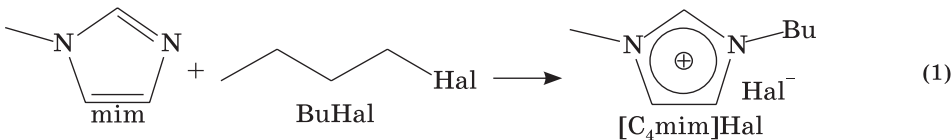


Е. В. ПАВЛЕЧКО, А. Г. КАБО,
А. В. БЛОХИН, Г. Я. КАБО

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

Энтальпии реакции синтеза (1) 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, а также расчета $\Delta_f H$ ИЖ, их энтальпий испарения $\Delta_{исп} H$ и давления насыщенного пара.



Существует несколько фундаментальных проблем в определении энтальпии образования ИЖ из calorиметрических измерений. При calorиметрическом определении энтальпии сгорания ИЖ требуются высокочистые образцы ИЖ, по-

скольку 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 (1) 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 (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* (99,8 мол. %), BuBr (99,9 мол. %) и BuI (99,6 мол. %). Для синтеза ионных жидкостей в герметично закрытой круглодонной колбе смешивали *mim* с 20 % избытком соответствующего галогеналкана и выдерживали реакционную смесь при $t = 35\text{—}50$ °C в течение 24 ч. Избыток реагентов удаляли путем выдерживания в вакууме < 50 Па при $t < 85$ °C в течение 20—24 ч. Чистота полученных таким образом образцов составила $> 0,98$ мол. %.

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; 10 — крышка; 11 — термометр сопротивления Pt500

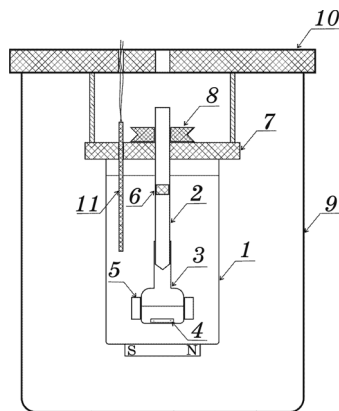


Схема изопериболического реакционного калориметра, использованного в данной работе, представлена на рис. 1. Калориметр может быть использован для определения тепловых эффектов от 6 до 1000 Дж. Инструментальная погрешность определения подъема температуры не превышает $\pm 0,2$ мК. По окончании опыта реакционную 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

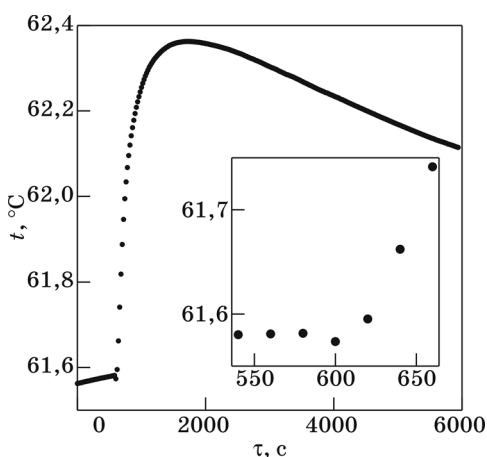


Рис. 2. Изменение температуры в типичном калориметрическом опыте для $\text{Hal} = \text{I}$

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 $\text{mim} + x\text{BuHal}$, необходимые для расчета стандартной энтальпии реакций синтеза, также были определены по результатам калориметрических измерений. Полученные значения $\Delta_r H_m^\circ$ для ИЖ, находящихся в жидкой фазе, представлены в табл. 1. Для пересчета полученных значений $\Delta_r H_m^\circ$ от температур, близких к 334 К, к 298 К использовались значения теплоемкости участвующих веществ, полученных в адиабатическом калориметре.

Значения стандартной молярной энтальпии образования кристаллических и жидких $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Hal}$ при $T = 298$ К, найденные по результатам данной работы, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Термодинамические характеристики, полученные из калориметрических опытов

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

ОБСУЖДЕНИЕ

Между энтальпиями образования солей щелочных металлов существует корреляции вида

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

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 (3) описывает экспериментальные данные значительно хуже, вероятно, из-за его меньшего ионного радиуса. В общем случае наклон прямой в уравнении (2) может быть не равен единице.

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

$$\begin{aligned} &\Delta_f H_{m,298}^{\circ}(\text{MeAn}), \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} = \\ &= A + 0,86(\Delta_f H_{m,298}^{\circ}(\text{KAn}), \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}). \end{aligned} \quad (4)$$

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	$-\Delta_f H_{m,298}^{\circ}([\text{C}_4\text{mim}]\text{An}, \text{ ж}),$ кДж · моль ⁻¹	$-\Delta_f H_{m,298}^{\circ}([\text{C}_4\text{mim}]\text{An}, \text{ кр}),$ кДж · моль ⁻¹
Cl ⁻	206	225
Br ⁻	169 (158 ± 5)*	188 (178 ± 5)*
I ⁻	113 (119 ± 6)*	132 (138 ± 6)*
NO ₃ ⁻	256 (262,7 ± 3,1 [2])*	275 (278,6 ± 3,1 [2])*
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

* 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., Schluter M.* et al. // Green Chem. 2007. Vol. 9. P. 1084—1090.
5. *Renken A., Hessel V., Lob P.* et al. // Chem. Eng. Proc. 2007. Vol. 46. P. 840—845.
6. *Große Bowing A., Jess A., Wasserscheid P.* // Chem. Ing. Tech. 2005. Vol. 77. P. 1430—1439.
7. *Minnich C. B., Kupper 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.