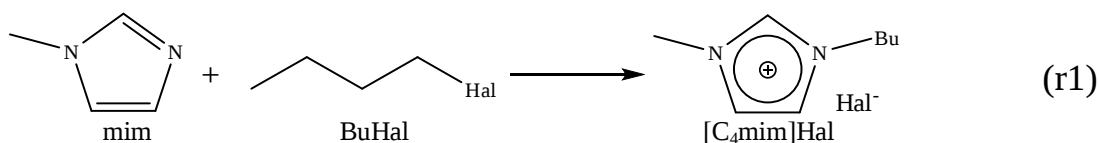


Е. В. Павлечко, А. Г. Кабо, А. В. Блохин, Г. Я. Кабо

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ПОДОБИЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ С КАТИОНОМ 1-АЛКИЛ-3- МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ И СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Энтальпии реакции синтеза галогенидов 1-бутил-3-метилимидазолия (*mim*)



являются ключевыми величинами в термодинамике ионных жидкостей (ИЖ). Значения $\Delta_f H$ необходимы для проектирования реакторов синтеза, в которых реализуются сильно экзотермичные процессы (*r1*), а также расчета $\Delta_f H$ ИЖ, их энтальпий испарения $\Delta_{\text{исп}} H$ и давления насыщенного пара.

Существует несколько фундаментальных проблем в определении энтальпии образования ИЖ из калориметрических измерений. При калориметрическом определении энтальпии сгорания ИЖ требуются высокочистые образцы ИЖ, поскольку калориметрия сгорания особенно чувствительна к девальвированным примесям – H_2O , CO_2 , N_2 и т. п. Высокая гигроскопичность и способность растворять компоненты воздуха усложняет методику подготовки проб для сжигания. Одновременное присутствие в составе ИЖ элементов P, F, Cl, Br, S, B препятствует однозначной интерпретации результатов калориметрии сгорания из-за неопределенности состава продуктов сгорания. Реакционная калориметрия сопряжена с необходимостью выбора приемлемых для калориметрии кинетических условий и определения энтальпии растворения исходных смесей и продуктов реакции. Перечисленные выше объективные обстоятельства препятствуют массовым определениям энтальпии образования ИЖ, и поэтому актуально создание расчетных процедур для оценки $\Delta_f H$ ИЖ в конденсированном состоянии.

До сих пор по результатам калориметрических измерений энтальпий сгорания были получены величины $\Delta_f H$ четырех ИЖ, содержащих только атомы C, H, O, N [1–3]. В нескольких работах [4–7] сообщалось об оценке энтальпий реакций (*r1*) без необходимой в таких случаях информации

об образцах, методике измерений и расчетных процедурах, позволяющей судить о достоверности экспериментальных результатов.

В данной работе в изопериболическом калориметре малого объема были определены энтальпия реакции (r_1) для $\text{Hal} = \text{Br}$ и I , энтальпии смешения $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Hal} + \text{mim}$. Термодинамические характеристики $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Hal}$ и реакций с их участием были вычислены с использованием полученных экспериментальных данных. Предложены простые корреляционные уравнения для расчета энтальпий образования солей с катионом 1-алкил-3-метилимидазолия в кристаллическом и жидком состоянии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В исследовании использовались коммерческие образцы *mim* (0,998 мол.), BuBr (0,999 мол.) и BuI (0,996 мол.). Для синтеза ионных жидкостей в герметично закрытой круглодонной колбе смешивали *mim* с 20 % избытком соответствующего галогеналкана и выдерживали реакционную смесь при $t = 35\text{--}50\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 ч. Избыток реагентов удаляли путем выдерживания в вакууме $<50\text{ Па}$ при $t < 85\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20–24 ч. Чистота полученных таким образом образцов составила $>0,98$ мол. %.

Схема изопериболического реакционного калориметра, использованного в данной работе, представлена на рис. 1. Калориметр может быть использован для определения тепловых эффектов от 6 до 1000 Дж. Инструментальная погрешность определения подъема температуры не превышает $\pm 0,2\text{ мК}$. По окончании опыта реакционную смесь охлаждали до 290 К и разбавляли водой. Избыток *mim* титровали 0,100 М HNO_3 .

Теплоемкость, энтальпию и температуру плавления веществ измеряли в адиабатическом калориметре [8]. Погрешность измерения теплоемкости не превышает $\pm 4 \cdot 10^{-3} C_p$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Изменение температуры в типичном калориметрическом опыте показано на рис. 2. При добавлении *mim* к BuI наблюдается понижение температуры обусловленное эндотермическим процессом смешения. Затем наблюдается рост температуры, связанный с протеканием экзотермической реакции кватернизации. В калориметрических опытах конечным состоянием системы является раствор, содержащий, кроме ИЖ, избыток *mim* и небольшое количество BuHal . Энтальпии смешения $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Hal}$ с растворами *mim* + $x\text{BuHal}$, необходимые для расчета стандартной энтальпии реакций синтеза также были определены по результатам калориметрических измерений. Полученные значения $\Delta_r H_m^0$ для ИЖ, находящихся в жидкой фазе, представлены в табл. 1. Для пересчета получен-

ных значений $\Delta_r H_m^0$ от температур, близких к 334 К, к 298 К использовались значения теплоемкости участвующих веществ, полученных в адиабатическом калориметре.

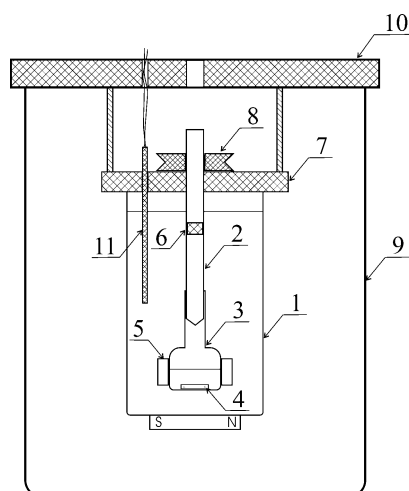


Рис. 1. Схема изопериболического калориметра:

(1) калориметрический сосуд, (2) емкость для реагента №1 / ось мешалки сосуда, (3) емкость для реагента №2 -- реакционный сосуд, (4) якорь магнитной мешалки реакционной смеси, (5) лопастная мешалка калориметрического сосуда, (6) пробка/поршень, (7) крышка калориметрического сосуда, (8) шкив привода мешалки калориметрического сосуда, (9) термостатированная оболочка с крышкой (10), (11) термометр сопротивления Pt500

Значения стандартной молярной энтальпии образования кристаллических и жидких $[C_4mim]NaI$ при $T = 298$ К, найденные по результатам данной работы, приведены в табл. 1.

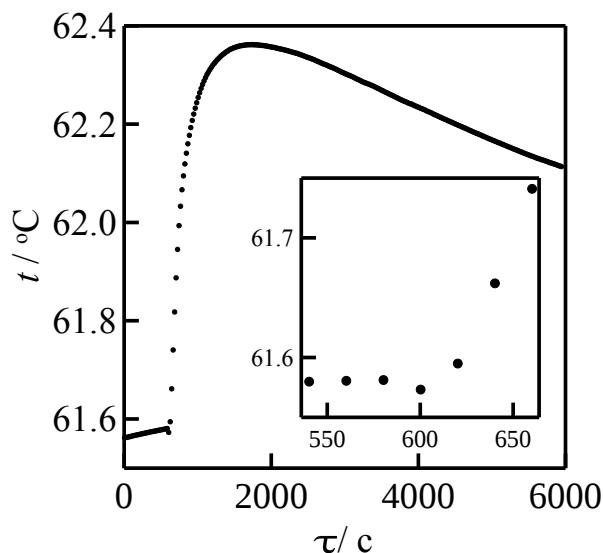


Рис. 2. Изменение температуры в типичном калориметрическом опыте для $NaI = I$

Таблица 1

Термодинамические характеристики, полученные из калориметрических опытов

Свойство	Hal = Br	Hal = I
$-\Delta_f H_m^\circ / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$87,7 \pm 1,6$	$100,1 \pm 1,2$
$-\Delta_f H_m^\circ([\text{C}_4\text{mim}]\text{Hal} (\text{ж})) / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	158 ± 5	119 ± 6
$-\Delta_f H_m^\circ([\text{C}_4\text{mim}]\text{Hal} (\text{кр})) / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	178 ± 5	138 ± 6

ОБСУЖДЕНИЕ

Между энтальпиями образования солей щелочных металлов существует корреляция вида

$$\Delta_f H_{m,298}^\circ(\text{MeAn}) / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1} = A + (\Delta_f H_{m,298}^\circ(\text{KAn}) / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}), \quad (1)$$

где Me – ионы щелочных металлов, A – эмпирический параметр, зависящий от Me. Для корреляции с Me = Na $A = 26.2 \pm 6.6$, стандартная ошибка регрессии составляет $13 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а максимальное отклонение $33 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ наблюдается для NaF. Данная корреляция удовлетворительно выполняется для солей Na, Rb, Cs. Однако для солей Li корреляция (1) описывает экспериментальные данные значительно хуже, вероятно, из-за его меньшего ионного радиуса. В общем случае наклон прямой в уравнении (1) может быть не равен единице.

Мы применили аналогичную корреляцию для ИЖ с катионом 1-бутил-3-метилимидазолия в кристаллическом и жидком состоянии:

$$\Delta_f H_{m,298}^\circ(\text{MeAn}) / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1} = A + 0.86(\Delta_f H_{m,298}^\circ(\text{KAn}) / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}). \quad (2)$$

Ее параметры были найдены на основании литературных и полученных в настоящей работе данных для трех ИЖ с указанным катионом. Значение коэффициента A равно 150 для кристаллов и 168 для жидкостей. Данные корреляции были использованы для оценки энтальпий образования ИЖ (табл. 2).

Таблица 2

Стандартные молярные энтальпии ИЖ, оцененные по уравнению (2)

An	$\frac{-\Delta_f H_{m,298}^\circ([\text{C}_4\text{mim}]\text{An}, \text{ж})}{\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}}$	$\frac{-\Delta_f H_{m,298}^\circ([\text{C}_4\text{mim}]\text{An}, \text{кр})}{\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}}$
Cl ⁻	206	225
Br ⁻	169 (158 ± 5) ^a	188 (178 ± 5) ^a
I ⁻	113 (119 ± 6) ^a	132 (138 ± 6) ^a
NO ₃ ⁻	256 (262.7 ± 3.1 [2]) ^a	275 (278.6 ± 3.1 [2]) ^a
BF ₄ ⁻	1452	1471
HSO ₄ ⁻	831	850
H ₂ PO ₄ ⁻	1179	1198
ClO ₄ ⁻	198	217

HCOO ⁻	416	435
CH ₃ COO ⁻	452	471
CNS ⁻	5	24

^a Экспериментальное значение

ЛИТЕРАТУРА

1. *Emel'yanenko V. N., Verevkin S. P., Heintz A., Schick C.* // J. Phys. Chem. B. 2008. Vol. 112. P. 8095–8098.
2. *Strechan A. A., Kabo A. G., Paulechka Y. U.* et al. // Thermochim. Acta. 2008. Vol. 474. P. 25–31.
3. *Emel'yanenko V. N., Verevkin S. P., Heintz A.* // J. Am. Chem. Soc. 2007. Vol. 129. P. 3930–3937.
4. *Waterkamp D. A., Heiland M., Schlüter M.* et al. // Green Chem. 2007. Vol. 9. P. 1084–1090.
5. *Renken A., Hessel V., Löb P.* et al. // Chem. Eng. Proc. 2007. Vol. 46. P. 840–845.
6. *Große Böwing A., Jess A., Wasserscheid P.* // Chem. Ing. Tech. 2005. Vol. 77. P. 1430–1439.
7. *Minnich C. B., Küpper L., Liauw M. A., Greiner L.* // Catalysis Today. 2007. Vol. 126. P. 191–195.
8. *Blokhin A. V., Paulechka Y. U., Kabo G. J.* // J. Chem. Eng. Data. 2006. Vol. 51. P. 1377–1388.

УДК 544.31; 544.27; 544.22

Павлечко Е. В., Кабо А. Г., Блохин А. В., Кабо Г. Я., Термохимическое подобие ионных жидкостей с катионом 1-бутил-3-метилимидазолия и солей щелочных металлов // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 4. Минск, 2008. С.

Энтальпия реакций синтеза иодида и бромиды 1-бутил-3-метилимидазолия, их теплоемкость и параметры плавления определены на основании калориметрических измерений. Стандартная молярная энтальпия образования этих веществ в кристаллическом и жидком состоянии была определена по этим результатам. На основании литературных данных и результатов данной работы было предложено корреляционное уравнение для расчета $\Delta_f H_m^\circ$ веществ с катионом 1-бутил-3-метилимидазолия в кристаллическом и жидком состоянии.

Библиогр. 14 назв., ил. 2, табл. 2.

Paulechka Y. U., Kabo A. G., Blokhin A. V., Kabo G. J., Thermochemical similarity of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids and salts of alkaline metals // Sviridov readings. Iss 6. Minsk, 2010. P.

The enthalpy of the 1-butyl-3-methylimidazolium iodide and bromide synthesis, their heat capacity and parameters of fusion were determined from calorimetric measurements. The standard molar enthalpy of formation for these compounds in the crystal and liquid states were determined from these results. With the use of the literature data and the results obtained in this work, a simple equation for calculation of $\Delta_f H_m^\circ$ for 1-butyl-3-methylimidazolium compounds in the crystalline and liquid states was proposed.