

Введение Ионные жидкости обладают рядом специфических свойств, таких как низкое давление насыщенных паров, высокая растворяющая способность и др. Благодаря этим свойствам перспективным является их применение как растворителей, катализаторов и теплоносителей. Ионные жидкости обладают достаточной для практического применения температурой разложения. Так, ионные жидкости на основе имидазола разлагаются в диапазоне 240-520 °C [1]. Это не позволяет экспериментально изучить всю фазовую диаграмму. Несмотря на то, что на практике большинство процессов химической технологии проводятся при температурах ниже температуры разложения ионных жидкостей, информация о свойствах в данной области может быть использована, например, для расчета линии фазового равновесия [2,3] или нахождения параметров потенциалов межмолекулярного взаимодействия [4,5]. В данной работе было определено положение линии Zeno [6,7] на фазовой диаграмме для различных ионных жидкостей и проведена оценка свойств в критической точке. Расчет положения критической точки В работах [2,3] предложен метод для расчета парожидкостного равновесия, основанный на предположении, что линия фазового равновесия асимптотически стремится к линии Zeno и пересекает в точке с нулевой температурой. Выражение для бинодали жидкости было представлено в виде: , (1) где $\tau = 1 - T/T_c$, T_B - температура Бойля, T_c - критическая температура, ρ_B - плотность Бойля, ρ_c - критическая плотность. По данному выражению можно определить линию фазового равновесия по температуре и плотности Бойля, критической температуре и критической плотности. Также была предложена связь, позволяющая сократить требуемые исходные данные: , (2) где S_1 - параметр, слабо зависящий от типа вещества. Так, на примере множества различных потенциалов с различными параметрами притяжения и отталкивания, было показано, что $S_1 = 0,67 \div 0,71$. Данное выражение позволяет сократить количество необходимых экспериментальных данных, требуемых для нахождения положения линии фазового равновесия по уравнению (1). Температуры разложения ионных жидкостей не позволяют проводить экспериментальное определение положения критической точки на фазовой диаграмме, поэтому прямое использование корреляций (1) и (2) для определения фазового равновесия затруднительно. Для определения критической точки было использовано уравнение: . (3) На фазовой диаграмме данная зависимость представляет из себя медиану треугольника, образованного линией Zeno и осями координат. Обработка экспериментальных данных показала, что данная линия проходит в области критической точки [8]. Исходя из предположения, что критическая точка находится на пересечении линий, описываемых уравнениями 2 и 3, критические значения температуры и давления можно вычислить по температуре и плотности Бойля: , (4) . (5) Значение параметра $S_1 = 0,71$ было найдено минимизацией относительного отклонения от экспериментального

значения ряда веществ. В таблице 1 представлено сравнение экспериментальных и расчетных данных. Отклонения от экспериментальных данных для большинства веществ не превышают 10 %. Отклонения выше среднего значения наблюдаются для металлов и веществ с выраженным дипольным моментом (такие как вода и аммиак). Таблица 1 - Сравнение расчетных свойств в критической точке с экспериментальными значениями [2]

Вещество	Экспериментальные значения	Расчет	Относительное отклонение	
Ar	150,69	0,536	392,84	
1,87	164,99	0,542	9,49	
1,18	Ne	44,49	0,482	118,85
1,63	49,92	0,473	12,20	
1,93	Kr	209,48	0,909	537,98
3,24	225,95	0,940	7,86	
3,37	Xe	289,73	1,1	
740,02	3,95	310,81	1,146	
7,28	4,14	NH ₃	405,4	
0,225	935,92	0,95	393,09	
0,276	3,04	22,44	CO ₂	
304,13	0,468	741,37	1,8	
311,38	0,522	2,38	11,54	
этан	305,13	0,207	779,35	
0,74	327,33	0,215	7,27	
3,67	этилен	282,35	0,214	
714,12	0,78	299,93	0,226	
6,23	5,70	фтор	144,44	
0,593	385,06	2,01	161,73	
0,583	11,97	1,70	гексан	
507,82	0,233	1235,84	0,9	
519,05	0,261	2,21	12,02	
метан	190,56	0,163	498,06	
0,57	209,19	0,165	9,77	
1,41	N ₂	126,19	0,313	
327,62	1,1	137,60	0,319	
9,04	1,92	O ₂	154,58	
0,436	401,14	1,53	168,48	
0,444	8,99	1,77	пропен	
365,57	0,223	894,42	0,86	
375,66	0,249	2,76	11,84	
CF ₃ Cl (R13)	302,3	0,583	763,31	
2,13	320,59	0,618	6,05	
5,95	CF ₂ ClH (R22)	369,3	0,524	
907,89	1,99	381,31	0,577	
3,25	10,13	CF ₂ H ₂ (R32)	351,26	
0,424	823,92	1,74	346,05	
0,505	1,48	19,01	Cs	
1924	0,39	4114,47	1,96	
1728,08	0,568	10,18	45,74	
Hg	1751	5,8	6552,6	
14,4	2752,09	4,176	57,17	
28,00	H ₂ O	647,3	0,32	
1268	1,2	532,56	0,348	
17,73	8,75	Среднее	9,82	
10,11	Линия Zeno и критические параметры ионных жидкостей	Для определения положения линии Zeno проведена обработка экспериментальных PVT данных различных ионных жидкостей. На рис. 1 представлены линии Zeno для некоторых из исследуемых жидкостей. Из рисунка видно, что в области, где имеются экспериментальные данные, линия Zeno хорошо аппроксимируется прямой. Температура и плотность Бойля определялись экстраполяцией полученных прямых. Значения критической температуры и критической плотности определялись по уравнениям 4 и 5 соответственно. Результаты расчетов представлены в таблице 2. Также в таблице 2 представлены значения из работы [9], полученные по уравнению состояния с использованием метода групповых вкладов. Рис. 1 - Линии Zeno ионных жидкостей Таблица 2 - Температуры и плотности Бойля ионных жидкостей; свойства в критической точке определенные по корреляциям (4), (5) и по уравнению состояния [9]		

Ионная жидкость	T _B , K	ρ _B , г/см ³	Тс, K	ρс, г/см ³	Тс [9], K	ρс [9], г/см ³
[C2mim] [Tf2N]	1860,5	4,648	[10]	781,4	1,348	- -
[C2eim] [Tf2N]	1769,5	4,523	[11]	743,2	1,312	- -
[C3mim] [Tf2N]	1824,0	4,376	[12]	766,1	1,269	- -
[C5mim] [Tf2N]	1841,8	3,887	[12]	773,5	1,127	- -
[C6mim] [Tf2N]	1894,9	3,660	[13]	795,9	1,061	- -
[C7mim] [Tf2N]	1839,2	3,499	[10]	772,5	1,015	- -
[C8mim] [Tf2N]	1815,8	3,337	[14]	762,7	0,968	- -
[C10mim] [Tf2N]	1767,6	3,395	[11]	742,4	0,984	- -
[C3mpy] [Tf2N]	1819,7	4,185	[15]	764,3	1,214	- -
[C3mpip] [Tf2N]	1858,5	4,000	[15]	780,6	1,160	- -

[C2mim] [BF4] 2257,4 8,516 [14] 948,1 2,470 596,2 1,849 [C4mim] [BF4] 2192,8
 6,176 [16] 921,0 1,791 643,2 1,527 [C4mim] [BF4] 2143,3 6,061 [17] 900,2 1,758 - -
 [C6mim] [BF4] 2162,3 5,243 [14] 908,1 1,521 690,0 1,300 [C2mim] [PF6] 2166,1
 8,233 [14] 909,8 2,388 674,0 1,543 [C4mim] [PF6] 1992,6 5,681 [17] 836,9 1,647
 719,4 1,311 [C4mim] [PF6] 2287,6 5,542 [16] 960,8 1,607 - - [C8mim] [PF6] 2102,1
 4,946 [14] 882,9 1,434 810,8 1,009 [C4mim] [Cl] 2196,0 7,630 [18] 922,3 2,213 789,0
 1,758 [C2mim] [MeSO4] 2121,8 6,779 [11] 891,1 1,966 - - [C2mim] [EtSO4] 2271,7
 6,061 [19] 954,1 1,758 1067,5 1,516 [C2mim] [EtSO4] 2124,9 6,159 [11] 892,4 1,786 -
 - [C2mim] [CF3SO4] 1931,4 5,594 [15] 811,2 1,622 - - [C4mim] [C(CN)3] 2002,6 4,111
 [10] 841,1 1,192 - - Выводы Как было определено в предыдущей работе [4],
 температура и плотность Бойля коррелирует с силой межмолекулярного
 взаимодействия и размером молекулы соответственно. Найденные по
 экспериментальным данным температуры и плотности Бойля позволяют
 качественно оценить влияние химического строения на межмолекулярное
 взаимодействие. Сила межмолекулярного взаимодействия в большей степени
 зависит от аниона ионной жидкости. Так, ионные жидкости анионом которых
 является бис(трифторметилсульфонил)имид, вне зависимости от катиона
 обладают, меньшей температурой Бойля по сравнению с ионными жидкостями
 на основе других анионов. С увеличением размера катиона и аниона возрастает
 плотность Бойля. Таким образом, можно разработать процедуру, аналогичную
 работам [4,5], позволяющую определять параметры потенциалов
 межмолекулярного взаимодействия по линии Zeno. Свойства в критической
 точке, определенные по линии Zeno и по уравнению состояния [9], значительно
 отличаются. Данное различие обусловлено несколькими факторами. Во-первых,
 экспериментальное измерение PVT данных возможно в небольшом диапазоне
 температур, это не позволяет провести верификацию уравнений состояния при
 высоких температурах. Во-вторых, в данной работе для определения
 критических свойств использовалось несколько приближений, апробированных
 на широком классе веществ: одноатомных, двухатомных газах, углеводородах и
 т. д. В следующих работах планируется получить аналогичные корреляции,
 разработанные по данным молекулярного моделирования заряженных частиц