

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

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

Диссертация на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор С. Н. Соловьёв

Москва – 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	7
1.1 Ионные жидкости и их состояние в растворе.....	7
1.1.1 Общие сведения об ионных жидкостях	7
1.1.2 Строение ионных жидкостей	9
1.1.3 Особенности физико-химических свойств ионных жидкостей	11
1.1.3.1 Температура плавления и термическая устойчивость	11
1.1.3.2 Плотность.....	12
1.1.3.3 Вязкость.....	12
1.1.3.4 Электропроводность	14
1.1.3.5 Электрохимическое окно	16
1.1.4 Сольватация диалкилимидазолиевых ионных жидкостей в молекулярных жидкостях	17
1.2 Ассоциация ионов в растворах ионных жидкостей и определение ее термодинамических характеристик.....	18
1.2.1 Представления об ассоциации ионов в растворах ионных жидкостей....	18
1.2.2 Способы определения термодинамических характеристик ассоциации ионов ионных жидкостей.....	22
1.2.3 Результаты определения констант и энтальпий ассоциации ионных жидкостей кондуктометрическим методом.....	23
1.2.4 Термохимический метод определения термодинамических характеристик ионной ассоциации	25
1.2.5 Способы определения стандартной энтальпии растворения ионных жидкостей	28
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	31
2.1 Характеристики исследованных соединений и использованных реактивов	31
2.2 Конструкция калориметрической установки, методики термохимических измерений, проверка надёжности работы калориметра.....	32
2.3 Результаты измерений.....	38
2.3.1 Тепловые значения калориметра для исследованных систем	38
2.3.2 Энтальпии растворения ИЖ-1, ИЖ-2 и ИЖ-3 в воде, АН и ИП при 298,15 К.....	41

2.3.3	Энтальпии разбавления растворов ИЖ-1, ИЖ-2 и ИЖ-3 в воде и АН теми же растворителями при 298,15 К.....	44
2.3.4	Энтальпии растворения ИЖ-1, ИЖ-2 и ИЖ-3 в смесях АН-вода и ИП-вода при 298,15 К.....	47
2.3.5	Энтальпии разбавления растворов ИЖ-1 в смеси ИП-вода той же смесью при 298,15 К.....	53
3	ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ.....	54
3.1	Методика определения термодинамических характеристик ионной ассоциации.....	54
3.2	Методика определения стандартной энтальпии растворения.....	60
3.3	Зависимости энтальпий растворения исследованных ИЖ в смесях АН-вода и ИП-вода от состава растворителя.....	64
4	ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	68
	СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	69
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	71

ВВЕДЕНИЕ

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 им. 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), изопропанолу (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 трифторметансульфонат 1-бутил-3-метилимидазолия ($[C_4mim]OTf$) (ИЖ-1), бис(трифторметилсульфонил)амид 1-бутил-3-метилимидазолия ($[C_4mim]NTf_2$) (ИЖ-2), бис(трифторметилсульфонил)амид 1-бутил-3-метилпиридиния ($[C_4mpy]NTf_2$) (ИЖ-3).

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 термодимических 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 термодимических 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).

Публикации по теме диссертации. Основное содержание работы опубликовано в 2 статьях (все из перечня ВАК РФ) и 2 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.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Ионные жидкости и их состояние в растворе

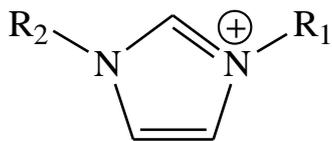
1.1.1 Общие сведения об ионных жидкостях

Ионные жидкости (ИЖ) – это соли, температура плавления которых лежит ниже некоторой условной величины; как правило, эту величину принимают равной 100 °С. Особый интерес представляют ИЖ с температурой плавления ниже комнатной. Для обозначения таких ИЖ в англоязычной литературе чаще всего используются два термина: room temperature ionic liquid (RTIL) и ambient temperature ionic liquid [1].

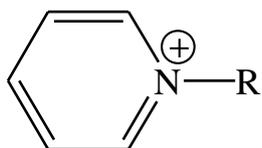
Как правило, ИЖ состоят из объемных органических катионов и неорганических или органических анионов (рисунок 1.1). Имидазолиевые соли широко применяются в науке и практике, поэтому изучены лучше остальных. Основная часть литературного обзора будет посвящена именно этому классу ИЖ.

Для ИЖ отсутствует единая система краткого обозначения. Для обозначения гетероциклов, образующих катион, обычно используются начальные буквы англоязычного названия, например, имидазолий обозначается im, пиридиний – py, пирролидиний – pyr, пиперидиний – pip. Для обозначения заместителей в имидазолиевом кольце обычно сначала указывают заместитель в первом положении в виде C_n, где n – число атомов углерода алкильной цепи; затем заместитель во втором положении в таком же виде (если он отсутствует, то ничего не указывают); а затем заместитель в третьем положении в виде буквы английского алфавита, например, метил – m, этил – e, пропил – p и т. д. Тогда, например, тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия будет обозначаться как [C₄mim]BF₄.

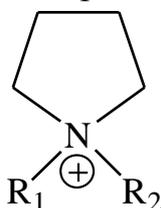
Катионы



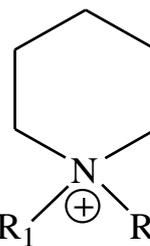
диалкилимидазолий



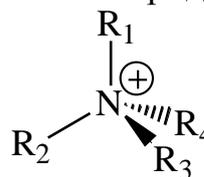
алкилпиридиний



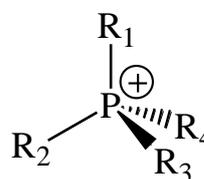
диалкилпирролидиний



диалкилпиперидиний



тетраалкиламмоний



тетраалкилфосфоний

Анионы



нитрат



тетрафторборат

трифторметансульфонат
(трифлат, OTf⁻)

галогенид



гексафторантимонат



гептахлордиалюминат



трифторацетат



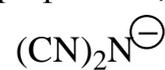
гексафторфосфат

бис(трифторметилсульфонил)амид
(бистрифламид, NTf₂⁻)

диметилфосфат



ацетат



дицианамид

Рисунок 1.1 – Некоторые катионы и анионы, используемые для синтеза ИЖ

Данные о синтезе первой RTIL (нитрат этиламмония с температурой плавления 13–14 °С) были опубликованы в 1914 г. [2]. ИЖ с хлоралюминатными анионами были получены в 1948 г., они использовались в качестве электролита

для получения алюминиевых покрытий. На ранних этапах изучения ИЖ разработка новых составов была обусловлена их использованием в электрохимии. В 1968 г. группа электрохимиков Академии военно-воздушных сил США собрала батарею с низкоплавким электролитом состава $(C_2pyBr):AlCl_3 = 1:2$, а в 1978 г. – $(C_4pyCl):AlCl_3$ [1]. В 1982 г. была опубликована работа, сообщающая о синтезе нового класса ИЖ с диалкилимидазолиевым катионом [3, 4]. В 1990 г. легко гидролизующийся анион $AlCl_4^-$ был заменен на стабильные анионы BF_4^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- , с использованием диалкилимидазолия в качестве катиона, что существенно расширило область применения ИЖ [1].

В настоящее время существует большое разнообразие RTIL, находящихся применение в электрохимии, синтезе, катализе, процессах разделения, аналитической химии, нанотехнологии и т. д.

1.1.2 Строение ионных жидкостей

Наиболее используемым и изученным классом ИЖ являются имидазолиевые ИЖ. Свойства дилакилимидазолиевого катиона объясняются его электронной структурой: атомы N1-C2-N3 образуют 3-х центровую 4-х электронную π систему, а атомы C4 и C5 образуют двойную связь (рисунок 1.2) [5]. При этом C2-Н атом обладает существенной кислотностью, и может выступать в качестве донора водородной связи при взаимодействии с молекулами растворителя и растворенных веществ [6], а также с противоионами [7, 8].

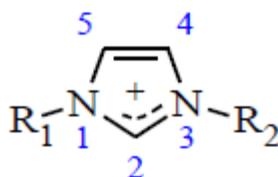


Рисунок 1.2 – Электронная структура 1,3-диалкилимидазолиевого катиона [9]

Методами молекулярной динамики [10-12], когерентного антистоксовского комбинационного рассеяния (CARS) [13, 14], дифракции нейтронов [15, 16] и

рентгеновской дифракции [16] было показано, что имидазолиевые ИЖ являются структурированными наносегрегированными жидкостями. Электростатические взаимодействия между полярными имидазольными кольцами и анионами, а также ван-дер-ваальсовы взаимодействия между неполярными алкильными цепями ИЖ приводит к формированию наномасштабных доменов средней дальности. В итоге формируется полярный каркас, пронизанный неполярными участками [12].

ИЖ могут растворять полярные и неполярные соединения органической и неорганической природы. Эту способность можно связать со структурной сегрегацией полярных и неполярных доменов [12, 17]. Различные растворенные вещества взаимодействуют преимущественно с определенными доменами ИЖ. Каждый домен имеет различную локализацию и выступает как специфичный растворитель для конкретного растворенного вещества, поэтому ИЖ называют растворителями типа «два в одном» [12]. В соответствии с данным подходом растворенные вещества можно разделить на три группы: а) сильно взаимодействующие с полярным каркасом (например, вода, метанол и т. д.; они образуют сильные водородные связи преимущественно с анионами); б) предпочитающие неполярные области ИЖ (например, алканы); в) ориентирующиеся на границе раздела полярных и неполярных областей (например, ацетон, диметилформамид, диметилсульфоксид, ацетонитрил и т. д.).

Информация об образовании в ИЖ ионных пар является противоречивой [18]. В работах [7, 8, 19, 20] утверждается, что катионы и анионы ИЖ образуют ионные пары. Образование ионных пар могло бы быть объяснением отклонения экспериментальной электропроводности от электропроводности, рассчитанной по уравнению Нернста-Эйнштена [18, 21]. В ряде работ приводится информация об отсутствии долгоживущих ионных пар в ИЖ [22-24]. Некоторые авторы несоответствие теоретических и экспериментальных значений электропроводности объясняют существованием согласованного движения ионов: из-за близкого расположения ионов в ИЖ, беспорядочное движение одного иона создает высокую вероятность движения противоиона в том же направлении, что приводит к механизму согласованного движения, не подразумевающему

существования каких-либо связанных частиц [25, 26]. Для разрешения этого вопроса требуются дальнейшие исследования.

Несимметричность строения и пространственная изолированность зарядов препятствует организации кристаллической структуры ИЖ, что обуславливает ионный характер жидкой фазы. Это обуславливает своеобразные физико-химических свойств ИЖ, таких как низкая температура плавления, практическое отсутствие давления насыщенных паров, негорючесть, а также электрохимическая устойчивость и электропроводность [27]. Комбинируя различные катионы и анионы, добиваются получения ИЖ с нужными свойствами.

1.1.3 Особенности физико-химических свойств ионных жидкостей

1.1.3.1 Температура плавления и термическая устойчивость

Температуры плавления ИЖ с имидазольевым катионом тем ниже, чем ассиметричнее катион [28, 29]. В ряду тетрафторборатов 1-алкил-3-метилимидазолия [C₁mim]–[C₅mim] температуры плавления понижаются с 103,4 °С до –87,5 °С, а в ряду гексафторфосфатов 1-алкил-3-метилимидазолия [C₂mim]–[C₄mim] с 62 °С до –61 °С. Дальнейший рост длины алкильного заместителя приводит к повышению температуры плавления: например, в ряду тетрафторборатов 1-алкил-3-метилимидазолия [C₆mim]–[C₁₈mim] с –82,4 °С до 66,8 °С, а в ряду гексафторфосфатов 1-алкил-3-метилимидазолия [C₈mim]–[C₁₈mim] с –70 °С до 80 °С. Температуры плавления ИЖ повышаются от алкилирования имидазола в положение С2 [1].

Температуры плавления также зависят от природы аниона. При этом важным фактором, понижающим температуру плавления, является распределение заряда по большему количеству атомов аниона: все галогениды имидазолия с короткими алкилами С₁–С₃ имеют температуры плавления 41°С и выше, а соответствующие трифлаты – порядка 9 °С, бистрифламиды – не выше 4°С, перфторэтансульфониламиды – –1°С [1].

Для ИЖ характерно сильное переохлаждение расплава, при этом температура стеклования на несколько десятков градусов лежит ниже температуры плавления кристаллической соли [30]. Стеклообразование говорит о затрудненности регулярной упаковки ионов во время кристаллизации из расплава, что вызвано высокой вязкостью [31], что, в свою очередь, может быть связано с низкой симметрией катионов и гибкостью алкильных цепей. На стеклообразование также влияет природа аниона. При охлаждении от 373 К до 123 К $[\text{C}_2\text{mim}]\text{BF}_4$ и $[\text{C}_4\text{py}]\text{BF}_4$ стеклуются и долго остаются в незакристаллизованном состоянии. В то время как $[\text{C}_2\text{mim}]\text{NTf}_2$ и $[\text{C}_4\text{py}]\text{NTf}_2$ в тех же условиях кристаллизуются [1].

Температуры разложения наиболее термически устойчивых ИЖ составляют порядка 400 °С [1]. Хотя в работе [32] утверждается, что эти цифры преувеличены. Температура разложения в большей степени зависит от природы аниона, нежели катиона [33]. ИЖ с галогенид-анионами разлагаются при более низких температурах, чем ИЖ с многоатомными и менее поляризующими анионами [1].

1.1.3.2 Плотность

Плотности большинства ИЖ больше плотности воды (исключением являются пирролидиниевые дицианамидные и гуанидиниевые ИЖ, их плотности находятся в диапазоне 0,9-0,97 г/см³). Плотности некоторых ИЖ могут достигать ~2 г/см³ [34].

1.1.3.3 Вязкость

RTIL являются вязкими жидкостями, их вязкости на 1-3 порядка превышают вязкости обычных растворителей [34]. Для диалкилимидазолиевых RTIL динамическая вязкость обычно находится в диапазоне от 30 до 1000 мПа·с [26]. Для данного катиона вязкость RTIL сильно зависит от природы аниона [35,

36]. Самая низкая вязкость наблюдается для ИЖ, содержащих большой анион NTf_2^- ; вязкость выше для ИЖ, содержащих неполярные симметричные анионы. Наиболее вязкая из 1-этил- и 1-бутил-3-метилимидазолиевых ИЖ содержит анион PF_6^- . Считается, что размер, форма и молекулярная масса аниона влияет на вязкость. Маленькие, легкие и более симметричные анионы приводят к более высоким значениям вязкости ИЖ [37, 38]. Тем не менее, бис(перфторэтилсульфонил)амидный анион, VETf , приводит к увеличению вязкости примерно на 100 мПа·с по сравнению с вязкостью RTIL , содержащих NTf_2^- [39, 40]. Сравнение вязкостей ИЖ с анионами VETf и NTf_2^- говорит о том, что следует рассматривать и другие факторы помимо размера. Также, относительная основность анионов и их способность образовывать водородные и ван-дер-ваальсовы связи влияют на вязкость. Фторированные анионы PF_6^- , BF_4^- и VETf образуют вязкие ИЖ либо вследствие образования водородных связей, либо вследствие сильных ван-дер-ваальсовых взаимодействий [35, 39, 40]. Слабо основной анион NTf_2^- демонстрирует сильную делокализацию заряда по скелету S-N-S [41], что уменьшает взаимодействия в этих ИЖ, что, в свою очередь, сказывается на вязкости [19, 35, 39]. Тем не менее, следует отметить, что делокализация заряда является существенным, но не единственным критическим фактором, поскольку делокализация заряда также существует в анионе VETf [42].

Катионы также влияют на вязкость RTIL . Для любого из катионов увеличение длины алкильного заместителя приводит к увеличению вязкости из-за более сильных ван-дер-ваальсовых взаимодействий [35, 37, 43, 44]. Вязкости для $[\text{C}_n\text{mim}]\text{NTf}_2$ солей линейно растут с увеличением числа CH_2 -групп. Для $[\text{C}_n\text{mim}]\text{PF}_6$ солей характер изменения вязкости более сложный [37]. Таким образом, сопоставление физико-химических свойств RTIL с их структурами выявляет трудно уловимый баланс между электростатическими и индукционными силами [43].

Разветвление алкильных цепей в $[\text{C}_n\text{mim}]$ (1-алкил-3-метилимидазолиевых) RTIL уменьшает вязкость [45]. Напротив, введение метильной группы во второе положение катиона с образованием $[\text{C}_n\text{C}_2\text{mim}]$ (1-алкил-2,3-диметилимидазолия)

приводит к увеличению вязкости [26]. Этот результат кажется парадоксальным, поскольку дополнительная метильная группа исключает возможность образования водородной связи между катионом и анионом. Тогда следовало бы ожидать более слабого взаимодействия катион-анион, что привело бы к значительному уменьшению вязкости. На самом деле, квантово-химические расчеты показали, что энергия катион-анионных взаимодействий слабее в случае $[\text{C}_4\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$, чем в случае $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$. Однако вязкость соли $[\text{C}_4\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ выше, чем $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$. Было показано, что два главных фактора вносят вклад в увеличение вязкости [46]. Во-первых, было доказано значительное уменьшение энтропии в метилированных солях из-за ограниченного числа конформеров ионных пар, которые бы могли образоваться. Такое уменьшенное количество вариантов конфигураций ионных пар приводит к увеличению порядка в объеме ИЖ. Во-вторых, вращение бутильной цепи ограничено из-за стерических затруднений, создаваемых метильной группой, и, как было показано, это влияет на увеличение упорядоченности молекул. Следовательно, когда наблюдается высокая упорядоченность молекул в объеме ИЖ, тогда увеличивается вязкость. Для ИЖ характерно существенное уменьшение вязкости с ростом температуры [46].

Электростатические взаимодействия обуславливают физико-химические свойства RTIL и отличают их от обычных органических растворителей. При рассмотрении двух ИЖ со сходными структурами различия в значениях вязкости в основном обусловлены различиями в водородных связях и ван-дер-ваальсовых взаимодействиях [35, 43].

1.1.3.4 Электропроводность

RTIL демонстрируют удельную электропроводность в широком интервале 0,1–20 мСм/см [35, 47, 48]. Достаточно высокими электропроводностями порядка 10 мСм/см обладают имидазолиевые ИЖ [49]. Четвертичные аммониевые ИЖ характеризуются меньшими электропроводностями (2 мСм/см

электропроводность диалкилпирролидиниевой NTf₂ соли) [48, 50, 51]. Следует отметить, что ИЖ, содержащие трицианометанидный и дицианамидный анионы обладают одними из самых высоких электропроводностей (до 36 мСм/см) [52, 53]. Но эти значения значительно ниже таковых для концентрированных водных растворов электролитов (например, электропроводность водного раствора КОН (29,4 мас.%), применяемого в щелочной аккумуляторной батарее составляет 540 мСм/см).

Высокая вязкость RTIL имеет значительное влияние на электропроводность [38, 39, 43, 51]. Наименее вязкие содержащие NTf₂⁻ ИЖ обычно демонстрируют одни из самых высоких электропроводностей [48]. Несмотря на то, что обычно наблюдается корреляция между вязкостью и электропроводностью, одна лишь вязкость не определяет характер электропроводности. Например, [C₂mim]OTf и [C₄mim]NTf₂ имеют примерно равные по величине значения вязкости и плотности, но их электропроводности отличаются в 2 раза (0,86 и 0,40 См/м, соответственно) [35]. Многие другие факторы также вносят вклад в электропроводность: размер ионов [35, 39, 54, 55], делокализация заряда аниона [35, 55], плотность [39, 43, 54], агрегация и согласованное движение ионов [19, 38, 40, 56].

Изучалось влияние длины цепи и выбора аниона на транспортные свойства и электропроводность диалкилимидазолиевых RTIL [38, 55]. Увеличение длины алкильных цепей приводит к увеличению вязкости и уменьшению электропроводности. Увеличение размера аниона понижает вязкость, но непосредственно измеренные значения электропроводности остаются схожими по величине. Тем не менее, значения электропроводностей, рассчитанные по коэффициентам диффузии анионов и катионов, были выше для менее вязких солей (имеющих бóльший анион) [38]. На основании данных о коэффициентах диффузии и электропроводности выдвинуто предположение о наличии согласованного движения ионов или диффузии нейтральных частиц (ионных пар), либо обоих явлениях одновременно [38]. Некоторые авторы [26] особо выделяют идею о существовании согласованного движения ионов: из-за близкого

расположения ионов в ИЖ, беспорядочное движение одного иона создает высокую вероятность движения противоиона в том же направлении, что приводит к механизму согласованного движения пары, не подразумевающему существования каких-либо связанных частиц.

Растворение чистой ИЖ в молекулярных жидкостях или, в некоторых случаях, добавление маленького катиона (Li^+) приводит к увеличению электропроводности, что делает возможным использование в аккумуляторных батареях и двухслойных конденсаторах [54, 57, 58, 59]. Тем не менее, при комнатной температуре электропроводности чистых ионных жидкостей достаточно высоки для электрохимических экспериментов. ИЖ могут выполнять функции как растворителя, так и вспомогательной соли без необходимости добавления дополнительных солей.

1.1.3.5 Электрохимическое окно

RTIL обычно демонстрируют широкое электрохимическое окно, поэтому RTIL активно применяются в качестве электрохимических растворителей. Для большинства RTIL электрохимическое окно составляет 4,5–5 В [35, 50, 51, 54, 55, 60], для некоторых ИЖ ($[\text{C}_4\text{mim}]\text{BF}_4$ и $[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6$) оно может достигать 7 В [60].

Точное сравнение различных потенциальных окон, опубликованных в различных статьях, представляет значительную трудность. Во-первых, чистота ИЖ существенно влияет на ширину электрохимического окна. Во-вторых, материал рабочего электрода на потенциалы разложения электролита. Так, электрохимическое окно $[\text{C}_4\text{mim}]\text{CF}_3\text{COO}$ короче в случае платины, нежели в случае стеклоуглерода, возможно, из-за каталитической активности платины [60].

Четвертичные аммониевые и пирролидиниевые соли являются более устойчивыми к восстановлению, чем соответствующие имидазолиевые соли из-за большей катодной стабильности аммониевых и пирролидиниевых катионов [30, 50, 51, 55]. Восстановление имидазолиевых катионов связано с «высокой» кислотностью C2-Н протона. Восстановление 1,3-диалкилимидазолиевого

катиона приводит к образованию соответствующего карбена [35, 60]. Соответственно, 1,3-диалкил-2-метилимидазолий имеет более отрицательный восстановительный потенциал. Было показано, что $[C_4mim]^+$ подвергся димеризации и деалкилированию на катоде после восстановления до карбена [61].

При изучении бистрифламидных солей было замечено, что пирролидиниевые соли расширили свой катодный предел на 0,5 В по сравнению с соответствующими четвертичными аммониевыми солями [50].

В электрохимических целях чаще всего используют ИЖ с фторированными анионами (PF_6^- , BF_4^- и NTf_2^-) [61]. Среди них наиболее устойчивым является NTf_2^- . Менее часто используемые ИЖ с трифтортрис(пентофторэтил)фосфатным анионом обладает еще более улучшенным анодным пределом [62].

1.1.4 Сольватация диалкилимидазолиевых ионных жидкостей в молекулярных жидкостях

Типичные протонные растворители, или растворители-ДВС (доноры водородной связи), а именно, вода, аммиак, спирты, карбоновые кислоты, первичные амины, хорошо сольватируют анионы (более эффективно, чем катионы) в первую очередь за счет образования водородных связей. Способность сольватировать анионы тем выше, чем больше плотность заряда сольватируемого аниона [63]. Вода образует водородные связи с анионами ИЖ [64] при этом ИЖ, содержащие трифлат-анион сольватируются более эффективно, чем ИЖ, содержащие бистрифламид-анион, поскольку последний имеет более делокализованный заряд [35, 44] и, следовательно, является более слабым акцептором водородных связей. Таким образом, анионы играют главную роль в растворимости и смешиваемости воды с ИЖ, тогда как катионы, не имеющие в алкильной цепи спиртовых и других групп, способных образовывать водородные связи, играют второстепенную роль [65], при этом трифлаты диалкилимидазолия лучше растворяются в воде, чем соответствующие бистрифламиды.

Полярные апротонные растворители (а точнее растворители-НДВС (не являющиеся донорами водородных связей)), а именно, нитрозамещенные углеводороды, нитрилы, сульфоксиды и т.д., сольватируют катионы более эффективно, чем анионы [63]. Согласно работы [66] между имидазолиевым катионом и АН возможно два типа взаимодействий: водородные связи между атомами азота молекул АН и тремя атомами водорода диалкилимидазолиевого катиона; дисперсионные взаимодействия между ароматическим кольцом и метильными группами молекул АН, расположенных над и под кольцом (возможно усиленное ион-дипольными силами). Таким образом, в первом приближении все диалкилимидазолиевые ИЖ будут хорошо смешиваться с АН и растворяться в АН.

1.2 Ассоциация ионов в растворах ионных жидкостей и определение ее термодинамических характеристик

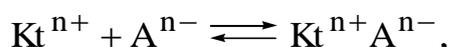
1.2.1 Представления об ассоциации ионов в растворах ионных жидкостей

Специальных подходов к описанию ассоциации ионов ИЖ в растворе пока не существует. Растворы ИЖ исследуются тем же инструментарием и описываются теми же теориями, используемыми для традиционных электролитов.

Под ионной ассоциацией в растворах электролитов понимается образование ионных пар, т.е. пар противоположно заряженных ионов, удерживаемых вместе с помощью кулоновского притяжения без образования ковалентной связи [67]. При образовании ионной пары противоположно заряженные ионы сближаются на такие расстояния, что энергия их электростатического притяжения становится больше энергии теплового движения [68]. При этом время жизни ионной пары таково, что она ведет себя как единая структура при изучении электропроводности, кинетического поведения, осмотических свойств и т.д. [63, 67].

Считается, что два противоположно заряженных иона образуют ионную пару, если они находятся друг от друга на расстоянии r , меньшим, чем предельное расстояние R . Ионы, которые удаляются на расстояние, большее, чем R , считаются «свободными». Также считается, что ионы не могут приближаться друг к другу ближе, чем на «расстояние максимального сближения» a , при этом $a \geq r_+ + r_-$, где r_+ , r_- – кристаллографические ионные радиусы. Таким образом, два иона противоположного заряда образуют ионную пару, если они находятся на расстоянии от a до R на протяжении временного отрезка, более продолжительного, чем тот, который требуется для диффузии на расстояние, большее R [69].

Электролиты могут существовать в растворе в виде равновесной смеси свободных ионов и ионных пар. Равновесие ионов и ионных пар в растворе симметричного электролита, характеризуемое соответствующей константой ассоциации, можно представить в виде



где Kt^{n+} – катион, A^{n-} – анион, $\text{Kt}^{n+} \text{A}^{n-}$ – ионная пара.

Отличие ионных пар от молекул заключается в том, что первые стабилизированы более слабыми взаимодействиями и расстояние между частицами в них больше [68].

Райхардт [63] выделяет три типа ионных пар: контактные ионные пары (solvated contact ion pairs), ионные пары с участием растворителя (сольватированные ионные пары) (solvent-shared ion pairs), сольватноразделенные ионные пары (solvent-separated ion pairs), что согласуется с рекомендациями ИЮПАК [67] (рисунок 1.3). В контактных ионных парах между контактирующими ионами нет молекул растворителя. Контактные ионные пары имеют единую первичную сольватную оболочку и представляют собой электрический диполь. Ионная пара, в которой ионы разделены только одной

молекулой растворителя, называется ионной парой с участием растворителя. В таких парах два иона обладают собственными первичными сольватными оболочками, но эти оболочки частично перекрываются. В сольватноразделенных ионных парах первичные сольватные оболочки контактируют друг с другом, а вторичные и последующие частично перекрываются [63].

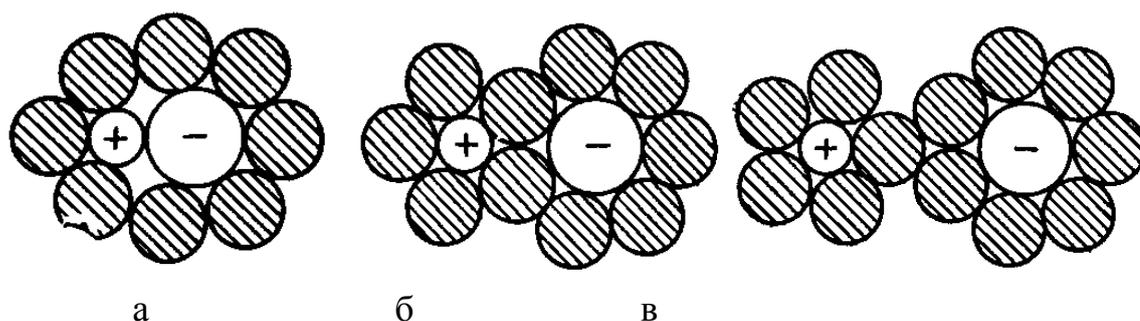


Рисунок 1.3 – Типы ионных пар: а) контактная ионная пары, б) ионная пара с участием растворителя, в) сольватноразделенная ионная пара [63]

Если в качестве фактора стабилизации ионной пары учитывать только электростатическое притяжение противоположно заряженных ионов электролита, то на первый план выходит такая характеристика растворителя как относительная диэлектрическая проницаемость:

$$U_{\text{ион-ион}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_+z_-e^2}{\epsilon r}, \quad (1.1)$$

где $U_{\text{ион-ион}}$ – потенциальная энергия ион-ионного взаимодействия, ze – заряд иона, r – расстояние между ионами, ϵ_0 – диэлектрическая постоянная, ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость растворителя.

Действительно, в растворах с высокими значениями относительной диэлектрической проницаемости (например, в воде ($\epsilon=78,3$ при 298,15 K)) существенная ассоциация ионов наблюдается только в области высоких концентраций. В растворителях со средними значениями относительной диэлектрической проницаемости (например, в этаноле, нитробензоле, ацетонитриле, ацетоне) соотношение свободных ионов и ионных пар зависит от

многих факторов, таких как дисперсионные, индукционные, ориентационные взаимодействия, образование водородных связей, взаимодействия типа донор электронной пары/акцептор электронной пары как между молекулами растворителя и ионами, так и между самими ионами. Так, в ацетоне галогениды лития сильно ассоциированы, а галогениды тетраалкиламмония сильно диссоциированы. В растворителях со значениями относительной диэлектрической проницаемости менее 10–15 (например, в углеводородах, хлороформе, 1,4-диоксане, уксусной кислоте) свободные ионы практически не обнаружены, а в концентрированных растворах симметричных электролитов возможно образование ионных тройников, квадрупольей и более сложных структур [63].

Идею об образовании ионных пар предложили В. К. Семенченко (1924 г.) (он называл их «квазимолекулы») и Н. Бьеррум [70] для объяснения поведения электролитов в растворителях с низким значением диэлектрической проницаемости. Бьеррум использовал радиальную функцию распределения ионов вблизи центрального иона и установил, что вероятность нахождения ионов в некотором элементе объема сферы dr на расстоянии r от центрального иона имеет минимум при

$$r_{\text{мин}} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{z_+z_-e^2}{\epsilon kT}, \quad (1.2)$$

где ze – заряд иона, ϵ_0 – диэлектрическая постоянная, ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость растворителя, k – постоянная Больцмана. Было сделано предположение, что образование ионной пары происходит, если они сближаются на расстояние меньшее $r_{\text{мин}}$. Базируясь на этих представлениях, была вычислена константа ассоциации. Поскольку Бьеррум исходил из сферической модели ионов и не учитывал природы растворителя, сольватации ионных пар и других факторов, его константы ассоциации для большинства систем плохо коррелировали с экспериментальными данными. Попытку усовершенствования модели ионной ассоциации для электролитов типа 1-1 была предпринята Фуоссом [71]. Он также рассматривал растворитель как континуум и

не учитывал взаимодействия между растворителем и растворенным веществом. Согласно уравнению Фуосса для константы ассоциации ее натуральный логарифм прямо пропорционален величине, обратной диэлектрической проницаемости растворителя (изодиэлектрическое правило), что справедливо не для всех систем. Бартел попытался учесть сольватацию ионов в своей модели (low concentration chemical model (lcCM)) [72]. Кринке и Бартел, основываясь на идеях Эбелинга, Терка, Блума и др., опубликовали подход к описанию ионной ассоциации – «среднесферическое приближение» (mean spherical approximation (MSA)) [73, 74].

При описании явления ионной ассоциации в растворах электролитов до сих пор существует множество неразрешенных проблем: не ясно, какова величина расстояния наибольшего сближения ионов a , используемая в качестве нижнего предела интегрирования; не ясно, какова величина предельного удаления ионов в ионной паре R , используемая в качестве верхнего предела интегрирования. Выбор a и R критичен при расчете констант ассоциации и степени диссоциации ионных пар [69].

Для изучения ионной ассоциации в растворах ИЖ используются кондуктометрия [38, 75], спектроскопия ЯМР [7, 19, 21, 38, 75] и ИК [8], а также другие спектральные методы. В образовании ионных пар катион-анион в 1,3-диалкилимидазолиевых ИЖ большую роль отводят водородным связям, кислотным центром которых является атом С2-Н имидазольного кольца [7, 75].

1.2.2 Способы определения термодинамических характеристик ассоциации ионов ионных жидкостей

Широко распространенным способом определения термодинамических характеристик ассоциации ИЖ является кондуктометрический метод. В данном методе для расчета характеристик ассоциации (в частности константы ассоциации) минимизируют сумму разностей квадратов экспериментально измеренных значений молярной электропроводности и значений молярной электропроводности, рассчитанных по теоретическому уравнению, в котором

молярная электропроводность является функцией нескольких параметров (предельной молярной электропроводности, константы ассоциации и т.д.) [76]. В качестве теоретической модели чаще всего используют уравнения Ли-Уитона [77, 78, 79], Бартела [80, 81], Фуосса-Онзагера [82] и др. Большинство из этих уравнений базируется на представлениях теории Дебая-Хюккеля, учитывающих наличие ионной атмосферы и межионных взаимодействий.

Энергию Гиббса ассоциации рассчитывают на основе величин констант ассоциации:

$$\Delta G_{\text{асс.}}^{\circ} = -RT \ln K_{\text{асс.}}, \quad (1.3)$$

энтальпию ассоциации рассчитывают на основе температурной зависимости константы ассоциации, когда известны значения констант ассоциации при двух температурах T_1 и T_2 :

$$\Delta H_{\text{асс.}}^{\circ} = \frac{RT_2 T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_{\text{асс.}}(T_2)}{K_{\text{асс.}}(T_1)}. \quad (1.4)$$

Измерение энтропии ассоциации определяют по выражению:

$$\Delta S_{\text{асс.}}^{\circ} = \frac{(\Delta H_{\text{асс.}}^{\circ} - \Delta G_{\text{асс.}}^{\circ})}{T}. \quad (1.5)$$

Также для изучения ассоциации ионов ИЖ используются спектроскопические методы, например, метод ЯМР-спектроскопии был применен для оценки термодинамических характеристик ионной ассоциации [83].

1.2.3 Результаты определения констант и энтальпий ассоциации ионных жидкостей кондуктометрическим методом

В работе [77] по данным кондуктометрических измерений растворов ИЖ в ацетонитриле с использованием в качестве теоретической зависимости электропроводности уравнения Ли-Уитона в модификации Петибриджа были рассчитаны константы ионной ассоциации в двух вариантах оптимизации: по трем и по двум параметрам. Полученные результаты оптимизации по трем и по двум параметрам давали близкие значения констант ассоциации. В таблице 1.1

приведены значения $\lg K_{\text{acc}}$ при температуре 298 К, найденные линейной интерполяцией между значениями $\lg K_{\text{acc}}$ при температурах 293 К и 303 К (первая строчка соответствует оптимизации по трем параметрам, вторая – по двум).

Таблица 1.1 – Результаты обработки кондуктометрических данных для ИЖ в ацетонитриле при 298 К

ИЖ	$\lg K_{\text{acc}} \pm \Delta \lg K_{\text{acc}}$
[C ₄ mim]OTf	1,324±0,002
	1,318±0,002
[C ₄ mim]NTf ₂	1,262±0,001
	1,280±0,012

Эти данные хорошо согласуются с данными работы [79] для $\lg K_{\text{acc}}$ [C₄mim]OTf в ацетонитриле при 298,15 К: 1,34±0,03 (оптимизация по трем параметрам) и 1,38±0,01 (оптимизация по двум параметрам).

В работе [77] на основе температурной зависимости константы ассоциации была проведена оценка энтальпий ассоциации (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Энтальпии ассоциации исследованных ИЖ в ацетонитриле

ИЖ	$\Delta H_{\text{acc}}^{\circ}$, кДж/моль
[C ₄ mim]OTf	3,7±0,5
[C ₄ mim]NTf ₂	3,3±0,3

В работе [81] с использованием данных о температурной зависимости константы ассоциации [79] была рассчитана энтальпия ассоциации [C₄mim]OTf в ацетонитриле. Эта величина (3,409±0,002 кДж/моль) в пределах погрешности совпадает с данными работы [77].

В работе [78] по значениям молярной электропроводности с привлечением уравнения Ли-Уитона в модификации Петибриджа и Таба были определены значения констант ассоциации [C₄mim]Br в молекулярных растворителях в области низких концентраций (в интервале 10^{-4} – 10^{-3} моль/л). Значения констант

ассоциации подчинялись изодиэлектрическому правилу (таблица 1.3) и были схожи по величине с таковыми для галогенидов и тетрафторборатов тетраалкиламмониевых солей. Авторы сделали вывод о том, что влияние растворителя на характер ионной ассоциации ИЖ схоже с таковым для обычных электролитов и что электростатическое взаимодействие между катионом и анионом является основным фактором, ответственным за ионную ассоциацию. Также авторы предположили, что образовывались сольватноразделенные ионные пары.

Таблица 1.3 – Значения констант ионной ассоциации $[C_4mim]Br$ в молекулярных растворителях при 298,15 К [78]

ИЖ и растворитель	$K_{асс.}$, л/моль
$[C_4mim]Br$	
вода	66±9
ацетонитрил	152±6
метанол	193±4
ацетон	668±7
1-пропанол	758±20
1-пентанол	4622±90

1.2.4 Термохимический метод определения термодинамических характеристик ионной ассоциации

Термохимические измерения также используются для изучения ассоциации ионов в растворах и расчета термодинамических характеристик этого процесса. Определенные в калориметрических измерениях величины энтальпий ассоциации более точны, чем величины, вычисленные по температурной зависимости констант ассоциации, найденных, в свою очередь, по кондуктометрическим данным [84, 85].

В работах [86-90] предложена методика определения энтальпий и констант ассоциации по данным об энтальпиях разбавления, которой мы воспользовались

для нахождения соответствующих характеристик ассоциации. Методика состоит в следующем.

В рассматриваемом растворе симметричного электролита допускают присутствие только свободных ионов и ионных пар:



Измеряют энтальпии разбавления растворов не менее двух концентраций m_1 и m_2 до примерно одинаковой m_3 ($\Delta H_{\text{разб.}; m_1 \rightarrow m_3}$; $\Delta H_{\text{разб.}; m_2 \rightarrow m_3}$). По закону Гесса

(рисунок 1.4):

$$\begin{cases} \Delta H_{\text{разб.}; m_1 \rightarrow m_3} = (1 - \alpha_1) \Delta H_{\text{дисс.}}^{m_1} + \Delta H_{\text{разб.ионов}; m_1 \rightarrow m_3} - (1 - \alpha_3) \Delta H_{\text{дисс.}}^{m_3}. \\ \Delta H_{\text{разб.}; m_2 \rightarrow m_3} = (1 - \alpha_2) \Delta H_{\text{дисс.}}^{m_2} + \Delta H_{\text{разб.ионов}; m_2 \rightarrow m_3} - (1 - \alpha_3) \Delta H_{\text{дисс.}}^{m_3}. \end{cases} \quad (1.6)$$

где $\Delta H_{\text{дисс.}}^{m_i}$ – энтальпия диссоциации ионных пар в растворе электролита моляльности m_i ;

$\Delta H_{\text{разб.ионов}; m_i \rightarrow m_j}$ – энтальпия разбавления раствора полностью ионизированного электролита от моляльности m_i до моляльности m_j ;

α_i – степень диссоциации ионных пар в растворе электролита моляльности m_i .

Предполагая независимость энтальпии диссоциации ионных пар от концентрации ($\Delta H_{\text{дисс.}}^{m_1} \approx \Delta H_{\text{дисс.}}^{m_2} \approx \Delta H_{\text{дисс.}}^{m_3} = \Delta H_{\text{дисс.}}$), преобразуют систему уравнений (1.6) к следующему виду

$$\begin{cases} \Delta H_1 = \Delta H_{\text{разб.}; m_1 \rightarrow m_3} - \Delta H_{\text{разб.ионов}; m_1 \rightarrow m_3} = (\alpha_3 - \alpha_1) \Delta H_{\text{дисс.}}. \\ \Delta H_2 = \Delta H_{\text{разб.}; m_2 \rightarrow m_3} - \Delta H_{\text{разб.ионов}; m_2 \rightarrow m_3} = (\alpha_3 - \alpha_2) \Delta H_{\text{дисс.}}. \end{cases} \quad (1.7)$$

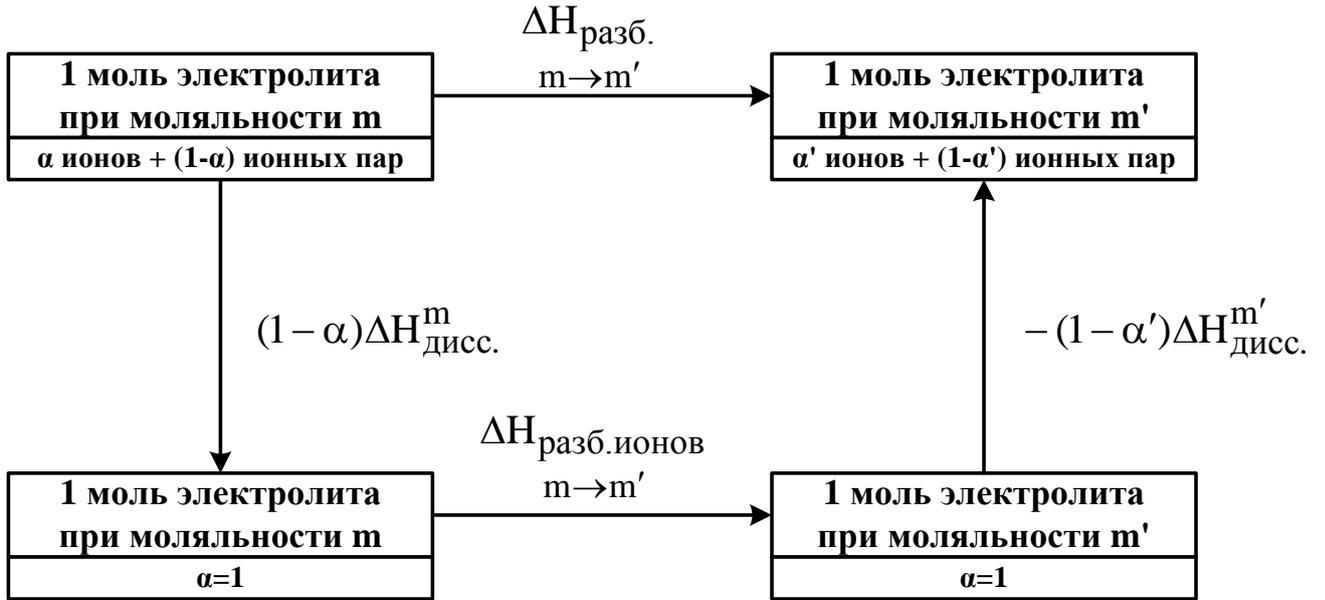


Рисунок 1.4 – Термодинамический цикл, связывающий энтальпии разбавления и степени диссоциации электролита в растворах моляльности m и m'

К приведенной системе уравнений (1.7) добавляют равенство термодинамических констант ассоциации электролита в растворах концентраций m_1 , m_2 и m_3 :

$$K_{\text{асс.}}^T(1) = K_{\text{асс.}}^T(2) = K_{\text{асс.}}^T(3). \quad (1.8)$$

Выражение для термодинамической константы ассоциации симметричного электролита имеет вид:

$$K_{\text{асс.}}^T = \frac{a_{\text{и.п.}}}{a_{\pm}^2} = \frac{f_{\text{и.п.}} x_{\text{и.п.}}}{f_{\pm}^2 x_{\pm}^2}, \quad (1.9)$$

где $a_{\text{и.п.}}$ и a_{\pm} – активность ионных пар и среднегеометрическая активность ионов, соответственно;

$f_{\text{и.п.}}$ и f_{\pm} – рациональные коэффициенты активности ионных пар и ионов, соответственно;

$x_{\text{и.п.}}$ и x_{\pm} – мольные доли ионных пар и ионов, соответственно.

С учетом связи мольной (m_i) концентрации i -го компонента и его мольной доли (x_i) в растворе

$$\frac{m_i}{x_i} = \frac{1000 + M_p \sum_i m_i}{M_p}, \quad (1.10)$$

где M_p – молярная масса растворителя, получают выражение для термодинамической константы ассоциации:

$$K_{\text{асс.}}^T = \frac{(1 - \alpha)[1000 + M_p \sum_i m_i] f_{\text{и.п.}}}{\alpha^2 m M_p f_{\pm}^2}, \quad (1.11)$$

а учитывая то, что для симметричного электролита $\sum_i m_i = m(1 + \alpha)$, приходят к окончательному соотношению:

$$K_{\text{асс.}}^T = \frac{(1 - \alpha)[1000 + M_p m(1 + \alpha)] f_{\text{и.п.}}}{\alpha^2 m M_p f_{\pm}^2}. \quad (1.12)$$

1.2.5 Способы определения стандартной энтальпии растворения ионных жидкостей

В работах [91–93] стандартные молярные термодинамические характеристики растворения ИЖ в воде рассчитываются по температурной зависимости растворимости в интервале температур 288,15–318,15 К на основании уравнений:

$$\Delta_{\text{sol}} G^\circ = -RT \ln(x_2)_p; \quad (1.13)$$

$$\frac{\Delta_{\text{sol}} H^\circ}{RT^2} = \left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial T} \right)_p; \quad (1.14)$$

$$\Delta_{\text{sol}} S^\circ = R \left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial \ln T} \right)_p, \quad (1.15)$$

где x_2 – растворимость ИЖ в воде (выраженная в мольных долях).

В таблице 1.4 в качестве примера приведены значения стандартных термодинамических характеристик растворения двух ИЖ.

Таблица 1.4 – Стандартные молярные термодинамические характеристики растворения ИЖ в воде при 298,15 К

ИЖ	$\Delta_{\text{sol}}H^{\circ}$, кДж/моль	$\Delta_{\text{sol}}G^{\circ}$, кДж/моль	$\Delta_{\text{sol}}S^{\circ}$, Дж/(моль·К)
[C ₄ mim]NTf ₂ [92]	7,1±1,5	20,053±0,008	-43,4±5,1
[C ₄ mpy]NTf ₂ [93]	5,3±1,5	20,99±0,05	-52,7±5,2

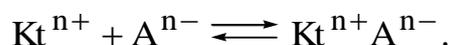
Рассчитанные при таком подходе значения энергии Гиббса растворения настораживают, поскольку имеют положительное значение.

Для нахождения стандартной энтальпии растворения чаще используют непосредственно измеренные в термохимическом опыте энтальпии растворения. Сначала измеряют энтальпии растворения в определенном концентрационном диапазоне. Затем, если наблюдается концентрационная зависимость энтальпий растворения ИЖ, могут прибегать к расчету стандартной энтальпии растворения на основании теории Питцера [94]. В данной работе были измерены энтальпии растворения [C₄mim]BF₄ в воде в диапазоне концентраций 0,003–0,140 м, при росте концентрации значения энтальпии растворения падали. Также можно использовать линейную экстраполяцию измеренных значений энтальпии растворения на $\sqrt{m} = 0$ (где m – молярная концентрация) [95]. В случае, если не наблюдается концентрационной зависимости энтальпии растворения, то измеренное значение энтальпии растворения принимают за стандартное [95, 96]. Так, например, в работе [95] для [C₂mim]NTf₂ не наблюдается концентрационной зависимости энтальпии растворения в воде, ацетонитриле и метаноле (таблица 1.5).

Таблица 1.5 – Стандартные энтальпии растворения [C₂mim]NTf₂ в молекулярных растворителях [95]

ИЖ и растворитель	$\Delta_{\text{sol}}H^{\circ}$, кДж/моль
[C ₂ mim]NTf ₂ вода	7,81±0,47
ацетонитрил	-2,18±0,34
метанол	13,73±0,31

Для расчета стандартной энтальпии растворения ИЖ имеет смысл применить методику, существо которой заключается в следующем. В рассматриваемом растворе симметричного электролита допускают присутствие только свободных ионов и ионных пар:



По закону Гесса согласно рисунку 1.5:

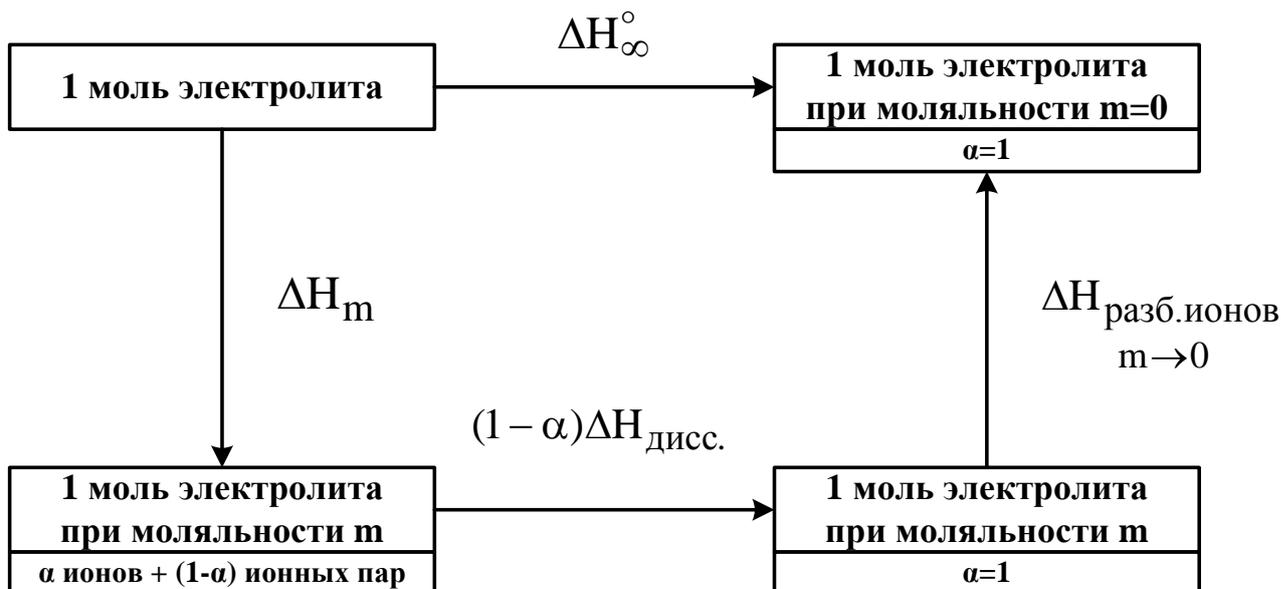


Рисунок 1.5 – Термодинамический цикл, используемый для расчета стандартной энтальпии растворения электролита

$$\Delta H_{\infty}^0 = \Delta H_m + (1 - \alpha) \Delta H_{\text{дисс.}} + \Delta H_{\text{разб.ионов}}_{m \rightarrow 0}, \quad (1.16)$$

где ΔH_m – экспериментальная величина энтальпии растворения при моляльности раствора электролита m ; α – степень диссоциации ионных пар при моляльности раствора электролита m ; $\Delta H_{\text{дисс.}}$ – энтальпия диссоциации ионных пар, принимаемая независимой от концентрации; $\Delta H_{\text{разб.ионов}}_{m \rightarrow 0}$ – энтальпия разбавления раствора полностью ионизированного электролита от моляльности m до бесконечного разбавления.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристики исследованных соединений и использованных реактивов

Объекты термохимического изучения – ионные жидкости (ИЖ) – представлены на рисунке 2.1.

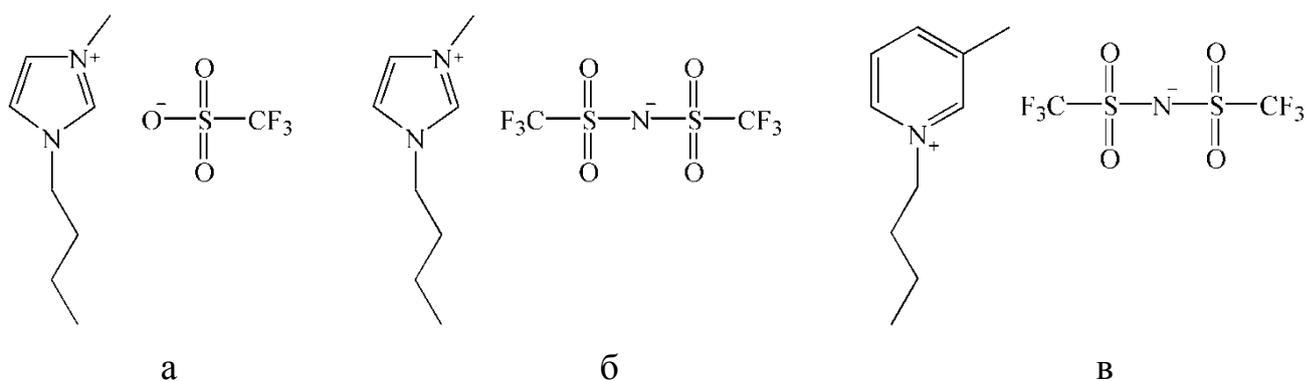


Рисунок 2.1 – Трифторметансульфонат 1-бутил-3-метилимидазолия ([C₄mim]OTf) (ИЖ-1) (а), бис(трифторметилсульфонил)амид 1-бутил-3-метилимидазолия ([C₄mim]NTf₂) (ИЖ-2) (б), бис(трифторметилсульфонил)амид 1-бутил-3-метилпиридиния ([C₄mpy]NTf₂) (ИЖ-3) (в)

Эти соединения 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. %.

Ацетонитрил (АН) марки «х.ч.» выдерживался над P₂O₅, затем перегонялся над этим осушителем. Остаточное содержание воды в образцах перегнанного АН

(хроматографическое определение, титрование по Фишеру) не превышало 0,05 мас.%.

Изопропанол (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.% (точность определения 0,02 %).

2.2 Конструкция калориметрической установки, методики термохимических измерений, проверка надёжности работы калориметра

Термохимические измерения были выполнены на герметичном высокочувствительном калориметре с изотермической оболочкой [97–99], схема конструкции которого представлена на рисунке 2.2.

Калориметрический сосуд (1) представляет собой тонкостенный цилиндр из нержавеющей стали объёмом около 145 мл. Сосуд закрывается при помощи крышки (2), кольцевой прокладки и накидной гайки. На внешней стороне крышки закреплён сильфон (3), выполненный из поливинилхлорида. Внутри сильфона закреплён металлический стержень (4), на конец которого навинчен держатель ампул (5). Ампула представляет собой тонкостенную стеклянную сферу объёмом приблизительно 1 мл. При нажатии на сильфон стержень с держателем ампул перемещается вниз и ампула, заполненная исследуемым веществом или раствором, разбивается о боек (6). Последний в свою очередь ввинчен в верхнюю часть подставки (7), выполненной из нержавеющей стали и служащей для крепления оси магнитной мешалки (8).

В отверстия, куда вставляется ось мешалки, для уменьшения трения помещены корундовые часовые камни. Для предохранения магнитной мешалки от осколков стеклянной ампулы в сосуде закреплена сетка (9).

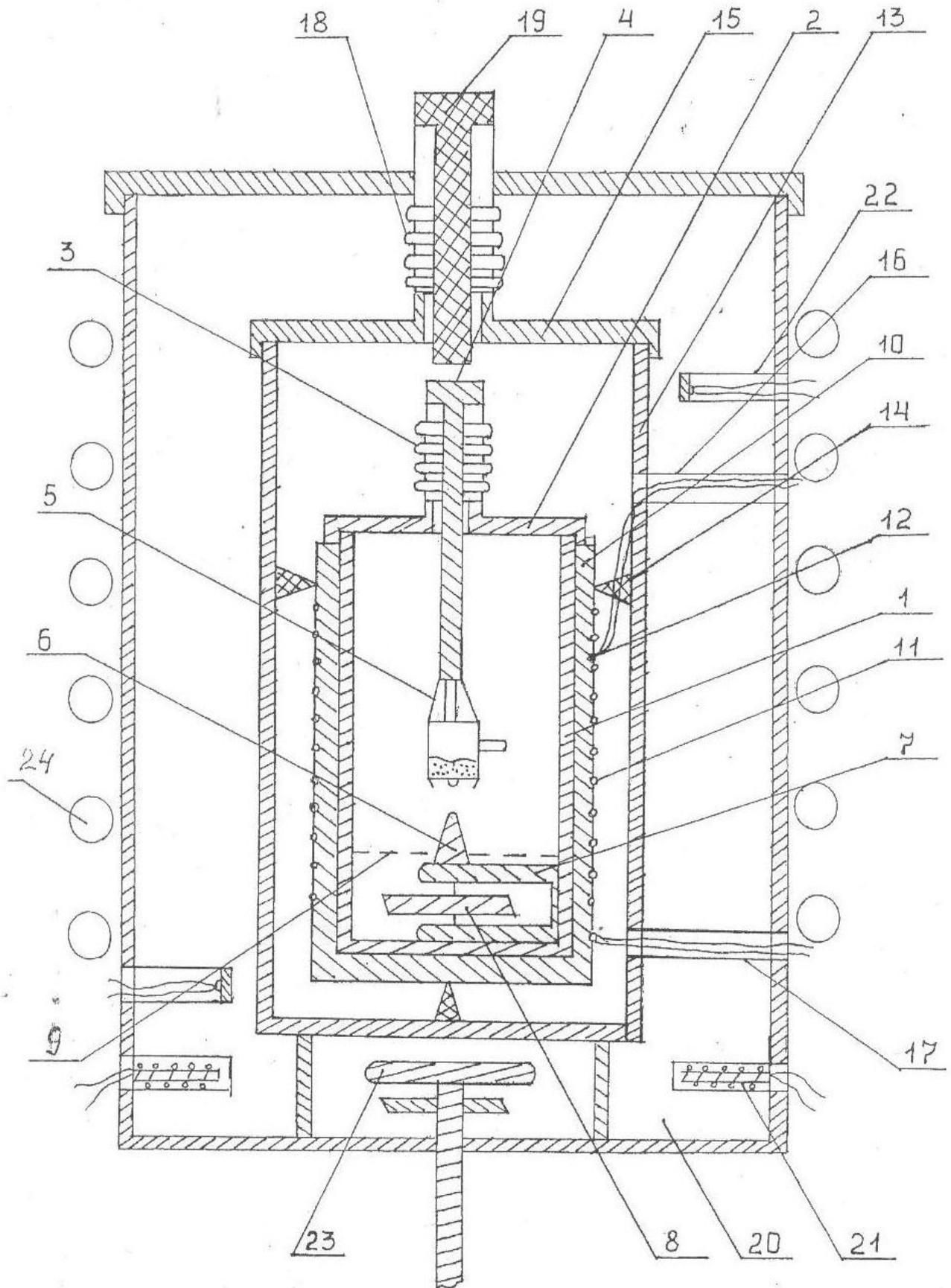


Рисунок 2.2 – Схема calorиметрической установки

Герметично закрытый калориметрический сосуд плотно вставляется внутрь пришлифованного к нему массивного медного хромированного стакана (10), толщина стенок которого равна 3 мм. На боковую поверхность калориметрического стакана бифилярно намотан нагреватель (11) из изолированной константановой проволоки диаметром 0,06 мм. В пазах боковой поверхности калориметрического стакана закреплены термисторы (12), являющиеся датчиками температуры калориметрической системы. Калориметрический стакан жестко закреплен в гнезде калориметра (13) при помощи винтов с наконечниками из текстолита (14). Расстояние между стенками стакана и гнезда равно 10 мм. Гнездо, в свою очередь, представляет собой хромированный цилиндр диаметром 90 мм и высотой около 140 мм, закрывающийся крышкой (15). Подводящие провода к термометру выводятся из гнезда через верхнюю трубку (16), а к нагревателю – через нижнюю трубку (17). На крышке гнезда закреплен сильфон (18), жестко связанный со стержнем (19), при надавливании на который сжимаются сильфоны (4) и (18), и ампула разбивается о боек.

Гнездо калориметра окружено масляной изотермической оболочкой (20), в которой находится нагреватель (21), датчик температуры (22) и мешалка (23) (скорость вращения 600 оборотов в минуту), приводимая в движение синхронным двигателем. На оси мешалки оболочки закреплен постоянный магнит, приводящий в движение магнитную мешалку калориметра. Температура оболочки поддерживается постоянной при помощи указанного нагревателя и змеевика (24), через который циркулирует термостатированная вода. Сверху калориметр закрывается массивной медной хромированной крышкой, по центру которой располагается стержень, позволяющий надавливать на сильфоны. Зазор между гнездом и оболочкой засыпан гранулированным свинцом с целью увеличения теплопроводности.

Термометром калориметра служила система трёх последовательно соединённых высокоомных термисторов, включённых в мостовую измерительную схему. Остальными плечами этой схемы служили две образцовые

катушки сопротивления по 100 кОм (класс точности 0,01) и магазин сопротивлений МСР-60 (класс точности 0,05). Питание мостовой измерительной схемы осуществлялось от стабилизированного источника тока. Во вторую диагональ мостовой схемы включался усилитель – микровольтмикроамперметр Ф-116/2, к выходу которого подключался самопишущий потенциометр типа КСП-4 (класс точности 0,25).

Термометр сопротивления был откалиброван по образцовому ртутному термометру, и было установлено, что температуре 298,15 К соответствует сопротивление 20090 Ом, а изменению температуры на 1 К соответствует изменение сопротивления термометра на 840 Ом.

Полупроводниковый термометр сопротивления масляной оболочки также был включён в мостовую схему, аналогичную основной измерительной. Сигнал разбаланса моста подавался на усилитель, а с него на самописец типа КСП-4, бегунок которого замыкал или размыкал цепь нагревателя оболочки. Охлаждение оболочки калориметра осуществлялось водой, прокачиваемой из термостата. Эта несложная система, работающая по принципу обратной связи, позволяла уверенно поддерживать постоянной температуру оболочки с точностью $\pm 0,005$ К, а в зимнее время, когда температура помещения меняется мало, даже с точностью $\pm 0,002$ К. Термометрическая чувствительность измерительной мостовой схемы составляла $8 \cdot 10^{-6}$ К, калориметрическая чувствительность – около 0,006 Дж.

Калориметрический опыт традиционно состоял из трёх частей [100]. В начальном периоде, после установления теплового равновесия в системе, фиксировалось постоянство температурного хода калориметра. Затем включался постоянный электрический ток (опыт по определению теплового значения калориметра) или разбивалась ампула (опыт по определению энтальпии взаимодействия). В конечном периоде калориметрического опыта, аналогично начальному периоду, фиксировалось постоянство температурного хода калориметра.

Расчёт поправки на теплообмен (δ) в калориметрическом опыте производился по формуле Реньо-Пфаундлера-Усова [100]:

$$\delta = \frac{V_o - V_n}{\Theta_o - \Theta_n} \left(\frac{t_o + t_n}{2} + \sum_{k=1}^{k=n-1} t_k - n\Theta_o \right) + nV_o, \quad (2.1)$$

где V_o и V_n – начальный и конечный ход температуры калориметра; t_o и t_n – начальная и конечная температуры главного периода калориметрического опыта; Θ_o и Θ_n – температура 10-го отсчёта начального и конечного периодов калориметрического опыта; n – число отсчётов в главном периоде калориметрического опыта. При скорости движения ленты самописца 1800 мм/ч на отсчёт принимали 40 секунд (или 2 см вдоль диаграммной ленты).

Измерительная схема для определения теплового значения калориметра состояла из стабилизатора напряжения постоянного тока У-1199, катушки сопротивления 10,00 Ом (класс точности 0,01) и собственно нагревателя. Одновременно с пуском тока через цепь нагревателя включался частотомер-хронометр, измерявший время пропускания тока с точностью $\pm 0,002$ с. Количество теплоты (Q), введённой в калориметр в опыте, по определению теплового значения рассчитывалось по формуле Джоуля-Ленца:

$$Q = I \cdot U \cdot \tau = I^2 \cdot R \cdot \tau, \quad (2.2)$$

где I – сила тока; U – напряжение на нагревателе; τ – время пропускания тока. Реально высокочастотным цифровым вольтметром измерялось напряжение на катушке и нагревателе.

Собственно величина теплового значения (W) находилась по соотношению:

$$W = \frac{Q}{\Delta R}, \quad (2.3)$$

где ΔR – исправленный подъём температуры (исправленное изменение сопротивления). Эта величина рассчитывалась по формуле:

$$\Delta R = t_n - t_o + \delta \quad (2.4)$$

Количество теплоты в опытах по определению энтальпий взаимодействия рассчитывается по соотношению:

$$Q = W \cdot \Delta R, \quad (2.5)$$

а энтальпия процесса:

$$|\Delta H| = \frac{Q}{n}, \quad (2.6)$$

где n – количество вещества.

Теплота разбивания стеклянной ампулы, определённая в серии специальных опытов, найдена равной $0,000 \pm 0,006$ Дж. Помимо этого, нами была выполнена оценка поправочных величин: теплоты испарения растворителя в свободный объём ампулы и теплоты конденсации растворителя из свободного объёма сосуда в раствор электролита. Расчёты показали, что последние величины имеют противоположные знаки и порядок тысячных долей Джоуля и лежат в пределах погрешности измерений.

Систематическая погрешность определения теплового значения калориметра не превышает 0,1 %; случайная погрешность практически всегда выше. Та же ситуация складывается и с результатом измерения энтальпий процессов. Поэтому в диссертации погрешность указана в виде произведения среднеквадратичной отклонения от среднего результата на коэффициент Стьюдента для соответствующего числа опытов и доверительного интервала 95 %.

Поскольку концентрации растворённых веществ в калориметрических опытах не превышали сотых долей молярности и теплоёмкость таких растворов в пределах погрешности измерения теплового значения не отличается от теплоёмкости соответствующего растворителя такой же массы, то тепловое значение, найденное для калориметра, заполненного соответствующим растворителем, использовалось для расчёта количества теплоты в опытах по измерению энтальпий взаимодействия.

Надёжность работы установки была проверена путём измерения энтальпии растворения $\text{KCl}_{(к)}$ в воде ($17,43 \pm 0,06$ кДж/моль при концентрации конечного раствора 0,020 м) и энтальпии разбавления 2,82 м водного раствора этой соли до концентрации 0,012 м ($1,29 \pm 0,05$ кДж/моль). Полученные величины совпали с наиболее надёжными литературными данными [101].

2.3 Результаты измерений

2.3.1 Тепловые значения калориметра для исследованных систем

В работе были выполнены серии измерений теплового значения калориметра, заполненного растворителями различных составов. Объем растворителей брался таким, чтобы калориметрический сосуд имел примерно равное заполнение, близкое к 85 % от максимального. Результаты определения тепловых значений приведены в таблицах 2.1–2.9.

В этих таблицах приняты следующие обозначения: t_0 – начальная температура главного периода калориметрического опыта (t_0 равна сопротивлению термометра за вычетом 19000 Ом); δ – поправка на теплообмен; $\Delta R_{\text{испр.}}$ – исправленное изменение сопротивления термометра (температуры калориметра) в опыте; Q – количество теплоты, введённой в калориметр в опыте; W – тепловое значение калориметра.

Таблица 2.1 – Результаты определения теплового значения калориметра, заполненного 120,00 г воды

t_0 , Ом	δ , Ом	$-\Delta R_{\text{испр.}}$, Ом	Q , Дж	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
$W_{\text{ср.}}=0,902$ Дж/Ом; $\sigma=0,002$ Дж/Ом; $\sigma \cdot t_{0,05}=0,005$ Дж/Ом				

Таблица 2.2 – Результаты определения теплового значения калориметра, заполненного 100,00 г АН

t_0 , Ом	δ , Ом	$-\Delta R_{испр.}$, Ом	Q, Дж	W, Дж/Ом
1106,43	30,10	94,88	52,20	0,5502
965,00	19,26	92,89	52,00	0,5598
844,58	4,73	92,58	52,15	0,5633
1346,43	49,26	92,17	51,31	0,5567
1045,92	36,19	94,62	51,33	0,5425
1024,66	16,98	94,36	51,33	0,5440
896,56	2,69	104,11	56,44	0,5421
$W_{ср.}=0,551$ Дж/Ом; $\sigma=0,003$ Дж/Ом; $\sigma \cdot t_{0,05}=0,007$ Дж/Ом				

Таблица 2.3 – Результаты определения теплового значения калориметра, заполненного 115,00 г смеси АН-вода, содержащей 20,0 мол.% АН

t_0 , Ом	δ , Ом	$-\Delta R_{испр.}$, Ом	Q, Дж	W, Дж/Ом
1277,41	4,64	59,37	47,51	0,8002
1209,74	3,43	63,50	50,54	0,7959
1142,23	3,48	70,47	55,84	0,7924
1315,87	11,63	58,97	47,20	0,8004
1226,43	5,47	59,99	47,51	0,7920
1158,56	0,41	60,35	48,13	0,7975
1106,37	-1,46	42,29	34,06	0,8054
1033,74	-6,91	66,65	53,54	0,8033
$W_{ср.}=0,798$ Дж/Ом; $\sigma=0,002$ Дж/Ом; $\sigma \cdot t_{0,05}=0,005$ Дж/Ом				

Таблица 2.4 – Результаты определения теплового значения калориметра, заполненного 110,00 г смеси АН-вода, содержащей 50,0 мол.% АН

t_0 , Ом	δ , Ом	$-\Delta R_{испр.}$, Ом	Q, Дж	W, Дж/Ом
1361,68	13,94	72,74	52,33	0,7194
1264,62	11,78	72,39	52,03	0,7187
1174,55	6,61	73,57	52,47	0,7132
1146,12	5,68	72,47	51,68	0,7131
1091,82	1,27	63,07	45,15	0,7159
1234,86	13,73	70,47	50,99	0,7236
$W_{ср.}=0,717$ Дж/Ом; $\sigma=0,002$ Дж/Ом; $\sigma \cdot t_{0,05}=0,005$ Дж/Ом				

Таблица 2.5 – Результаты определения теплового значения калориметра, заполненного 105,00 г смеси АН-вода, содержащей 80,0 мол.% АН

t_0 , Ом	δ , Ом	$-\Delta R_{испр.}$, Ом	Q, Дж	W, Дж/Ом
1228,45	6,13	88,45	52,68	0,5956
1130,21	-0,52	78,76	47,09	0,5979
1005,10	-8,76	82,59	50,47	0,6111
1072,87	-4,70	80,37	49,34	0,6139
1104,23	27,35	78,25	46,96	0,6001
986,29	7,75	78,39	46,95	0,5989
895,80	-2,88	72,70	43,63	0,6001
$W_{cp.}=0,603$ Дж/Ом; $\sigma=0,003$ Дж/Ом; $\sigma \cdot t_{0,05}=0,007$ Дж/Ом				

Таблица 2.6 – Результаты определения теплового значения калориметра, заполненного 100,00 г ИП

t_0 , Ом	δ , Ом	$-\Delta R_{испр.}$, Ом	Q, Дж	W, Дж/Ом
1224,56	31,49	81,47	47,92	0,5882
1008,88	7,03	89,03	52,01	0,5842
1092,49	14,15	75,33	45,09	0,5986
988,72	3,43	79,05	47,06	0,5953
1329,37	33,29	93,53	54,87	0,5867
976,63	-10,41	70,24	41,53	0,5913
994,23	-5,47	78,04	46,48	0,5956
$W_{cp.}=0,591$ Дж/Ом; $\sigma=0,002$ Дж/Ом; $\sigma \cdot t_{0,05}=0,005$ Дж/Ом				

Таблица 2.7 – Результаты определения теплового значения калориметра, заполненного 115,00 г смеси ИП-вода, содержащей 20,0 мол.% ИП

t_0 , Ом	δ , Ом	$-\Delta R_{испр.}$, Ом	Q, Дж	W, Дж/Ом
1297,20	1,63	59,92	50,87	0,849
1238,15	-3,97	60,59	51,50	0,850
1307,48	10,64	54,40	46,89	0,862
1236,61	7,90	54,40	45,97	0,845
1173,39	-2,72	52,60	44,34	0,843
1346,29	9,46	62,96	53,83	0,855
1259,50	9,85	62,08	52,89	0,852
1184,68	3,55	63,59	53,86	0,847
$W_{cp.}=0,850$ Дж/Ом; $\sigma=0,002$ Дж/Ом; $\sigma \cdot t_{0,05}=0,005$ Дж/Ом				

Таблица 2.8 – Результаты определения теплового значения калориметра, заполненного 110,00 г смеси ИП-вода, содержащей 50,0 мол.% ИП

t_0 , Ом	δ , Ом	$\Delta R_{испр.}$, Ом	Q, Дж	W, Дж/Ом
1092,23	3,99	75,40	53,08	0,704
1012,23	-4,40	75,11	53,10	0,707
1008,85	-4,72	74,42	53,06	0,713
1131,95	5,75	70,88	50,47	0,712
1051,40	-5,45	73,52	51,76	0,704
1102,91	1,49	73,69	52,17	0,708
$W_{ср.}=0,708$ Дж/Ом; $\sigma=0,002$ Дж/Ом; $\sigma \cdot t_{0,05}=0,006$ Дж/Ом				

Таблица 2.9 – Результаты определения теплового значения калориметра, заполненного 105,00 г смеси ИП-вода, содержащей 80,0 мол.% ИП

t_0 , Ом	δ , Ом	$-\Delta R_{испр.}$, Ом	Q, Дж	W, Дж/Ом
1249,40	4,59	79,735	52,90	0,6634
1162,59	-5,18	79,705	52,89	0,6636
1288,99	12,55	80,41	53,13	0,6607
1190,22	3,19	80,88	53,78	0,6649
1104,08	-2,99	60,11	39,64	0,6595
1244,82	29,92	80,60	53,045	0,6581
1120,80	15,76	70,765	53,075	0,6654
$W_{ср.}=0,662$ Дж/Ом; $\sigma=0,001$ Дж/Ом; $\sigma \cdot t_{0,05}=0,003$ Дж/Ом				

2.3.2 Энтальпии растворения ИЖ-1, ИЖ-2 и ИЖ-3 в воде, АН и ИП при 298,15 К

Результаты измерения энтальпий растворения исследованных ИЖ в воде, АН и ИП приведены в таблицах 2.10–2.12, в которых кроме указанных в п. 2.3.1 обозначений приведены ещё и следующие: g – навеска ИЖ; Q – количество теплоты в опыте за счёт растворения; $\Delta H_{раств.}$ – энтальпия растворения.

Таблица 2.10 – Энтальпии растворения ИЖ в воде при 298,15 К

t_0 , Ом	δ , Ом	$\Delta R_{испр.}$, Ом	g, мг	Q, Дж	$\Delta H_{раств.}$, кДж/моль
ИЖ-1					
1085,317	-0,574	0,0942	42,10	0,0850	0,582
1115,429	0,147	0,129	59,35	0,116	0,563
1157,816	0,521	0,139	62,40	0,125	0,578
1111,482	0,162	0,140	68,45	0,126	0,531
1009,122	1,093	0,179	77,95	0,1615	0,597
964,028	-0,684	0,210	89,65	0,1895	0,607
1091,844	-0,146	0,228	108,30	0,206	0,549
1035,249	-0,248	0,252	115,25	0,2275	0,569
1142,160	0,778	0,317	142,05	0,286	0,580
1041,370	-1,667	0,319	152,20	0,288	0,546
863,335	-0,586	0,355	156,35	0,320	0,590
$\Delta H_{ср.}=0,572$ кДж/моль; $\sigma=0,007$ кДж/моль; $\sigma \cdot t_{0,05}=0,015$ кДж/моль; $m_{ср.}=0,0028$					
ИЖ-2					
1004,216	1,561	0,735	120,50	0,663	2,31
984,845	0,326	1,050	160,35	0,947	2,48
1097,055	0,643	0,785	119,40	0,708	2,49
902,880	0,466	1,605	241,05	1,448	2,52
1105,369	0,593	1,073	150,25	0,968	2,70
$\Delta H_{ср.}=2,50$ кДж/моль; $\sigma=0,06$ кДж/моль; $\sigma \cdot t_{0,05}=0,17$ кДж/моль; $m_{ср.}=0,0031$					
ИЖ-3					
1020,230	0,496	1,076	127,50	0,971	3,28
1102,836	0,555	1,124	148,15	1,014	2,95
1079,195	1,196	0,951	112,90	0,858	3,27
1101,430	0,344	1,150	140,35	1,037	3,18
959,476	-0,076	0,774	100,75	0,698	2,98
$\Delta H_{ср.}=3,13$ кДж/моль; $\sigma=0,07$ кДж/моль; $\sigma \cdot t_{0,05}=0,20$ кДж/моль; $m_{ср.}=0,0024$					

Таблица 2.11 – Энтальпии растворения ИЖ в АН при 298,15 К

t_0 , Ом	δ , Ом	$-\Delta R_{испр.}$, Ом	g, мг	Q, Дж	$-\Delta H_{раств.}$, кДж/моль
ИЖ-1					
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
$\Delta H_{ср.} = -4,02$ кДж/моль; $\sigma = 0,04$ кДж/моль; $\sigma \cdot t_{0,05} = 0,10$ кДж/моль; $m_{ср.} = 0,0037$					
ИЖ-2					
916,670	-2,989	0,319	81,20	0,175	0,909
1015,397	-0,684	0,285	75,12	0,157	0,876
1200,160	0,904	0,446	113,50	0,246	0,909
1021,055	-0,861	0,511	124,10	0,282	0,953
1104,837	0,476	0,528	137,25	0,291	0,889
$\Delta H_{ср.} = -0,907$ кДж/моль; $\sigma = 0,014$ кДж/моль; $\sigma \cdot t_{0,05} = 0,039$ кДж/моль; $m_{ср.} = 0,0025$					
ИЖ-3					
1075,125	1,448	0,412	129,05	0,227	0,757
1009,230	-0,058	0,583	181,20	0,321	0,762
978,872	-0,246	0,299	90,15	0,165	0,788
1069,475	-1,197	0,492	157,75	0,271	0,739
1100,736	0,647	0,265	86,10	0,146	0,730
$\Delta H_{ср.} = -0,755$ кДж/моль; $\sigma = 0,010$ кДж/моль; $\sigma \cdot t_{0,05} = 0,028$ кДж/моль; $m_{ср.} = 0,0030$					

Таблица 2.12 – Энтальпии растворения ИЖ в ИП при 298,15 К

t_0 , Ом	δ , Ом	$\Delta R_{испр.}$, Ом	g, мг	Q, Дж	$\Delta H_{раств.}$, кДж/моль
ИЖ-1					
904,188	-3,218	8,981	120,50	5,308	12,7
1068,374	2,637	8,195	105,00	4,843	13,3
929,055	-1,963	9,604	126,85	5,676	12,9
1102,761	3,041	6,978	91,45	4,124	13,0
926,034	-0,272	8,374	108,90	4,949	13,1
907,942	-1,173	11,455	146,65	6,770	13,4
$\Delta H_{ср.}=13,1$ кДж/моль; $\sigma=0,1$ кДж/моль; $\sigma \cdot t_{0,05}=0,3$ кДж/моль; $m_{ср.}=0,0041$					
ИЖ-2					
1122,883	0,839	8,793	113,50	5,196	19,2
998,670	-0,928	12,064	152,55	7,130	19,6
910,160	-1,317	4,724	60,35	2,792	19,4
1090,027	1,035	8,167	102,75	4,827	19,7
1071,837	1,022	9,525	123,60	5,629	19,1
1098,429	1,219	11,633	147,85	6,875	19,5
$\Delta H_{ср.}=19,4$ кДж/моль; $\sigma=0,1$ кДж/моль; $\sigma \cdot t_{0,05}=0,3$ кДж/моль; $m_{ср.}=0,0028$					
ИЖ-3					
1092,838	2,194	5,489	64,05	3,244	21,8
1114,062	2,446	11,730	134,40	6,933	22,2
871,775	-2,371	15,413	181,50	9,109	21,6
1146,371	3,426	13,602	155,15	8,039	22,3
1098,924	2,217	9,919	115,20	5,862	21,9
1054,266	1,639	8,570	100,45	5,065	21,7
$\Delta H_{ср.}=21,9$ кДж/моль; $\sigma=0,1$ кДж/моль; $\sigma \cdot t_{0,05}=0,3$ кДж/моль; $m_{ср.}=0,0029$					

2.3.3 Энтальпии разбавления растворов ИЖ-1, ИЖ-2 и ИЖ-3 в воде и АН теми же растворителями при 298,15 К

Результаты измерения энтальпий разбавления представлены в таблицах 2.13–2.16 (в случае водных растворов измерения выполнены только для ИЖ-1), в которых кроме указанных в п. 2.3.1 и 2.3.2 обозначений приведены ещё и следующие: $m_{нач.}$ – моляльность начального раствора ИЖ; $m_{кон.}$ – моляльность конечного раствора ИЖ; Q – количество теплоты в опыте за счёт разбавления; $\Delta H_{разб.}$ – энтальпия разбавления.

Таблица 2.13–Энтальпии разбавления водой водных растворов ИЖ-1 при 298,15 К

t_0 , Ом	δ , Ом	$-\Delta R_{испр.}$, Ом	g, мг	Навеска ВОДЫ, мг	Q, Дж	$-\Delta H_{разб.}$, кДж/МОЛЬ
1030,950	0,637	1,381	73,75	115,50	1,246	4,87
980,448	-0,371	1,300	70,45	111,55	1,173	4,80
977,364	-0,428	1,419	75,60	119,20	1,280	4,88
1095,657	0,846	1,367	74,20	117,45	1,233	4,79
$\Delta H_{ср.} = -4,84$ кДж/МОЛЬ; $\sigma = 0,02$ кДж/МОЛЬ; $\sigma \cdot t_{0,05} = 0,07$ кДж/МОЛЬ; $m_{нач.} = 2,20$; $m_{кон.} = 0,0021$						
1049,908	-0,370	1,414	86,50	175,50	1,275	4,25
1065,574	0,489	1,428	90,15	182,00	1,288	4,12
1098,736	0,664	1,369	85,35	176,15	1,234	4,17
$\Delta H_{ср.} = -4,18$ кДж/МОЛЬ; $\sigma = 0,04$ кДж/МОЛЬ; $\sigma \cdot t_{0,05} = 0,14$ кДж/МОЛЬ; $m_{нач.} = 1,70$; $m_{кон.} = 0,0025$						
1069,090	-0,218	0,952	88,15	344,75	0,859	2,81
1075,449	0,305	1,000	90,12	345,15	0,901	2,88
1102,746	0,428	0,973	89,05	340,10	0,877	2,84
$\Delta H_{ср.} = -2,84$ кДж/МОЛЬ; $\sigma = 0,02$ кДж/МОЛЬ; $\sigma \cdot t_{0,05} = 0,07$ кДж/МОЛЬ; $m_{нач.} = 0,900$; $m_{кон.} = 0,0026$						

Таблица 2.14 – Энтальпии разбавления ацетонитрилом ацетонитрильных растворов ИЖ-1 при 298,15 К

t_0 , Ом	δ , Ом	$-\Delta R_{испр.}$, Ом	g, мг	Навеска АН, мг	Q, Дж	$-\Delta H_{разб.}$, 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
$\Delta H_{ср.} = -1,59$ кДж/МОЛЬ; $\sigma = 0,03$ кДж/МОЛЬ; $\sigma \cdot t_{0,05} = 0,10$ кДж/МОЛЬ; $m_{нач.} = 0,660$; $m_{кон.} = 0,0031$						
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
$\Delta H_{ср.} = -2,60$ кДж/МОЛЬ; $\sigma = 0,03$ кДж/МОЛЬ; $\sigma \cdot t_{0,05} = 0,10$ кДж/МОЛЬ; $m_{нач.} = 1,48$; $m_{кон.} = 0,0034$						
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
$\Delta H_{ср.} = -4,80$ кДж/МОЛЬ; $\sigma = 0,03$ кДж/МОЛЬ; $\sigma \cdot t_{0,05} = 0,10$ кДж/МОЛЬ; $m_{нач.} = 4,23$; $m_{кон.} = 0,0038$						

Таблица 2.15 – Энтальпии разбавления ацетонитрилом ацетонитрильных растворов ИЖ-2 при 298,15 К

t_0 , Ом	δ , Ом	$-R_{испр.}$, Ом	g, мг	Навеска АН, мг	Q, Дж	$-\Delta H_{разб.}$, кДж/моль
1123,475	-0,287	2,187	107,50	421,05	1,205	4,70
1102,634	-0,318	2,243	109,15	441,80	1,236	4,75
1091,783	-0,471	1,933	97,10	405,45	1,065	4,60
$\Delta H_{ср.} = -4,68$ кДж/моль; $\sigma = 0,04$ кДж/моль; $\sigma \cdot t_{0,05} = 0,14$ кДж/моль; $m_{нач.} = 0,590$; $m_{кон.} = 0,0025$						
1121,675	-0,264	1,856	79,10	229,80	1,022	5,42
1164,243	0,481	1,899	80,20	230,19	1,046	5,47
1116,439	0,296	1,898	78,95	232,05	1,046	5,56
$\Delta H_{ср.} = -5,48$ кДж/моль; $\sigma = 0,02$ кДж/моль; $\sigma \cdot t_{0,05} = 0,07$ кДж/моль; $m_{нач.} = 0,821$; $m_{кон.} = 0,0019$						
1120,160	1,823	3,716	105,10	115,95	2,048	8,17
1138,294	1,154	3,757	106,00	117,05	2,070	8,19
1106,928	0,815	3,707	103,95	114,80	2,043	8,24
$\Delta H_{ср.} = -8,20$ кДж/моль; $\sigma = 0,02$ кДж/моль; $\sigma \cdot t_{0,05} = 0,07$ кДж/моль; $m_{нач.} = 2,16$; $m_{кон.} = 0,0025$						

Таблица 2.16 – Энтальпии разбавления ацетонитрилом ацетонитрильных растворов ИЖ-3 при 298,15 К

t_0 , Ом	δ , Ом	$-R_{испр.}$, Ом	g, мг	Навеска АН, мг	Q, Дж	$-\Delta H_{разб.}$, кДж/моль
950,724	-0,316	1,192	122,90	457,25	0,657	2,30
1105,386	0,471	1,131	121,35	450,70	0,623	2,21
1095,643	0,215	1,153	123,10	460,85	0,635	2,22
$\Delta H_{ср.} = -2,24$ кДж/моль; $\sigma = 0,03$ кДж/моль; $\sigma \cdot t_{0,05} = 0,10$ кДж/моль; $m_{нач.} = 0,624$; $m_{кон.} = 0,0028$						
783,370	-1,017	2,042	133,80	228,05	1,125	3,62
995,714	0,375	2,019	135,25	230,50	1,112	3,54
1103,926	0,521	1,963	132,65	227,15	1,082	3,51
1151,726	0,734	2,009	134,20	229,65	1,107	3,55
$\Delta H_{ср.} = -3,56$ кДж/моль; $\sigma = 0,02$ кДж/моль; $\sigma \cdot t_{0,05} = 0,07$ кДж/моль; $m_{нач.} = 1,36$; $m_{кон.} = 0,0031$						
1105,160	0,194	2,209	117,70	127,80	1,217	4,45
1160,729	1,036	2,292	120,75	131,10	1,263	4,50
1109,831	0,519	2,256	118,35	128,90	1,243	4,52
1103,674	0,397	2,254	119,90	130,15	1,242	4,46
$\Delta H_{ср.} = -4,48$ кДж/моль; $\sigma = 0,02$ кДж/моль; $\sigma \cdot t_{0,05} = 0,07$ кДж/моль; $m_{нач.} = 2,14$; $m_{кон.} = 0,0028$						

2.3.4 Энтальпии растворения ИЖ-1, ИЖ-2 и ИЖ-3 в смесях АН-вода и ИП-вода при 298,15 К

В таблицах 2.17–2.22 представлены результаты измерения энтальпий растворения ИЖ в смесях АН-вода, содержащих 20,0; 50,0; 80,0 мол.% АН, и смесях ИП-вода, содержащих 20,0; 50,0; 80,0 мол.% ИП, соответственно. В этих таблицах приняты такие же обозначения, как в таблицах 2.10–2.12.

Таблица 2.17 – Энтальпии растворения ИЖ в смесях АН-вода, содержащих 20,0 мол.% АН, при 298,15 К

t_0 , Ом	δ , Ом	$\Delta R_{\text{испр.}}$, Ом	g, мг	Q, Дж	$\Delta H_{\text{раств.}}$, кДж/моль
ИЖ-1					
1071,363	1,206	2,461	74,90	1,964	7,56
1096,510	1,312	2,723	81,90	2,173	7,65
974,076	-0,647	2,463	74,45	1,965	7,61
1095,378	1,305	3,061	91,70	2,443	7,68
1102,843	1,371	3,355	102,35	2,677	7,54
1088,448	1,280	2,898	87,95	2,313	7,59
$\Delta H_{\text{ср.}}=7,61$ кДж/моль; $\sigma=0,02$ кДж/моль; $\sigma \cdot t_{0,05}=0,05$ кДж/моль; $m_{\text{ср.}}=0,0026$					
ИЖ-2					
1204,635	1,716	3,755	70,20	2,996	17,9
851,419	-2,039	3,962	74,90	3,161	17,7
1182,012	1,645	7,207	135,50	5,751	17,8
1106,391	1,057	5,507	105,30	4,394	17,5
1092,846	0,968	5,086	96,70	4,058	17,6
1067,489	0,756	4,641	88,25	3,704	17,6
$\Delta H_{\text{ср.}}=17,7$ кДж/моль; $\sigma=0,1$ кДж/моль; $\sigma \cdot t_{0,05}=0,3$ кДж/моль; $m_{\text{ср.}}=0,0020$					
ИЖ-3					
956,628	-0,372	4,305	73,20	3,436	20,2
1075,726	0,485	4,310	71,85	3,439	20,6
1101,312	0,573	4,269	72,95	3,407	20,1
1115,834	0,655	4,721	79,10	3,768	20,5
1095,711	0,591	4,167	70,15	3,325	20,4
1111,341	0,638	4,388	72,80	3,501	20,7
$\Delta H_{\text{ср.}}=20,4$ кДж/моль; $\sigma=0,1$ кДж/моль; $\sigma \cdot t_{0,05}=0,3$ кДж/моль; $m_{\text{ср.}}=0,0015$					

Таблица 2.18 – Энтальпии растворения ИЖ в смесях АН-вода, содержащих 50,0 мол.% АН, при 298,15 К

t_0 , Ом	δ , Ом	$\Delta R_{испр.}$, Ом	g, мг	Q, Дж	$\Delta H_{раств.}$, кДж/моль
ИЖ-1					
972,712	-0,417	1,990	86,05	1,427	4,78
1107,834	0,246	1,569	68,70	1,125	4,72
1056,626	-0,135	1,904	82,85	1,365	4,75
1110,152	0,252	2,186	94,15	1,568	4,80
1095,829	0,261	2,087	91,60	1,497	4,71
1126,747	0,314	1,973	86,20	1,414	4,73
$\Delta H_{ср.}=4,75$ кДж/моль; $\sigma=0,02$ кДж/моль; $\sigma \cdot t_{0,05}=0,05$ кДж/моль; $m_{ср.}=0,0027$					
ИЖ-2					
1048,200	-0,264	1,522	79,70	1,091	5,74
1220,610	0,931	1,460	78,55	1,047	5,59
1126,514	0,429	1,578	81,50	1,131	5,82
1105,973	0,316	1,778	92,15	1,274	5,80
1096,831	0,294	1,696	89,30	1,216	5,71
$\Delta H_{ср.}=5,73$ кДж/моль; $\sigma=0,04$ кДж/моль; $\sigma \cdot t_{0,05}=0,11$ кДж/моль; $m_{ср.}=0,0018$					
ИЖ-3					
1073,068	0,095	2,121	81,90	1,520	7,99
1109,760	0,134	2,702	105,55	1,937	7,90
1050,662	-0,163	2,368	92,05	1,698	7,94
1126,391	0,217	2,455	95,40	1,760	7,91
1102,734	0,056	2,259	88,35	1,620	7,89
$\Delta H_{ср.}=7,93$ кДж/моль; $\sigma=0,02$ кДж/моль; $\sigma \cdot t_{0,05}=0,06$ кДж/моль; $m_{ср.}=0,0020$					

Таблица 2.19 – Энтальпии растворения ИЖ в смесях АН-вода, содержащих 80,0 мол.% АН, при 298,15 К

t_0 , Ом	δ , Ом	$\Delta R_{испр.}$, Ом	g, мг	Q, Дж	$\Delta H_{раств.}$, кДж/моль
ИЖ-1					
1021,012	0,012	-2,083	77,90	1,256	-4,65
919,580	-0,371	-2,798	102,85	1,687	-4,73
1011,371	-0,046	-2,819	104,05	1,700	-4,71
1095,486	0,176	-2,575	95,65	1,553	-4,68
1106,917	0,214	-2,349	88,20	1,417	-4,63
1088,369	0,192	-2,556	94,15	1,541	-4,72
$\Delta H_{ср.} = -4,69$ кДж/моль; $\sigma = 0,02$ кДж/моль; $\sigma \cdot t_{0,05} = 0,05$ кДж/моль; $m_{ср.} = 0,0031$					
ИЖ-2					
1004,118	0,253	1,174	142,05	0,708	2,09
828,292	-0,425	0,737	91,40	0,445	2,04
894,130	-0,394	0,778	95,00	0,469	2,07
1091,736	0,318	0,917	110,45	0,553	2,10
1100,254	0,326	0,987	121,70	0,595	2,05
$\Delta H_{ср.} = 2,07$ кДж/моль; $\sigma = 0,01$ кДж/моль; $\sigma \cdot t_{0,05} = 0,03$ кДж/моль; $m_{ср.} = 0,0025$					
ИЖ-3					
1063,670	0,291	1,685	96,30	1,016	4,54
1038,742	0,254	1,860	108,26	1,122	4,46
966,662	-0,379	2,329	133,40	1,404	4,53
1091,374	0,375	2,104	122,70	1,269	4,45
1099,591	0,396	2,067	118,95	1,246	4,51
$\Delta H_{ср.} = 4,50$ кДж/моль; $\sigma = 0,02$ кДж/моль; $\sigma \cdot t_{0,05} = 0,06$ кДж/моль; $m_{ср.} = 0,0026$					

Таблица 2.20 – Энтальпии растворения ИЖ в смесях ИП-вода, содержащих 20,0 мол.% ИП, при 298,15 К

t_0 , Ом	δ , Ом	$\Delta R_{испр.}$, Ом	g , мг	Q , Дж	$\Delta H_{раств.}$, кДж/моль
ИЖ-1					
1234,432	1,668	6,146	87,05	5,223	17,3
1157,040	0,931	3,469	50,60	2,949	16,8
1111,474	1,143	5,063	72,55	4,303	17,1
1100,382	0,242	5,876	85,20	4,995	16,9
1084,875	-0,276	6,412	91,35	5,450	17,2
1050,471	-0,439	6,150	89,70	5,227	16,8
$\Delta H_{ср.}=17,0$ кДж/моль; $\sigma=0,1$ кДж/моль; $\sigma \cdot t_{0,05}=0,3$ кДж/моль; $m_{ср.}=0,0024$					
ИЖ-2					
1110,710	1,967	6,105	94,20	5,189	23,1
1107,102	2,600	6,798	106,75	5,778	22,7
1076,682	1,355	6,378	98,85	5,421	23,0
1088,791	0,317	5,792	90,15	4,923	22,9
1095,834	0,485	5,592	88,20	4,753	22,6
1100,248	0,521	6,460	102,35	5,431	22,5
$\Delta H_{ср.}=22,8$ кДж/моль; $\sigma=0,1$ кДж/моль; $\sigma \cdot t_{0,05}=0,3$ кДж/моль; $m_{ср.}=0,0020$					
ИЖ-3					
1082,410	-0,231	5,705	92,35	4,849	22,6
1089,710	0,113	5,322	87,70	4,524	22,2
1080,892	-0,187	6,071	99,15	5,160	22,4
1051,374	-0,499	5,504	90,30	4,679	22,3
1100,752	0,043	5,144	82,45	4,372	22,7
1049,726	-0,628	4,909	80,90	4,173	22,2
$\Delta H_{ср.}=22,4$ кДж/моль; $\sigma=0,1$ кДж/моль; $\sigma \cdot t_{0,05}=0,3$ кДж/моль; $m_{ср.}=0,0018$					

Таблица 2.21 – Энтальпии растворения ИЖ в смесях ИП-вода, содержащих 50,0 мол.% ИП, при 298,15 К

t_0 , Ом	δ , Ом	$\Delta R_{испр.}$, Ом	g, мг	Q, Дж	$\Delta H_{раств.}$, кДж/моль
ИЖ-1					
944,180	-1,329	3,267	86,05	2,313	7,75
970,256	-1,217	4,366	114,10	3,091	7,81
1072,628	-0,085	4,458	116,95	3,156	7,78
1095,844	-0,034	3,874	102,15	2,743	7,74
1102,237	0,103	3,650	96,00	2,584	7,76
1109,738	0,096	3,879	101,25	2,746	7,82
$\Delta H_{ср.}=7,78$ кДж/моль; $\sigma=0,01$ кДж/моль; $\sigma \cdot t_{0,05}=0,03$ кДж/моль; $m_{ср.}=0,0032$					
ИЖ-2					
1010,236	-0,374	3,604	67,30	2,552	15,9
986,302	-0,546	4,627	87,50	3,276	15,7
1074,278	0,127	3,667	70,70	2,596	15,4
1079,846	0,275	4,524	83,95	3,203	16,0
1100,467	0,347	4,797	90,15	3,397	15,8
1083,681	0,318	4,842	89,30	3,428	16,1
$\Delta H_{ср.}=15,8$ кДж/моль; $\sigma=0,1$ кДж/моль; $\sigma \cdot t_{0,05}=0,3$ кДж/моль; $m_{ср.}=0,0018$					
ИЖ-3					
1009,306	-1,274	5,609	91,40	3,971	18,7
1102,942	0,137	6,732	112,10	4,766	18,3
1075,648	-0,083	7,128	117,40	5,046	18,5
1095,932	0,096	6,355	105,25	4,500	18,4
1084,837	-0,008	6,003	98,35	4,250	18,6
$\Delta H_{ср.}=18,5$ кДж/моль; $\sigma=0,1$ кДж/моль; $\sigma \cdot t_{0,05}=0,3$ кДж/моль; $m_{ср.}=0,0022$					

Таблица 2.22 – Энтальпии растворения ИЖ в смесях ИП-вода, содержащих 80,0 мол.% ИП, при 298,15 К

t_0 , Ом	δ , Ом	$\Delta R_{испр.}$, Ом	g, мг	Q, Дж	$\Delta H_{раств.}$, кДж/моль
ИЖ-1					
1091,670	0,381	2,900	119,50	1,919	4,63
1123,752	0,417	2,056	83,30	1,361	4,71
1102,110	0,390	2,782	113,45	1,842	4,68
1095,381	0,386	2,408	97,35	1,594	4,72
1080,694	0,299	2,451	100,15	1,622	4,67
1109,826	0,408	2,437	98,85	1,613	4,78
$\Delta H_{ср.}=4,69$ кДж/моль; $\sigma=0,02$ кДж/моль; $\sigma \cdot t_{0,05}=0,06$ кДж/моль; $m_{ср.}=0,0034$					
ИЖ-2					
1048,628	0,136	5,084	91,05	3,365	15,5
898,738	-0,317	5,389	95,90	3,567	15,6
909,873	-0,309	4,968	90,15	3,269	15,3
1101,017	0,194	4,918	88,65	3,255	15,4
1107,346	0,185	5,106	93,25	3,380	15,2
1109,481	0,201	5,258	95,40	3,481	15,3
$\Delta H_{ср.}=15,4$ кДж/моль; $\sigma=0,1$ кДж/моль; $\sigma \cdot t_{0,05}=0,3$ кДж/моль; $m_{ср.}=0,0021$					
ИЖ-3					
1091,900	0,238	5,575	105,90	3,691	15,0
1024,432	0,053	5,921	109,55	3,920	15,4
1102,808	0,256	5,026	93,60	3,327	15,3
1148,917	0,524	5,345	98,25	3,538	15,5
1115,374	0,379	5,051	95,30	3,344	15,1
1097,836	0,247	5,375	100,75	3,558	15,2
$\Delta H_{ср.}=15,3$ кДж/моль; $\sigma=0,1$ кДж/моль; $\sigma \cdot t_{0,05}=0,3$ кДж/моль; $m_{ср.}=0,0022$					

2.3.5 Энтальпии разбавления растворов ИЖ-1 в смеси ИП-вода той же смесью при 298,15 К

Энтальпии разбавления растворов концентрации порядка десятых долей моляльности удалось уверенно измерить лишь для ИЖ-1 в смесях, содержащих 50,0 мол.% ИП (результаты представлены в таблице 2.23). В таблице 3.23 использованы те же обозначения, что и в таблицах 2.13-2.16.

Таблица 2.23 – Энтальпии разбавления растворов ИЖ-1 в смеси ИП-вода, содержащей 50,0 мол.% ИП, той же смесью при 298,15 К

t_0 , Ом	δ , Ом	$-\Delta R_{испр.}$ Ом	g, мг	Навеска растворителя, мг	Q, Дж	$-\Delta H_{разб.}$ кДж/моль
1098,844	0,096	1,040	59,30	246,20	0,736	3,58
1102,371	0,153	1,086	63,15	262,70	0,769	3,51
1089,638	0,071	0,944	55,05	228,35	0,668	3,50
1081,425	0,086	1,019	58,90	244,80	0,721	3,53
$\Delta H_{ср.} = -3,53$ кДж/моль; $\sigma = 0,02$ кДж/моль; $\sigma \cdot t_{0,05} = 0,06$ кДж/моль; $m_{нач.} = 0,835$; $m_{кон.} = 0,0019$						
1065,729	-0,182	1,071	60,70	343,20	0,758	3,60
1072,834	-0,087	1,097	63,25	358,05	0,777	3,54
1075,372	-0,082	0,997	57,80	327,35	0,706	3,52
1081,455	-0,007	1,050	60,35	341,10	0,743	3,55
1079,639	-0,018	1,025	59,80	337,85	0,726	3,50
$\Delta H_{ср.} = -3,54$ кДж/моль; $\sigma = 0,02$ кДж/моль; $\sigma \cdot t_{0,05} = 0,06$ кДж/моль; $m_{нач.} = 0,613$; $m_{кон.} = 0,0019$						
1102,537	0,156	0,997	62,80	514,20	0,706	3,24
1105,689	0,162	0,945	61,05	500,05	0,669	3,16
1096,718	0,096	0,993	63,35	516,85	0,703	3,20
1096,112	0,103	0,973	61,70	506,10	0,689	3,22
1102,478	0,148	0,948	60,85	498,55	0,671	3,18
$\Delta H_{ср.} = -3,20$ кДж/моль; $\sigma = 0,02$ кДж/моль; $\sigma \cdot t_{0,05} = 0,06$ кДж/моль; $m_{нач.} = 0,424$; $m_{кон.} = 0,0020$						

3 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ

3.1 Методика определения термодинамических характеристик ионной ассоциации

Результаты измерений энтальпий разбавления растворов ИЖ были обработаны по методике, изложенной в п. 1.2.4.

Для каждой из исследованных систем, где измерялись энтальпии разбавления растворов от не менее двух концентраций m_1 и m_2 до примерно одинаковой концентрации m_3 , записывали систему уравнений (3.1):

$$\begin{cases} \Delta H_1 = \Delta H_{\text{разб.}} - \Delta H_{\text{разб.ионов}} = (\alpha_3 - \alpha_1) \Delta H_{\text{дисс.}} \\ \quad m_1 \rightarrow m_3 \quad m_1 \rightarrow m_3 \\ \Delta H_2 = \Delta H_{\text{разб.}} - \Delta H_{\text{разб.ионов}} = (\alpha_3 - \alpha_2) \Delta H_{\text{дисс.}} \\ \quad m_2 \rightarrow m_3 \quad m_2 \rightarrow m_3 \end{cases} \quad (3.1)$$

К ней добавляли систему уравнений (3.2), отражающую равенство термодинамических констант ассоциации в растворах моляльности m_1 , m_2 и m_3 :

$$\begin{aligned} & \frac{(1 - \alpha_1)[1000 + M_p m_1 (1 + \alpha_1)] f_{1\text{и.п.}}}{\alpha_1^2 M_p m_1 f_{1\pm}^2} = \\ & = \frac{(1 - \alpha_2)[1000 + M_p m_2 (1 + \alpha_2)] f_{2\text{и.п.}}}{\alpha_2^2 M_p m_2 f_{2\pm}^2} = \\ & = \frac{(1 - \alpha_3)[1000 + M_p m_3 (1 + \alpha_3)] f_{3\text{и.п.}}}{\alpha_3^2 M_p m_3 f_{3\pm}^2} \end{aligned} \quad (3.2)$$

Нижняя концентрация разбавления была мала ($m < 0,01$), поэтому выражение для константы ассоциации, относящееся к раствору с моляльностью m_3 значительно упрощалось. Для таких растворов коэффициенты активности ионных пар с удовлетворительной точностью можно принять равными единице, а

величина $M_p m_3(1 + \alpha_3)$ мала по сравнению с 1000; таким образом, получаем уравнение:

$$K_{\text{асс.}} \approx \frac{(1 - \alpha_3)1000}{M_p m_3 f_{3\pm}^2}. \quad (3.3)$$

Это соотношение в системе уравнений (3.2) приводит к следующим выражениям для α_1 и α_2 :

$$\alpha_1 = \frac{A - \sqrt{A^2 - 4[10^3 m_1 f_{1\pm}^2 (\alpha_3 - 1) - m_1 B]}(A + m_1 B)}{2[10^3 m_1 f_{1\pm}^2 (\alpha_3 - 1) - m_1 B]}, \quad (3.4)$$

$$\alpha_2 = \frac{A - \sqrt{A^2 - 4[10^3 m_2 f_{2\pm}^2 (\alpha_3 - 1) - m_2 B]}(A + m_2 B)}{2[10^3 m_2 f_{2\pm}^2 (\alpha_3 - 1) - m_2 B]},$$

где $A = 10^3 m_3 \alpha_3^2 f_{3\pm}^2$; $B = M_p m_3 \alpha_3^2 f_{3\pm}^2$.

Совместное решение этих уравнений и системы (3.1) при допущениях $f_{1\pm} \approx f_{2\pm} \approx \sqrt{f_{1\pm} f_{3\pm}} \approx \sqrt{f_{2\pm} f_{3\pm}}$ приводит к следующему результату:

$$\sqrt{1 - \alpha_3} = \frac{\Delta H_1 \sqrt{\frac{m_3}{m_2}} - \Delta H_2 \sqrt{\frac{m_3}{m_1}}}{\Delta H_1 - \Delta H_2}. \quad (3.5)$$

Найденное по этому уравнению значение α_3 позволяет определить по уравнению (3.3) ориентировочное значение $K_{\text{асс.}}$ (при этом величина $f_{3\pm}$ в первом приближении берётся для $\alpha_3 = 1$), а по нему – ориентировочные значения величин $\alpha_1, \alpha_2, f_{1\pm}, f_{2\pm}$. Затем решаются уравнения (3.4) с использованием полученных величин рациональных коэффициентов активности ионов ($f_{1\pm}$ и $f_{2\pm}$) и находятся уточнённые значения α_1 и α_2 , а затем – значения энтальпии и константы ассоциации.

В практических расчётах мы поступали описанным выше способом при $\alpha_3 < 0,98$. В случае $\alpha_3 > 0,98$, принимая во внимание погрешность находимых величин, считали, что раствор при концентрации m_3 не ассоциирован, т.е. $\alpha_3 = 1$. В данной ситуации система уравнений (3.1) и (3.2) упрощается:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta H_1 = (1 - \alpha_1)\Delta H_{\text{дисс.}} \\ \Delta H_2 = (1 - \alpha_2)\Delta H_{\text{дисс.}} \\ \frac{(1 - \alpha_1)[1000 + M_p m_1(1 + \alpha_1)]f_{1\text{и.п.}}}{\alpha_1^2 M_p m_1 f_{1\pm}^2} = \\ = \frac{(1 - \alpha_2)[1000 + M_p m_2(1 + \alpha_2)]f_{2\text{и.п.}}}{\alpha_2^2 M_p m_2 f_{2\pm}^2} \end{array} \right. \quad (3.6)$$

При допущении $\frac{f_{1\text{и.п.}}}{f_{1\pm}^2} = \frac{f_{2\text{и.п.}}}{f_{2\pm}^2}$ решением системы уравнений (3.6)

относительно $\Delta H_{\text{дисс.}}$ является квадратное уравнение:

$$\begin{aligned} & [m_2 \Delta H_1 - m_1 \Delta H_2 + 0,002 M_p m_1 m_2 (\Delta H_1 - \Delta H_2)] \Delta H_{\text{дисс.}}^2 + \\ & + [2 \Delta H_1 \Delta H_2 (m_1 - m_2) + 0,001 M_p m_1 m_2 (\Delta H_1^2 - \Delta H_2^2)] \Delta H_{\text{дисс.}} + \\ & + \Delta H_1 \Delta H_2 (m_2 \Delta H_2 - m_1 \Delta H_1) = 0 \end{aligned} \quad (3.7)$$

Действительным значением энтальпии диссоциации является то, которое при подстановке в систему уравнений (3.6) дает положительные значения степени диссоциации, не превышающие единицы.

Энтальпии разбавления растворов полностью ионизированного электролита рассчитывали по уравнению, приведённому и проанализированному в работе [102], основанному на втором приближении теории Дебая-Хюккеля. Необходимые для расчётов значения физико-химических характеристик воды, АН, ИП, смесей АН-вода и ИП-вода различного состава взяты из работ [103–108]; в расчетах расстояние наибольшего сближения ионов для водных растворов принято равным 0,4 нм, для остальных растворов – 0,5 нм; во всех случаях принимали $(\partial a / \partial T)_p = 0$.

Использованное для расчета энтальпий разбавления базируется на положениях, применяющих разложение экспоненциальной функции в ряд и ограничение двумя первыми членами разложения [86].

При расчете константы ассоциации значения $f_{\text{и.п.}}$ рациональных коэффициентов активности ионных пар принимались равными единице согласно рекомендациям работы [109].

Рациональный среднеионный коэффициент активности ионов рассчитывался на основании уравнения второго приближения теории Дебая-Хюккеля [68]:

$$\ln f_{\pm} = - \frac{\frac{1}{\nu} \sum_i \nu_i z_i^2 \sqrt{\left(\frac{2 \cdot 1000 N e^6}{64 \pi^2 (\epsilon \epsilon_0 k T)^3} \right) \sqrt{I}}}{1 + \sqrt{\left(\frac{2 \cdot 1000 N e^2}{\epsilon \epsilon_0 k T} \right) a \sqrt{I}}}, \quad (3.8)$$

где ν_i – числа катионов и анионов, возникающих при диссоциации одной молекулы электролита;

ν – общее число ионов, возникающих при диссоциации одной молекулы электролита;

z_i – валентность (заряд) i -го иона;

N – число Авогадро, моль⁻¹;

e – заряд электрона, Кл;

ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость растворителя;

ϵ_0 – диэлектрическая постоянная, Ф/м;

k – постоянная Больцмана, Дж/К;

T – температура, К;

a – расстояние наибольшего сближения ионов, м;

I – ионная сила раствора.

В свою очередь, ионная сила рассчитывается по следующему уравнению:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2, \quad (3.9)$$

где C_i – молярная концентрация i -го иона.

Взаимосвязь молярной и моляльной концентраций выражается следующим образом

$$C_i = \frac{m_i 1000\rho}{1000 + mM}, \quad (3.10)$$

где m_i – моляльная концентрация i -го иона;

ρ – плотность раствора, г/мл;

m – моляльная концентрация раствора электролита;

M – молекулярная масса электролита.

С учётом уравнения (3.10) выражение для расчёта ионной силы принимает вид:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \frac{1000\rho}{1000 + mM}. \quad (3.11)$$

Исходные данные для обработки представлены в таблицах 3.1 и 3.2.

Таблица 3.1 – Данные для расчёта констант и энтальпий ионной ассоциации исследованных ИЖ в воде и АН

$m_{\text{нач.}}$	$m_{\text{кон.}}$	$\Delta H_{\text{разб.}}$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{разб.ионов}}$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{разб.}} - \Delta H_{\text{разб.ионов}}$, кДж/моль
ИЖ-1-вода				
0,900	0,0026	-2,84±0,07	-0,84±0,09	-2,00±0,11
1,70	0,0025	-4,18±0,14	-0,98±0,10	-3,20±0,17
2,20	0,0021	-4,84±0,07	-1,04±0,10	-3,80±0,12
ИЖ-1-АН				
0,660	0,0031	-1,59±0,10	-0,44±0,05	-1,15±0,11
1,48	0,0034	-2,60±0,10	-0,60±0,06	-2,00±0,12
4,23	0,0038	-4,80±0,10	-1,00±0,10	-3,80±0,14
ИЖ-2-АН				
0,590	0,0025	-4,68±0,14	-0,45±0,05	-4,23±0,15
0,821	0,0019	-5,48±0,07	-0,48±0,05	-5,00±0,09
2,16	0,0025	-8,20±0,07	-0,70±0,07	-7,50±0,10
ИЖ-3-АН				
0,624	0,0028	-2,24±0,10	-0,44±0,05	-1,80±0,11
1,36	0,0031	-3,56±0,07	-0,56±0,06	-3,00±0,09
2,14	0,0028	-4,48±0,07	-0,67±0,07	-3,81±0,10

Таблица 3.2 – Данные для расчёта константы и энтальпии ионной ассоциации ИЖ-1 в смеси ИП-вода, содержащей 50,0 мол.% ИП

$m_{\text{нач.}}$	$m_{\text{кон.}}$	$\Delta H_{\text{разб.}}$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{разб.ионов}}$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{разб.}} - \Delta H_{\text{разб.ионов}}$, кДж/моль
0,835	0,0019	$-3,53 \pm 0,06$	$-5,03 \pm 0,50$	$1,50 \pm 0,50$
0,613	0,0019	$-3,54 \pm 0,06$	$-4,74 \pm 0,47$	$1,20 \pm 0,47$
0,424	0,0020	$-3,20 \pm 0,06$	$-4,15 \pm 0,42$	$0,95 \pm 0,42$

Значения, представленные в этих таблицах, были обработаны по методике, изложенной выше. Полученные при этом термодинамические характеристики ионной ассоциации представлены в таблицах 3.3 и 3.4.

Весь экспериментальный материал уверенно обрабатывается в рамках представлений об одностадийном механизме ассоциации во всем исследованном диапазоне концентраций электролитов. Необходимым условием такой обработки является постоянство знака величин разности $\Delta H_{\text{разб.}} - \Delta H_{\text{разб.ионов}}$ и более медленно изменение этой разности по сравнению с изменением концентрации.

Таблица 3.3 – Термодинамические характеристики ионной ассоциации исследованных ИЖ в смесях АН-вода при 298,15 К

Состав растворителя, мол.% АН	$\Delta H_{\text{асс.}}^{\circ}$, кДж/моль			$K_{\text{асс.}}$		
	ИЖ-1	ИЖ-2	ИЖ-3	ИЖ-1	ИЖ-2	ИЖ-3
0	$19,9 \pm 1,2$	$19,9 \pm 1,2$	$19,9 \pm 1,2$	$21,3 \pm 1,5$	$21,3 \pm 1,5$	$21,3 \pm 1,5$
20,0	$18,7 \pm 1,4$	$19,0 \pm 1,1$	$18,5 \pm 1,0$	26 ± 3	58 ± 5	33 ± 3
50,0	$17,0 \pm 1,7$	$17,7 \pm 0,9$	$16,5 \pm 0,8$	34 ± 4	113 ± 11	51 ± 6
80,0	$15,2 \pm 1,7$	$16,3 \pm 0,7$	$14,4 \pm 0,3$	41 ± 7	168 ± 17	68 ± 10
100,0	$14,0 \pm 2,1$	$15,4 \pm 0,5$	$13,0 \pm 0,2$	46 ± 7	205 ± 20	80 ± 10

Таблица 3.4 – Термодинамические характеристики ионной ассоциации исследованных ИЖ в смесях ИП-вода при 298,15 К

Состав растворителя, мол.% ИП	0	20,0	50,0	80,0	100
$\Delta H_{\text{асс.}}^{\circ}$, кДж/моль	$19,9 \pm 1,2$	$9,0 \pm 1,5$	$-7,2 \pm 1,2$	-24 ± 2	-35 ± 3
$K_{\text{асс.}}$	$21,3 \pm 1,5$	42 ± 7	170 ± 12	450 ± 45	700 ± 70

Константы и энтальпии ассоциации для ИЖ-2 и ИЖ-3 в водных растворах были приняты равными $21,3 \pm 1,5$ и $19,9 \pm 1,2$ кДж/моль, соответственно. Термодинамические характеристики (энтальпии и константы) ионной ассоциации ИЖ в смесях АН-вода определены интерполяцией между этими характеристиками для АН и воды пропорционально мольному составу растворителя.

Значение энтальпии ассоциации ИЖ-1 в смеси, содержащей 20,0 мол.% ИП, было найдено линейной интерполяцией между величинами, характерными для воды и смеси, содержащей 50,0 мол.% ИП. Аналогично, значения энтальпий ионной ассоциации ИЖ-1 в ИП и смеси, содержащей 80,0 мол.% ИП, получены линейной экстраполяцией названной зависимости от мольного содержания спирта. Величины констант ассоциации ИЖ-1 для ИП и смесей ИП-вода были оценены на основе изодиэлектрического правила из найденных нами констант ионной ассоциации ИЖ-1 в воде и смеси ИП-вода, содержащей 50,0 мол.% ИП. Наконец, все термодинамические характеристики ионной ассоциации ИЖ-2 и ИЖ-3 в ИП и его смесях с водой были приняты равными таковым для ИЖ-1.

3.2 Методика определения стандартной энтальпии растворения

Стандартные энтальпии растворения были рассчитаны с учетом полученных в разделе 3.1 характеристик ассоциации ионов по уравнению 1.16, при этом $\Delta H_{\text{разб.ионов}}_{m \rightarrow 0}$ находили по уравнению, основанному на втором приближении теории Дебая–Хюккеля. Экспериментальная величина энтальпии растворения при моляльности раствора электролита m приведены в таблицах 2.10–2.12, 2.15 и 2.16. Поскольку для всех исследованных случаев не наблюдается концентрационной зависимости энтальпий растворения, хотя концентрации растворов менялись до 3-х раз, это позволяет привести в таблицах средние величины. Все промежуточные величины и найденные стандартные энтальпии растворения представлены в таблицах 3.5–3.7.

Таблица 3.5 – Характеристики ассоциации и стандартные энтальпии растворения ИЖ в индивидуальных растворителях

Система	ΔH_m , кДж/моль	$m_{p-ра}$	α	$(1 - \alpha)\Delta H_{дисс.}$, кДж/моль	$\Delta H_{разб.ионов}$, $m \rightarrow 0$ кДж/моль	ΔH_{∞}^o , кДж/моль
ИЖ-1-вода	0,572±0,015	0,0028	0,999	-0,02±0,003	-0,09±0,01	0,46±0,02
ИЖ-2-вода	2,50±0,17	0,0031	0,999	-0,02±0,003	-0,10±0,01	2,38±0,17
ИЖ-3-вода	3,13±0,20	0,0024	0,999	-0,02±0,003	-0,09±0,01	3,02±0,20
ИЖ-1-АН	-4,02±0,10	0,0037	0,990	-0,14±0,02	-0,07±0,01	-4,23±0,10
ИЖ-2-АН	-0,91±0,04	0,0025	0,971	-0,45±0,06	-0,05±0,01	-1,41±0,07
ИЖ-3-АН	-0,76±0,03	0,0030	0,986	-0,18±0,03	-0,06±0,01	-1,00±0,04
ИЖ-1-ИП	13,1±0,3	0,0041	0,875	4,4±0,4	-2,6±0,3	14,9±0,6
ИЖ-2-ИП	19,4±0,3	0,0028	0,91	3,2±0,3	-2,1±0,2	20,5±0,5
ИЖ-3-ИП	21,9±0,3	0,0029	0,91	3,2±0,3	-2,1±0,2	23,0±0,5

Таблица 3.6 – Характеристики ассоциации и стандартные энтальпии растворения ИЖ в смесях АН-вода различного состава

Система	ΔH_m , кДж/моль	$m_{p-ра}$	α	$(1 - \alpha)\Delta H_{дисс.}$, кДж/моль	$\Delta H_{разб.ионов}$, $m \rightarrow 0$ кДж/моль	ΔH_{∞}^0 , кДж/моль
ИЖ-1-смесь АН-вода (20,0 мол.% АН)	7,61±0,05	0,0026	0,992	-0,060±0,006	-0,080±0,008	7,47±0,05
ИЖ-1-смесь АН-вода (50,0 мол.% АН)	4,75±0,05	0,0027	0,995	-0,080±0,008	-0,007±0,007	4,60±0,05
ИЖ-1-смесь АН-вода (80,0 мол.% АН)	-4,69±0,05	0,0031	0,998	-0,12±0,01	-0,060±0,006	-4,87±0,05
ИЖ-2-смесь АН-вода (20,0 мол.% АН)	17,7±0,3	0,0020	0,993	-0,11±0,01	-0,060±0,006	17,5±0,3
ИЖ-2-смесь АН-вода (50,0 мол.% АН)	5,73±0,11	0,0018	0,985	-0,24±0,02	-0,060±0,006	5,43±0,11
ИЖ-2-смесь АН-вода (80,0 мол.% АН)	2,07±0,03	0,0025	0,977	-0,37±0,04	-0,060±0,006	1,64±0,05
ИЖ-3-смесь АН-вода (20,0 мол.% АН)	20,4±0,3	0,0015	0,996	-0,050±0,05	-0,007±0,007	20,3±0,3
ИЖ-3-смесь АН-вода (50,0 мол.% АН)	7,93±0,06	0,0020	0,993	-0,10±0,01	-0,060±0,006	7,77±0,06
ИЖ-3-смесь АН-вода (80,0 мол.% АН)	4,50±0,06	0,0026	0,983	-0,15±0,03	-0,050±0,005	4,30±0,07

Таблица 3.7 – Характеристики ассоциации и стандартные энтальпии растворения ИЖ в смесях ИП-вода различного состава

Система	ΔH_m , кДж/моль	$m_{p-ра}$	α	$(1 - \alpha)\Delta H_{дисс.}$, кДж/моль	$\Delta H_{разб.ионов}$, $m \rightarrow 0$ кДж/моль	ΔH_{∞}^0 , кДж/моль
ИЖ-1-смесь ИП вода (20,0 мол.% ИП)	17,0±0,3	0,0024	0,995	-0,05±0,01	-0,27±0,03	16,7±0,3
ИЖ-1-смесь ИП-вода (50,0 мол.% ИП)	7,78±0,03	0,0032	0,986	0,10±0,01	-1,00±0,10	6,88±0,10
ИЖ-1-смесь ИП-вода (80,0 мол.% ИП)	4,69±0,06	0,0034	0,96	0,96±0,10	-1,9±0,2	3,75±0,23
ИЖ-2-смесь ИП-вода (20,0 мол.% ИП)	22,8±0,3	0,0020	0,996	-0,04±0,01	-0,25±0,03	22,5±0,3
ИЖ-2-смесь ИП-вода (50,0 мол.% ИП)	15,8±0,3	0,0018	0,99	0,07±0,01	-0,75±0,07	15,1±0,3
ИЖ-2-смесь ИП-вода (80,0 мол.% ИП)	15,4±0,3	0,0021	0,98	0,48±0,04	-1,52±0,15	14,4±0,3
ИЖ-3-смесь ИП-вода (20,0 мол.% ИП)	22,4±0,3	0,0018	0,996	-0,04±0,01	-0,24±0,03	22,1±0,3
ИЖ-3-смесь ИП-вода (50,0 мол.% ИП)	18,5±0,3	0,0022	0,995	0,04±0,01	-0,26±0,02	18,3±0,3
ИЖ-3-смесь ИП-вода (80,0 мол.% ИП)	15,3±0,3	0,0022	0,98	0,48±0,04	-1,52±0,15	14,3±0,3

3.3 Зависимости энтальпий растворения исследованных ИЖ в смесях АН-вода и ИП-вода от состава растворителя

На рисунках 3.1 и 3.2 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 [110] и объясняются структурными особенностями смешанных растворителей.

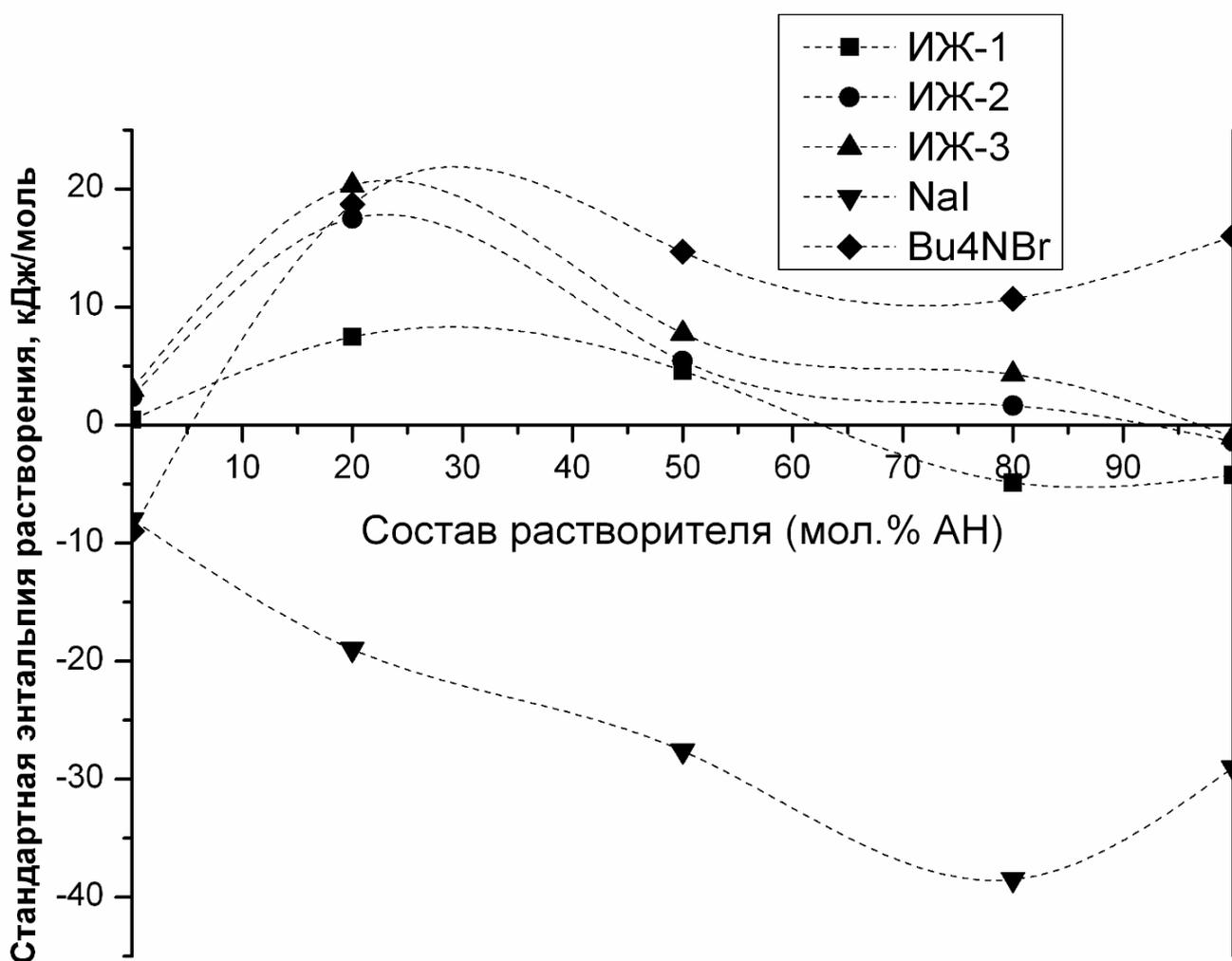


Рисунок 3.1 – Зависимости стандартных энтальпий растворения исследованных ИЖ, йодида натрия (NaI) и бромиды тетрабутиламмония (Bu₄NBr) в смесях АН-вода от состава смешанного растворителя

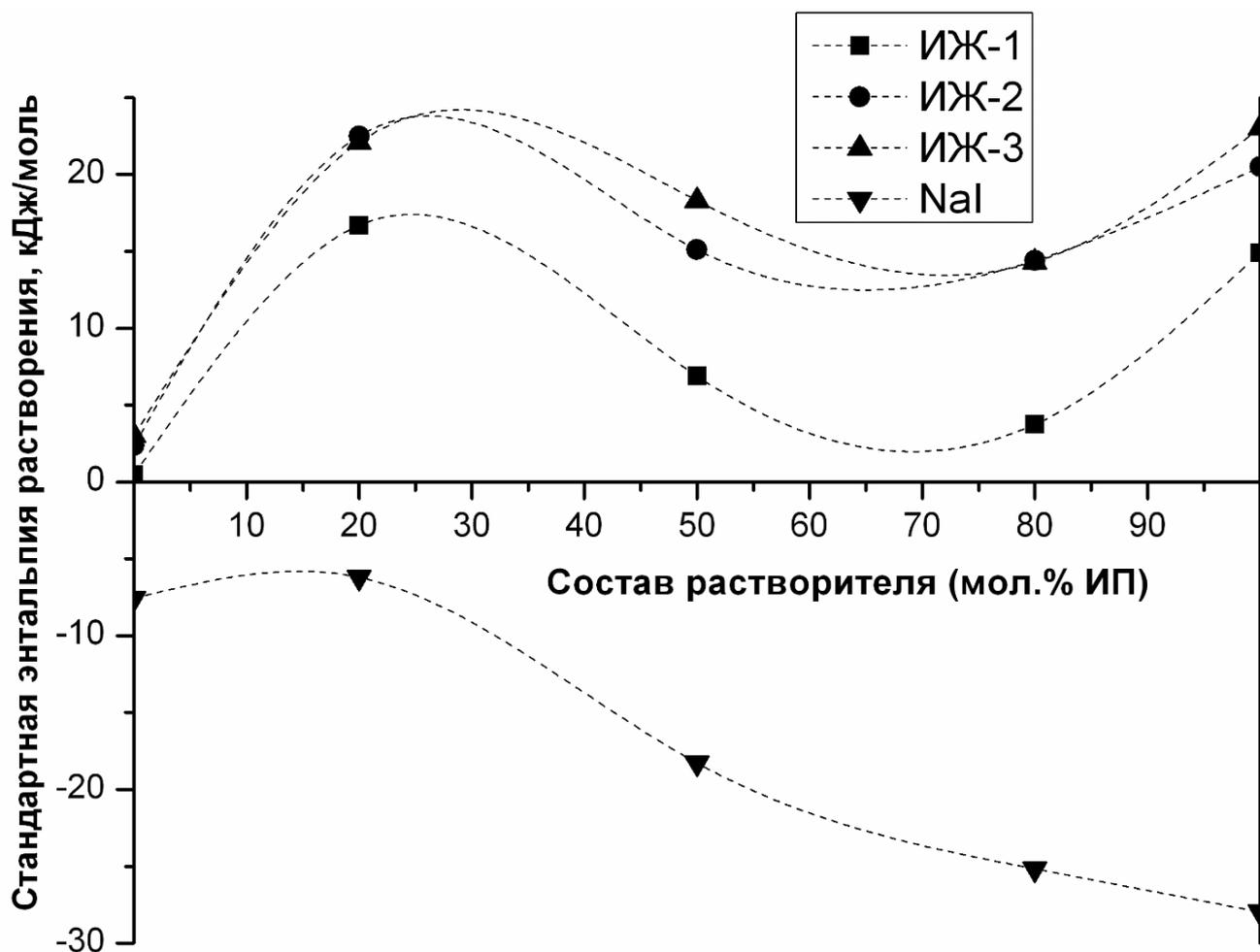


Рисунок 3.2 – Зависимости стандартных энтальпий растворения исследованных ИЖ и йодида натрия (NaI) в смесях ИП-вода от состава смешанного растворителя

В таблицах 3.8 и 3.9 представлены энтальпии переноса ИЖ из воды в неводные и смешанные растворители (рассчитанные как разность стандартной энтальпии растворения в соответствующем растворителе и стандартной энтальпии растворения в воде), а в таблицах 3.10 и 3.11 – разности в энтальпиях переноса пар ионов. Последние величины найдены на основе соотношений 3.12:

$$\Delta(\Delta H_{\text{пер.}}^{\circ})_{\text{OTf}^{-} \rightarrow \text{NTf}_2^{-}} = \Delta H_{\text{пер.}}^{\circ}(\text{ИЖ} - 2) - \Delta H_{\text{пер.}}^{\circ}(\text{ИЖ} - 1); \quad (3.12)$$

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

Таблица 3.8 – 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 3.9 – 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 3.10 – 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 3.11 – 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.

Напомним об относительно невысокой растворимости исследованных ИЖ 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. Данные по растворимости ИЖ в различных растворителях [35] в целом подтверждают высказанные соображения.

Таким образом, можно сделать предварительный вывод, что сольватация 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.

4 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.% ИП; на основе этих величин по разработанной ранее методике вычислены энтальпии и константы ионной ассоциации ИЖ 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. 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 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. Сделан общий вывод, что три изученных ИЖ по крайней мере в АН, ИП и их смесях с водой ведут себя как традиционные электролиты.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

α	–	степень диссоциации ионных пар;
δ	–	поправка на теплообмен;
ΔH_m	–	экспериментальная величина энтальпии растворения при моляльности m ;
ΔH_∞°	–	стандартная энтальпия растворения;
$\Delta H_{\text{асс.}}^\circ$	–	стандартная энтальпия ассоциации;
$\Delta H_{\text{дисс.}}$	–	энтальпия диссоциации ионных пар;
$\Delta(\Delta H_{\text{пер.}}^\circ)$	–	разности в энтальпиях переноса пар ионов;
$\Delta H_{\text{разб.}}$	–	энтальпия разбавления;
$\Delta H_{\text{разб.ионов}}$	–	энтальпия разбавления ионов;
$\Delta R_{\text{испр.}}$	–	исправленное изменение сопротивления термометра;
ε	–	относительная диэлектрическая проницаемость растворителя;
ε_0	–	диэлектрическая постоянная;
σ	–	среднеквадратичное отклонение среднего значения;
$\sigma \cdot t_{0,05}$	–	доверительный интервал среднего значения;
f_{\pm}	–	рациональный коэффициент активности ионов;
$f_{\text{и.п.}}$	–	рациональный коэффициент активности ионной пары;
g	–	навеска ИЖ;
k	–	постоянная Больцмана;

$K_{\text{асс.}}$	– константа ассоциации;
m	– молярная концентрация;
Q	– количество теплоты;
RTIL	– Room Temperature Ionic Liquid(s), ионная(ые) жидкость(и) с температурой плавления ниже комнатной;
t_0	– начальная температура главного периода калориметрического опыта;
W	– тепловое значение калориметра;
АН	– ацетонитрил;
ИЖ	– ионная(ые) жидкость(и);
ИЖ-1	– трифторметансульфонат 1-бутил-3-метилимидазолия ([C ₄ mim]OTf);
ИЖ-2	– бис(трифторметилсульфонил)амид 1-бутил-3-метилимидазолия ([C ₄ mim]NTf ₂);
ИЖ-3	– бис(трифторметилсульфонил)амид 1-бутил-3-метилпиридиния ([C ₄ mпу]NTf ₂);
ИП	– изопропанол.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Асланов Л. А., Захаров М. А., Абрамычева Н. Л. Ионные жидкости в ряду растворителей. М.: Изд-во МГУ, 2005. 272 с.
2. Walden P. Ueber die Molekulargrösse und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzenen Salze // Bull. Acad. Impér. Sci., St. Pétersburg. 1914. V. 8. P. 405–422.
3. Wilkes J. S., Levisky J. A., Wilson R. A. et al. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis // Inorg. Chem. 1982. V. 21. P. 1263–1264.
4. Kerton F. M. Alternative Solvents for Green Chemistry. Cambridge: RSC Publishing, 2009. 226 p.
5. Hunt P. A., Kirchner B., Welton T. Characterizing the electronic structure of ionic liquids: An examination of the 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ion pair // Chem. Eur. J. 2006. V. 12. P. 6762–6775.
6. Reichardt C. Polarity of ionic liquids determined empirically by means of solvatochromic pyridinium N-phenolate betaine dyes // Green Chem. 2005. V. 7. P. 339–351.
7. Huang J.-F., Chen P.-Y., Sun I.-W. et al. NMR evidence of hydrogen bonding in 1-ethyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborate room temperature ionic liquids // Inorganica Chimica Acta. 2001. V. 320. P. 7–11.
8. Köddermann T., Wertz C., Heintz A. Ion-pair formation in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(triflyl)imide as a function of temperature and concentration // ChemPhysChem. 2006. V.7. P. 1944–1949.
9. Gonfa G., Bustam M.A., Man Z. et al. Unique structure and solute–solvent interaction in imidazolium based ionic liquids: A review // Asian Transactions on Engineering. 2011. V. 1. P. 24–34.

10. Wang Y. T., Voth G. A. Unique spatial heterogeneity in ionic liquids // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. P. 12192–12193.
11. Wang Y. T., Voth G. A. Tail aggregation and domain diffusion in ionic liquids // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. P. 18601–18608.
12. Shimizu K., Gomes M. F. C., Padua A. A. H. et al. Three commentaries on the nano-segregated structure of ionic liquids // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM.* 2010. V. 946. P. 70–76.
13. Shigeto S., Hamaguchi H.-O. Evidence for mesoscopic local structures in ionic liquids: CARS signal spatial distribution of $C_n\text{mim}[\text{PF}_6]$ ($n = 4,6,8$) // *Chemical Physics Letters.* 2006. V. 427. P. 329–332.
14. Iwata K., Okajima H., Saha S. et al. Local structure formation in alkyl-imidazolium-based ionic liquids as revealed by linear and nonlinear Raman spectroscopy // *Acc. Chem. Res.* 2007. V. 40. P. 1174–1181.
15. Deetlefs M., Hardacre C., Nieuwenhuyzen M. et al. Liquid Structure of the ionic liquid 1,3-dimethylimidazolium bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}amide // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. P. 12055–12061.
16. Triolo A., Russina O., Bleif H.-J. et al. Nanoscale segregation in room temperature ionic liquids // *J. Phys. Chem. B.* 2007. V. 111. P. 4641–4644.
17. Lopes J. N. A. C., Padua A. A. H. Nanostructural organization in Ionic liquids // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. P. 3330–3335.
18. Zhao W., Leroy F., Heggen B. et al. Are there stable ion-pairs in room-temperature ionic liquids? Molecular dynamics simulations of 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 15825–15833.
19. Noda A., Hayamizu K., Watanabe M. Pulsed-gradient spin-echo ^1H and ^{19}F ionic diffusion coefficient, viscosity, and ionic conductivity of non-chloroaluminate room-temperature ionic liquid // *J. Phys. Chem. B.* 2001. V. 105. P. 4603–4610.
20. Katoh R., Hara M., Tsuzuki S. Ion pair formation in [bmim]I ionic liquids // *J. Phys. Chem. B.* 2008. V. 112. P. 15426–15430.

21. Tokuda H., Tsuzuki S., Susan M. A. B. H. et al. How ionic are room-temperature ionic liquids? An indicator of the physicochemical properties // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. P. 19593–19600.
22. Schröder C., Rudas T., Steinhauser O. Simulation studies of ionic liquids: Orientational correlations and static dielectric properties // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 125. P. 244506–244510.
23. Schröder C., Wakai C., Weingartner H. et al. Collective rotational dynamics in ionic liquids: A computational and experimental study of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate // *J. Chem. Phys.* 2007. V. 126. P. 084511.
24. Shiflett M. B., Niehaus A. M. S., Yokozeki A. Liquid-liquid equilibria in binary mixtures containing chlorobenzene, bromobenzene, and iodobenzene with ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl)imide // *J. Chem. Eng. Data*. 2009. V. 54. P. 2090–2094.
25. Poepolo M. G. D., Voth G. A. On the structure and dynamics of ionic liquids // *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108. P. 1744–1752.
26. Napiot P., Lagrost C. Electrochemical reactivity in room-temperature ionic liquids // *Chem. Rev.* 2008. V. 108. P. 2238–2264.
27. Шведене Н. В., Чернышев Д. В., Плетнев И. В. Ионные жидкости в электрохимических сенсорах // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева)*. 2008. № 2. С. 80–91
28. Larsen A. S., Holbrey J. D., Tham F. S. et al. Designing ionic liquids: imidazolium melts with inert carborane anions // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. P. 7264–7272.
29. Fannin A. A., Floreani D. A., King L. A. et al. Properties of 1,3-dialkylimidazolium chloride-aluminum chloride ionic liquids. 2. Phase transitions, densities, electrical conductivities, and viscosities // *J. Phys. Chem.* 1984. V. 88. P. 2614–2621.
30. Ngo H. L., LeCompte K., Hargens L. Thermal properties of imidazolium ionic liquids // *Thermochimica Acta*. 2000. V. 357-358. P. 97-102.

31. Wilkes J. S. A short story of ionic liquids – from molten salts to neoteric solvents // *Green Chemistry*. 2002. V. 4. P. 73–80.
32. Kosmulski M., Gustafsson J., Rosenholm J. B. Thermal stability of low temperature ionic liquids revisited // *Thermochimica Acta*. 2004. V. 412. P. 47–53.
33. Khupse N. D., Kumar A. Ionic liquids: new materials with wide applications // *Indian Journal of Chemistry*. 2010. V. 49A. P. 635–648.
34. Zhang S., Sun N., He X. et al. Physical properties of ionic liquids: Database and evaluation // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2006. V. 35. P. 1475–1517.
35. Bonhôte P., Dias A.-P., Papageorgiou N. et al. Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts // *Inorgan. Chem.* 1996. V. 35. P. 1168–1178.
36. Jiqin Z., Jian C., Chengyue L. Viscosities and interfacial properties of 1-methyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate and 1-isobutenyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquids // *J. Chem. Eng. Data*. 2007. V. 52. P. 812–816.
37. Dzyuba S. V., Bartsch R. A. 1-Alkyl(aralkyl)-3-methylimidazolium hexafluorophosphates and bis(trifluoromethylsulfonyl) imides on physical properties of the ionic liquids // *ChemPhysChem*. 2002. V. 3. P. 161–166.
38. Every H. A., Bishop A. G., MacFarlane D. R. et al. Transport properties in a family of dialkylimidazolium ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004. V. 6. p. 1758–1765.
39. Fitchett B. D., Knepp T. N., Conboyz J. C. 1-Alkyl-3-methylimidazolium bis(perfluoroalkylsulfonyl)imide water-immiscible ionic liquids // *J. Electrochem. Soc.* 2004. V. 151. P. E219–E225.
40. Tokuda H., Hayamizu K., Ishii K. et al. Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 1. Variation of anionic species // *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108. P. 16593–16600.
41. Forsyth C. M., MacFarlane D. R., Golding J. J. et al. Structural characterization of novel ionic materials incorporating the bis(trifluoromethanesulfonyl)amide anion // *Chem. Mater.* 2002. V. 14. P. 2103–2108.
42. Izgorodina E. I., Forsyth M., MacFarlane D. R. Towards a better understanding of 'delocalized charge' in ionic liquid anions // *Aust. J. Chem.* 2007. V. 60. P. 15–20.

43. Tokuda H., Hayamizu K., Ishii K. et al. Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 2. Variation of alkyl chain length in imidazolium cation // *J. Phys. Chem. B*. 2005. V. 109. P. 6103–6110.
44. Huddleston J. G., Visser A. E., Reichert W. M. et al. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation // *Green Chem.* 2001. V. 3. P. 156–164.
45. Papaiconomou N., Salminen J., Lee J.-M. et al. Physicochemical properties of hydrophobic ionic liquids containing 1-octylpyridinium, 1-octyl-2-methylpyridinium, or 1-octyl-4-methylpyridinium cations // *J. Chem. Eng. Data*. 2007. V. 52. P. 833–840.
46. Hunt P. A. Why does a reduction in hydrogen bonding lead to an increase in viscosity for the 1-butyl-2,3-dimethyl-imidazolium-based ionic liquids? // *J. Phys. Chem. B*. 2007. V. 111. P. 4844–4853.
47. Galinski M., Lewandowski A., Stepniak I. Ionic liquids as electrolytes // *Electrochim. Acta*. 2006. V. 51. P. 5567–5580.
48. MacFarlane D., Sun J., Golding J. J. et al. High conductivity molten salts based on the imide ion // *Electrochim. Acta*. 2000. V. 45. P. 1271–1278.
49. Every H. A., Bishop A. G., Forsyth M. et al. Ion diffusion in molten salt mixtures // *Electrochim. Acta*. 2000. V. 45. P. 1279–1284.
50. MacFarlane D., Meakin P., Amini N. et al. Pyrrolidinium imides: A new family of molten salts and conductive plastic crystal phases // *J. Phys. Chem. B*. 1999. V. 103. P. 4164–4170.
51. Matsumoto H., Yanagida M., Tanimoto K. et al. Highly conductive room temperature molten salts based on small trimethylalkylammonium cations and bis(trifluoromethylsulfonyl)imide // *Chem. Lett*. 2000. V. 29. P. 922–923.
52. MacFarlane D., Golding J. J., Forsyth S. et al. Low viscosity ionic liquids based on organic salts of the dicyanamide anion // *Chem. Commun.* 2001. V. 16. P. 1430–1431.

53. Yoshida Y., Baba O., Saito G. Ionic liquids based on dicyanamide anion: Influence of structural variations in cationic structure on ionic conductivity // *J. Phys. Chem. B.* 2007. 111. P. 4742–4749.
54. McEwen A. B., Ngo H. L., LeCompte K. et al. Electrochemical properties of imidazolium salt electrolytes for electrochemical capacitor applications // *J. Electrochem. Soc.* 1999. V. 146. P. 1687–1695.
55. Sun J., Forsyth M., MacFarlane D. J. Room-temperature molten salts based on the quaternary ammonium ion // *Phys. Chem. B.* 1998. V. 102. P. 8858–8864.
56. Hyk W., Caban K., Donten M. et al. Properties of microlayers of ionic liquids generated at microelectrode surface in undiluted redox liquids. Part II // *J. Phys. Chem. B.* 2001. V. 105. P. 6943–6949.
57. Egashira M., Okada S., Yamaki J.-I. et al. Effect of small cation addition on the conductivity of quaternary ammonium ionic liquids // *Electrochim. Acta.* 2005. V. 50. P. 3708–3712.
58. Zheng H., Zhang H., Fu Y. et al. Temperature effects on the electrochemical behavior of spinel LiMn_2O_4 in quaternary ammonium-based ionic liquid electrolyte // *J. Phys. Chem. B.* 2005. V. 109. P. 13676–13684.
59. Lee S.-Y., Yong H. H., Lee Y. J. et al. Two-cation competition in ionic-liquid-modified electrolytes for lithium ion batteries // *J. Phys. Chem. B.* 2005. V. 109. P. 13663–13667.
60. Suarez P. A. Z., Consorti C. S., de Souza R. F. et al. Electrochemical behavior of vitreous glass carbon and platinum electrodes in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium trifluoroacetate // *J. Braz. Chem. Soc.* 2002. V. 13. P. 106–109.
61. Xiao L., Johnson K. E. Electrochemistry of 1-butyl-3-methyl-1H-imidazolium tetrafluoroborate ionic liquid // *J. Electrochem. Soc.* 2003. V. 150. P. E307–E311.
62. Buzzeo M. C., Hardacre C., Compton R. G. Extended electrochemical windows made accessible by room temperature ionic liquid/organic solvent electrolyte systems // *ChemPhysChem.* 2006. V. 7. P. 176–180.

63. Reichardt C., Welton T. Solvents and solvent effects in organic chemistry. Weinheim: Wiley-VCH, 2011. 718 p.
64. Li W., Zhang Z., Han B. et al. Effect of water and organic solvents on the ionic dissociation of ionic liquids // *J. Phys. Chem. B.* 2007. V. 111. P. 6452–6456.
65. Cammarata L., Kazarian S. G., Salter P. A. et al. Molecular states of water in room temperature ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. V. 3. P. 5192–5200.
66. Zheng Y.-Zh., Wang N.-N., Luo Ju.-J. et al. Hydrogen-bonding interactions between [BMIM][BF₄] and acetonitrile // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. V. 15. P. 18055–18064.
67. IUPAC. Compendium of chemical terminology (the “Gold Book”) / McNaught A. D., Wilkinson A. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997. 464 p.
68. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия. М.: Химия, КолосС, 2006. 672 с.
69. Marcus Y., Hefter G. Ion pairing // *Chem. Rev.* 2006. V. 106. P. 4585–4621.
70. Bjerrum N. Untersuchungen über Ionennassoziation. *Kong. Danske Vidensk. Meddelelser. Math-phys. Kl.* 1926. V. 7. P. 3–48.
71. Fuoss R. M. Ionic association. III. The equilibrium between ion pairs and free ions // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. V. 80. P. 5059–5061.
72. Barthel J. The temperature dependence of the properties of electrolyte solutions. I. A semi-phenomenological approach to an electrolyte theory including short range forces // *J. Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 1979. V. 83. P. 252–257.
73. Krienke H., Barthel J. MSA models of ion association in electrolyte solutions // *Z. Phys. Chem.* 1998. V. 204. P. 71–83.
74. Krienke H., Barthel J. Association concepts in electrolyte solutions // *J. Mol. Liq.* 1998. V. 78. P. 123–138.
75. Avent A. G., Chaloner P. A., Day M. P. et al. Evidence for hydrogen bonding in solutions of 1-ethyl-3-methylimidazolium halides, and its implications for room-temperature halogenoaluminate(III) ionic liquids // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1994. V. 23. P. 3405–3413.

76. Калугин О. Н., Вьюнник И. Н. Некоторые вопросы обработки кондуктометрических данных. 1. Алгоритм оптимизации для симметричных электролитов // Журнал общей химии. 1989. № 7. С. 1628–1632.
77. Артемкина Ю. М., Ворошилова Ю. В., Плешкова Н. В. и др. Ассоциация некоторых ионных жидкостей в ацетонитриле по данным кондуктометрических измерений // Успехи в химии и химической технологии. 2008. № 3. С. 11–16.
78. H. Wang, J. Wang, Zhang Sh. et al. Ionic association of the ionic liquids $[C_4mim][BF_4]$, $[C_4mim][PF_6]$, and $[C_nmim]Br$ in molecular solvents // ChemPhysChem. 2009. V. 10. P. 2516–2523.
79. Kalugin O. N., Voroshylova I. V., Riabchunova A. V. et al. Conductometric study of binary systems based on ionic liquids and acetonitrile in a wide concentration range // Electrochimica Acta. 2013. V. 105. P. 188–199.
80. Bešter-Rogač M., Stoppa A., Hunger J. et al. Association of ionic liquids in solution: a combined dielectric and conductivity study of $[bmim][Cl]$ in water and in acetonitrile // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 1. P. 17588–17598.
81. Bešter-Rogač M., Stoppa A., Buchner R. Ion Association of Imidazolium Ionic Liquids in Acetonitrile // Phys. Chem. B. 2014. V. 118. P. 1426–1435.
82. Shekaari H., Mansoori Y., Sadeghi R. Density, speed of sound, and electrical conductance of ionic liquid 1-hexyl-3-methyl-imidazolium bromide in water at different temperatures // J. Chem. Thermodyn. 2008. V. 40. P. 852–859.
83. Tubbs J. D., Hoffmann M. M. Ion-pair formation of the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(triflyl)imide in low dielectric media // J. Solution Chem. 2004. V. 33. P. 381–394.
84. Larson J. W., Hepler L. G. Solute-solvent interactions. N. Y.: Marcel Dekker. 1969. 313 p.
85. Соловьев С. Н. Ассоциация ионов и концентрационная зависимость теплоемкости растворов электролитов // Ж. физ. химии. 1998. № 9. С. 1625–1627.

86. Соловьев С. Н., Хекало Т. В. Определение термодинамических характеристик ассоциации электролитов в растворе на основе термохимических измерений // Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1989. № 158. С. 129–138.
87. Хекало Т. В., Соловьев С. Н. Ассоциация ионов в неводных растворах 1-1 электролитов по данным термохимических измерений. М., 1989. 12 с. – Деп. в ВИНТИ 14.07.89, № 4711.
88. Хекало Т. В., Соловьев С. Н. Закономерности в термодинамических характеристиках ассоциации ионов в неводных и смешанных растворах 1-1 электролитов. М., 1990. – Деп. в ВИНТИ 27.02.90, № 1138.
89. Хекало Т. В. Термодинамические характеристики ассоциации ионов в неводных и смешанных растворах галогенидов щелочных металлов и тетра-*n*-бутиламмония по данным термохимических измерений: дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1989. 210 с.
90. Соловьев С. Н., Привалова Н. М., Воробьев А. Ф. Относительно использования теории Дебая-Хюккеля для расчета энтальпий разбавления неводных растворов электролитов // Ж. физ. химии. 1976. № 10. С. 2719–2720.
91. Freire M. G., Neves C. M. S. S., Carvalho P. J. et al. Mutual solubilities of water and hydrophobic ionic liquids // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 13082–13089.
92. Freire M. G., Carvalho P. J., Gardas R. L. et al. Mutual solubilities of water and the [C_nmim][Tf₂N] hydrophobic ionic liquids // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. P. 1604–1610.
93. Freire M. G., Neves C. M. S. S., Shimizu K. et al. Mutual solubility of water and structural/positional isomers of N-alkylpyridinium-based ionic liquids // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. P. 15925–15934.
94. Guan W., Wang H., Li L. et al. Enthalpy of solution of the ionic liquid BMIBF₄ in water // Thermochimica Acta. 2005. V. 437. P. 196–197.

95. Waliszewski D., Stepniak I., Piekarski H. et al. Heat capacities of ionic liquids and their heats of solutions in molecular liquids // *Thermochimica Acta*. 2005. V. 433. P. 149–152.
96. Reis M., Leitao R. E., Martins F. Enthalpies of solution of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate in 15 solvents at 298,15 K // *J. Chem. Eng. Data*. 2010. V. 55. P. 616–620.
97. Лобова А. А. Ассоциация и сольватация иодидов натрия, калия, цезия и бромида калия в водных, изопропанольных и диметилформамидных растворах при 303,6 и 313,15 К по термодинамическим данным: дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1996. 115 с.
98. Фирер А. А. Стандартные энтальпии образования $(\text{XeF}_5)[\text{BF}_4]_{(\text{к})}$, $(\text{XeF}_5)_2[\text{MnF}_6]_{(\text{к})}$, $(\text{ClOF}_2)_2[\text{MnF}_6]_{(\text{к})}$ и $(\text{ClOF}_2)[\text{BF}_4]_{(\text{к})}$ при 298,15 К: дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2009. 94 с.
99. Корунов А. А. Термодинамические характеристики образования некоторых комплексных соединений золота(V), никеля(IV) и марганца(IV): дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013. 73 с.
100. Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф. Термохимия. М.: Изд-во МГУ им. М. В. Ломоносова, 1964. ч. 1. 302 с.
101. Термические константы веществ / Под ред. В. П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1981. Вып. 10. т. 2. 441 с.
102. Соловьев С. Н., Привалова Н. М., Воробьев А. Ф. Относительно использования теории Дебая-Хюккеля для расчета энтальпий разбавления неводных растворов электролитов // *Ж. физ. химии*. 1976. № 10. С. 2719–2720.
103. Moreau C., Douheret G. Thermodynamic behavior of water-acetonitrile mixtures. Excess volumes and viscosities // *Thermochimica Acta*. 1975. V. 13. P. 385–392.
104. Moreau C., Douheret G. Thermodynamic and physical behavior of water + acetonitrile mixtures. Dielectric properties // *J. Chem. Thermodyn.* 1976. V. 8. P. 403–410.

105. Dannhauser W., Bahe L. W. Dielectric constant of hydrogen bonded liquids. III. Superheated alcohols // *J. Chem. Phys.* 1964. V. 40. P. 3058–3066.
106. Голубев И. Ф., Васильковская Т. Н., Золин В. С. Плотность н-пропилового и изопропилового спиртов при различных температурах и давлениях // *Труды ГИАП.* 1979. № 54. С. 5–15.
107. Ахадов Я. Ю. Диэлектрические свойства бинарных растворов. М. : Наука, 1977. 399 с.
108. Pang F.-M., Seng C.-E., Teng T.-T. et al. Densities and viscosities of aqueous solutions of 1-propanol and 2-propanol at temperatures from 293.15 K to 333.15 K // *J. Mol. Liq.* 2007. V. 136. P. 71–78.
109. Marcus Y. On the activity coefficients of charge-symmetrical ion pairs // *J. Mol. Liq.* 2006. V. 123. P. 8–13.
110. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. М.: Химия, 1976. 328 с.