

2. Lyashchenko A.K., Zasetsky A. Yu., Complex dielectric permittivity and relaxation parameters of concentrated aqueous electrolyte solutions in millimeter and centimeter wave length ranges *J. Mol. Liquids*, 1998, V. 77, p.61-75.
3. Логинова Д. В., Лилеев А. С., Лященко А. К. СВЧ-диэлектрические свойства водных растворов фторидов калия и цезия. // Журн. физ. химии. 2006. Т.80. №10. С.1830 -1838.
4. Логинова Д. В., Лилеев А. С., Лященко А. К. Температурная зависимость диэлектрических свойств водных растворов хлорида калия. // Журн. неорган. химии. 2002. Т.47. №9. С.1558 - 1565.

УДК 541.8

Ю.М. Артемкина¹, Н.В. Плешкова², К.Р. Седдон², В.В. Щербаков¹

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

²Королевский университет Белфаста, Белфаст, Северная Ирландия

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ НЕКОТОРЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В СМЕСЯХ АЦЕТОНИТРИЛ-ВОДА

The electric conductivities of three ionic liquids dissolved in pure acetonitrile and also in the mixed solutions of [acetonitrile](#) and water were measured in the range of 20-60 °C. The electric conductivity of all the ionic liquid solutions increases with the increase of the acetonitrile content in the mixed solvent. The electric conductivity activation energy of the ionic liquids in acetonitrile-water mixtures decreases with temperature, however the activation energy of ionic liquid conductivity does not depend on the temperature in pure acetonitrile within the measurement error.

В интервале температур 20 – 60 °С измерена удельная электропроводность разбавленных растворов трех ионных жидкостей в ацетонитриле и его смесях с водой. Электропроводность растворов всех ионных жидкостей увеличивается с ростом содержания ацетонитрила в смешанном растворителе. Энергия активации электропроводности ионных жидкостей в смесях ацетонитрил-вода снижается при повышении температуры, однако в чистом ацетонитриле в пределах погрешности определения энергия активации проводимости ионных жидкостей не зависит от температуры.

Ионные жидкости находят применение не только в качестве растворителей, но также в качестве катализаторов, избирательных экстрагентов органических веществ, электролитов в электрохимических процессах, функциональных добавок к пластмассам и полимерам [1]. Несмотря на значительный практический интерес к ионным жидкостям их состояние в растворах мало изучено. В настоящей работе в интервале температур 20 – 60°С измерена удельная электропроводность (ЭП) разбавленных растворов трех ионных жидкостей: 1-бутил-3-метилимидазолий бис {(трифторметил) сульфонил} амида (I), 1-бутил-3-метилимидазолий трифторметан сульфоната (трифлата) (II) и 1-октил-3-метилимидазолий трифлата(III) в смесях ацетонитрил (АН) – вода.

Сопротивление R растворов измерялось с помощью цифрового автоматического моста переменного тока Е 7-20 в интервале частот 0,5 – 50 кГц. С целью исключения влияния поляризационных процессов на результаты кондуктометрических измерений искомое сопротивление растворов находилось экстраполяцией его измеренного значения R к бесконечной частоте в координатах R – 1/F [2].

На рис. 1 в качестве примера представлена зависимость сопротивления 0,01 М раствора ионной жидкости II в АН от обратной частоты при температуре 55°С. Погрешность измерения удельной ЭП растворов ионных жидкостей не превышала 1 %.

Повышение содержания АН в смешанном водно-органическом растворителе приводит к увеличению удельной ЭП к разбавленным растворам ионных жидкостей I и III во всем исследованном интервале температур. Минимальное содержание АН в

смешанном водно-органическом растворителе для растворов этих ионных жидкостей составляло 25 объёмных %. На рис. 2 в качестве примера приведена зависимость $\kappa - t$ для 0,025 М растворов ионной жидкости I в смесях АН- вода.

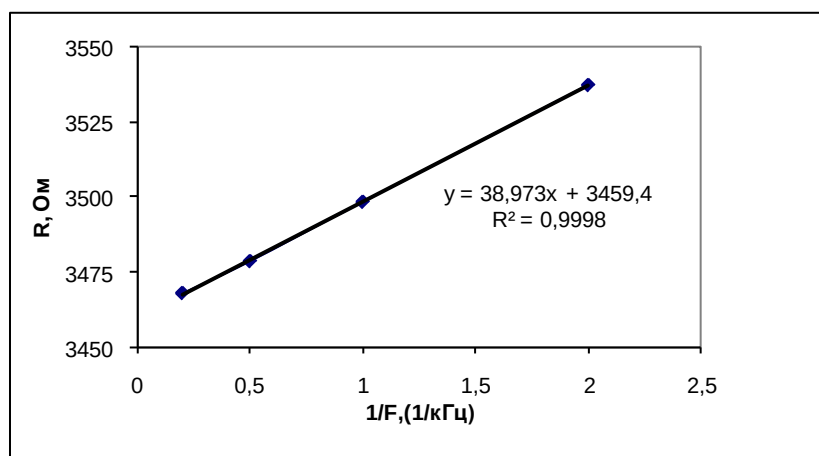


Рис. 1. Зависимость $R - 1/F$ для 0,01 М раствора ионной жидкости II в АН; $t=55^\circ\text{C}$

Удельная ЭП гидрофильной ионной жидкости II была исследована во всем интервале составов смешанного растворителя. На рис. 3 представлены зависимости измеренной при 20°C удельной ЭП 0,025 М растворов ионных жидкостей I, II и III от состава смешанного растворителя.

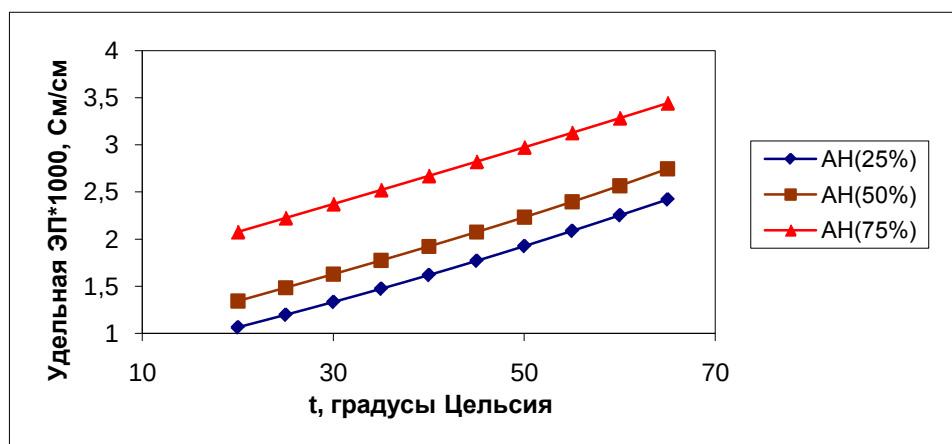


Рис. 2. Зависимость удельной ЭП 0,025 М раствора ионной жидкости I в смесях АН-вода от температуры

Как видно из данных, приведенных на рис. 3, при увеличении содержания АН в смешанном растворителе удельная ЭП 0,025 М раствора ионной жидкости II проходит через минимум. Минимального значения удельная ЭП достигает при содержании АН ≈ 20 объёмных %. Известно, что в смесях воды с полярными органическими растворителями на диаграммах состав – свойство наблюдаются особые точки (экстремумы, перегибы), отвечающие образованию соединений (ассоциатов и комплексов) между компонентами.

В смеси вода – АН, например, при малых концентрациях органического компонента максимальной величины достигает время дипольной диэлектрической релаксации [3]. Аналогичный максимум времен дипольной релаксации наблюдается

при малых концентрациях неэлектролита в смесях воды с ацетоном, диметилформамидом и другими полярными растворителями [4].

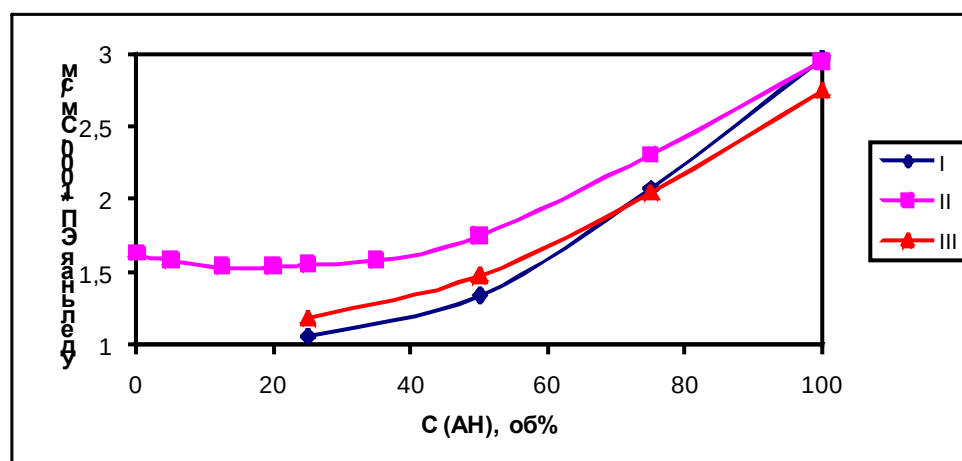


Рис. 3. Зависимость удельной ЭП 0,025 М растворов ионных жидкостей I, II и III от состава смешанного растворителя; $t = 20^\circ\text{C}$

Образование соединений между компонентами в смешанном растворителе приводит к его структурированию, что препятствует движению ионов в растворе. Этот факт объясняет существование минимума на зависимости удельной ЭП 0,025 М раствора ионной жидкости III от состава смешанного растворителя, рис. 3.

Необходимо отметить, что в смеси воды с АН в зависимости от содержания неэлектролита изменяется соотношение численных величин удельной ЭП 0,025 М растворов ионных жидкостей. В частности, при содержании АН, равном 25 объёмных процентов наблюдается следующий порядок изменения удельной ЭП 0,025 М растворов: $\text{II} > \text{III} > \text{I}$, рис. 4.

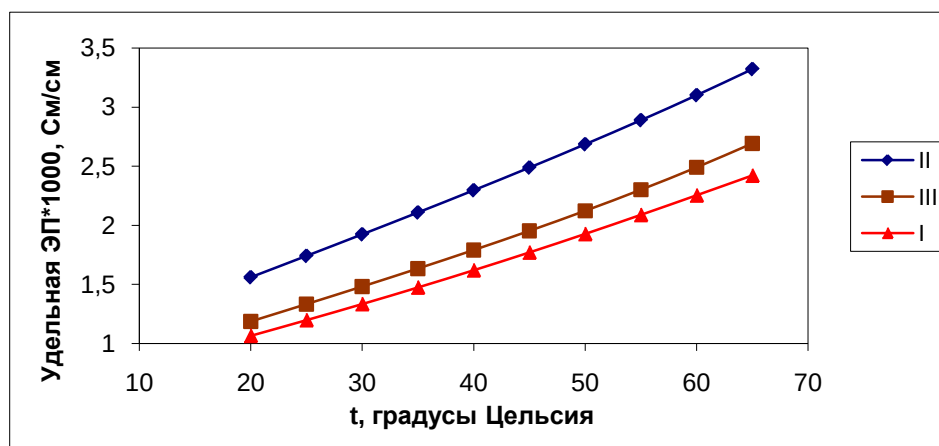


Рис. 4. Зависимость удельной ЭП 0,025 М растворов ионных жидкостей в смеси АН(25%)-вода от температуры

В то же время в растворе, содержащем 75 объёмных процентов АН, мы наблюдаем несколько отличный порядок изменения удельной ЭП: $\text{II} > \text{III} \approx \text{I}$, рис. 5. Как следует из данных, представленных на рис. 2 - 5, смешанный растворитель оказывает дифференцирующее действие на ЭП ионных жидкостей – в зависимости от состава смешанного растворителя и температуры значение удельной ЭП может изменяться в широких пределах.

На рис. 6 представлена зависимость энергии активации электропроводности исследованных 0,025 М раствора ионной жидкости III от температуры для различных составов смешанного растворителя.

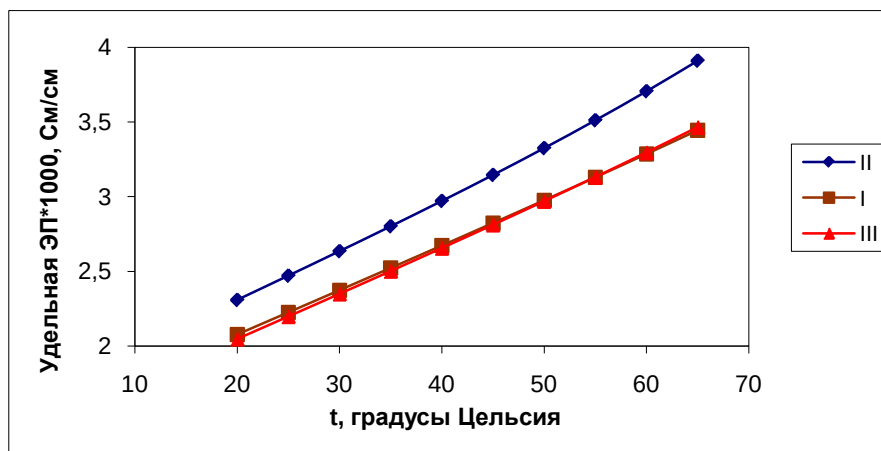


Рис. 5. Зависимость удельной ЭП 0,025 М растворов ионных жидкостей в смеси АН(75%)–вода от температуры

Как следует из полученных данных, повышение температуры приводит к снижению энергии активации удельной электропроводности, что обусловлено разрушением собственной структуры смешанного растворителя и уменьшением вязкости.

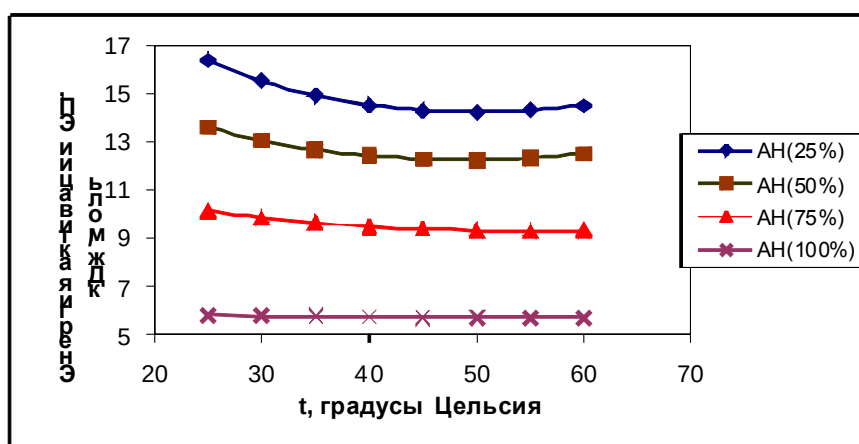


Рис. 6. Зависимость энергии активации ЭП 0,025 М растворов ионной жидкости III в смеси АН – вода от температуры

Необходимо отметить, что при увеличении содержания АН в смешанном водно-органическом растворителе энергия активации ЭП становится менее чувствительна к влиянию температуры и в чистом АН в пределах погрешности измерений энергия активации ЭП не зависит от температуры, рис.6.

Список литературы

1. Асланов Л.А., Захаров М.А., Абрамычева Н.Л. Ионные жидкости в ряду растворителей. –М.: Изд-во МГУ. 2005. –272 с.
2. Щербаков В.В. //Электрохимия. 1998. Т.34. С. 121-124.
3. Лященко А.К., Лилеев А.С., Борина А.Ф., Шевчук Т.С. //Журн.физ.химии. 1997. Т. 71. № 5. С. 828-833.
4. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства бинарных растворов. М. Наука. 1977. –400 с.