

Е. В. ПАВЛЕЧКО

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Низкотемпературные ионные жидкости (ИЖ) – соли с температурой плавления ниже 100 °С [1]. Большинство современных ИЖ плавятся при $t < 25$ °С. Как правило, ИЖ состоят из объемных асимметричных органических катионов и неорганических или органических анионов.

Для многих веществ данного класса характерны широкий интервал существования в жидком состоянии (до 300 °С), низкое давление насыщенного пара, низкая воспламеняемость, высокая электропроводность, высокая сольватирующая способность по отношению как к органическим, так и неорганическим веществам [2]. ИЖ могут применяться в качестве реакционных сред, электролитов, теплоносителей, смазок, для разделения многокомпонентных систем, растворения полимеров и биополимеров и т. д. Создание процессов с участием ИЖ требует знания их физико-химических свойств, в первую очередь, термодинамических и транспортных. Температуры плавления и стеклования определяют нижний температурный предел возможного использования ИЖ. Знание величин энтальпии и температуры плавления необходимо для создания аккумуляторов тепла, определения коэффициентов активности в смесях с ИЖ и построения фазовых диаграмм «кристалл-жидкость». Данные по теплоемкости применяют для составления энергетического баланса процессов с участием ИЖ, учета влияния температуры на фазовые и химические равновесия с их участием. Кроме того, на основании величин теплоемкости в различных фазах и параметров фазовых переходов проводится расчет термодинамических свойств веществ, таких как энтропия, энтальпия и энергия Гиббса. Термодинамические свойства, в свою очередь, могут быть использованы для анализа химических процессов с участием ИЖ, проверки гипотез о структуре ионов и ионных пар этих веществ, разработки методов компьютерного моделирования и прогнозирования физико-химических свойств ИЖ.

С целью получения комплекса взаимно согласованных физико-химических данных для одной ИЖ, бис(трифторметансульфонил)имида 1-гексил-3-метилимидазолия $[C_6mim]NTf_2$, был выполнен проект ИЮПАК [3]. В проекте принимали участие более 15 исследовательских

групп из разных стран, в том числе лаборатория термодинамики органических веществ НИИ ФХП БГУ. Полученные результаты были недавно представлены в работах [4, 5].

Число ИЖ очень велико, однако термодинамические данные получены для весьма ограниченного числа веществ. В связи с этим особую актуальность приобретает разработка методов оценки физико-химических и, в частности, термодинамических свойств ИЖ. В настоящей работе предложен ряд методов для прогнозирования теплоемкости и параметров плавления веществ данного класса.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ

К настоящему времени теплоемкость была измерена для 90 ИЖ, включающих имидазольные, пиридинные, пирролидинные, аммониевые, фосфониевые ИЖ с различными анионами. На основании анализа имеющихся литературных данных было установлено, что только для 29 из них имеются надежные значения C_p . Они были получены либо методом адиабатической калориметрии, либо в теплопроводящих калориметрах типа Кальве. Погрешность этих результатов не превышает 3,5 %, а в большинстве случаев составляет < 1 %. В то же время, погрешность значений теплоемкости, полученных наиболее распространенным методом дифференциальной сканирующей калориметрии, как правило, превышает 10 %, и только в лучших работах уменьшается до 5 %.

Молярная теплоемкость ИЖ с катионами 1-алкил-3-метилимидазолия $[C_n\text{mim}]An$ и бис(трифторметансульфонил)имидов 1-алкил-1-метилпирролидиния $[C_n\text{MePrl}]NTf_2$ увеличивается с увеличением числа атомов углерода в алкильной цепи (рис. 2). Для $n = 3-14$ наблюдается линейная зависимость. Отклонения вне этого диапазона могут достигать 3,6 %. Значение инкремента на одну CH_2 -группу близко во всех рассмотренных гомологических рядах, а средневзвешенное значение при $T = 298,15$ К составляет 32.5 ± 0.3 Дж·К⁻¹·моль⁻¹. Аналогичные закономерности были получены для других температур. Постоянное значение инкремента на одну CH_2 -группу в широком интервале n подтверждает возможность применения аддитивных процедур для расчета теплоемкости ИЖ.

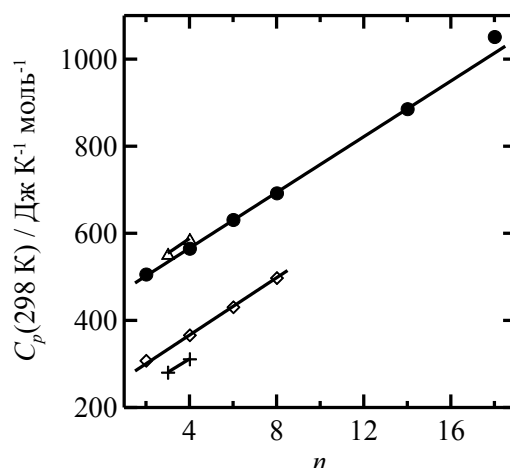


Рис. 2. Изменение теплоемкости ИЖ в гомологических рядах:
+, [C_nmim]Br; ◇, [C_nmim]BF₄; •, [C_nmim]NTf₂; Δ, [C_nMePr]NTf₂

Нами разработана заместительная аддитивная схема для расчета теплоемкости ИЖ в интервале 190–370 К, в которой теплоемкость представлена в виде уравнений вида

$$C_p([C_n\text{Cat}]\text{An}) = C_p([C_6\text{mim}]\text{NTf}_2) + (n - 6)\Delta C_p(\text{H} \rightarrow \text{CH}_3) + \Delta C_p(\text{NTf}_2 \rightarrow \text{An}) + \Delta C_p(\text{Hmim} \rightarrow \text{HCat}), \quad (1)$$

где [C_nCat] – катион с алкильным заместителем *n*-C_nH_{2n+1}, Hmim – катион 1-метилимидазолия. Для описания температурной зависимости C_p([C₆mim]NTf₂) использовали уравнение:

$$C_p([C_6\text{mim}]\text{NTf}_2) = 657,59 - 152,29 \cdot 10^{-2}(T / \text{K}) + 71,677 \cdot 10^{-4}(T / \text{K})^2 - 7,8960 \cdot 10^{-6}(T / \text{K})^3 \quad (2)$$

Параметры ΔC_p аппроксимировали уравнениями вида

$$\Delta C_p / \text{Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} = b + 10^{-2}c(T / \text{K}) + 10^{-4}d(T / \text{K})^2, \quad (3)$$

Величины ΔC_p при T = 298,15 К для предложенной аддитивной схемы представлены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры аддитивной схемы для расчета теплоемкости ИЖ

An ^a	−ΔC _p (NTf ₂ →An) / Дж·К ^{−1} ·моль ^{−1}	An	−ΔC _p (NTf ₂ →An) / Дж·К ^{−1} ·моль ^{−1}	HCat	ΔC _p (Hmim→HCat) / Дж·К ^{−1} ·моль ^{−1}
Br	251,2	AcO	180,9	Me ₃ HN	−4,8
BF ₄	197,7	CF ₃ CO ₂	155,9	MeHPrI	23,7
EtSO ₄	114,0	NO ₃	210,9		33,6 ^б
PF ₆	156,0	N(CN) ₂	188,4		
OTf	136,4				

^a OTf = трифлат; Tos = тозилат; ^б ΔC_p(H→CH₃) в Дж·К^{−1}·моль^{−1}

В работах [6, 7] было показано, что при $T = 298,15$ К существует линейная корреляция между изобарной теплоемкостью ИЖ и их молярным объемом. Однако погрешность использованных в указанных работах экспериментальных данных достигала 10 %, что не позволило оценить качество предложенных корреляций.

На основании критического анализа имеющихся публикаций нами было установлено, что в настоящее время надежные значения теплоемкости и плотности доступны для 19 ИЖ. С использованием этого набора данных было установлено, что объемная теплоемкость ИЖ при некоторой температуре остается постоянной в пределах ± 5 %, а температурная зависимость (C_p/V) в интервале 258–370 К описывается уравнением

$$(C_p/V) / \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{см}^{-3} = 1,951 + 8,33 \cdot 10^{-4}(T / \text{К}). \quad (4)$$

Объемная теплоемкость ИЖ достаточно высока для их эффективного применения в тепловых аккумуляторах. Поскольку (C_p/V) практически не зависит от состава ИЖ, возможность технического применения той или иной ИЖ будет определяться другими параметрами: термической устойчивостью, теплопроводностью, вязкостью и т. п.

ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ И СТЕКЛОВАНИЯ

Известно [8], что основными факторами, влияющими на температуры плавления ИЖ, являются распределение зарядов в ионах, их симметрия, способность образовывать водородные связи и ван-дер-ваальсовы взаимодействия. При этом в настоящее время не существует эффективного метода для количественной оценки $T_{\text{пл}}$ этих жидкостей.

Как правило, при переходе от метильного заместителя в катионе к этильному температура плавления вещества понижается, что обусловлено понижением симметрии иона. При дальнейшем увеличении алкильной цепи температуры плавления изменяются мало до C_8 , а при дальнейшем увеличении длины алкильной цепи $T_{\text{пл}}$ вновь увеличивается (рис. 2) из-за увеличения энергии ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

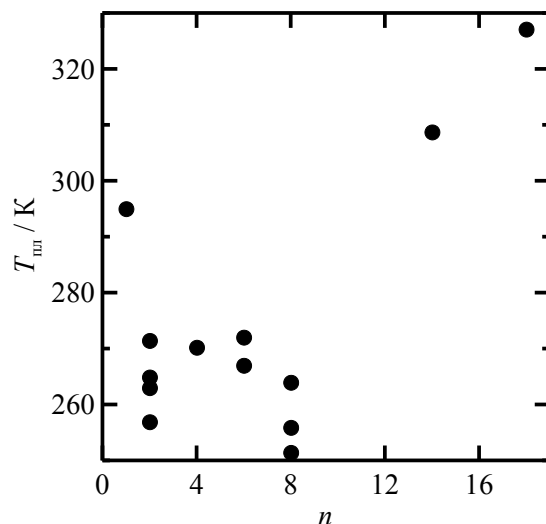


Рис. 2. Изменение температур плавления в ряду $[C_n\text{mim}]\text{NTf}_2$. $T_{\text{пл}}$ $[C_1\text{mim}]\text{NTf}_2$ взята из [9], а $[C_{18}\text{mim}]\text{NTf}_2$ – из [10]

В случае ИЖ, как и молекулярных жидкостей, выполняется эмпирическое соотношение $T_{\text{ст}} / T_{\text{пл}} = 2/3$. Для ИЖ, исследованных методом адиабатической калориметрии, это соотношение находится в пределах 0,62–0,70, если за $T_{\text{пл}}$ принимать максимальное значение среди всех кристаллических модификации данного вещества. Единственная жидкость, которая отклоняется от данного правила, – $[C_8\text{mim}]\text{BF}_4$. Для нее $T_{\text{ст}} / T_{\text{пл}} = 0,78$, что, вероятно, свидетельствует о наличии других кристаллических модификаций в дополнении к обнаруженной в настоящее время модификации с $T_{\text{пл}} = 245,75 \pm 0,01$ К.

СУММА ЭНТРОПИЙ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

Данные по теплоемкости от температур жидкого гелия были определены методом адиабатической калориметрии в нашей лаборатории для ряда ИЖ с катионом 1-алкил-3-метилимидазолия (табл. 2). Энтропии плавления $[C_n\text{mim}]\text{Br}$ увеличиваются с увеличением числа атомов углерода в алкильной цепи. Различные значения инкрементов между парами $[C_2\text{mim}]\text{Br} - [C_3\text{mim}]\text{Br}$ и $[C_3\text{mim}]\text{Br} - [C_4\text{mim}]\text{Br}$ можно объяснить четно-нечетным эффектом. В то же время энтропии плавления наиболее исследованной группы ИЖ $[C_n\text{mim}]\text{NTf}_2$ изменяются нерегулярно. Нам не удалось найти корреляцию между $\Delta_{\text{пл}}S_m$ и какими-либо структурными параметрами или физико-химическими свойствами ИЖ.

Сумма энтропий фазовых переходов в конденсированном состоянии отражает изменение степени разупорядоченности системы при ее переходе из упорядоченного кристалла в жидкость. Эта величина увеличивается

ется с ростом длины алкильной цепи (рис. 3) и в ряду $[C_n\text{mim}]\text{NTf}_2$ описывается зависимостью

$$\Sigma\Delta_{\text{пер}}S_m / \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1} = 83,9 + 0,4896n^2 \quad (5)$$

Инкремент на одну CH_2 -группу, равный $d(\Sigma\Delta_{\text{тр}}S_m)/dn = 0,979n \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$, становится сравнимым с аналогичной величиной для n -алканов ($11 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ [11]) только при $n > 10$.

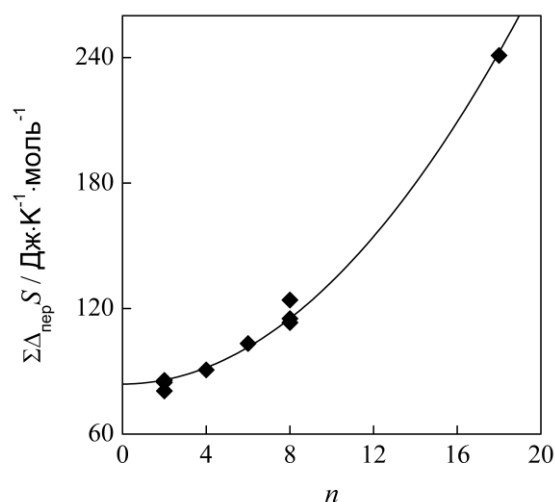


Рис. 3. Сумма энтропий фазовых переходов веществ ряда $[C_n\text{mim}]\text{NTf}_2$. Данные по $[C_{18}\text{mim}]\text{NTf}_2$ взяты из [10]

Значения $\Sigma\Delta_{\text{пер}}S_m$ для всех исследованных ИЖ с катионом $[C_4\text{mim}]^+$, за исключением $[C_4\text{mim}]\text{NTf}_2$, очень близки. Среднее значение составляет

$$\Sigma\Delta_{\text{пер}}S_m = 66,4 \pm 1,3 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1} \quad (6)$$

Уравнения (5) и (6) могут быть использованы для оценки $\Sigma\Delta_{\text{пер}}S_m$, которая, в свою очередь, для многих ИЖ равна $\Delta_{\text{пл}}S_m$. Причина отклонения ИЖ с анионом NTf_2^- от общей закономерности неизвестна.

Таблица 2

Параметры фазовых переходов для ИЖ с катионами 1-алкил-3-метилимидазолия

ИЖ	Крист. фаза	$T_{\text{пл}} / \text{К}$	$\Delta_{\text{пл}}S_m / \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\Sigma\Delta_{\text{тр}}S_m / \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$
$[C_2\text{mim}]\text{Br}$	кр	349,81	$52,6 \pm 0,3$	$52,9 \pm 0,4$
$[C_3\text{mim}]\text{Br}$	крII	309,58	$62,7 \pm 0,3$	$62,7 \pm 0,3$
$[C_4\text{mim}]\text{Br}$	кр	351,35	$65,1 \pm 0,1$	$65,1 \pm 0,1$
$[C_4\text{mim}]\text{CF}_3\text{COO}$	кр	296,42	$66,6 \pm 0,3$	$66,6 \pm 0,3$

[C ₄ mim]N(CN) ₂	кр	270,83	65,7 ± 0,4	65,7 ± 0,4
[C ₄ mim]NO ₃	кр	309,16	58,2 ± 0,3	67,4 ± 0,3
[C ₄ mim]OTf	кр	290,98	66,8 ± 0,1	66,9 ± 0,1
[C ₄ mim]PF ₆	крI	283,51	69,1 ± 0,1	69,1 ± 0,1
[C ₄ mim]Tos	крI	343,9	62,7 ± 0,2	64,0 ± 0,2
	крIV	256,91	84,7 ± 0,5	84,7 ± 0,5
[C ₂ mim]NTf ₂	крIII	263,0	85,7 ± 0,8	85,7 ± 0,8
	крI	271,44	80,6 ± 0,1	80,6 ± 0,1
[C ₄ mim]NTf ₂	кр	270,22	88,0 ± 0,1	90,7 ± 0,2
[C ₆ mim]NTf ₂	крI	272,03	103,3 ± 0,3	103,3 ± 0,3
[C ₈ mim]NTf ₂	крIII	251,42		113,3 ± 0,5
	крII	255,9		124,1 ± 0,4
	крI	263,96	95,4 ± 0,5	115,2 ± 0,8
[C ₁₈ mim]NTf ₂ ¹⁰	кр	327,1	222	241

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенные в настоящей работе методы прогнозирования теплотемкости ИЖ, основанные на различных принципах, могут использоваться как для технических, так и научных приложений. В настоящее время существует необходимость в разработке эффективных методов оценки $T_{пл}$ веществ данного класса. Найденные нами корреляции позволяют прогнозировать сумму энтропий фазовых переходов в конденсированном состоянии, которая равна энтропии плавления для многих ИЖ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Welton T. // Chem. Rev. 1999. Vol. 99. P. 2071–2084.
2. Holbrey J. D. // Chemistry Today. 2004, № 6. P. 35–37.
3. <<http://www.iupac.org/objID/Institution/2002-005-1-100>>.
4. Marsh K. N., Brennecke J. F., Chirico R. D. et al. // Pure Appl. Chem. 2009. Vol. 81. P. 781–828.
5. Chirico R. D., Diky V., Magee J. W. et al. // Pure Appl. Chem. 2009. Vol. 81. P. 791–790.
6. Strechan A. A., Kabo A. G., Paulechka, Y. U. et al. // Thermochim. Acta. 2008. Vol. 474. P. 25–31.
7. Gardas R. L., Coutinho J. A. P. // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. Vol. 47. P. 5751–5757.
8. Marsh K. N., Boxall J. A., Lichtenthaler R. // Fluid Phase Equilib. 2004. Vol. 219. P. 93–98.

9. *Bonhôte P., Dias A.-P., Papageorgiou N. et al.* // Inorg. Chem. 1996. Vol. 35. P. 1168–1178.

10. *Shimizu Y.; Ohte Y.; Yamamura Y. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2009. Vol. 470. P. 295–299.

11. *Frenkel M., Chirico R. D., Diky V. et al.* NIST ThermoData Engine, NIST Standard Reference Database 103b - Pure compounds, Version 4.0. NIST, Boulder, Colorado, USA, 2009. <http://www.nist.gov/srd/nist103b.htm>

Поступила в редакцию 14.06.2010.

УДК 544.31; 544.27; 544.22

Павлечко Е. В., Прогнозирование физико-химических свойств низкотемпературных ионных жидкостей // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 6. Минск, 2010. С.

В настоящей работе предложены методы прогнозирования теплоемкости ионных жидкостей, которые могут использоваться для решения как технических, так и научных задач. Показано, что в настоящее время существует необходимость в разработке эффективных методов оценки $T_{пл}$ веществ данного класса. Найденные нами корреляции позволяют прогнозировать сумму энтропий фазовых переходов в конденсированном состоянии, которая равна энтропии плавления для многих ионных жидкостей.

Библиогр. 11 назв., ил. 3, табл. 2.

Paulechka Y. U., Prediction of physicochemical properties for room-temperature ionic liquids // Sviridov readings. Iss 6. Minsk, 2010. P.

In this work the procedures for prediction of heat capacity of ionic liquids were proposed, which can be used for solution of technical and scientific problems. It was demonstrated that the effective methods for estimation of T_{fus} for the compounds of this class are to be developed. The proposed correlations allow predicting total solid-liquid phase change entropies, which are equal to fusion entropies for many ionic liquids.