

УДК 544.623+544.35.032.1+544.353.3+54-145.4

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ РАСТВОРОВ [BMIM][BF₄] В ПРОПИЛЕНКАРБОНАТЕ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ

А.В. Рябчунова, А.А. Кириченко, О.Н. Калугин

Представлены результаты кондуктометрического исследования растворов тетрафторбората 1-бутил-3-метил-имидазолия [BMIM][BF₄] в пропиленкарбонате (ПК) в интервале концентраций от $1 \cdot 10^{-3}$ до 2.5 моль/дм³ при температурах 5, 15, 25, 35, 45, 55, 75, 95, 115 °С. По экспериментальным кондуктометрическим данным в разбавленной области с помощью уравнения Ли-Уитона рассчитаны значения предельных молярных электропроводностей (ЭП) и констант ионной ассоциации [BMIM][BF₄] в ПК. Установлено, что изученный электролит в ПК характеризуется слабой ассоциацией. Проанализирована применимость квазирешеточной модели растворов для описания концентрационной зависимости молярной ЭП. Обнаружено, что верхняя граница применимости квазирешеточной модели снижается с ростом температуры от 2.2 моль/дм³ (при 5 °С) до 1.1 моль/дм³ (при 115 °С). Установлено, что концентрационная зависимость удельной ЭП в широком интервале хорошо описывается эмпирическим уравнением Кастила-Амиса. Найденные с его помощью значения максимальной удельной ЭП [BMIM][BF₄] в ПК могут быть с удовлетворительной точностью спрогнозированы в рамках квазирешеточной модели растворов по значениям предельной молярной ЭП.

Ключевые слова: пропиленкарбонат, тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия, электропроводность, ассоциация, ионная жидкость, квазирешеточная модель.

Введение

Ионные жидкости (ИЖ) благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, таким как низкое давление насыщенных паров, негорючесть, широкий температурный интервал жидкого состояния и широкое электрохимическое окно, находят многочисленные применения в качестве реакционных сред, экстрагентов и растворителей [1, 2]. Бинарные системы на основе ИЖ и апротонных диполярных растворителей в настоящее время рассматриваются как новый класс электролитов для химических источников тока и суперконденсаторов.

Основным требованием к электролитному раствору любого электрохимического устройства является максимально высокая удельная ЭП раствора электролита. Поэтому чаще всего на практике используются концентрированные электролитные растворы. Однако из данных по ЭП разбавленных растворов можно получить сведения об ассоциации электролита в данном растворителе, а также значения предельной молярной электропроводности, что позволяет прогнозировать свойства электролитного раствора в широком интервале концентраций.

В настоящее время имеется ряд работ, посвященных исследованию электропроводности и ассоциации ИЖ в апротонных растворителях с низкими и средними значениями диэлектрической проницаемости [3-10], однако аналогичных данных в апротонных растворителях с высокими значениями диэлектрической проницаемости крайне мало [11]. Главным образом, экспериментальные кондуктометрические данные относятся к области высоких концентраций при стандартной температуре [9, 11-15]. Поэтому исследование электропроводности и ассоциации ИЖ в ПК в широком интервале концентраций и температур является актуальной задачей.

Актуальной проблемой современной физической химии остается также теоретическое описание концентрационной зависимости электропроводности в широком интервале. Наиболее теоретически обоснованными уравнениями для описания концентрационной зависимости ЭП разбавленных растворов являются уравнения, выведенные в рамках теории Дебая–Хюккеля–Онзагера (ДХО) [16-19]. Однако их применимость ограничена областью разбавленных растворов, в которых концентрация растворенного вещества не превышает $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³. Ввиду того, что рабочий интервал концентраций для химических источников тока и суперконденсаторов находится в пределах 0.1 – 2 моль/дм³, особый интерес представляют теории и подходы для описания экспериментальных данных по ЭП в широком концентрационном интервале. Для расширения концентрационного интервала описания зависимости электропроводности в литературе предложено несколько подходов. Среди них можно выделить подходы, основанные на модификации теории ДХО с использованием новых подходов, таких как: среднее сфе-

рическое приближение, модель сверхпереплетающихся цепей и др. [20]. Однако эти подходы пока достоверно не описывают общее поведение ЭП при концентрациях около 1 моль/дм³ и выше.

Одной из наиболее успешных модификаций теории ДХО является теория, в которой используют квазирешеточную модель раствора [21-26]. Работоспособность этой модели продемонстрирована на растворах литиевых солей в растворителях с высоким значением диэлектрической проницаемости (вода, пропиленкарбонат, γ -бутиролактон) [21-23], а также на растворах тетраалкиламмониевых солей на основе ацетонитрила [25-26]. Однако границы применимости квазирешеточной модели раствора необходимо уточнять для каждой конкретной системы.

Среди эмпирических уравнений, предложенных для описания ЭП высоко концентрированных растворов, следует отметить уравнение Кастила-Амиса, впервые предложенное для анализа кондуктометрических данных для солей магния в системе вода-этанол [27]. С помощью этого уравнения можно найти координаты точки максимума удельной ЭП, что чрезвычайно важно для электрохимического применения неводных электролитных растворов.

Целью данной работы было детальное исследование концентрационной зависимости ЭП [BMIM][BF₄] в ПК в широком температурном интервале. Для интерпретации кондуктометрических данных в разбавленной области использовали уравнение Ли-Уитона, для растворов средних концентраций нами была выбрана квазирешеточная модель электролитных растворов. В концентрированной области для описания концентрационной зависимости удельной ЭП и нахождения экстремума использовали уравнение Кастила-Амиса.

Пространственное строение ионов, входящих в состав исследованной ИЖ представлены на рисунке 1.

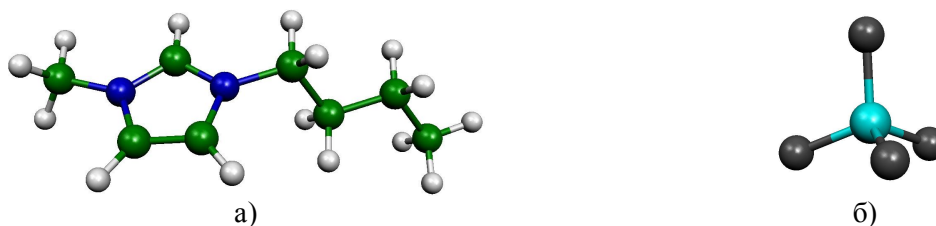


Рисунок 1. Структура катиона [BMIM]⁺ (а) и аниона [BF₄]⁻ (б) по результатам квантово-химических расчетов [5].

Экспериментальная часть

В настоящей работе кондуктометрическим методом исследованы растворы тетрафторобората 1-бутил-3-метил-имидазолия в пропиленкарбонате в области концентраций ИЖ $1 \cdot 10^{-3}$ – 2.5 моль/дм³ при 9 температурах в интервале 5 – 115 °С.

Для проведения кондуктометрического эксперимента использовали [BMIM][BF₄] фирмы Merck чистотой 99.5 %, который предварительно сушили под вакуумом в ультразвуковой бане при температуре 45 °С.

Для приготовления растворов использовали пропиленкарбонат фирмы Merck чистотой 99.0 %, который перегоняли при пониженном давлении, отбирая вторую фракцию при температуре 383.15 К и давлении 10 мм рт. ст. После этого полученный ПК засыпали прокаленными цеолитами с диаметром пор ≈ 0.4 нм и оставляли на сутки, затем снова перегоняли при пониженном давлении. Чистоту растворителя контролировали по удельной электропроводности ($\kappa_{25} = 8.7 \cdot 10^{-8}$ См·см⁻¹, что хорошо согласуется с литературными данными [28]). Содержание воды в ПК и приготовленных растворах определяли методом кулонометрического титрования по Фишеру ($\omega_{H_2O} \leq 1.75 \cdot 10^{-4}$).

Тридцать пять растворов для измерения сопротивления готовили разбавлением по массе, предварительно разделив их на серии. Расчет молярных концентраций производили согласно методике [29]. Взятие навески и приготовление концентрированного раствора проводили в сухом боксе. Пересчет концентрации *i*-ого раствора, выраженной в молях растворенного вещества в 1 кг раствора (\tilde{m}_i), в молярную, $c_i(t)$, производили по формуле (1):

$$c_i(t) = \tilde{m}_i \cdot d_i(t) \quad (1)$$

где $d_i(t)$ – плотность i -ого раствора.

Для разбавленных растворов концентрационная зависимость плотности имеет линейный характер

$$d_i(t) = d_0(t) + B\tilde{m} \quad (2)$$

где B – градиент плотности. Как было показано в литературе [26, 29], градиент плотности для разбавленных растворов не зависит от температуры. Поэтому для расчетов плотности разбавленных растворов [BMIM][BF₄] в ПК мы использовали коэффициент B , найденный при 25 °С, $B = 5.252 \cdot 10^{-3}$ [13].

Для растворов средних и высоких концентраций $d_i(t)$ рассчитывалось по формуле (3) исходя из свойства аддитивности плотностей компонентов для смесей ИЖ–ПК [30, 31]

$$d_i(t) = x_{IL}d_{iL}(t) + (1 - x_{IL})d_{ML}(t) \quad (3)$$

где x_{IL} – мольная доля ИЖ, $d_{iL}(t)$ – плотность ИЖ при данной температуре, $d_{ML}(t)$ – плотность растворителя при данной температуре. $d_{ML}(t)$ рассчитывали по полиному, предложенному в работе [32]. $d_{iL}(t)$ вычисляли путем совокупной обработки литературных экспериментальных данных [33-35], используя уравнение (4).

$$d_{iL}(t) = a + b \cdot t \quad (4)$$

где a, b – коэффициенты уравнения (4) (для [BMIM][BF₄] $a = 1.213$, $b = -7.141 \cdot 10^{-4}$), t – температура, °С.

Для проверки применимости уравнения (3) были рассчитаны отклонения экспериментальных значений плотности смеси ИЖ–МЖ при 25 °С, взятых из литературы [13] ($d^{\text{exp}}(25^\circ\text{C})$), от теоретически рассчитанных по уравнению (3) ($d_i(25^\circ\text{C}) = d^{\text{theor}}(25^\circ\text{C})$), при тех же концентрациях, что и в литературе, и приняли их, не зависящими от температуры.

$$\Delta d = d^{\text{exp}}(25^\circ\text{C}) - d^{\text{theor}}(25^\circ\text{C}) \neq f(t) \quad (5)$$

Затем описали полученные данные Δd от \tilde{m}_i полиномом 3-его порядка, и с его помощью рассчитали $\Delta d(\tilde{m}_i)$ для растворов необходимых концентрации. Используя полученные данные $\Delta d(\tilde{m}_i)$, были рассчитаны значения плотности $d^{\text{calc}}(t)$ смесей ИЖ–ПК при всех необходимых температурах и концентрациях

$$d^{\text{calc}}(t) = \Delta d(\tilde{m}_i) + d^{\text{theor}}(t) \quad (6)$$

Сопротивление растворов измеряли с помощью цифровых мостов переменного тока LCR 821 и P-5083 на частоте 1 кГц (с точностью 0.1 %), используя два набора кондуктометрических ячеек: двухэлектродные – для разбавленных растворов ($c = 1 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³) и трехэлектродные – для концентрированных ($c = 6 \cdot 10^{-2} - 2.5$ моль/дм³). Температуру поддерживали постоянной с помощью водных (5 – 55 °С) и масляных (75 – 115 °С) термостатов с точностью $\pm 0.05 - 0.1$ °С.

Кондуктометрические ячейки калибровали по водным растворам KCl по стандартной методике [29].

Теоретические основы

Существует несколько уравнений, описывающих зависимость электропроводности от концентрации электролита в разбавленных растворах. Однако все они в общем виде, основаны на теории ДХО, центральным аспектом которой является понятие об ионной атмосфере. С учетом электрофоретического и релаксационного эффектов, которые тормозят движение иона в диэлектрическом континууме, уравнение Дебая-Хюккеля-Онзагера для молярной электропроводности Λ в растворе 1-1 валентного электролита имеет вид:

$$\Lambda = \Lambda_0 - (S_1 + S_2\Lambda_0)\kappa_D = \Lambda_0 - S\sqrt{c} \quad (7)$$

где Λ_0 – предельная молярная электропроводность; S_1 и S_2 – коэффициенты, учитывающие соответственно электрофоретический и релаксационный эффекты [16, 36]; κ_D – обратная длина Дебая

$$\kappa_D = e \left(\frac{2 \cdot 10^3 N_A}{\varepsilon_r \varepsilon_0 kT} \right)^{1/2} \sqrt{c} \quad (8)$$

Таким образом, в теории ДХО зависимость молярной ЭП предельно разбавленных растворов от корня квадратного из концентрации электролита имеет линейный характер.

Одним из наиболее удачных расширений уравнения Дебая-Хюккеля-Онзагера является уравнение Ли-Уитона [17-19], в котором учитывается конечный радиус сольватации иона и изначально учтена концепция ионной ассоциации:

$$\Lambda = \Lambda_0 \left[1 + C_1 \cdot (\beta \kappa_D) + C_2 \cdot (\beta \kappa_D)^2 + C_3 \cdot (\beta \kappa_D)^3 \right] - \frac{\rho \kappa_D}{1 + \kappa_D R} \left[1 + C_4 \cdot (\beta \kappa_D) + C_5 \cdot (\beta \kappa_D)^2 + \kappa_D R / 12 \right] \quad (9)$$

где $C_1 - C_5$ – коэффициенты уравнения [17-19], β – длина Ландау

$$\beta = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0kT} \quad (10)$$

В квазирешеточной модели вводится предположение о том, что раствор состоит из гипотетической решетки, в узлах которой находятся чередующиеся положительные и отрицательные ионы. Причем даже при тепловом движении, разрушающем решеточную организацию, около иона существует окружение из нескольких ионов, подобное кристаллическому [21-26]. В квазирешеточной модели используют замену радиуса ионной атмосферы, κ_D , на параметр квазирешетки κ_L

$$\kappa_L = \frac{M}{r_0} = M \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3} = M (2 \cdot 10^3 N_A c)^{1/3} \quad (11)$$

где M – эффективное значение постоянной Маделунга для квазирешетки, r_0 – среднее расстояние между ближайшим катионом и анионом, N – общее количество катионов и анионов, V – объем раствора, множитель 2 появляется из-за того, что n молей 1-1 электролита содержит $2n$ молей ионов.

При замене κ_D на κ_L и подстановке в уравнение (7) оно примет вид

$$\Lambda = \Lambda'_0 - (S_1 + S_2 \Lambda_0) \kappa_L = \Lambda'_0 - S' \sqrt[3]{c} \quad (12)$$

где Λ'_0 и S' – параметры уравнения, причем Λ_0 – предельная молярная электропроводность, полученная из данных в разбавленной области. S' рассчитывается по формуле (13).

$$S' = \frac{(S_1 + S_2 \Lambda_0) \kappa_L}{\sqrt[3]{c}} = (S_1 + S_2 \Lambda_0) M \cdot (2 \cdot 10^3 N_A)^{1/3} \quad (13)$$

Таким образом, зависимость молярной ЭП концентрированных растворов от корня кубического из концентрации электролита имеет линейный характер.

Используя выражение для молярной ЭП (уравнение 12), можно вычислить удельную ЭП:

$$\kappa \equiv \Lambda c = c (\Lambda'_0 - S' \sqrt[3]{c}) \quad (14)$$

Как известно, зависимость удельной ЭП от концентрации проходит через максимум. Решая дифференциальное уравнение $d\kappa/dc = 0$, можно найти концентрацию, которой соответствует максимальное значение удельной ЭП (c^*):

$$c^* = \left(\frac{3\Lambda'_0}{4S'} \right)^3 \quad (15)$$

Подставляя выражение для c^* в уравнение (14), можно найти максимальное значение удельной ЭП (κ_{\max}):

$$\kappa_{\max} = c^* (\Lambda_0' - S' \sqrt[3]{c^*}) = c^* \frac{\Lambda_0'}{4} \quad (16)$$

Принимая во внимание, что в уравнении (12) параметр Λ_0' должен мало отличаться от значения предельной молярной ЭП разбавленного раствора Λ_0 ($\Lambda_0' \approx \Lambda_0$), получаем, что значение молярной ЭП раствора, при которой удельная ЭП имеет максимум (Λ^*), будет равна четверти предельной молярной ЭП:

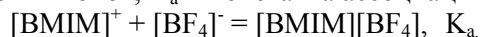
$$\Lambda^* \equiv \frac{\kappa_{\max}}{c^*} = \frac{\Lambda_0'}{4} \approx \frac{\Lambda_0}{4} \quad (17)$$

Результаты и их обсуждение

Разбавленные растворы. Обработку кондуктометрических данных проводили с использованием нелинейного метода наименьших квадратов путем минимизации суммы квадратов отклонений теоретически рассчитанных значений ЭП (Λ_j^{th}) от экспериментальных (Λ_j^{exp}) [37]:

$$Q = \sum_{j=1}^n [\Lambda_j^{exp} - \Lambda_j^{th}(c_{st}, \Lambda_0, K_a, R)]^2 \Rightarrow \min \quad (18)$$

где c_{st} – стехиометрическая концентрация электролита, Λ_0 – предельная молярная ЭП, R – параметр наибольшего сближения ионов, K_a – константа ассоциации ионов:



В качестве теоретической зависимости молярной ЭП от концентрации нами было использовано уравнение Ли-Уитона для симметричных электролитов (уравнение 9). Для коэффициентов активности использовали второе приближение теории Дебая-Хюккеля. При обработке кондуктометрических данных использовали значения вязкости и диэлектрической проницаемости ПК, приведенные в работе [32].

Оптимизацию проводили по двум параметрам (Λ_0 , K_a), с фиксированным значением параметра наибольшего сближения ионов (R), который задавали как сумму структурных радиусов катиона (получен из квантово-химических расчетов $r^+ = 0.402$ нм [5]) и аниона ($r^- = 0.232$ нм [38]), соответственно. В таблице 1 приведены результаты обработки экспериментальных кондуктометрических данных для [BMIM][BF₄] в ПК.

Таблица 1. Значения максимальной концентрации (c_{\max}), до которой использовали данные для оптимизации, предельная молярная проводимость (Λ_0), константа ионной ассоциации (K_a) и дисперсия аппроксимации для [BMIM][BF₄] в ПК

$t, ^\circ\text{C}$	$c_{\max} \cdot 10^2, \text{ моль/дм}^3$	$\Lambda_0, \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$	$K_a, \text{ дм}^3/\text{моль}$	$\sigma_\Lambda, \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$
5	6.1051	21.3±0.2	2.1±0.7	0.44
15	6.0516	26.97±0.05	2.2±0.2	0.14
25	5.9987	33.03±0.06	2.2±0.2	0.16
35	5.9457	39.68±0.06	2.3±0.1	0.14
45	5.8927	46.8±0.1	2.7±0.2	0.24
55	5.8407	54.13±0.09	2.9±0.2	0.22
75	5.7368	69.5±0.1	3.2±0.1	0.24
95	5.6343	86.1±0.1	3.9±0.1	0.29
115	5.5328	103.6±0.3	4.5±0.3	0.68

Полученные предельные молярные ЭП [BMIM][BF₄] в ПК при 25 °С хорошо согласуются с данными Нишиды с соавторами (30.97 См·см²/моль), однако константы ассоциации сильно отличаются (12.1 дм³/моль) [11]. Такое различие в значениях константы ассоциации можно объяснить тем, что в работе [11] использован довольно упрощенный способ обработки кондуктометрических данных (метод Фуосса-Крауса), который дает возможность получить лишь при-

ближенные значения константы ассоциации. Анализируя полученные нами данные (таблица 1) можно утверждать, что исследованный электролит характеризуется низким значением константы ассоциации, что крайне важно для практического применения растворов [BMIM][BF₄] в ПК в качестве электролитных растворов для химических источников тока. Так же следует отметить, что с ростом температуры значения константы ассоциации и предельной молярной ЭП возрастает.

Растворы средних концентраций. Для интерпретации кондуктометрических данных для растворов средних концентраций была выбрана квазирешеточная модель электролитных растворов, которая предполагает линейную зависимость молярной ЭП (Λ) от корня кубического из концентрации электролита (уравнение (12)).

На рисунке 2 приведены графики зависимости молярных ЭП в исследованном температурном интервале для [BMIM][BF₄] в ПК от корня кубического из концентрации электролита.

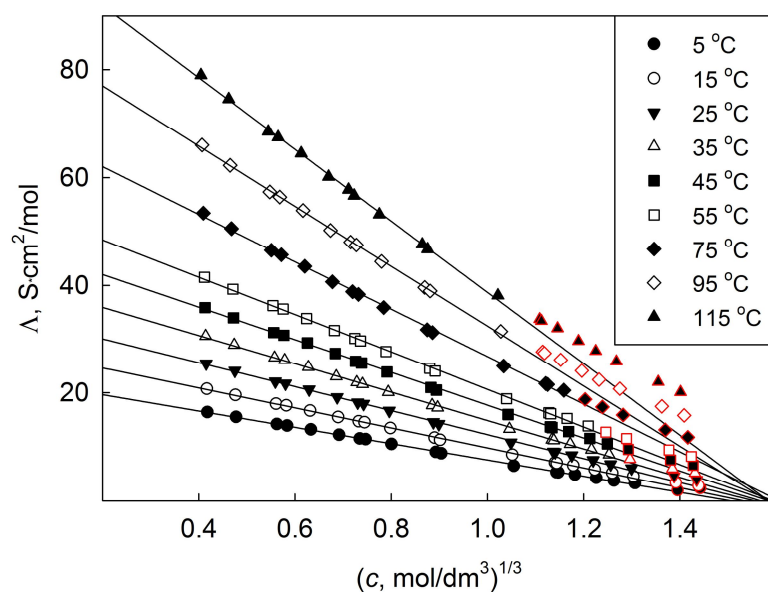


Рисунок 2. Зависимость молярной ЭП (Λ) растворов [BMIM][BF₄] в ПК от корня кубического из концентрации электролита при 9 температурах в интервале 5 – 115 °C. Символы – экспериментальные точки, линии – результат оптимизации данных по методу наименьших квадратов. Символы, обведенные красным, не учитывали при описании экспериментальных данных уравнением прямой.

Как видно из рисунка 2, зависимость молярной ЭП [BMIM][BF₄] в ПК от корня кубического из концентрации электролита линейна. Однако верхняя граница концентрации, до которой выполняется линейная зависимость, снижается с ростом температуры. Дополнительной проверкой применимости квазирешеточной модели для описания концентрационной зависимости электропроводности растворов [BMIM][BF₄] в ПК является физичность экспериментальных значений параметра Λ'_0 .

Так как уравнение, выведенное в рамках квазирешеточной модели подобно уравнению Дебая-Хюккеля-Онзагера, то можно предположить, что параметры Λ_0 и Λ'_0 имеют одинаковый физический смысл. Используя линейный метод наименьших квадратов, были получены экспериментальные значения параметра Λ'_0 , которые приведены в таблице 2.

Как видно из таблицы 2, значения параметра Λ'_0 хорошо согласуются со значениями предельной молярной ЭП (Λ_0), полученными путем оптимизации экспериментальных данных в разбавленной области концентраций, причем, чем ниже температура, тем меньше разница в значениях. Также следует отметить, что с ростом температуры интервал применимости квазирешеточной модели растворов сужается, так как снижается значение концентрации, при котором сохраняется линейность зависимости молярной ЭП от корня кубического из концентрации электролита.

Таблица 2. Предельные молярные ЭП, полученные в разбавленной (Λ_0) и средней области концентраций (Λ'_0), для растворов [BMIM][BF₄] в ПК; верхняя граница применимости квазирешеточной модели растворов (c'_{\max}).

t, °C	Λ_0 , См·см ² /моль	Λ'_0 , См·см ² /моль	c'_{\max} , моль/дм ³
5 °C	21.3±0.2	22.7±0.1	2.2307
15 °C	26.97±0.05	28.3±0.1	2.2128
25 °C	33.03±0.06	34.5±0.2	2.1950
35 °C	39.68±0.06	41.2±0.2	1.9655
45 °C	46.8±0.1	48.1±0.2	1.9494
55 °C	54.13±0.09	55.5±0.3	1.7692
75 °C	69.5±0.1	70.9±0.4	1.5562
95 °C	86.1±0.1	88.1±0.4	1.0859
115 °C	103.6±0.3	105.0±0.5	1.0672

Концентрированные растворы. Так как большинство электрохимических устройств работают в области концентраций электролита от 0.5 до 2.0 моль/дм³, то с практической точки зрения важно знать максимальное значение удельной ЭП и уметь его предсказывать. В области высоких концентраций на концентрационной зависимости удельной ЭП наблюдается максимум для [BMIM][BF₄] в ПК при температурах 5, 15, 25, 35, 45, 55, 75 °C (рисунок 3), в то время как для температур 95 °C и 115 °C в измеренном нами концентрационном интервале максимум не выявлен. Для интерпретации экспериментальных данных по удельной ЭП было выбрано уравнение Кастила-Амиса [27] (сплошные линии на рисунке 3):

$$\kappa = \kappa_{\max} \left(\frac{\tilde{m}}{\tilde{m}^*} \right)^x \exp\left(y(m - \tilde{m}^*)^2 - \frac{x}{\tilde{m}^*} (\tilde{m} - \tilde{m}^*) \right) \quad (19)$$

где κ_{\max} – максимальная удельная ЭП, \tilde{m}^* – концентрация раствора выраженная в молях растворенного вещества в 1 кг раствора, которой соответствует κ_{\max} , x и y – параметры уравнения.

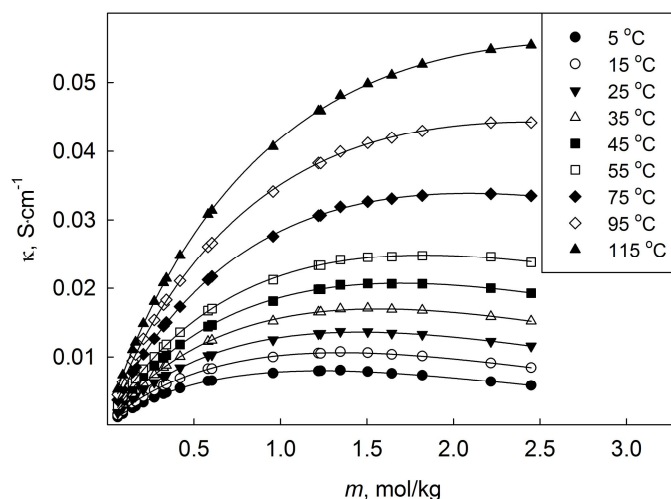


Рисунок 3. Зависимость удельной ЭП от концентрации растворов [BMIM][BF₄] в ПК при 9 температурах в интервале 5 – 115 °C. Символы – экспериментальные значения, линии – результат описания экспериментальных значений по уравнению Кастила-Амиса [27]

Полученные экспериментальные данные хорошо описываются уравнением Кастила-Амиса. Значения удельной ЭП и концентрации в точке максимума на кривой $\kappa - \tilde{m}$, рассчитанные по уравнению Кастила-Амиса, приведены в таблице 3.

Таблица 3. Значения максимальной удельной ЭП (κ_{\max}) и молярной ЭП (Λ^*), которой соответствует максимальное значение κ_{\max} , а также концентрации (\tilde{m}^* , c^*) [BMIM][BF₄] в ПК в точке максимума, полученные по уравнению Кастила-Амиса. Значения предельной молярной ЭП, полученные оптимизацией данных в разбавленной области (таблица 1), деленные на 4 ($\Lambda_0/4$).

$t, ^\circ\text{C}$	$\kappa_{\max}, \text{См/см}$	$\tilde{m}^*, \text{моль/кг}$	$c^*, \text{моль/дм}^3$	$\Lambda^*, \text{См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}$	$\Lambda_0/4, \text{См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}$
5	$7.9872\cdot 10^{-3}$ $7.5\cdot 10^{-3}$ [11]	1.2388	1.5181	5.2612	5.3
15	$1.0625\cdot 10^{-2}$ $1.0\cdot 10^{-2}$ [11]	1.3512	1.6424	6.4692	6.74
25	$1.3614\cdot 10^{-2}$ $1.36\cdot 10^{-2}$ [13] $1.3\cdot 10^{-2}$ [11]	1.4563	1.7559	7.7533	8.26
35	$1.6985\cdot 10^{-2}$	1.5689	1.8764	9.0519	9.92
45	$2.0723\cdot 10^{-2}$	1.6928	2.0085	10.3179	11.7
55	$2.4834\cdot 10^{-2}$	1.8310	2.1554	11.5219	13.53
75	$3.3861\cdot 10^{-2}$	2.0888	2.4208	13.9875	17.4
95	$4.4297\cdot 10^{-2}$	2.4610	2.8104	15.7617	21.5
115	$5.5952\cdot 10^{-2}$	2.9473	3.3210	16.8482	25.9

Из таблицы 3 видно, что значение максимальной удельной ЭП и соответствующая максимальная концентрация увеличиваются с ростом температуры. Полученные нами значения максимальной удельной ЭП [BMIM][BF₄] в ПК при 5 °С, 15 °С, 25 °С, хорошо согласуются с данными, приведенными в литературе [11, 13].

Сравнивая значения молярной ЭП, которым соответствуют κ_{\max} (Λ^*) и значения предельной молярной ЭП, полученные оптимизацией данных в разбавленной области, деленные на 4 ($\Lambda_0/4$), следует отметить их неплохое совпадение при низких температурах (до 45 °С). Таким образом, значения Λ_0 , полученные в разбавленной области концентраций, могут быть использованы для прогнозирования значений максимальной удельной ЭП при температурах, близких к комнатной.

Таким образом, по результатам обработки экспериментальных кондуктометрических данных в разбавленной области установлено, что [BMIM][BF₄] в ПК характеризуется слабой ассоциацией. Доказана применимость уравнения электропроводности в рамках квазирешеточной модели для описания электропроводности концентрированных растворов [BMIM][BF₄] в ПК, при чем интервал концентраций, в котором применима данная модель, сужается с ростом температуры. Показано, что уравнение Кастила-Амиса применимо для описания экспериментальных данных по удельной ЭП; с его помощью рассчитаны максимальные значение удельной ЭП и концентрации в точке максимума. Найден альтернативный способ расчета максимального значения удельной ЭП с использованием квазирешеточной модели электролитных растворов.

Литература

1. Torimoto T., Tsuda T., Okazaki K. I., Kuwabata S. New frontiers in materials science opened by ionic liquids // Adv. Mater. - 2010. - Vol. 22. Iss. 11. - P. 1196-1221.
2. Patel D. D., Lee J.-M. Applications of ionic liquids // Chem. Rec. - 2012. - Vol. 12. Iss. 3 - P. 329-355.
3. Wang H., Wang J., Zhang S., Pei Y., Zhuo K. Ionic association of the ionic liquids [C₄mim][BF₄], [C₄mim][PF₆], and [C_nmim]Br in molecular solvents // Chem. Phys. Chem. - 2009. - Vol. 10. - P. 2516-2523.
4. Běster-Rogáč M., Stoppa A., Hunger J., Hefter G., Buchner R. Association of ionic liquids in solution: a combined dielectric and conductivity study of [Bmim][Cl] in water and in acetonitrile // Phys. Chem. Chem. Phys. - 2011. - Vol. 13. - P. 17588-17597.

5. Kalugin O.N., Voroshylova Iu. V., Riabchunova A.V., Lukinova E.V., Chaban V.V. Conductometric study of binary systems based on ionic liquids and acetonitrile in a wide concentration range // *Electrochim. Acta* - 2013. - Vol. 105. - P. 188-199.
6. Běster-Rogáč M., Stoppa A., Buchner R. Ion Association of Imidazolium Ionic Liquids in Acetonitrile // *J. Phys. Chem. B* - 2014. - Vol. 118. Iss. 5. - P. 1426-1435.
7. Gupta S., Chatterjee A., Das S., Basu B. Electrical conductances of 1-butyl-3-propylimidazolium bromide and 1-butyl-3-propylbenzimidazolium bromide in water, methanol, and acetonitrile at (308, 313, and 318) K at 0.1 MPa // *J. Chem. Eng. Data* - 2013. - Vol. 58. Iss. 1. - P. 1-6.
8. Jan R., Rather G. M., Bhat M. A. Association of Ionic Liquids in Solution: Conductivity Studies of [BMIM][Cl] and [BMIM][PF₆] in Binary Mixtures of Acetonitrile + Methanol // *J. Solution Chem.* - 2013. - Vol. 42. - P. 738-745.
9. Roy M. N., Dewan R., Ekka D., Banik I. Probing molecular interactions of ionic liquid in industrially important solvents by means of conductometric and spectroscopic approach // *Thermochim. Acta* - 2013. - Vol. 559. - P. 46-51.
10. Sadeghi R., Ebrahimi N. Ionic association and solvation of the ionic liquid 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride in molecular solvents revealed by vapor pressure osmometry, conductometry, volumetry, and acoustic measurements // *J. Phys. Chem. B* - 2011. - Vol. 115. Iss. 45. - P. 13227-13240.
11. Nishida T., Tashiro Ya., Yamamoto M. Physical and electrochemical properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for electrolyte // *J. Fluorine Chem.* - 2003. - Vol. 120. Iss. 2. - P. 135-141.
12. Jarosik A., Krajewski, S.R., Lewandowski A., Radzimski P. Conductivity of ionic liquids in mixtures // *J. Mol. Liq.* - 2006. - Vol. 123. - P. 43-45.
13. Stoppa A., Hunger J., Buchner R. Conductivities of binary mixtures of ionic liquids with polar solvents // *J. Chem. Eng. Data* - 2009. - Vol. 54. - P. 472.
14. Wang Jia., Zhang S., Wang H., Pei Yua. Apparent Molar Volumes and Electrical Conductance of Ionic Liquids [C_nmim]Br (n = 8, 10, 12) in Ethylene Glycol, N,N-Dimethylformamide, and Dimethylsulfoxide at 298.15 K // *J. Chem. Eng. Data* - 2009. - Vol. 54. - P. 3252-3258.
15. Vraneš M., Zec N., Tot A., Papović S., Dožić S., Gadžurić S. Density, electrical conductivity, viscosity and excess properties of 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide + propylene carbonate binary mixtures // *J. Chem. Thermodyn.* - 2014. - Vol. 68. - P. 98-108.
16. Justice J. C. Conductance of Electrolyte Solutions. N -Y .L. 1983 - Vol. 5. ch. 3 - P. 233-237.
17. Lee W.H., Wheaton R.J. Conductance of symmetrical, unsymmetrical and mixed electrolytes. Part 1. - Relaxation terms // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II.* - 1978. - Vol. 74. No. 4. - P. 743-766.
18. Lee W.H., Wheaton R. J. Conductance of symmetrical, unsymmetrical and mixed electrolytes. Part 2. - Hydrodynamic terms and complete conductance equation // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II.* - 1978. - Vol. 74. No. 8. - P. 1456-1482.
19. Lee W. H., Wheaton R. J. Conductance of Symmetrical, Unsymmetrical and Mixed Electrolytes. 3. Examination of New Model and Analysis of Data for Symmetrical Electrolytes // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II.* - 1979. - Vol. 75. No. 8. - P.1128-1145.
20. Villullas H.M., Gonzalez E.R. A General Treatment for the Conductivity of Electrolytes in the Whole Concentration Range in Aqueous and Nonaqueous Solutions // *J. Phys. Chem. B* - 2005. - Vol. 109. - P. 9166-9173.
21. Chagnes A., Carré B., Willmann P., Lemordant D. Ion transport theory of nonaqueous electrolytes. LiClO₄ in γ -butyrolactone: the quasi lattice approach. // *Electrochim. Acta.* - 2001. - Vol. 46. - P. 1783 - 1791.
22. Chagnes A., Carré B., Willmann P., Lemordant D. Modeling viscosity and conductivity of lithium salts in γ -butyrolakton // *J. Pow. Sour.* - 2002. - Vol. 109. - P. 203 - 213.
23. Kuratani K., Uemura N., Senoh H., Takeshita H.T., Kiyobayashi T. Conductivity, viscosity and density of MClO₄ (M=Li and Na) dissolved in propylene carbonate and γ -butyrolactone at high concentrations // *J. Pow. Sour.* - 2013. - Vol. 223. - P. 175-182.
24. Varela L.M., Carrete J., García M., Gallego L.J., Turmine M., Rilo E., Cabeza O. Pseudolattice theory of charge transport in ionic solutions: Corresponding states law for the electric conductivity // *Fluid Phase Equilibr.* - 2010. - Vol. 298. - P. 280-286.

25. Лукинова Е.В., Калугин О.Н., Новикова А.Ю. Растворы Et₄NBF₄ в ацетонитриле с позиции квазирешеточной модели: исследование методами ЯМР и кондуктометрии // Вестник Харьковского национального университета - 2005. – No. 648, Химия. Вып. 12 (35) - С. 177-180.
26. Лукинова Е.В., Калугин О.Н. Электропроводность растворов Bu₄NBr в ацетонитриле в широком интервале концентраций // Вестник Харьковского национального университета - 2009. – No. 870, Химия. Вып. 17 (40) - С.178-184.
27. Casteel J.F., Amis E.S. Specific Conductance of Concentrated Solutions of Magnesium Salts in Water-Ethanol System // J. Chem. Eng. Data - 1972. - Vol. 17. No. 1 - P. 55-59.
28. Ue M. Mobility and Ionic Association of Lithium and Quaternary Ammonium Salts in Propylene Carbonate and γ -Butyrolactone // J. Electrochem. Soc. - 1994. - Vol. 141. No. 12. - P. 3336-3342.
29. Barthel J., Feuerlein F., Neueder R., Wachter R. Calibration of conductance cells at various temperatures // J. Solution Chem. - 1980. - Vol. 9. No. 3. - P. 209-219.
30. Liu W., Cheng L., Zhang Yu., Wang H., Yu M. The physical properties of aqueous solution of room-temperature ionic liquids based on imidazolium: Data base and evaluation // J. Mol. Liq. - 2008. - Vol. 140. - P. 68-72.
31. Wang J., Tian Y., Zhao Y., Zhuo K. A volumetric and viscosity study for the mixtures of 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid with acetonitrile, dichloromethane, 2-butanone and N, N – dimethylformamide // Green Chem. - 2003. – Vol. 5. - P. 618-622.
32. Barthel J. Dielectric Properties of Propylene Carbonate and Propylene Carbonate Solutions / J. Barthel, F. Feuerlein // J. Solution Chem. - 1984.- Vol. 13. No. 6. - P. 393-417.
33. Harris K.R., Kanakubo M., Woolf L.A. Temperature and Pressure Dependence of the Viscosity of the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate: Viscosity and Density Relationships in Ionic Liquids // J. Chem. Eng. Data - 2007. - Vol. 52. - P. 2425-2430.
34. Sánchez L.G., Espel J.R., Onink F., Meindersma G.W., de Haan A.B. Density, Viscosity, and Surface Tension of Synthesis Grade Imidazolium, Pyridinium, and Pyrrolidinium Based Room Temperature Ionic Liquids // J. Chem. Eng. Data - 2009. - Vol. 54. - P. 2803-2812.
35. Jacquemin J., Husson P., Padua A. A. H., Majer V. Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids // Green Chem. - 2006. - Vol. 8. - P. 172-180.
36. Bockris J.O'M., Reddy A.K.N. Modern Electrochemistry // Plenum, New-York and London second ed. 1998. - Vol. 1, Ionics, (Chapters 3 and 4). - P. 225-600.
37. Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. Некоторые вопросы обработки кондуктометрических данных. Алгоритм оптимизации для симметричных электролитов // Журн. общей химии. - 1989. - Т. 59. No. 7. - С. 1628-1633.
38. Barthel J., Gores H.-J., Schmeer G., Wachter R. Non-Aqueous Electrolyte Solutions in Chemistry and Modern Technology // Phys. and Theor. Chem., 1983 - Vol. 11. - P.33-144.

References

1. Torimoto T., Tsuda T., Okazaki K. I., Kuwabata S. New frontiers in materials science opened by ionic liquids // Adv. Mater. - 2010. - Vol. 22. Iss. 11. - P. 1196-1221.
2. Patel D. D., Lee J.-M. Applications of ionic liquids // Chem. Rec. - 2012. - Vol. 12. Iss. 3 - P. 329-355.
3. Wang H., Wang J., Zhang S., Pei Y., Zhuo K. Ionic association of the ionic liquids [C₄mim][BF₄], [C₄mim][PF₆], and [C_nmim]Br in molecular solvents // Chem. Phys. Chem. - 2009. - Vol. 10. - P. 2516-2523.
4. Běster-Rogăc M., Stoppa A., Hunger J., Hefter G., Buchner R. Association of ionic liquids in solution: a combined dielectric and conductivity study of [Bmim][Cl] in water and in acetonitrile // Phys. Chem. Chem. Phys. - 2011. - Vol. 13. - P. 17588-17597.
5. Kalugin O.N., Voroshylova Iu. V., Riabchunova A.V., Lukinova E.V., Chaban V.V. Conductometric study of binary systems based on ionic liquids and acetonitrile in a wide concentration range // Electrochim. Acta - 2013. - Vol. 105. - P. 188-199.
6. Běster-Rogăc M., Stoppa A., Buchner R. Ion Association of Imidazolium Ionic Liquids in Acetonitrile // J. Phys. Chem. B - 2014. - Vol. 118. Iss. 5. - P. 1426-1435.
7. Gupta S., Chatterjee A., Das S., Basu B. Electrical conductances of 1-butyl-3-propylimidazolium bromide and 1-butyl-3-propylbenzimidazolium bromide in water, metha-

- nol, and acetonitrile at (308, 313, and 318) K at 0.1 MPa // *J. Chem. Eng. Data* - 2013. - Vol. 58. Iss. 1. - P. 1-6.
8. Jan R., Rather G. M., Bhat M. A. Association of Ionic Liquids in Solution: Conductivity Studies of [BMIM][Cl] and [BMIM][PF₆] in Binary Mixtures of Acetonitrile + Methanol // *J. Solution Chem.* - 2013. - Vol. 42. - P. 738-745.
 9. Roy M. N., Dewan R., Ekka D., Banik I. Probing molecular interactions of ionic liquid in industrially important solvents by means of conductometric and spectroscopic approach // *Thermochim. Acta* - 2013. - Vol. 559. - P. 46-51.
 10. Sadeghi R., Ebrahimi N. Ionic association and solvation of the ionic liquid 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride in molecular solvents revealed by vapor pressure osmometry, conductometry, volumetry, and acoustic measurements // *J. Phys. Chem. B* - 2011. - Vol. 115. Iss. 45. - P. 13227-13240.
 11. Nishida T., Tashiro Ya., Yamamoto M. Physical and electrochemical properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for electrolyte // *J. Fluorine Chem.* - 2003. - Vol. 120. Iss. 2. - P. 135-141.
 12. Jarosik A., Krajewski, S.R., Lewandowski A., Radzinski P. Conductivity of ionic liquids in mixtures // *J. Mol. Liq.* - 2006. - Vol. 123. - P. 43-45.
 13. Stoppa A., Hunger J., Buchner R. Conductivities of binary mixtures of ionic liquids with polar solvents // *J. Chem. Eng. Data* - 2009. - Vol. 54. - P. 472.
 14. Wang Jia., Zhang S., Wang H., Pei Yua. Apparent Molar Volumes and Electrical Conductance of Ionic Liquids [C_nmim]Br (n = 8, 10, 12) in Ethylene Glycol, N,N-Dimethylformamide, and Dimethylsulfoxide at 298.15 K // *J. Chem. Eng. Data* - 2009. - Vol. 54. - P. 3252-3258.
 15. Vraneš M., Zec N., Tot A., Papović S., Dožić S., Gadžurić S. Density, electrical conductivity, viscosity and excess properties of 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide + propylene carbonate binary mixtures // *J. Chem. Thermodyn.* - 2014. - Vol. 68. - P. 98-108.
 16. Justice J. C. Conductance of Electrolyte Solutions. N -Y .L. 1983 - Vol. 5. ch. 3 - P. 233-237.
 17. Lee W.H., Wheaton R.J. Conductance of symmetrical, unsymmetrical and mixed electrolytes. Part 1. - Relaxation terms // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II.* - 1978. - Vol. 74. No. 4. - P. 743-766.
 18. Lee W.H., Wheaton R. J. Conductance of symmetrical, unsymmetrical and mixed electrolytes. Part 2. - Hydrodynamic terms and complete conductance equation // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II.* - 1978. - Vol. 74. No. 8. - P. 1456-1482.
 19. Lee W. H., Wheaton R. J. Conductance of Symmetrical, Unsymmetrical and Mixed Electrolytes. 3. Examination of New Model and Analysis of Data for Symmetrical Electrolytes // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II.* - 1979. - Vol. 75. No. 8. - P.1128-1145.
 20. Villullas H.M., Gonzalez E.R. A General Treatment for the Conductivity of Electrolytes in the Whole Concentration Range in Aqueous and Nonaqueous Solutions // *J. Phys. Chem. B* - 2005. - Vol. 109. - P. 9166-9173.
 21. Chagnes A., Carré B., Willmann P., Lemordant D. Ion transport theory of nonaqueous electrolytes. LiClO₄ in γ -butyrolactone: the quasi lattice approach. // *Electrochim. Acta.* - 2001. - Vol. 46. - P.1783 - 1791.
 22. Chagnes A., Carré B., Willmann P., Lemordant D. Modeling viscosity and conductivity of lithium salts in γ -butyrolakton // *J. Pow. Sour.* - 2002. - Vol. 109. - P. 203 - 213.
 23. Kuratani K., Uemura N., Senoh H., Takeshita H.T., Kiyobayashi T. Conductivity, viscosity and density of MClO₄ (M=Li and Na) dissolved in propylene carbonate and γ -butyrolactone at high concentrations // *J. Pow. Sour.* -2013.- Vol. 223. - P. 175-182.
 24. Varela L.M., Carrete J., García M., Gallego L.J., Turmine M., Rilo E., Cabeza O. Pseudolattice theory of charge transport in ionic solutions: Corresponding states law for the electric conductivity // *Fluid Phase Equilibr.* - 2010. - Vol. 298. - P. 280-286.
 25. Lukinova E.V., Kalugin O.N., Novikova A. Yu // *Visn. Hark. nac. univ.* - 2005. - No. 648. Ser. Him. Iss. 12 (35) - P. 177-180. [ISSN 2220-637648 (print), ISSN 2220-6396 (online), <http://chembull.univer.kharkov.ua/>] [in Russian].
 26. Lukinova E.V., Kalugin O.N. // *Visn. Hark. nac. univ.* - 2009. - No. 870. Ser. Him. Iss. 17 (40) - P. 178-184. [ISSN 2220-637870 (print), ISSN 2220-6396 (online), <http://chembull.univer.kharkov.ua/archiv/2009/16.pdf>] [in Russian].
 27. Casteel J.F., Amis E.S. Specific Conductance of Concentrated Solutions of Magnesium Salts in Water-Ethanol System // *J. Chem. Eng. Data* - 1972. - Vol. 17. No. 1 - P. 55-59.

28. Ue M. Mobility and Ionic Association of Lithium and Quaternary Ammonium Salts in Propylene Carbonate and γ -Butyrolactone // J. Electrochem. Soc. -1994. - Vol. 141. No.12. - P. 3336-3342.
29. Barthel J., Feuerlein F., Neueder R., Wachter R. Calibration of conductance cells at various temperatures // J. Solution Chem. - 1980. - Vol. 9. No. 3. - P. 209-219.
30. Liu W., Cheng L., Zhang Yu., Wang H., Yu M. The physical properties of aqueous solution of room-temperature ionic liquids based on imidazolium: Data base and evaluation // J. Mol. Liq. - 2008. - Vol. 140. - P. 68-72.
31. Wang J., Tian Y., Zhao Y., Zhuo K. A volumetric and viscosity study for the mixtures of 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid with acetonitrile, dichloromethane, 2-butanone and N, N – dimethylformamide // Green Chem. - 2003. – Vol. 5. - P. 618-622.
32. Barthel J. Dielectric Properties of Propylene Carbonate and Propylene Carbonate Solutions / J. Barthel, F. Feuerlein // J. Solution Chem. - 1984.- Vol. 13. No. 6. - P. 393-417.
33. Harris K.R., Kanakubo M., Woolf L.A. Temperature and Pressure Dependence of the Viscosity of the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate: Viscosity and Density Relationships in Ionic Liquids // J. Chem. Eng. Data - 2007. - Vol. 52. - P. 2425-2430.
34. Sánchez L.G., Espel J.R., Onink F., Meindersma G.W., de Haan A.B. Density, Viscosity, and Surface Tension of Synthesis Grade Imidazolium, Pyridinium, and Pyrrolidinium Based Room Temperature Ionic Liquids // J. Chem. Eng. Data - 2009. - Vol. 54. - P. 2803-2812.
35. Jacquemin J., Husson P., Padua A. A. H., Majer V. Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids // Green Chem. - 2006. - Vol. 8. - P. 172-180.
36. Bockris J.O.'M., Reddy A.K.N. Modern Electrochemistry // Plenum, New-York and London second ed. 1998. - Vol. 1, Ionics, (Chapters 3 and 4). - P. 225-600.
37. Kalugin O.N., V'yunik I.N. // Rus. J. Gen. Chem. - 1989. - Vol. 59. No. 7. - P. 1628-1633. [ISSN: 1070-3632 (Print)] [in Russian].
38. Barthel J., Gores H.-J., Schmeer G., Wachter R. Non-Aqueous Electrolyte Solutions in Chemistry and Modern Technology // Phys. and Theor. Chem., 1983 - Vol. 11. - P.33-144.

Поступила в редакцію 12 августа 2014 г.

А.В. Рябчунова, А.А. Кириченко, О.М. Калугін. Електрична провідність розчинів [BMIM][BF₄] в пропілен карбонаті в широкому інтервалі концентрацій.

Наведено результати кондуктометричного дослідження розчинів тетрафлуоробората 1-бутил-3-метилімідазолію [BMIM][BF₄] в пропіленкарбонаті (ПК) в інтервалі концентрацій від $1 \cdot 10^{-3}$ до 0.5 моль/дм³ при температурах 5, 15, 25, 35, 45, 55, 75, 95, 115 °С. За експериментальними кондуктометричними даними в розведній області за допомогою рівняння Лі-Уїтона розраховані значення граничних молярних електричних провідностей (ЕП) та констант іонної асоціації [BMIM][BF₄] в ПК. Встановлено, що вивчений електроліт в ПК характеризується слабкою асоціацією. Проаналізована застосовність квазіґраткової моделі розчинів для опису концентраційної залежності молярної ЕП. Виявлено, що верхня межа застосовності квазіґраткової моделі знижується з ростом температури від 2.2 моль/дм³ (при 5 °С) до 1.1 моль/дм³ (при 115 °С). Встановлено, що концентраційна залежність питомої ЕП в широкому інтервалі добре описується емпіричним рівнянням Кастіла-Аміса. Знайдені з його допомогою значення максимальної питомої ЕП [BMIM][BF₄] в ПК можуть бути із задовільною точністю прогнозовані в рамках квазіґраткової моделі розчинів за значеннями граничної молярної ЕП.

Ключові слова: пропіленкарбонат, 1-бутил-3-метилімідазолія тетрафлуороборат, електропровідність, асоціація, іонна рідина, квазіґраткова модель.

A.V. Riabchunova, A.A. Kyrychenko, O.N. Kalugin. Electroconductivity of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate solutions in propylene carbonate in a wide concentration range.

The results of conductometric investigation of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [BMIM][BF₄] in propylene carbonate (PC) over the concentration range from $1 \cdot 10^{-3}$ till 2.5 mol/dm³ at 5, 15, 25, 35, 45, 55, 75, 95, 115 °C are presented. By using Lee-Wheaton equation the limiting molar electrical conductivities (EC) and ion association constants for [BMIM][BF₄] in PC have been determined from experimental conductivity data in diluted concentration range. It was established that studied electrolyte in PC is characterized by a weak association. The applicability of pseudolattice model of solution for the description of the concentration dependence of the molar

EC has been analyzed. It was found that the upper limit of pseudolattice model applicability decreases with temperature increase from 2.2 mol/dm³ (at 5 °C) to 1.1 mol/dm³ (115 °C). It was established that the concentration dependence of the specific EC in a wide range is well-described by the empirical Casteel-Amis equation. The values of maximal specific EC founded with its help for [BMIM][BF₄] in PC can be predicted with reasonable accuracy within pseudolattice model of solutions using limiting molar EC values.

Key words: propylene carbonate, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, conductance, association, ionic liquid, pseudolattice model.

Kharkov University Bulletin. 2014. № 1136. Chemical Series. Issue 24 (47).