ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 12, с. 1683–1689

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 547.233.4:544.623.032.73

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА ИОННОЙ АССОЦИАЦИИ АММОНИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В АЦЕТОНЕ

© 2023 г. О. Е. Журавлев[a],*, А. Д. Кафтанов[a], Г. С. Юлмасов[a]

[a] *Тверской государственный университет, 170002 Тверь, Россия*

**e-mail: pifchem@mail.ru*

Поступила в редакцию 26.04.2023 г.
После доработки 22.06.2023 г.
Принята к публикации 27.06.2023 г.

Изучена электропроводность в ацетоне ряда тетраалкиламмониевых ионных жидкостей с тетрафторборат-анионом в температурном интервале 298–313 K. По полученным кондуктометрическим данным для исследуемых соединений методом Ли–Уитона рассчитаны константы ионной ассоциации (K_a), предельные молярные электрические проводимости (λ_0) и энергии Гиббса ассоциации (ΔG^0) в растворах. Из температурной зависимости эквивалентной ЭП получены значения энтальпии (ΔH^0) и энтропии (ΔS^0) ассоциации. Для всех исследуемых соединений рассчитано произведение Вальдена–Писаржевского. Сделаны выводы о влиянии структуры исследованных ионных жидкостей на термодинамические параметры ассоциации в растворах ацетона.

Ключевые слова: ионные жидкости, четвертичные соли аммония, тетрафторбораты, ассоциация, электропроводность

DOI: 10.31857/S0044453723120324, **EDN:** BRTYNE

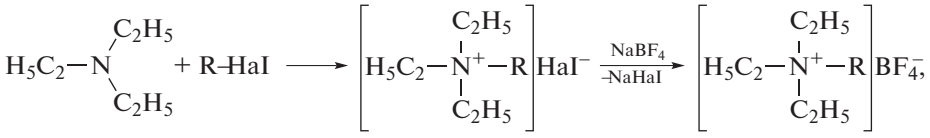
Ионные жидкости (ИЖ) в последние годы привлекают большое внимание научного и промышленного сообщества в целом и электрохимиков в частности [1–4]. Они обладают высокой ионной проводимостью, чрезвычайно низким давлением пара, высокой электрохимической и термической стабильностью, подвижностью ионов в окислительно-восстановительных реакциях и высокой электрохимической стабильностью [5, 6]. Свойства ионных жидкостей могут варьироваться путем изменения структуры как катиона, так и аниона в составе ИЖ. Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам ИЖ в настоящее время все чаще используются в качестве реакционных сред, новых растворителей для разделения и анализа, а также в качестве электролитов в электрохимических системах. Они широко используются в качестве электролитов в различных устройствах накопления энергии (батареях, суперконденсаторах, топливных элементах и т.д.) [5–9], при электрохимическом осаждении металлов [10] и в процессах экстракции [11]. Более того, поскольку ионные жидкости соответствуют принципам зеленой химии, их можно рассматривать, как замену органическим растворителям во многих областях применения. Большое количество работ посвящено физическим свойствам ИЖ, но электропроводность имеет решающее значение для расширения областей применения ионных жидкостей.

Основным фактором, ограничивающим крупномасштабное применение ИЖ, является их высокая вязкость, что приводит к низкой подвижности ионов. Добавление органического растворителя, такого как дихлорметан [12], γ-бутиролактон [13], пропиленкарбонат [14] или ацетонитрил [15, 16], является способом увеличения подвижности ионов и переноса заряда в ИЖ. Всестороннее изучение ион-ионных и ион-дипольных взаимодействий в смесях ионных жидкостей с органическими растворителями необходимо для достижения заданных свойств ионных жидкостей.

Целью настоящей работы является изучение электропроводности (ЭП) и термодинамики процесса ионной ассоциации тетраалкиламмониевых ионных жидкостей в растворах ацетона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все соединения синтезированы и очищены по ранее описанной методике [17]. Схема синтеза представлена ниже:



где R: C_4H_9, C_6H_{13}, C_8H_{17}
Hal: I(C_6H_{13}), Br(C_4H_9, C_8H_{17})

Структура соединений подтверждена данными ИК-спектроскопии, состав – данными элементного анализа. ИК-спектры записаны на спектрометре ALPHA в тонкой пленке между стеклами KBr для жидкостей и в таблетках KBr для твердых соединений. Элементный анализ выполнен на анализаторе PerkinElmerCHNS/O PE 2400-II. Для каждой ионной жидкости готовили серию из 10 растворов в концентрационном интервале 10^{-3}–10^{-2} моль/л. Растворы готовились непосредственно перед процедурой измерения. Первый раствор готовился гравиметрическим путем, последующие растворы – путем разбавления. Чтобы избежать попадания влаги в рабочий раствор, все колбы после приготовления были полностью герметизированы парафиновой пленкой. Электропроводность растворов ИЖ в ацетоне измерена на кондуктометре Seven Go Pro Mettler Toledo, снабженном кондуктометрическим датчиком InLab738(IP67). Измерения проводились в кондуктометрической герметичной ячейке объемом 30 мл. Ячейка калибровалась по водным растворам KCl с концентрациями 0.1 и 0.01 моль/л по стандартной методике. Константа ячейки составляла 0.98 $см^{-1}$ при 25°C. Суммарная максимальная относительная по-

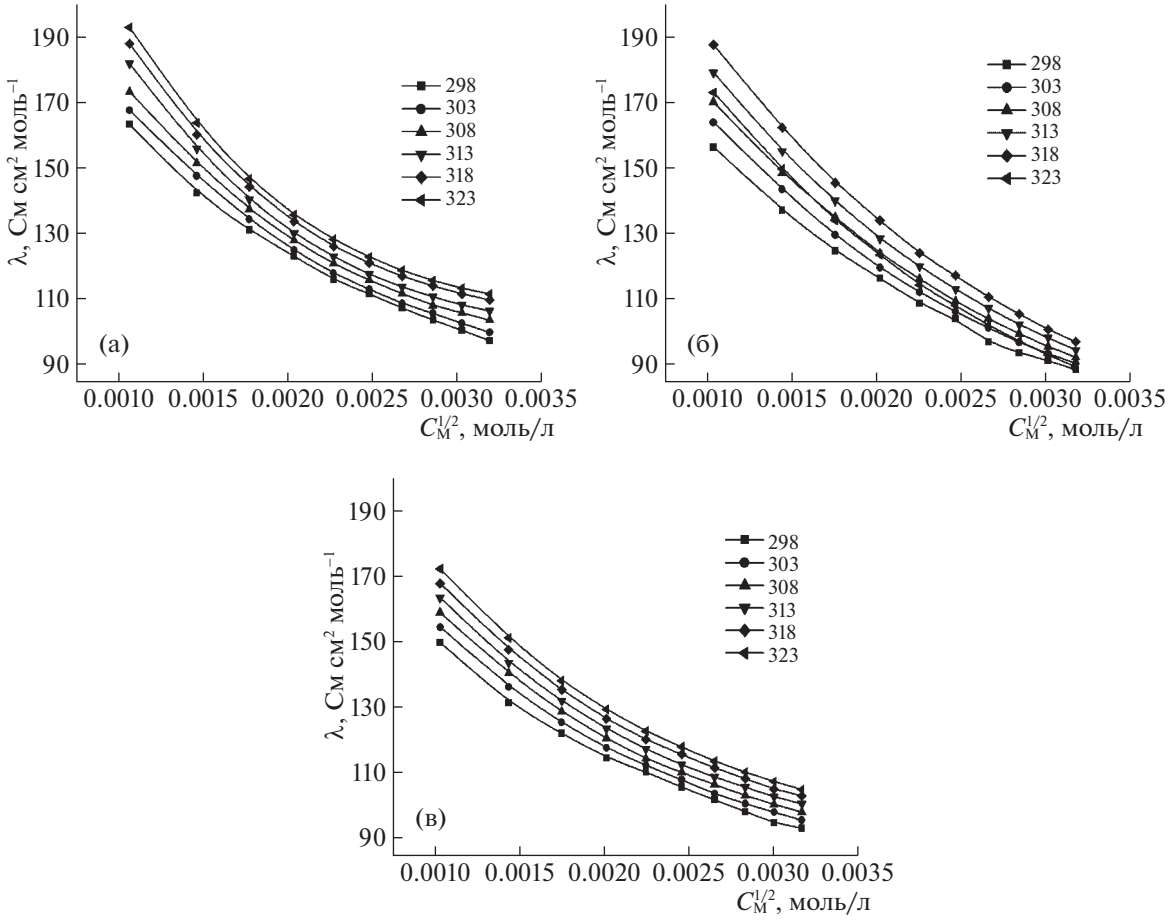


Рис. 1. Концентрационные зависимости эквивалентной электропроводности растворов тетрафторборатов бутилтриэтиламмония (ИЖ-1) (а), гексилтриэтиламмония (ИЖ-2) (б) и октилтриэтиламмония (ИЖ-3) (в) в ацетоне; значения температур (К) указаны на графиках.

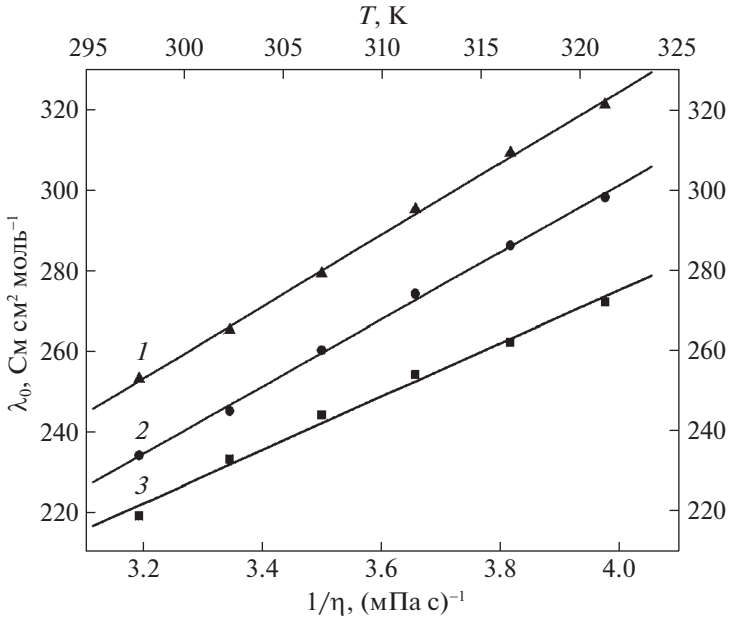


Рис. 2. Температурные зависимости предельной молярной ЭП от температуры и текучести: *1* – ИЖ 1, *2* – ИЖ 2, *3* – ИЖ 3.

грешность измерительной системы при измерении удельной ЭП составляла не более 5%. Термостатирование ячейки осуществляли в водном термостате с точностью ±0.1°C. Измерение ЭП каждого раствора проводили 5 раз и находили среднее значение. Удельную ЭП пересчитывали в эквивалентную по известной формуле. Ацетон марки "ч.д.а." предварительно осушали путем кипячения и последующей перегонки над $CaCl_2$. Чистота ацетона контролировалась по значению удельной электропроводности ($\kappa_{25} = (5–6) \times 10^{-8}$ См см$^{-1}$). Отсутствие галогенид-ионов, которые чаще всего являются примесями в ионных жидкостях, контролировали по отрицательной пробе Бейльштейна. Все ионные жидкости осушались в вакууме при 60°C до постоянной массы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основой для изучения термодинамики процессов ионной ассоциации в растворах является изучение концентрационной зависимости эквивалентной электропроводности от температуры.

Эквивалентная электропроводность разбавленных растворов тетрафторборатов тетраалкиламмония в ацетоне при увеличении концентрации снижается (рис. 1). В данном концентрационном диапазоне электропроводности растворов ИЖ-1 и ИЖ-2 имеют близкие значения и совпадают в пределах погрешности. Значения эквивалентной ЭП в растворе ацетона для всех изученных соединений лежат в интервале 90–195 См см^2 моль$^{-1}$ и монотонно возрастают с повышением температуры. При увеличении температуры для всех ионных жидкостей наблюдается рост эквивалентной ЭП вследствие увеличения подвижности ионов в растворе.

В случае ионной ассоциации при взаимодействии ионов возможно образование новых заряженных частиц, которые вносят свой вклад в перенос заряда в растворе. В упрощенном виде процесс ассоциации ионной жидкости в растворе может быть выражен следующими равновесиями:

$$K^+(\mathrm{sol})_m + X^-(\mathrm{sol})_n \overset{K_a^1}{\rightleftarrows} K^+\ldots\mathrm{sol}\ldots X^- + (n+m-1)\mathrm{sol},$$

$$K^+\ldots\mathrm{sol}\ldots X^- \overset{K_a^2}{\rightleftarrows} K^+\ldots X^- + \mathrm{sol}.$$

Пары обоих типов будут существовать в растворе одновременно и, поскольку оба типа не являются проводниками, их нельзя различить методами кондуктометрии. Уравнение для суммарной константы ассоциации в растворе ацетонитрила будет иметь следующий вид:

$$K_a = \frac{[K^+\ldots X^-] + [K^+\ldots\mathrm{sol}\ldots X^-]}{[K^+(\mathrm{sol})_m][X^-(\mathrm{sol})_n]} = K_a^1 + K_a^1 K_a^2,$$

следовательно, величина K_a будет зависеть от устойчивости обоих ассоциатов $K^+\ldots X^-$ и $K^+\ldots\mathrm{sol}\ldots X^-$.

Для обработки полученных концентрационных зависимостей эквивалентной электропроводности могут быть использованы различные уравнения (Питтса, Фуосса, Онзагера, Квинта, Вилларда и др.) [18]. Выбор конкретного теоретического уравнения для обработки кондуктомет-

Таблица 1. Предельные эквивалентные ЭП (λ_0, См см^2 моль$^{-1}$), константы ионной ассоциации (K_a, л/моль), произведение Вальдена–Писаржевского ($\lambda_0\eta$, См см^2 моль$^{-1}$ мПа с) изученных соединений в растворах ацетона

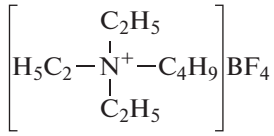
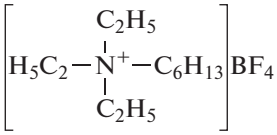
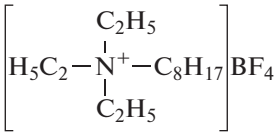
№	Формула	T, K	λ_0	K_a	$\lambda_0\eta$
1	 ИЖ-1	298	253 ± 3	595 ± 21	79.3 ± 0.9
		303	265 ± 3	714 ± 31	79.3 ± 0.9
		308	279 ± 2	884 ± 41	79.7 ± 0.6
		313	295 ± 3	1136 ± 58	80.7 ± 0.8
		318	309 ± 3	1277 ± 66	80.9 ± 0.8
		323	321 ± 3	1459 ± 77	80.8 ± 0.7
2	 ИЖ-2	298	234 ± 3	492 ± 27	73.3 ± 0.9
		303	245 ± 1	560 ± 5	73.3 ± 0.3
		308	260 ± 2	601 ± 10	74.3 ± 0.6
		313	274 ± 1	672 ± 10	74.9 ± 0.3
		318	286 ± 2	746 ± 15	74.9 ± 0.5
		323	297 ± 1	800 ± 15	74.9 ± 0.3
3	 ИЖ-3	298	219 ± 3	470 ± 21	68.6 ± 0.9
		303	233 ± 1	524 ± 9	69.7 ± 0.3
		308	244 ± 1	573 ± 14	69.7 ± 0.3
		313	254 ± 1	618 ± 12	69.5 ± 0.3
		318	262 ± 1	671 ± 14	68.7 ± 0.3
		323	272 ± 1	709 ± 11	68.4 ± 0.3

Таблица 2. Стандартные энергии Гиббса ассоциации (ΔG^0, кДж/моль), стандартная энтальпия ассоциации (ΔH^0, кДж/моль) и стандартная энтропия ассоциации (ΔS^0, Дж/(моль K)) изученных соединений в растворах ацетона

ИЖ	T, K	$-\Delta G^0$	ΔH^0	ΔS^0
ИЖ-1	298	15.83 ± 0.09	29.53 ± 0.55	152.27 ± 0.67
	303	16.55 ± 0.11		
	308	17.37 ± 0.12		
	313	18.31 ± 0.13		
	318	18.91 ± 0.14		
	323	19.58 ± 0.14		
ИЖ-2	298	15.36 ± 0.14	15.39 ± 0.18	103.15 ± 0.26
	303	15.94 ± 0.02		
	308	16.38 ± 0.04		
	313	16.94 ± 0.04		
	318	17.49 ± 0.05		
	323	17.95 ± 0.05		
ИЖ-3	298	15.24 ± 0.11	13.04 ± 0.19	95.03 ± 0.27
	303	15.77 ± 0.04		
	308	16.26 ± 0.06		
	313	16.72 ± 0.05		
	318	17.21 ± 0.06		
	323	17.63 ± 0.04		

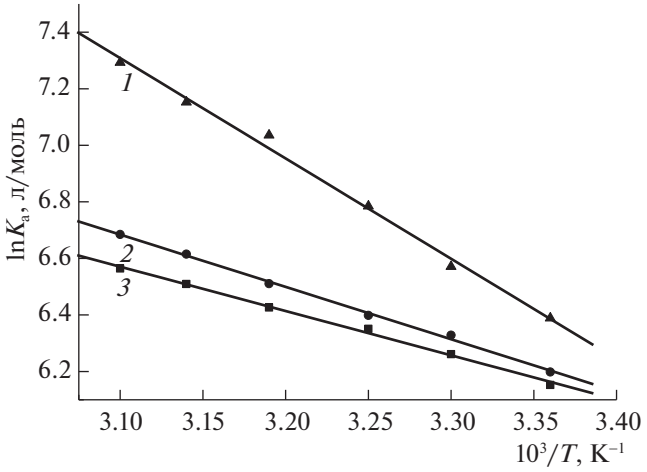


Рис. 3. Температурные зависимости констант ионной ассоциации в растворе ацетона изученных ионных жидкостей: *1* – (ИЖ-1), *2* – (ИЖ-2), *3* – (ИЖ-3).

рических данных достаточно субъективный, поскольку большинство этих уравнений дают очень близкие значения рассчитанных параметров. Одним из таких уравнений, достаточно хорошо описывающих зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации, является уравнение Ли–Уитона [19–21] в редакции Петибриджа [22], которое было использовано нами, а также авторами работы [23] для расчета констант ионной ассоциации (K_a) и предельной молярной электрической проводимости (λ_0) по экспериментальным кондуктометрическим данным. Подробное описание модели расчета представлено в работе [23], а также в работах авторов [24, 25].

При проведении расчетов использовались данные эквивалентной ЭП в концентрационном диапазоне 10^{-3}–10^{-2} моль/л. Обработку экспериментальных данных проводили по методике, описанной в работе [26]. Результаты расчетов λ_0 и K_a представлены в табл. 1.

Как и ожидалось, предельная молярная ЭП увеличивается с ростом температуры. Как известно, с увеличением температуры снижается вязкость растворителя и его диэлектрическая проницаемость. Это приводит к увеличению ионной подвижности в растворе и, как следствие, влечет повышение предельной эквивалентной ЭП.

Стоит отметить, что наблюдается линейная зависимость между предельной молярной проводимостью (рис. 2) для каждой ИЖ и величиной текучести ($1/\eta$). Это свидетельствует о том, что текучесть растворителя играет определяющую роль в температурной зависимости предельной эквивалентной ЭП.

С ростом температуры наблюдается увеличение констант ионной ассоциации в ацетоне. Усиление процесса ассоциации при повышении температуры может быть вызвано двумя основными причинами: уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя при увеличении температуры и частичным разрушением сольватной оболочки ионов вследствие увеличения теплового движения и диффузии. В результате усиливается приводящее к ассоциации кулоновское притяжение противоположно заряженных ионов. Исходя из констант ионной ассоциации рассчитана стандартная энергия Гиббса ассоциации: $\Delta G^0 = -RT \ln K_a$. Значения ΔG^0, представленные в табл. 2, указывают на то, что склонность к ассоциации в изученных ионных жидкостях сопоставима. Повышение температуры приводит к более отрицательным значениям энергии Гиббса ассоциации, что означает смещение равновесия в сторону образования ионных пар. Исходя из значений стандартной энергии Гиббса ассоциации, склонность к образованию ассоциатов снижается от бутилтриэтиламмоний катиона к октилтриэтиламмоний катиону, т.е. с увеличением длины алкильной цепи в катионе. Наибольшая ассоциация наблюдается в растворе ИЖ-1 при температурах 313–323 K. По данным температурной зависимости констант ассоциации найдены стандартные энтальпии ассоциации из зависимостей $\ln K_a$ от $1/T$ для растворов изученных ионных жидкостей в ацетоне (рис. 3). Энтропия ассоциации рассчитывалась по формуле:

$$\Delta S^0 = (\Delta H^0 - \Delta G^0)/T. \quad (1)$$

Результаты расчетов представлены в табл. 2.

С увеличением размера катиона в структуре ионных жидкостей наблюдается снижение стандартных энтальпий и энтропий ассоциации. Энтальпия ассоциации ΔH^0 положительна, поскольку с увеличением температуры наблюдается рост константы ионной ассоциации. Энтропия ассоциации ΔS^0 изученных ИЖ также больше нуля. Для всех исследованных соединений произведение $T\Delta S^0$ больше ΔH^0. Таким образом, энтропийный фактор $T\Delta S^0$ определяет уменьшение значений энергии Гиббса ассоциации ΔG^0. Следствием этого является повышение константы ассоциации с ростом температуры.

Правило Вальдена–Писаржевского связывает два наиболее важных транспортных свойства раствора электролита – вязкость и электропроводность. Оно гласит, что произведение ионной проводимости на вязкость растворителя при данной температуре для любого однозарядного иона является функцией только ионного радиуса и, таким образом, является постоянной величиной ($\lambda_0\eta$ = const). Для всех изученных в работе ИЖ было рассчитано данное произведение. Вязкость (η, мПа с) чистого растворителя при различных температурах (T, K) находили по уравнению [27]

$$\eta(T) = 2.836 - 0.014T + 1.85710^{-5}T^2. \quad (2)$$

Из данных, представленных в табл. 1, следует, что в температурном интервале 298–323 K величина $\lambda_0\eta$ для растворов ИЖ 1, 2 и 3 в ацетоне составляет 80.1 ± 0.8, 74.1 ± 0.8 и 69 ± 0.7 соответственно. Убыль произведения Вальдена–Писаржевского с увеличением длины алкильного радикала в катионе (при переходе от ИЖ-1 к ИЖ-3) указывает на ослабление ион-дипольных взаимодействий в растворах ацетона для изученных ИЖ. По-видимому, это связано с уменьшением плотности поверхностного заряда катионов тетраалкиламмония при увеличении их размера. Для ИЖ 1 и 2 наблюдается небольшое увеличение произведения с ростом температуры. Можно заключить, что правило Вальдена–Писаржевского выполняется с ошибкой, которая не превышает 3%. Выполнение этого правила для растворов ИЖ в полярных органических растворителях также отмечается в работах [16, 23].

Таким образом, изучена электропроводность разбавленных растворов тетрафторборатов тетраалкиламмония в ацетоне. Установлено, что с ростом температуры в изученном температурном интервале электропроводность растворов ИЖ монотонно возрастает. Также с ростом температуры возрастают константы ионной ассоциации и предельные эквивалентные ЭП. Термодинамические параметры ассоциации указывают на то, что движущей силой данного процесса является энтропийный фактор, который вносит вклад в убыль энергии Гиббса ассоциации. Склонность к образованию ассоциатов для изученных тетрафторборатов уменьшается от бутилтриэтиламмоний катиона к октилтриэтиламмоний катиону. Показано, что для всех изученных соединений в данном температурном интервале выполняется правило Вальдена–Писаржевского (ошибка не более 3%).

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Welton T.* // Chem. Rev. 1999. V. 99. P. 2071. https://doi.org/10.1021/cr980032t
2. *Ohno H.* Electrochemical Aspects of Ionic Liquids. New York: John Wiley and Sons, 2005. 408 p.
3. *Hapiot P., Lagrost C.* // Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 2238. https://doi.org/10.1021/cr0680686
4. *Lagrost C., Hapiot P., Vaultier M.* // Green Chem. 2005. V. 7. P. 468. https://doi.org/10.1039/B500839E
5. *Galinski M., Lewandowski A., Stepniak I.* // Electrochim. Acta. 2006. V. 51. P. 5567. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.03.016
6. *Hagiwara R., Hirashige T., Tsuda T., Ito Y.* // J. Electrochem. Soc. 2002. V. 149. P. 1. https://doi.org/10.1149/1.1421606
7. *Tian W., Gao Q., Tan Y., Li Z.* // Carbon. 2017. V. 119. P. 287. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.04.050
8. *Dong X.-L., Wang S.-Q., He B., Li W.-C.* // Microporous Mesoporous Mater. 2017. V. 259. P. 229. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.06.011
9. *Padilha J.C., Basso J., Trindade L.G. et al.*// J. Power Sources. 2010. V. 195. P. 6483. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.04.035
10. *Borra E.F., Seddiki O., Angel R. et al.*// Nature. 2007. V. 447. P. 979. https://doi.org/10.1038/nature05909
11. *Ventura S.P.M., Silva F.A., Quental M.V. et al.*// Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 6984. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00550
12. *Borun A., Bald A.* // Ionics. 2016. V. 22. P. 859. https://doi.org/10.1007/s11581-015-1613-x
13. *Papovic S., Gadz S., Bester-rogac M., Vranes M.* // J. Chem. Thermodyn. 2016. V. 102. P. 367. https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.07.039
14. *Lam P.H., Tran A.T., Walczyk D.J. et al.* // J. Mol. Liq. 2017. V. 246. P. 215. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.09.070
15. *Timperman L., Galiano H., Lemordant D., Anouti M.* // Electrochem. Commun. 2011. V. 13. P. 1112. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.07.010
16. *Kalugin O.N., Voroshylova I.V., Riabchunova A.V. et al.* // Electrochim. Acta. 2013. V. 105. P. 188. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.140
17. *Журавлев О.Е., Никольский В.М., Ворончихина Л.И.* // ЖПХ. 2013. Т. 86. № 6. С. 881; *Zhuravlev O.E., Nikol'skii V.M., Voronchikhina L.I.* // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. P. 824. https://doi.org/10.1134/S1070427213060062
18. *Safonova L.P., Kolker A.M.* // Russ. Chem. Rev. 1992. V. 61. № 9. P. 959. https://doi.org/10.1070/RC1992v061n09ABEH001009
19. *Lee W.H., Wheaton R.J.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1978. Part 2. V. 74. № 4. P. 743. https://www.doi.org/10.1039/F29787400743
20. *Lee W.H., Wheaton R.J.* // Ibid.1978. Part 2. V. 74. № 8. P. 1456. https://www.doi.org/10.1039/F29787401456

21. *Lee W.H., Wheaton R.J.* // Ibid.1979. Part 2. V. 75. № 8. P. 1128. https://www.doi.org/10.1039/f29797501128

22. *Pethybridge A.D., Taba S.S.* // Ibid.1980. Part 1. V. 76. № 9. P. 368. https://www.doi.org/10.1039/F19807600368

23. *Короткова Е.Н.* Электропроводность и термодинамические характеристики ассоциации двух ионных жидкостей в ацетонитриле и диметилсульфоксиде и закономерности нагрева растворов микроволновым излучением: Дис. ... канд. хим. наук. М.: Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 2016. 164 с.

24. *Журавлев О.Е.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 2. С. 226; *Zhuravlev O.E.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. № 2. P. 298. https://www.doi.org/10.1134/S0036024421020308

25. *Журавлев О.Е.* // Там же. 2021. Т. 95. № 12. С. 1922; *Zhuravlev O.E.* // Ibid. 2021. V. 95. № 12. P. 2503. https://www.doi.org/10.1134/S0036024421120244

26. *Чумак В.Л., Максимюк М.Р., Нешта Т.В. и др.* // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2013. Т. 62. № 2/5. С. 59.

27. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. Л.: Химия, 1974. 200 с.