	5,73±0,11
ИЖ-3-(АН (50,0 мол.%) - вода)	110,00	0,0020	7,93±0,06
ИЖ-1-(ИП (50,0 мол.%) - вода)	110,00	0,0032	7,78±0,03
ИЖ-2-(ИП (50,0 мол.%) - вода)	110,00	0,0018	15,8±0,3
ИЖ-3-(ИП (50,0 мол.%) - вода)	110,00	0,0022	18,5±0,3
ИЖ-1-(АН (80,0 мол.%) - вода)	105,00	0,0031	-4,69±0,05
ИЖ-2-(АН (80,0 мол.%) - вода)	105,00	0,0025	2,07±0,03
ИЖ-3-(АН (80,0 мол.%) - вода)	105,00	0,0026	4,50±0,06
ИЖ-1-(ИП (80,0 мол.%) - вода)	105,00	0,0034	4,69±0,06
ИЖ-2-(ИП (80,0 мол.%) - вода)	105,00	0,0021	15,4±0,3
ИЖ-3-(ИП (80,0 мол.%) - вода)	105,00	0,0022	15,3±0,3

Таблица 6 – Энтальпии разбавления в исследованных системах

Система	Моляльность начального раствора	Моляльность конечного раствора	$\Delta H_{\text{разб.}}$ , кДж/моль
ИЖ-1-вода	0,900	0,0026	$-2,84 \pm 0,07$
	1,70	0,0025	$-4,18 \pm 0,14$
	2,20	0,0021	$-4,84 \pm 0,07$
ИЖ-1-АН	0,660	0,0031	$-1,59 \pm 0,10$
	1,48	0,0034	$-2,60 \pm 0,10$
	4,23	0,0038	$-4,80 \pm 0,10$
ИЖ-2-АН	0,590	0,0025	$-4,68 \pm 0,14$
	0,821	0,0019	$-5,48 \pm 0,07$
	2,16	0,0025	$-8,20 \pm 0,07$
ИЖ-3-АН	0,624	0,0028	$-2,24 \pm 0,10$
	1,36	0,0031	$-3,56 \pm 0,07$
	2,14	0,0028	$-4,48 \pm 0,07$
ИЖ-1-(ИП (50,0 мол.%) - вода)	0,424	0,0020	$-3,20 \pm 0,06$
	0,613	0,0019	$-3,54 \pm 0,06$
	0,835	0,0019	$-3,53 \pm 0,06$

**Обработка и обсуждение результатов** представлены в третьей главе. Прежде всего на основе модели равновесия в растворе между ионами и ионной парой одного вида, успешно развиваемой на кафедре общей и неорганической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева, были найдены энтальпии и константы ионной ассоциации (диссоциации) в изученных системах; эти величины представлены в таблице 7.

Найденные энтальпии и константы ионной ассоциации (диссоциации) позволили достаточно корректно вычислить стандартные энтальпии растворения ИЖ во всех исследованных жидких системах по соотношению:

$$\Delta H_{\infty}^0 = \Delta H_m + (1 - \alpha) \Delta H_{\text{дисс.}} + \Delta H_{\text{разб.ионов}}_{m \rightarrow 0}$$

где  $\Delta H_m$  – экспериментальная величина энтальпии растворения при моляльности раствора электролита  $m$ ;  $\alpha$  – степень диссоциации ионных пар при моляльности раствора электролита  $m$ ;  $\Delta H_{\text{дисс.}}$  – энтальпия диссоциации ионных пар,

принимаемая независимой от концентрации;  $\Delta H_{\text{разб.ионов}}^{\circ}$  – энтальпия

$m \rightarrow 0$

разбавления раствора полностью ионизированного электролита от моляльности  $m$  до бесконечного разбавления, рассчитанная на основе второго приближения теории Дебая-Хюккеля.

Таблица 7 – Термодинамические характеристики ионной ассоциации в исследованных системах

Система	$\Delta H_{\text{асс.}}^{\circ}$ , кДж/моль	$K_{\text{асс.}}$
ИЖ-1(2, 3)-вода	19,9±1,2	21,3±1,5
ИЖ-1-АН	14,0±2,1	46±7
ИЖ-2-АН	15,4±0,5	205±20
ИЖ-3-АН	13,0±0,2	80±10
ИЖ-1(2, 3)-ИП	-35±3	700±70
ИЖ-1-(АН(20,0 мол.%) - вода)	18,7±1,4	26±3
ИЖ-2-(АН(20,0 мол.%) - вода)	19,0±1,1	58±5
ИЖ-3-(АН(20,0 мол.%) - вода)	18,5±1,0	33±3
ИЖ-1(2, 3)(ИП(20,0 мол.%) - вода)	9,0±1,5	42±7
ИЖ-1-(АН(50,0 мол.%) - вода)	17,0±1,7	34±4
ИЖ-2-(АН(50,0 мол.%) - вода)	17,7±0,9	113±11
ИЖ-3-(АН(50,0 мол.%) - вода)	16,5±0,8	51±6
ИЖ-1(2, 3)(ИП(50,0 мол.%) - вода)	-7,2±1,2	170±12
ИЖ-1-(АН(80,0 мол.%) - вода)	15,2±1,7	41±7
ИЖ-2-(АН(80,0 мол.%) - вода)	16,3±0,7	168±17
ИЖ-3-(АН(80,0 мол.%) - вода)	14,4±0,3	68±10
ИЖ-1(2, 3)(ИП(80,0 мол.%) - вода)	-24±2	450±45

Стандартные энтальпии растворения ИЖ-1, ИЖ-2 и ИЖ-3 во всех исследованных жидких системах представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Стандартные энтальпии растворения ИЖ в изученных жидких системах при 298,15 К

Система	$\Delta H_{\infty}^{\circ}$ , кДж/моль	Система	$\Delta H_{\infty}^{\circ}$ , кДж/моль	Система	$\Delta H_{\infty}^{\circ}$ , кДж/моль
ИЖ-1-вода	0,46±0,02	ИЖ-1-(АН (20,0 мол.%) -вода)	7,47±0,05	ИЖ-1-(ИП (20,0 мол.%) -вода)	16,7±0,3
ИЖ-2-вода	2,38±0,17	ИЖ-1-(АН (50,0 мол.%) -вода)	4,60±0,05	ИЖ-1-(ИП (50,0 мол.%) -вода)	6,88±0,10
ИЖ-3-вода	3,02±0,20	ИЖ-1-(АН (80,0 мол.%) -вода)	-4,87±0,05	ИЖ-1-(ИП (80,0 мол.%) -вода)	3,75±0,23
ИЖ-1-АН	-4,23±0,10	ИЖ-2-(АН (20,0 мол.%) -вода)	17,5±0,3	ИЖ-2-(ИП (20,0 мол.%) -вода)	22,5±0,3
ИЖ-2-АН	-1,41±0,07	ИЖ-2-(АН (50,0 мол.%) -вода)	5,43±0,11	ИЖ-2-(ИП (50,0 мол.%) -вода)	15,1±0,3
ИЖ-3-АН	-1,00±0,04	ИЖ-2-(АН (80,0 мол.%) -вода)	1,64±0,05	ИЖ-2-(ИП (80,0 мол.%) -вода)	14,4±0,3
ИЖ-1-ИП	14,9±0,6	ИЖ-3-(АН (20,0 мол.%) -вода)	20,3±0,3	ИЖ-3-(ИП (20,0 мол.%) -вода)	22,1±0,3
ИЖ-2-ИП	20,5±0,5	ИЖ-3-(АН (50,0 мол.%) -вода)	7,77±0,06	ИЖ-3-(ИП (50,0 мол.%) -вода)	18,3±0,3
ИЖ-3-ИП	23,0±0,5	ИЖ-3-(АН (80,0 мол.%) -вода)	4,30±0,07	ИЖ-3-(ИП (80,0 мол.%) -вода)	14,3±0,3

На рисунках 2 и 3 представлены кривые зависимостей стандартных энтальпий растворения исследованных ИЖ в смесях АН-вода и ИП-вода от состава смешанного растворителя. Как видно, все кривые проходят через максимум в области 10–30 мол.% неводного компонента и имеют экстремум в области 70–90 мол.% неводного компонента. Таким образом, эти кривые в целом сходны с кривыми аналогичных зависимостей для тетраалкиламмониевых солей и объясняются структурными особенностями смешанных растворителей.

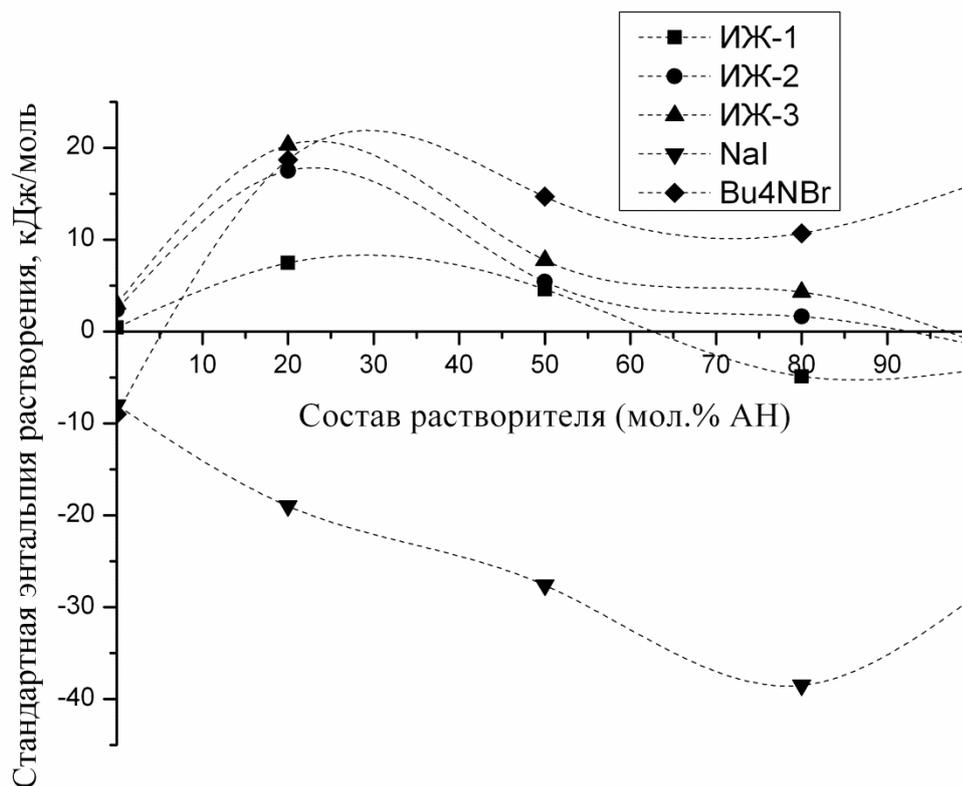


Рисунок 2 – Зависимости стандартных энтальпий растворения исследованных ИЖ, йодида натрия (NaI) и бромид тетрабутиламмония ( $\text{Bu}_4\text{NBr}$ ) в смесях АН-вода от состава смешанного растворителя

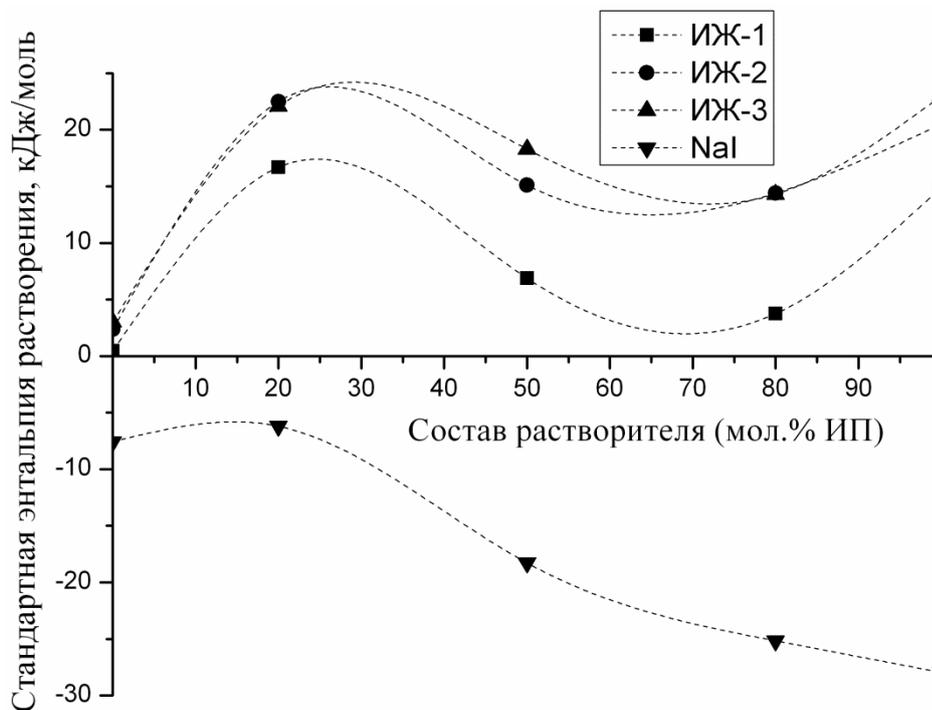


Рисунок 3 – Зависимости стандартных энтальпий растворения исследованных ИЖ и йодида натрия (NaI) в смесях ИП-вода от состава смешанного растворителя

Далее были рассчитаны энтальпии переноса ИЖ из воды в неводные и смешанные растворители как разность стандартной энтальпии растворения в соответствующем растворителе и стандартной энтальпии растворения в воде (таблицы 9 и 10), а также разности в энтальпиях переноса пар ионов (таблицы 11 и 12). Последние величины найдены на основе соотношений:

$$\Delta(\Delta H_{\text{пер.}}^{\circ})_{\text{OTf}^{-} \rightarrow \text{NTf}_2^{-}} = \Delta H_{\text{пер.}}^{\circ}(\text{ИЖ} - 2) - \Delta H_{\text{пер.}}^{\circ}(\text{ИЖ} - 1);$$

$$\Delta(\Delta H_{\text{пер.}}^{\circ})_{[\text{C}_4\text{mpy}]^{+} \rightarrow [\text{C}_4\text{mim}]^{+}} = \Delta H_{\text{пер.}}^{\circ}(\text{ИЖ} - 2) - \Delta H_{\text{пер.}}^{\circ}(\text{ИЖ} - 3).$$

Таблица 9 – Энтальпии переноса ИЖ из воды в смеси АН-вода при 298,15 К

Состав растворителя, мол.% АН	20,0	50,0	80,0	100,0
ИЖ-1	7,01±0,05	4,14±0,05	-5,33±0,05	-4,69±0,10
ИЖ-2	15,12±0,30	3,05±0,20	-0,74±0,18	-3,79±0,17
ИЖ-3	17,28±0,36	4,75±0,21	1,28±0,21	-4,02±0,20

Таблица 10 – Энтальпии переноса ИЖ из воды в смеси ИП-вода при 298,15 К

Состав растворителя, мол.% ИП	20,0	50,0	80,0	100,0
ИЖ-1	16,2±0,3	6,42±0,10	3,29±0,23	14,4±0,6
ИЖ-2	20,1±0,3	12,7±0,30	12,0±0,4	18,1±0,5
ИЖ-3	19,1±0,3	15,3±0,3	11,3±0,3	20,0±0,5

Таблица 11 – Разности в энтальпиях переноса ионов из воды в смеси АН-вода при 298,15 К

Состав растворителя, мол.% АН	$\Delta(\Delta H_{\text{пер.}}^{\circ})$ , кДж/моль	
	$\text{OTf}^{-} \rightarrow \text{NTf}_2^{-}$	$[\text{C}_4\text{mpy}]^{+} \rightarrow [\text{C}_4\text{mim}]^{+}$
20,0	8,11±0,30	-2,16±0,47
50,0	-1,09±0,20	-1,70±0,29
80,0	4,59±0,19	-2,02±0,28
100,0	0,90±0,20	0,23±0,26

Таблица 12 – Разности в энтальпиях переноса ионов из воды в смеси ИП-вода при 298,15 К

Состав растворителя, мол.% ИП	$\Delta(\Delta H_{\text{пер.}}^{\circ})$ , кДж/моль	
	$\text{OTf}^{-} \rightarrow \text{NTf}_2^{-}$	$[\text{C}_4\text{mpy}]^{+} \rightarrow [\text{C}_4\text{mim}]^{+}$
20,0	3,9±0,4	1,0±0,4
50,0	6,3±0,3	-2,6±0,4
80,0	8,7±0,5	0,7±0,5
100,0	3,7±0,8	-1,9±0,7

При рассмотрении приведенного массива цифровых данных прежде всего обращает на себя внимание факт меньшей зависимости энтальпийных характеристик растворения от катиона, чем от аниона. Особенно это четко видно из данных по энтальпиям переноса и разностям в энтальпиях переноса пар ионов: разности в энтальпиях переноса анионов достигают 10 кДж/моль, а различия в энтальпиях переноса катионов едва превышают 2 кДж/моль при изменении состава смешанного растворителя от воды до неводного компонента. Да и сами абсолютные величины энтальпий растворения ИЖ-2 и ИЖ-3 близки к друг другу для каждой исследованной жидкой системы.

Исследованные ИЖ имели относительно невысокую растворимость в ИП – мы не смогли измерить энтальпии разбавления среднеконцентрированных растворов. А ведь ионы ИЖ способны образовывать водородные связи с молекулами спирта и, тем не менее, этот фактор не срабатывает. Не способствует хорошей растворимости в спирте и «органический» катион, хотя обычно в органических растворителях хорошо растворимы соединения, содержащие «органические» катионы или анионы. Приходится признать, что определяющим фактором процесса сольватации исследованных ИЖ являются их ионное состояние и диссоциирующая способность растворителя, обусловленная в первую очередь его диэлектрической проницаемостью.

Таким образом, сольватация исследованных ИЖ (по крайней мере, в воде, АН, ИП и их смесях с водой) определяется ион-дипольными, диполь-дипольными взаимодействиями, которые в свою очередь, в существенной степени зависят от

диэлектрической проницаемости среды. Иными словами, ИЖ ведут себя в растворах как традиционные электролиты.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые измерены при 298,15 К энтальпии растворения трех ИЖ в воде, АН, ИП и смесях АН-вода, ИП-вода, содержащих 20,0, 50,0 и 80,0 мол.% неводного компонента, в области разбавленных растворов ИЖ.

2. Впервые измерены при 298,15 К энтальпии разбавления растворов исследованных ИЖ в воде, АН, смеси ИП-вода, содержащей 50,0 мол.% спирта; на основе этих величин по разработанной ранее методике вычислены энтальпии и константы ионной ассоциации в изученных жидких системах.

3. Впервые определены при 298,15 К стандартные энтальпии растворения трех ИЖ в воде, АН, ИП и смесях АН-вода, ИП-вода, содержащих 20,0, 50,0 и 80,0 мол.% неводного компонента.

4. Найдено, что кривые зависимостей энтальпий растворения для всех изученных ИЖ в смесях АН-вода, ИП-вода имеют максимум в области 10–30 мол.% неводного компонента и экстремум (минимум в четырех случаях и нечеткий максимум в двух случаях) в области 70–90 мол.% неводного компонента. Эти явления обусловлены структурными особенностями смешанных растворителей.

5. Установлен факт большей зависимости энтальпийных характеристик растворения ИЖ от аниона, чем от катиона. Определяющим фактором процесса сольватации исследованных ИЖ в воде, АН, ИП и смесях АН-вода, ИП-вода является их ионное строение и диссоциирующая способность растворителя, связанная в первую очередь с его диэлектрической проницаемостью.

6. Доказано, что три изученных ИЖ по крайней мере в АН, ИП и их смесях с водой ведут себя как традиционные электролиты.

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

1. Белов А. В., Соловьёв С. Н. Термохимия растворения и ассоциации ионных жидкостей в водных и ацетонитрильных растворах // Ж. физ. химии. 2014. Т. 88. № 7-8. С. 1170–1175.
2. Белов А. В., Соловьёв С. Н. Энтальпии растворения ионных жидкостей в водно-ацетонитрильных растворах при 298.15 К // Ж. физ. химии. 2015. Т. 89. № 2. С. 233–236.
3. Белов А. В., Соловьёв С. Н., Артемкина Ю. М. Термохимия растворения и ионной ассоциации ионных жидкостей в изопропаноле и его смесях с водой // Ж. физ. химии. 2015. Т. 89. № 7. С. 1106–1110.
4. Belov A. V., Solov'ev S. N., Art'emkina Y. M. Thermochemistry of solution and ionic association of three ionic liquids in acetonitrile at 298,15 K. XIX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2013): abstracts / М.: МІТНТ Publisher, 2013. P. 208.
5. Белов А. В., Соловьёв С. Н. Термодинамические характеристики растворения и ионной ассоциации ионных жидкостей  $[C_4mim]OTf$ ,  $[C_4mim]NTf_2$  и  $[C_4mpy]NTf_2$  в воде и ацетонитриле при 298,15 К. VI Молодежная конференция ИОХ РАН: тез. докладов / М.: ИОХ РАН, 2014. С. 28–29.
6. Белов А. В., Соловьёв С. Н. Особенности сольватации трех ИЖ в воде, ацетонитриле, изопропаноле и их смесях с водой. XII Всероссийская конференция с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам»: тез. докладов / Иваново: ИХР РАН, 2015. С. 56