

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Короткова Екатерина Николаевна

**Электропроводность и термодинамические
характеристики ассоциации двух ионных
жидкостей в ацетонитриле и
диметилсульфоксиде и закономерности нагрева
растворов микроволновым излучением**

02.00.04 - физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
химических наук

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

Москва 2016

Содержание

1. Введение	4
2. Литературный обзор	8
2.1. Электропроводность растворов и ионных жидкостей	8
2.1.1. Электропроводность растворов электролитов	8
2.1.2. Некоторые результаты исследований электропроводности растворов и термодинамических параметров ассоциации	12
2.1.3. Электропроводность и ассоциация ионных жидкостей и их растворов	18
2.2. Диэлектрические характеристики и микроволновая химия	29
2.2.1. Дисперсия диэлектрической проницаемости	30
2.2.2. Высокочастотная электропроводность полярных растворителей и электропроводность растворов	34
2.2.3. Взаимодействие микроволнового излучения с веществом	37
2.2.4. Применение микроволнового излучения в химии и химической технологии	42
2.3. Выводы из обзора литературы	46
3. Экспериментальная часть	48
3.1. Характеристика объектов исследования и приготовление растворов	48
3.2. Методика эксперимента	52
3.2.1. Методика измерения электропроводности	52
3.2.2. Расчет термодинамических характеристик ассоциации	54
3.2.3. Методика исследования микроволнового нагрева	57
3.3. Результаты измерений	59
3.3.1. Результаты измерений электропроводности тригексилтетрадецилфосфоний бис{(трифторметил)сульфонил}имида и разбавленных растворов ионных жидкостей в ацетонитриле и диметилсульфоксиде	59
3.3.2. Результаты измерений электропроводности концентрированных растворов ионных жидкостей в ацетонитриле и диметилсульфоксиде	64

3.3.3. Результаты микроволнового нагревания.	69
3.4. Погрешности измерений и расчетов.	70
4. Обсуждение результатов.	73
4.1. Проводимость ионных жидкостей и их растворов в ацетонитриле и диметилсульфоксиде.	73
4.1.1. Зависимость электропроводности тригексилтетрадецилфосфоний бис {(трифторметил)}сульфонил}имида от температуры.	73
4.1.2. Зависимость проводимости разбавленных растворов ионных жидкостей от концентрации и температуры.	76
4.1.3. Термодинамические характеристики ассоциации.	79
4.1.4. Закономерности в электропроводности концентрированных растворов ионных жидкостей.	85
4.2. Высокочастотная проводимость и микроволновый нагрев.	97
4.2.1. Диэлектрические характеристики и высокочастотная электропроводность водных растворов.	97
4.2.2. Скорость высокочастотного нагревания и высокочастотная электропроводность.	104
5. Выводы.	111
Список литературы.	114
Приложение.	130

Список сокращений:

ЭП – электропроводность

ВЧ ЭП – высокочастотная электропроводность

ДП – диэлектрическая проницаемость

МВ – микроволновый (микроволновое)

СВЧ – сверхвысокие частоты

ИЖ – ионная жидкость (ионные жидкости)

АН – ацетонитрил

ДМСО – диметилсульфоксид

ДМФА – диметилформамид

ИЖ-1 - [P66614][NTf₂] – тригексилтетрадецилфосфоний бис {(трифторметил)}сульфонил}имид

ИЖ-2 - [BMPy]Cl- 1-бутил-3-метилпиридиний хлорид

1. Введение

Диссертационная работа является продолжением систематических исследований физико-химических свойств водных и неводных растворов электролитов и неэлектролитов, проводимых на кафедре общей и неорганической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Актуальность работы. Ионные жидкости (ИЖ) являются перспективными объектами научных исследований и химической технологии. Они очень удобны в использовании для проведения в них различных химико-технологических процессов, поскольку остаются жидкими в широком интервале температур, не летучи, не воспламеняются, термически очень устойчивы и менее токсичны по сравнению с другими органическими растворителями. Химические свойства ИЖ можно изменять в широких пределах, путем выбора и комбинации катионов и анионов.

Важнейшим вопросом химии ИЖ является изучение их ион-молекулярного состояния в растворах. Уникальность ИЖ состоит в том, что они одновременно являются растворителями и электролитами, растворенными в этих растворителях. Несмотря на то, что ИЖ и их растворы начинают находить практическое применение в различных процессах, физико-химические свойства ИЖ мало изучены. В особенности это касается состояния ИЖ в растворах. Поэтому актуальным является проведенное в настоящей работе изучение физико-химических свойств двух ИЖ в ацетонитриле (АН) и диметилсульфоксиде (ДМСО), в частности, зависимости проводимостей ИЖ от температуры, а для растворов ИЖ и от концентрации.

В перечень принятых Правительством РФ приоритетных технологических платформ вошла платформа «СВЧ технологии», которая предполагает применение микроволнового излучения для повышения эффективности технологических процессов. Для определения оптимальных условий поглощения микроволнового излучения растворами также требуется проведения исследований соответствующих физико-химических свойств этих растворов, в частности,

анализа зависимости высокочастотной проводимости растворов и растворителей от частоты и температуры.

Целью работы является исследование электропроводности (ЭП) разбавленных и концентрированных растворов двух ионных жидкостей в ацетонитриле и диметилсульфоксиде, определение термодинамических характеристик ассоциации, изучение поглощения энергии микроволнового излучения (МВ излучения) растворами этих ионных жидкостей и сопоставление полученных закономерностей с данными для водных растворов электролитов и неэлектролитов. Для достижения данной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Измерение электропроводности разбавленных растворов двух ИЖ в АН и ДМСО и определение на основе полученных данных термодинамических параметров ассоциации.

2. Измерение электропроводности концентрированных растворов двух ИЖ в АН и ДМСО и установление закономерностей изменения проводимости в широком интервале концентраций и температур.

3. Исследование поглощения энергии МВ излучения растворами ИЖ в АН и ДМСО, а также водными растворами некоторых электролитов и неэлектролитов на частоте 2455 МГц и сопоставление полученных закономерностей.

4. Определение оптимальных условий поглощения растворами энергии МВ излучение на частоте 2455 МГц.

Научная новизна работы. Впервые на основании кондуктометрических исследований определены термодинамические характеристики ассоциации тригексилтетрадецилфосфоний бис {(трифторметил)}сульфонил}имида (ИЖ-1) и 1-бутил-3-метилпиридиний хлорида (ИЖ-2) в АН и ДМСО и установлены закономерности изменения удельной ЭП концентрированных растворов этих ИЖ.

Впервые исследовано поглощение энергии МВ излучения растворов ИЖ-2 в АН и ДМСО, а также некоторых водных растворов электролитов и

неэлектролитов на частоте 2455 МГц. Установлена связь скорости поглощения энергии МВ излучения с диэлектрическими свойствами растворов.

Практическая значимость работы. Растворы электролитов и неэлектролитов находят широкое применение в научных исследованиях и в химической технологии. Для повышения эффективности химико-технологических процессов необходимо знать физико-химические свойства растворов и, в частности, состояние растворенного вещества в разбавленных и концентрированных растворах. Это, в первую очередь, касается растворов ИЖ, которые начинают широко применяться в научных исследованиях и технологической практике. Полученные данные по поглощению энергии МВ излучения исследуемыми растворами позволят выбрать оптимальные условия для интенсификации процессов наложением электромагнитных полей сверхвысоких частот (СВЧ). Полученный в работе численный материал – значения проводимости разбавленных и концентрированных растворов ИЖ в АН и ДМСО может использоваться в качестве справочного материала.

На защиту выносятся:

- результаты измерения ЭП разбавленных и концентрированных растворов двух ИЖ в АН и ДМСО,
- величины термодинамических характеристик ассоциации двух ИЖ в АН и ДМСО,
- результаты обобщения температурной и концентрационной зависимостей удельной ЭП концентрированных растворов двух ИЖ в АН и ДМСО,
- результаты определения скорости поглощения энергии МВ излучения растворами ИЖ-2 в АН и ДМСО, а также водных растворов некоторых электролитов и неэлектролитов,
- закономерности изменения скорости ВЧ нагревания исследуемых растворов в зависимости от их природы и состава.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (г. Суздаль, 2011 г.), III, IV, V, VI и VII Международной научно-технической

конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (г. Плес, Ивановская обл., 2011 – 2015 г.г.) , IV, V, VI и VII Международной конференции Российского химического общества имени Д.И. Менделеева (г. Москва, 2012 – 2015 г.г.), XII Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам» (г. Иваново, 2015 г.), VIII, IX, X и XI Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии (г. Москва, 2012 – 2015 г.г.).

Публикации по теме диссертации. Основное содержание работы опубликовано в 12 статьях, в числе которых 6 из перечня ВАК и 15 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 129 страницах и включает в себя 35 таблиц и 67 рисунков. Работа состоит из введения, четырех глав, списка цитированной литературы, включающего 157 наименований, и приложения. Общий объем работы – 164 страницы.

2. Литературный обзор

2.1. Электропроводность растворов и ионных жидкостей

По способности проводить электрический ток вещества делятся на два класса – проводники и диэлектрики. К проводникам относятся металлы, растворы электролитов и их расплавы. В свою очередь проводники в зависимости от природы носителей тока разделяют на проводники первого и второго рода. К проводникам первого рода относят металлы, носителями тока в которых являются электроны. Электропроводность металлов уменьшается при повышении температуры. К проводникам второго рода относят растворы и расплавы электролитов. Считается, что носителями тока в проводниках второго рода являются ионы, которые образуются при диссоциации электролитов. Полярные растворители не проводят электрический ток (являются диэлектриками). Это заключение справедливо лишь для постоянного тока и токов низкой частоты. В условиях воздействия токов высокой и сверхвысокой частот, как ниже будет показано, полярные растворители приобретают проводящие свойства.

2.1.1. Электропроводность растворов электролитов

Способность проводить электрический ток является важнейшим свойством растворов электролитов. Молярная проводимость λ связана с удельной электропроводностью (ЭП) κ соотношением:

$$\lambda = \kappa / C = \kappa V, \quad (2.1)$$

где C – концентрация (молярность или нормальность) раствора, V – разбавление. Если концентрация раствора выражена в моль/л, а удельная ЭП в См/см, то выражение (2.1) преобразуется к виду:

$$\lambda = 10^3 \kappa / C. \quad (2.2)$$

Удельная электропроводность раствора зависит от природы электролита и растворителя, а также от концентрации и температуры [1-4]. На рис. 2.1 представлена зависимость удельной и молярной ЭП некоторых водных растворов электролитов от концентрации [3]. Удельная и молярная ЭП водных растворов

кислот и оснований превышает таковую для солей. Это связано с более высокой подвижностью ионов водорода и гидроксила, что в свою очередь обусловлено особым механизмом их перемещения в растворе под действием электрического поля [4].

На кривых $\kappa - C$ (рис. 2.1а) при достаточной растворимости электролита наблюдается максимум. В разбавленных растворах с ростом концентрации число ионов как в растворах неассоциированных (сильных), так и в растворах ассоциированных (слабых) электролитов возрастает, что приводит к росту удельной ЭП. Дальнейшее повышение концентрации приводит к усилению ион-ионного взаимодействия и увеличению вязкости растворов, и, как следствие, уменьшению скорости движения ионов [4]. В результате в концентрированных растворах удельная ЭП начинает уменьшаться с ростом содержания электролита.

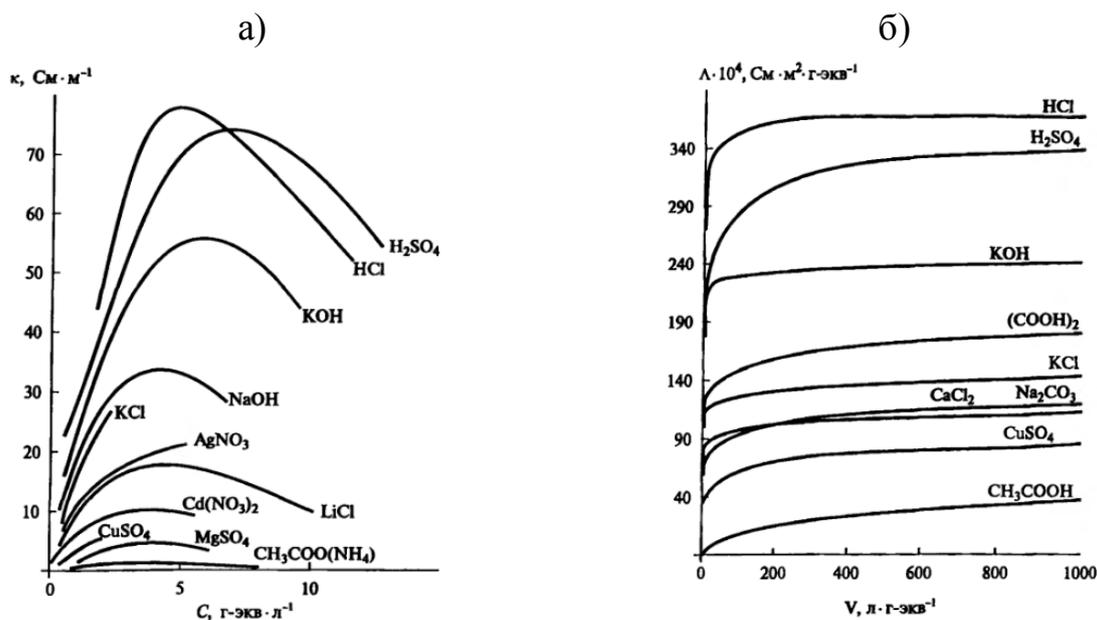


Рис. 2.1. Зависимость удельной ЭП некоторых водных растворов электролитов от концентрации (а) и молярной ЭП от разведения (б) [3]

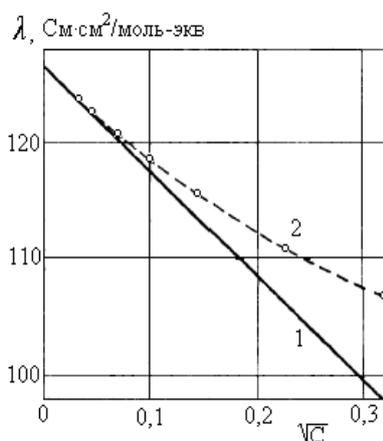
Существование рассматриваемого концентрационного максимума удельной ЭП в растворах сильных электролитов (рис. 2.1а) можно также объяснить на основании представлений о границе полной сольватации [5]. По достижении концентрации отвечающей границе полной сольватации все молекулы растворителя находятся в сольватных оболочках ионов. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к появлению ионов с неполной или отсутствующей

сольватной оболочкой, что вызывает их ассоциацию и, как следствие, снижение удельной ЭП.

На основе теории Дебая-Хюккеля Онзагер объяснил снижение молярной электропроводности с ростом концентрации в разбавленных растворах сильных электролитов электрофоретическим и релаксационным эффектами [1]. Для разбавленных растворов 1,1-валентных электролитов это снижение описывается уравнением Онзагера [2]:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - (A + B \lambda_{\infty})\sqrt{C}, \quad (2.3)$$

где A и B – константы, зависящие от температуры, диэлектрической проницаемости (ДП) и вязкости растворителя, λ_{∞} – молярная ЭП при бесконечном разведении. Соотношение Онзагера (2.3) не выполняется даже для разбавленных растворов, рис. 2.2 [6]. Установлено, что отклонения от уравнения Онзагера тем значительнее, чем меньше величина ДП растворителя [2].



В настоящее время предложен целый ряд уравнений, описывающих зависимость ЭП разбавленных растворов сильных электролитов от их концентрации [7].

Рис. 2.2. Зависимость эквивалентной ЭП водного раствора NaCl от квадратного корня из концентрации при $t=25^{\circ}\text{C}$; 1 – предельный закон Онзагера, 2 – экспериментальная кривая [6]

Эти уравнения используются для определения термодинамических характеристик ассоциации на основе результатов определений ЭП разбавленных растворов. Анализ этих уравнений выходит за рамки данной работы. Следует, однако, отметить, что наиболее перспективным для определения термодинамических параметров ассоциации является уравнение Ли-Уитона [8-10]. Это уравнение широко используется для определения констант ассоциации по кондуктометрическим данным [11-13].

Для описания концентрационной зависимости удельной ЭП концентрированных растворов электролитов используется уравнение Кастеля-Амиса [14]:

$$\frac{\kappa}{\kappa_{\max}} = \left(\frac{c}{c_{\max}}\right)^a \exp\left[\left(b(c - c_{\max})\right)^2 - \frac{a}{c_{\max}}(c - c_{\max})\right]. \quad (2.4)$$

В этом уравнении c_{\max} – значение концентрации, которое соответствует максимуму ЭП κ_{\max} на зависимости $\kappa=f(c)$, a и b – эмпирические параметры, которые зависят от температуры и природы электролита. С ростом температуры значения коэффициентов a и b уменьшаются [15, 16], причем имеет место линейная зависимость κ_{\max} от c_{\max} [16]. Полученные в работах [15-17] результаты свидетельствуют о том, что максимальная при данной температуре удельная ЭП раствора электролита κ_{\max} и соответствующая ей концентрация c_{\max} являются важнейшими характеристиками растворов. Однако физический смысл параметров a , b , c_{\max} , κ_{\max} рассматриваемой зависимости и ее природа до сих пор не установлены.

Удельная ЭП водных растворов электролитов увеличивается на 2 – 2,5% при повышении температуры на 1 К за счет увеличения кинетической энергии ионов и уменьшения вязкости [5]. Для описания температурной зависимости удельной ЭП растворов электролитов используется относительный температурный коэффициент β_{κ} и энергия (энтальпия) активации E_{κ} ЭП. Относительный температурный коэффициент электропроводности β_{κ} определяется выражением [18]:

$$\beta_{\kappa} = \frac{1}{\kappa} \frac{d\kappa}{dt}. \quad (2.5)$$

Энергия активации удельной ЭП получается при использовании для описания температурной зависимости ЭП уравнения Аррениуса [19]:

$$\kappa = A \exp(-E_{\kappa}/RT). \quad (2.6)$$

В этом уравнении R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, K . Энергия активации ЭП связана с ее температурным коэффициентом выражением [20]:

$$\frac{1}{\kappa} \frac{d\kappa}{dt} = E/RT^2. \quad (2.7)$$

При проведении температурных исследований проводимости ее измеряют, как правило, через пять – десять градусов Кельвина и для расчета β_{κ} и E_{κ} заменяют $d\kappa$ на $\Delta\kappa$, а dT на ΔT , то есть определяют средние значения β_{κ} и E_{κ} в интервале температур от T_1 до T_3 [21, 22]:

$$\beta_{\kappa} = \frac{\kappa_3 - \kappa_1}{\kappa_2(T_3 - T_1)}; \quad (2.8)$$

$$E_{\kappa} = RT_2^2 \cdot \frac{\kappa_3 - \kappa_1}{\kappa_2(T_3 - T_1)}. \quad (2.9)$$

Одним из используемых является также уравнение Фогеля-Таммана-Фульчера (ФТФ), которое описывает температурную зависимость транспортных свойств растворов и расплавов [23]:

$$\kappa = A T^{1/2} \exp [-B/(T-T_0)]. \quad (2.10)$$

В уравнении (2.10) A , B и T_0 – константы, причем величина B , пропорциональна энергии активации ЭП при данной концентрации.

2.1.2. Некоторые результаты исследований электропроводности и термодинамических параметров ассоциации растворов

На основе анализа удельной ЭП концентрированных водных растворов электролитов А.К. Лященко и А.А. Иванов [24] выделяют в растворе две структурные области. Область I обусловлена собственной структуры воды и находится слева от концентрационного максимума удельной ЭП. Справа от максимума удельной ЭП находится область II. Она характеризуется наличием в растворе смешанных полимерных форм, которые образованы ионами и молекулами воды. Авторы работы [24] считают вторую область малопроводящей ионной подсистемой. Именно она и вызывает появление максимума на

зависимости $\kappa - c$. Максимум удельной ЭП при комнатной температуре для водных растворов I – I электролитов имеет место при концентрации электролита 10 – 20 мольн. %, для I – II электролитов – при 4 – 7 мольн.%, для II – II электролитов – в интервале от 3 до 3,5 мольн. % [25].

В работах [26-29] исследована температурная зависимость концентрационного максимума удельной ЭП. Установлено, что в растворах сильных электролитов увеличение температуры приводит к смещению максимума в сторону более высоких концентраций, чего не наблюдается в растворах слабых электролитов.

Систематическое исследование удельной ЭП водных растворов некоторых слабых электролитов в широком интервале концентраций и температур проведено в работах [21, 30-33]. Для обобщения полученных данных в этих работах использовалась максимальная при данной температуре удельная ЭП раствора κ_{\max} и были рассчитаны значения приведенной ЭП κ/κ_{\max} . Установлено, что экспериментальные значения κ/κ_{\max} для водных растворов ассоциированных электролитов в широком интервале концентраций и температур укладываются на единую кривую. На рис. 2.3 в качестве примера представлена зависимость приведенной ЭП водных растворов уксусной кислоты от концентрации электролитов [31].

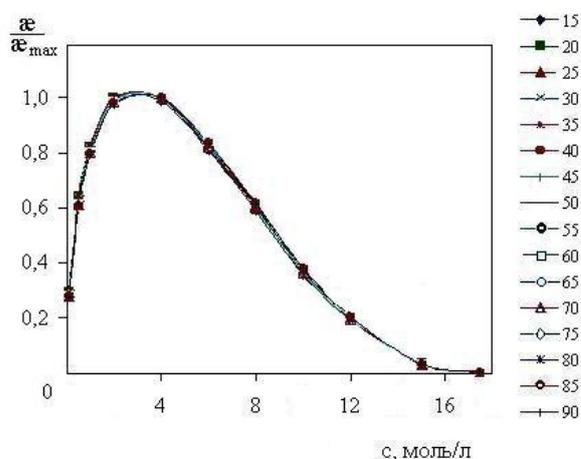


Рис. 2.3. Зависимость приведенной ЭП водных растворов CH_3COOH от концентрации в интервале температур 15–90°С [31]

В водных растворах муравьиной, уксусной и пропионовой кислот максимум удельной ЭП имеет место при концентрациях 6 (НСООН), 3 (CH_3COOH) и 2

(C_2H_5COOH) моль/л. Проведенные в работе [31] расчёты показали, что в растворах муравьиной кислоты на одну молекулу этой кислоты при концентрациях, отвечающей максимуму удельной ЭП, приходится 6 молекул воды, уксусной кислоты – 16, а пропионовой кислоты - 24 молекулы воды. Эти величины авторы работы [31] предлагают рассматривать как числа гидратации органических кислот в водных растворах. С увеличением длины углеводородного радикала происходит смещение максимума удельной ЭП водных растворов органических кислот в сторону более низких концентраций.

Существование концентрационного максимума удельной ЭП водных растворов слабых электролитов авторы работ [21, 30-33] объясняют процессами межмолекулярной ассоциации. При концентрациях, превышающей $c_{\text{макс}}$, молекул воды становится недостаточно для полной сольватации молекул слабого электролита, поэтому в растворе начинают протекать процессы межмолекулярной ассоциации. В результате величина удельной ЭП рассматриваемых растворов начинает уменьшаться.

В работах [34-36] проанализирована удельная ЭП водных растворов некоторых сильных электролитов. Удельная ЭП этих растворов также проходит через максимум при увеличении концентрации, положение которого смещается в сторону более высоких концентраций при возрастании температуры. Например, в водных растворах пропионата натрия максимум удельной ЭП обнаруживается при концентрации порядка 2-3 моль/л при низких (15-30°C) и ~ 4 моль/л при высоких (75-90°C) температурах [32]. При этом в отличие от водных растворов ассоциированных электролитов (рис. 2.3), значения приведенной ЭП неассоциированных электролитов не укладываются на единую кривую $\kappa/\kappa_{\text{макс}}=f(c)$, рис. 2.4., а наиболее существенное расхождение наблюдается в области уменьшения удельной ЭП с ростом концентрации.

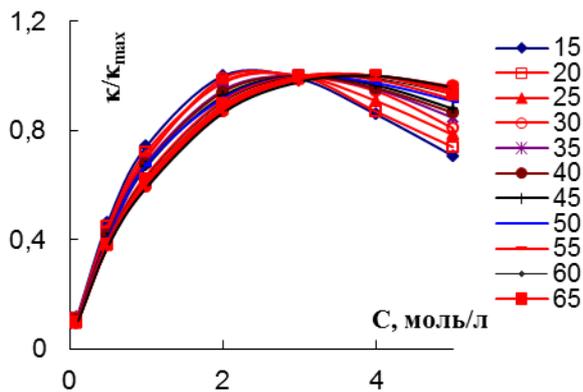


Рис. 2.4. Зависимость приведенной ЭП водных растворов C_2H_5COONa от концентрации; значения температур ($^{\circ}C$) указаны на графике [32]

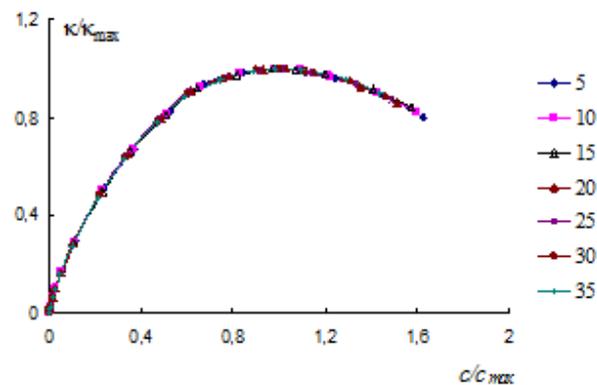


Рис. 2.5. Зависимость приведенной ЭП от приведенной концентрации для водных растворов $CdSO_4$; температура ($^{\circ}C$) указана на графике [36]

Для обобщения кондуктометрических данных для растворов сильных электролитов в широком интервале концентраций и температур авторы работ [34-36] предложили использовать зависимость приведенной удельной ЭП от приведенной концентрации. Так на рис. 2.5 в качестве примера приведена подобная зависимость для водных растворов сульфата кадмия [36]. Результаты работы [34] подтверждают целесообразность использования данного подхода.

Значительное число работ посвящено исследованию ЭП неводных растворов электролитов. В частности, авторы работы [37] исследовали концентрационную и температурную зависимость электропроводности растворов йодида калия в ДМСО во всем диапазоне растворимости электролита. Полученная зависимость ЭП от концентрации описана полиномиальным уравнением третьей степени. В работе [37] установлено, что во всем диапазоне концентраций температурная зависимость электропроводности подчиняется уравнению Аррениуса. Энергия активации ЭП оказалась равной 14 ± 1 кДж/моль независимо от мольной доли KI в ДМСО [37]. Ограниченная растворимость электролита не позволила авторам работы [37] определить концентрационный максимум ЭП.

Аналогичные исследования для растворов NH_4NO_3 в ДМСО были проведены также в работе [38]. Интересно отметить, что, по мнению авторов этой

работы, температурная зависимость электропроводности лучше описывается уравнением ФТФ (выражение 2.10). При этом, концентрационная зависимость удельной ЭП KI и NH_4NO_3 в ДМСО абсолютно аналогичны (рис. 2.6) [37].

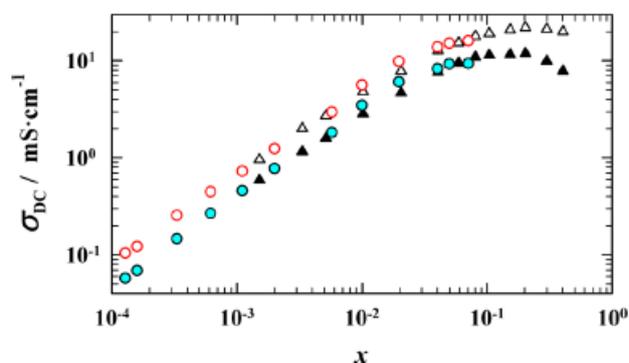


Рис. 2.6. Сравнение концентрационной зависимости ЭП растворов KI (●,○) и NH_4NO_3 (▲,△) в ДМСО при температурах 293,15 и 323,15К, соответственно [37]

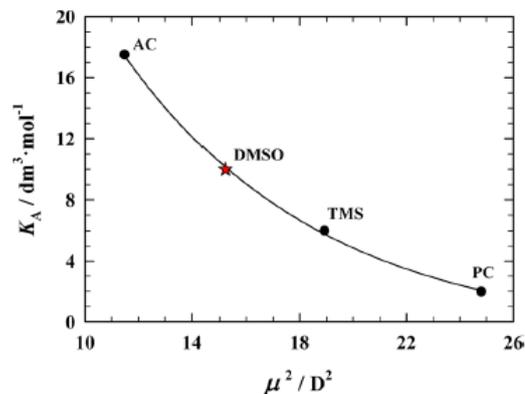


Рис. 2.7. Зависимость константы ассоциации KI от дипольной поляризуемости в различных растворителях: АН, ДМСО, сульфолан и пропиленкарбонат [37]

Авторы работы [37] предполагают, что с ростом дипольной поляризуемости молекул растворителя, которая пропорциональна квадрату дипольного момента, увеличивается сила взаимодействия ионов с молекулами растворителя. В результате происходит уменьшение константы ионной ассоциации. Данная точка зрения подтверждается результатами работ [39-41] (рис. 2.7).

В работе [42] в интервале температур 5 – 55°C в диапазоне концентраций 5 – 20 мол.% была исследована температурная и концентрационная зависимость ЭП растворов нитрата кальция в ДМСО. Полученные данные сравнивались с аналогичными для водного раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. В этой работе показано, что увеличение концентрации соли оказывает большее влияние на проводимость неводного раствора. Также авторы работы [42] отмечают, что энергия активации ЭП уменьшается с ростом температуры. Это уменьшение авторы объясняют тепловым расширением системы и ослаблением межионного взаимодействия, что также подтверждается в работе [43]. С ростом концентрации $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ наблюдается увеличение энергии активации ЭП как в воде, так и в ДМСО (рис.

2.8). При этом E_a ЭП в ДМСО выше, чем в воде (рис. 2.8), что объясняется в работе [42] более сильным взаимодействием ионов в ДМСО.

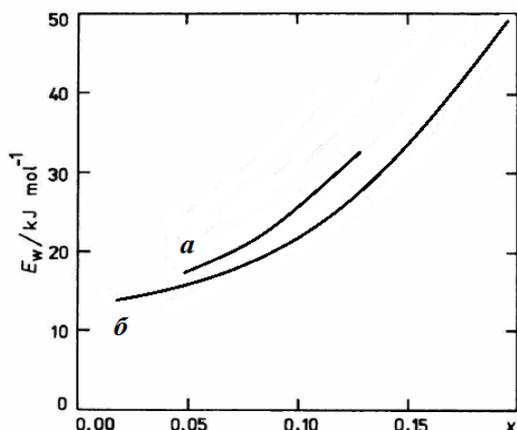


Рис. 2.8. Концентрационная зависимость энергии активации ЭП растворов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$: а) в ДМСО; б) в воде; (при 25°C) [42]

В работе [44] была исследована молярная ЭП девятнадцати I-I валентных электролитов в ДМСО при температуре 25°C . В этой работе было установлено, что молярная ЭП всех исследованных растворов подчиняется уравнению Онзагера вплоть до $2 \cdot 10^{-3}$ мол.%, и были рассчитаны предельные молярные ЭП 19 электролитов. В результате сравнения с аналогичными данными, полученными в других органических растворителях, было показано, что модель поведения электролитов в ДМСО наиболее близка к моделям для тех же электролитов в диметилформамиде (ДМФА) и в пиридине, которые также являются электронодонорными растворителями.

В работе [45] представлены результаты кондуктометрических исследований разбавленных растворов $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ и $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ в ацетонитриле (АН) в интервале температур $5-55^\circ\text{C}$ (рис. 2.9), а также по уравнению Ли-Уитона рассчитаны и проанализированы параметры ассоциации. В силу стехиометрии электролитов в работе [45] рассматривается возможность двухступенчатой ассоциации ионов в растворе. Однако расчеты показали, что константа ассоциации K_a по второй ступени является статистически незначимым параметром, поскольку его стандартное отклонение превышает само значение K_a . Поэтому в дальнейшем процесс ассоциации исследованных перхлоратов в АН рассматривается лишь по первой ступени с образованием частиц KtClO_4 .

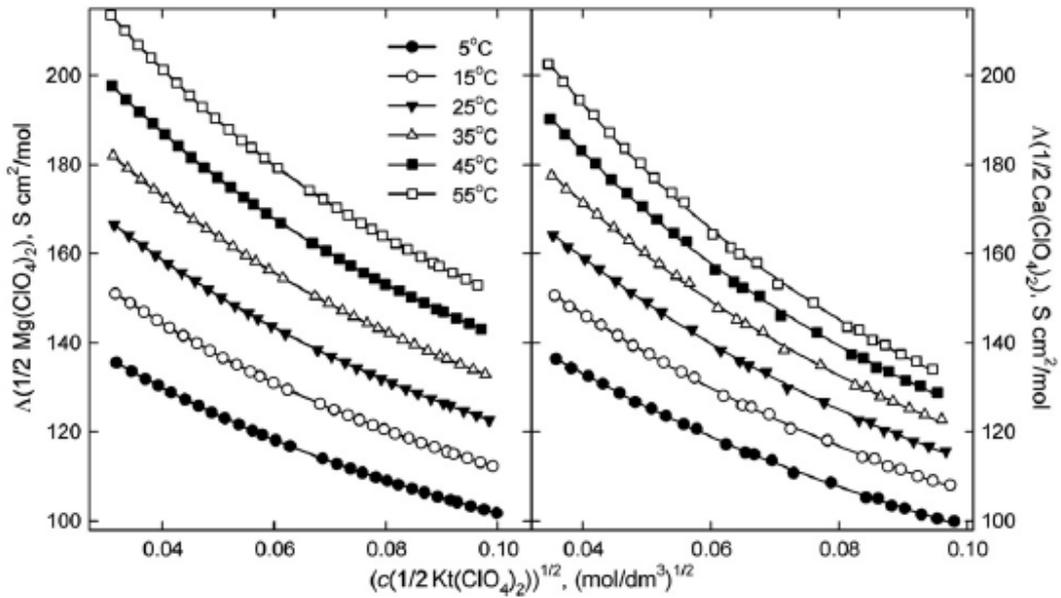


Рис. 2.9. Зависимость эквивалентной ЭП $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ и $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ от квадратного корня из концентрации [45]

Согласно полученным авторами работы [45] данным константы ассоциации по первой ступени увеличиваются с ростом радиуса катиона в ряду MgClO_4^+ - CaClO_4^+ - SrClO_4^+ - BaClO_4^+ . Данную закономерность авторы связывают с различной степенью сольватации катионов. Значения K_a также увеличиваются с ростом температуры, что обусловлено, по мнению авторов работы [45], снижением ДП растворителя.

2.1.3. Электропроводность и ассоциация ионных жидкостей и их растворов

К ионным жидкостям (ИЖ) обычно относятся органические соли, имеющие температуры плавления ниже 100°C . Удельная ЭП большинства ИЖ при комнатной температуре изменяется, как правило, в диапазоне 0,1 – 20 мСм/см [46, 47]. ЭП порядка 10 мСм/см является типичной для ионных жидкостей на основе катиона 1-этил-3-метилимидазолия $[\text{EtMeIm}]^+$. ИЖ на основе катионов тетраалкиламмония, пирролидиния, пиперидиния и пиридиния характеризуются значительно более низкими значениями электропроводности (в диапазоне между 0,1 и 5 мСм/см) [48-50]. В сравнении с традиционными водными растворами электролитов, применяемыми в электрохимии, ЭП ИЖ существенно ниже.

Например, удельная ЭП 29,4 мас.% водного раствора КОН, применяемого в щелочных батареях, составляет 540 мСм/см [51]. Электролит применяемый в свинцовых аккумуляторах (30 мас.% серная кислота), имеет ЭП на уровне 730 мСм/см [51]. В целом ЭП неводных растворов примерно на один порядок ниже, чем проводимость соответствующих водных растворов. Один из наиболее проводящих растворов Et_4NBF_4 в ацетонитриле, применяемый в двухслойных конденсаторах, характеризуется проводимостью 60 мСм/см [52]. Растворы, содержащие ион лития, используемые в литийионных батареях, показывают ЭП на уровне 10 мСм/см, то есть порядка ЭП характерной для некоторых ИЖ [51].

Отличительной чертой ИЖ является то, что это вещество является одновременно электролитом и растворителем. Можно было бы предположить, что, как и расплавы неорганических солей, ИЖ состоят только из ионов. В результате проводимость ИЖ была бы существенно выше существующих значений. Значит ионы противоположного знака, которые в ИЖ находятся достаточно близко друг от друга, по-видимому образуют относительно стабильные агрегаты (нейтральные подсистемы), которые не могут быть проводниками заряда [52].

Для ИЖ характерны достаточно высокие значения вязкости, обычно порядка 30-50 сП, но в некоторых случаях их вязкость намного выше, например, 500-600 сП [46, 48-50]. Поскольку большинство органических растворителей имеют относительно низкую вязкость, то разбавление вязкой ИЖ молекулярным растворителем уменьшает вязкость смеси, что также приводит к увеличению проводимости. При этом для ИЖ оказывается справедливым правило Вальдена [52]:

$$L\eta = \text{const.} \quad (2.11)$$

Установлено [52], что произведение $L\eta$ составляет $(50 \pm 20) \cdot 10^{-7}$ Н/(См·моль), в то время как соответствующие значения удельной ЭП изменяются в широком интервале 0,1 – 20 мСм/см. Этот факт свидетельствует о значительном влиянии вязкости на проводимость ИЖ.

Электропроводность двух ИЖ – октил-3-этиламмоний бис-3-фторметилсульфонилимид ($[N2228][NTf_2]$) и октил-3-этилфосфоний бис-3-фторметилсульфонилимид ($[P2228][NTf_2]$) исследована в работе [53] в интервале температур 185 – 300 К. Авторы этой работы установили, что проводимость ИЖ с большим катионом ($[P2228]^+$) существенно выше, чем с меньшим ($[N2228]^+$). Это объясняется различным характером взаимодействия катиона и аниона: анион $[NTf_2]^-$ сильнее взаимодействует с октильной цепью катиона $[P2228]^+$, но предпочтительней взаимодействует с центром положительного заряда катиона $[N2228]^+$ [53].

В интервале температур 123 – 393 К в работе [47] исследованы тетрафторбораты 1-алкил-3-метилимидазолия ($[C_n\text{mim}][BF_4]$, $n=2-11$) и соли $[C_n\text{mim}]^+$ с различными анионами (Br^- , $[BF_4]^-$, $[NTf_2]^-$, $[FAP]^-$ (3-пентафторэтил-3-фторфосфат). Температурная зависимость ЭП исследованных в работе [47] ИЖ описывается уравнением ФТФ (2.10) и представляет в координатах логарифм ЭП – обратная температура типичные для этого уравнения криволинейные зависимости, рис. 2.10. Параметр B , описывающий температурную зависимость ЭП ИЖ, растет с увеличением длины углеводородной цепи катиона $[C_6\text{mim}]^+$. Следует отметить, что уменьшение тангенса наклона кривых $\lg\sigma-1/T$, (рис. 2.10), свидетельствует об уменьшении энергии активации ЭП E_k ИЖ с ростом температуры.

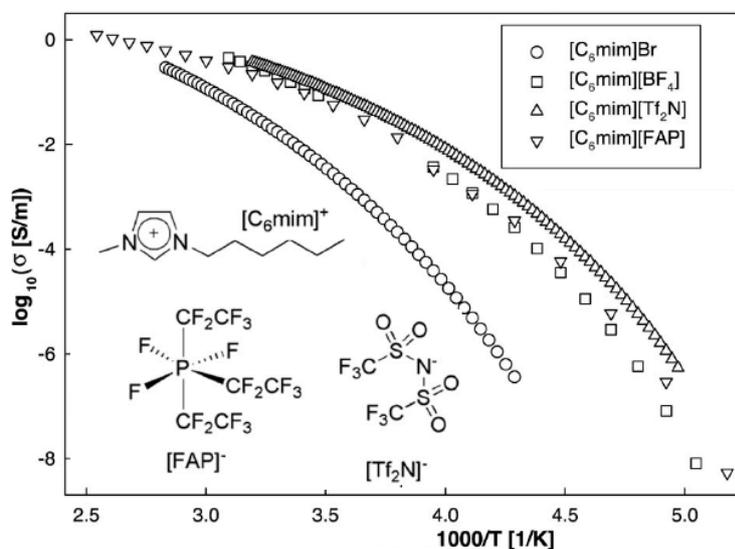


Рис. 2.10. Зависимость логарифма проводимости от обратной температуры для ИЖ 1-гексил-3-метилимидазолия $[C_6\text{mim}]^+$ и структура ионов $[C_6\text{mim}]^+$, $[FAP]^-$ и $[NTf_2]^-$ [47]

Авторы этой работы установили, что ЭП ИЖ $[C_n\text{mim}][\text{BF}_4]$ уменьшается с ростом длины углеводородной цепи за счет снижения подвижности ионов, вызванной увеличением вязкости. Вязкость же растет за счет усиления Ван-дер-Ваальсового взаимодействия более длинных алкильных цепей и больших по размерам органических катионов [47].

Уменьшение E_k ЭП с ростом температуры обнаружено в работе [54] для различных солей 1-бутил-3-метилимидазолия $[\text{bmim}]^+$, рис. 2.11.

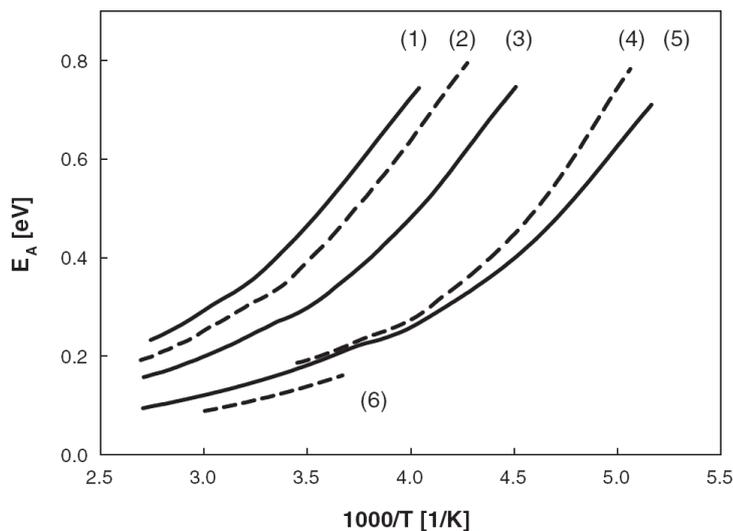


Рис. 2.11. Зависимость энергии активации ЭП $[\text{bmim}]\text{Cl}$ (1), $[\text{bmim}]\text{Br}$ (2), $[\text{bmim}]\text{I}$ (3), $[\text{bmim}]\text{NCS}$ (4), $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ (5), $[\text{bmim}][\text{N}(\text{CN})_2]$ (6) от обратной температуры в интервале 173 – 393 К [54]

В этой работе также установлено, что энергия активации ЭП ИЖ уменьшается с увеличением размера аниона.

Авторы работы [55] считают, что уравнение ФТФ (2.10) не в состоянии описать температурную зависимость свойств ИЖ, а уравнение Аррениуса требует корректировки. Авторы данной работы модифицировали уравнение Аррениуса заменив R на энтропию S_T : $\lambda = \lambda_0 \exp(-E/TS_T)$. Это уравнение использовано для предсказания транспортных свойств ИЖ в интервале температур 298 - 353 К. Энтропия S_T в работе [55] рассчитывалась по температурной зависимости теплоемкости ИЖ. Представленные в графической форме результаты расчетов, по мнению авторов этой работы, хорошо согласуются с экспериментом.

В растворах электролитов ионы разделены молекулами растворителя. Свойства таких растворов определяются взаимодействиями ион-ион, ион-растворитель и растворитель-растворитель. Если рассматривать ионные жидкости

как расплавы солей, то ионы ИЖ уже не разделены молекулами растворителя, и, следовательно, они всегда находятся в контакте. В этом случае свойства ИЖ определяются ион-ионными и, возможно, дисперсионными взаимодействиями. В некоторых ИЖ возможно также образование водородных связей [52].

Разбавление ИЖ полярными растворителями приводит к увеличению наблюдаемой ЭП. Например, удельная ЭП [EtMeIm][BF₄] составляет 14 мСм/см, в то время как раствор с концентрацией 2 моль/л в АН – 47 мСм/см [56]. Смесь ИЖ и полярного растворителя является примером раствора соли в котором ионы отделены друг от друга нейтральными молекулами растворителя. Однако при высокой концентрации ИЖ все молекулы растворителя могут оказаться в сольватных оболочках ионов ИЖ и система может рассматриваться как «раствор растворителя в ИЖ». В этом случае для раствора будут более характерны свойства ИЖ, чем свойства классических растворов электролитов. В результате удельная ЭП увеличивается с ростом концентрации ИЖ, проходит через максимум и уменьшается при дальнейшем увеличении содержания ионной жидкости [52], ЭП которой ниже, чем ЭП ее растворов.

Температурная и концентрационная зависимость ЭП бромиды 1-бутил-3-метилимидазолия ([bmim]Br) в различных растворителях (вода, метанол, этанол, АН и ацетон) исследована в работе [57]. Установлено, что ЭП этих растворов с увеличением температуры возрастает в воде и этаноле, но уменьшается в метаноле, АН и ацетоне. Проводимость исследованных в работе [57] растворов ИЖ растет с увеличением концентрации. Полученное в работе уменьшение ЭП при повышении температуры для растворов в метаноле, АН и ацетоне противоречит большому количеству экспериментальных литературных данных и нуждается в дополнительной проверке.

Результаты работы [58] напротив – демонстрируют наличие экстремума (максимума) на концентрационной зависимости удельной ЭП водных растворов исследованных ИЖ (рис. 2.12). При этом рассчитанная на основе полученных данных эквивалентная ЭП монотонно возрастает с увеличением концентрации воды в растворе.

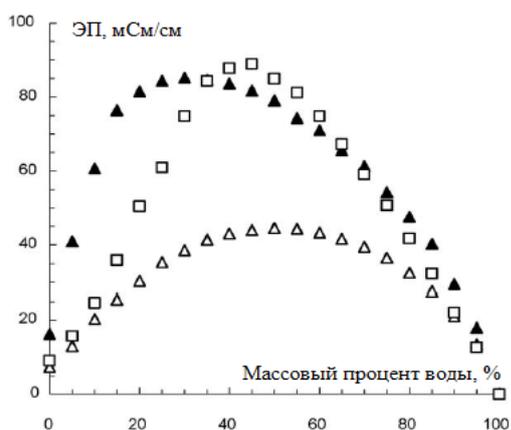


Рис. 2.12. Концентрационная зависимость ЭП системы EtMeIm-AlBr₃, $x(\text{AlBr}_3) = 0,35$ (\blacktriangle), EtMeIm-AlBr₃, $x(\text{AlBr}_3) = 0,60$ (\square) и EtPy-AlBr₃, $x(\text{AlBr}_3) = 0,35$ (\triangle) [58]

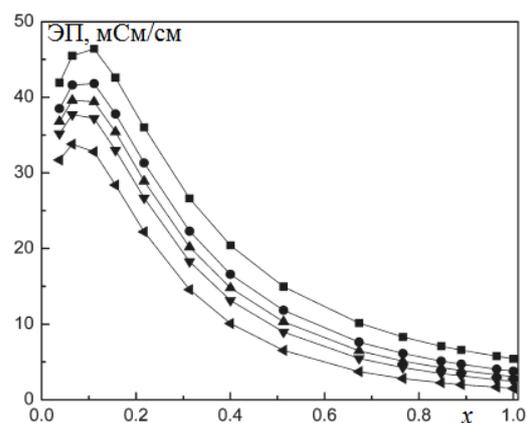


Рис. 2.13. Зависимость ЭП [BuPy][NTf₂] в АН от концентрации при температурах: 283,15К (\blacktriangleleft); 293,15К (\blacktriangledown); 298,15К (\blacktriangle); 303,15К (\bullet) и 313,15К (\blacksquare) [59]

Аналогичные экстремальные зависимости электропроводности от концентрации ИЖ получены в работе [59] для растворов N-алкилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}имида ([RPy], R = этил (Et), бутил (Bu), пентил (Pe)) и N-алкил-4-метилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}имида ([RM4Py], R = этил (Et), бутил (Bu)) в метаноле и этаноле и N-алкилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}имида ([RPy], R = бутил (Bu), гексил (He)) в АН и пропилен карбонате (рис. 2.13). Для описания полученной зависимости использовано уравнение Кастеля-Амиса (2.4). Авторами этой работы было установлено, что величина ЭП исследованных ИЖ уменьшается в ряду: АН > метанол > этанол > пропилен карбонат [59].

Существование максимума на концентрационной зависимости удельной ЭП имидазольных солей в АН установлено в работах [60, 61]. При этом положение экстремума на зависимости ЭП – состав раствора коррелирует с размерами иона: чем меньше размер иона, тем меньше концентрация, при которой наблюдается максимум ЭП [61]. В работе [61] сделан вывод о том, что слева от максимума ЭП расстояние между ионами больше суммы радиусов катиона и аниона и проводимость возрастает за счет увеличения числа ионов в растворе. В максимуме ЭП ионы приходят в соприкосновение, а вязкость раствора резко

повышается, что приводит к снижению ЭП. Рассматривая раствор ИЖ в максимуме удельной ЭП как квазикристалл, авторы работы [61] по формуле

$$l_{\pm} = (2 N_a c)^{-1/3} \quad (2.12)$$

оценили межионное расстояние l_{\pm} в растворе. Оказалось, что это расстояние близко к сумме радиусов катиона и аниона. Для ионов $[bmim]^+$ и $[OTf]^-$ (трифлат), например, эти радиусы соответственно равны 800 и 734 пм [61].

В работах [62, 63] также изучена ЭП концентрированных растворов некоторых ионных ИЖ в АН. Согласно полученным в этих работах данным, при повышении концентрации ЭП всех исследованных растворов ИЖ проходит через максимум. Максимальное значение удельной ЭП тригексилтетрадецилфосфоний хлорида в ацетонитрильных растворах наблюдается при концентрации 0,3 моль/л [62]. Существование подобного экстремума авторы работы [62] связывают с процессами межмолекулярной ассоциации. В растворах, с низким содержанием ИЖ, молекул растворителя достаточно для полной сольватации ионов. Однако с увеличением концентрации тригексилтетрадецилфосфоний хлорида молекул растворителя уже становится недостаточно, что вызывает процессы ассоциации в растворе и приводит к уменьшению ЭП с ростом концентрации в области $c \geq 0,3$ моль/л (рис. 2.14).

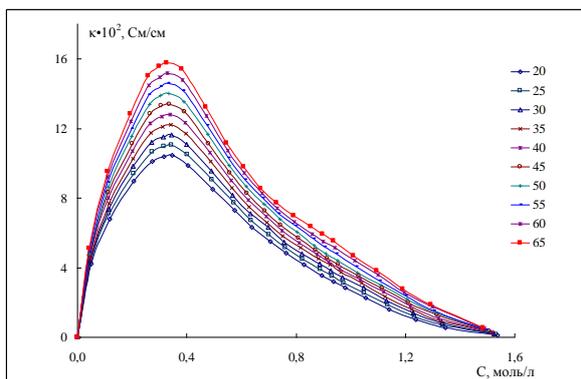


Рис. 2.14. Зависимость удельной ЭП растворов $[P66614]Cl$ в АН от концентрации; значения температур ($^{\circ}C$) указаны на графике

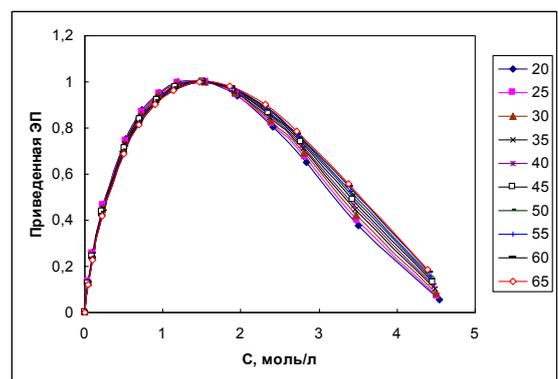


Рис. 2.15. Зависимость приведенной ЭП 1-бутил-3-метилимидазолий трифлата в АН от концентрации; температуры ($^{\circ}C$) указаны на графике

В работе [63] проведены расчеты числа молекул растворителя, приходящихся на одну молекулу ИЖ в максимуме удельной электропроводности. Установлено, что на одну молекулу ИЖ приходится 10-12 молекул АН в растворе 1-бутил-3-метилимидазолий бис {(трифторметил) сульфонил} имида, 8 молекул АН в растворе 1-бутил-3-метилимидазолий трифлата, 14-16 молекул в растворе 1-октил-3-метилимидазолий трифлата и 10-12 молекул в растворе 1-бутил-3-метилпиридиний бис {(трифторметил) сульфонил} имида.

Положение максимума на оси концентраций для всех исследованных в работах [62, 63] ацетонитрильных растворов ИЖ практически не зависит от температуры. Этот факт позволил для обобщения кондуктометрических данных в широком интервале концентраций и температур использовать зависимость приведенной удельной ЭП от концентрации (рис. 2.15). Результаты работы [62] также подтверждают целесообразность данного подхода для описания концентрационной зависимости ЭП неводных растворов ИЖ. Следует отметить, что при концентрации ИЖ больше 1,5 моль/л в работе [63] наблюдается расхождение значений κ/κ_{\max} , полученных при различных температурах. Такое различие значений приведенной ЭП авторы [63] связывают с вязкостью раствора, которая различным образом изменяется при увеличении концентрации ИЖ и при повышении температуры.

Ассоциация в растворах некоторых имидазолиевых и пиридиниевых ИЖ (1-алкил-3-метилимидазолий тетрафторборат $[R\text{MImBF}_4]$, где R=E (этил), В (бутил), Нех (гексил); 1-бутил-3-метилпиридиний тетрафторборат $[B\text{MPBF}_4]$; 1-бутил-3-метилимидазолий трифлат $[B\text{MImTf}]$) в АН была изучена в работе [64]. В результате обработки кондуктометрических данных с использованием уравнения Ли-Уитона авторами этой работы были определены термодинамические характеристики ассоциации. В табл. 2.1 представлены результаты оптимизации: по двум параметрам (A_0, K_A) с фиксированным значением параметра наибольшего сближения ионов R , равным бьеррумовской длине $q=l/2$ и по трем параметрам (A_0, K_A, R) ; $t = 25^\circ\text{C}$.

Установлено, что исследованные ИЖ имеют относительно невысокие значения констант ионной ассоциации в АН, которые практически не зависят от температуры (табл. 2.1) [64]. На основании полученных значений констант ассоциации всех исследованных ионных жидкости авторы работы [64] считают, что значение констант ассоциации практически не зависит от размера и природы катиона ИЖ, однако существенно зависят от природы и размера аниона. Поэтому было высказано предположение, что ИЖ образуют в ацетонитрильных растворах контактные ионные пары со схожей структурой, причем расстояние между ионами в ионной паре зависит, в основном, от размера аниона [64].

Таблица 2.1

Значения предельной молярной электропроводности Λ_0 (См·см²/моль), $\lg K_a$ ($[K_a]$, л/моль) и параметра наибольшего сближения R (пм) [64]

ИЖ	Λ_0	$\lg K_a$	R	ИЖ	Λ_0	$\lg K_a$	R
<i>Оптимизация по двум параметрам</i>				<i>Оптимизация по трем параметрам</i>			
EMImBF ₄	198.28 ± 0.07	1.26 ± 0.01	596	EMImBF ₄	198.18 ± 0.13	1.28 ± 0.02	790 ± 160
BMImBF ₄	190.36 ± 0.09	1.26 ± 0.01	634	BMImBF ₄	190.37 ± 0.17	1.25 ± 0.02	620 ± 160
HexMImBF ₄	183.06 ± 0.07	1.24 ± 0.01	666	HexMImBF ₄	183.05 ± 0.13	1.24 ± 0.03	690 ± 190
BMPrBF ₄	188.54 ± 0.09	1.27 ± 0.01	647	BMPrBF ₄	188.84 ± 0.05	1.24 ± 0.01	390 ± 40
BMImTf	181.01 ± 0.20	1.38 ± 0.01	734	BMImTf	181.25 ± 0.27	1.34 ± 0.03	380 ± 240

Аналогичные исследования были проведены в работе [65] для ацетонитрильных растворов трех ИЖ: 1-бутил-3-метилимидазолий бистрифторметилсульфонилимид [bmim][NTf₂] (I), 1-бутил-3-метилимидазолий трифторметансульфонат (трифлат) [bmim][Otf] (II) и 1-октил-3-метилимидазолий трифлат [omim][Otf] (III), табл. 2.2. Первые строчки для каждой температуры соответствуют оптимизации по трем параметрам, вторые – по двум. Согласно полученным данным оптимизация по двум и по трем параметрам дает близкие

значения предельных молярных ЭП и констант ассоциации. Для различных вариантов оптимизации совпадение R наблюдается только для 1-бутил-3-метилимидазолий трифторметансульфоната, в то время как для других ИЖ эти величины отличаются почти в два раза. В табл. 2.2. видно, что оптимизация по двум параметрам приводит к значительно большим погрешностям в значениях A_0 . С ростом температуры молярная ЭП при бесконечном разведении и константа ассоциации увеличиваются, а значение параметра наибольшего сближения практически не изменяется [65].

Таблица 2.2

Результаты обработки кондуктометрических данных для ИЖ в АН [65]

ИЖ	t, °C	$A_0 \pm \Delta A$, См·см ² /моль	$\lg K_a \pm \Delta \lg K_a$	$R \pm \Delta R$, Å
I	20	166.30 ± 0.02	1.252 ± 0.001	3.58 ± 0.03
		165.65 ± 0.20	1.272 ± 0.012	7.76
	30	182.57 ± 0.02	1.271 ± 0.001	3.59 ± 0.03
		181.83 ± 0.22	1.289 ± 0.012	7.83
	40	199.93 ± 0.02	1.298 ± 0.001	3.61 ± 0.03
199.11 ± 0.26		1.314 ± 0.012	7.91	
50	214.31 ± 0.05	1.190 ± 0.001	7.17 ± 0.14	
	214.10 ± 0.017	1.196 ± 0.001	8.00	
60	235.99 ± 0.09	1.322 ± 0.003	3.57 ± 0.09	
	234.96 ± 0.34	1.337 ± 0.013	8.09	
II	20	175.42 ± 0.05	1.311 ± 0.002	8.53 ± 0.35
		175.52 ± 0.033	1.306 ± 0.002	7.76
	30	192.74 ± 0.03	1.336 ± 0.002	8.72 ± 0.22
		192.87 ± 0.035	1.331 ± 0.001	7.83
	40	210.37 ± 0.04	1.352 ± 0.002	8.76 ± 0.25
210.50 ± 0.038		1.347 ± 0.001	7.91	
50	229.42 ± 0.05	1.381 ± 0.002	8.56 ± 0.26	
	229.52 ± 0.033	1.379 ± 0.001	8.00	
60	247.59 ± 0.06	1.386 ± 0.002	8.95 ± 0.27	
	247.76 ± 0.047	1.382 ± 0.001	8.09	
III	20	160.43 ± 0.02	1.289 ± 0.001	5.29 ± 0.04
		160.04 ± 0.11	1.299 ± 0.006	7.76
	30	175.32 ± 0.01	1.269 ± 0.001	5.58 ± 0.02
		174.93 ± 0,11	1.280 ± 0.005	7.83
	40	196.14 ± 0.20	1.452 ± 0.009	2.29 ± 0.16
194.61 ± 0.45		1.436 ± 0.018	7.91	
50	210.75 ± 0.05	1.373 ± 0.001	4.41 ± 0.06	
	210.12 ± 0.23	1.388 ± 0.009	8.00	
60	230.52 ± 0.08	1.445 ± 0.002	3.76 ± 0.11	
	229.30 ± 0,30	1.444 ± 0.010	8.09	

В таблице 2.3 приведены результаты расчетов энтальпии ассоциации, а также величины энергии Гиббса ассоциации и энтропии ассоциации ИЖ в АН. Максимально возможная погрешность определения энергии Гиббса ассоциации не превышала 5 %, а энтропии ассоциации – 15 % [65].

Таблица 2.3

Энтальпия (ΔH° , кДж/моль), энергия Гиббса (ΔG° , кДж/моль) и энтропия (ΔS° , Дж/моль·К) ассоциации исследованных ИЖ в АН [65]

ИЖ	I		II		III	
ΔH°	3,3 ± 0,3		3,7 ± 0,5		8,1 ± 2,5	
t, °C	ΔG°	ΔS°	ΔG°	ΔS°	ΔG°	ΔS°
20	-7,0	35,1	-7,4	37,9	-7,2	52,2
30	-7,4	35,1	-7,7	37,6	-7,4	50,5
40	-7,6	34,7	-8,1	37,7	-8,7	53,7
50	-7,4	33,1	-8,5	37,8	-8,5	51,3
60	-7,8	35,3	-8,8	37,5	-9,2	51,9

Из данных табл. 2.3 видно, что отрицательное значение энергии Гиббса ассоциации увеличивается с повышением температуры. ΔH° и ΔS° ассоциации ИЖ в АН положительны и в пределах погрешности значение энтропии ассоциации ΔS° не зависит от температуры. Согласно [66] значения полученных термодинамических параметров ассоциации исследованных ИЖ соответствуют аналогичным результатам для неорганических электролитов в неводных средах.

Завершая рассмотрение результатов исследования ЭП ИЖ и их растворов, следует отметить, что в работах [53, 55] численные значения ЭП ИЖ не приводятся, а рассматриваются лишь графические их зависимости в области средних и низких температур. Проведенное в работах [47, 54] сопоставление собственных и литературных величин ЭП показало существенное их отличие – для некоторых ИЖ (например, [bmim]BF₄) значения удельной ЭП отличаются в 1,5 – 2 раза [47]. Этот факт свидетельствует о большой погрешности полученных величин ЭП ИЖ. Проводимость растворов ИЖ также мало изучена и до сих пор не выяснен вопрос, к какому типу электролитов – сильных или слабых следует отнести растворы ИЖ в полярных растворителях.

2.2. Диэлектрические характеристики и микроволновая химия

Большинство полярных и неполярных растворителей относятся к классу диэлектриков. Диэлектриками можно считать ацетон, ацетонитрил, бензол, воду, диметилсульфоксид, диметилформамид, спирты и другие полярные и неполярные растворители. «Связанные заряды» в диэлектриках не способны перемещаться под действием внешнего электрического поля, но могут смещаться относительно своих исходных положений [67]. Важнейшей величиной, которая характеризует диэлектрики, является диэлектрическая проницаемость.

Относительная ДП полярных растворителей составляет, как правило, несколько десятков, реже – сотен единиц, в то время как ε неполярных растворителей – две-три единицы [68]. Абсолютная ДП вещества ε_a равна произведению относительной ДП и ДП вакуума ε_0 ($\varepsilon_0=8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м) [69]:

$$\varepsilon_a = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 . \quad (2.13)$$

В переменных электрических полях за счет изменения во времени электрического поля возникает ток смещения (ток поляризации). Это происходит потому, что переменное электрическое поле вызывает переменную поляризацию связанных зарядов диэлектрика. Ток поляризации связан с «молекулярным трением» в сверхвысокочастотном поле [67]. Сумма этих токов называется полным током смещения [69].

Отношение тока проводимости I_i к току смещения I_k определяет тангенс угла сдвига фаз между ними (тангенсом потерь):

$$tg\delta = I_i/I_k. \quad (2.14)$$

Это соотношение может служить критерием деления веществ на проводники и диэлектрики. Если токи смещения превышают токи проводимости ($tg\delta < 1$), то вещество может быть отнесено к классу диэлектриков. Если $tg\delta > 1$, вещество можно считать проводником [70]. При увеличении частоты электромагнитного поля токи смещения начинают превосходить токи проводимости, и вещество должно переходить из класса проводников в класс диэлектриков. Наоборот, с уменьшением частоты электромагнитного поля токи проводимости начинают

преобладать, благодаря чему вещество следует отнести к классу проводников. Это правило будет справедливым при условии независимости ЭП и ДП вещества от частоты.

2.2.1. Дисперсия диэлектрической проницаемости

В отсутствие электрического поля полярные молекулы находятся в состоянии теплового равновесия. При наложении внешнего электрического поля для перехода диполя в упорядоченное состояние из состояния хаотичного теплового движения требуется некоторое время, которое называется временем дипольной релаксации (τ). Величина τ характеризует ориентационную подвижность молекул растворителя. Чем больше τ , тем менее подвижны его молекулы. Если период колебаний переменного электрического поля будет меньше, чем время релаксации, то упорядоченного состояния диполей получить невозможно [67].

Зависимость активной ε' и реактивной ε'' составляющих комплексной диэлектрической проницаемости ($\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$) от частоты в дипольной релаксационной области впервые описал П. Дебай [71]. Согласно Дебаю:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (2.15)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})}{1 + (\omega\tau)^2} (\omega\tau), \quad (2.16)$$

где τ – время релаксации, ω – круговая частота, ε_s – статическая ДП, а ε_{∞} – оптическая ДП. Тангенс диэлектрических потерь равен отношению $\varepsilon''/\varepsilon'$.

Кривые $\varepsilon'=f(\omega)$ и $\varepsilon''=f(\omega)$, описываемые этими уравнениями, приведены на рис. 2.16а [22]. При сравнительно низких частотах электромагнитного поля ДП сохраняет свое постоянное значение, называемое статической ДП (ε_s). При воздействии сверхвысокочастотного (СВЧ) электромагнитного поля молекулы полярного растворителя уже не успевают следовать за изменением внешнего поля. При этом ДП уменьшается и при условии $\omega\tau \gg 1$ достигает значения ε_{∞} , которое называется оптической ДП. Для воды при комнатной температуре,

например, ε'' достигает максимума при частоте $\sim 10^{11}$ Гц. На частотах $\sim 10^{13}$ Гц ε' воды уменьшается до значения $\varepsilon_\infty \approx 4,8 - 5,5$ [72].

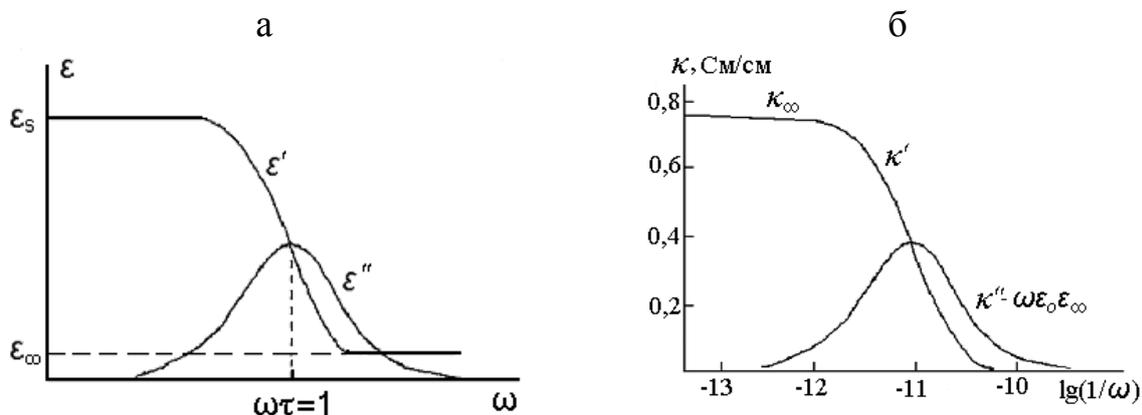


Рис. 2.16. Кривые дисперсии комплексной ДП полярного растворителя (а) [68] и высокочастотная (ВЧ) ЭП воды (б) [22]

Для времени релаксации полярной молекулы в виде сферы радиуса a , находящейся в среде вязкостью η П. Дебай получил уравнение [68]:

$$\tau = \frac{4\pi a^3 \eta}{kT}. \quad (2.17)$$

В этой формуле k – константа Больцмана. Таким образом, τ обратно пропорционально температуре, что согласуется с результатами эксперимента [68].

Вода характеризуется достаточно большим значением статической ДП, что указывают на высокую степень ассоциации ее молекул. Однако, по характеру изменения с частотой и температурой своих диэлектрических свойств она мало отличается от слабоассоциированных полярных жидкостей (таких, например, как хлороформ или хлорбензол) [73].

Диэлектрические свойства водных растворов обычно исследуют в СВЧ диапазоне, т.е. в области Дебаевской дисперсии ДП воды [74-80]. Наиболее полное исследование водных растворов в СВЧ диапазоне проведено в работе [80]. Значения статической ДП разбавленных водных растворов электролитов, найденные экстраполяцией на нулевую частоту, практически не отличаются от значения статической ДП воды. Это объясняется наличием в растворах фрагментов исходной структуры воды. В концентрированных растворах

электролитов наблюдается уменьшение статической ДП и времени диэлектрической релаксации при увеличении концентрации [81].

В водных растворах неэлектролитов с повышением концентрации происходит увеличение времени релаксации τ и снижение статической ДП [81]. Это связано с уменьшением подвижности молекул в сетке водородных связей по сравнению с чистой водой. Причем наблюдаемый эффект сильнее проявляется для молекул с большим числом неполярных групп. Молекулы ДМСО и ДМФА, например, характеризуются наибольшим структурирующим воздействием на воду [80].

Диэлектрические характеристики ионных жидкостей слабо изучены. Это связано с тем, что дисперсия ДП ИЖ наблюдается при более низких частотах ($10^6 - 10^9$ Гц), чем дисперсия ДП полярных жидкостей, а диэлектрические измерения проводящих веществ на низких частотах связаны с определенными трудностями [82], в частности с необходимостью учитывать вклад ионной проводимости в измеряемые величины ϵ' и ϵ'' [47].

В работах [47, 53, 83] для ИЖ на основе солей алкиламмония, алкилфосфония и имидазолия получены аномально высокие ($10^4 - 10^6$ единиц) значения ϵ' и ϵ'' при частотах $F < 10^4$ Гц. Эти величины можно назвать эффективными, поскольку при их расчете не учтена ионная ЭП ИЖ.

Статическая ДП ϵ_s и время диэлектрической релаксации τ двух изомеров ИЖ – бромидов тетра-октилфосфония ([P8888]Br) (симметричный катион) и три-гексил-тетра-децилфосфония ([P66614]Br) (асимметричный катион) были определены в интервале частот 300 кГц-200 МГц в работе [84] при температуре 50 °С, табл. 2.4. На основании приведенных в этой работе значений времен релаксации можно оценить частоту F_0 , при которой достигает максимума коэффициент диэлектрических потерь ϵ'' . При условии $\omega\tau=1$, для [P8888]Br $F_0=23,4$ МГц и $F_0=27,9$ МГц для [P66614]Br.

Таблица 2.4

Статическая ДП ϵ_s и время релаксации τ [P8888]Br и [P66614]Br; $t= 50^\circ\text{C}$ [84]

ИЖ	ϵ_s	τ , пс
P8888Br	6,1	6800
P66614Br	5,9	5700

В таблице 2.5 сопоставляются измеренные на частоте 2,45 ГГц и опубликованные в литературе величины ДП некоторых ИЖ [82]. Авторы работы [82] считают, что расхождение приведенных в табл. 2.5 измеренных и литературных величин ДП меньше, чем различие опубликованных в литературе величин статической ДП ИЖ. Следует отметить, что измеренная на частоте 2,45 ГГц ДП всех исследованных в работе [82] ИЖ меньше, чем приведенная в литературе. В случае [bmim]PF₆ величины ДП, например, отличаются более чем в 2 раза.

Таблица 2.5

Измеренные на частоте 2,45 ГГц и опубликованные в литературе значения статической ДП некоторых ИЖ [82]; $t=25^\circ\text{C}$

Ионная жидкость	Диэлектрическая проницаемость	
	Литературные данные*	Измерено на частоте 2,45 ГГц
[EMIM]TF	15,2±0,3	12,2
[BMIM]TF	13,2±0,3	12,9
[BMIM]BF ₄	11,7±0,6	8,7
[BMIM]PF ₆	11,4±0,6	5,6
[HMIM]PF ₆	8,9±0,9	7,5

* Wakai Ch., A. Oleinikova, Ott M., Weingärtner H. //J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 17028. (Цитируется по [82]).

Отмеченное расхождение связано, по-видимому, с тем, что литературные величины статической ДП ϵ_s сравниваются в табл. 2.5 с величинами ϵ' , полученными в дисперсионной области, в которой наблюдается уменьшение ДП с ростом частоты, рис. 2.16а.

2.2.2. Высокочастотная электропроводность полярных растворителей и электропроводность растворов

Электромагнитные свойства вещества в полях высокой частоты можно описывать также в терминах комплексной ЭП $\kappa^* = \kappa' + j\kappa''$ (κ' – активная, κ'' – реактивная составляющие комплексной проводимости) [70]:

Величины κ^* и ε^* связаны между собой соотношениями [70]:

$$\kappa^* = j\omega\varepsilon_0\varepsilon^* = \omega\varepsilon_0\varepsilon'' + j\omega\varepsilon_0\varepsilon' = \kappa' + j\kappa''. \quad (2.18)$$

Из уравнения (2.18) следует, что:

$$\kappa' = \omega\varepsilon_0\varepsilon'' \text{ и } \kappa'' = \omega\varepsilon_0\varepsilon'. \quad (2.19)$$

Используя уравнения Дебая (2.15) и (2.16) и (2.18) получаем следующие выражения, для частотной зависимости активной κ' и реактивной κ'' составляющих ЭП полярного растворителя [22]:

$$\kappa' = \frac{\kappa_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \cdot (\omega\tau)^2, \quad (2.20)$$

$$\kappa'' = \kappa''_{ont} + \frac{\kappa_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \cdot \omega\tau, \quad (2.21)$$

в котором $\kappa''_{ont} = \omega\varepsilon_0\varepsilon_\infty$ и

$$\kappa_\infty = \frac{\varepsilon_s\varepsilon_0}{\tau}. \quad (2.22)$$

Величина κ_∞ называется предельная ВЧ ЭП κ_∞ полярного растворителя. При повышении частоты высокочастотная электропроводность полярного растворителя увеличивается и достигает своего предельно значения κ_∞ при условии $\omega\tau \gg 1$. На рис. 2.16б изображены кривые дисперсии ВЧ ЭП воды (на оси абсцисс взят логарифм обратной частоты для удобства сопоставления с кривыми дисперсии ДП, рис. 2.16а).

При низких частотах электромагнитного поля ($\omega\tau \ll 1$) выражения (2.20) и (2.21) упрощаются и принимают следующий вид [22]:

$$\kappa' = \varepsilon_s\varepsilon_0\tau\omega^2 = K_1 \cdot \omega^2, \quad \kappa'' = \varepsilon_s\varepsilon_0\omega = K_2 \cdot \omega, \quad (2.23)$$

где $K_1 = \varepsilon_s\varepsilon_0\tau$, $K_2 = \varepsilon_s\varepsilon_0$. Из выражений (2.23) следует, что активная составляющая комплексной ЭП κ' увеличивается пропорционально квадрату частоты, а

реактивная κ'' – частоте в первой степени. Численная величина коэффициента K_1 зависит от произведения статической ДП на время дипольной диэлектрической релаксации τ . При температуре 25 °С статическая ДП бутанола равна 16,8, а воды – 78,35. В то же время τ бутанола составляет 474 пс, а у воды – 8,25 пс [85]. Из этих величин следует, что активная ВЧ ЭП бутанола с ростом частоты при условии $\omega\tau \ll 1$ будет увеличиваться в 12,3 раза быстрее, чем κ' воды. При низких частотах активная составляющая ВЧ ЭП полярных растворителей κ' мала. На частоте 1 МГц, например, κ' воды при температуре 25 °С составляет $2,27 \cdot 10^{-6}$ См/м. При дальнейшем увеличении частоты происходит быстрое увеличение κ' и на частоте 2450 МГц $\kappa'_{\text{воды}} = 1,34$ См/м [22].

Определяемая отношением абсолютной ДП к времени дипольной диэлектрической релаксации, уравнение (2.22), предельная ВЧ ЭП κ_∞ является важной характеристикой полярного растворителя. В таблице 2.6 сравниваются значения предельной ВЧ ЭП для некоторых полярных растворителей, рассчитанные по уравнению (2.22) на основе величин ϵ_s и τ [68] при $t=25$ °С [22]. Растворители в табл. 2.6 расположены в порядке уменьшения величины предельной ВЧ ЭП. Снижение величины κ_∞ при переходе от ацетонитрила к бутанолу вызвано, в основном, увеличением времени дипольной релаксации τ .

Повышение температуры приводит к увеличению предельной ВЧ ЭП воды (рис. 2.17) [22], при этом удельная ЭП водных растворов неорганических солей κ возрастает прямо пропорциональной предельной ВЧ ЭП воды κ_∞ (рис. 2.18). На этом рисунке в качестве примера приведены зависимости $\kappa - \kappa_\infty$ для 0,1 М растворов LiCl , KNO_3 и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, в интервале температур 10 – 80 °С [22]. Рассматриваемая зависимость (рис. 2.18) имеет место не только для водных, но также и для неводных растворов и растворов электролитов в смешанных водно-органических растворителях [22].

Статическая ДП ϵ_s , время дипольной диэлектрической релаксации τ и предельная высокочастотная ЭП κ_∞ некоторых полярных растворителей [22]

Растворитель	ϵ_s	τ , пс	κ_∞ , См/м
Ацетонитрил (30°C)	36,2	3,8	84,4
Вода	78,35	8,25	84,0
Ацетон	20,7	3,2	57,3
Формаид	109,5	36,9	26,3
Диметилформаид	37,1	13,1	25,0
Диметилацетаид	38,6	15,0	22,8
Диметилсульфоксид	47,1	19,4	21,5
N-метилформаид	181	123	13,0
Метанол	32,6	50,2	5,75
Этанол	24,3	160	1,34
Пропанол	20,5	220	0,82
Бутанол	16,8	474	0,31

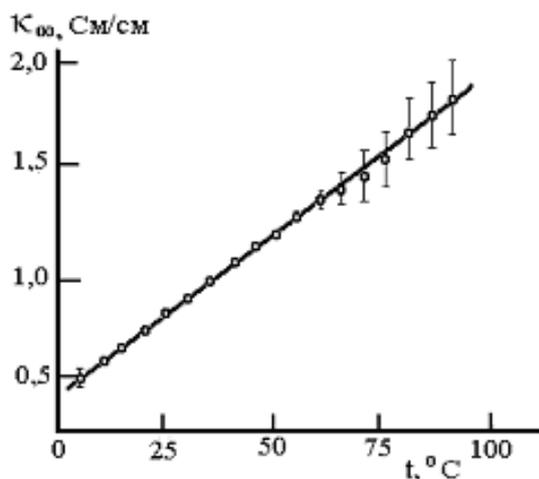


Рис. 2.17. Зависимость предельной ВЧ ЭП воды от температуры [27]

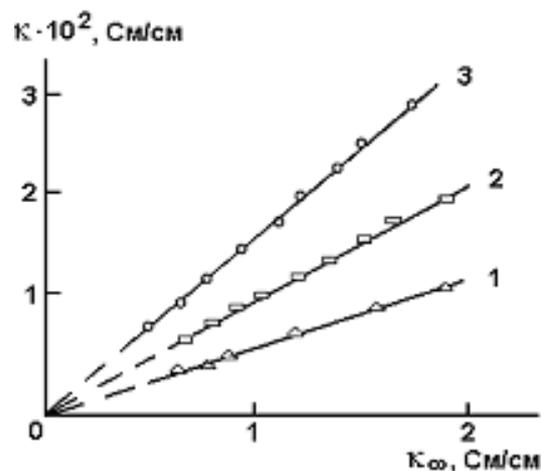


Рис. 2.18. Зависимости удельной ЭП 0,1 М водных растворов LiCl (1), KNO₃ (2), Ca(NO₃)₂ (3)

2.2.3. Взаимодействие микроволнового излучения с веществом

Электромагнитные колебания с частотой от ~ 300 МГц до ~ 300 ГГц (длина волны от нескольких метров до нескольких миллиметров) называют «микроволновым излучением» (МВ излучение). В спектре электромагнитного излучения микроволны расположены между ИК-излучением и радиоволнами [86]. Микроволновое излучение не является ионизирующим, поскольку энергия кванта МВ излучения составляет $\sim 1 \cdot 10^{-4} - 0,1$ кДж/моль.

Микроволновое излучение взаимодействует с газами, жидкостями и твердыми веществами. Для химико-технологической практики представляет интерес взаимодействие МВ излучения с жидкими и твердыми веществами.

При взаимодействии микроволнового излучения с твердыми веществами может происходить его отражение, поглощение или прохождение через объем образца без поглощения [87]. Металлы с гладкой поверхностью полностью отражают МВ излучение. Диэлектрики без потерь (например, фарфор, полиэтилен, полистирол, тефлон и др.) пропускают микроволновое излучение через свой объем без поглощения. Диэлектрики с потерями [88] поглощают проходящее через них МВ излучение. При этом происходит их нагревание.

В зависимости от агрегатного состояния и полярности веществ различают несколько типов поляризации, возникающей под действием электрического поля. В процессах микроволнового нагрева основную роль играют электронная, дипольная и ионная поляризации [89]. Электронная поляризация приводит к возникновению наведенного дипольного момента. С ростом размера атома и числа электронов электронная деформация усиливается [86].

При наложении внешнего переменного поля дипольные молекулы изменяют свою ориентацию в соответствии с направлением поля. Затем поле изменяет свою направленность и происходит разупорядочивание и переориентация диполей. На частоте, например, 2450 МГц разупорядочение диполей и их переориентация происходят несколько миллиардов раз в секунду [87]. В микроволновом поле диполи уже не успевают следовать за изменением

поля. Возникает поглощение энергии МВ излучения и вещество нагревается. Трансформация энергии поля в тепловую энергию происходит в результате поляризации «связанных зарядов» в диэлектрике [90, 91]. Считается, что дипольная поляризация вносит наибольший вклад в высокочастотный нагрев диэлектриков [67].

Ионная поляризация возникает в веществах с ионной связью. Электростатические силы ионной решетки не позволяют отдельным ионам свободно двигаться [67, 92]. Однако, положительные ионы под действием электрического поля могут отклоняться в направлении напряженности поля, а отрицательные – в противоположном. В растворах электролитов на поглощение энергии МВ излучения может влиять также и движение присутствующих в растворе ионов. Теплота, которая выделяется при прохождении тока I через проводящий раствор, сопротивление которого равно R , пропорциональна IR^2 . С ростом концентрации ионов в растворе и его температуры сила тока возрастает [87], а сопротивление уменьшается. В результате тангенс потерь сложным образом зависит от ионной проводимости раствора и дипольной поляризации. В традиционно используемых частотах радиодиапазона смещение частиц при электронной и ионной поляризации происходит почти безынерционно, поэтому выделения тепла в диэлектрике не происходит. В случае дипольной поляризации перемещение частиц осуществляется с трением, на преодоление которого расходуется энергия, которая и вызывает нагрев диэлектрика [89].

При помещении вещества в СВЧ поле энергию МВ излучения можно представить как сумму энергий электромагнитного поля, прошедшую через вещество и эффективных потерь в диэлектрике. Термин «потери» обозначает долю исходной энергии МВ излучения, поглощенную веществом и пошедшую на его разогрев.

В терминах активной ϵ' и реактивной ϵ'' составляющей комплексной ДП вещества коэффициент рассеяния или тангенс диэлектрических потерь равен отношению коэффициента диэлектрических потерь ϵ'' к диэлектрической постоянной облучаемого материала ϵ' [88]:

$$\operatorname{tg}\delta = \varepsilon''/\varepsilon'. \quad (2.24)$$

Значение коэффициента рассеяния характеризует способность того или иного материала поглощать МВ излучение определенной частоты при фиксированной температуре и преобразовывать эту энергию в энергию теплового движения. Считается, что наиболее сильным является поглощение в случае микроволнового облучения воды и водных растворов. Согласно данным работы [87] при температуре 25 °С на частоте 2,5 ГГц величина $\operatorname{tg}\delta$ составляет для воды 157, а для плавленого кварца – всего около 0,06. Приведенная величина $\operatorname{tg}\delta$ для воды на наш взгляд существенно завышена, поскольку это означает, что коэффициент диэлектрических потерь воды ε'' должен составлять $\sim 1,23 \cdot 10^3$. Это значение получается, на основе рассчитанной по уравнению (2.15) величины $\varepsilon'_{\text{воды}}=77,1$ на частоте 2,5 ГГц. В действительности на этой частоте расчетом по формуле (2.16) получаем $\varepsilon''_{\text{(воды)}}=9,37$, т.е. $\operatorname{tg}\delta$ воды на этой частоте равен 0,121.

Поскольку теоретическое описание высокочастотных диэлектрических свойств веществ окончательно не сформулировано, в настоящее время значения $\operatorname{tg}\delta$, ε'' и ε' определяются, как правило, экспериментально. Математические модели сложных физических процессов поглощения веществом электромагнитных волн описаны в работе [93]. Однако, в этой работе не учитывается зависимость диэлектрических свойств веществ от частоты электромагнитного поля. Частотная дисперсия ДП полярного диэлектрика играет определяющую роль в поглощении веществом энергии МВ излучения.

Механизм взаимодействия МВ излучения с веществом проанализирован в работе [94]. Авторы этой работы считают, что максимальное количество энергии МВ излучения будет поглощаться при частоте, отвечающей наибольшему значению коэффициента диэлектрических потерь ε'' . При равенстве круговой частоты обратному времени дипольной диэлектрической релаксации (т.е. при $\omega\tau=1$) с учетом частотной зависимости ε' и ε'' (уравнения 2.15 и 2.16) выражение для тангенса диэлектрических потерь принимает вид:

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}. \quad (2.25)$$

Поскольку $\varepsilon_s \gg \varepsilon_0$ тангенс потерь приближается к единице.

Активная составляющая проводимости диэлектрика κ' связана с тангенсом угла диэлектрических потерь следующим образом [67]:

$$\kappa' = \omega \varepsilon_0 \varepsilon'' = \omega \varepsilon_0 \varepsilon' \operatorname{tg} \delta. \quad (2.26)$$

Выражение для удельной мощности P , рассеиваемой в диэлектрике, в поле напряженностью E принимает следующий вид [67, 89, 90]:

$$P = \kappa' E^2 = \omega \varepsilon_0 \varepsilon'' E^2 = 2\pi F \varepsilon_0 \varepsilon'' E^2 = 5,56 \cdot 10^{-13} \varepsilon'' F E^2. \quad (2.27)$$

Полученное уравнение распространяется на весь спектр электромагнитных колебаний, где соблюдается частотная зависимость активной и реактивной составляющих ДП, описываемая уравнениями (2.15) и (2.16).

Согласно уравнению (2.27) энергия переменного электрического поля преобразуется в теплоту пропорционально частоте и напряженности электрического поля. Следовательно, удельную энергию поглощения ВЧ поля можно повышать увеличивая какой либо из этих параметров. Увеличение напряженности поля E ограничено конечной электрической прочностью диэлектрика [67]. Таким образом, повышение частоты поля должно способствовать увеличению потерь в диэлектрике, однако нужно учитывать тот факт, что при условии $\omega t > 1$ величина ε'' начинает уменьшаться с ростом частоты электромагнитного поля ω , рис. 2.16а. Для увеличения рассеиваемой в веществе удельной мощности P необходимо добиваться максимальной ВЧ ЭП вещества. Анализ этой проводимости является одной из задач данной работы.

При выводе формулы (2.27) предполагалось, что электрическое поле во всем объеме однородно, но на самом деле электромагнитная волна постепенно затухает в диэлектрическом материале, кроме того, в данном соотношении не учтены потери за счет теплопроводности и излучения. Следовательно, точные выводы могут быть получены только на основании эксперимента.

Глубина проникновения СВЧ электромагнитного поля в объем вещества зависит от его природы и от величины тангенса диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$. При больших значениях $\operatorname{tg} \delta$ интенсивность проникновения МВ излучения уменьшается с глубиной и нагреваются лишь поверхностный слой вещества. При

облучении веществ с малым значением тангенса потерь МВ излучение проникает вглубь этого вещества. При этом происходит равномерное и достаточно быстрое нагревание всего объема вещества, что в нашем случае способствует существенному ускорению химических процессов [87]. В то же время необходимо принимать во внимание тот факт, что как указывалось выше, при очень малых значениях $tg\delta$ начинает уменьшаться эффективность поглощения веществом энергии МВ излучения – диэлектрики без потерь эту энергию не поглощают.

Глубиной проникновения электромагнитной волны в диэлектрик считается глубина Δ , при которой энергия волны уменьшается в e раз [67]:

$$\Delta = \frac{\lambda_0}{2\pi\sqrt{\varepsilon'}tg\delta}, \quad (2.28)$$

где λ_0 – длина волны в вакууме. Из этого соотношения видно, что глубина проникновения снижается с уменьшением длины волны (увеличением частоты). В результате ограничиваются возможности применения МВ излучения, так как электромагнитная волна может не достигать центральной части объема диэлектрика [67].

В проводящих растворах глубина проникновения МВ излучения зависит от удельной ЭП среды и описывается уравнением [95]:

$$\Delta = \lambda_0 \sqrt{\varepsilon'} / \pi \varepsilon'' = 2c\sqrt{\varepsilon'} / (\omega \varepsilon'') \quad (2.29)$$

Поскольку произведение $\omega \varepsilon''$ пропорционально удельной проводимости раствора ($\kappa' = \omega \varepsilon_0 \varepsilon''$), то глубина проникновения МВ излучения в раствор обратно пропорциональна удельной ЭП. Таким образом, чем больше удельная ЭП, тем на меньшую глубину проникает МВ излучение в раствор. Варьируя параметры СВЧ поля и удельные электромагнитные характеристики раствора можно добиться максимального воздействия излучения на различные области раствора (поверхностные или внутренние слои) [95].

В работе [96] были исследованы закономерности проникновения МВ излучения в воду и водные растворы. Было установлено, что при облучении исследуемых проб менее 1 секунды проникновение электромагнитных волн описывается выражением

$$I = I_0 e^{-\alpha Z}, \quad (2.30)$$

где α – коэффициент поглощения микроволн с интенсивностью I_0 падающих на поверхность плоского полубесконечного слоя воды, Z –координата вдоль оси, направленной ортогонально поверхности слоя, отсчитываемая от поверхности вглубь жидкости [96]. Глубина проникновения при облучении излучением мощностью 480 Ватт составляет 5 мм, а при более длительном облучении (10 – 120 секунд) с ростом температуры происходит уменьшение коэффициента затухания α . То есть, нагрев приповерхностного слоя сопровождается проникновением МВ излучения вглубь образца воды из-за последовательного его прогрева слой за слоем. Данный эффект был назван эффектом «самопросветления» [96].

Скорость поглощения энергии МВ излучения (dQ/dt) единицей объема диэлектрика при его обработке высокочастотным полем определяется выражением [67]:

$$(dQ/dt) = 8 \cdot 10^{-12} \varepsilon'' F E^2 / \gamma c_{уд}, \quad (2.31)$$

γ – плотность ($г/см^3$), $c_{уд}$ – удельная теплоемкость, кал/(г·К). Обычно для микроволнового нагрева используют смеси веществ, которые слабо и сильно поглощают МВ излучение; изменяя состав этих смесей можно регулировать скорость и максимальную температуру нагрева.

Согласно уравнениям (2.27) и (2.31) удельная мощность P и скорость поглощения микроволновой энергии dQ/dt пропорциональны ВЧ ЭП вещества, на которое накладывается микроволновое облучение. Для определения оптимальных условий поглощения МВ излучения веществом необходимы систематические исследования низкочастотной и высокочастотной проводимости растворов электролитов и неэлектролитов.

2.2.4. Применение микроволнового излучения

в химии и химической технологии

В результате существенного ускорения технологических процессов и снижения затрат СВЧ технологии в настоящее время находят широкое

применение в различных областях науки и техники [97]. Не случайно в перечень приоритетных технологических платформ, которые были утверждены Правительством РФ в 2011 году, вошла и платформа «СВЧ технологии».

Разнообразное применение МВ излучения в науке и технологии основано на способности веществ различным образом взаимодействовать с МВ излучением (отражать, поглощать или пропускать без изменения) [88]. В настоящее время невозможно представить работу многих производственных установок без использования МВ излучения. Так микроволновые установки применяются для термообработки диэлектрических материалов (изделий из древесины, керамики, бетона и т.д.), для нанесения антикоррозионного покрытия на трубопроводы [98], для оттаивания и разупрочнения мерзлых грунтов предшествующего их экскавации [99], для сушки керамической шихты и керамических изделий [67, 90], древесины [89, 100], для ускоренного затвердевания бетона [101].

Традиционным уже стало использование в промышленности МВ излучения для дегидратации различных материалов [87]. Объектами для подобных операций стали диэлектрики с малым значением тангенса угла диэлектрических потерь. При их облучении происходит равномерное и быстрое нагревание всего объема образца. При этом интенсивность МВ излучения практически не ослабевает. При полном удалении влаги из вещества его разогрев прекращается [87].

Интересными оказались результаты воздействия МВ излучения на кристаллогидраты [102]. По отношению к МВ излучению кристаллогидраты можно разделить на три группы [102]:

- кристаллогидраты, которые интенсивно поглощают энергию МВ излучения и подвергаются термическому разложению (кристаллогидраты нитратов металлов и органические кристаллогидраты);
- кристаллогидраты, которые не поглощают микроволновое излучение (например, кристаллогидраты некоторых фосфатов и сульфатов);
- кристаллогидраты, микроволновое облучение которых приводит к их разогреву и полному или частичному обезвоживанию ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и др.).

Авторами работы [102] установлено, что центрами поглощения энергии МВ излучения в кристаллогидратах выступают протяженные дефекты, в которых происходит формирование зон дегидратации.

МВ излучение применяют в нефтяной промышленности для уменьшения вязкости нефти, обусловленной наличием в ней парафиновых или битумных компонентов [103, 104], для переработки углеводородсодержащих отходов нефтепереработки [105].

В работах [97, 106] описана возможность использования МВ излучения для получения различных материалов из редких и платиновых металлов [106], неорганических материалов и высокотемпературных проводников [97].

Некоторые неорганические вещества, например, оксиды и сульфиды металлов, способны поглощать МВ излучение и при этом разогреваться до температуры порядка 1000°C с высокой скоростью [97]. Нагрев с использованием МВ излучения выгоден тем, что он позволяет избежать неконтролируемого изменения состава исходной шихты и осуществлять равномерное ее спекание по всему объему. Так благодаря использованию микроволнового излучения были синтезированы такие неорганические соединения, как ZnTe , CuInS_2 , CrC_3 , WC_6 , TiN , CrS , KVO_3 , CuFe_2O_4 , BaWO_4 и др. [87].

МВ излучение применяют в аналитических лабораториях для проведения анализов различных неорганических и органических веществ (от минералов, до продуктов питания). Использование МВ излучения способствует существенному сокращению затрат времени на пробоподготовку, то есть на перевод анализируемой пробы в удобную для аналитического определения форму [105]. Эффективным оказалось использование МВ излучения для регенерации осушителей и сорбентов (активированного угля и цеолитов). Воздействие излучения может также приводить к увеличению сорбционной емкости данных материалов, а, следовательно, и повышению эффективности их использования [105].

Использование МВ излучения в органической химии позволяет в десятки или даже сотни раз ускорить протекание многих реакций и повысить выход

целевого продукта. В частности, в работе [97] показано, что значения констант скоростей некоторых реакций при использовании микроволнового излучения увеличиваются в двадцать и более раз. А в работе [105] сообщается, что применение МВ излучения сокращает продолжительность протекания реакций в десятки и сотни раз при сравнимых выходах целевых продуктов реакций. В обзоре [107] цитируется более 600 работ, в которых применялось микроволновое облучение при проведении реакций органического синтеза.

В работах [94, 95] рассматривается специфическое или нетепловое воздействие СВЧ излучения на вещество. Данный эффект следует ожидать в биологических объектах. Примером специфического воздействия являются, в частности, резонансные явления в молекулах гемоглобина или выпрямление радиочастотных полей мембранами нервных клеток [94]. Протекание этих процессов происходит преимущественно при низких значениях напряженности электромагнитного поля. В то же время используемые источники СВЧ излучения имеют достаточно высокие значения мощности. В результате тепловое воздействие микроволнового излучения скорее всего будет преобладать над специфическим [94, 95].

В результате воздействия МВ излучения в некоторых случаях может происходить разрушение молекул и образование в веществе свободных радикалов. Это позволяет интенсифицировать химические процессы, протекающие с участием этих радикалов. Если подобные реакции невозможно осуществить без МВ излучения, то их протекание под действием микроволнового поля называют микроволновым катализом [87].

Приведенные в данном разделе результаты исследований свидетельствуют о сложных процессах, которые протекают в условиях наложения на жидкие растворы СВЧ электромагнитного поля. В литературе практически отсутствуют исследования поглощения МВ излучения растворами ионных жидкостей, электролитов и неэлектролитов. Этому вопросу посвящены исследования, проведенные в данной работе.

2.3. Выводы из обзора литературы

Анализ литературы показал, что электропроводность (ЭП) ионных жидкостей (ИЖ) и их растворов в полярных растворителях слабо изучена. Температурная зависимость ЭП ионных жидкостей исследована, в основном, при низких и средних температурах. Практически отсутствуют данные по ЭП ИЖ при температурах, превышающих 100 °С, а полученные различными авторами величины ЭП существенно отличаются. Термодинамические характеристики ассоциации ИЖ в растворах получены лишь для некоторых ионных жидкостей. На кафедре общей и неорганической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева определены термодинамические характеристики ассоциации четырех ионных жидкостей в ацетонитриле. Необходимо дальнейшее исследование ион-молекулярных процессов, протекающих в ионных жидкостях и в их растворах. С этой целью в настоящей работе кондуктометрическим методом исследована ассоциация двух ионных жидкостей в ацетонитриле и ДМСО.

Для обобщения концентрационной и температурной зависимостей удельной ЭП концентрированных водных растворов ассоциированных и неассоциированных электролитов в РХТУ им. Д.И. Менделеева предложено использовать зависимости приведенной ЭП от приведенной концентрации. Эта зависимость использована также и для обобщения ЭП некоторых неводных растворов ИЖ в ацетонитриле. Целесообразно проверить применимость данного подхода к другим ионным жидкостям не только в ацетонитриле, но и в ДМСО.

Значительное число технологических процессов протекает в растворах. Интенсификация этих процессов возможна путем наложения высокочастотных электромагнитных полей. В то же время эффективность поглощения микроволновой энергии полярными растворителями, водными растворами электролитов и неэлектролитов не выяснена и нуждается в систематическом исследовании.

Приведенные в разделе 2.2 результаты исследований свидетельствуют о сложных процессах, которые протекают в условиях наложения на воду и жидкие растворы ВЧ электромагнитного поля. Эти результаты требуют тщательной

проверки и дальнейшего анализа. Согласно уравнениям (2.34) и (2.38) удельная мощность P и скорость поглощения микроволновой энергии dQ/dt пропорциональны ВЧ проводимости вещества, на которое воздействует микроволновое облучение. Для определения оптимальных условиях поглощения микроволнового излучения веществом необходимы систематические исследования ВЧ проводимости растворов электролитов и неэлектролитов.

Практически не исследована высокочастотная (ВЧ) ЭП индивидуальных и смешанных растворителей, а также растворов электролитов и неэлектролитов в полярных растворителях. Не ясно, каким образом изменяется ВЧ ЭП в зависимости от природы растворов, их состава и температуры. Поэтому очень важным является исследование природы ВЧ проводимости полярных растворителей и их растворов, а также их поведение в условиях наложения СВЧ электромагнитного поля. В настоящей работе исследуется влияние природы растворителя и растворенного вещества на эффективность поглощения СВЧ энергии на частоте 2455 МГц, в частности, растворов ИЖ в АН и ДМСО, а также водных растворов некоторых электролитов и неэлектролитов.

3. Экспериментальная часть

3.1. Характеристика объектов исследования и приготовление растворов

Для проведения исследований в данной работе использовались ионные жидкости (ИЖ), органические растворители, некоторые неорганические соединения и их растворы. В качестве ИЖ были выбраны два соединения: тригексилтетрадецилфосфоний бис{(трифторметил)}сульфонил}имид (ИЖ-1) и 1-бутил-3-метилпиридиний хлорид (ИЖ-2). Исследовались также их разбавленные и концентрированные раствор в ацетонитриле (АН) и диметилсульфоксиде (ДМСО). Выбор ИЖ обусловлен возможностью и необходимостью сравнения полученных результатов с уже исследованными в РХТУ им. Д.И. Менделеева ионными жидкостями и их растворами. Химические формулы исследуемых ИЖ приведены на рис. 3.1.

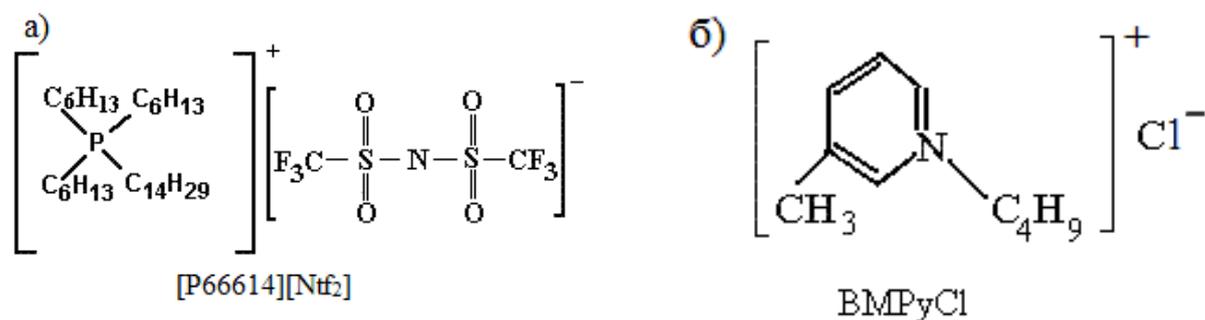


Рис. 3.1. Химические формулы ИЖ-1 (а) и ИЖ-2(б)

ИЖ-1 при комнатной температуре представляет собой вязкую прозрачную жидкость, ИЖ-2 – желтоватые кристаллы. Исследуемые ИЖ были синтезированы в Лаборатории ионных жидкостей Королевского университета Белфаста (Северная Ирландия). Контроль чистоты ИЖ проводился методом ЯМР-спектроскопии в Лаборатории Королевского университета Белфаста (Северная Ирландия). Содержание основного вещества составляло 98-99%. Некоторые физико-химические характеристики ИЖ-1 и ИЖ-2 приведены в таблице 3.1.

Проведению эксперимента предшествовала осушка ионных жидкостей. Это обусловлено тем фактом, что большинство ионных жидкостей гигроскопичны и поглощают влагу из атмосферы. Обезвоживание ионных жидкостей проводилось путем их выдерживания в течение двух часов при 90°C. Последующий контроль

содержания воды проводился кондуктометрическим методом. Для этого измерялась удельная электропроводность ИЖ в процессе осушки. Значение проводимости не изменялось уже после 30 минут выдерживания ионной жидкости при заданной температуре, оставалось постоянным и воспроизводилось при повторных измерениях.

Таблица 3.1

Некоторые физические характеристики ИЖ-1 и ИЖ-2 [108-111]

ИЖ	Молярная масса, г/моль	Температура плавления, К	Температура разложения, К	Плотность, г/см ³	Вязкость, сП
ИЖ-1	764,01	200,6 [108]	-	1,064*[109]	165** [110]
ИЖ-2	185,69	368 [111]	673[109]	-	-

*) Плотность при температуре 298,15 К.

***) Вязкость при температуре 273,15 К.

Для приготовления растворов ионных жидкостей использовался ацетонитрил марки «хч», содержание примесей в котором не превышало 0,02 %, и диметилсульфоксид марки «хч», содержание примесей в котором не превышало 0,5%. Содержание воды в используемых растворителях было дополнительно установлено методом титрования по Карлу Фишеру и составило $(0,04 \pm 0,02)\%$.

Растворы ионных жидкостей в каждом растворителе готовились весовым методом. Навеска ИЖ, взятая с точностью $\pm 0,0001$ г, переносилась в заранее подготовленную пластиковую ёмкость. Затем к ионной жидкости добавлялась навеска растворителя, взятая с той же точностью.

Для проведения исследований было приготовлено восемь серий растворов ионных жидкостей в АН и в ДМСО:

1. 10 разбавленных растворов ИЖ-1 в АН (интервал концентраций $1,021 \cdot 10^{-3}$ – $50,30 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

2. 24 концентрированных раствора ИЖ-1 в АН (интервал концентраций 0,01180 – 19,36 моль/кг растворителя).

3. 10 разбавленных растворов ИЖ-1 в ДМСО (интервал концентраций $0,9950 \cdot 10^{-3}$ – $50,34 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

4. 24 концентрированных раствора ИЖ-1 в ДМСО (интервал концентраций 0,09975 – 19,45 моль/кг растворителя).

5. 13 разбавленных растворов ИЖ-2 в АН (интервал концентраций $1,000 \cdot 10^{-3}$ – $100,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л);

6. 13 концентрированных раствора ИЖ-2 в АН (интервал концентраций 0,09990 – 2,603 моль/кг растворителя).

7. 13 разбавленных растворов ИЖ-2 в ДМСО (интервал концентраций $1,000 \cdot 10^{-3}$ – $100,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

8. 12 концентрированных раствора ИЖ-2 в ДМСО (интервал концентраций 0,09941 – 2,079 моль/кг растворителя).

Для изучения процессов микроволнового нагрева в качестве объектов исследования были использованы водные растворы неэлектролитов (АН, ацетон, ДМСО, диметилформамид (ДМФА) и мочевины) и электролитов (хлориды натрия и магния, гидроксид калия и серная кислота). Концентрация водных растворов органических растворителей выражалась в объемных процентах с шагом 10 об.%. Основные физические характеристики исследованных растворителей приведены в таблице 3.2.

Для приготовления растворов электролитов использовались реактивы марки «хч». Используемые в работе хлориды предварительно высушивались при температуре 100-120 °С для удаления следов влаги и хранились в эксикаторе. Для приготовления водных растворов электролитов и неэлектролитов применялась свежеперегнанная дистиллированная вода, удельная электропроводность которой не превышала величины $5 \cdot 10^{-6}$ См/см.

Основные физические характеристики исследованных растворителей

Растворитель	M, г/моль	ρ^* (г/мл), [112]	C_p^* , Дж/(моль·К) [113]	η^* , сП [114]
Ацетон	58,0798	0,78486	91,7	0,295
АН	41,0524	0,77670	151,75	0,3448**
ДМСО	78,1288	1,09560	155,9	2,473**
ДМФА	73,0944	0,94420	125,0	0,796

*) Данные для плотности, молярной теплоемкости и вязкости при $T=298,15\text{K}$

***) Вязкость АН указана при $T=303,15\text{K}$; вязкость ДМСО при $T=293,15\text{K}$

Для приготовления водных растворов H_2SO_4 использовалась концентрированная серная кислота. Исходная концентрации кислоты была определена путем измерения плотности весовым методом. В результате нескольких повторных взвешиваний масса кислоты не изменялась. Плотность серной кислоты составляла 1,8200 г/мл. Согласно данным по плотности в справочнике [114] была определена концентрация серной кислоты – 91,11 мас. %.

Водные растворы хлоридов натрия и магния, гидроксида калия, серной кислоты и карбамида готовились весовым методом в мерных колбах емкостью 50 мл и 100 мл, при этом взятая с точностью $\pm 0,0001$ г навеска количественно переносилась в мерную колбу, затем содержимое колбы доводилось до метки при температуре 20°C .

Для проведения высокочастотных (ВЧ) исследований были приготовлены следующие серии водных растворов:

1. NaCl (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 моль/л);
2. MgCl_2 (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 и 3,0 моль/л);
3. KOH (1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 и 12,0 моль/л);
4. H_2SO_4 (1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 и 12,0 моль/л);
5. $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (0,1; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 и 8,0 моль/л).

3.2. Методика эксперимента

3.2.1. Методика измерения электропроводности

Блок-схема установки, используемой для измерения удельной электропроводности (ЭП) представлена на рис. 3.2.

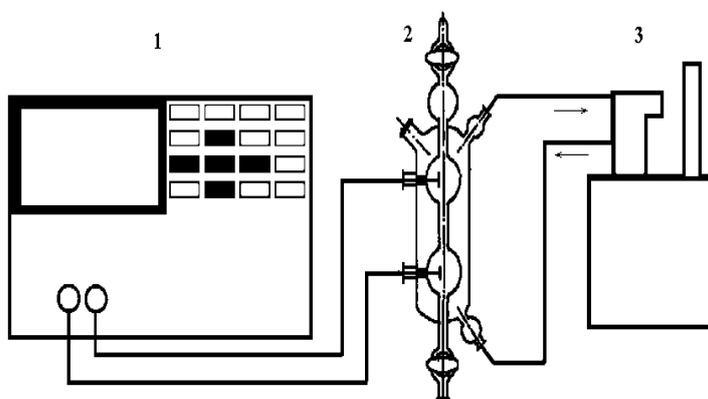


Рис. 3.2. Схема установки для измерения ЭП растворов; 1 – мост переменного тока Е 7-20, 2 – кондуктометрическая ячейка, 3 – ультратермостат

Установка для измерения удельной ЭП состоит из цифрового автоматического моста переменного тока Е 7-20 (1), подключенной к нему контактной кондуктометрической ячейки (2) и ультратермостата (3). В качестве термостатирующей жидкости, прокачиваемой через оболочку кондуктометрической ячейки, применялась дистиллированная вода (в интервале температур 20 – 90 °С) и глицерин (при температурах, превышающих 90 °С). Температура в ячейке контролировалась посредством термометра, помещенного в ее оболочку. В интервале температур 20 – 90 °С точность термостатирования растворов составляла $\pm 0,05$ К, при $t > 90^\circ\text{C}$ - $\pm 0,5$ К. Погрешность удельной ЭП ионных жидкостей и их растворов при температурах 20 – 90 °С не превышала 0,5 %, при температурах более 90°С данная ошибка не превышала 2 % (рассмотрена в разделе 3.4.).

Конструкция контактной кондуктометрической ячейки приведена на рис. 3.3. Ячейка выполнена из стекла марки «пирекс» и представляет собой стеклянную трубку длиной ≈ 30 мм с внутренним диаметром ≈ 10 мм, на концах которой имеются две емкости шаровой формы, в которые впаяны платиновые электроды. Ячейка имеет два пришлифованных крана и впаяна в стеклянную

рубашку, через которую прокачивается термостатирующая жидкость. Электроды контактной ячейки платинировались для уменьшения

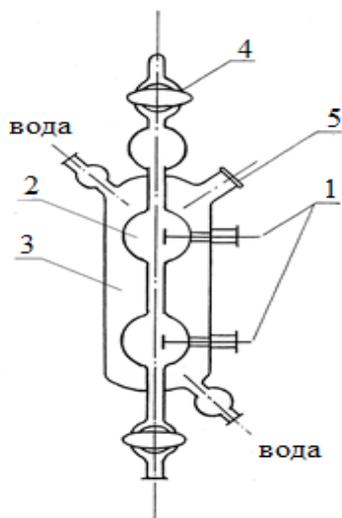


Рис. 3.3. Конструкция кондуктометрической ячейки;
1 – платиновые электроды,
2 – рабочий объем ячейки,
3- оболочка ячейки,
4- кран,
5- гнездо для термометра

поляризационного сопротивления. Для исключения влияния поляризационных процессов на измеряемое сопротивление проводился анализ его частотной зависимости. Для анализа частотной зависимости в координатах $R_\omega - 1/F$ экстраполяцией измеряемого сопротивления R_ω к бесконечной частоте определяли искомое сопротивление R [115]. На рис. 3.4 приведены примеры подобных зависимостей.

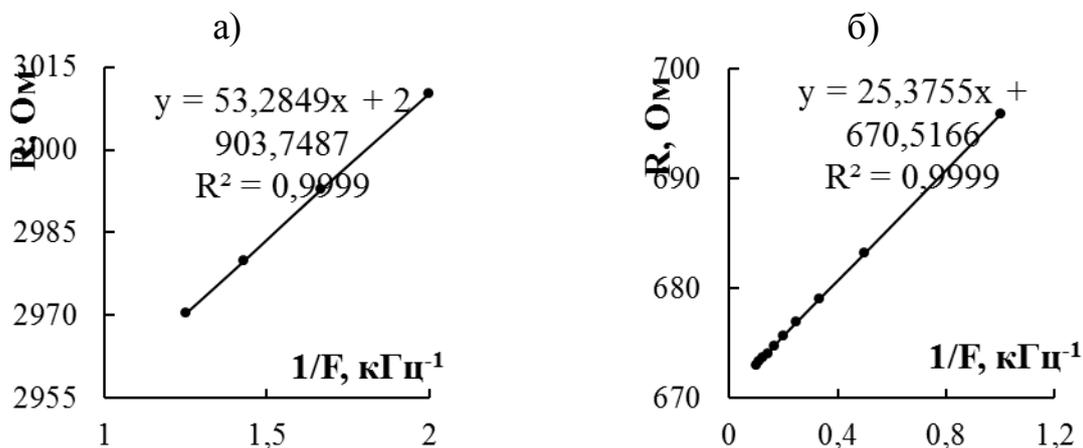


Рис. 3.4. Зависимости сопротивления: 0,09975 моль/кг раствора ИЖ-1 в ДМСО от обратной частоты, $t = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ (а); 1,4390 моль/кг раствора ИЖ-2 в ДМСО от обратной частоты, $t = 30 \text{ }^\circ\text{C}$

Для определения константы кондуктометрической ячейки были измерены величины сопротивления водных растворов KCl с концентрацией 0,01, 0,05 и 0,1 моль/л. Значения удельной ЭП калибровочных растворов взяты из справочника

[116]. Константа ячейки определялась при температурах 20 и 25°C, с учетом частотной зависимости измеряемого сопротивления [117]. Результаты определения константы кондуктометрической ячейки приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.3
Результаты определения константы кондуктометрической ячейки

		Концентрация калибровочного раствора KCl, моль/л				
t, °C	0,01		0,05		0,1	
	R, Ом	k, см	R, Ом	k, см	R, Ом	k, см
20	4537,1	0,1725	962,65	0,1723	497,06	0,1724
25	4094,2	0,1731	876,23	0,1713	451,06	0,1720

Значение константы кондуктометрической ячейки составляет $k = 0,1723 \pm 0,0003$ см. Погрешность определения константы ячейки не превышает 0,2%.

3.2.2. Расчет термодинамических характеристик ассоциации

Для определения константы ионной ассоциации (K_a), предельной молярной электрической проводимости (Λ_0) и параметра наибольшего сближения ионов (R) по экспериментальным кондуктометрическим данным использовалось уравнение Ли-Уитона [8-10] в модификации Петибриджа [118] и второе приближение теории Дебая-Гюккеля:

$$\Lambda = \alpha \left\{ \Lambda_0 [1 + C_1 \beta k + C_2 (\beta k)^2 + C_3 (\beta k)^3] - \frac{\rho k}{1 + kR} \cdot \left[1 + C_4 \beta k + C_5 (\beta k)^2 + \frac{kR}{12} \right] \right\}. \quad (3.1)$$

В выражении (3.1): Λ – молярная электропроводность (ЭП) электролита, [См·см²/моль]; Λ_0 – предельная молярная ЭП, α – степень диссоциации электролита;

$$\beta = 2q, \quad (3.2)$$

q – критическое расстояние Бьеррума, [м]. Значение параметра Дебая для I-I электролита, [м⁻¹] определяется выражением [118]:

$$k = 50,29 \cdot 10^8 \cdot (\alpha c / \epsilon T)^{1/2}, \quad (3.3)$$

где c – молярная концентрация раствора электролита, [моль/л]; ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость (ДП) среды; T – абсолютная температура [К];

$$\rho = 1,64 \cdot 10^{-8} / \eta, \quad (3.4)$$

где η – вязкость растворителя, [П]; $C_n = f(k, R)$ – коэффициенты, выраженные нелинейными зависимостями [118], в которых R – расстояние наибольшего сближения ионов, [Å]. При выводе уравнения (3.1) с использованием параметра наибольшего сближения ионов R учитывалась возможность образования вокруг ионов сольватных оболочек (косфер Гарнея) [9].

Зависимость молярной электропроводности от концентрации и физико-химических свойств растворителя и электролита в общем случае можно представить в виде [13]:

$$A = f(c, \varepsilon, \eta, T, K_A, A_0, R). \quad (3.5)$$

Обработка экспериментальных данных сводится к минимизации функции F и нахождению неизвестных параметров K_A , A_0 и R [13]:

$$F = \sum_{i=1}^n (\Lambda^{\text{расч}} - \Lambda^{\text{эксп}})^2. \quad (3.6)$$

С математической точки зрения задача отыскания неизвестных параметров (K_A , A_0 и R) заключается в решении системы нелинейных уравнений: концентрационной зависимости молярной электрической проводимости, закона действующих масс, материального баланса и средних ионных коэффициентов активности. Программа расчета параметров K_A , A_0 и R приведена на рис. 3.5.

При определении неизвестных параметров (A_0, K_A, R) использование уравнений электропроводности возможно только для определенного концентрационного интервала, границы которого должны отличаться как минимум на порядок. В соответствии с критерием $\beta k \leq 0,8$, предложенным в работе [10], для максимальной концентрации электролита справедливо: $c_{\text{max}}^i = 9.1 \cdot 10^{-15} (\varepsilon T)^3$. Руководствуясь этими соображениями в данной работе использовались экспериментальные данные соответствующие концентрациям разбавленных растворов в интервале $10^{-4} - 10^{-2}$ моль/л.

```

Microsoft Excel - Fitter
' Lee-Wheaton
y = alpha * (L0* (1 + ct1 * bk1 + ct2 * bk2 + ct3 * bk3) + hyl * (1 + ct4 * bk1 + ct5 * bk2 + t /
l2))
bk3 = bk2 * bk1
bk2 = bk1 * bk1
bk1 = beta * kappa
hyl = (-ConstVis * kappa / (1 + t)) * 100000000
ct1 = -0.09753 + 0.08185 * t - 0.04144 * t ^ 2 + 0.01114 * t ^ 3
ct2=0.11798 - 0.18737* t + 0.09052 * t ^ 2 -0.02393 * t ^ 3 + 0.08358 * log(t)
ct333=-0.19454 + 0.39764 * t -0.37557 * t ^ 2 + 0.25118 * t ^ 3 - 0.07843 * t ^ 4
ct3 = ct333-0.10296 * log(t)
ct444=-0.04724 + 0.06445 * t -0.07419 * t ^ 2 + 0.01784 * t ^ 3
ct4 = ct444 + 0.12428 * log(t) + 0.09863 * t * log(t)
ct555=0.84185 -0.90051 * t + 0.07809 * t ^ 2 -0.05333 * t ^ 3
ct5 = ct555 + 0.50097 * log(t) + 0.45252 * t * log(t)
t=kappa*R kappa = kap * (x * alpha) ^ 0.5
0=2 / (1 + (1 + 4 * AK* x* exp(-kap * (x * alpha) ^ 0.5 * beta / (1 + kap * (x * alpha) ^ 0.5 * R
))) ^ 0.5)- alpha; 0 < alpha <1.0
beta = 167101.997 / (eps * Temp)
kap = 50.2901284 / ((eps * Temp)^0.5)
ConstVis = 1.6402139*10^(-8) / Vis
Temp = "G1" eps = "G2" Vis = "G3"
L0=? R=? AK=?

```

Рис. 3.5. Программа расчета параметров ассоциации ионов [13]

В расчетную программу вводились температура (T , K), относительная ДП (ε) и вязкость (η , П) растворителя, а также набор концентраций c_i и соответствующих им значений молярной проводимости λ_i . В результате расчета на экране выводились значения искомым параметров (L_0, K_A, R) и соответствующие им доверительные интервалы, рис. 3.6.

Microsoft Excel - Fitter														
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L		
1	Data					Temp=	298,15			Parameters estimation				
2	x	y	f	alpha		Eps=	18,97			Name	Initial	Final	Deviation	
3	0,0002982	26,41	26,345134	0,9633306		Vis=	0,0209	Пыз		L0	5	29,2061331	0,114269777	
4	0,0002984	26,39	26,344093	0,9633111		Parameters				R	5	5,35918867	1,287185952	
5	0,0003978	25,72	25,869221	0,954087		L0	29,20613			AK	5	181,6945499	9,616690604	
6	0,0004967	25,45	25,463298	0,9457469		R	5,359189			Search Progress				
7	0,0006026	25,12	25,082681	0,9375637		AK	181,6945			Objective value	0,03238537			
8	0,0006028	25,08	25,082006	0,9375489		Load Lee_Wheaton				Completeness	100%			
9	0,0007963	24,49	24,491496	0,9241785						Objective change	9,49E-07			
10	0,000994	23,98	23,988931	0,912163						Iteration	61			
11	0,001193	23,57	23,557132	0,9013692										
12	0,001393	23,22	23,179796	0,8915733		Результаты								
13	0,001593	22,84	22,846983	0,8826434		R=	5,3592	±	1,287					
14	0,001792	22,55	22,551455	0,8744778		L0=	29,206	±	0,114					
15	0,001989	22,27	22,287749	0,8669966		K _a =	181,69	±	9,617					

Рис. 3.6. Пример результатов расчета термодинамических параметров ассоциации, основанного на методе Ли-Уитона [13]

3.2.3. Методика исследования микроволнового нагрева

Изучение поглощения энергии микроволнового (МВ) излучения полярными растворителями и растворами электролитов и неэлектролитов проводилось с использованием микроволновой системы Discover BenchMate (рис. 3.7.а).

Основные узлы микроволновой системы Discover BenchMate изображены на рис. 3.7.б). Самонастраивающийся сверхвысокочастотный (СВЧ) резонатор системы Discover позволяет добиться максимальной эффективности воздействия микроволнового излучения на образец [119]. Мощность микроволнового излучения варьируется в диапазоне от 0 до 300 Вт (с погрешностью 10%). Рабочая частота установки (магнетрона) – 2455 МГц. Рабочая камера микроволновой системы выполнена из нержавеющей стали. Система контроля температуры системы Discover включает бесконтактный инфракрасный датчик, который контролирует температуру реакционного сосуда, расположенного в рабочей камере. Диапазон измерения температуры от 15°C до 430°C. Микроволновая система Discover BenchMate оснащена магнитной мешалкой. Магнитная мешалка представляет собой покрытый тефлоном стержень из оксида железа.



Рис. 3.7. Внешний вид микроволновой системы Discover BenchMate (а) и ее основные узлы (б)

В предварительно проведенных опытах было установлено, что, при использовании реакционного сосуда емкостью 5 мл, оптимальной является

мощность установки равная 10 Вт. В этом случае за 1 – 1,5 минуты жидкость в пробирке нагревалась до 50 – 70°C, причем представлялось возможным фиксировать температуру жидкости в процессе ВЧ облучения через каждые 10 секунд. При мощности, например, 50 Вт, дистиллированная вода нагревалась до кипения менее чем за 1 минуту, и снять кинетическую кривую высокочастотного нагрева не представлялось возможным.

Анализ кривых зависимости температуры от времени показал, что в начальный период ВЧ нагрева, продолжительность которого не превышает 60-80 секунд, зависимость температуры t от времени τ является практически линейной и описывается уравнением:

$$t = t_0 + k\tau, \quad (3.7)$$

в котором t_0 – начальная температура исследуемого раствора. При этом максимальная температура раствора обычно достигает 50 – 60°C. При увеличении времени ВЧ-нагрева наблюдается отклонение температуры от линейной зависимости (3.7). С учетом результатов предварительных экспериментов были выбраны следующие параметры эксперимента: ВЧ-мощность 10 Вт, максимальная температура 70°C, время нагрева 80 секунд.

Проведение эксперимента. С помощью дисплея микроволновой системы устанавливалась ВЧ-мощность (10 Вт), максимальная температура (70°C) и время нагрева (80 с), скорость перемешивания – максимальная. Охлаждение автоматически включалось после окончания ВЧ-нагрева, если температура жидкости превышала 50 °C. Время удержания составляло 5 секунд. В сосуд-пробирку наливалось 5 мл исследуемого раствора и опускалась магнитная мешалка. Пробирка закрывалась герметичной крышкой и помещалась в гнездо микроволновой системы. Затем включался режим ВЧ-нагрева. При этом на дисплее прибора высвечивались значения температуры (°C) и времени нагревания (с). Через каждые 10 секунд снимались значения температуры до окончания процесса ВЧ-нагрева. Кривая ВЧ-нагрева каждого исследуемого раствора снималась не менее трех раз.

3.3. Результаты измерений

3.3.1. Результаты измерений электропроводности

тригексилтетрадецилфосфоний бис{(трифторметил)}сульфонил}имида и разбавленных растворов ионных жидкостей в ацетонитриле и диметилсульфоксиде

Электрическое сопротивление ИЖ-1 было измерено в интервале температур 15 – 210 °С через 5 °С в диапазоне частот 0,5 – 10 кГц. В этом же интервале частот определялось также и сопротивление разбавленных растворов ИЖ в АН и ДМСО. Анализ частотной зависимости сопротивления проводился в интервале частот 0,5 – 0,8 кГц. На основе температурной зависимости удельной ЭП по уравнениям (2.8 и 2.9) была рассчитана энергия активации E_k и температурный коэффициент β_k ЭП. Относительная погрешность энергии активации и температурного коэффициента ЭП одинаковы. Результаты этих измерений и расчетов представлены в таблицах 3.4 - 3.12 и в табл. 1 - 30 Приложения.

Таблица 3.4
Удельная ЭП (κ , См/см) и энергия активации (E_k , кДж/моль) ИЖ-1

t, °С	$\kappa \cdot 10^3$	E_k	t, °С	$\kappa \cdot 10^3$	E_k
15	0,04947	-	90	1,091	28,4±1,2
20	0,06660	48,8±1,0	95	1,192	27,8±1,3
25	0,08899	44,5±1,0	100	1,342	27,1±1,3
30	0,1183	41,7±1,0	105	1,527	26,5±1,3
35	0,1523	39,7±1,0	110	1,695	25,9±1,0
40	0,2008	38,1±1,0	120	2,095	24,9±0,8
45	0,2561	36,7±1,0	130	2,529	23,9±0,8
50	0,3115	35,5±1,1	140	3,063	22,9±0,8
55	0,3737	34,4±1,1	150	3,479	22,0±0,9
60	0,4444	33,4±1,1	160	4,080	21,1±0,9
65	0,5151	32,4±1,1	170	4,669	20,2±0,9
70	0,6063	31,5±1,1	180	5,165	19,2±1,0
75	0,7004	30,7±1,2	190	5,780	18,6±1,0
80	0,8110	29,9±1,2	200	6,348	18,6±1,0
85	0,9409	29,1±1,2	210	6,972	-

Таблица 3.5

Удельная ЭП (κ , См/см) и эквивалентная ЭП (λ , См·см²/моль) растворов ИЖ-1 в ацетонитриле при температурах 20 и 25 °С

С(ИЖ)·10 ³ , моль/л	t=20°С		С(ИЖ)·10 ³ , моль/л	t=25°С	
	$\kappa \cdot 10^3$	λ		$\kappa \cdot 10^3$	λ
1,021	0,1276	125,0	1,013	0,1329	131,2
2,042	0,2305	112,9	2,027	0,2405	118,7
4,032	0,4502	111,6	4,001	0,4693	117,3
5,105	0,5428	106,3	5,066	0,5655	111,6
6,048	0,6374	105,4	6,002	0,6646	110,7
8,064	0,8351	103,6	8,003	0,8693	108,6
10,21	0,9914	97,10	10,13	1,034	102,1
15,27	1,413	92,55	15,15	1,478	97,52
20,16	1,802	89,38	20,01	1,883	94,10
50,30	3,927	78,07	49,92	4,108	82,29

Таблица 3.6

Энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) электропроводности растворов ИЖ-1 в ацетонитриле при концентрациях $1,021 \cdot 10^{-3}$; $2,042 \cdot 10^{-3}$ и $4,032 \cdot 10^{-3}$ моль/л

t, °С	C=1,021·10 ⁻³		C=2,042·10 ⁻³		C=4,032·10 ⁻³	
	E_k	β_k	E_k	β_k	E_k	β_k
25	6,0±0,8	0,81	6,2±0,8	0,84	6,1±0,8	0,82
30	6,2±0,8	0,81	6,2±0,8	0,82	6,1±0,8	0,80
35	6,3±0,8	0,80	6,3±0,8	0,79	6,2±0,8	0,78
40	6,5±0,8	0,80	6,3±0,8	0,78	6,3±0,8	0,77
45	6,7±0,9	0,79	6,4±0,9	0,77	6,4±0,9	0,77
50	6,8±0,9	0,79	6,6±0,9	0,76	6,6±0,9	0,77
55	7,0±0,9	0,78	6,8±0,9	0,76	6,9±0,9	0,77
60	7,1±1,0	0,77	7,0±1,0	0,76	7,2±1,0	0,78

Таблица 3.7

Удельная ЭП (κ , См/см) и эквивалентная ЭП (λ , См·см²/моль)
растворов ИЖ-1 в ДМСО при температуре 30 и 35°C

C(ИЖ)·10 ³ , моль/л	t=30°C		C(ИЖ)·10 ³ , моль/л	t=35°C	
	$\kappa \cdot 10^3$	λ		$\kappa \cdot 10^3$	λ
0,9870	0,03060	31,00	0,9831	0,03328	33,86
1,974	0,05661	28,68	1,966	0,06165	31,35
3,948	0,1072	27,14	3,932	0,1165	29,62
4,869	0,1292	26,53	4,849	0,1403	28,94
5,922	0,1537	25,94	5,898	0,1667	28,27
7,896	0,2011	25,47	7,864	0,2187	27,80
12,17	0,2955	24,28	12,12	0,3207	26,45
15,06	0,3580	23,78	15,00	0,3894	25,96
19,74	0,4576	23,18	19,66	0,4977	25,32
49,94	1,022	20,47	49,74	1,115	22,42

Таблица 3.8

Энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %)
электропроводности растворов ИЖ-1 в ДМСО
при концентрациях $4,908 \cdot 10^{-3}$, $5,970 \cdot 10^{-3}$ и $7,960 \cdot 10^{-3}$ моль/л

t, °C	C=4,908·10 ⁻³		C=5,970·10 ⁻³		C=7,960·10 ⁻³	
	E_k	β_k	E_k	β_k	E_k	β_k
25	13,4±0,8	1,81	13,3±0,8	1,80	13,9±0,8	1,88
30	13,0±0,8	1,71	12,8±0,8	1,68	13,3±0,8	1,74
35	12,7±0,9	1,62	12,5±0,9	1,59	12,8±0,9	1,62
40	12,5±0,9	1,53	12,4±0,9	1,52	12,4±0,9	1,52
45	12,3±0,9	1,46	12,2±0,9	1,46	12,1±0,9	1,44
50	12,1±0,9	1,39	12,1±0,9	1,40	12,0±0,9	1,38
55	11,9±1,0	1,33	11,9±1,0	1,33	11,9±1,0	1,33
60	11,8±1,0	1,28	11,4±1,0	1,24	11,9±1,0	1,29

Таблица 3.9

Удельная ЭП (κ , См/см) и эквивалентная ЭП (λ , См·см²/моль)
растворов ИЖ-2 в ацетонитриле при температуре 40 и 45°С

С(ИЖ)·10 ³ , моль/л	t=40°С		С(ИЖ)·10 ³ , моль/л	t=45°С	
	$\kappa \cdot 10^3$	λ		$\kappa \cdot 10^3$	λ
0,9697	0,1978	204,0	0,9621	0,2059	214,0
1,455	0,2853	196,1	1,443	0,2971	205,9
1,939	0,3644	187,9	1,924	0,3793	197,1
2,909	0,5160	177,4	2,886	0,5360	185,7
3,879	0,6655	171,6	3,848	0,6914	179,6
4,848	0,7923	163,4	4,811	0,8224	171,0
5,818	0,9336	160,5	5,773	0,9695	167,9
7,758	1,186	152,9	7,697	1,232	160,1
9,697	1,419	146,3	9,621	1,472	153,0
14,55	1,948	134,0	14,43	2,022	140,1
19,39	2,447	126,2	19,24	2,539	131,9
48,48	4,793	98,86	48,11	4,980	103,5
96,97	7,727	79,68	96,21	8,036	83,52

Таблица 3.10

Энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %)
электропроводности растворов ИЖ-2 в ацетонитриле
при концентрациях $10,00 \cdot 10^{-3}$; $15,00 \cdot 10^{-3}$ и $20,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л

t, °С	C=10,00·10 ⁻³		C=15,00·10 ⁻³		C=20,00·10 ⁻³	
	E_k	β_k	E_k	β_k	E_k	β_k
25	6,1±0,8	0,82	6,0±0,8	0,82	6,0±0,8	0,82
30	6,1±0,8	0,79	6,0±0,8	0,79	6,0±0,8	0,79
35	6,1±0,8	0,77	6,1±0,8	0,77	6,0±0,8	0,77
40	6,1±0,8	0,75	6,1±0,8	0,75	6,1±0,8	0,75
45	6,1±0,9	0,73	6,2±0,9	0,73	6,1±0,9	0,73
50	6,2±0,9	0,72	6,3±0,9	0,72	6,2±0,9	0,72
55	6,3±0,9	0,71	6,4±0,9	0,72	6,3±0,9	0,70
60	6,4±1,0	0,70	6,6±1,0	0,71	6,4±1,0	0,70

Таблица 3.11

Удельная ЭП (κ , См/см) и эквивалентная ЭП (λ , См·см²/моль)
растворов ИЖ-2 в ДМСО при температуре 50 и 55°С

С(ИЖ)·10 ³ , моль/л	t=50°С		С(ИЖ)·10 ³ , моль/л	t=55°С	
	$\kappa \cdot 10^3$	λ		$\kappa \cdot 10^3$	λ
0,9760	0,05989	61,37	0,9720	0,06436	66,21
1,464	0,08754	59,80	1,458	0,09406	64,51
1,952	0,1122	57,47	1,944	0,1205	61,98
2,928	0,1641	56,05	2,916	0,1763	60,46
3,904	0,2133	54,64	3,888	0,2289	58,88
4,880	0,2562	52,49	4,860	0,2749	56,57
5,856	0,3099	52,92	5,832	0,3326	57,04
7,808	0,4018	51,46	7,776	0,4310	55,42
9,760	0,4901	50,21	9,720	0,5260	54,11
14,64	0,6995	47,78	14,58	0,7498	51,43
19,52	0,9173	46,99	19,44	0,9846	50,65
48,80	2,012	41,23	48,60	2,159	44,42
97,60	3,510	35,96	97,20	3,767	38,75

Таблица 3.12

Энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %)
электропроводности растворов ИЖ-2 в ДМСО
при концентрациях $20,00 \cdot 10^{-3}$; $50,00 \cdot 10^{-3}$ и $100,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л

t, °С	C=20,00·10 ⁻³		C=50,00·10 ⁻³		C=100,0·10 ⁻³	
	E_k	β_k	E_k	β_k	E_k	β_k
25	14,1±0,8	1,91	14,2±0,8	1,93	14,4±0,8	1,95
30	13,7±0,8	1,79	13,8±0,8	1,80	13,9±0,8	1,82
35	13,3±0,9	1,69	13,4±0,9	1,69	13,5±0,9	1,71
40	13,0±0,9	1,60	13,0±0,9	1,60	13,1±0,9	1,61
45	12,8±0,9	1,52	12,7±0,9	1,52	12,8±0,9	1,52
50	12,6±0,9	1,45	12,5±0,9	1,44	12,6±0,9	1,45
55	12,4±1,0	1,38	12,3±1,0	1,38	12,3±1,0	1,38
60	12,2±1,0	1,33	12,1±1,0	1,32	12,2±1,0	1,32

3.3.2. Результаты измерений электропроводности концентрированных растворов ионных жидкостей в ацетонитриле и диметилсульфоксиде

Анализ частотной зависимости электрического сопротивления концентрированных растворов ИЖ-1 в АН проводился в интервале частот 0,9 – 3 кГц, ИЖ-1 в ДМСО – 0,5 – 0,8 кГц, ИЖ-2 в АН и в ДМСО – 1 – 10 кГц. Полученные значения проводимости, энергии активации E_k и температурного коэффициента β_k ЭП представлены в таблицах 3.13 – 3.16 и в таблицах 31 – 63 Приложения.

Таблица 3.13

Удельная ЭП (κ , См/см), энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) электропроводности растворов ИЖ-1 в ацетонитриле при концентрациях 0,0118 и 0,0504 моль/кг

t, °C	m = 0,0118			m = 0,0504		
	$\kappa \cdot 10^2$	E_k	β_k	$\kappa \cdot 10^2$	E_k	β_k
20	0,1580	-	-	0,5150	-	-
25	0,1650	6,3±0,8	0,85	0,5400	6,9±0,8	0,93
30	0,1720	6,3±0,8	0,87	0,5650	6,9±0,8	0,90
35	0,1800	6,4±0,8	0,83	0,5910	6,9±0,8	0,91
40	0,1870	6,4±0,8	0,75	0,6170	6,9±0,8	0,84
45	0,1940	6,4±0,9	0,77	0,6430	6,9±0,9	0,78
50	0,2020	6,5±0,9	0,74	0,6690	6,9±0,9	0,79
55	0,2090	6,5±0,9	0,72	0,6960	6,9±0,9	0,78
60	0,2170	6,5±1,0	0,74	0,7230	6,9±1,0	0,75
65	0,2250	-	-	0,7500	-	-

Таблица 3.14

Удельная ЭП (κ , См/см), энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) электропроводности растворов ИЖ-1 в ДМСО при концентрациях 0,09975 и 0,1998 моль/кг

t, °C	m = 0,09975			m = 0,1998		
	$\kappa \cdot 10^3$	E_k	β_k	$\kappa \cdot 10^3$	E_k	β_k
20	1,488	-	-	2,242	-	-
25	1,654	15,0±0,8	2,03	2,508	15,8±0,8	2,14
30	1,824	14,4±0,8	1,88	2,780	15,2±0,8	1,99
35	1,997	13,9±0,9	1,76	3,060	14,7±0,9	1,87
40	2,175	13,4±0,9	1,65	3,352	14,4±0,9	1,77
45	2,357	13,1±0,9	1,56	3,654	14,2±0,9	1,69
50	2,543	12,9±0,9	1,49	3,969	14,0±0,9	1,61
55	2,734	12,7±1,0	1,42	4,293	13,6±1,0	1,52
60	2,931	12,6±1,0	1,36	4,623	13,2±1,0	1,43
65	3,134	-	-	4,953	-	-

Таблица 3.15

Удельная ЭП (κ , См/см), энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) электропроводности растворов ИЖ-2 в ацетонитриле при концентрациях 0,0999 и 0,3016 моль/кг

t, °C	m = 0,0999			m = 0,3016		
	$\kappa \cdot 10^2$	E_k	β_k	$\kappa \cdot 10^2$	E_k	β_k
20	0,6450	-	-	1,188	-	-
25	0,6725	6,0±0,8	0,82	1,248	7,2±0,8	0,97
30	0,7001	6,1±0,8	0,79	1,309	7,1±0,8	0,92
35	0,7281	6,1±0,8	0,77	1,369	7,0±0,8	0,88
40	0,7565	6,2±0,8	0,76	1,430	6,9±0,8	0,85
45	0,7856	6,3±0,9	0,75	1,490	6,8±0,9	0,81
50	0,8153	6,4±0,9	0,74	1,551	6,8±0,9	0,78
55	0,8460	6,6±0,9	0,74	1,611	6,7±0,9	0,75
60	0,8777	6,8±1,0	0,74	1,672	6,7±1,0	0,72
65	0,9108	-	-	1,732	-	-

Таблица 3.16

Удельная ЭП (κ , См/см), энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) электропроводности растворов ИЖ-2 в ДМСО при концентрациях 0,09941 и 0,3399 моль/кг

t, °C	m = 0,09941			m = 0,3399		
	$\kappa \cdot 10^2$	E_k	β_k	$\kappa \cdot 10^2$	E_k	β_k
20	0,2140	-	-	0,4715	-	-
25	0,2363	14,2±0,8	1,92	0,5233	14,9±0,8	2,02
30	0,2593	13,8±0,8	1,81	0,5773	14,6±0,8	1,91
35	0,2831	13,5±0,9	1,71	0,6336	14,3±0,9	1,81
40	0,3076	13,2±0,9	1,62	0,6919	13,9±0,9	1,71
45	0,3329	12,9±0,9	1,54	0,7519	13,6±0,9	1,62
50	0,3588	12,7±0,9	1,46	0,8135	13,3±0,9	1,53
55	0,3853	12,4±1,0	1,38	0,8763	12,9±1,0	1,44
60	0,4122	12,1±1,0	1,31	0,9401	12,6±1,0	1,36
65	0,4393	-	-	1,005	-	-

Для пересчета молярной концентрации в молярную были проведены определения плотности ИЖ-1 и всех исследованных концентрированных растворов ионных жидкостей. С этой целью использовались стеклянные пикнометры емкостью 10 и 20 мл. Результаты измерений плотности тригексилтетрадецилфосфоний бис {(трифторметил)сульфонил}имида и растворов ИЖ-1 и ИЖ-2 в АН и ДМСО приведены в таблицах 64 – 68 Приложения [120].

Полученные в работе значения плотностей использованы для учета влияния температуры на молярную концентрацию растворов, таблицы 3.17 и 3.18 и табл. 69 – 74 Приложения.

Соотношение между концентрациями для растворов ИЖ-1
в ацетонитриле в интервале температур 20-40 °С

m, моль/кг растворителя	C, моль/л				
	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C
0,0118	0,00924	0,00918	0,00911	0,00905	0,00898
0,0504	0,0387	0,0384	0,0382	0,0379	0,0376
0,1217	0,0910	0,0903	0,0897	0,0891	0,0885
0,2169	0,1562	0,1552	0,1542	0,1531	0,1521
0,2556	0,1811	0,1799	0,1788	0,1776	0,1764
0,3001	0,2088	0,2075	0,2061	0,2048	0,2034
0,3555	0,2418	0,2402	0,2387	0,2372	0,2356
0,4145	0,2752	0,2734	0,2717	0,2700	0,2682
0,4808	0,3110	0,3092	0,3075	0,3057	0,3039
0,5646	0,3531	0,3511	0,3491	0,3472	0,3452
0,6628	0,3985	0,3963	0,3941	0,3919	0,3897
0,7736	0,4445	0,4420	0,4396	0,4376	0,4347
0,9046	0,4947	0,4920	0,4893	0,4867	0,4840
1,074	0,5532	0,5502	0,5473	0,5443	0,5414
1,295	0,6184	0,6151	0,6119	0,6086	0,6054
1,542	0,6767	0,6736	0,6704	0,6672	0,6640
1,868	0,7451	0,7416	0,7382	0,7347	0,7312
2,325	0,8174	0,8136	0,8098	0,8061	0,8023
2,889	0,8889	0,8849	0,8808	0,8768	0,8727
3,712	0,9636	0,9592	0,9549	0,9505	0,9462
4,975	1,042	1,037	1,033	1,028	1,024
7,21	1,126	1,121	1,116	1,111	1,107
12,43	1,218	1,213	1,208	1,203	1,198
19,36	1,284	1,279	1,274	1,269	1,264

Соотношение между концентрациями для растворов ИЖ-1
в ацетонитриле в интервале температур 45-65 °С

m, моль/кг растворителя	C, моль/л				
	45°С	50°С	55°С	60°С	65°С
0,0118	0,00892	0,00885	0,00879	0,00872	0,00866
0,0504	0,0374	0,0371	0,0368	0,0366	0,0363
0,1217	0,0879	0,0873	0,0867	0,0861	0,0854
0,2169	0,1511	0,1501	0,1491	0,1480	0,1470
0,2556	0,1752	0,1741	0,1729	0,1717	0,1705
0,3001	0,2021	0,2007	0,1994	0,1981	0,1967
0,3555	0,2341	0,2326	0,2310	0,2295	0,2279
0,4145	0,2665	0,2648	0,2630	0,2613	0,2596
0,4808	0,3022	0,3004	0,2987	0,2969	0,2951
0,5646	0,3432	0,3412	0,3393	0,3373	0,3353
0,6628	0,3875	0,3853	0,3831	0,3809	0,3787
0,7736	0,4323	0,4299	0,4274	0,4250	0,4226
0,9046	0,4813	0,4786	0,4760	0,4733	0,4706
1,074	0,5384	0,5355	0,5325	0,5296	0,5266
1,295	0,6021	0,5988	0,5956	0,5923	0,5891
1,542	0,6608	0,6576	0,6544	0,6512	0,6481
1,868	0,7278	0,7243	0,7208	0,7174	0,7139
2,325	0,7985	0,7948	0,7910	0,7872	0,7834
2,889	0,8687	0,8646	0,8606	0,8565	0,8525
3,712	0,9418	0,9375	0,9331	0,9287	0,9244
4,975	1,019	1,015	1,010	1,006	1,001
7,21	1,102	1,097	1,092	1,088	1,083
12,43	1,193	1,188	1,183	1,178	1,173
19,36	1,259	1,254	1,249	1,245	1,240

3.3.3. Результаты микроволнового нагрева

В таблице 3.19 и табл. 75 - 83 Приложения приведены результаты исследований поглощения энергии ВЧ электромагнитного поля на частоте 2455 МГц водными растворами хлоридов натрия и магния, гидроксида калия, серной кислоты, мочевины, ацетонитрила, ацетона, диметилсульфоксида и диметилформамида. На основе полученных экспериментальных данных были получены значения скоростей ВЧ нагрева исследуемых растворов (V), которые также представлены в таблице 3.19 и в табл. 75 - 83 Приложения.

Таблица 3.19

Изменение температуры в процессе ВЧ нагрева
водных растворов ацетонитрила

Время, с	Содержание ацетонитрила, объемн.%									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
0	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
10	28	28	29	30	30	30	28	28	27	27
20	31	32	33	34	35	34	32	31	29	28
30	35	35	37	39	40	39	36	33	31	30
40	38	38	41	43	45	43	39	36	33	31
50	41	41	45	46	50	46	43	39	35	33
60	44	45	49	53	55	53	46	42	37	35
70	47	48	53	57	60	57	49	45	39	36
80	51	51	57	62	65	62	53	47	41	38
V, Град/с	0,31	0,33	0,40	0,46	0,50	0,46	0,35	0,28	0,20	0,16

3.4. Погрешности измерений и расчетов

Основными источниками ошибки определения электропроводности растворов электролитов являются: погрешность измерения сопротивления раствора с использованием моста переменного тока Е7-20, ошибка, вызванная поляризационными процессами на электродах, погрешность определения константы кондуктометрической ячейки, ошибка, связанная с точностью термостатирования, и ошибка при приготовлении растворов заданной концентрации.

Погрешность измерения сопротивления не превышала 0,05%. Ошибка, возникающая из-за учета частотной зависимости измеряемого сопротивления, не превышала 0,1%. Как отмечено выше, погрешность определения константы кондуктометрической ячейки составляет 0,2%. Погрешность, связанная с точностью термостатирования, обуславливает 0,1%. Погрешность приготовления растворов заданной концентрации не превышает 0,15 %.

Суммарная среднеквадратичная ошибка определения электропроводности растворов электролитов рассчитывается по выражению:

$$\sigma_x = \sqrt{\sum_1^n \sigma_i^2}, \quad (3.8)$$

где σ_i – погрешность отдельных стадий измерения. Рассчитанная таким образом ошибка не превышает 0,5 %. Точность термостатирования в диапазоне температур от 100 до 210°C составляет $\pm 0,5$ °C. В результате погрешность измерения удельной ЭП ионных жидкостей и их растворов в данном интервале температур - 1 %.

Ошибки расчета энергии активации E_k ЭП зависят в основном от погрешности определения разностей Δk и ΔT :

$$\delta_{\Delta k} = \delta_k (k_3 + k_1)/(k_3 - k_1); \quad \delta_{\Delta T} = \delta_T (T_3 + T_1)/(T_3 - T_1). \quad (3.9)$$

В (3.9) δ_k – относительная ошибка определения удельной ЭП (0,5 %), δ_T – относительная погрешность термостатирования (0,1 %). Учитывая (3.9)

погрешность определения энергии активации электропроводности запишется в виде:

$$\delta E_k = 2\delta_T + \delta_T[(T_3 + T_1)/(T_3 - T_1) + 1] + \delta_k[(\kappa_3 + \kappa_1)/(\kappa_3 - \kappa_1) + 1]. \quad (3.10)$$

Погрешность, рассчитываемая по уравнению (3.10), определяется абсолютной величиной разностей $\Delta\kappa = \kappa_3 - \kappa_1$ и $\Delta T = T_3 - T_1$ и значительно возрастает с их уменьшением, из-за чего ошибка с определения E_k ЭП может достигать нескольких десятков процентов. Этого можно частично избежать путем увеличения значения ΔT . Проведенные ранее исследования показали, что оптимальной величиной ΔT является 10 К [121]. Так как энергия активации электропроводности зависит от температуры, то еще большее увеличение интервала ΔT лишено смысла.

В выражении (3.10) вклад первых двух членов определяется ошибкой термостатирования, которая при низких температурах (10 – 20°C) составляет 3 %, а при высоких температурах (100 – 200°C) увеличивается до 5 %. Вклад погрешности разности $\Delta\kappa$ в погрешность определения E_k ЭП зависит от природы электролита в силу того факта, что температурные коэффициенты электропроводности сильных и слабых электролитов отличаются существенным образом. Вклад ошибки определения этой разности в настоящей работе рассчитывался для каждого конкретного случая, а абсолютная величина погрешности приведена для всех исследованных растворов. В настоящей работе не определялась величина стандартной энтальпии активации ЭП, определение которой требует учета температурного коэффициента плотности и экстраполяции расчетных величин к бесконечному разведению.

Погрешность определения молярной ЭП при бесконечном разведении и констант ассоциации ИЖ в АН и ДМСО определялась в каждом конкретном случае расчетным методом Ли-Уитона. При этом в результате расчета на экране компьютера приводились значения λ_o , $\delta\lambda_o$, K_a , δK_a , R и δR . Ошибка нахождения термодинамических характеристик (ΔG° , ΔH° и ΔS°) ассоциации также

находилась для каждого конкретного случая. Погрешности этих величин приведены в соответствующих таблицах.

Для оценки погрешности определения скорости микроволнового нагрева было проведено 10 экспериментов ВЧ нагрева дистиллированной воды. По результатам анализа этих кривых определяли скорость ВЧ нагрева. В таблице 3.20 приведены уравнения (3.7) зависимости температуры дистиллированной воды от времени ВЧ облучения, которые были получены в результате обработки данных ВЧ нагрева в программе Excel.

Таблица 3.20

Воспроизводимость кривых ВЧ нагрева воды и скорость её нагрева V (градус/с)

№	Уравнение (3.1)	R^2	$V \pm \Delta V$
1	$t = 26,8 + 0,293 \tau$	0,9925	0,300 ± 0,009
2	$t = 24,7 + 0,301 \tau$	0,9916	
3	$t = 24,9 + 0,304 \tau$	0,9900	
4	$t = 24,6 + 0,302 \tau$	0,9809	
5	$t = 25,5 + 0,309 \tau$	0,9920	
6	$t = 26,7 + 0,298 \tau$	0,9974	
7	$t = 25,3 + 0,304 \tau$	0,9932	
8	$t = 25,7 + 0,294 \tau$	0,9960	
9	$t = 26,7 + 0,300 \tau$	0,9960	
10	$t = 25,2 + 0,295 \tau$	0,9903	

Из приведенных в таблице 3.20 данных следует, что наибольшее расхождение между величинами скорости нагрева воды не превышает 0,009 град/сек. Таким образом, относительная ошибка определения скорости высокочастотного нагрева не превышает 3 %.

4. Обсуждение результатов

4.1. Проводимость ионных жидкостей и их растворов

в ацетонитриле и диметилсульфоксиде

4.1.1. Зависимость электропроводности тригексилтетрадецилфосфоний

бис{(трифторметил)}сульфонил}имида от температуры

Удельная электропроводность (ЭП) тригексилтетрадецилфосфоний бис{(трифторметил)}сульфонил}имида ([P66614][Ntf₂]) повышается с ростом температуры во всём исследованном её интервале (20 – 210 °С), рис. 4.1 и 4.2. Максимум на зависимости $\kappa = f(t)$ не обнаружен в пробных экспериментах при повышении температуры вплоть до 250°С. Характер температурной зависимости ЭП [P66614][Ntf₂] (ИЖ-1) совпадает с зависимостями ЭП – температура, полученными для других ионных жидкостей (ИЖ) в работе [122]. Максимальная температура, при которой проводились систематические измерения удельной ЭП, не превышала 210°С. Это ограничение обусловлено тем фактом, что при температуре, превышающей 210 °С возможно протекание процессов разложения ионных жидкостей.

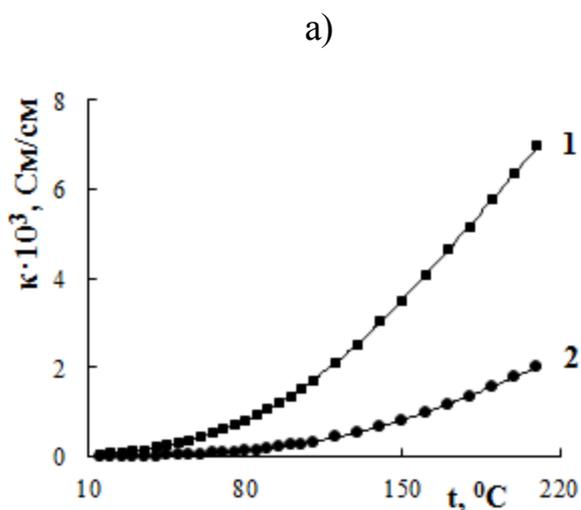


Рис. 4.1. Зависимость удельной ЭП [P66614][Ntf₂] (1) и [P66614]Cl (2) от температуры

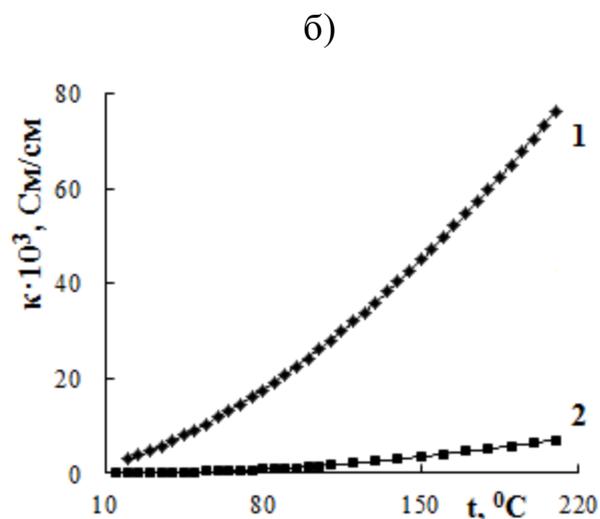


Рис. 4.2. Зависимость удельной ЭП [BMIm][Ntf₂] (1) и [P66614][Ntf₂] (2) от температуры

Нами было также проведено сопоставление проводимости ионной жидкости ИЖ-1 ([P66614][Ntf₂]) с исследованной ранее [123] ионной жидкостью тригексилтетрадецилфосфоний хлоридом ([P66614]Cl), содержащей

одинаковый катион, рис. 4.1, а также ИЖ-1 с 1-бутил-3-метилимидазолий бис{(трифторметил)сульфонил}имидом ([BMIm][Ntf₂]) [123], содержащим одинаковый анион, рис. 4.2.

Как следует из представленных данных, значения удельной ЭП ИЖ [P66614][Ntf₂] на порядок выше проводимости ИЖ [P66614]Cl (рис. 4.1). Этот факт согласуется с уже известным в литературе [47, 54] влиянием размера аниона на ЭП: проводимость увеличивается с увеличением размера аниона. Простой анион Cl⁻ более прочно удерживается катионом, поэтому содержащая ион хлора ИЖ будет слабее диссоциировать. Крупный анион [Ntf₂]⁻ труднее удерживать катиону [P66614]⁺. В результате ИЖ [P66614][Ntf₂] будет сильнее диссоциировать. Это обстоятельство и приводит к наблюдаемому на рис. 4.1 характеру температурной зависимости удельной ЭП рассматриваемых ИЖ.

Из приведенных на рис. 4.2 зависимостей следует, что удельная ЭП ИЖ-1 ([P66614][Ntf₂]) значительно ниже проводимости ионной жидкости [BMIm][Ntf₂], что подтверждает установленный в литературе [46, 48-50] факт значительно большей ЭП ИЖ на основе солей алкилимидазолия. С другой стороны, фосфор-содержащий катион [P66614]⁺ по своим размерам превосходит катион [BMIm]⁺. Его подвижность будет ниже подвижности меньшего по размеру катиона [BMIm]⁺. Это приводит к наблюдаемому на рис. 4.2 различию в проводимости рассматриваемых ионных жидкостей – ИЖ с большим по размеру катионом характеризуется меньшим значением проводимости.

На рис. 4.3 представлена зависимость энергии активации электропроводности исследованной в данной работе ИЖ от температуры, а также содержащей одинаковый катион ионной жидкости [P66614]Cl [122]. Как следует из полученных данных, повышение температуры приводит к снижению энергии активации удельной ЭП, что согласуется с результатами, полученными в работе [54]. Согласно мнению авторов этой работы при низких температурах подвижность ионов ИЖ определяется достаточно сильным кулоновским

взаимодействием, водородными связями и силами Ван-дер-Ваальса. Потенциальная яма глубока и требуется значительная энергия активации для переориентации иона. При повышении температуры ионы занимают высокие энергетические состояния. Энергия активации уменьшается и молекулярная подвижность увеличивается [54]. С другой стороны, энергия активации уменьшается с ростом температуры и за счет снижения вязкости ИЖ при нагревании.

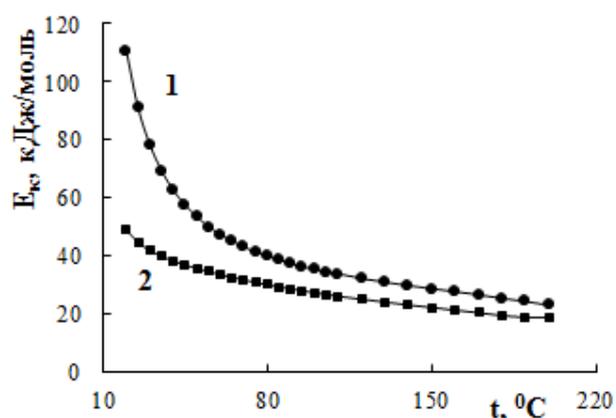


Рис. 4.3. Зависимость энергии активации ЭП [P66614]Cl (1) и [P66614][Ntf₂] (2) от температуры

Энергия активации электропроводности [P66614]Cl больше E_{κ} [P66614][Ntf₂]. Для объяснения этого факта можно также использовать рассматриваемую в работе [54] проводимость ИЖ как процесс перехода иона через активационный барьер. Согласно проведенным в этой работе исследованиям увеличение размера аниона снижает потенциальный барьер, что приводит к уменьшению энергии активации [54], рис. 2.11 и рис. 4.3.

Необходимо отметить, что абсолютные значения энергий активации удельной ЭП исследованных ИЖ в 2-3 раза превышают значения энергии активации водных растворов сильных электролитов. Лишь при температурах, превышающих 100°C энергия активации ЭП ИЖ приближается к значениям энергии активации ЭП водных растворов сильных электролитов. Полученные нами величины E_a согласуются с литературными данными. В работе [83] отмечается, что E_a ИЖ существенно выше энергии активации ЭП электролитов. Для трифлата 1-алкил-3-метилимидазолия, например, E_{κ} ЭП составляет $49,9 \pm 0,5$

кДж/моль [83]. Значительная величина E_k свидетельствует о сильном кулоновском взаимодействии в ИЖ по сравнению с растворами электролитов [83].

При комнатной температуре (20 – 25 °С) численные значения удельной ЭП исследованных ИЖ, соизмеримы с ЭП 0,05 М водных растворов галогенидов и нитратов щелочных металлов. Следует также отметить, что при комнатной температуре температурный коэффициент ЭП ИЖ составляет 5 – 6 %, в то время как для водных растворов неорганических солей он составляет ~2 %.

4.1.2. Зависимость проводимости разбавленных растворов ионных жидкостей от концентрации и температуры

Удельная ЭП разбавленных растворов исследованных ИЖ как в ацетонитриле (АН), так и в диметилсульфоксиде (ДМСО) увеличивается с повышением концентрации во всем исследованном интервале температур, табл. 3.5, 3.7, 3.9, 3.11, а молярная – монотонно уменьшается, рис. 4.4 и 4.5.

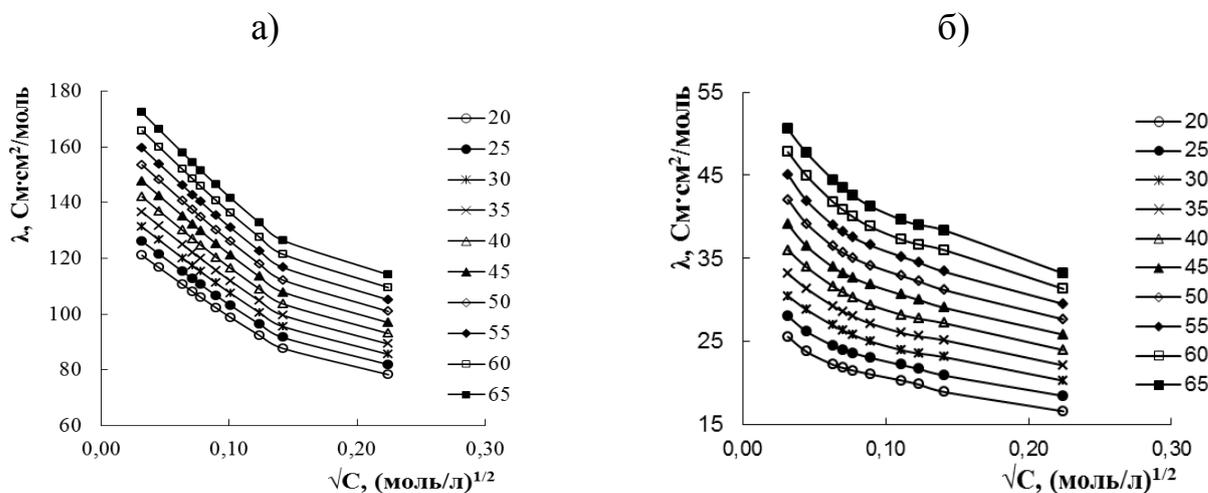


Рис.4.4. Зависимость молярной ЭП разбавленных растворов ИЖ-1 в АН (а) и ДМСО (б) от квадратного корня из концентрации; значения температур (°С) указаны на графике

Уменьшение молярной ЭП с ростом концентрации обусловлено, по-видимому, усилением межионного взаимодействия и, возможно, увеличением степени ассоциации.

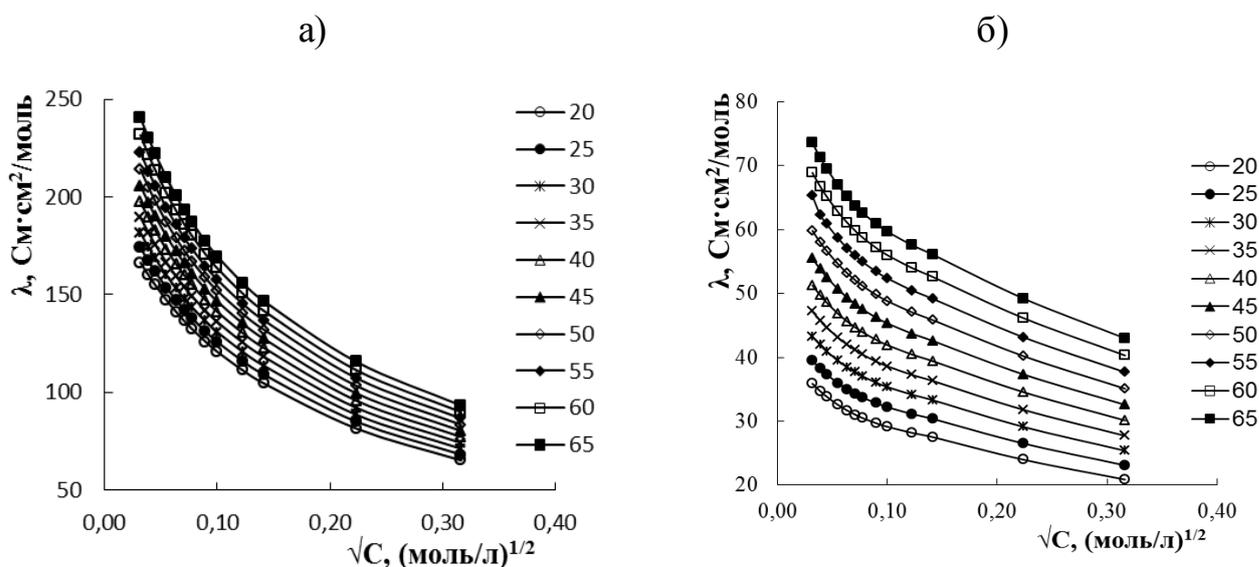


Рис.4.5. Зависимость молярной ЭП разбавленных растворов ИЖ-2 в АН (а) и ДМСО (б) от квадратного корня из концентрации; значения температур ($^{\circ}\text{C}$) указаны на графике

Удельная и молярная ЭП возрастают с повышением температуры, табл. 3.5, 3.7, 3.9, 3.11, рис. 4.4 и 4.5. Энергия активации E_k и температурный коэффициент β_k ЭП разбавленных ацетонитрильных растворов ИЖ-1 и ИЖ-2 в пределах погрешности определения этих величин не зависит от температуры во всем исследованном ее интервале (табл. 3.6, 3.8, 3.10 и 3.12). E_k и β_k ЭП растворов ИЖ в ДМСО снижается с ростом температуры (рис. 4.6 и 4.7). При этом в ДМСО величины E_k и β_k примерно в два раза больше, чем в АН. Это связано, по-видимому с тем, что вязкость ДМСО существенно выше вязкости АН [114]. Следует также отметить, что в ацетонитрильных растворах наблюдается тенденция небольшого (в пределах погрешности определения) возрастания энергии активации ЭП и снижения ее температурного коэффициента. Уменьшение с температурой E_k и β_k растворов в ДМСО можно объяснить разрушением при нагревании собственной структуры растворителя. В результате облегчается процесс миграции ионов под действием электрического поля.

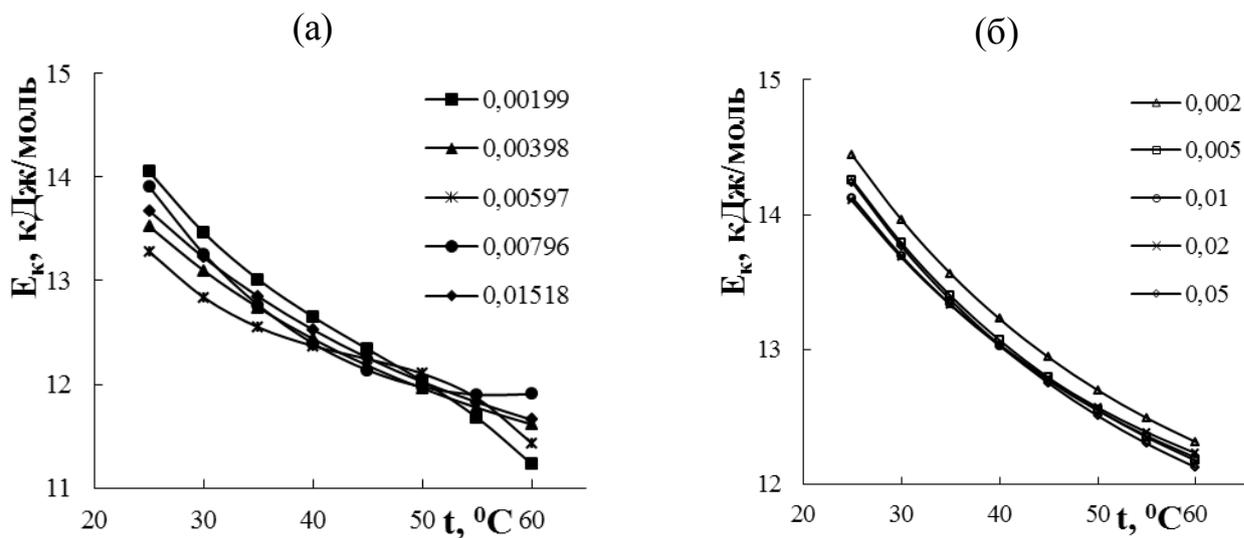


Рис. 4.6. Зависимость энергии активации электропроводности разбавленных растворов ИЖ-1 (а) и ИЖ-2 (б) в ДМСО от температуры; значения концентраций указаны на графике

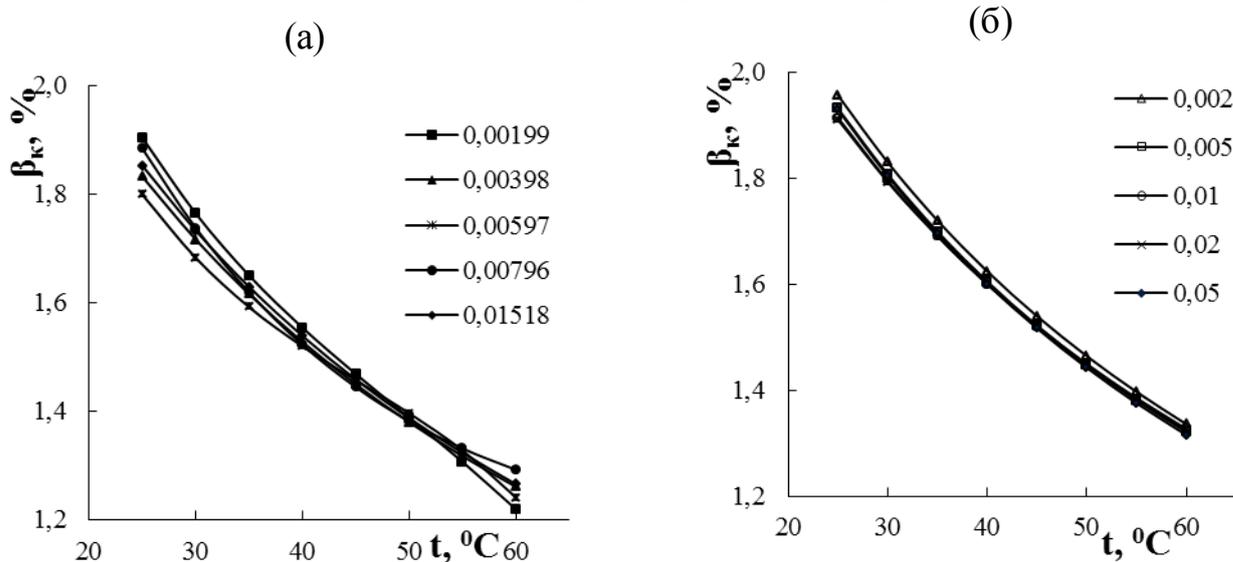


Рис. 4.7. Зависимость температурного коэффициента ЭП разбавленных растворов ИЖ-1 (а) и ИЖ-2 (б) в ДМСО от температуры; значения концентраций указаны на графике

В разбавленных растворах ИЖ E_k и β_k не зависят от концентрации. Эти величины, по-видимому, определяются только природой растворителя. Энергия активации ЭП ИЖ в ДМСО оказывается такого же порядка, как и в растворах электролитов в этом растворителе [37], с. 15, раздел 2.1.

4.1.3. Термодинамические характеристики ассоциации

Термодинамические параметры ассоциации чистых ионных жидкостей не представляется возможным определить кондуктометрическим методом, поскольку в чистых ИЖ неизвестна концентрация ионов и недиссоциированных молекул. Измеряемая удельная ЭП является сложной функцией концентрации ионов, вязкости, температуры и других параметров. Поэтому в данной работе проведено определение термодинамических параметров ассоциации ИЖ на основании результатов кондуктометрических исследований их разбавленных растворов.

Результаты расчетов термодинамических параметров ассоциации исследуемых ИЖ в АН и ДМСО приведены в табл. 4.1 и 4.2 [124-128].

Таблица 4.1

Расчетные значения K_a (л/моль), Λ_0 (См·см²/моль) и R (Å) ИЖ-1 в АН и ДМСО

t, °C	ИЖ-1 – АН			ИЖ-1 – ДМСО		
	Λ_0	K_a	R	Λ_0	K_a	R
20	135,8±0,5	33,3±3,1	3,2±0,5	26,72±0,05	24,2±6,2	1,4±0,7
25	141,7±0,5	33,6±3,2	3,2±0,4	29,57±0,05	25,7±5,6	1,1±0,5
30	147,9±0,2	34,0±3,0	3,3±0,4	32,45±0,06	26,5±5,6	1,0±0,4
35	154,1±0,2	34,5±3,4	3,4±0,4	35,38±0,06	27,2±5,6	0,9±0,4
40	160,5±0,2	34,8±3,3	3,4±0,3	38,35±0,07	27,5±5,9	0,9±0,4
45	167,1±0,2	35,2±3,4	3,5±0,3	41,36±0,07	28,1±6,2	0,8±0,4
50	173,8±0,2	35,5±3,3	3,6±0,3	44,41±0,08	28,5±6,3	0,8±0,4
55	180,6±0,3	35,8±3,1	3,5±0,3	47,50±0,08	28,9±6,7	0,9±0,4
60	187,7±0,2	36,2±3,2	3,6±0,3	50,63±0,09	29,7±6,7	0,9±0,4
65	194,8±0,2	36,5±3,0	3,5±0,3	53,80±0,09	30,2±6,3	1,1±0,5

Электропроводность при бесконечном разведении Λ_0 исследуемых ИЖ в АН примерно в 4 – 5 раз выше, чем в ДМСО. Это может быть обусловлено существенным (в 4 – 5 раз) отличием вязкостей АН и ДМСО [116]. Отмеченное отличие величин Λ_0 согласуется с литературными данными [129]. Константа ассоциации K_a исследуемых ИЖ в АН больше, чем в ДМСО. Для ИЖ-1 –

примерно в 2 раза, а для ИЖ-2 – в 5 раз. Как следует из полученных данных, в АН сильнее ассоциирована ИЖ-2, а в ДМСО – ИЖ-1.

Таблица 4.2

Расчетные значения K_a (л/моль), A_0 (См·см²/моль) и R (Å) ИЖ-2 в АН и ДМСО

t, °C	ИЖ-2 – АН			ИЖ-2 – ДМСО		
	A_0	K_a	R	A_0	K_a	R
20	186,2±1,0	79,5±3,8	4,5±0,3	37,10±0,07	19,7±3,9	2,0±0,5
25	195,3±1,2	83,0±4,1	4,3±0,3	40,98±0,08	20,1±3,5	2,1±0,5
30	204,7±1,4	85,7±4,3	4,2±0,3	44,99±0,09	20,4±3,4	2,1±0,4
35	214,2±1,5	89,2±4,7	4,1±0,3	49,13±0,10	20,7±3,3	2,0±0,4
40	224,0±1,7	92,6±5,0	4,1±0,3	53,40±0,11	20,9±3,2	2,0±0,4
45	234,0±1,8	96,0±5,2	4,0±0,3	57,80±0,12	21,3±3,3	2,0±0,4
50	244,1±1,9	99,0±5,5	3,9±0,3	62,32±0,13	21,5±3,4	2,1±0,4
55	254,5±2,0	102,8±5,6	3,9±0,3	66,98±0,13	21,8±3,4	2,1±0,4
60	265,0±2,1	105,5±7,7	3,8±0,3	71,77±0,14	22,0±3,5	2,1±0,4
65	275,8±2,2	109,3±5,8	3,6±0,3	76,69±0,15	22,3±3,6	1,8±0,4

При повышении температуры наблюдается тенденция увеличения констант ассоциации исследуемых ИЖ в АН и ДМСО. Усиление процесса ассоциации при повышении температуры может быть обусловлено уменьшением при нагревании диэлектрической постоянной растворителя. В результате усиливается приводящее к ассоциации кулоновское притяжение противоположно заряженных ионов.

В результате анализа температурной зависимости констант ассоциации, была проведена оценка энтальпии ассоциации ИЖ в АН и ДМСО. На рис.4.8 в качестве примера приведены зависимости $\ln K_a - 1/T$ для растворов ИЖ-1 в АН (а) и ИЖ-2 в ДМСО (б).

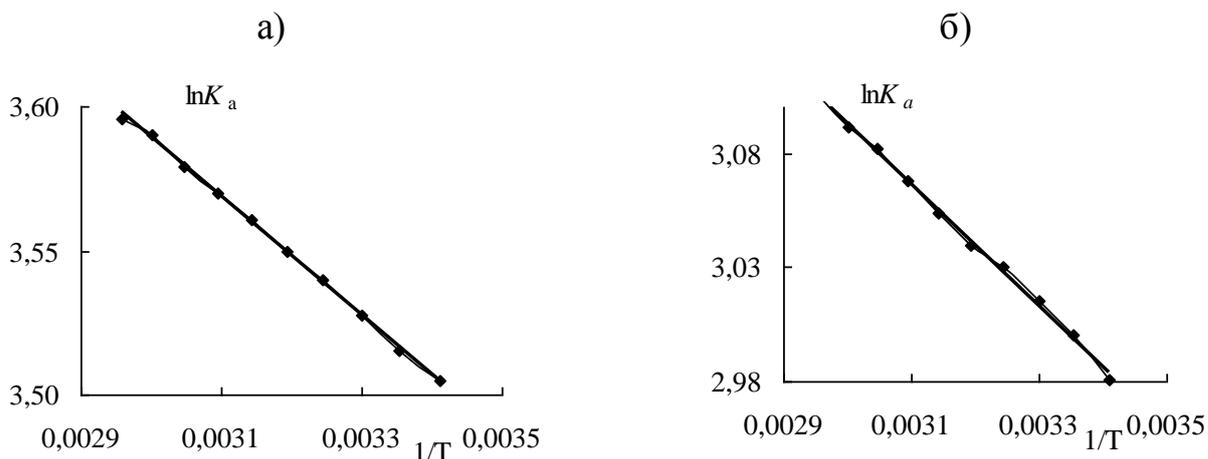


Рис. 4.8. Зависимости $\ln K_a - 1/T$
для растворов ИЖ-1 в АН (а) и ИЖ-2 в ДМСО (б)

На основе зависимостей $\ln K_a - 1/T$ определены величины энтальпий ассоциации ΔH° , которые были использованы для оценки энтропий ассоциации ΔS° . Энтропия ассоциации рассчитывалась по уравнению $\Delta S^\circ = (\Delta H^\circ - \Delta G^\circ)/T$, а энергия Гиббса ассоциации по формуле $\Delta G^\circ = -RT \ln K_a$. Максимально возможная погрешность определения энергии Гиббса ассоциации не превышала 5 %, а энтропии ассоциации – 15 %. Энтальпия и энтропия ассоциации исследуемых ИЖ приведены в табл. 4.3.

Таблица 4.3

Энтальпия ΔH° (кДж/моль) и энтропия ΔS° (Дж/моль·К) ассоциации
ИЖ-1 и ИЖ-2 в АН и ДМСО

ИЖ	АН		ДМСО	
	ΔH°	ΔS°	ΔH°	ΔS°
ИЖ-1	1,7±0,2	35±3	3,6±0,3	39±4
ИЖ-2	4,5±0,5	53±5	2,2±0,2	32±3

Поскольку K_a увеличивается при повышении температуры ΔH° ассоциации больше нуля. Энтропия ассоциации ИЖ в АН и ДМСО ΔS° также больше нуля. Положительное значение энтропии ассоциации может быть связано с освобождением и переходом в раствор молекул растворителя из сольватных оболочек ионов ИЖ при их ассоциации.

Для всех исследованных ионных жидкостей $T\Delta S^{\circ} > \Delta H^{\circ}$, т.е. энтропийный фактор ($T\Delta S^{\circ}$) определяет увеличение отрицательного значения энергии Гиббса ассоциации (ΔG°), а, следовательно и повышение константы ассоциации с ростом температуры. Следует отметить, что в разбавленных растворах в АН и ДМСО исследуемые ИЖ являются слабо ассоциированными электролитами. Степень ассоциации в разбавленных ($C < 0,01$ моль/л) растворах ИЖ-1 в АН и ИЖ-1 и ИЖ-2 в ДМСО не превышает 10 – 15 %. В разбавленных растворах ИЖ-2 в АН эта степень не превышает 25 – 30 %. Полученные термодинамические параметры ассоциации исследованных ионных жидкостей и характер их температурного изменения согласуются с результатами исследований ассоциации неорганических электролитов в неводных растворах [12, 45, 66], а также неводных растворов ионных жидкостей [61, 65, 121, 130].

Для установления зависимости проводимости ИЖ от свойств растворителя были рассчитаны величины произведений $\lambda_o \eta_o$ ИЖ-1 и ИЖ-2 в АН и ДМСО, табл. 4.4.

Таблица 4.4

Сопоставление значений $\lambda_o \eta_o$ растворов ИЖ-1 и ИЖ-2 в АН и ДМСО

t, °C	ИЖ-1		ИЖ-2	
	АН	ДМСО	АН	ДМСО
20	49,0	58,8	67,2	81,6
25	48,8	58,9	67,2	81,6
30	48,6	58,7	67,2	81,3
35	48,4	59,0	67,2	82,0
40	48,2	57,9	67,3	80,7
45	48,1	57,5	67,4	80,3
50	48,1	57,1	67,5	80,1
55	48,1	56,0	67,8	79,0
60	48,3	55,2	68,2	78,2
65	48,6	54,9	68,7	78,2

Из данных, представленных в табл. 4.4 следует, что правило Вальдена ($\lambda_o \eta_o = \text{const}$) в ацетонитрильных растворах выполняется с погрешностью $\pm 1\%$. В растворах ДМСО наблюдается небольшое уменьшение произведения $\lambda_o \eta_o$ с ростом температуры. Однако в температурном интервале $20 - 65$ °С величина $\lambda_o \eta_o$ для раствора ИЖ-1 в ДМСО составляет 57 ± 2 , а для ИЖ-2 – 80 ± 2 , т.е. правило Вальдена выполняется с ошибкой, которая не превышает 4%. Выполнение правила Вальдена для растворов ИЖ в полярных растворителях отмечается также в работах [54, 131].

В проведенных в работах [132, 133] исследованиях было установлено, что для водных и неводных растворов электролитов увеличение ЭП происходит прямо пропорционально величине предельной высокочастотной (ВЧ) ЭП растворителя, т.е. ЭП увеличивается прямо пропорционально значению статической диэлектрической проницаемости (ДП) и скорости диэлектрической релаксации (величине $1/\tau$). Нами установлено, что эта закономерность выполняется и для исследованных в данной работе растворов ИЖ в АН и ДМСО, рис. 4.9 и 4.10. На этих рисунках в качестве примера приведены зависимости $\kappa - \kappa_\infty$ для некоторых разбавленных растворов ИЖ-1 и ИЖ-2 в АН и ДМСО.

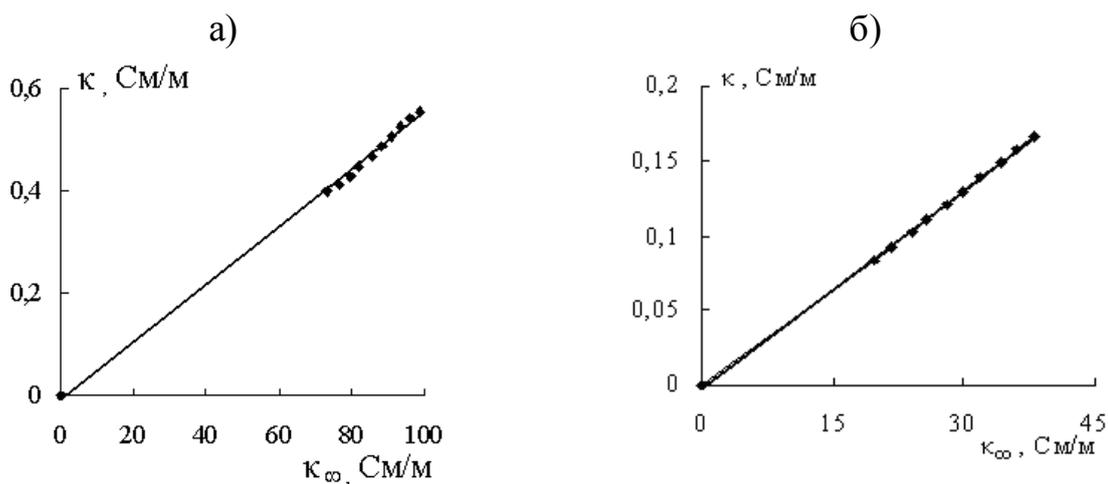


Рис. 4.9. Зависимость удельной ЭП 0,05 М раствора ИЖ-1 в АН (а) и ДМСО (б) от предельной ВЧ ЭП растворителя

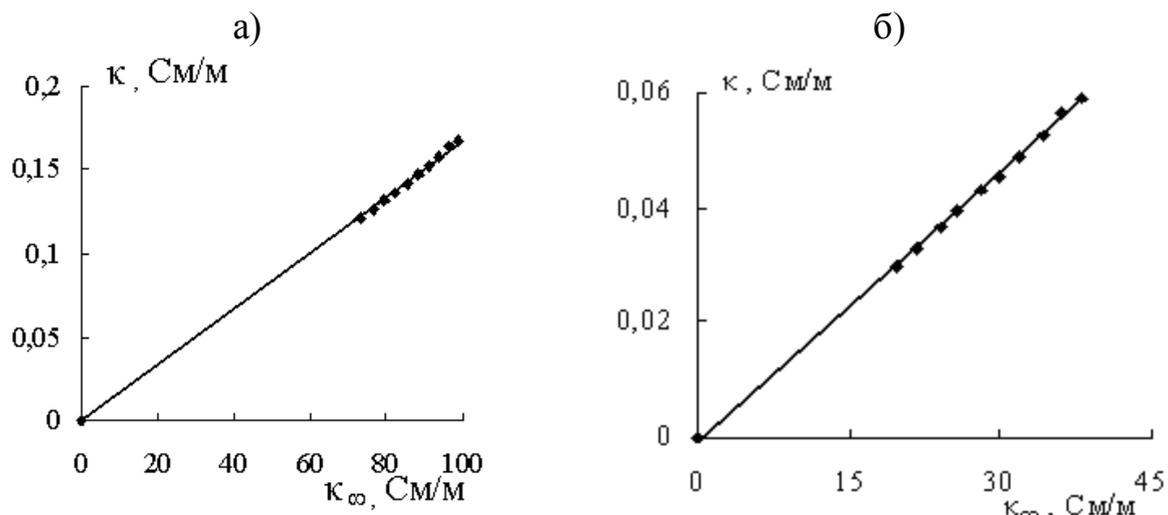


Рис. 4.10. Зависимость удельной ЭП 0,01 М раствора ИЖ-2 в АН (а) и в ДМСО (б) от предельной ВЧ ЭП растворителя

Мы видим, что для исследуемых растворов выполняется рассматриваемая закономерность – при увеличении температуры удельная ЭП повышается прямо пропорционально предельной ВЧ ЭП растворителя.

Аналогичным образом изменяются молярные ЭП при бесконечном разведении исследованных ИЖ в АН и ДМСО, рис. 4.11.

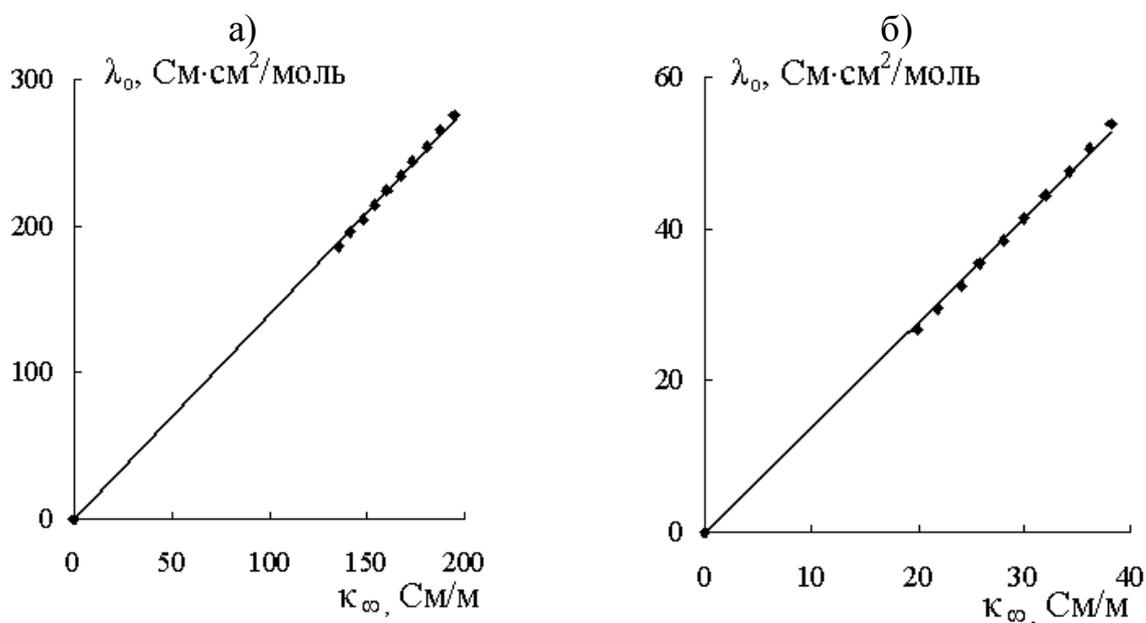


Рис. 4.11. Зависимость молярной ЭП при бесконечном разведении растворов ИЖ-2 в АН (а) и ИЖ-1 в ДМСО (б) от предельной ВЧ ЭП растворителя

Существование рассмотренных зависимостей означает, что температурная зависимость электропроводности исследованных ионных жидкостей в АН и

ДМСО, также как и температурная зависимость ЭП неорганических электролитов [132, 133] определяется диэлектрическими свойствами самого растворителя, в частности, его диэлектрической проницаемостью ϵ_s и временем дипольной диэлектрической релаксации τ (отношение которых равно предельной ВЧ ЭП растворителя).

4.1.4. Закономерности в электропроводности концентрированных растворов ионных жидкостей

Удельная ЭП растворов ИЖ-1 и ИЖ-2 в АН и ДМСО при повышении концентрации проходит через максимум (рис. 4.12, 4.13) [134-137]. Положение максимума удельной ЭП на оси концентраций практически не зависит от температуры, т.е. характер концентрационной зависимости удельной ЭП растворов исследованных ионных жидкостей как в АН, так и в ДМСО совпадает с аналогичными зависимостями для растворов слабых электролитов [138].

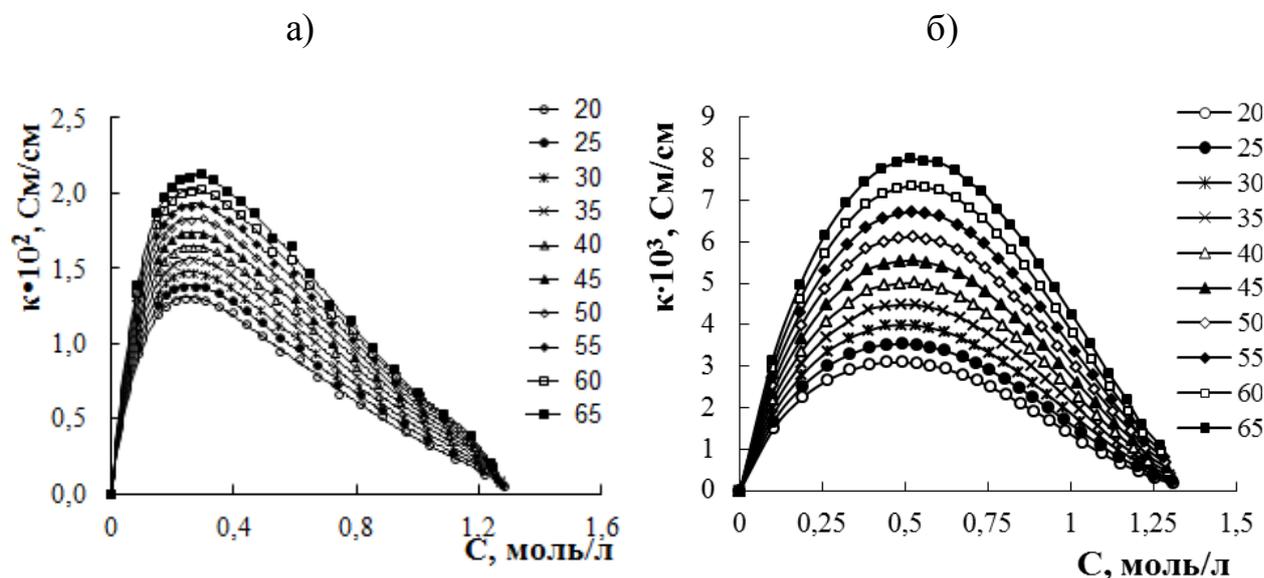


Рис. 4.12 Зависимость удельной ЭП растворов ИЖ-1 в АН (а) и ДМСО (б) от концентрации; температуры (°С) указаны на графике

Максимум удельной электропроводности растворов ИЖ-1 в АН наблюдается при концентрации $\approx 0,3$ моль/л [134-137], а в ДМСО – при $\approx 0,5$ моль/л. Максимуму удельной ЭП ИЖ-2 в АН соответствует концентрация $\approx 1,2$ моль/л, а в ДМСО $\approx 1,0$ моль/л.

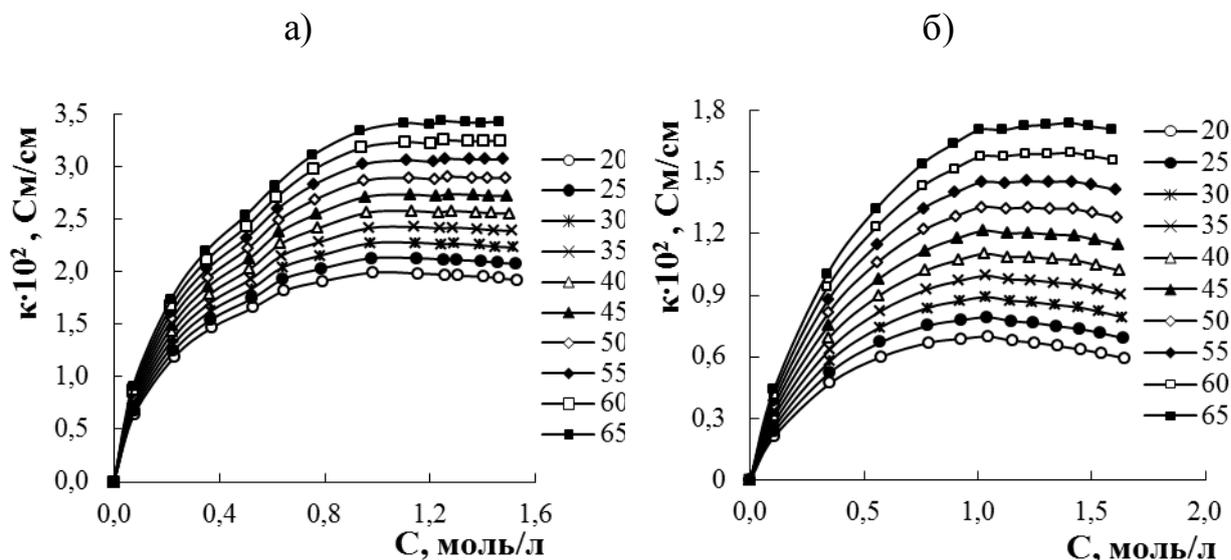


Рис. 4.13. Зависимость удельной ЭП растворов ИЖ-2 в АН (а) и ДМСО (б) от концентрации; температуры (°С) указаны на графике

Используя формулу (2.12) по величине c_{\max} можно оценить расстояние между частицами (молекулами и ионами) в растворе с максимальной удельной ЭП [61]. Подставляя в эту формулу значение числа Авогадро получаем максимального $l_{\pm\max}$ и минимального $l_{\pm\min}$ расстояния:

$$l_{\pm} = (10^3/n N_a c)^{1/3} = 9,40 \cdot 10^{-5} / \sqrt[3]{mC}, \text{ см.} \quad (4.1)$$

в этом выражении $m=2$ при условии диссоциации всех молекул ИЖ в растворе и $m=1$, если диссоциации ИЖ в растворе не происходит. Рассчитанные по этой формуле величины l_{\pm} представлены в табл. 4.5.

Таблица 4.5

Минимальное $l_{\pm\min}$ и максимальное $l_{\pm\max}$ расстояние между частицами в растворе с максимальной удельной ЭП и число молекул растворителя n , приходящееся на одну молекулу ИЖ

Растворитель	АН				ДМСО			
	c_{\max}	$l_{\pm\min}, \text{ \AA}$	$l_{\pm\max}, \text{ \AA}$	n	c_{\max}	$l_{\pm\min}, \text{ \AA}$	$l_{\pm\max}, \text{ \AA}$	n
ИЖ-1	0,3	10,0	12,6	60	0,5	8,4	10,6	18
ИЖ-2	1,2	6,3	7,9	12	1,0	6,7	8,4	12

В этой же таблице приведена также величина n – число молекул растворителя, приходящихся на одну молекулу ИЖ при концентрации, отвечающей максимальной удельной ЭП раствора, рис. 4.12 и 4.13. Как

указывалось выше (с. 9) существование максимума на концентрационных зависимостях удельной электропроводности растворов может быть связано с процессами сольватации и ассоциации в растворах. В работе [61] было высказано предположение о том, что в максимуме удельной ЭП ионы приходят в соприкосновение, их число уменьшается, а вязкость раствора резко повышается. Это и приводит к уменьшению удельной ЭП с ростом концентрации ИЖ. Поскольку ионы ИЖ-1 по своим размерам значительно больше ионов ИЖ-2, расстояние l_{\pm} в растворах ИЖ-1 больше, чем в растворах ИЖ-2, табл. 4.5. Для сольватации ионов ИЖ-1 требуется большее количество молекул растворителя и максимум удельной ЭП в растворах ИЖ-1 наблюдается при более низких концентрациях.

Удельная электропроводность концентрированных растворов ИЖ в АН и ДМСО возрастает с повышением температуры во всем исследованном интервале концентраций (рис. 4.14, 4.15). Наблюдаемое возрастание удельной ЭП связано с увеличением при повышении температуры кинетической энергии ионов и уменьшением вязкости раствора [134-137].

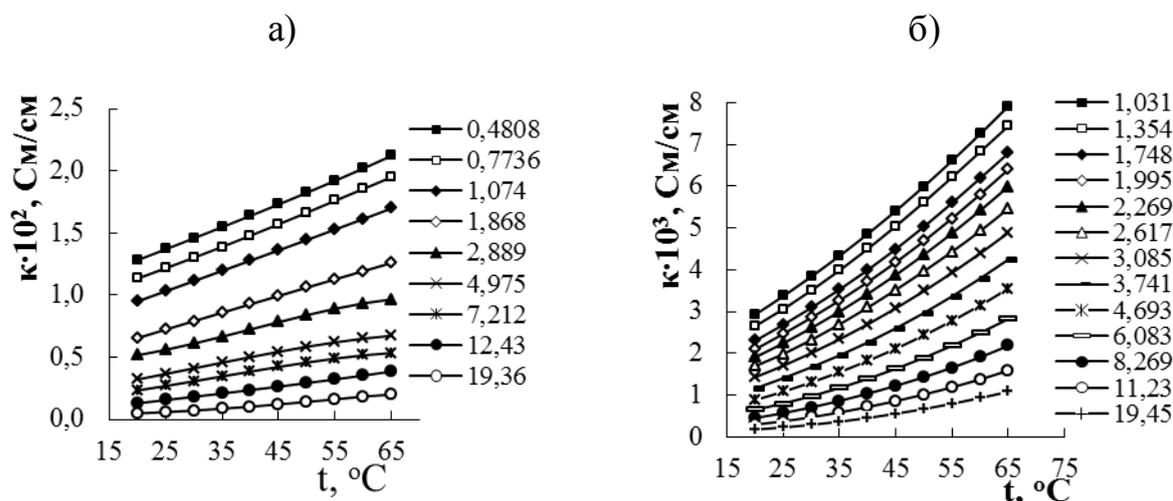


Рис. 4.14. Зависимость удельной ЭП растворов ИЖ-1 в АН (а) и ДМСО (б) от температуры; концентрации (моль/кг) указаны на графике

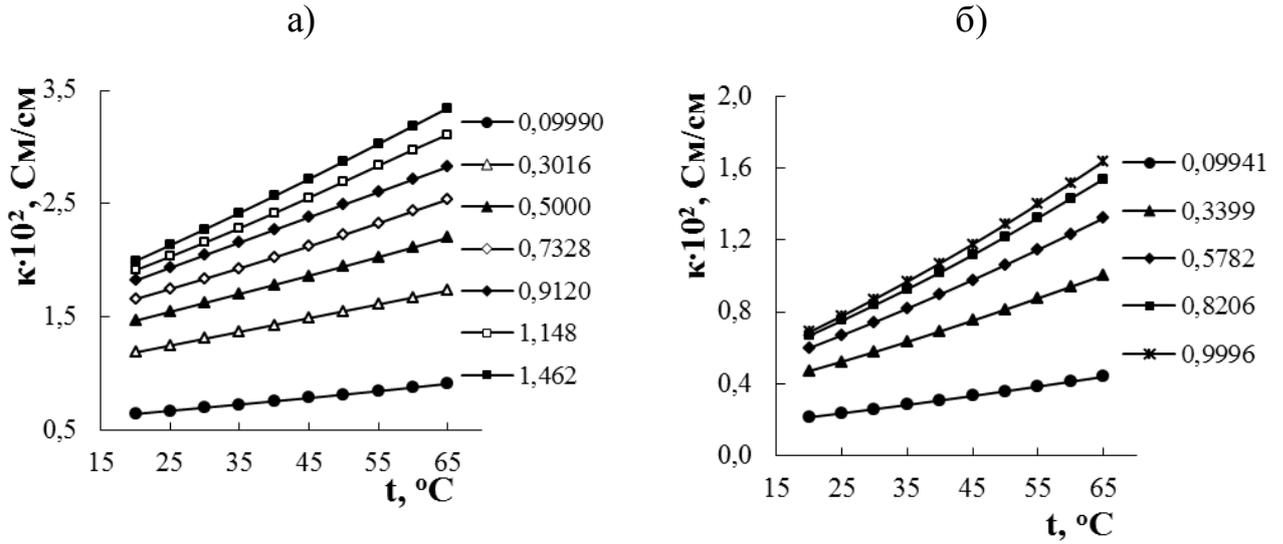


Рис. 4.15. Зависимость удельной ЭП растворов ИЖ-2 в АН (а) и ДМСО (б) от температуры; концентрации (моль/кг) указаны на графике

Дополнительную информацию о влиянии температуры на электропроводность можно получить рассмотрев изменение энергии активации и температурного коэффициента ЭП в исследуемых растворах. На рис. 4.16, 4.18 приведены зависимости энергии активации ЭП растворов ИЖ-1 и ИЖ-2 в АН и ДМСО от температуры, а на рис. 4.17, 4.19 аналогичные зависимости для температурного коэффициента ЭП.

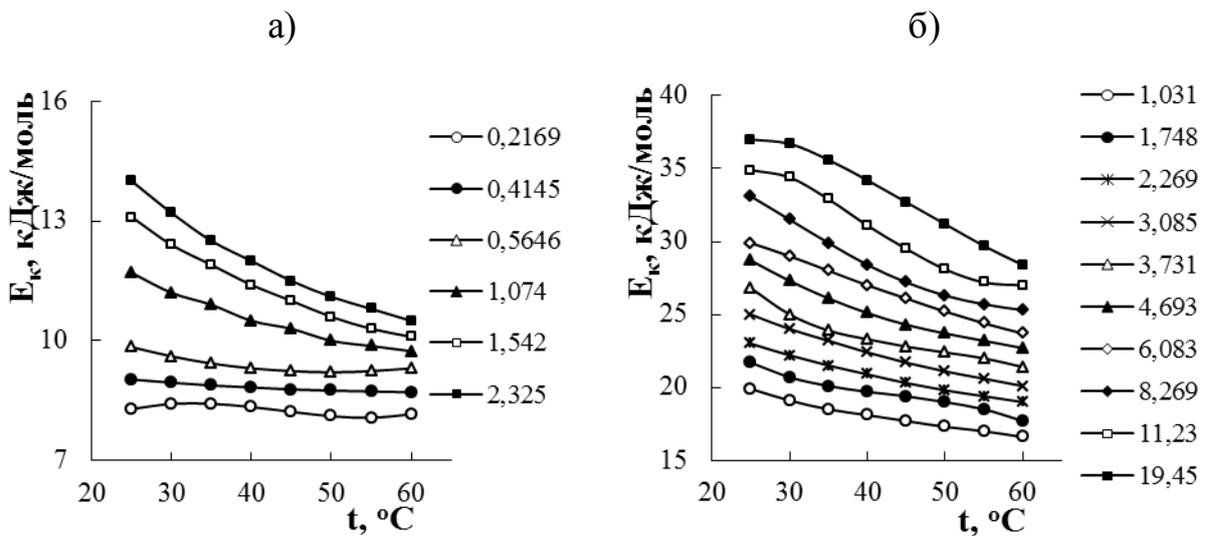


Рис. 4.16. Зависимость энергии активации ЭП ИЖ-1 в АН (а) и ДМСО (б) от температуры; концентрации (моль/кг) указаны на графике

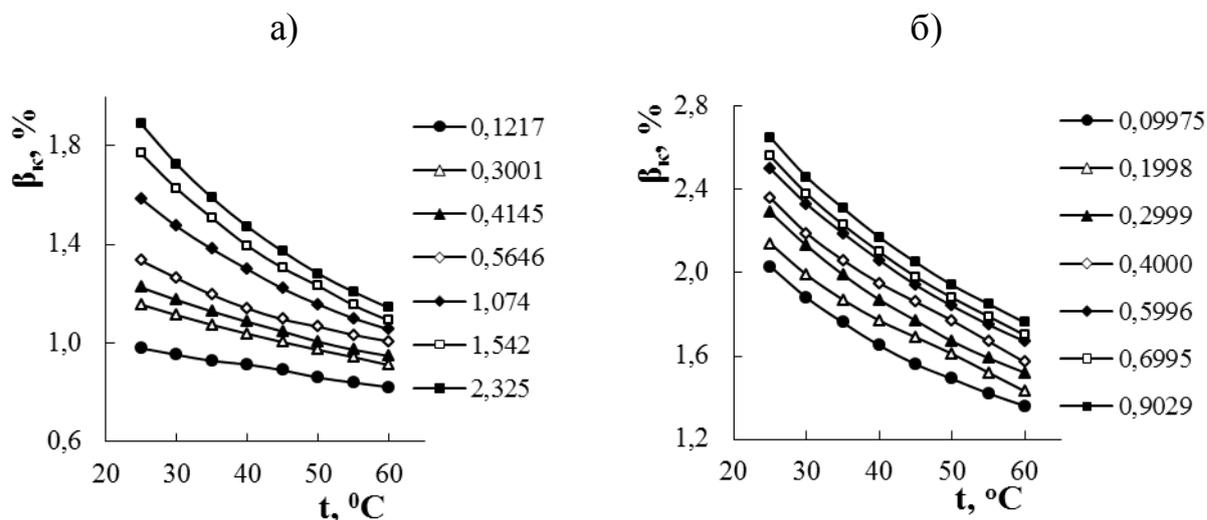


Рис. 4.17. Зависимость температурного коэффициента ЭП ИЖ-1 в АН (а) и ДМСО (б) от температуры; концентрации (моль/кг) указаны на графике

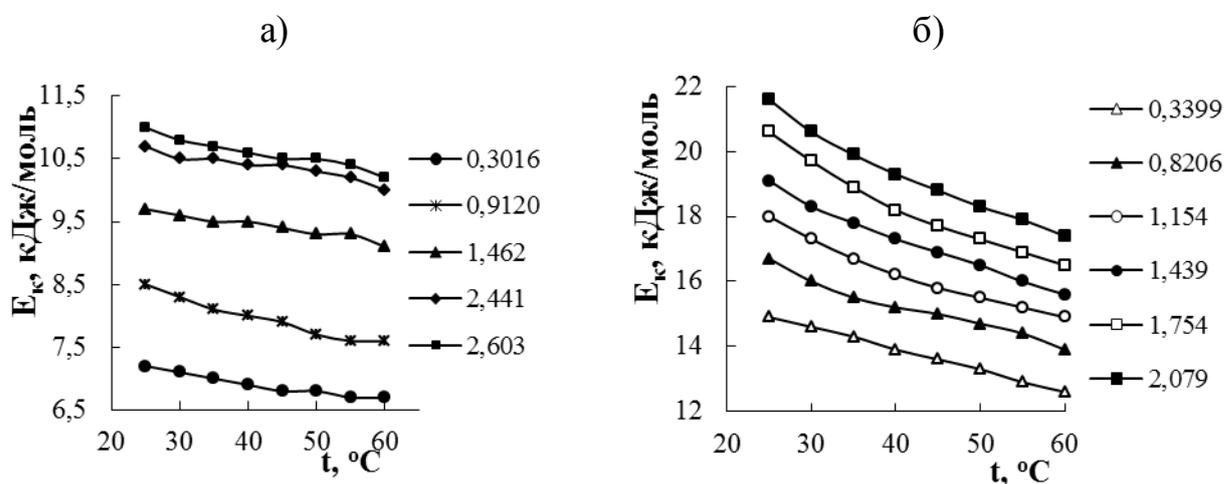


Рис. 4.18. Зависимость энергии активации ЭП ИЖ-2 в АН (а) и ДМСО (б) от температуры; концентрации (моль/кг) указаны на графике

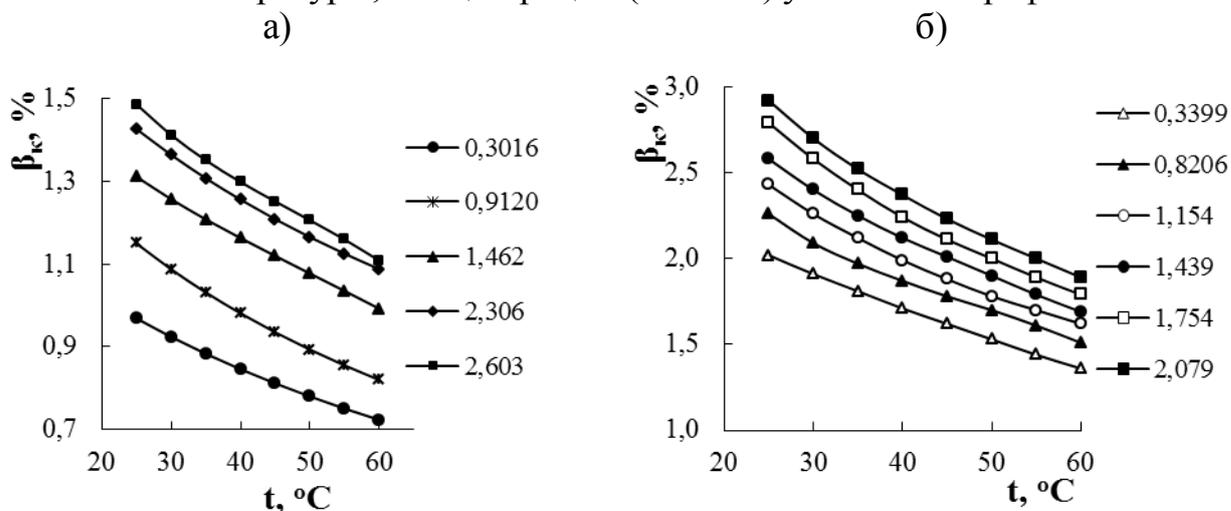


Рис. 4.19. Зависимость температурного коэффициента ЭП ИЖ-2 в АН (а) и ДМСО (б) от температуры; концентрации (моль/кг) указаны на графике

Как следует из приведенных графиков, энергия активации и температурный коэффициент ЭП концентрированных растворов ИЖ в АН и ДМСО уменьшается с ростом температуры. Наблюдаемое во всех исследованных растворах снижение энергии активации с повышением температуры можно объяснить разрушением при нагревании собственной структуры раствора, что облегчает перемещение ионов под действием внешнего электрического поля. Следует также отметить, что значения энергии активации E_k и температурного коэффициента β_k электропроводности для растворов исследованных ИЖ в ДМСО примерно в два раза больше, чем в ацетонитриле.

Ацетонитрил и диметилсульфоксид являются сильнополярными жидкостями с близкими значениями дипольного момента молекул ($\mu \approx 4 \text{ D}$) [139]. Однако статическая диэлектрическая проницаемость (ДП) ДМСО существенно выше, чем у АН (при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ $\epsilon_{s(\text{ДМСО})} = 48,0$, а $\epsilon_{s(\text{АН})} = 37,5$ [68]). Это можно объяснить различным характером межмолекулярного диполь-дипольного взаимодействием в жидком ДМСО и АН [139]. В частности, фактор корреляции Кирквуда ($g(\text{ДМСО}) = 1,00$ [140], $g(\text{АН}) = 0,75$ [141]). В результате межмолекулярное диполь-дипольное взаимодействие в ДМСО существенно слабее, чем в АН. Значение фактора Кирквуда для АН соответствует жидкостям с антипараллельным расположением диполей двух соседних молекул. Действительно, сильное диполь-дипольное взаимодействие возможно только в случае ацетонитрила, где вращение вокруг оси 1 не препятствует антипараллельному расположению диполей в жидкости (рис. 4.20). Авторы работы [139] исследовали электрические и диэлектрические свойства АН и ДМСО методом линейной импедансной спектроскопии. В результате анализа температурной зависимости электропроводности (рис. 4.21) была определена энергия активации ЭП АН и ДМСО. Важно отметить, что E_k ЭП диметилсульфоксида также как и в нашей работе примерно в два раза превышает подобное значение для ацетонитрила.

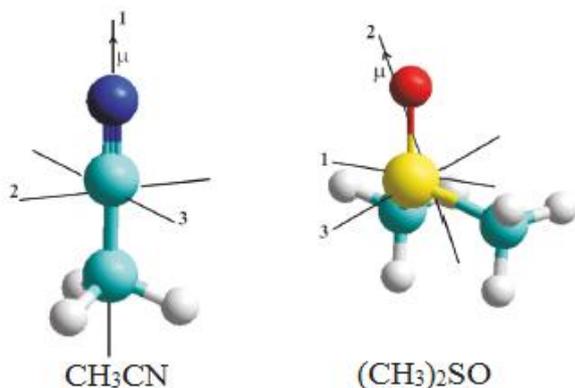


Рис. 4.20. Молекулярные структуры АН и ДМСО и вектор дипольного момента молекул [138]

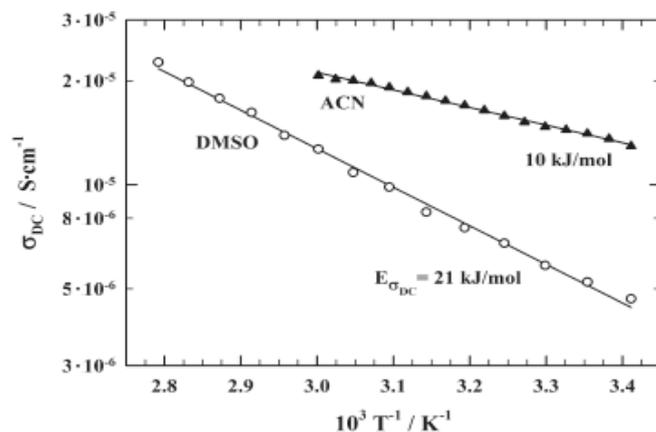


Рис. 4.21. Температурная зависимость ЭП АН и ДМСО [138]

Повышение концентрации приводит к увеличению энергии активации и температурного коэффициента ЭП растворов ИЖ в АН и ДМСО, рис. 4.22, 4.23. Следует отметить, что в разбавленных растворах вплоть до концентрационного максимума удельной ЭП наблюдается незначительное увеличение энергии активации с концентрацией, в то время как после максимума ЭП происходит резкое увеличение E_k , которое связано, по-видимому, с увеличением вязкости растворов. Как отмечалось ранее в разделе 2.1, увеличение энергии активации ЭП с ростом концентрации имеет место и в растворах электролитов в ДМСО [42].

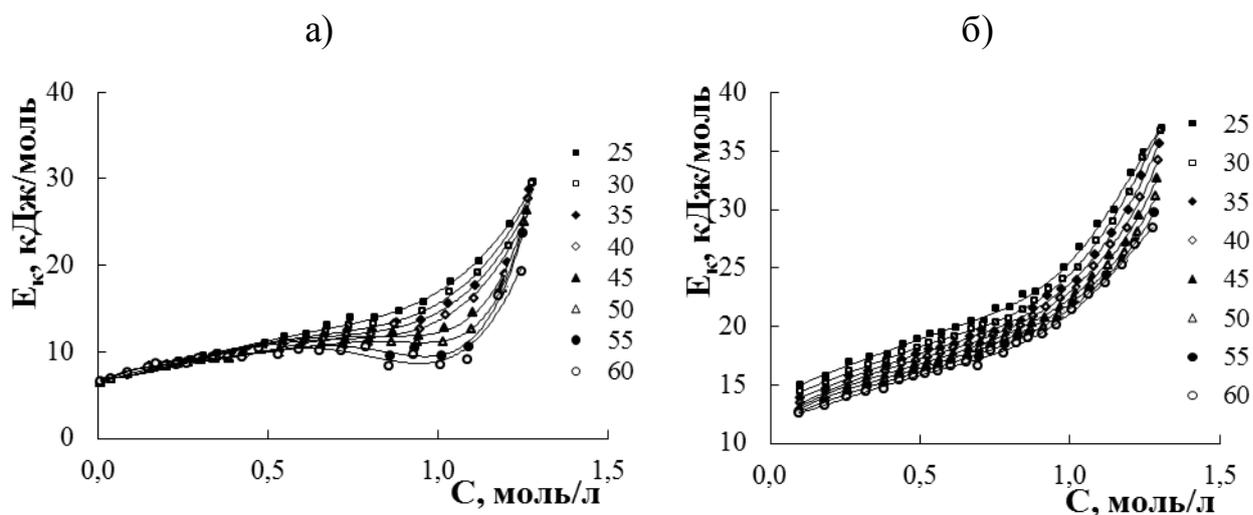


Рис. 4.22. Зависимость энергии активации ИЖ-1 в АН (а) и ДМСО (б) от концентрации; значения температур (°С) указаны на графике

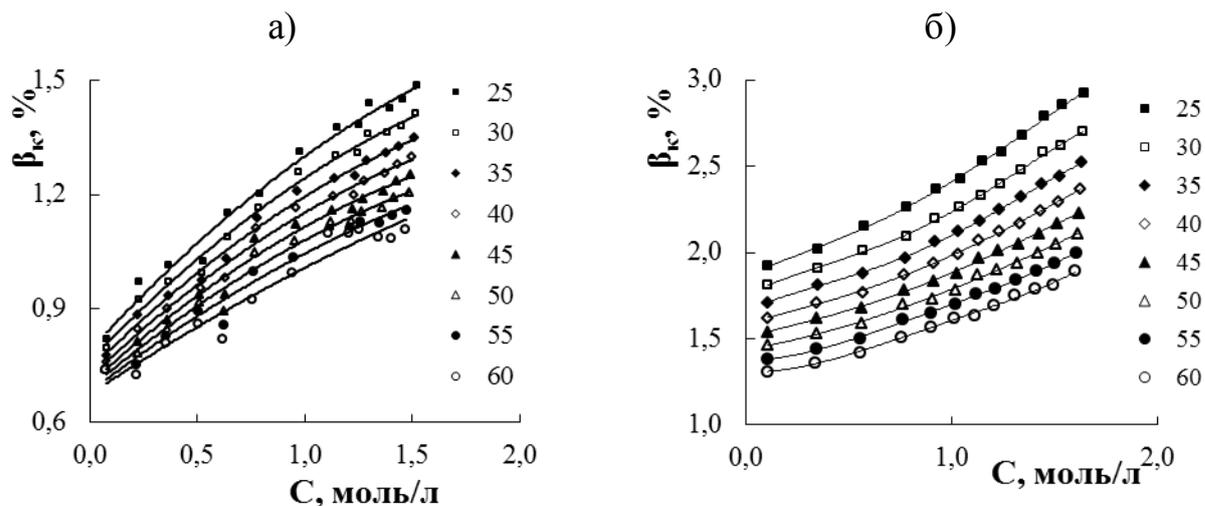


Рис. 4.23. Зависимость температурного коэффициента ЭП ИЖ-2 в АН (а) и ДМСО (б) от концентрации; значения температур ($^{\circ}\text{C}$) указаны на графике

Следует отметить, что, как и в разбавленных растворах, в концентрированных ацетонитрильных растворах температурный коэффициент ЭП АН в 1,5 – 2 раза меньше, чем в ДМСО.

Для обобщения значений удельной ЭП растворов ИЖ в АН и ДМСО были использованы приведенная ЭП (отношение κ/κ_{\max}) и приведенная концентрация – отношение концентрации раствора к её значению, соответствующему максимальной при данной температуре величине удельной ЭП (c/c_{\max}). Для всех концентраций и температур в работе были рассчитаны значения приведенной ЭП κ/κ_{\max} и приведенной концентрации c/c_{\max} , которые представлены в таблицах 84 – 95 Приложения.

На рис. 4.24 и 4.25 приведены зависимости приведенной ЭП растворов ИЖ-1 и ИЖ-2 в АН и ДМСО от приведенной концентрации. Как следует из представленных зависимостей, во всем исследованном интервале температур на единую кривую в координатах $\kappa/\kappa_{\max} - c/c_{\max}$ укладываются значения приведенной ЭП для растворов исследованных ионных жидкостей в АН и ДМСО. Значения κ_{\max} и c_{\max} для исследованных растворов ИЖ в АН и ДМСО приведены в табл. 4.6 и 4.7. С увеличением температуры наблюдается возрастание κ_{\max} . Величина c_{\max} слабо зависит от температуры.

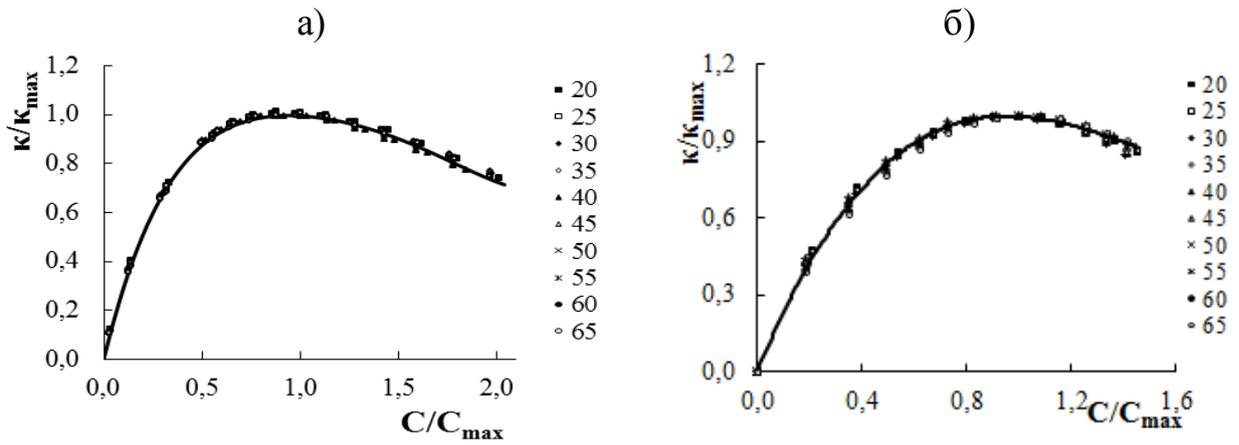


Рис. 4.24. Зависимость приведенной ЭП растворов ИЖ-1 в АН (а) и ДМСО (б) от приведенной концентрации

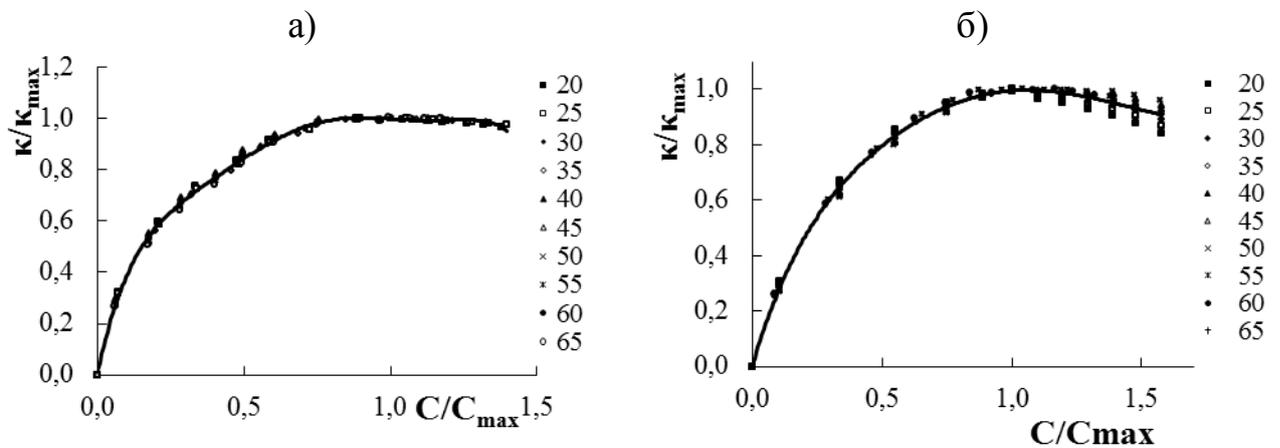


Рис. 4.25. Зависимость приведенной ЭП растворов ИЖ-2 в АН (а) и ДМСО (б) от приведенной концентрации

Таблица 4.6

Значения κ_{\max} и C_{\max} для исследованных растворов ИЖ-1 в АН и ДМСО

$t, ^\circ\text{C}$	$C_{\max}, \text{МОЛЬ/Л}$	$\kappa_{\max} \cdot 10^2, \text{СМ/СМ}$	$t, ^\circ\text{C}$	$C_{\max}, \text{МОЛЬ/Л}$	$\kappa_{\max} \cdot 10^2, \text{СМ/СМ}$
20	0,2752	1,284	20	0,4936	0,3088
25	0,2794	1,375	25	0,4916	0,3527
30	0,2777	1,467	30	0,4895	0,3990
35	0,2769	1,558	35	0,5300	0,4479
40	0,2932	1,650	40	0,5278	0,5002
45	0,3022	1,741	45	0,5256	0,5550
50	0,3004	1,833	50	0,5234	0,6124
55	0,2987	1,924	55	0,5212	0,6723
60	0,2969	2,016	60	0,5190	0,7348
65	0,2951	2,107	65	0,5168	0,7999

Значения κ_{\max} и c_{\max} для исследованных растворов ИЖ-2 в АН и ДМСО

t, °С	c_{\max} , МОЛЬ/Л	$\kappa_{\max} \cdot 10^2$, СМ/СМ	t, °С	c_{\max} , МОЛЬ/Л	$\kappa_{\max} \cdot 10^2$, СМ/СМ
20	1,110	1,990	20	1,045	0,7030
25	1,090	2,132	25	1,041	0,7926
30	1,143	2,279	30	1,037	0,8912
35	1,137	2,429	35	1,033	0,9942
40	1,275	2,583	40	1,029	1,102
45	1,268	2,743	45	1,024	1,214
50	1,261	2,908	50	1,024	1,330
55	1,258	3,078	55	1,165	1,456
60	1,254	3,255	60	1,210	1,595
65	1,251	3,427	65	1,205	1,741

Для всех исследованных растворов ИЖ получены аналитические уравнения зависимости $\kappa/\kappa_{\max} = f(c/c_{\max})$ (4.2 - 4.5) (соответственно в АН и ДМСО) и сопоставлены экспериментальные и расчетные и величины удельной ЭП растворов ИЖ-1 и ИЖ-2, табл. 4.8 и табл. 96 - 98 Приложения.

$$\kappa/\kappa_{\max} = 0,1629(c/c_{\max})^5 - 1,086(c/c_{\max})^4 + 2,959(c/c_{\max})^3 - 4,351(c/c_{\max})^2 + 3,310(c/c_{\max}), \quad (4.2)$$

$$\kappa/\kappa_{\max} = 0,4177(c/c_{\max})^3 - 1,888(c/c_{\max})^2 + 2,466(c/c_{\max}), \quad (4.3)$$

$$\kappa/\kappa_{\max} = -6,20(c/c_{\max})^6 + 28,3(c/c_{\max})^5 - 50,2(c/c_{\max})^4 + 43,7(c/c_{\max})^3 - 20,2(c/c_{\max})^2 + 5,54(c/c_{\max}), \quad (4.4)$$

$$\kappa/\kappa_{\max} = 0,6214(c/c_{\max})^5 - 2,816(c/c_{\max})^4 + 5,013(c/c_{\max})^3 - 4,966(c/c_{\max})^2 + 3,141(c/c_{\max}). \quad (4.5)$$

Из представленных в табл. 4.8 и табл. 96 - 98 Приложения данных следует, что погрешность рассчитанных с использованием уравнений (4.2 - 4.5) величин удельной электропроводности не превышает 5%.

Экспериментальные и рассчитанные с использованием уравнения (4.2) величины удельной электропроводности растворов ИЖ-1 в АН

с, моль/л	t, °С	$\kappa_{\text{эксп.}} \cdot 10^2,$ См/см	$\kappa_{\text{расч.}} \cdot 10^2,$ См/см	$\delta, \%$
0,2169	20	1,188	1,185	0,2
0,2556	45	1,629	1,618	0,7
0,3001	35	1,519	1,534	1,0
0,3555	30	1,463	1,469	0,4
0,4145	45	1,730	1,747	1,0
0,4804	35	1,547	1,551	0,3
0,5646	30	1,425	1,426	0,1
0,6628	60	1,917	1,949	1,7
0,7736	35	1,389	1,381	0,6
0,9046	25	1,135	1,131	0,3
1,074	55	1,548	1,567	1,2
1,295	25	0,9759	0,9677	0,8

Нами было также проведено сопоставление концентрационных зависимостей приведенной ЭП растворов ИЖ-1 и ИЖ-2 в АН с аналогичными исследованными ранее концентрационными зависимостями приведенной ЭП ацетонитрильных растворов других ионных жидкостей: 1-бутил-3-метилимидазолий трифторметансульфонат (трифлат), 1-октил-3-метилимидазолий трифлат и 1-бутил-3-метилпиридидиний бис {(трифторметил)сульфонил}имид, рис. 4.26 [62, 121].

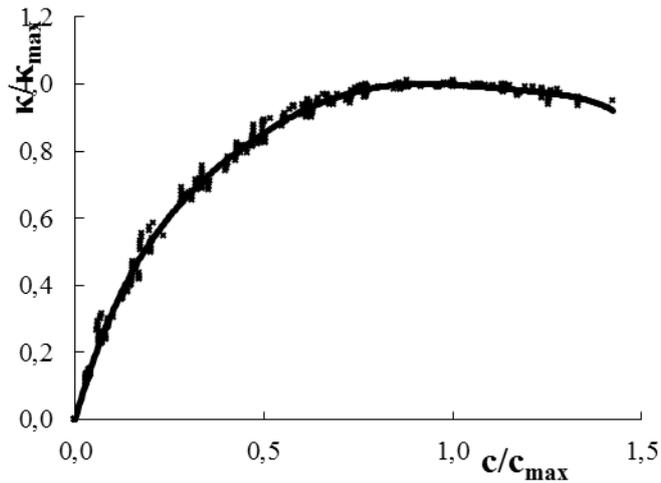


Рис. 4.26. Зависимость приведенной ЭП растворов пяти ионных жидкостей в ацетонитриле от приведенной концентрации

Из представленной рис. 4.26 зависимости видно, что в широком интервале температур и концентраций на единую кривую в координатах κ/κ_{\max} – c/c_{\max} укладываются величины приведенной ЭП для всех рассматриваемых растворов ИЖ в ацетонитриле (более 500 значений κ/κ_{\max}). Существование установленной закономерности означает, что величины κ_{\max} и c_{\max} являются важными параметрами растворов ИЖ, которые определяют концентрационную и температурную зависимости удельной проводимости.

4.2. Высокочастотная проводимость и микроволновый нагрев

4.2.1. Диэлектрические характеристики

и высокочастотная электропроводность водных растворов

Для интерпретации кривых микроволнового нагревания необходимо проанализировать диэлектрические характеристики и высокочастотную ЭП исследуемых растворов неэлектролитов. Анализ зависимостей ϵ_s и τ от состава и температуры необходим в связи с тем, что именно эти параметры определяют высокочастотную проводимость исследуемых растворов. С этой целью в настоящей работе обобщены литературные данные [22, 112, 142-144] по диэлектрическим характеристикам водных растворов ацетона, АН, ДМФА, ДМСО и карбамида.

На рис. 4.27 и 4.28 в качестве примера приведены зависимости статической диэлектрической проницаемости и времени релаксации водных растворов ДМСО и карбамида от содержания органической компоненты.

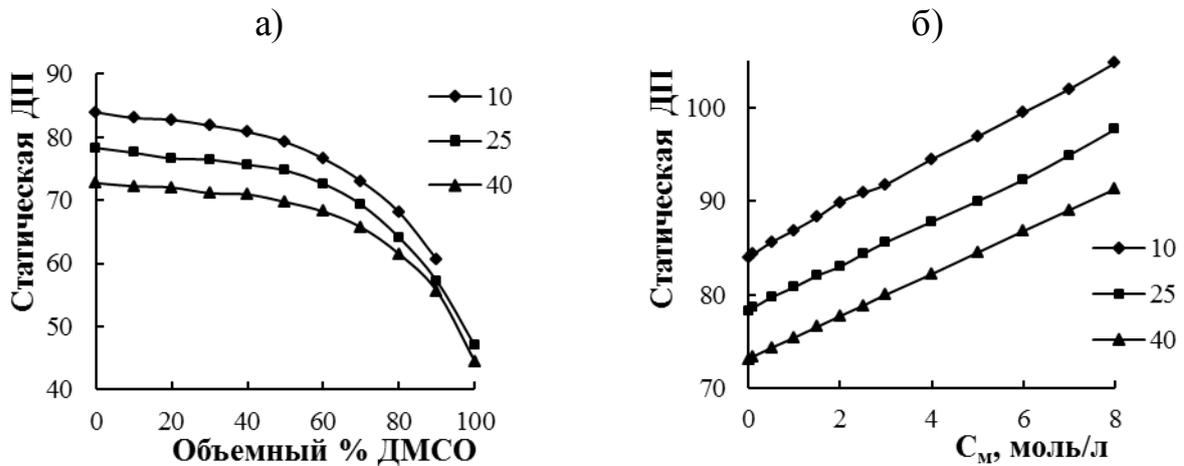


Рис. 4.27. Зависимость статической ДП водных растворов ДМСО (а) и карбамида (б) от состава при температурах 10, 25 и 40 °С [22, 144]

С ростом концентрации органического вещества (ацетона, ацетонитрила, ДМФА, ДМСО) наблюдается монотонное снижение статической ДП их водных растворов. Для водных растворов мочевины с увеличением концентрации наблюдается монотонное увеличение ϵ_s (рис. 4.27б), что объясняется образованием дополнительных водородных связей в этих растворах [144].

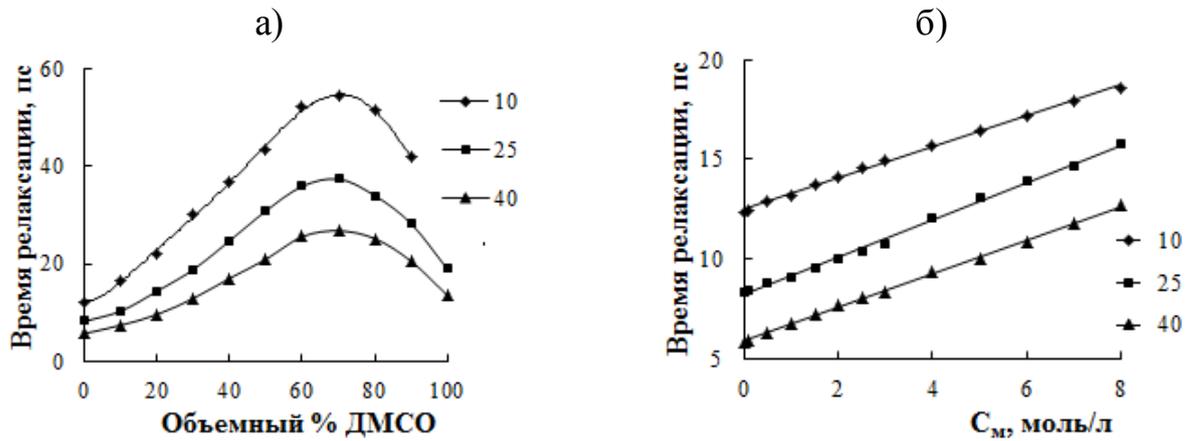


Рис. 4.28. Зависимость времени релаксации водных растворов ДМСО (а) и карбамида (б) от состава при температурах 10, 25 и 40 °С [22, 144]

Время диэлектрической релаксации проходит через максимум при увеличении содержания ацетона, ацетонитрила, ДМСО, ДМФА (рис. 4.28а) и увеличивается с концентрацией мочевины и спиртов (рис. 4.28б) [145-149]. С ростом температуры наблюдается снижение статической ДП и времени дипольной диэлектрической релаксации (рис. 4.27 и 4.28) [145-149].

Отношение статической ДП растворов к величине статической ДП воды и времени релаксации раствора к величине τ воды практически не зависит от температуры. Величины $\epsilon_s/\epsilon_s(\text{H}_2\text{O})$ и $\tau/\tau(\text{H}_2\text{O})$ при температурах 10, 25 и 40 °С укладываются на единые кривые, рис. 4.29.

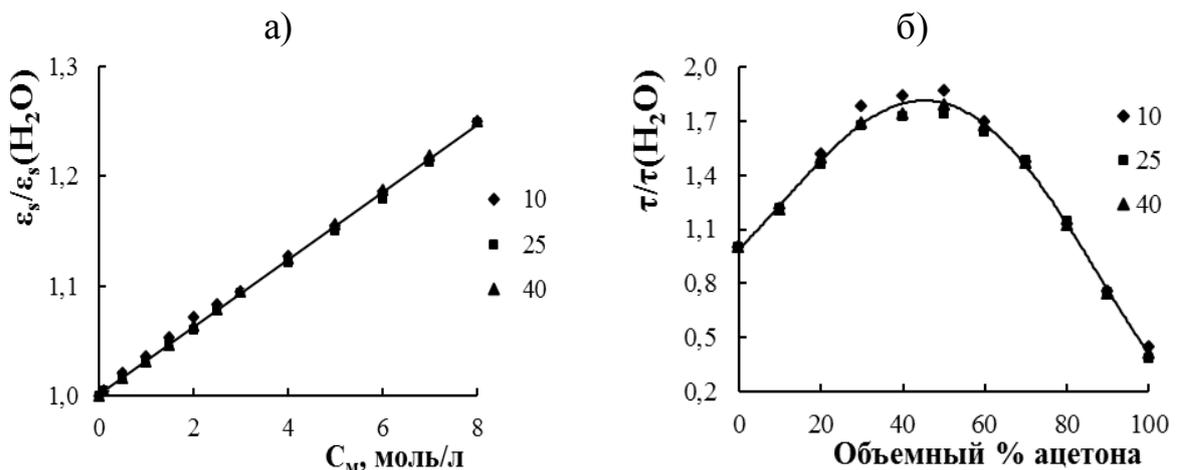


Рис. 4.29. Зависимость отношения $\epsilon_s/\epsilon_s(\text{H}_2\text{O})$ (а) и $\tau/\tau(\text{H}_2\text{O})$ (б) от состава смеси воды с карбамидом (а) и ацетоном (б) при температурах 10, 25 и 40 °С

На рисунке 4.29а и 4.29б рассматриваемая закономерность иллюстрируется на примере водных растворов мочевины и ацетона. Независимость от

температуры относительных диэлектрических характеристик $\epsilon_s/\epsilon_s(\text{H}_2\text{O})$ и $\tau/\tau(\text{H}_2\text{O})$ водных растворов неэлектролитов отмечается также в работе [22].

Предельная ВЧ ЭП исследуемых водных растворов уменьшается с при добавлении к воде неэлектролита, рис. 4.30. В водных растворах ацетона, ацетонитрила, ДМСО и ДМФА наблюдается минимум на зависимости κ_∞ от состава при высоких концентрациях органической компоненты, рис. 4.30а.

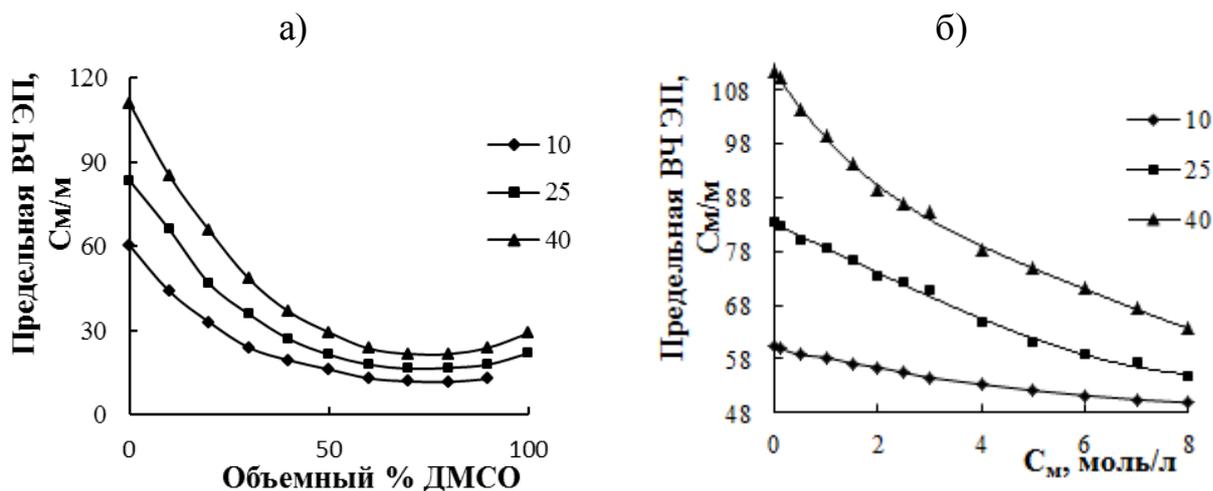


Рис. 4.30. Зависимость предельной ВЧ ЭП водных растворов ДМСО (а) и карбамида (б) от состава при температурах 10, 25 и 40 °С

Поскольку относительное изменение статической ДП ($\epsilon_s/\epsilon_s(\text{H}_2\text{O})$) и времени релаксации ($\tau/\tau(\text{H}_2\text{O})$) растворов не зависит от температуры, то относительное изменение предельной ВЧ ЭП растворов ($\kappa_\infty/\kappa_\infty(\text{H}_2\text{O})$) также не должно зависеть от температуры, рис. 4.31.

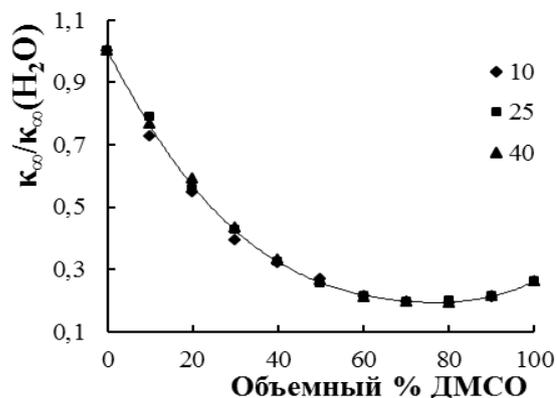


Рис. 4.31. Зависимость отношения $\kappa_\infty/\kappa_\infty(\text{H}_2\text{O})$ от состава смеси ДМСО-вода; температура (°С) указана на графиках

На этом рисунке в качестве примера приведена зависимость $\kappa_\infty/\kappa_\infty(\text{H}_2\text{O})$ от состава для смеси ДМСО-вода. Мы видим, что на единую кривую укладываются значения $\kappa_\infty/\kappa_\infty(\text{H}_2\text{O})$ при температурах 10, 25 и 40 °С. Независимость от

температуры относительной предельной ВЧ ЭП водных растворов ацетона и ДМСО отмечается также в работе [22].

В отличие от предельной ВЧ ЭП, которая проходит через минимум с ростом содержания органического компонента (АН, ДМФА, ДМСО и ацетона), или уменьшается, как это имеет место в водных растворах спиртов, ВЧ ЭП на частоте 2455 МГц при повышении концентрации неэлектролита проходит через максимум, рис. 4.32, 4.33. В растворах мочевины наблюдается монотонное снижение предельной ВЧ ЭП (рис. 4.30б) и рост ВЧ ЭП (рис.4.33б) на частоте 2455 МГц при увеличении концентрации раствора [150].

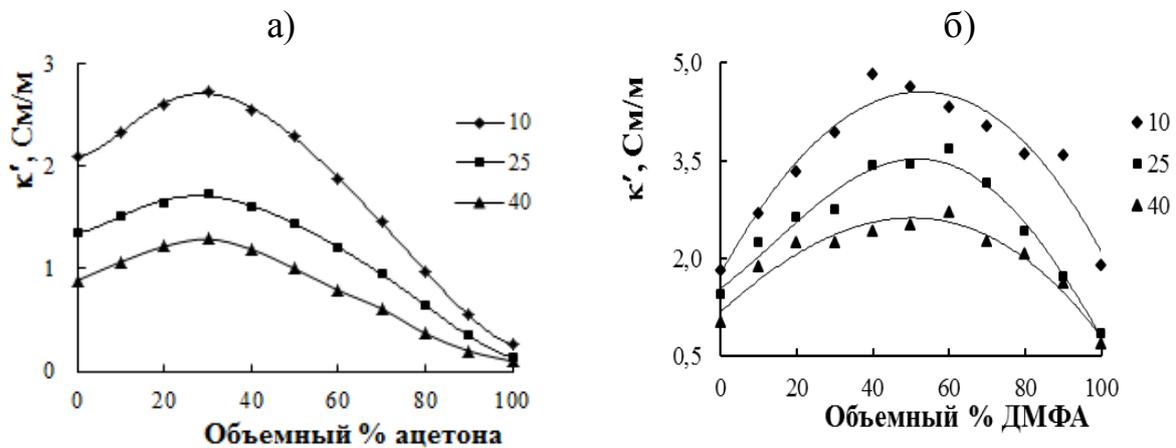


Рис. 4.32. Зависимость ВЧ ЭП на частоте 2455 МГц водных растворов ацетона (а) и ДМФА (б) от состава при температурах 10, 25 и 40 °С

С ростом температуры предельная ВЧ ЭП увеличивается, а ВЧ ЭП на частоте 2455 МГц уменьшается. В водных растворах ацетонитрила, ДМСО, ДМФА и ацетона экстремум ВЧ ЭП на частоте 2455 МГц объясняется существованием максимума на зависимости времени диэлектрической релаксации от состава раствора. Причем положение максимума τ по оси концентраций совпадает с экстремумом ВЧ ЭП на частоте 2455 МГц [150, 151]. В водных растворах карбамида монотонное увеличение ВЧ ЭП на частоте 2455 МГц связано с ростом времени дипольной релаксации при увеличении концентрации раствора.

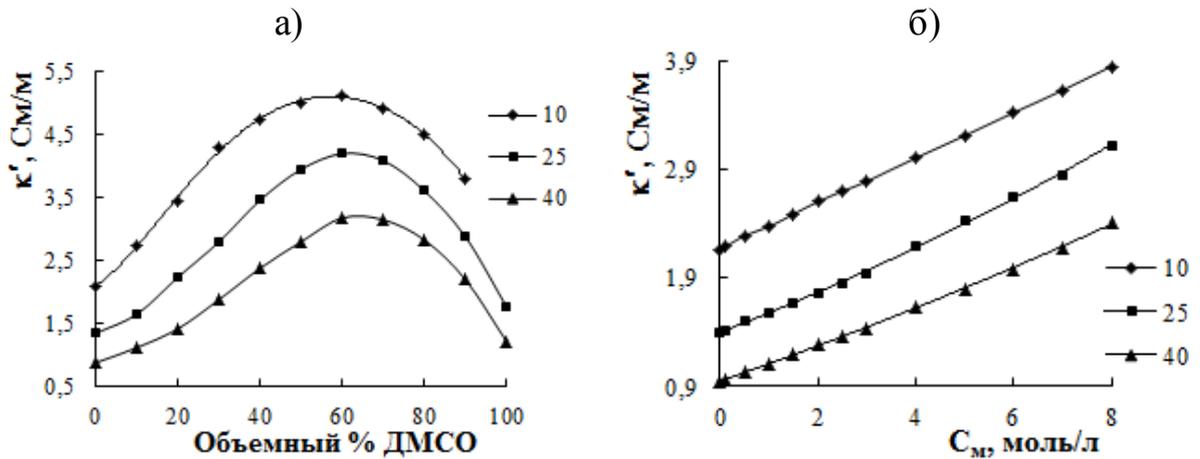


Рис. 4.33. Зависимость ВЧ ЭП на частоте 2455 МГц водных растворов ДМСО (а) и карбамида (б) от состава при температурах 10, 25 и 40 °С

Из полученных в этом разделе закономерностей можно высказать следующее предположение. Поскольку поглощаемая веществом энергия микроволнового излучения пропорциональна ВЧ проводимости, облучение водно-органических смесей на частоте 2455 МГц окажется наиболее эффективным для растворов с наибольшей ВЧ проводимостью. В водных растворах неэлектролитов (кроме смесей воды с карбамидом) можно ожидать максимума на зависимости скорости ВЧ нагревания от концентрации органического компонента. По полученным нами данным этот максимум должен наблюдаться в растворах, содержащих 30–40 объемных % ацетонитрила, 40–60 об.% ДМФА, 60 об.% ДМСО и 30% ацетона. Так как с повышением температуры ВЧ ЭП на частоте 2455 МГц снижается, то поглощение энергии МВ излучения будет менее эффективным при повышенной температуре.

Анализ ВЧ ЭП растворов электролитов проведем на примера водного раствора NaCl [152]. Для установления характера температурной и концентрационной зависимости ВЧ ЭП можно воспользоваться значениями ϵ_s и τ растворов электролитов, приведенными в справочнике Я.Ю. Ахадова [68]. Повышение концентрации электролита и температуры приводит к уменьшению статической ДП ϵ_s раствора и снижению его времени диэлектрической релаксации τ . В концентрированных водных растворах некоторых электролитов может наблюдаться минимум на зависимости времени дипольной релаксации от

содержания электролита, причем при высоких концентрациях τ раствора иногда даже превышает время релаксации самой воды [68, с. 315].

Рассмотрим, как влияет концентрация раствора и температура на величины предельной ВЧ ЭП и ВЧ ЭП на частоте 2455 МГц. В таблице 4.9 представлены время дипольной диэлектрической релаксации τ , предельная ВЧ ЭП κ_{∞} и ВЧ ЭП κ' на частоте 2455 МГц для водного раствора NaCl при 25°C в интервале концентраций 0 – 5 М, а для 2М раствора – в интервале температур 10 – 50°C. Поскольку приведенные в справочнике [68] численные величины ϵ_s и τ концентрированных растворов, полученные различными авторами существенно отличаются, расчет величин κ' и ВЧ ЭП κ_{∞} проводился с использованием уравнений (2.20, 2.22) на основе наиболее надежных экспериментальных данных, полученных в работе [153].

Таблица 4.9

Диэлектрические характеристики, предельная ВЧ ЭП (κ_{∞}) и ВЧ ЭП на частоте 2455 МГц (κ') водного раствора NaCl

C , моль/л	t , °C	ϵ_s [160]	$\tau \cdot 10^{12}$, с [160]	κ_{∞} , См/м	κ' , См/м	C , моль/л	t , °C	ϵ_s [160]	$\tau \cdot 10^{12}$, с [160]	κ_{∞} , См/м	κ' , См/м
0	25	78,3	8,3	83,5	1,35	2,0	10	57,9	11,3	45,3	1,33
0,5	25	73,4	8,1	80,2	1,23		20	54,9	7,1	65,5	0,81
1,0	25	64,3	7,2	79,1	0,96		25	52,7	6,2	75,3	0,68
3,0	25	45,1	5,1	78,3	0,48		30	54,5	5,8	83,2	0,66
4,0	25	38,9	4,7	73,3	0,38		40	49,9	4,6	96,0	0,48
5,0	25	33,8	4,4	68,0	0,31		50	46,7	4,1	100	0,40

Как следует из представленных в таблице 4.9 данных, увеличение концентрации раствора NaCl приводит к снижению как предельной ВЧ ЭП κ_{∞} , так и ВЧ ЭП κ' на частоте 2455 МГц. Это уменьшение обусловлено более существенным (в 2,3 раза) снижением статической ДП при переходе от воды к 5

М раствору NaCl, в то время как величина τ уменьшается всего лишь в 1,9 раз. Повышение температуры различным образом влияет на величины κ_{∞} , и κ' – предельная ВЧ ЭП растет, а ВЧ ЭП на частоте 2455 МГц падает с повышением температуры (табл. 4.9). Рост предельной ВЧ ЭП при повышении температуры обусловлен тем фактом, что при нагревании от 10 до 50°C статическая ДП уменьшается всего в 1,2 раза, в том время как время релаксации – 2,7 раза. Уменьшение ВЧ ЭП на частоте 2455 МГц вызвано существенным уменьшением с ростом температуры произведения $\omega\tau$. При температуре 10°C, например, это произведение для 2 М раствора NaCl составляет 0,17, а при 50°C – 0.063. В итоге ВЧ ЭП на частоте 2455 МГц κ' снижается с ростом температуры, несмотря на возрастание при повышении температуры предельной ВЧ ЭП κ'_{∞} (табл. 4.9).

Аналогичная ситуация имеет место и в случае водных растворов других солей, а также кислот и щелочей. При переходе, например, от воды к 2 М раствору NaOH по данным работы [154], например, статическая ДП уменьшается в 1,4 раза, а время диэлектрической релаксации остается на уровне τ воды. В результате предельная ВЧ ЭП κ_{∞} уменьшается от 84 до 59 См/м, а κ' – от 1,35 до 0,95 См/см. Таким образом, поглощение ВЧ электромагнитной энергии должно уменьшаться с ростом концентрации электролита.

Установить количественную зависимость ВЧ ЭП растворов ИЖ в полярных растворителях от их состава в настоящее время не представляется возможным из-за отсутствия надежных результатов исследований диэлектрических характеристик этих растворов (с. 33-34). Вместе с тем, как и в водных растворах неэлектролитов (рис. 4.32, 4.33а), можно ожидать существование максимума на концентрационной зависимости κ' для растворов ИЖ в АН и ДМСО на частоте 2455 МГц.

Это предположение основано на том, что диэлектрические релаксационные процессы в ИЖ и их растворах аналогичны процессам, которые протекают в жидкостях с сильными водородными связями (вода, спирты) и характер температурного изменения ϵ_s и τ в растворах этих веществ одинаков [155]. На частоте 2455 МГц коэффициент диэлектрических потерь ϵ'' достигает

максимального значения при условии $\omega\tau=1$, т.е. когда время диэлектрической релаксации окажется равным $\tau=1/\omega=64,8$ пс. В растворах с близким значением τ и наблюдается максимум на концентрационной зависимости ВЧ ЭП, рис. 4.32, 4.33а. Время диэлектрической релаксации ИЖ (табл. 2.4) существенно выше величин τ АН и ДМСО (табл. 2.6), поэтому в растворах будет происходить увеличение времени релаксации с ростом концентрации ИЖ и при условии достижения величины $\tau=64,8$ пс следует ожидать максимум на концентрационной зависимости κ' .

Для проверки высказанных предположений в настоящей работе на частоте 2455 МГц были проведены исследования поглощения микроволнового излучения индивидуальными полярными растворителями, а также растворами ИЖ, некоторых неэлектролитов и электролитов.

4.2.2. Скорость микроволнового нагревания и высокочастотная электропроводность

Экспериментальные данные по ВЧ нагреванию водных растворов неэлектролитов приведены в табл. 3.19 и табл. 75 - 83 Приложения. На основании этих данных были построены зависимости температуры от времени и определена скорость ВЧ нагрева растворов.

Как показали проведенные исследования, скорость ВЧ нагревания растворов ИЖ зависит от их состава. На рис. 4.34 приведены кривые ВЧ нагревания некоторых ацетонитрильных растворов ИЖ-2. При увеличении концентрации ИЖ скорость ВЧ нагревания возрастает и достигает своей максимальной величине (рис. 4.35) в области концентраций, отвечающей максимуму удельной ЭП ацетонитрильных растворов ИЖ-2 (рис. 4.11).

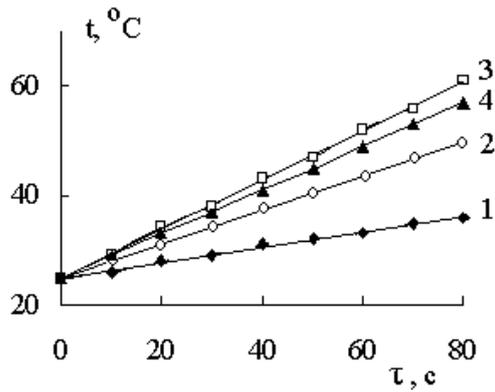


Рис. 4.34. Кривые ВЧ нагревания ацетонитрила (1) и растворов ИЖ-2 в АН; концентрации (моль/кг): 2 – 0,1; 3 – 0,73 – 1,15; 4 – 1,78

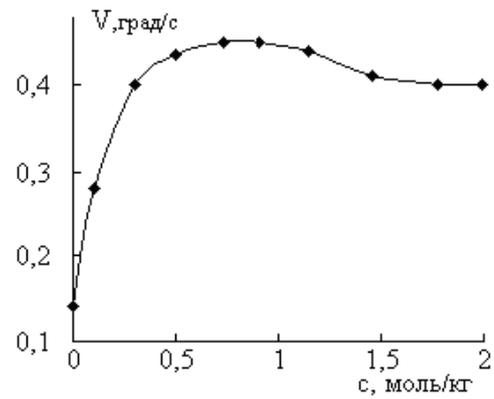


Рис. 4.35. Зависимость скорости ВЧ нагревания ацетонитрильных растворов ИЖ-2 от концентрации

Зависимость скорости ВЧ нагревания растворов ИЖ-2 в ДМСО приведена на рис. 4.36. Кривая $V - c$ также проходит через максимум при $c \sim 1,2 - 1,6$ моль/кг. Как и в случае растворов ИЖ-2 в ацетонитриле, положение этого максимума совпадает с концентрационным максимумом удельной ЭП растворов ИЖ-2 в ДМСО, рис. 4.11.

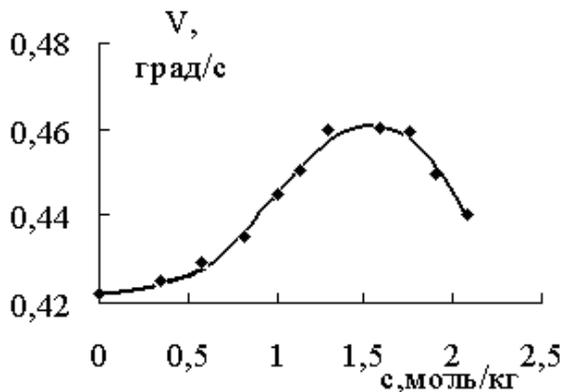


Рис. 4.36. Зависимость скорости ВЧ нагревания растворов ИЖ-2 в ДМСО от концентрации

Как отмечалось выше, отсутствие данных по диэлектрическим характеристикам рассматриваемых растворов не позволяет связать экстремумы на концентрационной зависимости скорости ВЧ нагрева с ВЧ ЭП растворов ИЖ. Для такого сравнения были исследованы растворы некоторых неэлектролитов и электролитов.

На рисунке 4.37а приведены полученные в настоящей работе кривые ВЧ нагрева воды и некоторых водных растворов ацетонитрила [149]. На данном рисунке отчетливо видно, что кривые $t = f(\tau)$, соответствующие водным растворам ацетонитрила, располагаются как выше, так и ниже аналогичной зависимости для воды (прямая 1). Зависимости скоростей нагревания других водных растворов неэлектролитов приведены на рис. 4.38 и 4.39.

Из представленных зависимостей (рис. 4.37а – 4.39а) видно, что при повышении содержания в этих смесях неэлектролита скорость ВЧ нагрева, как и в растворах ИЖ, проходит через максимум для водных растворов ацетонитрила, ДМФА, ДМСО и ацетона. В водных растворах мочевины (рис. 4.39б) скорость нагрева монотонно увеличивается. Максимальная скорость нагревания (0,50 град/с) наблюдается в смесях воды с ацетоном (30%) и ацетонитрилом (50%). В водных растворах ДМФА и ДМСО максимальная скорость ВЧ нагревания (0,43 град/с) имеет место при содержании ДМФА 40% и ДМСО – 60% [156]. Эта скорость близка к максимальной скорости ВЧ нагревания растворов ИЖ, рис. 4.35, 4.36.

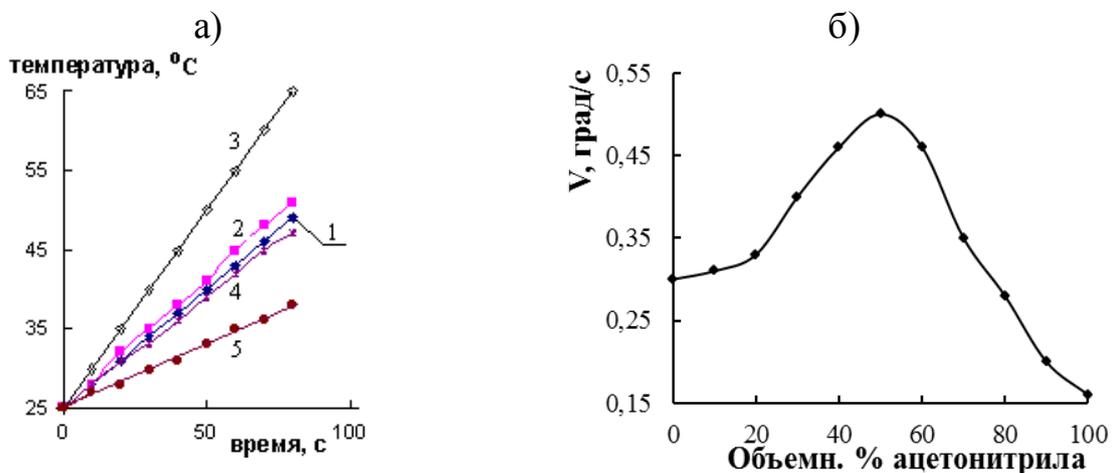


Рис. 4.37. Кривые ВЧ нагревания водных растворов ацетонитрила (а) и зависимость скорости ВЧ нагревания водных растворов ацетонитрила от состава (б); 1 – вода, 2 – 20, 3 – 50, 4 – 80, 5 – 100 объемн. % АН

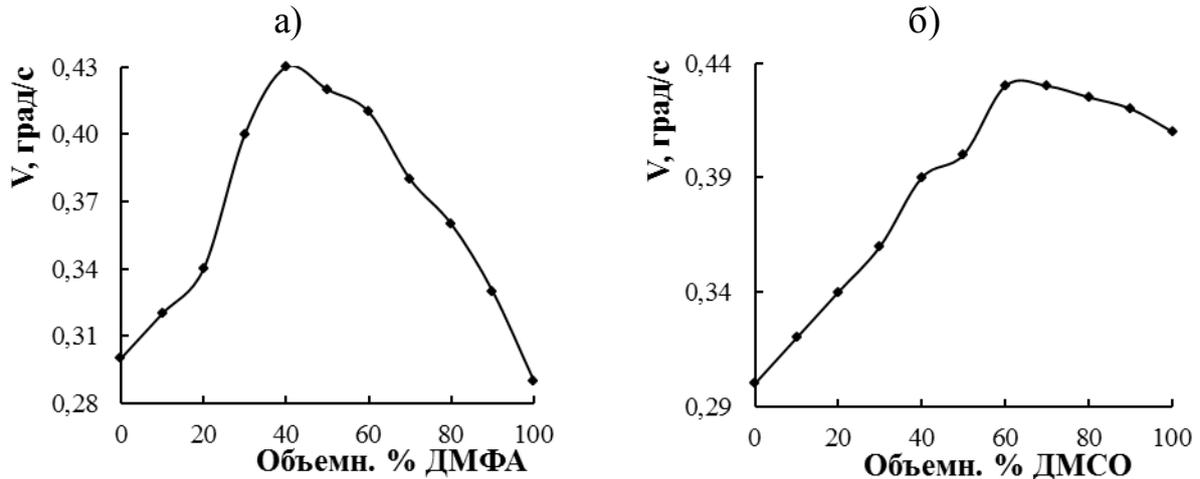


Рис. 4.38. Зависимости скорости ВЧ–нагрева водных растворов ДМФА (а) и ДМСО (б) от состава

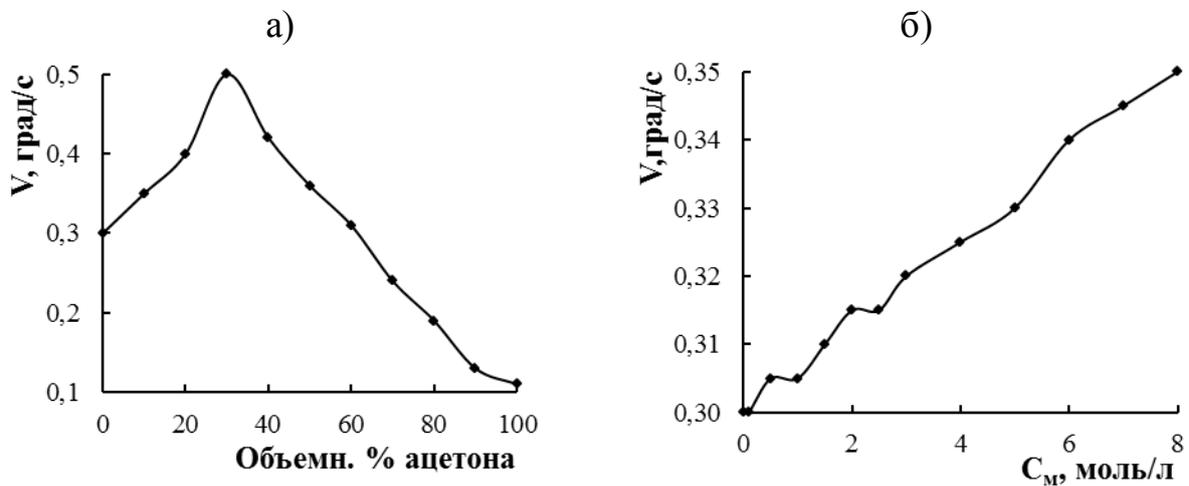


Рис. 4.39. Зависимости скорости ВЧ–нагрева водных растворов ацетона (а) и карбамида (б) от состава

На рис. 4.40 в качестве примера приведены кривые ВЧ нагрева воды и водных растворов хлорида натрия. Как видно из представленных кривых, температура раствора увеличивается прямо пропорционально времени ВЧ облучения. При этом кривые $t = f(\tau)$ растворов располагаются как выше (кривая 2, рис. 4.40), так и ниже (кривая 3, рис. 4.40) аналогичной зависимости для воды (кривая 1, рис. 4.40).

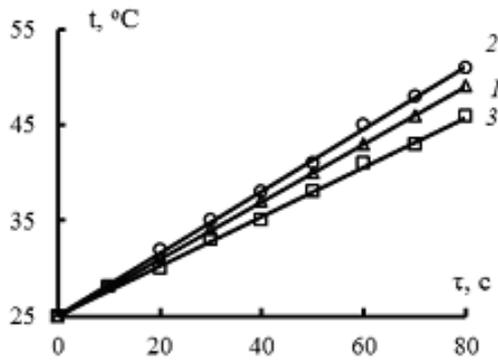


Рис. 4.40. Кривые ВЧ нагревания воды (1) и водных растворов NaCl; концентрации: 2 – 1, 3 – 4 моль/л

Зависимость скорости ВЧ нагрева исследуемых растворов от концентрации приведена на рис. 4.41. При повышении концентрации хлоридов натрия и магния скорость нагревания их водных растворов проходит через максимум. В водных растворах КОН и H_2SO_4 скорость ВЧ нагревания монотонно уменьшается с ростом содержания электролита, рис. 4.431. Поскольку при повышении концентрации растворов их ВЧ ЭП уменьшается, скорость их ВЧ нагрева на частоте 2455 МГц должна уменьшаться с ростом содержания электролита. Эта закономерность наблюдается во всех исследованных растворах при концентрациях, превышающих 1 моль/л, рис. 4.41.

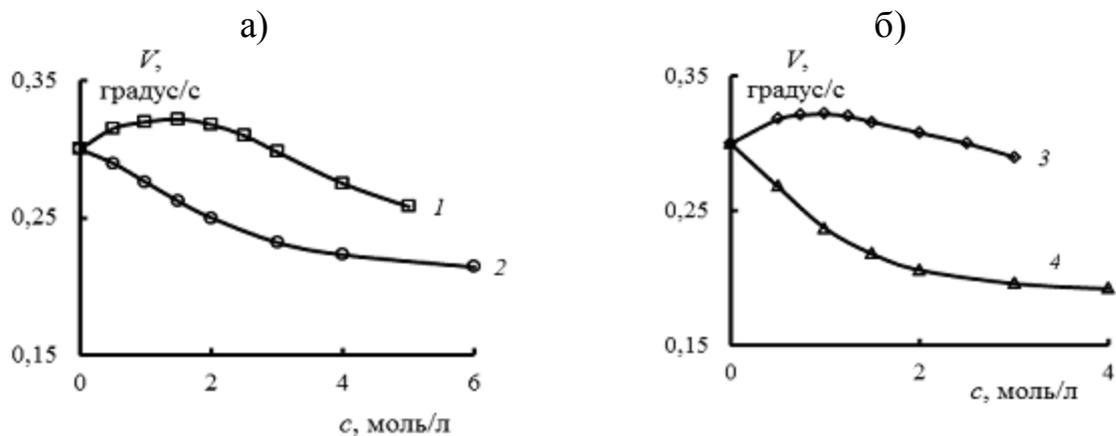


Рис. 4.41. Зависимость скорости ВЧ-нагрева водных растворов NaCl (1), КОН (2), $MgCl_2$ (3) и H_2SO_4 (4) от концентрации электролита

Повышение скорости ВЧ нагрева в растворах NaCl и $MgCl_2$ в области концентраций 0 – 1 моль/л может быть вызвано особенностями их структуры, в частности гидратации ионов в растворе. Если предположить, что в растворе NaCl ионы натрия и хлора окружены двумя гидратными оболочками из молекул воды, то, полагая, что координационные числа ионов натрия и хлора соответственно

равны 6 и 8, а число молекул воды во второй гидратной сфере в три раза больше [157], чем в первой получаем следующую величину концентрации раствора: $c_1 = 55.5: [6+8 + 3(6+8)] \approx 1$ моль/л. В водном растворе $MgCl_2$ можно предположить образование в результате диссоциации ионов $MgCl^+$ и Cl^- . Если их координационные числа принять равными 8, то концентрация раствора, отвечающая двум гидратным оболочкам этих ионов окажется равной: $c_2 = 55.5: [8+8 + 3(8+8)] \approx 0.9$ моль/л.

Увеличение поглощения энергии ВЧ облучения в рассматриваемой области концентраций (0 – 1 М) может быть связано с большей подвижностью молекул воды во второй гидратной сфере ионов, по сравнению с собственной подвижностью молекул воды, а также подвижностью ее молекул в первой гидратной оболочке.

Принято считать, что молекулы воды в первой гидратной оболочке ионов теряют свою ориентационную подвижность. Этот эффект получил название «диэлектрического насыщения». Эффект диэлектрического насыщения, по-видимому и вызывает уменьшение ВЧ ЭП растворов электролитов при увеличении их концентрации и скорость ВЧ нагревания исследуемых растворов при концентрации, превышающей 1 моль/л, рис. 4.41.

В результате, как и в случае водных растворов неэлектролитов скорость ВЧ нагревания растворов электролитов снижается с уменьшением ВЧ электропроводности растворов. ВЧ проводимость водных растворов определяет, таким образом, поглощение энергии микроволнового излучения водными растворами электролитов и неэлектролитов.

Как отмечалось ранее, при одинаковых скоростях ВЧ нагрева количество поглощаемой веществом ВЧ энергии зависит от теплоемкости вещества. Чем меньше теплоемкость, тем быстрее повышается температура при ВЧ облучении. Поэтому для оценки эффективности воздействия микроволнового излучения на процессы, протекающие в растворах, представлялось целесообразным оценить количество теплоты Q , которое поглощается единицей объема раствора в единицу времени.

На рисунке 4.42 в качестве примера представлены зависимости количества теплоты Q , поглощаемой 1 см^3 раствора за одну секунду для водных растворов ацетона и ацетонитрила.

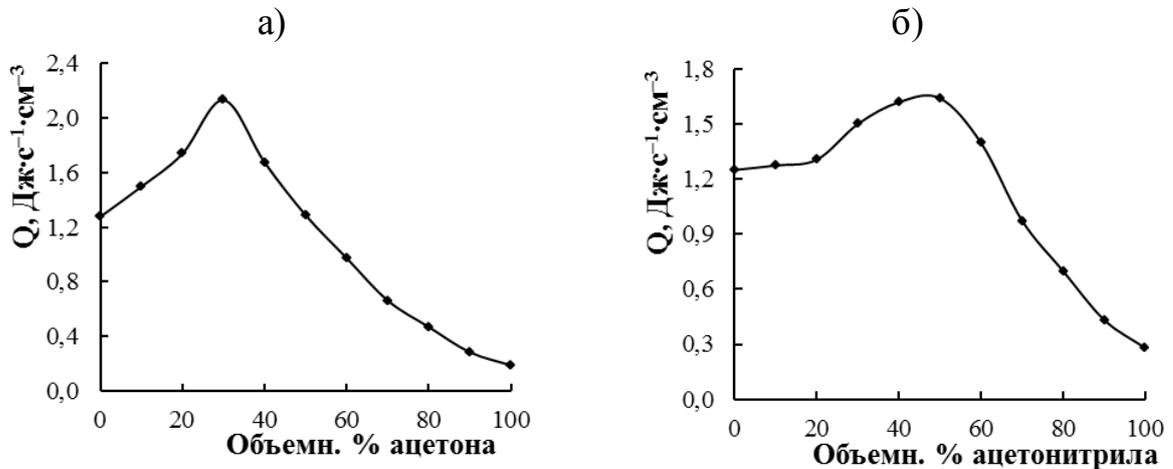


Рис. 4.42. Зависимости количества поглощенной теплоты Q от состава водных растворов ацетона (а) и ацетонитрила (б)

Как ранее отмечалась, количество поглощаемой веществом энергии микроволнового излучения пропорционально величине ВЧ ЭП (уравнение 2.27). Из этого уравнения следует, что чем больше ВЧ ЭП вещества, тем больше энергии оно поглощает, а следовательно, и скорость его нагревания должна быть выше.

Ранее был проанализирован характер изменения ВЧ ЭП и скорости ВЧ нагрева от состава исследованных водных растворов электролитов и неэлектролитов. Количество поглощенной энергии высокочастотного электромагнитного поля определяется не только скоростью ВЧ нагрева V , но и величиной произведения $C_p \cdot \rho$. Сопоставив зависимости ВЧ ЭП k' на частоте 2455 МГц исследованных водных растворов (рис. 4.32, 4.33б) и скорости поглощения энергии микроволнового излучения Q (4.38 – 4.39б) этими растворами, можно сделать вывод о том, что экстремумы на рассматриваемых зависимостях по оси концентраций совпадают для всех исследованных растворов. Таким образом, максимальное поглощение энергии микроволнового излучения наблюдается в растворах с наибольшей ВЧ проводимостью.

5. Выводы

1. Впервые в широком интервале концентраций и температур определена электропроводность и термодинамические характеристики ассоциации растворов тригексилтетрадецилфосфоний бис {(трифторметил)}сульфонил}имида и 1-бутил-3-метилпиридиний хлорида в ацетонитриле и диметилсульфоксиде. Установлено, что ионные жидкости являются слабоассоциированными электролитами в растворах. Показано, что при повышении температуры удельная и молярная электропроводность разбавленных растворов исследованных ионных жидкостей возрастает прямо пропорционально предельной высокочастотной электропроводности растворителя.

2. Обобщены концентрационная и температурная зависимости удельной электропроводности концентрированных растворов исследованных ионных жидкостей в ацетонитриле и диметилсульфоксиде. Показано, что во всем исследованном интервале температур и концентраций на единую кривую в координатах $\kappa/\kappa_{\max} - c/c_{\max}$ укладываются значения приведенной электропроводности рассматриваемых растворов ионных жидкостей. Получены аналитические зависимости, позволяющие с погрешностью, не превышающей 5 %, оценивать проводимость этих растворов.

3. На основе диэлектрических характеристик водных растворов электролитов и неэлектролитов определена их предельная высокочастотная электропроводность и высокочастотная электропроводность на частоте 2455 МГц. Показано, что добавление к воде электролитов и неэлектролитов приводит к снижению предельной высокочастотной электропроводности раствора. Высокочастотная электропроводность концентрированных водных растворов электролитов на частоте 2455 МГц уменьшается с ростом концентрации, а неэлектролитов проходит через максимум.

4. Впервые исследовано поглощение микроволнового излучения растворами исследованных ионных жидкостей в ацетонитриле и диметилсульфоксиде и рассчитаны скорости высокочастотного нагревания данных растворов, а также

некоторых водных растворов электролитов и неэлектролитов на частоте 2455 МГц.

5. Установлено, что при увеличении концентрации 1-бутил-3-метилпиридиний хлорида и неэлектролитов в растворе скорость высокочастотного нагревания на частоте 2455 МГц проходит через максимум, положение которого совпадает с концентрационным максимумом электропроводности, а концентрированных растворов электролитов - уменьшается.

6. Показано, что скорость микроволнового нагрева исследованных растворов электролитов и неэлектролитов максимальна в растворах, обладающих наибольшей высокочастотной электропроводностью. Определены оптимальные условия высокочастотного облучения растворов.

Список литературы

1. Лукомский Ю.Я., Гамбург Ю.Д. Физико-химические основы электрохимии. Долгопрудный.: Издательский Дом «Интеллект», 2008. 424 с.
2. Скорчелетти В.В. Теоретическая электрохимия. Л.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1963. 609 с.
3. Байрамов В.М. Основы электрохимии. М.: Издательский центр «Академия», 2005. 240 с.
4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. -М.: Химия. 2006. 672 с.
5. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1968. 352 с.
6. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Иностранная литература, 1963. 647 с.
7. Сафонова Л.П. Кондуктометрия. В книге: «Теоретические и экспериментальные методы химии растворов (Проблемы химии растворов)» / отв. ред. А.Ю. Цивадзе. Москва: Проспект, 2011. С.464-524.
8. Lee W.H., Wheaton R.J. Conductance of symmetrical, unsymmetrical and mixed electrolytes. Part 1. Relaxation terms //J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1978. Part 2. V. 74. № 4. P. 743.
9. Lee W.H., Wheaton R.J. Conductance of symmetrical, unsymmetrical and mixed electrolytes. Part 2. Hydrodynamic terms and complete conductance equation //J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1978. Part 2. V. 74. № 8. P. 1456.
10. Lee W.H., Wheaton R.J. Conductance of symmetrical, unsymmetrical and mixed electrolytes. Part 3. Examination of new model and analysis of data for symmetrical electrolytes //J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1979. Part 2. V. 75. № 8. P. 1125.
11. Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. Современное состояние теории концентрационной зависимости электрической проводимости электролитных растворов. //Вестн. Харьковск. ун-та. 1989. 340. С. 18-28.

12. Афанасьев В.Н., Зятькова Л.А., Чекунова М.Д. Физическая химия гексафторарсената лития в тетрагидрофуране //Электрохимия. 2007. Т. 43, № 7. С. 779-785.
13. Чумак В.Л., Максимюк М.Р., Нешта Т.В., Босак Ю.С. Определение коэффициентов уравнения Ли-Уитона для электропроводности растворов электролитов в среде MS Excel //Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2013. № 2/5 (62). С. 59–63.
14. Casteel J.F., Amis A.S. Specific conductance of concentrated solutions of magnesium salts in water-ethanol system //J. Chem. Eng. Data. 1972. V. 17. № 1. P. 55-59.
15. Wahab A., Mahiuddin S., Hefter G., Kunz W. Density, Ultrasonic Velocities, Viscosities, and Electrical Conductivities of Aqueous Solutions of $Mg(OAc)_2$ and $Mg(NO_3)_2$ //J. Chem. Eng. Data. 2006. V. 51. P. 1609-1616.
16. Gilliam R.J., Graydon J.W., Kirk D.W., Thorpe S.J. A Review of specific Conductivities of Potassium Hydroxide Solutions for various concentrations and temperatures //Intern. J. of Hydrogen Energy. 2007. V. 32. P. 359-364.
17. Ding M.S. Casteel-Amis equation: its extention from univariate to multivariate and its use as a two-parameter function //J. Chem. Eng. Data. 2004. V. 49. P. 1469-1475.
18. Добош Д. Электрохимические константы. Справочник для электрохимиков. М.: Мир. 1980. 365 с.
19. Bockris J.O.M., Reddy A., К.М. Modern Electrochemistry. Plenum Press. New York, 1998. Chapter 4, 5.
20. Аносов В.Я., Озерова М.Н., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 503 с.
21. Щербаков В.В., Артемкина Ю.М., Понамарева Т.Н., Кириллов А.Д. Электропроводность системы аммиак – вода //Журн. неорг. химии. 2009. Т. № 2. С. 321-323.
22. Щербаков В., Артемкина Ю., Ермаков В. Растворы электролитов. Электропроводность растворов и диэлектрические свойства полярных растворителей. Saarbrucken, PalmariumAcademicPublishing, 2012. 132 с.

23. Сафонова Л.П., Колкер А.М. Кондуктометрия растворов электролитов //Успехи химии. 1992. Т.91. Вып.9. С. 1748-1775.
24. Лященко А.К., Иванов А.А. Структурные особенности концентрированных водных растворов электролитов и их электропроводность //Ж. структ. химии. 1981. Т. 22. № 5. С. 69-75.
25. Иванов А.А. Электропроводность растворов в бинарных и тройных водно-солевых системах //7 Всес. совещ. по физ. –хим. анализу. Фрунзе. 4-5 окт. 1988 г. Тез. докл. -Фрунзе. 1988. С. 157.
26. Wang P., Anderko A., Yung R.D. Modeling Electrical Conductivity in Concentrated and Mixed-Solvent Electrolyte Solution //Ind. Eng. Chem. Res. 2004. V. 43. P. 8083-8092.
27. Wahab A., Mahiuddin S., Hefter G., Kunz W. Density, Ultrasonic Velocities, Viscosities, and Electrical Conductivities of Aqueous Solutions of $Mg(OAc)_2$ and $Mg(NO_3)_2$ //J. Chem. Eng. Data. 2006. V. 51. P. 1609-1616.
28. Gilliam R.J., Graydon J.W., Kirk D.W., Thorpe S.J. A Review of specific Conductivities of Potassium Hydroxide Solutions for various concentrations and temperatures //Intern. J. of Hydrogen Energy. 2007. V. 32. P. 359-364.
29. Bester-Rogac M. Electrical Conductivity of Concentrated Aqueous Solutions of Divalent Metal Sulfates //J.Chem.Eng.Data. 2008. V. 53. P. 1355-1359.
30. Артемкина Ю.М., Понамарева Т.Н., Кириллов А.Д., Щербаков В.В. Электропроводность концентрированных водных растворов аммиака //Физико-химические свойства растворов и неорганических веществ: сб. научн. тр. Вып. 182. -М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008. С. 83-90.
31. Понамарева Т.Н., Артемкина Ю.М., Барботина Н.Н., Щербаков В.В. Электропроводность концентрированных водных растворов муравьиной, уксусной и пропионовой кислот //Физико-химические свойства растворов и неорганических веществ: сб. научн. тр. Вып. 182. -М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008. С. 91-98.

32. Щербаков В.В., Артёмкина Ю.М., Понамарева Т.Н. Электропроводность концентрированных водных растворов пропионовой кислоты, пропионата натрия и их смесей //Электрохимия. 2008. Т.44. № 10. С. 1275-1280.
33. Артёмкина Ю.М., Щербаков В.В. Электропроводность систем ассоциированный электролит – вода //Журн. неорг. химии. 2010. Т.55. № 9. С. 1573-1575.
34. Щербаков В.В. Закономерности в электропроводности концентрированных растворов сильных электролитов //Электрохимия. 2009. Т. 45. № 11. С.1394-1397.
35. Щербаков В.В., Артёмкина Ю.М. Электропроводность систем гидроксид щелочного металла - вода //Журн. неорг. химии. 2010. Т.55. № 6. С. 1034-1036.
36. Артёмкина Ю.М., Загоскин Ю.Д., Саркисян А.Э., Щербаков В.В. Закономерности в электропроводности концентрированных водных растворов сульфатов некоторых переходных металлов. //Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Т. 27, № 2. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. С. 27-34.
37. Płowas I., Świergiel J., Jadzyn J. Electrical conductivity in dimethyl sulfoxide + potassium iodide solutions at different concentrations and temperatures //J. Chem. Eng. Data. 2014. V. 59. P. 2360–2366.
38. Świergiel J., Piowaś I., Jadzyn J. Temperature and concentration dependences of the electric conductivity of dimethyl sulfoxide + ammonium nitrate electrolytes //J. Chem. Eng. Data. 2013. V. 58. P. 2302–2306.
39. Barthel J., Wachter R., Gores H.–J. Contribution of Non Coulombic Forces to Ion-pair Formation in some Non-aqueous Polar Solvents //Faraday Discuss. Chem. Soc. 1977. V. 64. P. 285–294.
40. Fernández-Prini, R.; Prue, J. E. Conductance Measurements on Solutions of Salts in Sulpholane and their Interpretation //Trans. Faraday Soc. 1966. V. 62. P. 1249–1256.
41. Kratochvil B., Yeager H. L. Topics in Current Chemistry. 27; Springer–Verlag: Berlin. 1972. P. 1–58.

42. Z. Kodejs, J. Novak, and I. Slama. Transport properties of the system calcium nitrate-dimethyl sulfoxide // *Chem. zvesti.* 1981. V. 35. P. 515—523.
43. Islam, N., Kumar, S., and Singh, K. P. Fluidities and conductances of glass-forming melts of cadmium nitrate tetrahydrate and transition metal chlorides // *Canadian Journal of Chemistry.* 1978. V. 9. P. 1231-1235.
44. Paulg. Sears, Eorger. Lester and Lyler. Dawson. A study of the conductance behavior of some uni-univalent electrolytes in dimethyl sulfoxide // Department of Chemistry, University of Kentucky, Lexington, Kentucky. 1956. V. 60. P. 1433 – 1436.
45. Oleg N. Kalugin, Vira N. Agieienko, Natalya A. Otroshko. Ion association and solvation in solutions of Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} and Ni^{2+} perchlorates in acetonitrile: Conductometric study // *J. Mol. Liquids.* 2012. V. 165. P. 78–86.
46. P. Bonhote, A.P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Gratzel. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts // *Inorg. Chem.* 1996. V. 35. P. 1168.
47. Leys J., Wübbenhorst M., Menon C.P., Rajesh R., Thoen J., Glorieux C., Nockemann P., Thijs B., Binnemans K., Longuemart S. Temperature dependence of the electrical conductivity of imidazolium ionic liquids // *J. Chem. Phys.* 128, 064509 (2008); doi: 10.1063/1.2827462.
48. J. Fuller, R. T. Carlin, H. C. de Long, and D. Haworth, “Structure of 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: model for room temperature molten salts // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications.* 1994. V. 3, P. 299–300.
49. G.S. Owens, M.M. Abu-Omar. Comparative kinetic investigations in ionic liquids using the MTO/peroxide system // *J. Mol. Cat A: Chem.* 2002. V. 187. P. 215-225.
50. D.R. MacFarlane, J. Sun, J. Golding, P. Meakin, M. Forsyth. High conductivity molten salts based on the imide ion // *Electrochimica Acta.* 2000. V. 45. P. 1271-1278.

51. D. Dobos. Handbook for Electrochemists in Industry and Universities. Electrochemical Data, Akademiai Kiado, Budapest, 1975. Добош Д. Электрохимические константы. Справочник для электрохимиков. М.: Мир. 1980. 365 с.
52. Maciej Galiński, Andrzej Lewandowski, Izabela Stepniak. Ionic liquids as electrolytes // *Electrochim. Acta*. 2006. V. 51. P. 5567–5580.
53. Griffin P.J., Holt A.P., Tsunashima K., Sangoro J.R., Kremer F., Sokolov A.P. Ion transport and structural dynamics in homologous ammonium and phosphonium-based room temperature ionic liquids // *J. Chem. Phys.* 142, 084501 (2015).
54. Leys J., Rajesh R.N., Menon P.C., Glorieux C., Longuemart S., Nockemann P., Pellens M., Binnemans K. Influence of the anion on the electrical conductivity and glass formation of 1-butyl-3-methylimidazolium ionic liquids // *J. Chem. Phys.* 133, 034503 (2010); doi: 10.1063/1.3455892.
55. Hu Yu-Feng, Zhang Xian-Ming, Qi Jian-Guang, Yin Liu-Yi. The configuration exchanging theory for transport properties and glass formation temperature of ionic liquids // *J. Chem. Phys.* 143, 204501 (2015); doi: 10.1063/1.4936282.
56. McEwen A.B., Ngo H.L., Le Compte K., Goldman X.L.. Electrochemical Properties of Imidazolium Salt Electrolytes for Electrochemical Capacitor Applications // *J. Electrochem. Soc.* 1999. V.146. P. 1687-1695.
57. Patrick Ngoy Tshibangu, Silindile Nomathemba Ndwandwe, Ezekiel Dixon Dikio Density, Viscosity and Conductivity Study of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Bromide // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2011. V.6. P. 2201 – 2213.
58. Vila J., Ginres P., Rilo E., Cabeza O., Varela L.M. Great increase of the electrical conductivity of ionic liquids in aqueous solutions // *Fluid Phase Equilibria*. V.247. P. 32–39.
59. Qing-Guo Zhang, Si-Si Sun, Slawomir Pitula, Qing-Shan Liu, Urs Welz Biermann and Jia-Jun Zhang Electrical Conductivity of Solutions of Ionic Liquids with Methanol, Ethanol, Acetonitrile, and Propylene Carbonate // *J. Chem. Eng. Data*. 2011. V. 56. P. 4659–4664.

60. Chaban V. V., Voroshylova Iu. V., Kalugin O. N., Prezhdo O. V. Acetonitrile Boosts Conductivity of Imidazolium Ionic Liquids // *J. Phys. Chem. B*. 2012. V. 116. P. 7719–7727.
61. Ворошилова Ю.В. Физико-химические свойства и микроструктура бинарных смесей на основе имидазолиевых и пиридиниевых ионных жидкостей с ацетонитрилом и метанолом: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Харьков. 2013. 18 с.
62. Ю.М. Артемкина, В.В. Щербаков, Н.В. Плешкова, К.Р. Седдон. Электропроводность концентрированных растворов тригексилтетрадецилфосфоний хлорида в ацетонитриле // *Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Т. 25, № 3.* – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. С. 41–45.
63. Артемкина Ю.М., Щербаков В.В., Короткова Е.Н., Плешкова Н.В., Седдон К.Р. Закономерности в электропроводности концентрированных растворов некоторых ионных жидкостей в ацетонитриле // *Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии. III Международная научно-техническая конференция. Тезисы докладов. 3-7 октября 2011 г. Плес, Ивановская обл.* С. 161.
64. Voroshylova Iu. V., Dakhova E. A., Chaban V. V., Kalugin O. N. Conductivity and association of imidazolium and piridinium ionic liquids in acetonitrile. *Kharkov University Bulletin*. 2010. № 895. Chemical Series. Issue 18 (41).
65. Артемкина Ю.М., Ворошилова Ю.В., Плешкова Н.В., Калугин О.Н., Седдон К.Р., Щербаков В.В. Ассоциация некоторых ионных жидкостей в ацетонитриле по данным кондуктометрических измерений // *Успехи в химии и химической технологии.* -М.: 2008. Т. 22. № 3. С. 11-15.
66. Barthel J., Gores H.-J. In: G. Mamontov, A.I. Popov Eds. *Chemistry of Nonaqueous Electrolyte solutions. Current Progress.* -N.Y.: VCH, 1994. Ch. 1. P. 1-147.
67. Пюшнер Г. *Нагрев энергией сверхвысоких частот.* М.: Энергия. 1968. 310 с.
68. Ахадов Я.Ю. *Диэлектрические свойства чистых жидкостей: Справочник.* М.: Изд-во. МАИ. 1999. 856 с.

69. Глуханов Н.П. Физические основы высокочастотного нагрева. Высокочастотный нагрев диэлектрических материалов в машиностроении. Л.: Машиностроение, 1965. 80 с.
70. Ермаков В.И., Колесников В.А., Щербаков В.В. Растворы электролитов в электромагнитных полях. М.: Миттель Пресс, 2009. 438 с.
71. Дебай П. Полярные молекулы. - Л.: Гос. научн. техн. изд., 1931. 246 с.
72. Семенихина Л.П. Диэлектрические и магнитные свойства воды в водных растворах и биообъектах в слабых электромагнитных полях. Тюмень, 2005. 173 с.
73. Вукс М.Ф. Электрические и оптические свойства молекул и конденсированных сред. Л.: Изд.-во ЛГУ, 1984. 334 с.
74. Потапов А.А. Ориентационная поляризация. Новосибирск: Наука, 2000. 335 с.
75. Потапов А.А. Диэлектрические свойства воды и протонно-активационный механизм поляризации //Ж. общей химии. Т. 63. В.7. 1993. С. 1461-1471.
76. Щербаков В.В. Закономерности в электропроводности и диэлектрических характеристиках двухкомпонентных и трехкомпонентных растворов неорганических электролитов: автореф. дисс. ... докт. хим. наук. М., 1992. 29 с.
77. Гайдук В.И. Молекулярные модели диэлектрической релаксации в полярных жидкостях и газах. М.: Наука, 1994.
78. Барботина Н.И. Электропроводность и диэлектрические характеристики водных растворов электролитов в широком интервале концентраций: автореф. дисс. ... канд. хим. наук. М., 2003. 15 с.
79. Кочеткова Т.Д. Температурные зависимости спектров диэлектрической проницаемости воды и водных растворов спиртов в области релаксации: автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Томск. 2003, 20 с.
80. Лилеев А.С. Диэлектрическая релаксация и молекулярно кинетическое состояние воды в растворах: автореф. дисс. ... докт. хим. наук. М., 2004. 45 с.
81. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства бинарных растворов. М.: Наука, 1977. 400 с.

82. Gölle A., Vass A., Pallai E., Gerzson M., Ludányi L., Mink J. Apparatus and method to measure dielectric properties (ϵ' and ϵ'') of ionic liquids //Review of Scientific Instruments 80, 044703 (2009); doi: 10.1063/1.3117352.
83. Sangoro J., Iacob C., Serghei A., Naumov S., Galvosas P., Kärger J., Wespe C., Bordusa F., Stoppa A., Hunger J., Buchner R., Kremer F. Electrical conductivity and translational diffusion in the 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid //J. Chem. Phys. 128, 214509 (2008); doi: 10.1063/1.2921796.
84. Yamaguchi T., Koda S. Dielectric and shear relaxations of ionic liquid composed of symmetric ions J. Chem. Phys. 141, 144503 (2014); doi: 0.1063/1.4897988.
85. Kaatze U. The dielectric properties of water in its different states of interaction // J. Solution Chem. 1997. V. 26. P. 1049-1112.
86. Ванецев А.С. Микроволновый синтез простых и сложных металлоксидов из солевых прекурсоров: автореф. дисс. ... канд. хим. наук. М., 2004. 126 с.
87. Бердоносков С.С. Микроволновая химия //Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7. № 1. С. 32-38.
88. Рахманкулов Д.Л., Бикбулатов И.Х., Шулаев Н.С., Шавшукова С.Ю. Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов. М.: «Химия», 2003. 220 с.
89. Глуханов Н.П., Федерова И. Г. Высокочастотный нагрев диэлектрических материалов в машиностроении. Л.: Машиностроение, 1972. 160 с.
90. Княжевская Г.С., Фирсова М.Г., Килькеев Р.Ш. Высокочастотный нагрев диэлектрических материалов. Л.: Машиностроение, 1989. 64 с.
91. Нетушил А.В., Жуховицкий Б.Я., Кудин В.Н., Парини Е.П. Высокочастотный нагрев диэлектриков и проводников. М.Л.ГЭИ, 1959. 480 с.
92. Ильинский Ю.А., Келдыш Л.В. Взаимодействие электромагнитного излучения с веществом. М.: Издательство МГУ, 1989. 304 с.
93. Комаров В.В. Формулировки математических моделей процессов взаимодействия электромагнитных волн с диссипативными средами в СВЧ-нагревательных системах //Физика волновых процессов и радиотехнические системы. 2010. Т. 3, № 4. С. 55-63.

94. Пономарев А.Н., Тарасенко В.А. Применение СВЧ-излучения для стимулирования химических процессов // Журн. Всес. Химич. Общества им. Д.И. Менделеева. 1973. Т. 18. С. 34-41.
95. Бокун В.Ч., Тарасенко В.А., Басс Ю.П., Пономарев А.С. Химические процессы и химическая технология в радиочастотных полях //Химическая физика. 2002. Т. 21. С. 83-90.
96. Князев В.Ю., Косый И.А., Малых Н.И., Ямпольский Е.С. Проникновение микроволнового излучения в воду (эффект «самопросветления») // Журнал технической физики. 2003. Т.73. Вып. 11. С. 133-136.
97. Бердоносков С.С., Бердонослова Д.Г., Знаменская И.В. Микроволновое излучение в химической практике // Химическая технология. 2000. № 3. С. 2.
98. Сыровец П.А. Принципиально новые технологии и производства. УкрНИИНТИ, 1990. Вып. 2. 64 с.
99. Мисник Ю.М. Основы разупрочнения мертвых пород СВЧ-полями. Л.: ЛГУ, 1982. 212с.
100. Клиндер Г.Г. Сверхвысокие частоты. Основы и применение техники СВЧ. М.: Наука, 1969. 272 с.
101. Baghurst D.R. Chemical Applications of Microwave Radiation // Chemical application of microwave radiation, Oxford, 1993. №1. P. 195-219.
102. Бердоносков С.С., Прокофьев М.А., Лебедев В.Я. и др. Отжиг дефектов в неорганических кристаллогидратах при их облучении МВ-полем // Неорганические материалы. 1997. Т. 33. С. 1257-1262.
103. Соболева Э.Б. Разработка процесса сушки технологических сред с использованием электромагнитного излучения сверхвысокочастотного диапазона: дис. ... канд. тех. н. Уфа: УГНТУ, 2001. 160с.
104. Barron A.R., Landry C.C. Synthesis of polycrystalline chalcopyrite semiconductors by microwave irradiation // Science-1993. P. 1653.
105. Шавшукова С.Ю. Исторические этапы развития микроволновой техники для научных исследований и промышленных процессов: автореф. дис.... докт. техн. наук. Уфа, 2008. 48с.

106. Буслаева Т.М., Буслаев А.В., Варшал Г.М. / Тез.докл. 6-ой Междун. конф. «Научно-технические химические технологии».М., 1999. 250 с.
107. Lindstrom P., Tierney J., Wathey B., Westman J. Microwave assisted organic synthesis – a review // *Tetrahedron*. 2001. V. 57. P. 9225-9283.
108. Cleaner solvents for sustainable chemistry. <http://en.solvionic.com/products/trihexyl-tetra-decyl-phosphonium-bistrifluoromethanesulfonylimide-99.9>. 11:05. Дата обращения 11.01.2016.
109. Kevin J. Fraser, Douglas R. MacFarlane Phosphonium-Based Ionic Liquids: An Overview // *Australian Journal of Chemistry*. 2009. V. 62. P. 309-321.
110. Suojiang Zhang et al. Ionic liquids. Physicochemical properties // Elsevier. Radarweg 29, PO Box 211, 1000 AE Amsterdam, Netherlands. Linacre House. Jordan Hill, Oxford OX2 8DP, UK. 2009. P. 478.
111. Susann Dorn, Frank Wendler,* Frank Meister, Thomas Heinze* Interactions of Ionic Liquids with Polysaccharides – 7: Thermal Stability of Cellulose in Ionic Liquids and N-Methylmorpholine-N-oxide // *Macromol. Mater. Eng.* 2008. V. 293. P. 907–913.
112. Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С., Волкова Т.В. Физико-химические свойства бинарных растворителей. Часть 1. Институт химии неводных растворов АН СССР. Иваново. 1988. 215 с.
113. Вайсбергер А. и др. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. Издательство иностранной литературы, 1958. 519с.
114. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: «Химия», 1978. 392с.
115. Эванс Д.Ф., Матесич М.А. Измерение и интерпретация электропроводности.- В кн. Методы измерения в электрохимии. М.: Мир, 1977. Т. 2. С. 10-69.
116. Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 8-е, перераб./Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. Л.:Химия, 1983. 232 с.
117. Barthel J., Feuerlein F., Neueder R., Wachter R. Calibration of conductance cells at various temperatures // *J. Solut. Chem.* 1980. V.9. №3. P. 209-219.

118. Pethybridge A.D., Taba S.S. Precise conductimetric studies on aqueous solutions of 1:1 electrolytes // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.* 1980. V. 76. №. 9. P. 368—376.
119. Discover. Руководство по эксплуатации. SEM Corporation. Innovation in Microwave Technology. 44 p.
120. Короткова Е.Н., Артемкина Ю.М., Кузнецов Н.М. Плотность тригексилтетрадецилфосфоний бис {(трифторметил)}сульфонил}амида и его растворов в ацетонитриле // *Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXVI, № 2.* – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. С. 32-35.
121. Артемкина Ю.М. Закономерности в электропроводности некоторых растворов ассоциированных электролитов в воде и в ацетонитриле: дис...канд. хим. наук, М., 2008. 136 с.
122. Vila J., Gines P., Rilo E., Cabeza O., Varela L. M. Great increase of the electrical conductivity of ionic liquids in aqueous solutions // *Fluid Phase Equilibria.* 2006. V. 247. P. 32-39.
123. Артёмкина Ю.М., Плешкова Н.В., Седдон К.Р., Щербаков В.В. Электропроводность некоторых ионных жидкостей // *Физико-химические свойства растворов и неорганических веществ: сб. научн.тр. Вып. 182.* -М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008. С. 139-144.
124. Артемкина Ю.М., Короткова Е.Н., Плешкова Н.В., Седдон К.Р., Чумак В.Л., Щербаков В.В. Ассоциация три-гексилтетрадецилфосфоний бис {(трифторметил)сульфонил} амида в ацетонитриле по данным кондуктометрических измерений // В сб. научн. Трудов «Успехи в химии и химической технологии». -М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2014. Т. 28. № 2 (151). С. 100-102.
125. Артемкина Ю.М., Короткова Е.Н., Плешкова Н.В., Седдон К.Р., Чумак В.Л., Щербаков В.В. Ассоциация тригексилтетрадецилфосфоний бис {(трифторметил)сульфонил}амида в диметилсульфоксиде по данным кондуктометрических измерений // В сб. научн. Трудов «Успехи в химии и химической технологии». - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2015. Т. 29. № 1 (160). С. 34-36.
126. Короткова Е.Н., Плешкова Н.В., Седдон К.Р., Чумак В.Л., Щербаков В.В., Артемкина Ю.М. Электропроводность и ассоциация три-

гексилтетрадецилфосфоний бис {(трифторметил) сульфонил} амида в ацетонитриле и в диметилсульфоксиде // Материалы VII Международной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». 21-25 сентября 2015 г. Иваново. 2015. С. 126.

127. Короткова Е.Н., Артемкина Ю.М., Щербаков В.В., Плешкова Н.В., Седдон К.Р., Чумак В.Л. Ассоциация некоторых ионных жидкостей в ацетонитриле и диметилсульфоксиде // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности. VII Междунар. конф. РХО им. Д.И. Менделеева. Тез. Докл. 28.10.15. М.: 2015. С. 16-18.

128. Артемкина Ю.М., Короткова Е.Н., Щербаков В.В., Плешкова Н.В., Седдон К.Р., Чумак В.Л., Электропроводность и ассоциация тригексилтетрадецилфосфоний бис {(трифторметил) сульфонил} амида в ацетонитриле // XII Всероссийская конференция с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам». Тезисы докладов. 29 июня - 03 июля 2015 г., Иваново. С. 95-96.

129. Avent A. G., Chaloner P. A., Day M. P., Seddon K. R., Welton T. 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. P. 3405-3413.

130. Katsuta S., Imai K., Kudo Y., Takeda Y., Seki H., Nakakoshi M. Ion Pair Formation of Alkylimidazolium Ionic Liquids in Dichloromethane // J. Chem. Eng. Data. 2008.

131. Ionic Liquids in Synthesis. Edited by Peter Wasserscheid, Thomas Welton. 2002 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. P. 355.

132. Щербаков В.В. Использование предельной высокочастотной электропроводности для описания зависимости удельной электропроводности водных растворов I-I электролитов от концентрации и температуры // Электрохимия. 1992. Т.28. С. 210-216.

133. Щербаков В.В., Артемкина Ю.М., Плешкова Н.В., Седдон К.Р. Предельная высокочастотная проводимость растворителя и электропроводность растворов электролитов // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 8. С. 986-988.
134. Артемкина Ю.М., Щербаков В.В., Короткова Е.Н., Плешкова Н.В., Седдон К.Р. Закономерности в электропроводности концентрированных растворов некоторых ионных жидкостей в ацетонитриле // Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии. III Международная научно-техническая конференция. Тезисы докладов. 3-7 октября 2011 г. Плес, Ивановская обл. С. 161.
135. Артемкина Ю.М., Щербаков В.В., Короткова Е.Н., Плешкова Н.В., Седдон К.Р. Электропроводность растворов тригексилтетрадецилфосфоний бис {(трифторметил)} сульфонил} амида в ацетонитриле // Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии. IV Международная научно-техническая конференция. Тезисы докладов. 1-5 октября 2012 г. Плес. Ивановская обл. Россия. С. 45.
136. Артемкина Ю.М., Короткова Е.Н., Плешкова Н.В., Саркисян А.Э., Седдон К.Р., Щербаков В.В. Проводимость концентрированных растворов тригексилтетрадецилфосфоний бис {(трифторметил)} сульфонил} амида в ацетонитриле // Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов. IV Международная конференция РХО им. Д.И. Менделеева: тезисы докладов. 24-25 октября 2012 г. М. РХТУ им. Д.И. Менделеева: ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, 2012. Т.1. С.5-8.
137. Артемкина Ю.М., Короткова Е.Н., Загоскин Ю.Д. Электропроводность концентрированных растворов тригексилтетрадецилфосфоний бис {(трифторметил)} сульфонил} амида в ацетонитриле // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Том XXVI. № 2. С. 17-21.
138. Харькин В.С., Лященко А.К. Диэлектрическая релаксация в водных растворах карбоновых кислот // Ж. физ. химии. 1992. Т.66. №8, с. 2250-2255.

139. Jan Jad Zyn, Jolanta Swiergiel. On Intermolecular Dipolar Coupling in Two Strongly Polar Liquids: Dimethyl Sulfoxide and Acetonitrile // J. Phys. Chem. 2011. V. 115. P. 6623–6628.
140. Ritzoulis, G. Can. J. Excess properties of the binary liquid systems dimethylsulfoxide + isopropanol and propylene carbonate + isopropanol // Chem. 1989. V. 67. P. 1105–1108.; Amey, R. L. J. Phys. Chem. 1968. V. 72. P. 3358–3359.
141. Jellema, R.; Bulhuis, J.; van der Zwan, G. Dielectric relaxation of acetonitrile-water mixtures // J. Mol. Liq. 1997. V. 73-74. P. 179–193.
142. Helambe S.N., Lokhande M.P., Kumbharkhane A.C., Mehrotra S.C., Doraiswamy S. Dielectric study of aqueous solutions of acetonitrile // Pramana. 1995. V. 44. N.3. P. 405-410.
143. Kumbharkhane A.C., S.M. Puranic, Mehrotra S.C. Dielectric relaxation studies of aqueous N,N-dimethylformamide using a picosecond time domain technique // Journal of Solution Chemistry. 1993. V. 22. N.3. P. 219.
144. Синолиций В.Г., Будков В.А., Ермаков В.И., Усманов С., Щербаков В.В. Диэлектрические характеристики и предельная высокочастотная электропроводность водных растворов мочевины и формальдегида // В сб. "Термодинамика и строение растворов". - Иваново. 1980. С. 24-28.
145. Артемкина Ю.М., Короткова Е.Н., Саркисян А.Э., Талалаев Ф.С., Щербаков В.В. Высокочастотная электропроводность некоторых водно-органических смесей // V конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». IV конференция «Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей». Материалы международной объединенной конференции. 16-20 сентября 2013 г. Плес. Ивановская обл. Россия. С. 72.
146. Короткова Е.Н., Поливанова А.Г., Коваленко Л.В., Артемкина Ю.М., Щербаков В.В. Высокочастотный нагрев водных растворов на частоте 2445 МГц // V конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». IV конференция «Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей». Материалы

международной объединенной конференции. 16-20 сентября 2013 г. Плес. Ивановская обл. Россия. С. 113.

147. Артемкина Ю.М., Короткова Е.Н., Саркисян А.Э., Щербаков В.В. Высокочастотная электропроводность некоторых водно-органических смесей // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности. V Международная конференция РХО им. Д.И. Менделеева: тезисы докладов. 28-31 октября 2013 г. –М. РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. С. 7-9.

148. Короткова Е.Н., Поливанова А.Г., Л.В. Коваленко, Артемкина Ю.М., Щербаков В.В. Особенности высокочастотного нагрева некоторых водно-органических смесей // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности. V Международная конференция РХО им. Д.И. Менделеева: тезисы докладов. 28-31 октября 2013 г. –М. РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. С. 27-29.

149. Артемкина Ю.М., Коваленко Л.В., Короткова Е.Н., Поливанова А.Г., Щербаков В.В. Исследование высокочастотного нагрева некоторых водных растворов электролитов и неэлектролитов // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Т. 27, № 2. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. С. 9-15.

150. Короткова Е.Н., Поливанова А.Г., Коваленко Л.В., Артемкина Ю.М., Щербаков В.В. Особенности поглощения электромагнитной энергии водными растворами на частоте 2455 МГц. II. Растворы неэлектролитов // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2014. Т. 57. Вып. 7. С. 66-69.

151. Щербаков В.В., Артёмкина Ю.М., Короткова Е.Н. Высокочастотная электропроводность смесей воды с ацетоном, диметилсульфоксидом и карбамидом // Электрохимия. 2014. Т. 50. № 3. С. 322-325.

152. Артемкина Ю.М., Ермаков В.И., Коваленко Л.В., Короткова Е.Н., Поливанова А.Г., Щербаков В.В. Особенности поглощения электромагнитной

- энергии водными растворами на частоте 2455 МГц. I. Растворы электролитов // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2014. Т. 57. Вып. 6. С. 86-89.
153. Засецкий Ю.А., Лилеев А.С., Лященко А.К. Диэлектрические свойства водных растворов NaCl // Журн. Неорг. Химии. 1994. Т. 39. № 6. С. 1035-1040.
154. Buchner R., Capewell S.G., Hefter G.T., May P.M. Ion-pair and Solvent Relaxation Processes in Aqueous Na₂SO₄ Solutions // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 1185-1192.
155. Schrodle S., Annat G., MacFarlan D.R., Forsyth M., Buchner R., Hefter G. Broad dielectric response of the ionic liquid N-methyl-N-ethylpyrrolidinium dicyanamid // Chem. Commun. 2006. P. 1748-1750.
156. Короткова Е.Н., Поливанова А.Г., Л.В. Коваленко, Артемкина Ю.М., Щербаков В.В. Особенности высокочастотного нагревания некоторых водно-органических смесей // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности. V Международная конференция РХО им. Д.И. Менделеева: тезисы докладов. 28-31 октября 2013 г. –М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. С. 27-29.
157. Щербаков В.В., Артемкина Ю.М., Короткова Е.Н. Диэлектрические свойства и высокочастотная проводимость системы хлорид натрия – вода //Журнал неорганической химии. 2014. Т.59. № 9. С. 1153-1157.

Приложение

Таблица 1

Удельная ЭП (κ , См/см) и эквивалентная ЭП (λ , См·см²/моль) разбавленных растворов ИЖ-1 в АН при температурах 30 и 35°C

С(ИЖ)·10 ³ , моль/л	t=30°C		С(ИЖ)·10 ³ , моль/л	t=35°C	
	κ ·10 ³	λ		κ ·10 ³	λ
1,006	0,1384	137,6	0,9978	0,1441	144,4
2,011	0,2507	124,7	1,996	0,2610	130,8
3,971	0,4887	123,1	3,940	0,5084	129,0
5,028	0,5890	117,2	4,989	0,6134	123,0
5,956	0,6921	116,2	5,911	0,7201	121,8
7,942	0,9049	113,9	7,881	0,9417	119,5
10,06	1,078	107,2	9,978	1,121	112,4
15,04	1,543	102,6	14,92	1,609	107,8
19,85	1,964	98,93	19,70	2,047	103,9
49,54	4,290	86,61	49,16	4,476	91,05

Таблица 2

Удельная ЭП (κ , См/см) и эквивалентная ЭП (λ , См·см²/моль) разбавленных растворов ИЖ-1 в АН при температурах 40 и 45°C

С(ИЖ)·10 ³ , моль/л	t=40°C		С(ИЖ)·10 ³ , моль/л	t=45°C	
	κ ·10 ³	λ		κ ·10 ³	λ
0,9901	0,1499	151,5	0,9823	0,1560	158,8
1,980	0,2714	137,1	1,965	0,2821	143,6
3,910	0,5285	135,2	3,879	0,5492	141,6
4,950	0,6386	129,0	4,912	0,6647	135,3
5,865	0,7489	127,7	5,819	0,7786	133,8
7,820	0,9799	125,3	7,758	1,019	131,4
9,901	1,166	117,7	9,823	1,211	123,2
14,81	1,677	113,3	14,69	1,747	118,9
19,55	2,132	109,1	19,40	2,219	114,4
48,78	4,665	95,6	48,39	4,860	100,4

Таблица 3

Удельная ЭП (κ , См/см) и эквивалентная ЭП (λ , См·см²/моль) разбавленных растворов ИЖ-1 в АН при температурах 50 и 55°C

С(ИЖ)·10 ³ , моль/л	t=50°C		С(ИЖ)·10 ³ , моль/л	t=55°C	
	κ ·10 ³	λ		κ ·10 ³	λ
0,9746	0,1623	166,5	0,9668	0,1688	174,6
1,949	0,2930	150,3	1,934	0,3043	157,4
3,849	0,5706	148,3	3,818	0,5929	155,3
4,873	0,6917	141,9	4,834	0,7195	148,8
5,773	0,8095	140,2	5,727	0,8418	147,0
7,697	1,060	137,7	7,636	1,1021	144,3
9,746	1,257	129,0	9,668	1,3040	134,9
14,58	1,819	124,8	14,46	1,8941	131,0
19,24	2,309	120,0	19,09	2,4026	125,9
48,01	5,061	105,4	47,63	5,2703	110,6

Таблица 4
Удельная ЭП (κ , См/см) и эквивалентная ЭП (λ , См·см²/моль) разбавленных растворов ИЖ-1 в АН при температуре 60 и 65 °С

С(ИЖ)·10 ³ , моль/л	t=60°C		С(ИЖ)·10 ³ , моль/л	t=65°C	
	$\kappa \cdot 10^5$	λ		$\kappa \cdot 10^5$	λ
0,9591	0,175467	182,9	0,9514	0,1823	191,7
1,918	0,3160	164,7	1,903	0,3282	172,5
3,788	0,6163	162,7	3,757	0,6409	170,6
4,796	0,7481	156,0	4,757	0,7776	163,5
5,681	0,8759	154,2	5,636	0,9121	161,8
7,575	1,145	151,2	7,514	1,190	158,4
9,591	1,353	141,0	9,514	1,403	147,5
14,34	1,973	137,5	14,23	2,056	144,5
18,94	2,501	132,0	18,79	2,604	138,6
47,25	5,489	116,2	46,87	5,720	122,0

Таблица 5
Энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) ЭП растворов ИЖ-1 в АН при концентрациях $5,105 \cdot 10^{-3}$; $6,048 \cdot 10^{-3}$ и $8,064 \cdot 10^{-3}$ моль/л

t, °С	C=5,105·10 ⁻³		C=6,048·10 ⁻³		C=8,064·10 ⁻³	
	E_k	β_k	E_k	β_k	E_k	β_k
25	6,0±0,8	0,82	6,1±0,8	0,82	5,9±0,8	0,80
30	6,2±0,8	0,81	6,1±0,8	0,80	6,1±0,8	0,80
35	6,4±0,8	0,81	6,2±0,8	0,79	6,3±0,8	0,80
40	6,5±0,8	0,80	6,4±0,8	0,78	6,5±0,8	0,79
45	6,7±0,9	0,80	6,5±0,9	0,78	6,6±0,9	0,79
50	6,9±0,9	0,79	6,8±0,9	0,78	6,8±0,9	0,78
55	7,0±0,9	0,78	7,1±0,9	0,79	6,9±0,9	0,77
60	7,2±1,0	0,78	7,4±1,0	0,80	7,1±1,0	0,77

Таблица 6
Энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) ЭП растворов ИЖ-1 в АН при концентрациях $10,21 \cdot 10^{-3}$; $15,27 \cdot 10^{-3}$ и $20,16 \cdot 10^{-3}$ моль/л

t, °С	C=10,21·10 ⁻³		C=15,27·10 ⁻³		C=20,16·10 ⁻³	
	E_k	β_k	E_k	β_k	E_k	β_k
25	6,2±0,8	0,83	6,5±0,8	0,88	6,4±0,8	0,86
30	6,2±0,8	0,81	6,5±0,8	0,85	6,4±0,8	0,84
35	6,2±0,8	0,78	6,6±0,8	0,83	6,5±0,8	0,82
40	6,2±0,8	0,77	6,7±0,8	0,82	6,6±0,8	0,81
45	6,3±0,9	0,75	6,8±0,9	0,81	6,7±0,9	0,80
50	6,4±0,9	0,74	7,0±0,9	0,81	6,9±0,9	0,80
55	6,6±0,9	0,74	7,3±0,9	0,81	7,1±0,9	0,80
60	6,8±1,0	0,73	7,6±1,0	0,82	7,4±1,0	0,81

Таблица 7
Энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) ЭП растворов ИЖ-1 в АН при концентрации $50,30 \cdot 10^{-3}$ моль/л

$t, ^\circ\text{C}$	$C=50,30 \cdot 10^{-3}$		$t, ^\circ\text{C}$	$C=50,30 \cdot 10^{-3}$	
	E_k	β_k		E_k	β_k
25	$6,5 \pm 0,8$	0,88	45	$6,8 \pm 0,9$	0,81
30	$6,5 \pm 0,8$	0,86	50	$7,0 \pm 0,9$	0,81
35	$6,6 \pm 0,8$	0,84	55	$7,3 \pm 0,9$	0,81
40	$6,7 \pm 0,8$	0,82	60	$7,5 \pm 1,0$	0,82

Таблица 8
Удельная ЭП (κ , См/см) и эквивалентная ЭП (λ , См \cdot см²/моль) разбавленных растворов ИЖ-1 в ДМСО при температуре 20 и 25 $^\circ\text{C}$

$C(\text{ИЖ}) \cdot 10^3$, моль/л	$t=20^\circ\text{C}$		$C(\text{ИЖ}) \cdot 10^3$, моль/л	$t=25^\circ\text{C}$	
	$\kappa \cdot 10^3$	λ		$\kappa \cdot 10^3$	λ
0,9950	0,02556	25,69	0,9910	0,02803	28,29
1,990	0,04678	23,51	1,982	0,05166	26,07
3,980	0,08920	22,41	3,964	0,09807	24,74
4,908	0,1077	21,94	4,888	0,1183	24,19
5,970	0,1283	21,49	5,946	0,1409	23,69
7,960	0,1665	20,92	7,928	0,1837	23,17
12,27	0,2521	20,55	12,22	0,2724	22,29
15,18	0,2974	19,59	15,12	0,3274	21,65
19,90	0,3788	19,03	19,82	0,4180	21,09
50,34	0,8368	16,62	50,14	0,9296	18,54

Таблица 9
Удельная ЭП (κ , См/см) и эквивалентная ЭП (λ , См \cdot см²/моль) разбавленных растворов ИЖ-1 в ДМСО при температуре 40 и 45 $^\circ\text{C}$

$C(\text{ИЖ}) \cdot 10^3$, моль/л	$t=40^\circ\text{C}$		$C(\text{ИЖ}) \cdot 10^3$, моль/л	$t=45^\circ\text{C}$	
	$\kappa \cdot 10^3$	λ		$\kappa \cdot 10^3$	λ
0,9791	0,03609	36,86	0,9751	0,03901	40,00
1,958	0,06678	34,10	1,950	0,07202	36,93
3,916	0,1260	32,16	3,900	0,1357	34,79
4,829	0,1518	31,44	4,810	0,1636	34,02
5,874	0,1802	30,67	5,851	0,1941	33,17
7,833	0,2365	30,19	7,801	0,2546	32,64
12,07	0,3473	28,77	12,02	0,3748	31,17
14,94	0,4214	28,21	14,88	0,4542	30,53
19,58	0,5385	27,50	19,50	0,5801	29,75
49,53	1,208	24,39	49,33	1,301	26,37

Таблица 10
Удельная ЭП (κ , См/см) и эквивалентная ЭП (λ , См·см²/моль)
разбавленных растворов ИЖ-1 в ДМСО при температуре 50 и 55°C

С(ИЖ)·10 ³ , моль/л	t=50°C		С(ИЖ)·10 ³ , моль/л	t=55°C	
	$\kappa \cdot 10^5$	λ		$\kappa \cdot 10^5$	λ
0,9711	0,04200	43,25	0,9671	0,04503	46,56
1,942	0,07735	39,82	1,934	0,08275	42,78
3,884	0,1456	37,49	3,869	0,1558	40,27
4,790	0,1757	36,68	4,771	0,1881	39,43
5,827	0,2084	35,77	5,803	0,2232	38,46
7,769	0,2732	35,17	7,737	0,2924	37,79
11,98	0,4027	33,62	11,93	0,4307	36,11
14,82	0,4876	32,91	14,75	0,5218	35,36
19,42	0,6229	32,07	19,34	0,6670	34,48
49,13	1,393	28,36	48,93	1,486	30,37

Таблица 11
Удельная ЭП (κ , См/см) и эквивалентная ЭП (λ , См·см²/моль)
разбавленных растворов ИЖ-1 в ДМСО при температуре 60 и 65°C

С(ИЖ)·10 ³ , моль/л	t=60°C		С(ИЖ)·10 ³ , моль/л	t=65°C	
	$\kappa \cdot 10^3$	λ		$\kappa \cdot 10^3$	λ
0,9632	0,04799	49,82	0,9592	0,05077	52,93
1,926	0,08815	45,76	1,918	0,09348	48,73
3,853	0,1661	43,12	3,837	0,1767	46,05
4,751	0,2008	42,27	4,731	0,2138	45,19
5,779	0,2380	41,19	5,755	0,2527	43,91
7,705	0,3121	40,51	7,673	0,3327	43,35
11,88	0,4588	38,63	11,83	0,4875	41,21
14,69	0,5566	37,88	14,63	0,5922	40,47
19,26	0,7127	37,00	19,18	0,7605	39,64
48,73	1,579	32,40	48,53	1,672	34,45

Таблица 12
Энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) ЭП растворов ИЖ-1
в ДМСО при концентрациях $0,995 \cdot 10^{-3}$, $1,990 \cdot 10^{-3}$ и $3,980 \cdot 10^{-3}$ моль/л

t, °C	C=0,995·10 ⁻³		C=1,990·10 ⁻³		C=3,980·10 ⁻³	
	E_k	β_k	E_k	β_k	E_k	β_k
25	13,3±0,8	1,80	14,0±0,8	1,90	13,5±0,8	1,83
30	13,1±0,8	1,72	13,5±0,8	1,76	13,1±0,8	1,72
35	13,0±0,9	1,65	13,0±0,9	1,65	12,7±0,9	1,62
40	12,9±0,9	1,59	12,6±0,9	1,55	12,4±0,9	1,53
45	12,7±0,9	1,52	12,3±0,9	1,47	12,2±0,9	1,45
50	12,4±0,9	1,43	12,0±0,9	1,39	12,0±0,9	1,38
55	11,9±1,0	1,33	11,7±1,0	1,31	11,8±1,0	1,32
60	11,0±1,0	1,20	11,2±1,0	1,22	11,6±1,0	1,26

Таблица 13
Энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) ЭП растворов ИЖ-1 в ДМСО при концентрациях $12,270 \cdot 10^{-3}$, $15,180 \cdot 10^{-3}$ и $19,900 \cdot 10^{-3}$ моль/л

$t, ^\circ\text{C}$	$C=12,270 \cdot 10^{-3}$		$C=15,180 \cdot 10^{-3}$		$C=19,900 \cdot 10^{-3}$	
	E_k	β_k	E_k	β_k	E_k	β_k
25	11,8±0,8	1,59	13,7±0,8	1,85	13,9±0,8	1,89
30	12,5±0,8	1,64	13,2±0,8	1,73	13,3±0,8	1,74
35	12,8±0,9	1,62	12,8±0,9	1,63	12,8±0,9	1,62
40	12,7±0,9	1,56	12,5±0,9	1,54	12,5±0,9	1,53
45	12,4±0,9	1,48	12,3±0,9	1,46	12,2±0,9	1,45
50	12,0±0,9	1,39	12,0±0,9	1,39	12,1±0,9	1,39
55	11,7±1,0	1,30	11,8±1,0	1,32	12,1±1,0	1,35
60	11,4±1,0	1,24	11,7±1,0	1,26	12,1±1,0	1,31

Таблица 14
Энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) ЭП растворов ИЖ-1 в ДМСО при концентрации $50,340 \cdot 10^{-3}$ моль/л

$t, ^\circ\text{C}$	$C=50,340 \cdot 10^{-3}$		$t, ^\circ\text{C}$	$C=50,340 \cdot 10^{-3}$	
	E_k	β_k		E_k	β_k
25	14,7±0,8	2,00	45	12,0±0,9	1,43
30	13,9±0,8	1,82	50	11,6±0,9	1,33
35	13,1±0,9	1,66	55	11,2±1,0	1,25
40	12,5±0,9	1,54	60	10,8±1,0	1,18

Таблица 15
Удельная ЭП (κ , См/см) и эквивалентная ЭП (λ , См·см²/моль) разбавленных растворов ИЖ-2 в АН при температуре 20 и 25°С

$C(\text{ИЖ}) \cdot 10^3$, моль/л	$t=20^\circ\text{C}$		$C(\text{ИЖ}) \cdot 10^3$, моль/л	$t=25^\circ\text{C}$	
	$\kappa \cdot 10^3$	λ		$\kappa \cdot 10^3$	λ
1,000	0,1666	166,6	0,9924	0,1743	175,6
1,500	0,2413	160,9	1,489	0,2519	169,2
2,000	0,3075	153,8	1,985	0,3214	161,9
3,000	0,4408	146,9	2,977	0,4591	154,2
4,000	0,5674	141,9	3,970	0,5914	149,0
5,000	0,6757	135,1	4,962	0,7045	142,0
6,000	0,7987	133,1	5,955	0,8316	139,7
8,000	1,013	126,7	7,939	1,056	133,0
10,00	1,210	121,0	9,924	1,262	127,1
15,00	1,663	110,9	14,89	1,734	116,5
20,00	2,088	104,4	19,85	2,177	109,7
50,00	4,076	81,53	49,62	4,253	85,70
100,0	6,522	65,22	99,24	6,820	68,72

Таблица 16
Удельная ЭП (κ , См/см) и эквивалентная ЭП (λ , См·см²/моль)
разбавленных растворов ИЖ-2 в АН при температуре 30 и 35°С

С(ИЖ)·10 ³ , моль/л	t=30°С		С(ИЖ)·10 ³ , моль/л	t=35°С	
	$\kappa \cdot 10^3$	λ		$\kappa \cdot 10^3$	λ
0,9848	0,1820	184,8	0,9773	0,1899	194,3
1,477	0,2624	177,6	1,466	0,2738	186,8
1,970	0,3354	170,3	1,955	0,3497	178,9
2,955	0,4776	161,7	2,932	0,4966	169,4
3,939	0,6156	156,3	3,909	0,6403	163,8
4,924	0,7335	149,0	4,886	0,7627	156,1
5,909	0,8650	146,4	5,864	0,8989	153,3
7,879	1,099	139,4	7,818	1,142	146,1
9,848	1,314	133,4	9,773	1,366	139,8
14,77	1,804	122,2	14,66	1,876	128,0
19,70	2,266	115,1	19,55	2,356	120,5
49,24	4,430	89,97	48,86	4,610	94,35
98,48	7,120	72,30	97,73	7,422	75,95

Таблица 17
Удельная ЭП (κ , См/см) и эквивалентная ЭП (λ , См·см²/моль)
разбавленных растворов ИЖ-2 в АН при температуре 50 и 55°С

С(ИЖ)·10 ³ , моль/л	t=50°С		С(ИЖ)·10 ³ , моль/л	t=55°С	
	$\kappa \cdot 10^3$	λ		$\kappa \cdot 10^3$	λ
0,9545	0,2142	224,4	0,9470	0,2227	235,2
1,432	0,3094	216,1	1,420	0,3218	226,6
1,909	0,3948	206,8	1,894	0,4106	216,8
2,864	0,5568	194,4	2,841	0,5786	203,7
3,818	0,7182	188,1	3,788	0,7461	197,0
4,773	0,8531	178,7	4,735	0,8845	186,8
5,727	1,007	175,8	5,682	1,046	184,0
7,636	1,279	167,5	7,576	1,329	175,4
9,545	1,526	159,9	9,470	1,581	167,0
14,32	2,097	146,5	14,20	2,174	153,0
19,09	2,632	137,9	18,94	2,727	144,0
47,73	5,171	108,3	47,35	5,368	113,4
95,45	8,350	87,48	94,70	8,670	91,56

Таблица 18
Удельная ЭП (κ , См/см) и эквивалентная ЭП (λ , См·см²/моль)
разбавленных растворов ИЖ-2 в АН при температуре 60 и 65°С

С(ИЖ)·10 ³ , моль/л	t=60°С		С(ИЖ)·10 ³ , моль/л	t=65°С	
	$\kappa \cdot 10^3$	λ		$\kappa \cdot 10^3$	λ
0,9394	0,2315	246,4	0,9318	0,2406	258,2
1,409	0,3344	237,3	1,398	0,3468	248,1
1,879	0,4270	227,3	1,864	0,4439	238,2
2,818	0,6016	213,5	2,795	0,6261	224,0
3,758	0,7754	206,4	3,727	0,8064	216,3
4,697	0,9168	195,2	4,659	0,9502	204,0
5,636	1,086	192,8	5,591	1,130	202,1
7,515	1,380	183,7	7,454	1,435	192,5
9,394	1,638	174,3	9,318	1,695	181,9
14,09	2,252	159,9	13,98	2,334	167,0
18,79	2,824	150,3	18,64	2,924	156,9
46,97	5,572	118,6	46,59	5,785	124,2
93,94	8,998	95,79	93,18	9,335	100,2

Таблица 19

Энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) ЭП растворов ИЖ-2 в АН при концентрациях $1,000 \cdot 10^{-3}$; $1,500 \cdot 10^{-3}$ и $2,000 \cdot 10^{-3}$ моль/л

$t, ^\circ\text{C}$	$C=1,000 \cdot 10^{-3}$		$C=1,500 \cdot 10^{-3}$		$C=2,000 \cdot 10^{-3}$	
	E_k	β_k	E_k	β_k	E_k	β_k
25	6,5±0,8	0,89	6,2±0,8	0,84	6,4±0,8	0,87
30	6,5±0,8	0,86	6,4±0,8	0,84	6,5±0,8	0,85
35	6,6±0,8	0,83	6,6±0,8	0,84	6,5±0,8	0,83
40	6,6±0,8	0,81	6,7±0,8	0,82	6,6±0,8	0,81
45	6,7±0,9	0,80	6,8±0,9	0,81	6,7±0,9	0,80
50	6,8±0,9	0,78	6,9±0,9	0,80	6,9±0,9	0,79
55	7,0±0,9	0,78	7,0±0,9	0,78	7,0±0,9	0,78
60	7,1±1,0	0,77	6,9±1,0	0,75	7,2±1,0	0,78

Таблица 20

Энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) ЭП растворов ИЖ-2 в АН при концентрациях $3,000 \cdot 10^{-3}$; $4,000 \cdot 10^{-3}$ и $5,000 \cdot 10^{-3}$ моль/л

$t, ^\circ\text{C}$	$C=3,000 \cdot 10^{-3}$		$C=4,000 \cdot 10^{-3}$		$C=5,000 \cdot 10^{-3}$	
	E_k	β_k	E_k	β_k	E_k	β_k
25	5,9±0,8	0,80	6,0±0,8	0,82	6,1±0,8	0,82
30	6,0±0,8	0,78	6,1±0,8	0,79	6,1±0,8	0,79
35	6,1±0,8	0,77	6,1±0,8	0,78	6,1±0,8	0,77
40	6,2±0,8	0,76	6,3±0,8	0,77	6,1±0,8	0,75
45	6,4±0,9	0,76	6,4±0,9	0,76	6,2±0,9	0,74
50	6,6±0,9	0,77	6,6±0,9	0,76	6,3±0,9	0,73
55	6,9±0,9	0,77	6,9±0,9	0,77	6,4±0,9	0,72
60	7,3±1,0	0,79	7,2±1,0	0,78	6,6±1,0	0,72

Таблица 21

Энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) ЭП растворов ИЖ-2 в АН при концентрациях $6,000 \cdot 10^{-3}$; $8,000 \cdot 10^{-3}$ и $50,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л

$t, ^\circ\text{C}$	$C=6,000 \cdot 10^{-3}$		$C=8,000 \cdot 10^{-3}$		$C=50,00 \cdot 10^{-3}$	
	E_k	β_k	E_k	β_k	E_k	β_k
25	5,9±0,8	0,80	5,9±0,8	0,81	6,1±0,8	0,83
30	5,9±0,8	0,78	6,0±0,8	0,79	6,2±0,8	0,81
35	6,0±0,8	0,76	6,1±0,8	0,77	6,2±0,8	0,79
40	6,2±0,8	0,76	6,2±0,8	0,76	6,3±0,8	0,77
45	6,3±0,9	0,75	6,3±0,9	0,75	6,4±0,9	0,76
50	6,6±0,9	0,76	6,5±0,9	0,75	6,5±0,9	0,75
55	6,8±0,9	0,76	6,8±0,9	0,76	6,7±0,9	0,75
60	7,1±1,0	0,78	7,1±1,0	0,77	6,9±1,0	0,75

Таблица 22

Энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) ЭП растворов ИЖ-2 в АН при концентрации $100,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л

$t, ^\circ\text{C}$	$C=100,0 \cdot 10^{-3}$		$t, ^\circ\text{C}$	$C=100,0 \cdot 10^{-3}$	
	E_k	β_k		E_k	β_k
25	6,5±0,8	0,88	45	6,5±0,9	0,78
30	6,5±0,8	0,85	50	6,6±0,9	0,76
35	6,4±0,8	0,82	55	6,7±0,9	0,75
40	6,5±0,8	0,79	60	6,8±1,0	0,74

Таблица 23
Удельная ЭП (κ , См/см) и эквивалентная ЭП (λ , См·см²/моль)
разбавленных растворов ИЖ-2 в ДМСО при температуре 20 и 25°C

С(ИЖ)·10 ³ , моль/л	t=20°C		С(ИЖ)·10 ³ , моль/л	t=25°C	
	$\kappa \cdot 10^5$	λ		$\kappa \cdot 10^5$	λ
0,1000	0,03609	36,09	0,9960	0,03971	39,87
1,500	0,05241	34,94	1,494	0,05765	38,59
2,000	0,06655	33,27	1,992	0,07365	36,97
3,000	0,09792	32,64	2,988	0,1078	36,09
4,000	0,1267	31,67	3,984	0,1406	35,30
5,000	0,1529	30,59	4,980	0,1690	33,94
6,000	0,1851	30,86	5,976	0,2041	34,15
8,000	0,2406	30,08	7,968	0,2659	33,37
10,00	0,2934	29,34	9,960	0,3240	32,53
15,00	0,4185	27,90	14,94	0,4629	30,98
20,00	0,5493	27,47	19,92	0,6064	30,44
50,00	1,203	24,05	49,80	1,329	26,69
100,0	2,089	20,89	99,60	2,311	23,21

Таблица 24
Удельная ЭП (κ , См/см) и эквивалентная ЭП (λ , См·см²/моль)
разбавленных растворов ИЖ-2 в ДМСО при температуре 30 и 35°C

С(ИЖ)·10 ³ , моль/л	t=30°C		С(ИЖ)·10 ³ , моль/л	t=35°C	
	$\kappa \cdot 10^5$	λ		$\kappa \cdot 10^5$	λ
0,9920	0,04346	43,8131	0,9880	0,04736	47,93
1,488	0,06317	42,4525	1,482	0,06894	46,52
1,984	0,08095	40,8022	1,976	0,08846	44,77
2,976	0,1183	39,7381	2,964	0,1292	43,57
3,968	0,1547	38,9855	3,952	0,1689	42,74
4,960	0,1856	37,4146	4,940	0,2026	41,00
5,952	0,2238	37,6060	5,928	0,2444	41,23
7,936	0,2917	36,7536	7,904	0,3181	40,24
9,920	0,3554	35,8296	9,880	0,3878	39,25
14,88	0,5082	34,1518	14,82	0,5545	37,42
19,84	0,6651	33,5253	19,76	0,7256	36,72
49,60	1,459	29,4137	49,40	1,592	32,23
99,20	2,539	25,5994	98,80	2,773	28,07

Таблица 25

Удельная ЭП (κ , См/см) и эквивалентная ЭП (λ , См·см²/моль) разбавленных растворов ИЖ-2 в ДМСО при температуре 40 и 45°C

С(ИЖ)·10 ³ , моль/л	t=40°C		С(ИЖ)·10 ³ , моль/л	t=45°C	
	$\kappa \cdot 10^3$	λ		$\kappa \cdot 10^3$	λ
0,9840	0,05140	52,23	0,9800	0,05557	56,71
1,476	0,07495	50,78	1,470	0,08116	55,21
1,968	0,09616	48,86	1,960	0,1041	53,10
2,952	0,1405	47,58	2,940	0,1521	51,75
3,936	0,1834	46,59	3,920	0,1981	50,55
4,920	0,2200	44,71	4,900	0,2379	48,54
5,904	0,2656	44,99	5,880	0,2875	48,90
7,872	0,3452	43,86	7,840	0,3731	47,60
9,840	0,4210	42,78	9,800	0,4551	46,44
14,76	0,6018	40,77	14,70	0,6502	44,23
19,68	0,7878	40,03	19,60	0,8517	43,45
49,20	1,729	35,14	49,00	1,869	38,14
98,40	3,013	30,62	98,00	3,258	33,25

Таблица 26

Удельная ЭП (κ , См/см) и эквивалентная ЭП (λ , См·см²/моль) разбавленных растворов ИЖ-2 в ДМСО при температуре 60 и 65°C

С(ИЖ)·10 ³ , моль/л	t=60°C		С(ИЖ)·10 ³ , моль/л	t=65°C	
	$\kappa \cdot 10^3$	λ		$\kappa \cdot 10^3$	λ
0,9680	0,06896	71,24	0,9640	0,07370	76,45
1,452	0,1007	69,33	1,446	0,1073	74,23
1,936	0,1290	66,64	1,928	0,1377	71,43
2,904	0,1886	64,96	2,892	0,2011	69,52
3,872	0,2451	63,30	3,856	0,2620	67,94
4,840	0,2941	60,77	4,820	0,3138	65,10
5,808	0,3557	61,24	5,784	0,3788	65,49
7,744	0,4606	59,47	7,712	0,4901	63,55
9,680	0,5628	58,14	9,640	0,6004	62,29
14,52	0,8012	55,18	14,46	0,8535	59,03
19,36	1,054	54,42	19,28	1,124	58,32
48,40	2,309	47,71	48,20	2,463	51,09
96,80	4,030	41,63	96,40	4,298	44,59

Таблица 27

Энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) ЭП растворов ИЖ-2 в ДМСО при концентрациях $1,000 \cdot 10^{-3}$; $1,500 \cdot 10^{-3}$ и $2,000 \cdot 10^{-3}$ моль/л

t, °C	C=1,000·10 ⁻³		C=1,500·10 ⁻³		C=2,000·10 ⁻³	
	E_k	β_k	E_k	β_k	E_k	β_k
25	13,7±0,8	1,86	13,8±0,8	1,87	14,4±0,8	1,96
30	13,4±0,8	1,76	13,6±0,8	1,79	14,0±0,8	1,83
35	13,2±0,9	1,68	13,5±0,9	1,71	13,6±0,9	1,72
40	13,0±0,9	1,60	13,3±0,9	1,63	13,2±0,9	1,62
45	12,9±0,9	1,53	13,0±0,9	1,55	12,9±0,9	1,54
50	12,7±0,9	1,47	12,8±0,9	1,47	12,7±0,9	1,46
55	12,6±1,0	1,41	12,5±1,0	1,40	12,5±1,0	1,40
60	12,5±1,0	1,36	12,2±1,0	1,32	12,3±1,0	1,34

Таблица 28

Энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) ЭП растворов ИЖ-2 в ДМСО при концентрациях $3,000 \cdot 10^{-3}$; $4,000 \cdot 10^{-3}$ и $5,000 \cdot 10^{-3}$ моль/л

$t, ^\circ\text{C}$	$C=3,000 \cdot 10^{-3}$		$C=4,000 \cdot 10^{-3}$		$C=5,000 \cdot 10^{-3}$	
	E_k	β_k	E_k	β_k	E_k	β_k
25	13,9±0,8	1,89	14,7±0,8	1,99	14,3±0,8	1,93
30	13,8±0,8	1,80	14,0±0,8	1,83	13,8±0,8	1,81
35	13,6±0,9	1,72	13,4±0,9	1,70	13,4±0,9	1,70
40	13,3±0,9	1,64	13,0±0,9	1,59	13,1±0,9	1,60
45	13,1±0,9	1,55	12,7±0,9	1,51	12,8±0,9	1,52
50	12,8±0,9	1,47	12,5±0,9	1,44	12,6±0,9	1,45
55	12,5±1,0	1,39	12,4±1,0	1,39	12,3±1,0	1,38
60	12,1±1,0	1,31	12,4±1,0	1,35	12,2±1,0	1,32

Таблица 29

Энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) ЭП растворов ИЖ-2 в ДМСО при концентрациях $6,000 \cdot 10^{-3}$; $8,000 \cdot 10^{-3}$ и $10,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л

$t, ^\circ\text{C}$	$C=6,000 \cdot 10^{-3}$		$C=8,000 \cdot 10^{-3}$		$C=10,00 \cdot 10^{-3}$	
	E_k	β_k	E_k	β_k	E_k	β_k
25	14,0±0,8	1,90	14,2±0,8	1,92	14,1±0,8	1,91
30	13,7±0,8	1,80	13,7±0,8	1,79	13,7±0,8	1,79
35	13,5±0,9	1,71	13,3±0,9	1,68	13,3±0,9	1,69
40	13,2±0,9	1,62	13,0±0,9	1,59	13,0±0,9	1,60
45	12,9±0,9	1,54	12,7±0,9	1,51	12,8±0,9	1,52
50	12,6±0,9	1,46	12,5±0,9	1,44	12,5±0,9	1,45
55	12,3±1,0	1,38	12,2±1,0	1,36	12,4±1,0	1,38
60	12,0±1,0	1,30	11,8±1,0	1,28	12,2±1,0	1,32

Таблица 30

Энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) ЭП растворов ИЖ-2 в ДМСО при концентрации $15 \cdot 10^{-3}$ моль/л

$t, ^\circ\text{C}$	$C=15,00 \cdot 10^{-3}$		$t, ^\circ\text{C}$	$C=15,00 \cdot 10^{-3}$	
	E_k	β_k		E_k	β_k
25	14,3±0,8	1,94	45	12,6±0,9	1,50
30	13,8±0,8	1,80	50	12,4±0,9	1,42
35	13,3±0,9	1,69	55	12,1±1,0	1,36
40	12,9±0,9	1,59	60	11,9±1,0	1,29

Таблица 31

Удельная ЭП (κ , См/см), энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) ЭП концентрированных растворов ИЖ-1 в АН при концентрациях 0,1217 и 0,2169 моль/кг

$t, ^\circ\text{C}$	$m = 0,1217$			$m = 0,2169$		
	$\kappa \cdot 10^2$	E_k	β_k	$\kappa \cdot 10^2$	E_k	β_k
20	0,924	-	-	1,188	-	-
25	0,971	7,3±0,8	0,98	1,257	8,3±0,8	1,12
30	1,019	7,3±0,8	0,95	1,329	8,4±0,8	1,11
35	1,068	7,3±0,8	0,93	1,404	8,4±0,8	1,07
40	1,118	7,4±0,9	0,91	1,479	8,3±0,9	1,02
45	1,170	7,4±0,9	0,89	1,555	8,2±0,9	0,98
50	1,222	7,5±0,9	0,86	1,632	8,1±0,9	0,94
55	1,275	7,5±0,9	0,84	1,708	8,1±0,9	0,90
60	1,329	7,6±1,0	0,82	1,786	8,2±1,0	0,88
65	1,384	-	-	1,866	-	-

Таблица 32
Удельная ЭП (κ , См/см), энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) ЭП концентрированных растворов ИЖ-1 в АН при концентрациях 0,2556 и 0,3001 моль/кг

t, °C	m = 0,2556			m = 0,3001		
	$\kappa \cdot 10^2$	E_k	β_k	$\kappa \cdot 10^2$	E_k	β_k
20	1,244	-	-	1,281	-	-
25	1,319	8,5±0,8	1,14	1,359	8,5±0,8	1,16
30	1,395	8,4±0,8	1,10	1,438	8,5±0,8	1,11
35	1,472	8,3±0,8	1,05	1,519	8,5±0,8	1,07
40	1,550	8,3±0,9	1,01	1,601	8,4±0,9	1,04
45	1,629	8,3±0,9	0,99	1,685	8,4±0,9	1,00
50	1,711	8,4±0,9	0,96	1,770	8,4±0,9	0,97
55	1,794	8,5±0,9	0,94	1,857	8,4±0,9	0,94
60	1,880	8,6±1,0	0,93	1,945	8,4±1,0	0,91
65	1,969	-	-	2,034	-	-

Таблица 33
Удельная ЭП (κ , См/см), энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) ЭП концентрированных растворов ИЖ-1 в АН при концентрациях 0,3555 и 0,4145 моль/кг

t, °C	m = 0,3555			m = 0,4145		
	$\kappa \cdot 10^2$	E_k	β_k	$\kappa \cdot 10^2$	E_k	β_k
20	1,297	-	-	1,296	-	-
25	1,379	8,9±0,8	1,20	1,380	9,0±0,8	1,22
30	1,463	8,8±0,8	1,16	1,465	9,0±0,8	1,17
35	1,549	8,8±0,8	1,12	1,552	8,9±0,8	1,13
40	1,636	8,8±0,9	1,08	1,640	8,8±0,9	1,09
45	1,725	8,7±0,9	1,04	1,730	8,8±0,9	1,05
50	1,815	8,7±0,9	1,00	1,821	8,8±0,9	1,00
55	1,906	8,6±0,9	0,96	1,913	8,7±0,9	0,97
60	1,998	8,5±1,0	0,92	2,007	8,7±1,0	0,95
65	2,090	-	-	2,103	-	-

Таблица 34
Удельная ЭП (κ , См/см), энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) ЭП концентрированных растворов ИЖ-1 в АН при концентрациях 0,4808 и 0,5646 моль/кг

t, °C	m = 0,4808			m = 0,5646		
	$\kappa \cdot 10^2$	E_k	β_k	$\kappa \cdot 10^2$	E_k	β_k
20	1,281	-	-	1,247	-	-
25	1,369	9,5±0,8	1,29	1,335	9,8±0,8	1,33
30	1,458	9,3±0,8	1,22	1,425	9,6±0,8	1,26
35	1,547	9,2±0,8	1,16	1,515	9,4±0,8	1,19
40	1,638	9,1±0,9	1,12	1,606	9,3±0,9	1,14
45	1,730	9,0±0,9	1,08	1,698	9,2±0,9	1,10
50	1,824	9,1±0,9	1,04	1,792	9,2±0,9	1,07
55	1,920	9,1±0,9	1,02	1,889	9,2±0,9	1,03
60	2,020	9,2±1,0	1,00	1,987	9,3±1,0	1,01
65	2,122	-	-	2,089	-	-

Таблица 35
Удельная ЭП (κ , См/см), энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) ЭП концентрированных растворов ИЖ-1 в АН при концентрациях 0,6628 и 0,7736 моль/кг

t, °C	m = 0,6628			m = 0,7736		
	$\kappa \cdot 10^2$	E_k	β_k	$\kappa \cdot 10^2$	E_k	β_k
20	1,201	-	-	1,133	-	-
25	1,287	9,9±0,8	1,34	1,216	10,2±0,8	1,38
30	1,373	9,6±0,8	1,26	1,301	10,1±0,8	1,33
35	1,460	9,4±0,8	1,20	1,389	10,1±0,8	1,27
40	1,548	9,3±0,9	1,14	1,478	10,0±0,9	1,22
45	1,637	9,3±0,9	1,10	1,570	10,0±0,9	1,18
50	1,728	9,2±0,9	1,06	1,664	9,9±0,9	1,14
55	1,821	9,3±0,9	1,04	1,760	9,7±0,9	1,09
60	1,917	9,3±1,0	1,01	1,855	9,4±1,0	1,02
65	2,015	-	-	1,950	-	-

Таблица 36
Удельная ЭП (κ , См/см), энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) ЭП концентрированных растворов ИЖ-1 в АН при концентрациях 0,9046 и 1,074 моль/кг

t, °C	m = 0,9046			m = 1,074		
	$\kappa \cdot 10^2$	E_k	β_k	$\kappa \cdot 10^2$	E_k	β_k
20	1,050	-	-	0,9496	-	-
25	1,135	11,0±0,8	1,49	1,031	11,7±0,8	1,58
30	1,219	10,7±0,8	1,39	1,113	11,2±0,8	1,47
35	1,305	10,5±0,8	1,33	1,195	10,9±0,8	1,38
40	1,393	10,3±0,9	1,27	1,278	10,5±0,9	1,30
45	1,482	10,2±0,9	1,21	1,361	10,3±0,9	1,22
50	1,573	10,2±0,9	1,18	1,444	10,0±0,9	1,16
55	1,667	10,3±0,9	1,15	1,528	9,9±0,9	1,10
60	1,765	10,4±1,0	1,13	1,612	9,7±1,0	1,05
65	1,867	-	-	1,698	-	-

Таблица 37
Удельная ЭП (κ , См/см), энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) ЭП концентрированных растворов ИЖ-1 в АН при концентрациях 1,295 и 1,542 моль/кг

t, °C	m = 1,295			m = 1,542		
	$\kappa \cdot 10^2$	E_k	β_k	$\kappa \cdot 10^2$	E_k	β_k
20	0,8971	-	-	0,7799	-	-
25	0,9759	12,0±0,8	1,63	0,8555	13,1±0,8	1,77
30	1,056	11,6±0,8	1,52	0,9312	12,4±0,8	1,63
35	1,136	11,3±0,8	1,43	1,007	11,9±0,8	1,51
40	1,218	11,0±0,9	1,35	1,083	11,4±0,9	1,39
45	1,301	10,8±0,9	1,28	1,158	11,0±0,9	1,30
50	1,385	10,6±0,9	1,21	1,234	10,6±0,9	1,23
55	1,469	10,4±0,9	1,16	1,310	10,3±0,9	1,15
60	1,555	10,2±1,0	1,11	1,385	10,1±1,0	1,09
65	1,642	-	-	1,461	-	-

Таблица 38
Удельная ЭП (κ , См/см), энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) ЭП концентрированных растворов ИЖ-1 в АН при концентрациях 1,868 и 2,325 моль/кг

$t, ^\circ\text{C}$	$m = 1,868$			$m = 2,325$		
	$\kappa \cdot 10^2$	E_k	β_k	$\kappa \cdot 10^2$	E_k	β_k
20	0,6546	-	-	0,5919	-	-
25	0,7228	13,9±0,8	1,89	0,6537	14,0±0,8	1,89
30	0,7909	13,1±0,8	1,72	0,7154	13,2±0,8	1,73
35	0,8588	12,5±0,9	1,58	0,7772	12,5±0,9	1,59
40	0,9265	11,9±0,9	1,46	0,8389	12,0±0,9	1,47
45	0,9940	11,4±0,9	1,35	0,9007	11,5±0,9	1,37
50	1,061	10,9±0,9	1,26	0,9624	11,1±0,9	1,28
55	1,128	10,5±0,9	1,18	1,024	10,8±0,9	1,21
60	1,194	10,1±1,0	1,10	1,086	10,5±1,0	1,14
65	1,259	-	-	1,148	-	-

Таблица 39
Удельная ЭП (κ , См/см), энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) ЭП концентрированных растворов ИЖ-1 в АН при концентрациях 2,889 и 3,712 моль/кг

$t, ^\circ\text{C}$	$m = 2,889$			$m = 3,712$		
	$\kappa \cdot 10^2$	E_k	β_k	$\kappa \cdot 10^2$	E_k	β_k
20	0,5168	-	-	0,4095	-	-
25	0,5603	12,3±0,8	1,67	0,4589	15,8±0,8	2,15
30	0,6104	13,2±0,8	1,73	0,5080	14,7±0,8	1,92
35	0,6657	13,4±0,9	1,70	0,5564	13,6±0,9	1,73
40	0,7238	13,2±0,9	1,62	0,6042	12,7±0,9	1,56
45	0,7826	12,4±0,9	1,48	0,6509	11,9±0,9	1,42
50	0,8393	11,2±0,9	1,29	0,6965	11,2±0,9	1,29
55	0,8909	9,5±0,9	1,07	0,7405	10,4±0,9	1,16
60	0,9342	7,3±1,0	0,80	0,7826	9,7±1,0	1,05
65	0,9654	-	-	0,8226	-	-

Таблица 40
Удельная ЭП (κ , См/см), энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) ЭП концентрированных растворов ИЖ-1 в АН при концентрациях 4,975 и 7,212 моль/кг

$t, ^\circ\text{C}$	$m = 4,975$			$m = 7,212$		
	$\kappa \cdot 10^2$	E_k	β_k	$\kappa \cdot 10^2$	E_k	β_k
20	0,3215	-	-	0,2330	-	-
25	0,3660	18,1±0,8	2,45	0,2693	20,4±0,8	2,76
30	0,4113	16,9±0,8	2,21	0,3073	19,1±0,9	2,50
35	0,4568	15,6±0,9	1,98	0,3462	17,7±0,9	2,25
40	0,5016	14,2±0,9	1,75	0,3851	16,2±0,9	1,99
45	0,5445	12,8±0,9	1,52	0,4228	14,5±0,9	1,73
50	0,5845	11,2±0,9	1,30	0,4581	12,7±0,9	1,46
55	0,6203	9,5±0,9	1,06	0,4897	10,5±0,9	1,18
60	0,6504	7,5±1,0	0,81	0,5158	8,1±1,0	0,88
65	0,6733	-	-	0,5350	-	-

Таблица 41
Удельная ЭП (κ , См/см), энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) ЭП концентрированных растворов ИЖ-1 в АН при концентрациях 12,43 и 19,36 моль/кг

t, °C	m = 12,43			m = 19,36		
	$\kappa \cdot 10^2$	E_k	β_k	$\kappa \cdot 10^2$	E_k	β_k
20	0,1299	-	-	0,04800	-	-
25	0,1560	24,8±0,9	3,36	0,05868	29,6±0,9	4,00
30	0,1823	22,2±0,9	2,91	0,07150	29,5±0,9	3,87
35	0,2091	20,3±0,9	2,58	0,08633	28,8±0,9	3,65
40	0,2363	19,0±0,9	2,33	0,1030	27,7±1,0	3,40
45	0,2641	18,0±0,9	2,14	0,1213	26,4±1,0	3,14
50	0,2928	17,3±1,0	1,99	0,1411	25,1±1,0	2,89
55	0,3225	16,8±1,0	1,88	0,1621	23,7±1,0	2,65
60	0,3535	16,5±1,0	1,79	0,1841	19,3±1,0	2,10
65	0,3859	-	-	0,2007	-	-

Таблица 42
Удельная ЭП (κ , См/см), энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) ЭП концентрированных растворов ИЖ-1 в ДМСО при концентрациях 0,2999 и 0,4 моль/кг

t, °C	m = 0,2999			m = 0,4		
	$\kappa \cdot 10^3$	E_k	β_k	$\kappa \cdot 10^3$	E_k	β_k
20	2,660	-	-	2,897	-	-
25	2,996	16,9±0,8	2,29	3,277	17,4±0,8	2,36
30	3,346	16,2±0,8	2,13	3,670	16,7±0,8	2,19
35	3,708	15,7±0,9	1,99	4,080	16,2±0,9	2,06
40	4,084	15,2±0,9	1,87	4,510	15,9±0,9	1,95
45	4,473	14,9±0,9	1,77	4,961	15,6±0,9	1,86
50	4,874	14,5±0,9	1,67	5,431	15,3±0,9	1,77
55	5,289	14,2±1,0	1,59	5,919	14,9±1,0	1,67
60	5,716	14,0±1,0	1,52	6,420	14,4±1,0	1,57
65	6,157	-	-	6,925	-	-

Таблица 43
Удельная ЭП (κ , См/см), энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) ЭП концентрированных растворов ИЖ-1 в ДМСО при концентрациях 0,4997 и 0,5995 моль/кг

t, °C	m = 0,4997			m = 0,5995		
	$\kappa \cdot 10^3$	E_k	β_k	$\kappa \cdot 10^3$	E_k	β_k
20	3,036	-	-	3,089	-	-
25	3,446	17,6±0,8	2,43	3,518	18,5±0,8	2,50
30	3,859	17,0±0,9	2,30	3,970	17,8±0,9	2,33
35	4,367	16,6±0,9	2,18	4,444	17,2±0,9	2,19
40	4,833	16,2±0,9	1,97	4,941	16,8±0,9	2,06
45	5,319	15,8±0,9	1,86	5,460	16,3±0,9	1,94
50	5,824	15,4±0,9	1,77	6,002	16,0±0,9	1,84
55	6,348	15,0±1,0	1,68	6,567	15,7±1,0	1,75
60	6,889	14,7±1,0	1,59	7,154	15,4±1,0	1,67
65	7,444	-	-	7,764	-	-

Таблица 44
Удельная ЭП (κ , См/см), энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) ЭП концентрированных растворов ИЖ-1 в ДМСО при концентрациях 0,6995 и 0,799 моль/кг

$t, ^\circ\text{C}$	$m = 0,6995$			$m = 0,799$		
	$\kappa \cdot 10^3$	E_k	β_k	$\kappa \cdot 10^3$	E_k	β_k
20	3,088	-	-	3,064	-	-
25	3,527	18,9±0,8	2,56	3,510	19,3±0,8	2,61
30	3,990	18,2±0,9	2,38	3,982	18,6±0,9	2,43
35	4,478	17,6±0,9	2,23	4,479	18,0±0,9	2,28
40	4,989	17,1±0,9	2,10	5,002	17,4±0,9	2,14
45	5,525	16,7±0,9	1,98	5,550	17,0±0,9	2,02
50	6,085	16,3±1,0	1,88	6,124	16,6±1,0	1,92
55	6,668	16,0±1,0	1,79	6,723	16,3±1,0	1,82
60	7,276	15,7±1,0	1,70	7,348	16,0±1,0	1,74
65	7,908	-	-	7,999	-	-

Таблица 45
Удельная ЭП (κ , См/см), энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) ЭП концентрированных растворов ИЖ-1 в ДМСО при концентрациях 0,9029 и 1,031 моль/кг

$t, ^\circ\text{C}$	$m = 0,9029$			$m = 1,031$		
	$\kappa \cdot 10^3$	E_k	β_k	$\kappa \cdot 10^3$	E_k	β_k
20	3,010	-	-	2,930	-	-
25	3,453	19,5±0,8	2,65	3,371	19,9±0,8	2,69
30	3,923	18,8±0,9	2,46	3,838	19,1±0,9	2,50
35	4,420	18,2±0,9	2,31	4,332	18,5±0,9	2,35
40	4,942	17,7±0,9	2,17	4,856	18,1±0,9	2,22
45	5,492	17,2±0,9	2,05	5,410	17,7±0,9	2,10
50	6,067	16,8±1,0	1,94	5,994	17,3±1,0	2,00
55	6,669	16,5±1,0	1,85	6,607	17,0±1,0	1,90
60	7,298	16,2±1,0	1,76	7,249	16,6±1,0	1,80
65	7,953	-	-	7,916	-	-

Таблица 46
Удельная ЭП (κ , См/см), энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) ЭП концентрированных растворов ИЖ-1 в ДМСО при концентрациях 1,2045 и 1,3541 моль/кг

$t, ^\circ\text{C}$	$m = 1,2045$			$m = 1,3541$		
	$\kappa \cdot 10^3$	E_k	β_k	$\kappa \cdot 10^3$	E_k	β_k
20	2,782	-	-	2,655	-	-
25	3,214	20,5±0,8	2,78	3,061	20,5±0,8	2,77
30	3,675	19,8±0,9	2,59	3,505	20,1±0,9	2,63
35	4,165	19,1±0,9	2,42	3,984	19,7±0,9	2,49
40	4,684	18,5±0,9	2,28	4,498	19,2±0,9	2,36
45	5,231	18,1±0,9	2,15	5,044	18,7±0,9	2,22
50	5,807	17,6±1,0	2,03	5,617	18,1±1,0	2,08
55	6,412	17,3±1,0	1,93	6,213	17,4±1,0	1,94
60	7,045	17,0±1,0	1,84	6,823	16,6±1,0	1,80
65	7,708	-	-	7,438	-	-

Таблица 47
Удельная ЭП (κ , См/см), энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) ЭП концентрированных растворов ИЖ-1 в ДМСО при концентрациях 1,5272 и 1,7483 моль/кг

$t, ^\circ\text{C}$	$m = 1,5272$			$m = 1,7483$		
	$\kappa \cdot 10^3$	E_k	β_k	$\kappa \cdot 10^3$	E_k	β_k
20	2,490	-	-	2,303	-	-
25	2,902	21,5±0,8	2,91	2,687	21,7±0,8	2,94
30	3,333	20,3±0,9	2,66	3,093	20,7±0,9	2,72
35	3,788	19,6±0,9	2,48	3,528	20,1±0,9	2,55
40	4,274	19,2±0,9	2,35	3,994	19,7±0,9	2,42
45	4,795	18,9±0,9	2,25	4,495	19,4±0,9	2,31
50	5,352	18,7±1,0	2,15	5,031	19,0±1,0	2,19
55	5,946	18,3±1,0	2,05	5,598	18,5±1,0	2,07
60	6,572	17,9±1,0	1,94	6,187	17,7±1,0	1,92
65	7,219	-	-	6,788	-	-

Таблица 48
Удельная ЭП (κ , См/см), энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) ЭП концентрированных растворов ИЖ-1 в ДМСО при концентрациях 1,9947 и 2,2688 моль/кг

$t, ^\circ\text{C}$	$m = 1,9947$			$m = 2,2688$		
	$\kappa \cdot 10^3$	E_k	β_k	$\kappa \cdot 10^3$	E_k	β_k
20	2,096	-	-	1,909	-	-
25	2,466	22,7±0,9	3,07	2,242	23,0±0,9	3,11
30	2,854	21,4±0,9	2,80	2,606	22,2±0,9	2,91
35	3,265	20,5±0,9	2,61	2,999	21,5±0,9	2,72
40	3,705	20,1±0,9	2,46	3,423	20,9±0,9	2,56
45	4,177	19,7±0,9	2,35	3,876	20,3±0,9	2,42
50	4,686	19,5±1,0	2,24	4,360	19,8±1,0	2,29
55	5,229	19,1±1,0	2,14	4,873	19,4±1,0	2,17
60	5,803	18,6±1,0	2,02	5,417	19,0±1,0	2,06
65	6,399	-	-	5,990	-	-

Таблица 49
Удельная ЭП (κ , См/см), энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) ЭП концентрированных растворов ИЖ-1 в ДМСО при концентрациях 2,617 и 3,0847 моль/кг

$t, ^\circ\text{C}$	$m = 2,617$			$m = 3,0847$		
	$\kappa \cdot 10^3$	E_k	β_k	$\kappa \cdot 10^3$	E_k	β_k
20	1,695	-	-	1,430	-	-
25	1,986	23,3±0,9	3,15	1,705	25,0±0,9	3,39
30	2,322	23,2±0,9	3,04	2,008	24,0±0,9	3,15
35	2,693	22,6±0,9	2,87	2,337	23,2±0,9	2,94
40	3,094	21,7±0,9	2,67	2,694	22,4±0,9	2,75
45	3,518	20,8±0,9	2,47	3,078	21,7±1,0	2,58
50	3,964	20,0±1,0	2,31	3,489	21,1±1,0	2,43
55	4,432	19,5±1,0	2,18	3,928	20,6±1,0	2,30
60	4,928	19,3±1,0	2,09	4,393	20,1±1,0	2,18
65	5,463	-	-	4,886	-	-

Таблица 50
Удельная ЭП (κ , См/см), энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) ЭП концентрированных растворов ИЖ-1 в ДМСО при концентрациях 3,7312 и 4,693 моль/кг

t, °C	m = 3,7312			m = 4,693		
	$\kappa \cdot 10^3$	E_k	β_k	$\kappa \cdot 10^3$	E_k	β_k
20	1,159	-	-	0,8836	-	-
25	1,405	26,8±0,9	3,63	1,083	28,7±0,9	3,89
30	1,668	25,0±0,9	3,28	1,305	27,3±0,9	3,57
35	1,952	23,9±0,9	3,03	1,549	26,1±0,9	3,31
40	2,261	23,3±0,9	2,86	1,818	25,1±0,9	3,09
45	2,598	22,8±1,0	2,71	2,110	24,3±1,0	2,90
50	2,965	22,4±1,0	2,58	2,429	23,7±1,0	2,73
55	3,364	22,0±1,0	2,46	2,774	23,2±1,0	2,59
60	3,792	21,4±1,0	2,32	3,147	22,7±1,0	2,46
65	4,245	-	-	3,549	-	-

Таблица 51
Удельная ЭП (κ , См/см), энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) ЭП концентрированных растворов ИЖ-1 в ДМСО при концентрациях 6,083 и 8,2693 моль/кг

t, °C	m = 6,083			m = 8,2693		
	$\kappa \cdot 10^3$	E_k	β_k	$\kappa \cdot 10^3$	E_k	β_k
20	0,6493	-	-	0,4509	-	-
25	0,8003	29,9±0,9	4,06	0,5694	33,1±0,9	4,49
30	0,9739	29,0±0,9	3,80	0,7066	31,5±0,9	4,13
35	1,170	28,0±0,9	3,55	0,8612	29,9±0,9	3,79
40	1,389	27,0±1,0	3,31	1,033	28,4±1,0	3,49
45	1,630	26,1±1,0	3,10	1,221	27,2±1,0	3,24
50	1,894	25,2±1,0	2,91	1,428	26,3±1,0	3,03
55	2,180	24,4±1,0	2,73	1,655	25,7±1,0	2,87
60	2,489	23,7±1,0	2,57	1,904	25,3±1,0	2,75
65	2,821	-	-	2,178	-	-

Таблица 52
Удельная ЭП (κ , См/см), энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) ЭП концентрированных растворов ИЖ-1 в ДМСО при концентрациях 11,2322 и 19,4465 моль/кг

t, °C	m = 11,2322			m = 19,4465		
	$\kappa \cdot 10^3$	E_k	β_k	$\kappa \cdot 10^3$	E_k	β_k
20	0,2936	-	-	0,1750	-	-
25	0,3727	34,9±0,9	4,73	0,2252	37,0±0,9	5,02
30	0,4700	34,4±0,9	4,50	0,2879	36,7±1,0	4,80
35	0,5842	32,9±1,0	4,17	0,3635	35,6±1,0	4,51
40	0,7136	31,1±1,0	3,82	0,4519	34,2±1,0	4,20
45	0,8569	29,5±1,0	3,50	0,5531	32,7±1,0	3,89
50	1,014	28,1±1,0	3,24	0,6669	31,2±1,0	3,59
55	1,185	27,2±1,0	3,05	0,7928	29,7±1,0	3,33
60	1,375	27,0±1,0	2,93	0,9305	28,4±1,0	3,08
65	1,588	-	-	1,079	-	-

Таблица 53
Удельная ЭП (κ , См/см), энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) ЭП концентрированных растворов ИЖ-2 в АН при концентрациях 0,5 и 0,7328 моль/кг

$t, ^\circ\text{C}$	$m = 0,5$			$m = 0,7328$		
	$\kappa \cdot 10^2$	E_k	β_k	$\kappa \cdot 10^2$	E_k	β_k
20	1,468	-	-	1,659	-	-
25	1,546	$7,5 \pm 0,8$	1,01	1,747	$7,6 \pm 0,8$	1,02
30	1,625	$7,4 \pm 0,8$	0,97	1,838	$7,6 \pm 0,8$	0,99
35	1,704	$7,4 \pm 0,8$	0,93	1,930	$7,7 \pm 0,8$	0,97
40	1,783	$7,3 \pm 0,9$	0,90	2,025	$7,8 \pm 0,9$	0,95
45	1,864	$7,3 \pm 0,9$	0,87	2,123	$7,9 \pm 0,9$	0,94
50	1,945	$7,3 \pm 0,9$	0,85	2,224	$8,0 \pm 0,9$	0,92
55	2,028	$7,4 \pm 0,9$	0,83	2,327	$8,0 \pm 0,9$	0,89
60	2,113	$7,5 \pm 1,0$	0,81	2,432	$7,9 \pm 1,0$	0,86
65	2,199	-	-	2,537	-	-

Таблица 54
Удельная ЭП (κ , См/см), энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) ЭП концентрированных растворов ИЖ-2 в АН при концентрациях 0,9120 и 1,1482 моль/кг

$t, ^\circ\text{C}$	$m = 0,9120$			$m = 1,1482$		
	$\kappa \cdot 10^2$	E_k	β_k	$\kappa \cdot 10^2$	E_k	β_k
20	1,823	-	-	1,913	-	-
25	1,934	$8,5 \pm 0,8$	1,15	2,033	$8,9 \pm 0,8$	1,20
30	2,046	$8,3 \pm 0,8$	1,09	2,157	$8,9 \pm 0,8$	1,17
35	2,157	$8,1 \pm 0,8$	1,03	2,284	$9,0 \pm 0,8$	1,14
40	2,268	$8,0 \pm 0,9$	0,98	2,417	$9,1 \pm 0,9$	1,11
45	2,379	$7,9 \pm 0,9$	0,94	2,553	$9,1 \pm 0,9$	1,08
50	2,491	$7,7 \pm 0,9$	0,89	2,693	$9,1 \pm 0,9$	1,05
55	2,602	$7,6 \pm 0,9$	0,86	2,835	$8,9 \pm 0,9$	1,00
60	2,713	$7,6 \pm 1,0$	0,82	2,976	$8,5 \pm 1,0$	0,92
65	2,824	-	-	3,110	-	-

Таблица 55
Удельная ЭП (κ , См/см), энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) ЭП концентрированных растворов ИЖ-2 в АН при концентрациях 1,4621 и 1,7807 моль/кг

$t, ^\circ\text{C}$	$m = 1,4621$			$m = 1,7807$		
	$\kappa \cdot 10^2$	E_k	β_k	$\kappa \cdot 10^2$	E_k	β_k
20	1,995	-	-	1,986	-	-
25	2,133	$9,7 \pm 0,8$	1,31	2,132	$10,2 \pm 0,8$	1,38
30	2,275	$9,6 \pm 0,8$	1,26	2,279	$9,9 \pm 0,8$	1,30
35	2,419	$9,5 \pm 0,8$	1,21	2,429	$9,8 \pm 0,8$	1,24
40	2,567	$9,5 \pm 0,9$	1,16	2,581	$9,7 \pm 0,9$	1,19
45	2,718	$9,4 \pm 0,9$	1,12	2,737	$9,7 \pm 0,9$	1,16
50	2,871	$9,3 \pm 0,9$	1,08	2,897	$9,8 \pm 0,9$	1,13
55	3,027	$9,3 \pm 0,9$	1,04	3,064	$9,8 \pm 0,9$	1,11
60	3,185	$9,1 \pm 1,0$	0,99	3,237	$10,1 \pm 1,0$	1,10
65	3,343	-	-	3,419	-	-

Таблица 56
Удельная ЭП (κ , См/см), энергия активации (E_{κ} , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_{κ} , %) ЭП концентрированных растворов ИЖ-2 в АН при концентрациях 1,9931 и 2,0998 моль/кг

$t, ^\circ\text{C}$	$m = 1,9931$			$m = 2,0998$		
	$\kappa \cdot 10^2$	E_{κ}	β_{κ}	$\kappa \cdot 10^2$	E_{κ}	β_{κ}
20	1,974	-	-	1,964	-	-
25	2,120	10,2±0,8	1,38	2,116	10,6±0,8	1,44
30	2,267	10,0±0,8	1,31	2,269	10,4±0,8	1,36
35	2,417	9,8±0,8	1,25	2,424	10,2±0,8	1,29
40	2,569	9,8±0,9	1,20	2,582	10,0±0,9	1,23
45	2,725	9,8±0,9	1,16	2,743	10,0±0,9	1,19
50	2,885	9,8±0,9	1,13	2,908	10,0±0,9	1,15
55	3,051	9,9±0,9	1,11	3,078	10,1±0,9	1,13
60	3,224	10,1±1,0	1,10	3,255	10,2±1,0	1,11
65	3,405	-	-	3,439	-	-

Таблица 57
Удельная ЭП (κ , См/см), энергия активации (E_{κ} , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_{κ} , %) ЭП концентрированных растворов ИЖ-2 в АН при концентрациях 2,3062 и 2,4408 моль/кг

$t, ^\circ\text{C}$	$m = 2,3062$			$m = 2,4408$		
	$\kappa \cdot 10^2$	E_{κ}	β_{κ}	$\kappa \cdot 10^2$	E_{κ}	β_{κ}
20	1,955	-	-	1,940	-	-
25	2,103	10,5±0,8	1,43	2,090	10,7±0,8	1,45
30	2,255	10,4±0,8	1,36	2,243	10,5±0,8	1,38
35	2,411	10,3±0,8	1,31	2,400	10,5±0,8	1,33
40	2,571	10,2±0,9	1,26	2,561	10,4±0,9	1,28
45	2,734	10,2±0,9	1,21	2,727	10,4±0,9	1,24
50	2,901	10,1±0,9	1,17	2,898	10,3±0,9	1,19
55	3,072	10,1±0,9	1,13	3,072	10,2±0,9	1,14
60	3,247	10,0±1,0	1,09	3,249	10,0±1,0	1,09
65	3,425	-	-	3,425	-	-

Таблица 58
Удельная ЭП (κ , См/см), энергия активации (E_{κ} , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_{κ} , %) ЭП концентрированных растворов ИЖ-2 в АН при концентрациях 2,6029 моль/кг

$t, ^\circ\text{C}$	$m = 2,6029$		
	$\kappa \cdot 10^2$	E_{κ}	β_{κ}
20	1,924	-	-
25	2,077	11,0±0,8	1,49
30	2,233	10,8±0,8	1,41
35	2,393	10,7±0,8	1,35
40	2,557	10,6±0,9	1,30
45	2,725	10,5±0,9	1,25
50	2,898	10,5±0,9	1,21
55	3,075	10,4±0,9	1,16
60	3,254	10,2±1,0	1,11
65	3,435	-	-

Таблица 59
Удельная ЭП (κ , См/см), энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) ЭП концентрированных растворов ИЖ-2 в ДМСО при концентрациях 0,5782 и 0,8206 моль/кг

$t, ^\circ\text{C}$	$m = 0,5782$			$m = 0,8206$		
	$\kappa \cdot 10^2$	E_k	β_k	$\kappa \cdot 10^2$	E_k	β_k
20	0,5991	-	-	0,6679	-	-
25	0,6700	15,9±0,8	2,15	0,7516	16,7±0,8	2,26
30	0,7433	15,3±0,8	2,01	0,8377	16,0±0,8	2,09
35	0,8191	14,8±0,9	1,88	0,9269	15,5±0,9	1,97
40	0,8975	14,5±0,9	1,77	1,020	15,2±0,9	1,87
45	0,9784	14,1±0,9	1,68	1,117	15,0±0,9	1,78
50	1,062	13,8±0,9	1,59	1,219	14,7±0,9	1,70
55	1,147	13,4±1,0	1,50	1,324	14,4±1,0	1,61
60	1,234	13,1±1,0	1,42	1,432	13,9±1,0	1,51
65	1,322	-	-	1,540	-	-

Таблица 60
Удельная ЭП (κ , См/см), энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) ЭП концентрированных растворов ИЖ-2 в ДМСО при концентрациях 0,9996 и 1,1535 моль/кг

$t, ^\circ\text{C}$	$m = 0,9996$			$m = 1,1535$		
	$\kappa \cdot 10^2$	E_k	β_k	$\kappa \cdot 10^2$	E_k	β_k
20	0,6876	-	-	0,6985	-	-
25	0,7776	17,5±0,8	2,37	0,7926	18,0±0,8	2,43
30	0,8715	16,8±0,8	2,20	0,8912	17,3±0,9	2,26
35	0,9694	16,2±0,9	2,06	0,9942	16,7±0,9	2,12
40	1,071	15,8±0,9	1,94	1,102	16,2±0,9	1,99
45	1,177	15,4±0,9	1,83	1,214	15,8±0,9	1,88
50	1,286	15,0±0,9	1,73	1,330	15,5±0,9	1,78
55	1,400	14,8±1,0	1,65	1,451	15,2±1,0	1,70
60	1,517	14,5±1,0	1,57	1,576	14,9±1,0	1,62
65	1,639	-	-	1,706	-	-

Таблица 61
Удельная ЭП (κ , См/см), энергия активации (E_k , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_k , %) ЭП концентрированных растворов ИЖ-2 в ДМСО при концентрациях 1,2999 и 1,4390 моль/кг

$t, ^\circ\text{C}$	$m = 1,2999$			$m = 1,4390$		
	$\kappa \cdot 10^2$	E_k	β_k	$\kappa \cdot 10^2$	E_k	β_k
20	0,6780	-	-	0,6692	-	-
25	0,7740	18,6±0,8	2,53	0,7654	19,1±0,8	2,58
30	0,8735	17,8±0,9	2,33	0,8667	18,3±0,9	2,40
35	0,9775	17,2±0,9	2,18	0,9736	17,8±0,9	2,25
40	1,087	16,8±0,9	2,07	1,086	17,3±0,9	2,12
45	1,202	16,5±0,9	1,97	1,204	16,9±0,9	2,01
50	1,323	16,2±0,9	1,87	1,328	16,5±1,0	1,90
55	1,449	15,7±1,0	1,76	1,456	16,0±1,0	1,79
60	1,578	15,0±1,0	1,63	1,589	15,6±1,0	1,69
65	1,706	-	-	1,725	-	-

Таблица 62
Удельная ЭП (κ , См/см), энергия активации (E_{κ} , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_{κ} , %) ЭП концентрированных растворов ИЖ-2 в ДМСО при концентрациях 1,5917 и 1,7538 моль/кг

t, °C	m = 1,5917			m = 1,7538		
	$\kappa \cdot 10^2$	E_{κ}	β_{κ}	$\kappa \cdot 10^2$	E_{κ}	β_{κ}
20	0,6523	-	-	0,6352	-	-
25	0,7500	19,8±0,8	2,68	0,7351	20,6±0,8	2,79
30	0,8533	19,0±0,9	2,48	0,8407	19,7±0,9	2,58
35	0,9621	18,3±0,9	2,32	0,9520	18,9±0,9	2,40
40	1,076	17,7±0,9	2,17	1,069	18,2±0,9	2,24
45	1,196	17,2±0,9	2,05	1,191	17,7±0,9	2,11
50	1,321	16,8±1,0	1,94	1,321	17,3±1,0	2,00
55	1,452	16,5±1,0	1,84	1,455	16,9±1,0	1,89
60	1,589	16,1±1,0	1,75	1,595	16,5±1,0	1,79
65	1,730	-	-	1,741	-	-

Таблица 63
Удельная ЭП (κ , См/см), энергия активации (E_{κ} , кДж/моль) и температурный коэффициент (β_{κ} , %) ЭП концентрированных растворов ИЖ-2 в ДМСО при концентрациях 1,8986 и 2,0787 моль/кг

t, °C	m = 1,8986			m = 2,0787		
	$\kappa \cdot 10^2$	E_{κ}	β_{κ}	$\kappa \cdot 10^2$	E_{κ}	β_{κ}
20	0,6162	-	-	0,5919	-	-
25	0,7163	21,1±0,8	2,86	0,6897	21,6±0,8	2,92
30	0,8208	20,0±0,9	2,62	0,7935	20,6±0,9	2,70
35	0,9309	19,2±0,9	2,44	0,9038	19,9±0,9	2,52
40	1,048	18,7±0,9	2,29	1,021	19,3±0,9	2,37
45	1,171	18,2±0,9	2,17	1,145	18,8±0,9	2,23
50	1,302	17,8±1,0	2,05	1,277	18,3±1,0	2,11
55	1,439	17,3±1,0	1,94	1,415	17,9±1,0	2,00
60	1,580	16,7±1,0	1,81	1,560	17,4±1,0	1,89
65	1,724	-	-	1,710	-	-

Таблица 64
Плотности ИЖ-1 в интервале температур 20 – 60 °C

t, °C	d, г/мл
	ИЖ-1
20	1,0705
30	1,0625
40	1,0545
50	1,0465
60	1,0385

Таблица 65

Плотности растворов ИЖ-1 в АН при температурах 20, 40 и 60°С

m, моль/кг растворителя	d, г/мл		
	20°С	40°С	60°С
0,0118	0,7870	0,7650	0,7430
0,05040	0,7979	0,7759	0,7539
0,1217	0,8168	0,7948	0,7728
0,2169	0,8396	0,8176	0,7956
0,2556	0,8470	0,8250	0,8030
0,3001	0,8552	0,8332	0,8112
0,3555	0,8649	0,8429	0,8209
0,4145	0,8740	0,8520	0,8300
0,4808	0,8843	0,8643	0,8443
0,5646	0,8951	0,8751	0,8551
0,6628	0,9057	0,8857	0,8657
0,7736	0,9141	0,8941	0,8741
0,9046	0,9248	0,9048	0,8848
1,074	0,9375	0,9175	0,8975
1,295	0,9500	0,9300	0,9100
1,542	0,9558	0,9378	0,9198
1,868	0,9682	0,9502	0,9322
2,325	0,9760	0,9580	0,9400
2,889	0,9869	0,9689	0,9509
3,712	0,9958	0,9778	0,9598
4,975	1,0055	0,9879	0,9703
7,212	1,0161	0,9989	0,9817
12,43	1,0288	1,0118	0,9948

Таблица 66

Плотности растворов ИЖ-1 в ДМСО при температурах 20, 40 и 60°С

m, моль/кг растворителя	d, г/мл		
	20°С	40°С	60°С
0,09975	1,0966	1,0773	1,0580
0,1998	1,0933	1,0738	1,0543
0,2999	1,0904	1,0715	1,0527
0,4000	1,0879	1,0692	1,0505
0,4997	1,0864	1,0677	1,0489
0,5995	1,0845	1,0661	1,0478
0,6995	1,0828	1,0647	1,0465
0,7990	1,0817	1,0639	1,0460
0,9029	1,0804	1,0625	1,0447
1,031	1,0793	1,0617	1,0442
1,205	1,0777	1,0604	1,0430
1,354	1,0773	1,0598	1,0424
1,527	1,0756	1,0587	1,0419
1,748	1,0750	1,0581	1,0412
1,995	1,0739	1,0572	1,0405
2,269	1,0727	1,0562	1,0398
2,617	1,0719	1,0558	1,0396
3,085	1,0715	1,0554	1,0393
3,731	1,0708	1,0550	1,0391
4,693	1,0703	1,0546	1,0389
6,083	1,0696	1,0541	1,0387
8,269	1,0693	1,0542	1,0392
11,23	1,0693	1,0543	1,0393
19,45	1,0697	1,0551	1,0405

Таблица 67

Плотности растворов ИЖ-2 в ацетонитриле при температурах 20, 40 и 60°С

m, моль/кг растворителя	d, г/мл		
	20°С	40°С	60°С
0,0999	0,7889	0,7677	0,7464
0,3016	0,8004	0,7794	0,7585
0,5000	0,8098	0,7893	0,7688
0,7328	0,8187	0,7984	0,7781
0,9120	0,8300	0,8104	0,7909
1,148	0,8376	0,8182	0,7989
1,462	0,8560	0,8377	0,8194
1,781	0,8635	0,8452	0,8268
1,993	0,8642	0,8460	0,8279
2,100	0,8647	0,8465	0,8284
2,306	0,8680	0,8501	0,8322
2,441	0,8711	0,8528	0,8345
2,603	0,8733	0,8551	0,8370

Таблица 68

Плотности растворов ИЖ-2 в ДМСО при температурах 20, 40 и 60 °С

m, моль/кг растворителя	d, г/мл		
	20°С	40°С	60°С
0,09941	1,1012	1,0816	1,0620
0,3399	1,1018	1,0826	1,0633
0,5782	1,1016	1,0829	1,0641
0,8206	1,1014	1,0831	1,0648
0,9996	1,1010	1,0830	1,0650
1,1535	1,1004	1,0827	1,0650
1,2999	1,1000	1,0824	1,0647
1,4390	1,0999	1,0824	1,0649
1,5917	1,0998	1,0825	1,0652
1,7538	1,0990	1,0821	1,0652
1,8986	1,0995	1,0825	1,0654
2,0787	1,0994	1,0825	1,0656

Таблица 69

Соотношение между концентрациями для растворов ИЖ-1
в ДМСО в интервале температур 20-40 °С

m, моль/кг растворителя	C, моль/л				
	20°С	25°С	30°С	35°С	40°С
0,09975	0,1016	0,1012	0,1007	0,1003	0,09990
0,1998	0,1895	0,1887	0,1878	0,1870	0,1861
0,2999	0,2660	0,2649	0,2637	0,2626	0,2614
0,4	0,3333	0,3319	0,3304	0,3290	0,3276
0,4997	0,3929	0,3912	0,3895	0,3878	0,3861
0,5995	0,4459	0,4440	0,4421	0,4402	0,4383
0,6995	0,4936	0,4916	0,4895	0,4874	0,4854
0,799	0,5367	0,5345	0,5323	0,5300	0,5278
0,9029	0,5773	0,5749	0,5725	0,5702	0,5678
1,031	0,6224	0,6199	0,6174	0,6149	0,6123
1,2045	0,6760	0,6733	0,6706	0,6679	0,6652
1,3541	0,7170	0,7141	0,7112	0,7083	0,7054
1,5272	0,7581	0,7551	0,7522	0,7492	0,7462
1,7483	0,8046	0,8015	0,7983	0,7952	0,7920
1,9947	0,8487	0,8454	0,8421	0,8388	0,8355
2,2688	0,8904	0,8870	0,8836	0,8801	0,8767
2,617	0,9353	0,9317	0,9282	0,9247	0,9212
3,0847	0,9847	0,9810	0,9773	0,9736	0,9699
3,7312	1,038	1,034	1,030	1,026	1,022
4,693	1,095	1,091	1,087	1,083	1,079
6,083	1,152	1,148	1,144	1,140	1,135
8,2693	1,208	1,204	1,200	1,196	1,191
11,2322	1,254	1,249	1,245	1,240	1,236
19,4465	1,312	1,307	1,303	1,298	1,294

Таблица 70
Соотношение между концентрациями для растворов ИЖ-1
в ДМСО в интервале температур 45 - 65 °С

m, моль/кг растворителя	C, моль/л				
	45°C	50°C	55°C	60°C	65°C
0,09975	0,09940	0,09900	0,09850	0,09810	0,09760
0,1998	0,1853	0,1845	0,1836	0,1828	0,1819
0,2999	0,2603	0,2591	0,2580	0,2568	0,2557
0,4	0,3261	0,3247	0,3233	0,3219	0,3204
0,4997	0,3844	0,3827	0,3810	0,3793	0,3776
0,5995	0,4365	0,4346	0,4327	0,4308	0,4289
0,6995	0,4833	0,4812	0,4792	0,4771	0,4750
0,799	0,5256	0,5234	0,5212	0,5190	0,5168
0,9029	0,5654	0,5630	0,5606	0,5583	0,5559
1,031	0,6098	0,6073	0,6048	0,6022	0,5997
1,2045	0,6624	0,6597	0,6570	0,6543	0,6515
1,3541	0,7025	0,6996	0,6967	0,6938	0,6909
1,5272	0,7433	0,7403	0,7373	0,7344	0,7314
1,7483	0,7888	0,7857	0,7825	0,7794	0,7762
1,9947	0,8322	0,8289	0,8256	0,8223	0,8190
2,2688	0,8733	0,8699	0,8665	0,8630	0,8596
2,617	0,9176	0,9141	0,9106	0,9071	0,9036
3,0847	0,9662	0,9625	0,9588	0,9550	0,9513
3,7312	1,018	1,015	1,011	1,007	1,003
4,693	1,075	1,071	1,067	1,063	1,059
6,083	1,131	1,127	1,123	1,119	1,115
8,2693	1,187	1,183	1,179	1,174	1,170
11,2322	1,232	1,227	1,223	1,218	1,214
19,4465	1,289	1,285	1,280	1,276	1,272

Таблица 71
Соотношение между концентрациями для растворов ИЖ-2
в АН в интервале температур 20-40 °С

m, моль/кг растворителя	C, моль/л				
	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C
0,0999	0,07737	0,07685	0,07633	0,07581	0,07529
0,3016	0,2286	0,2271	0,2256	0,2241	0,2226
0,5000	0,3704	0,3681	0,3657	0,3634	0,3610
0,7328	0,5281	0,5248	0,5215	0,5183	0,5150
0,9120	0,6473	0,6435	0,6397	0,6359	0,6320
1,1482	0,7927	0,7881	0,7835	0,7790	0,7744
1,4621	0,9821	0,9769	0,9716	0,9664	0,9611
1,7807	1,156	1,149	1,143	1,137	1,131
1,9931	1,257	1,250	1,244	1,237	1,231
2,0998	1,306	1,299	1,293	1,286	1,279
2,3062	1,402	1,394	1,387	1,380	1,373
2,4408	1,463	1,455	1,448	1,440	1,432
2,6029	1,532	1,524	1,516	1,508	1,500

Таблица 72
Соотношение между концентрациями для растворов ИЖ-2
в АН в интервале температур 45 - 65 °С

m, моль/кг растворителя	C, моль/л				
	45°С	50°С	55°С	60°С	65°С
0,0999	0,07477	0,07425	0,07373	0,07321	0,07268
0,3016	0,2211	0,2196	0,2181	0,2166	0,2151
0,5000	0,3587	0,3564	0,3540	0,3517	0,3493
0,7328	0,5117	0,5084	0,5052	0,5019	0,4986
0,9120	0,6282	0,6244	0,6206	0,6168	0,6130
1,1482	0,7698	0,7652	0,7606	0,7561	0,7515
1,4621	0,9559	0,9506	0,9454	0,9401	0,9349
1,7807	1,125	1,119	1,113	1,106	1,100
1,9931	1,224	1,217	1,211	1,204	1,198
2,0998	1,272	1,265	1,258	1,251	1,245
2,3062	1,365	1,358	1,351	1,344	1,337
2,4408	1,425	1,417	1,409	1,402	1,394
2,6029	1,493	1,485	1,477	1,469	1,461

Таблица 73
Соотношение между концентрациями для растворов ИЖ-2
в ДМСО в интервале температур 20-40 °С

m, моль/кг растворителя	C, моль/л				
	20°С	25°С	30°С	35°С	40°С
0,09941	0,1075	0,1070	0,1065	0,1060	0,1056
0,3399	0,3523	0,3508	0,3492	0,3477	0,3462
0,5782	0,5752	0,5728	0,5703	0,5679	0,5654
0,8206	0,7843	0,7810	0,7778	0,7745	0,7712
0,9996	0,9282	0,9245	0,9207	0,9169	0,9131
1,1535	1,045	1,041	1,037	1,033	1,029
1,2999	1,152	1,147	1,143	1,138	1,133
1,4390	1,249	1,244	1,239	1,234	1,229
1,5917	1,351	1,346	1,341	1,335	1,330
1,7538	1,454	1,448	1,443	1,437	1,432
1,8986	1,543	1,537	1,531	1,525	1,519
2,0787	1,649	1,643	1,636	1,630	1,623

Таблица 74
Соотношение между концентрациями для растворов ИЖ-2
в ДМСО в интервале температур 45 - 65 °С

m, моль/кг растворителя	C, моль/л				
	45°С	50°С	55°С	60°С	65°С
0,09941	0,1051	0,1046	0,1041	0,1037	0,1032
0,3399	0,3446	0,3431	0,3415	0,3400	0,3385
0,5782	0,5630	0,5605	0,5581	0,5556	0,5532
0,8206	0,7680	0,7647	0,7614	0,7582	0,7549
0,9996	0,9093	0,9055	0,9017	0,8979	0,8941
1,1535	1,024	1,020	1,016	1,012	1,008
1,2999	1,129	1,124	1,120	1,115	1,110
1,4390	1,224	1,219	1,214	1,209	1,204
1,5917	1,325	1,319	1,314	1,309	1,303
1,7538	1,426	1,420	1,415	1,409	1,404
1,8986	1,513	1,507	1,502	1,496	1,490
2,0787	1,617	1,611	1,604	1,598	1,592

Таблица 75
Изменение температуры в процессе ВЧ нагревания водных растворов хлорида натрия

Время, с	Концентрация, моль/л							
	0	0,5	1,0	1,5	2	3	4	5
0	25	25	25	25	25	25	25	25
10	28	28	28	28	28	28	28	28
20	31	31	32	32	31	31	31	30
30	34	35	35	35	35	34	33	33
40	37	38	38	38	38	37	36	35
50	40	41	41	41	41	40	39	38
60	43	44	45	45	44	43	42	41
70	46	47	48	48	47	46	45	43
80	49	51	51	51	51	49	47	46
V, Град/с	0,30	0,31	0,33	0,33	0,32	0,30	0,28	0,26

Таблица 76

Изменение температуры в процессе ВЧ нагревания водных растворов хлорида магния

Время, с	Концентрация, моль/л						
	0	0,5	1,0	1,5	2	2,5	3
0	25	25	25	25	25	25	25
10	28	28	28	28	28	28	28
20	31	31	32	31	31	31	31
30	34	35	35	35	35	34	34
40	37	38	39	38	38	37	37
50	40	41	42	41	41	41	40
60	43	44	45	44	44	43	43
70	46	47	49	47	47	46	46
80	49	51	52	51	51	50	49
V, Град/с	0,30	0,32	0,34	0,32	0,31	0,305	0,30

Таблица 77

Изменение температуры в процессе ВЧ нагревания водных растворов гидроксида калия

Время, с	Концентрация, моль/л							
	1	2	3	4	6	8	10	12
0	25	25	25	25	25	25	25	25
10	28	27	27	27	27	27	27	27
20	31	30	30	29	29	29	29	29
30	34	33	32	32	31	31	31	31
40	37	35	34	34	33	33	33	33
50	39	37	36	36	35	35	35	35
60	42	40	39	38	37	37	37	37
70	45	43	41	40	40	39	39	39
80	49	45	44	43	42	41	41	41
V, Град/с	0,29	0,25	0,23	0,22	0,21	0,20	0,20	0,20

Таблица 78

Изменение температуры в процессе ВЧ нагревания водных растворов серной кислоты

Время, с	Концентрация, моль/л							
	1	2	3	4	6	8	10	12
0	25	25	25	25	25	25	25	25
10	27	27	27	27	27	27	27	27
20	30	29	29	29	29	29	30	30
30	32	31	31	31	31	32	32	33
40	34	33	33	33	33	34	35	35
50	36	35	35	35	35	36	37	37
60	39	37	37	37	37	38	39	40
70	41	40	39	39	40	40	42	43
80	43	42	41	40	42	43	44	45
V, Град/с	0,23	0,21	0,20	0,19	0,21	0,22	0,24	0,25

Таблица 79
Изменение температуры в процессе ВЧ нагревания водных растворов мочевины,
0,1 – 2,5 моль/л

Время, с	С, моль/л					
	0,1	0,5	1	1,5	2	2,5
0	25	25	25	25	25	25
10	28	28	28	28	28	28
20	31	32	32	32	31	31
30	34	35	35	35	34	34
40	37	37	37	37	38	38
50	40	42	42	42	42	42
60	43	43	43	43	43	43
70	46	46	46	47	47	47
80	49	50	50	50	50	50
V, Град/с	0,30	0,305	0,305	0,310	0,315	0,315

Таблица 80
Изменение температуры в процессе ВЧ нагревания водных растворов мочевины, 3 - 8 моль/л

Время, с	С, моль/л					
	3	4	5	6	7	8
0	25	25	25	25	25	25
10	28	28	28	28	28	28
20	31	32	32	32	32	32
30	35	36	35	35	35	36
40	38	38	38	39	39	39
50	41	41	41	42	43	43
60	44	45	45	45	46	46
70	47	48	48	49	49	49
80	51	51	51	52	52	53
V, Град/с	0,32	0,325	0,33	0,34	0,345	0,35

Таблица 81
Изменение температуры в процессе ВЧ нагревания водных растворов ацетона

Время, с	Содержание ацетона, объемн. %									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
0	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
10	28	29	30	29	29	28	27	27	26	26
20	32	33	35	33	32	31	30	29	28	27
30	36	37	40	38	36	35	32	31	28	28
40	39	41	45	42	39	38	35	33	30	29
50	43	45	50	46	43	41	37	35	32	30
60	46	49	55	50	47	44	39	37	33	32
70	49	53	60	54	50	47	42	39	34	33
80	53	57	65	59	54	51	44	40	35	34
V, Град/с	0,35	0,40	0,50	0,42	0,36	0,31	0,24	0,19	0,13	0,11

Таблица 82
Изменение температуры в процессе ВЧ нагревания смесей водных растворов ДМСО

Время, с	Содержание ДМСО, объемн. %									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
0	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
10	28	28	29	28	29	29	29	29	29	29
20	31	32	32	33	33	34	34	33	33	33
30	35	35	36	37	37	37	37	37	37	37
40	38	39	39	41	41	42	42	42	42	41
50	41	42	43	44	45	46	46	46	46	45
60	44	45	47	48	49	51	51	51	50	50
70	47	49	50	52	53	55	55	54	54	54
80	51	52	54	56	57	59	59	59	59	58
V, Град/с	0,32	0,34	0,36	0,39	0,40	0,43	0,43	0,425	0,42	0,41

Таблица 83
Изменение температуры в процессе ВЧ нагревания водных растворов ДМФА

Время, с	Содержание ДМФА, объемн. %									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
0	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
10	28	28	29	29	29	29	29	29	28	28
20	31	32	33	34	33	33	32	32	32	31
30	35	35	37	37	37	37	36	36	35	34
40	38	39	41	42	42	41	40	39	38	37
50	41	42	45	46	46	45	44	43	41	39
60	44	45	49	51	50	50	48	47	45	42
70	47	49	53	55	54	54	52	50	48	45
80	51	52	57	59	59	58	55	54	51	49
V, Град/с	0,32	0,34	0,40	0,43	0,42	0,41	0,38	0,36	0,33	0,29

Таблица 84
Значения приведенной ЭП (κ/κ_{\max}) и приведенной концентрации (c/c_{\max}) для растворов ИЖ-1 в АН при температурах 20 °С, 25 °С, 30 °С и 35 °С

20 °С		25 °С		30 °С		35 °С	
κ/κ_{\max}	c/c_{\max}	κ/κ_{\max}	c/c_{\max}	κ/κ_{\max}	c/c_{\max}	κ/κ_{\max}	c/c_{\max}
0,1231	0,03358	0,1200	0,03286	0,1173	0,03281	0,1155	0,03268
0,4012	0,1406	0,3926	0,1374	0,3852	0,1376	0,3793	0,1369
0,7197	0,3307	0,7060	0,3232	0,6947	0,3230	0,6854	0,3218
0,9253	0,5676	0,9140	0,5555	0,9061	0,5553	0,9010	0,5529
0,9690	0,6581	0,9591	0,6439	0,9510	0,6439	0,9446	0,6414
0,9978	0,7587	0,9881	0,7427	0,9804	0,7422	0,9748	0,7396
1,010	0,8786	1,003	0,8597	0,9974	0,8596	0,9940	0,8566
1,010	1,000	1,003	0,9785	0,9988	0,9784	0,9960	0,9751
0,9978	1,130	0,9954	1,107	0,9940	1,107	0,9927	1,104
0,9713	1,283	0,9707	1,257	0,9715	1,257	0,9722	1,254
0,9355	1,448	0,9358	1,418	0,9361	1,419	0,9369	1,415
0,8825	1,615	0,8842	1,582	0,8870	1,583	0,8914	1,580
0,8179	1,798	0,8253	1,761	0,8311	1,762	0,8375	1,758
0,7397	2,010	0,7497	1,969	0,7588	1,971	0,7669	1,966

Таблица 85

Значения приведенной ЭП (κ/κ_{\max}) и приведенной концентрации (c/c_{\max}) для растворов ИЖ-1 в АН при температурах 40 °С, 45 °С, 50 °С и 55 °С

40 °С		45 °С		50 °С		55 °С	
κ/κ_{\max}	c/c_{\max}	κ/κ_{\max}	c/c_{\max}	κ/κ_{\max}	c/c_{\max}	κ/κ_{\max}	c/c_{\max}
0,1133	0,03063	0,1114	0,02952	0,1102	0,02946	0,1086	0,02943
0,3752	0,1282	0,3693	0,1238	0,3650	0,1235	0,3617	0,1232
0,6777	0,3018	0,6719	0,2909	0,6667	0,2906	0,6626	0,2903
0,8965	0,5188	0,8930	0,5000	0,8904	0,4997	0,8876	0,4992
0,9395	0,6016	0,9355	0,5797	0,9335	0,5796	0,9323	0,5788
0,9704	0,6937	0,9677	0,6688	0,9657	0,6681	0,965	0,6676
0,9916	0,8035	0,9906	0,7747	0,9903	0,7743	0,9905	0,7734
0,9941	0,9147	0,9935	0,8819	0,9936	0,8815	0,9941	0,8805
0,9928	1,036	0,9935	1,000	0,9952	1,000	0,9978	1,000
0,9735	1,177	0,9751	1,136	0,9777	1,136	0,9817	1,136
0,9383	1,329	0,9401	1,282	0,9428	1,283	0,9463	1,283
0,8959	1,483	0,9016	1,431	0,9079	1,431	0,9146	1,431
0,8443	1,651	0,8511	1,593	0,8582	1,593	0,8663	1,594
0,7746	1,847	0,7931	1,782	0,7988	1,783	0,8044	1,783

Таблица 86

Значения приведенной ЭП (κ/κ_{\max}) и приведенной концентрации (c/c_{\max}) для растворов ИЖ-1 в АН при температурах 60 °С и 65 °С

60 °С		65 °С		60 °С		65 °С	
κ/κ_{\max}	c/c_{\max}	κ/κ_{\max}	c/c_{\max}	κ/κ_{\max}	c/c_{\max}	κ/κ_{\max}	c/c_{\max}
0,1076	0,02937	0,1068	0,02935	0,9956	0,8801	0,998	0,8797
0,3587	0,1233	0,3559	0,1230	1,002	1,000	1,007	1,000
0,6593	0,2900	0,6568	0,2894	0,9857	1,136	0,9913	1,136
0,886	0,4985	0,8855	0,4981	0,9510	1,283	0,9562	1,283
0,9326	0,5783	0,9344	0,5778	0,9202	1,431	0,9254	1,432
0,9649	0,6672	0,9652	0,6666	0,8756	1,594	0,8860	1,595
0,9912	0,773	0,9918	0,7723	0,8245	1,784	0,8219	1,784

Таблица 87

Значения приведенной ЭП (κ/κ_{\max}) и приведенной концентрации (c/c_{\max}) для растворов ИЖ-1 в ДМСО при температурах 20 °С, 25 °С, 30 °С и 35 °С

20 °С		25 °С		30 °С		35 °С	
κ/κ_{\max}	c/c_{\max}	κ/κ_{\max}	c/c_{\max}	κ/κ_{\max}	c/c_{\max}	κ/κ_{\max}	c/c_{\max}
0,4819	0,2058	0,4690	0,2059	0,4571	0,2057	0,4460	0,1892
0,7262	0,3839	0,7109	0,3838	0,6965	0,3837	0,6833	0,3528
0,8614	0,5389	0,8495	0,5389	0,8385	0,5387	0,8280	0,4955
0,9382	0,6752	0,9290	0,6751	0,9197	0,6750	0,9110	0,6208
0,9831	0,7960	0,9771	0,7958	0,9671	0,7957	0,9749	0,7317
1,000	0,9034	0,9974	0,9032	0,9948	0,9032	0,9922	0,8306
1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	0,9998	0,9196
0,9923	1,087	0,9952	1,087	0,9978	1,087	1,000	1,000
0,9747	1,170	0,9791	1,169	0,9831	1,170	0,9867	1,076
0,9488	1,261	0,9559	1,261	0,9618	1,261	0,9673	1,160
0,9009	1,370	0,9113	1,370	0,9210	1,370	0,9300	1,260
0,8600	1,453	0,8679	1,453	0,8782	1,453	0,8895	1,336
0,8063	1,536	0,8228	1,536	0,8352	1,537	0,8458	1,414

Таблица 88

Значения приведенной ЭП (κ/κ_{\max}) и приведенной концентрации (c/c_{\max}) для растворов ИЖ-1 в ДМСО при температурах 40 °С, 45 °С, 50 °С и 55 °С

40 °С		45 °С		50 °С		55 °С	
κ/κ_{\max}	c/c_{\max}	κ/κ_{\max}	c/c_{\max}	κ/κ_{\max}	c/c_{\max}	κ/κ_{\max}	c/c_{\max}
0,4348	0,1893	0,4246	0,1891	0,4152	0,1891	0,4067	0,1890
0,6701	0,3526	0,6584	0,3525	0,6481	0,3525	0,6385	0,3523
0,8165	0,4953	0,8059	0,4952	0,7959	0,4950	0,7866	0,4950
0,9017	0,6207	0,8938	0,6204	0,8869	0,6204	0,8804	0,6203
0,9663	0,7315	0,9584	0,7314	0,9510	0,7312	0,9441	0,7310
0,9878	0,8304	0,9838	0,8305	0,9802	0,8303	0,9768	0,8302
0,9975	0,9197	0,9955	0,9195	0,9936	0,9194	0,9918	0,9194
1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
0,9881	1,076	0,9895	1,076	0,9907	1,076	0,9920	1,076
0,9709	1,160	0,9747	1,160	0,9787	1,160	0,9827	1,160
0,9365	1,260	0,9426	1,260	0,9483	1,260	0,9537	1,261
0,8993	1,336	0,9088	1,337	0,9173	1,337	0,9241	1,337
0,8545	1,414	0,8639	1,414	0,8740	1,414	0,8844	1,415

Таблица 89

Значения приведенной ЭП (κ/κ_{\max}) и приведенной концентрации (c/c_{\max}) для растворов ИЖ-1 в ДМСО при температурах 60 °С и 65 °С

60 °С		65 °С		60 °С		65 °С	
κ/κ_{\max}	c/c_{\max}	κ/κ_{\max}	c/c_{\max}	κ/κ_{\max}	c/c_{\max}	κ/κ_{\max}	c/c_{\max}
0,3989	0,1890	0,3918	0,1889	1,000	1,000	1,000	1,000
0,6291	0,3522	0,6192	0,3520	0,9931	1,076	0,9942	1,076
0,7779	0,4948	0,7697	0,4948	0,9864	1,160	0,9896	1,160
0,8737	0,6202	0,8657	0,6200	0,9588	1,261	0,9636	1,261
0,9374	0,7308	0,9306	0,7307	0,9285	1,337	0,9299	1,337
0,9736	0,8301	0,9706	0,8299	0,8943	1,415	0,9025	1,415
0,9901	0,9193	0,9886	0,9191	-	-	-	-

Таблица 90

Значения приведенной ЭП (κ/κ_{\max}) и приведенной концентрации (c/c_{\max}) для растворов ИЖ-2 в АН при температурах 20 °С, 25 °С, 30 °С и 35 °С

20 °С		25 °С		30 °С		35 °С	
κ/κ_{\max}	c/c_{\max}	κ/κ_{\max}	c/c_{\max}	κ/κ_{\max}	c/c_{\max}	κ/κ_{\max}	c/c_{\max}
0,3241	0,06970	0,3154	0,07050	0,3072	0,06677	0,2998	0,06667
0,5969	0,2059	0,5854	0,2083	0,5742	0,1973	0,5638	0,1971
0,7375	0,3337	0,7250	0,3377	0,7128	0,3199	0,7015	0,3196
0,8336	0,4758	0,8195	0,4815	0,8064	0,4562	0,7948	0,4558
0,9161	0,5832	0,9071	0,5904	0,8975	0,5596	0,8881	0,5592
0,9611	0,7141	0,9535	0,7230	0,9464	0,6854	0,9407	0,6851
1,002	0,8848	1,000	0,8962	0,9980	0,8499	0,9961	0,8499
0,9979	1,041	0,9997	1,054	1,000	1,000	1,000	1,000
0,9919	1,132	0,9941	1,147	0,9948	1,088	0,9951	1,088
0,9869	1,177	0,9922	1,192	0,9956	1,131	0,9982	1,131
0,9825	1,263	0,9864	1,279	0,9896	1,213	0,9928	1,214
0,9748	1,318	0,9800	1,335	0,9841	1,266	0,9880	1,266
0,9671	1,380	0,9742	1,398	0,9799	1,326	0,9853	1,327

Таблица 91

Значения приведенной ЭП (κ/κ_{\max}) и приведенной концентрации (c/c_{\max}) для растворов ИЖ-2 в АН при температурах 40 °С, 45 °С, 50 °С и 55 °С

40 °С		45 °С		50 °С		55 °С	
κ/κ_{\max}	c/c_{\max}	κ/κ_{\max}	c/c_{\max}	κ/κ_{\max}	c/c_{\max}	κ/κ_{\max}	c/c_{\max}
0,2929	0,05907	0,2864	0,05897	0,2804	0,05888	0,2748	0,05859
0,5535	0,1747	0,5433	0,1744	0,5333	0,1741	0,5234	0,1733
0,6904	0,2832	0,6796	0,2829	0,6691	0,2826	0,6590	0,2813
0,7841	0,4041	0,7742	0,4035	0,7649	0,4032	0,7561	0,4015
0,8781	0,4959	0,8675	0,4954	0,8565	0,4952	0,8453	0,4932
0,9355	0,6076	0,9309	0,6071	0,9262	0,6068	0,9210	0,6045
0,9938	0,7541	0,9909	0,7539	0,9875	0,7538	0,9834	0,7513
0,9992	0,8874	0,9979	0,8871	0,9964	0,8872	0,9953	0,8841
0,9945	0,9656	0,9935	0,9653	0,9922	0,9654	0,9913	0,9623
0,9995	1,003	1,000	1,003	1,000	1,003	1,000	1,000
0,9952	1,077	0,9969	1,077	0,9977	1,077	0,9980	1,074
0,9914	1,124	0,9942	1,124	0,9965	1,124	0,9981	1,120
0,9898	1,177	0,9936	1,177	0,9966	1,177	0,9988	1,173

Таблица 92

Значения приведенной ЭП (κ/κ_{\max}) и приведенной концентрации (c/c_{\max}) для растворов ИЖ-2 в АН при температурах 60 °С и 65 °С

60 °С		65 °С		60 °С		65 °С	
κ/κ_{\max}	c/c_{\max}	κ/κ_{\max}	c/c_{\max}	κ/κ_{\max}	c/c_{\max}	κ/κ_{\max}	c/c_{\max}
0,2697	0,05840	0,2658	0,05810	0,9945	0,8826	0,9976	0,8795
0,5136	0,1728	0,5054	0,1719	0,9906	0,9607	0,9936	0,9573
0,6492	0,2806	0,6418	0,2792	1,000	0,9983	1,0035	0,9948
0,7472	0,4004	0,7402	0,3986	0,9975	1,072	0,9995	1,068
0,8336	0,4921	0,8241	0,4900	0,9982	1,118	0,9994	1,114
0,9142	0,6032	0,9075	0,6007	0,9998	1,172	1,002	1,168
0,9784	0,7500	0,9755	0,7473	-	-	-	-

Таблица 93

Значения приведенной ЭП (κ/κ_{\max}) и приведенной концентрации (c/c_{\max}) для растворов ИЖ-2 в ДМСО при температурах 20 °С, 25 °С, 30 °С и 35 °С

20 °С		25 °С		30 °С		35 °С	
κ/κ_{\max}	c/c_{\max}	κ/κ_{\max}	c/c_{\max}	κ/κ_{\max}	c/c_{\max}	κ/κ_{\max}	c/c_{\max}
0,3044	0,1028	0,2981	0,1028	0,2909	0,1027	0,2847	0,1026
0,6707	0,3370	0,6602	0,3369	0,6478	0,3367	0,6373	0,3367
0,8522	0,5502	0,8454	0,5501	0,8341	0,5500	0,8239	0,5499
0,9501	0,7502	0,9483	0,7501	0,9399	0,7500	0,9323	0,7500
0,9780	0,8879	0,9811	0,8879	0,9780	0,8878	0,9750	0,8879
0,9935	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
0,9644	1,102	0,9766	1,102	0,9802	1,102	0,9832	1,102
0,9518	1,195	0,9657	1,195	0,9726	1,195	0,9793	1,195
0,9278	1,292	0,9463	1,293	0,9575	1,293	0,9676	1,293
0,9036	1,391	0,9274	1,391	0,9433	1,391	0,9575	1,392
0,8765	1,476	0,9037	1,477	0,9210	1,477	0,9363	1,477
0,8420	1,577	0,8702	1,578	0,8904	1,578	0,9091	1,578

Таблица 94

Значения приведенной ЭП (κ/κ_{\max}) и приведенной концентрации (c/c_{\max}) для растворов ИЖ-2 в ДМСО при температурах 40 °С, 45 °С, 50 °С и 55 °С

40 °С		45 °С		50 °С		55 °С	
κ/κ_{\max}	c/c_{\max}	κ/κ_{\max}	c/c_{\max}	κ/κ_{\max}	c/c_{\max}	κ/κ_{\max}	c/c_{\max}
0,2792	0,1027	0,2743	0,1026	0,2698	0,1022	0,2646	0,08936
0,6280	0,3366	0,6195	0,3364	0,6116	0,3352	0,6017	0,2931
0,8146	0,5497	0,8061	0,5496	0,7981	0,5476	0,7875	0,4791
0,9257	0,7498	0,9204	0,7498	0,9162	0,7471	0,9090	0,6536
0,9722	0,8878	0,9696	0,8877	0,9671	0,8847	0,9613	0,7740
1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	0,9967	0,9964	0,8720
0,9865	1,102	0,9904	1,102	0,9947	1,098	0,9950	0,9609
0,9859	1,195	0,9923	1,195	0,9983	1,191	1,000	1,042
0,9769	1,293	0,9855	1,293	0,9935	1,289	0,9972	1,128
0,9704	1,392	0,9814	1,392	0,9928	1,388	0,9990	1,214
0,9508	1,477	0,9649	1,477	0,9786	1,473	0,9878	1,289
0,9268	1,578	0,9437	1,579	0,9599	1,574	0,9717	1,377

Таблица 95

Значения приведенной ЭП (κ/κ_{\max}) и приведенной концентрации (c/c_{\max}) для растворов ИЖ-2 в ДМСО при температурах 60 °С и 65 °С

60 °С		65 °С		60 °С		65 °С	
κ/κ_{\max}	c/c_{\max}	κ/κ_{\max}	c/c_{\max}	κ/κ_{\max}	c/c_{\max}	κ/κ_{\max}	c/c_{\max}
0,2584	0,08570	0,2523	0,08564	0,9892	0,9214	0,9799	0,9213
0,5894	0,2810	0,5771	0,2809	0,9962	0,9993	0,9908	0,9993
0,7736	0,4592	0,7595	0,4591	0,9960	1,081	0,9941	1,082
0,8976	0,6266	0,8846	0,6265	1,000	1,165	1,000	1,165
0,9513	0,7421	0,9413	0,7420	0,9908	1,236	0,9906	1,236
0,9884	0,8361	0,9802	0,8361	0,9780	1,321	0,9825	1,321

Таблица 96

Экспериментальные и рассчитанные с использованием уравнения (4.3) величины удельной ЭП растворов ИЖ-1 в ДМСО

c , моль/л	t , °С	$\kappa_{\text{эксп}} \cdot 10^3$, См/см	$\kappa_{\text{расч}} \cdot 10^3$, См/см	δ , %
0,1853	45	3,654	3,624	0,8
0,2649	25	2,996	2,983	0,4
0,3290	35	4,080	4,045	0,9
0,3929	20	3,036	3,017	0,6
0,4365	45	5,460	5,467	0,1
0,4750	65	7,908	7,967	0,7
0,5278	40	5,002	4,981	0,4
0,5702	35	4,420	4,425	0,1
0,6174	30	3,838	3,772	1,7
0,6597	50	5,807	5,790	0,3
0,7025	45	5,044	5,111	1,3
0,7433	45	4,795	4,958	3,4

Таблица 97
 Экспериментальные и рассчитанные с использованием уравнения (4.4) величины
 удельной ЭП растворов ИЖ-2 в АН

с, моль/л	t, °С	$\kappa_{\text{эксп}} \cdot 10^2$, См/см	$\kappa_{\text{расч}} \cdot 10^2$, См/см	δ , %
0,2241	35	1,369	1,399	2,2
0,3564	50	1,945	1,949	0,2
0,5215	30	1,838	1,847	0,5
0,6206	55	2,602	2,581	0,8
0,7652	50	2,693	2,665	1,0
0,9769	25	2,133	2,139	0,3
1,106	60	3,237	3,264	0,8
1,257	20	1,974	1,973	0,1
1,279	40	2,582	2,576	0,2
1,337	65	3,425	3,403	0,7
1,448	30	2,243	2,268	1,1
1,524	25	2,077	2,024	2,6

Таблица 98
 Экспериментальные и рассчитанные с использованием уравнения (4.5) величины
 удельной ЭП растворов ИЖ-2 в ДМСО

с, моль/л	t, °С	$\kappa_{\text{эксп}} \cdot 10^2$, См/см	$\kappa_{\text{расч}} \cdot 10^2$, См/см	δ , %
0,1060	35	0,2831	0,2736	3,3
0,3400	60	0,9401	0,9335	0,7
0,5728	25	0,6700	0,6605	1,4
0,7778	30	0,8377	0,8326	0,6
0,9131	40	1,071	1,076	0,4
1,020	50	1,330	1,322	0,6
1,152	20	0,6780	0,7013	3,4
1,224	45	1,204	1,201	0,2
1,314	55	1,452	1,451	0,1
1,432	40	1,069	1,045	2,3
1,490	65	1,724	1,712	0,7
1,623	40	1,021	1,004	1,6