

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 544.344.016:515.12

ДИАГРАММЫ СОСТАВ – СВОЙСТВО ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ

В.М. Раева, доцент

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

e-mail: raeva1971@gmail.com

Проведен анализ опубликованных в литературе диаграмм состав – скалярное свойство трехкомпонентных смесей, содержащих ионную жидкость; обсуждены проблемы, возникающие при построении диаграмм изолиний свойств в расчетном эксперименте.

Ключевые слова: диаграмма состав – свойство, особые точки, трехкомпонентная смесь, ионная жидкость, топологическая проверка.

Диаграммы состав – свойство трехкомпонентных смесей используются при исследовании структуры жидких растворов и для апробации различных моделей описания скалярных свойств. Диаграммы изолиний скалярных свойств имеют самостоятельное значение в физико-химическом анализе и необходимы также при проектировании химико-технологического оборудования. В литературе отмечается недостаточность информации о свойствах

известных и вновь синтезируемых ионных жидкостей (ИЖ), а также их бинарных и трехкомпонентных смесей [1–5].

Экспериментальные данные для смесей, содержащих ИЖ, обычно используют для расчета других скалярных величин [6]. Исследуются преимущественно объемные и транспортные свойства (табл. 1), связанные соотношениями:

Таблица 1. Диаграммы изолиний скалярных свойств трехкомпонентных смесей, содержащих ионные жидкости, при 298.15 К

Смесь	Свойство	Ист.
Метилацетат – метанол – [C ₈ mim][NTF ₂]	$\rho, \Delta v^E, \eta, \Delta\eta, n_D$	[3]
Этанол – вода – [C ₆ mim][Cl]	$\rho, \Delta v^E, n_D, \Delta n_D$	[4]
Этанол – вода – EMISE	$\Delta n_D, \Delta\eta, \Delta v^E, \Delta G^*E$	[5]
Этанол – вода – [C ₈ mim][Cl]	$\Delta n_D, \Delta\eta, \Delta v^E, \Delta G^*E$	[5]
Изопропилацетат – изопропанол – [C ₈ mim][NTF ₂]	$\rho, \Delta v^E, \eta, \Delta\eta, n_D$	[7]
Метанол – вода – [MTEOA][MeOSO ₃]	$\rho, \Delta v^E, \eta, \Delta \ln(\eta/\eta^0), n_D$	[8]
Этилацетат – этанол – [C ₄ mim][NTF ₂]	$\Delta v^E, \eta, \Delta\eta, n_D$	[9]
Этилацетат – этанол – [C ₈ mim][NTF ₂]	$\rho, \Delta v^E, \eta, \Delta\eta, n_D$	[10]
Этанол – вода – [C ₄ mim][Cl]	ρ, n_D, u, k_s	[11]
Этанол – вода – [MMIM][MeSO ₄]	$\Delta\eta, \Delta n_D$	[12]
2-Пропанол – вода – [BMIM][BF ₄]	ρ, n_D	[13]
Этанол – метилацетат – [MOA][Tf ₂ N]	Δv^E	[14]
Этанол – этилацетат – [MOA][Tf ₂ N]	Δv^E	[14]

Примечание: в таблице указаны скалярные свойства, для которых в литературе представлены топологически верные структуры диаграмм изолиний.

$$\Delta v^E = V_m - \sum_i x_i M_i / \rho, \quad (1)$$

$$\Delta \eta = \eta - \sum_i x_i \eta_i, \quad (2)$$

а также коэффициенты преломления n_D и их изменения при образовании трехкомпонентного раствора:

$$\Delta n_D = n_D - \sum_i x_i n_{Di}. \quad (3)$$

Представление зависимостей состав – свойство трехкомпонентных смесей в топологической системе является наиболее наглядным (рис. 1, 2). Линии уровня (изолинии или изоплеты) соединяют составы смесей с одинаковыми значениями свойства. Рис. 1 приведен в оригинальном виде [8], на рис. 2 дополнительно выделены граничные особые точки диаграмм изолиний скалярного свойства с минимальными и максимальными значениями в своей окрестности.

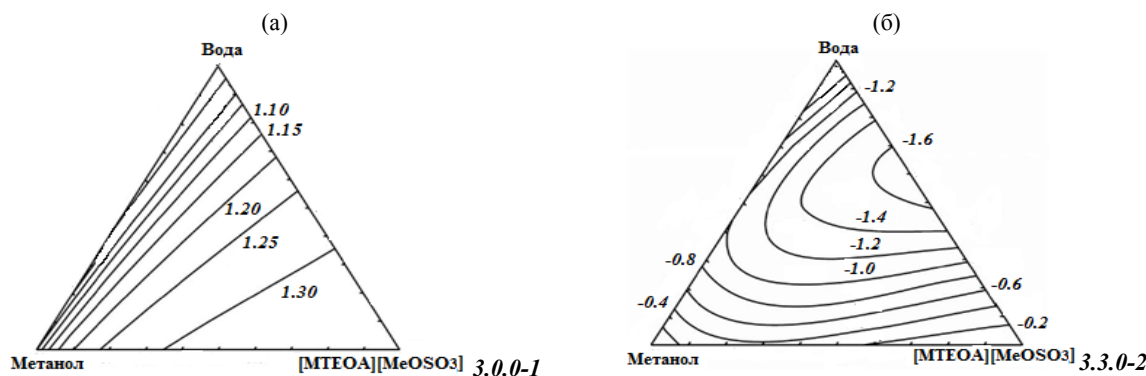


Рис. 1. Диаграммы изолиний скалярных свойств системы [MTEOA][MeOSO₃] – метанол – вода при 298.15 К и атмосферном давлении [8]:

а) плотность ρ (г/см³); б) избыточный молярный объем Δv^E (см³/моль);

Здесь и далее обозначения типов диаграмм даны согласно [15].

Вершины и впадины являются эллиптическими точками $\mathcal{E}_k$, перевалы (хребты) и овраги – гиперболическими точками Γ_k ($k=1-3$ компонентность особой точки). Вершины треугольника являются эллиптическими точками $\mathcal{E}_1$, когда харак-

теризуются наибольшим (наименьшим) значением скалярного свойства в своей окрестности, или гиперболическими Γ_1 , если значение скалярного свойства имеет промежуточное значение на рассматриваемом элементе симплекса [16].

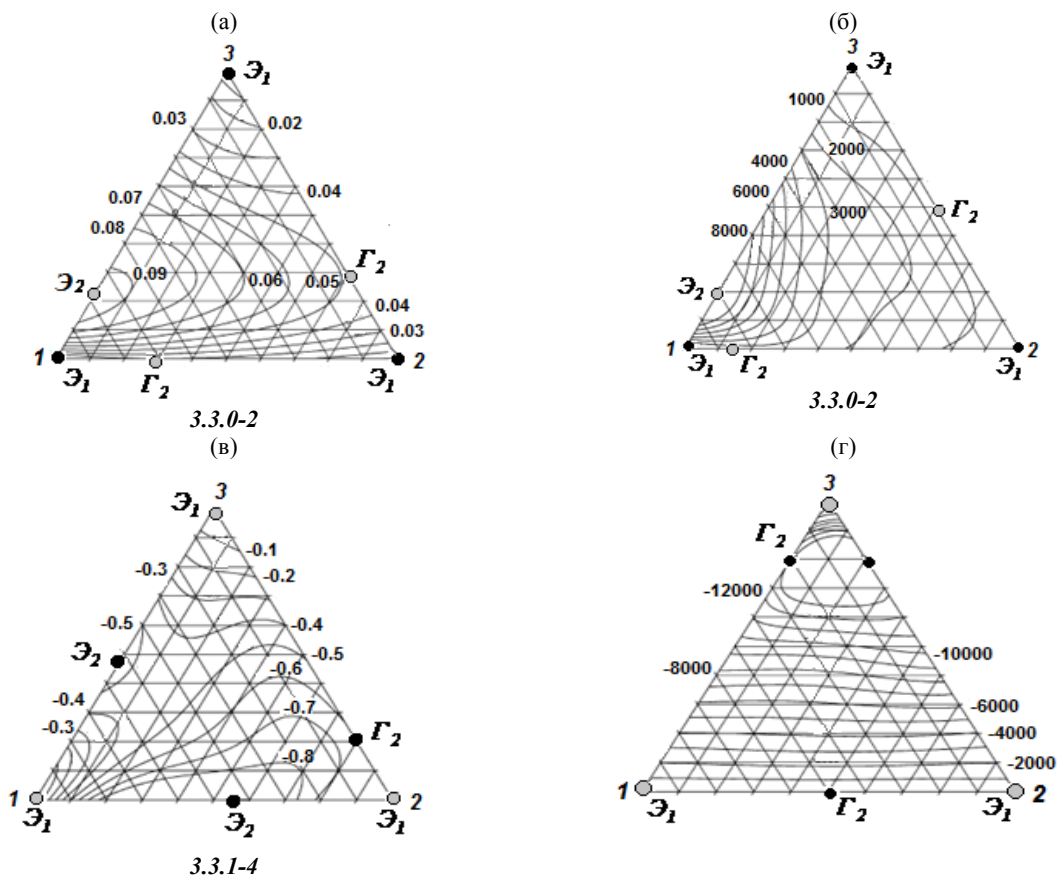


Рис. 2. Диаграммы изолиний свойств системы вода (1) – этанол (2) – [C₈mim][Cl] (3) при 298.15 К [5]:

а) изменение коэффициента преломления Δn_D ; б) избыточная молярная энергия

течения вязкого потока ΔG^{*E} (Дж/моль); в) избыточный молярный объем,

Δv^E (см³/моль); г) изменение динамической вязкости $\Delta \eta$ (мПа·с).

Здесь и далее точки с максимальными и минимальными значениями обозначены $\circ$ max $\bullet$ min

Граничные особые точки $\mathcal{E}_2$, Γ_2 концентрационного треугольника являются экстремумами зависимостей $\sigma(x)$ и $\Delta\sigma^E(x)$ бинарных растворов (рис. 3). Вершины концентрацион-

ного треугольника при рассмотрении избыточных термодинамических функций характеризуются нулевыми значениями, поэтому на бинарных составляющих всегда имеется, как

минимум, одна особая точка (рис. 3а). Знакопеременные концентрационные зависимости смесей ИЖ – компонент, имеющие S- или W-форму (две или три экстремальные точки, соответственно), достаточно распространены [6]. Все бинарные особые точки обязательно должны присутствовать на граничных контурах диаграмм изолиний избыточных термодинамических свойств трехкомпонентных смесей. Поэтому приведенные на рис. 4 а, в диаграммы изолиний избыточного молярного объема смесей топологически некорректны, т.к. не учитывают. В примере на рис. 4е наблюдается противоположная картина. Бинарная составляющая спирт – ИЖ, согласно экспериментальным данным [17], имеет две экстремальные точки. Представленная авторами диаграмма предполагает обязательное наличие третьей особой бинарной точки, которая, согласно расчетным данным, локализована на участке «2-пропанол – точка с $\Delta v^E = 0$ » (выделена на рисунке черным квадратом). На рис. 4д экстремальные точки зависимостей состав – Δv^E бинарных смесей учтены, однако неверно представлен ход изолиний в окрестности вершины 1-пропанола, в которой $\Delta v^E = 0$.

Ранее была предложена классификация диаграмм изолиний скалярных свойств трех-

компонентных смесей, базирующаяся на топологическом образе диаграммы, который формируется особыми точками разного типа. Фактически, она учитывает различия количества эллиптических и гиперболических особых точек, принадлежащих различным элементам концентрационного треугольника [19]. Для всех структур диаграмм справедливы условия:

$$2\mathfrak{Z}_3 + \mathfrak{Z}_2 + \mathfrak{Z}_1 = 2\Gamma_3 + \Gamma_2 + 2, \quad (4)$$

$$\mathfrak{Z}_2^{(A)} + \mathfrak{Z}_1^{(A)} + \Gamma_2^{(A)} = \mathfrak{Z}_2^{(B)} + \mathfrak{Z}_1^{(B)} + \Gamma_2^{(B)}, \quad (5)$$

учитывающие теоретически обоснованные соотношения для особых точек трехкомпонентных диаграмм состав – свойство. Верхние индексы обозначают топографический тип особой точки: вершина (A), в которой наблюдается максимальное значение скалярной величины относительно окружающей окрестности, и впадина (B) – с минимальным значением.

Выражения (4) и (5) применимы к диаграммам с любым числом особых точек на открытом элементе концентрационного треугольника. Условие (5) для граничного контура должно выполняться для всех диаграмм. Условие (4) используют дополнительно для анализа диаграмм с внутренними особыми точками. Для любой структуры диаграмм изолиний скалярного свойства, построенной по данным натурального или расчетного экспериментов, целесообразно проверять выполнение условий (4) и (5).

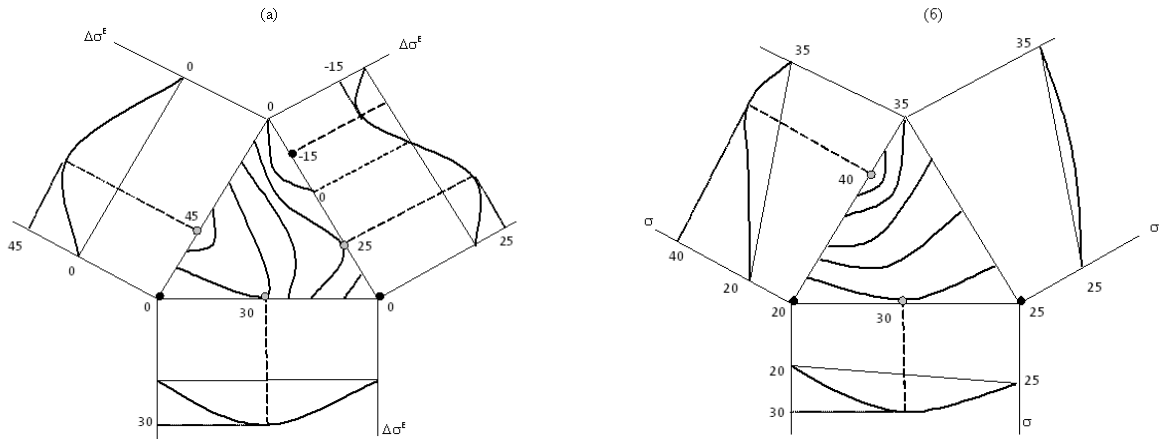


Рис. 3. Взаимосвязь диаграмм состав – свойство бинарных и трехкомпонентных смесей: а) $\Delta\sigma^E$; б) σ .

Структуры диаграмм изолиний на рис. 1 и 2 а-в являются корректными. Для них обсуждаемые условия выполняются. Например, для диаграмм трехкомпонентных смесей на рис. 2 (а, б) имеем:

$$\mathfrak{Z}_2^{(A)} + \mathfrak{Z}_1^{(A)} + \Gamma_2^{(A)} = \mathfrak{Z}_2^{(B)} + \mathfrak{Z}_1^{(B)} + \Gamma_2^{(B)}:$$

$$1 + 0 + 2 = 0 + 3 + 0.$$

Число вершин и впадин граничного контура топографической системы одинаково. В диа-

грамме на рис. 2в ход изолиний скалярного свойства однозначно свидетельствует о наличии гиперболической точки Γ_3 (не обозначена на рисунке). Для диаграммы выполняется условие (4): $2 \times 0 + 2 + 3 = 2 \times 1 + 1 + 2$.

Справедливо и равенство (5) для граничного контура: $0 + 3 + 0 = 2 + 0 + 1$. Для диаграммы на рис. 4д, условия топологической проверки (4), (5) не соблюдаются.

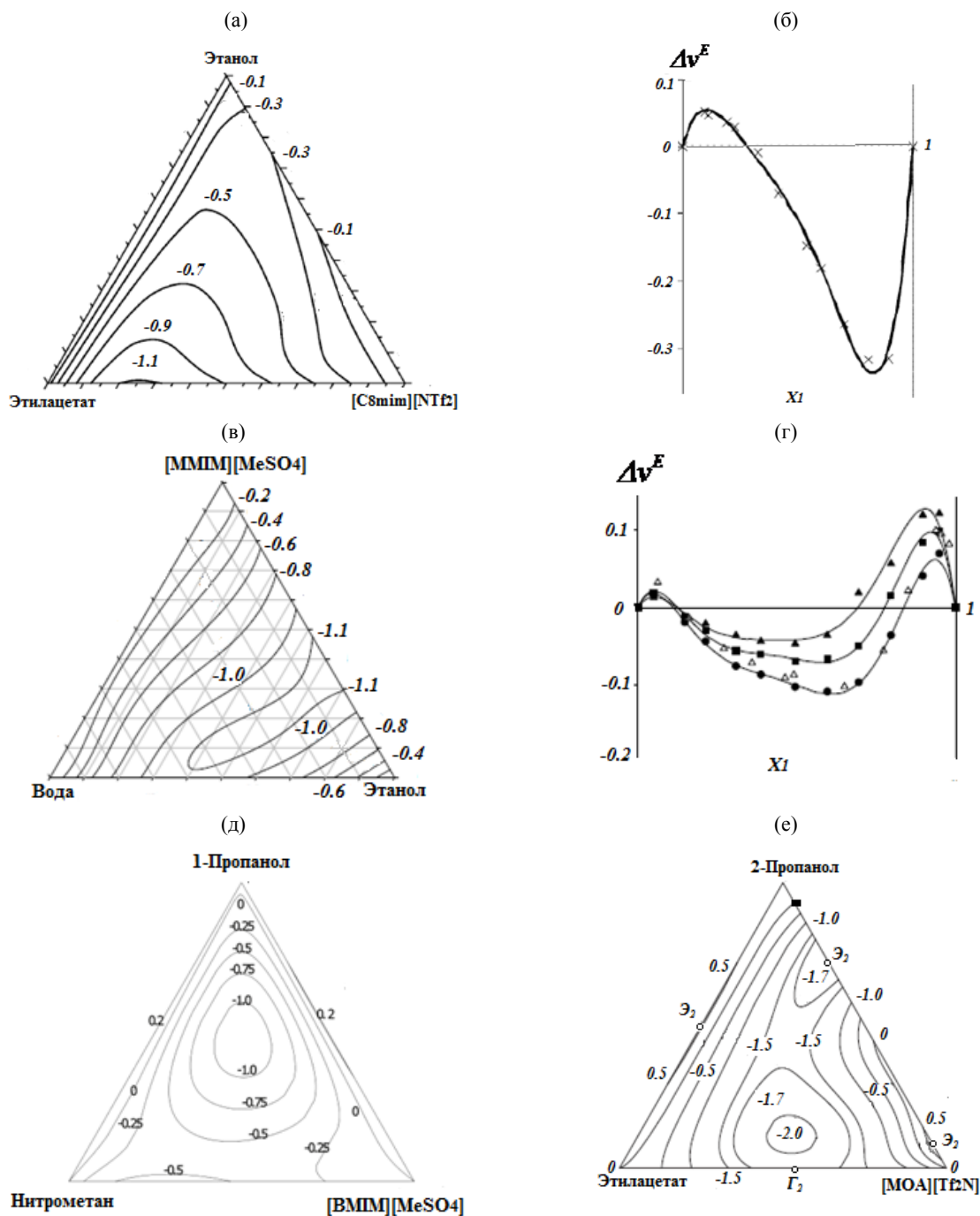


Рис. 4. Некорректные структуры тройных диаграмм изолиний избыточного молярного объема: этилацетат – этанол – $[C_8mim][NTf_2]$ (3), 298.15 K [10]; а) диаграмма изолиний; б) этилацетат (x_1) – этанол ($1 - x_1$); этанол – вода – $[MMIM][MeSO_4]$ [12], 298.15 K; в) диаграмма изолиний, построенная по расчетным данным; г) бинарная смесь вода (x_1) – $[MMIM][MeSO_4]$ ($1 - x_1$): 298.15 K ($\bullet$), 313.15 K ($\blacktriangle$) и 328.15 K ($\square$); д) 1-пропанол – нитрометан – $[BMIM][MeSO_4]$, 298.15 K [17]; е) этилацетат – этанол – $[MOA][Tf_2N]$, 313.15 K [18].

Однако следует отметить, что натуральный эксперимент весьма трудоемок и значительно усложняется при небольших абсолютных величинах измеряемых свойств. Поэтому многие скалярные свойства рассчитываются с помощью эмпирических моделей и полиномиальных функций, позволяющих по данным для бинарных смесей рассчитывать значения σ и $\Delta\sigma^E$ внутри концентрационного треугольника. Однако ре-

зультаты такого подхода применительно к свойствам даже достаточно хорошо изученных трехкомпонентных смесей не всегда однозначны [19, 20].

Наглядным примером для систем с участием ИЖ является смесь 2-пропанол – вода – $[BMIM][BF_4]$ [13]. По результатам измерений для трехкомпонентных смесей построены диаграммы изолиний плотности и коэффициента преломления (рис. 5 а,

б) и получены расчетные зависимости состав – Δn_D и состав – Δv^E (см. (1) и (3)). Данные для бинарных смесей описаны уравнением Редлиха–Кистера:

$$Q_{ij} = w_i w_j \sum_{k=0}^K A_k (2w_i - 1)^k, \quad (6)$$

в котором Q – скалярное свойство, w_i, w_j – содержание компонентов i, j (масс. доли), A_k – коэффициенты полинома, k – показатель степени.

Q_{12}, Q_{13} и Q_{23} используются при расчете скалярного свойства трехкомпонентной смеси:

$$\begin{aligned} Q_{123} = & Q_{12} + Q_{13} + Q_{23} + \\ & + w_1 w_2 w_3 \{A + B(w_1 - w_2) + C(w_1 - w_3) + \\ & + D(w_2 - w_3) + E(w_1 - w_3)^2 + \\ & + F(w_1 - w_3)^2 + G(w_2 - w_3)^2 + \\ & + H(w_1 - w_2)^3 + I(w_1 - w_3)^3 + J(w_2 - w_3)^3\}, \end{aligned} \quad (7)$$

где $A, B, C, D, E, F, G, H, I, J$ – настраиваемые параметры.

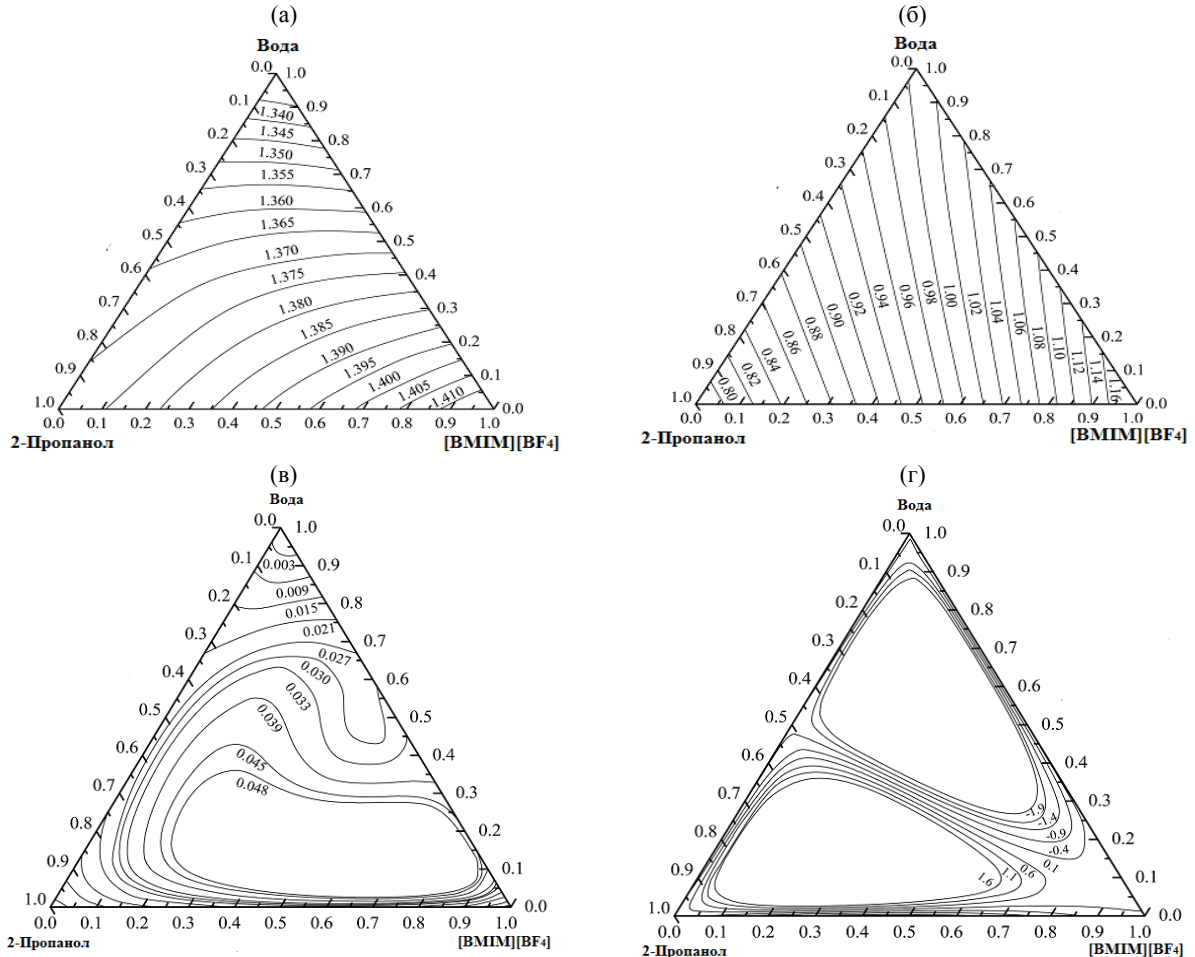


Рис. 5. Диаграммы изолиний скалярных свойств смеси 2-пропанол – вода – $[BMIM][BF_4]$ при 298.15 К [13]:

а) 3.0.0-1, ρ (г/см³); б) 3.0.0-1, n_D ; в) 3.3.1-2, Δn_D ; г) некорректная структура, Δv^E (см³/моль).

Топологическая структура диаграммы рис. 5в формально удовлетворяет условиям (4), (5):

$$\begin{aligned} \mathfrak{Z}_2^{(A)} + \mathfrak{Z}_1^{(A)} + \Gamma_2^{(A)} &= \mathfrak{Z}_2^{(B)} + \mathfrak{Z}_1^{(B)} + \\ &+ \Gamma_2^{(B)}: 0 + 0 + 3 = 0 + 3 + 0, \\ 2\mathfrak{Z}_3 + \mathfrak{Z}_2 + \mathfrak{Z}_1 &= 2\Gamma_3 + \Gamma_2 + 2: \\ 2 \times 1 + 0 + 3 &= 2 \times 0 + 3 + 2. \end{aligned}$$

Отметим, что геометрический ход линий уровня со значением свойства (0.030; 0.033) заметно отличается от формы соседних изолиний. Структура на рис. 6г принципиально не верна, так как согласно данным самих авторов зависимость состав – Δv^E смеси 2-пропанол – вода имеет одну экстремальную точку, а вершина 2-пропа-

нола не может быть гиперболической точкой Γ_1 , т.к. характеризуется минимальным ($\Delta v^E = 0$), а не средним значением скалярной величины в ее окрестности.

При моделировании или прогнозе скалярных величин трехкомпонентных смесей по данным о бинарных составляющих существует еще одна проблема. Граничному контуру, характеризующемуся определенным числом и расположением бинарных особых точек, могут соответствовать разные топологические структуры диаграмм изолиний трехкомпонентной смеси. Пример – диаграмма на рис. 2г. Представленный граничный контур соответствует двум топологическим структурам, а именно: без трехкомпонентной

особой точки (рис. 6а):

$$a) \mathfrak{Z}_2^{(A)} + \mathfrak{Z}_1^{(A)} + \Gamma_2^{(A)} = \mathfrak{Z}_2^{(B)} + \mathfrak{Z}_1^{(B)} + \Gamma_2^{(B)} : 1+0+2=0+3+0;$$

или с эллиптической точкой $\mathfrak{Z}_3$ (рис. 6б):

$$б) \mathfrak{Z}_2^{(A)} + \mathfrak{Z}_1^{(A)} + \Gamma_2^{(A)} = \mathfrak{Z}_2^{(B)} +$$

$$+ \mathfrak{Z}_1^{(B)} + \Gamma_2^{(B)} : 0+0+3=0+3+0;$$

$$2\mathfrak{Z}_3 + \mathfrak{Z}_2 + \mathfrak{Z}_1 = 2\Gamma_3 + \Gamma_2 + 2 : 2 \times 1 + 0 + 3 = 2 \times 0 + 3 + 2.$$

Поэтому представленных на рис. 2г данных недостаточно для определения топологического типа диаграммы $\Delta v^E = \text{const}$ системы вода – этанол – $[\text{C}_8\text{mim}][\text{Cl}]$.

Большинство опубликованных в литературе диаграмм изолиний скалярных свойств трехком-

понентных смесей, содержащих ионную жидкость и построенных по экспериментальным данным состав – свойство, имеет не более одной внутренней особой точки на элементе концентрационного треугольника и относится к типам 3.0.0-1 (рис. 1а, 5 а, б), 3.3.0-2 (рис. 1б, 2а, б), 3.3.1-4 (рис. 2в). Для других скалярных свойств, а также для смесей ионных жидкостей иной природы, возможны топологически более сложные структуры диаграмм изолиний. И в этих случаях при отсутствии экспериментальных данных состав – свойство трехкомпонентных смесей, содержащих ионную жидкость, и содержательных моделей для их описания, целесообразность математического моделирования свойств по данным для бинарных растворов представляется неоднозначной.

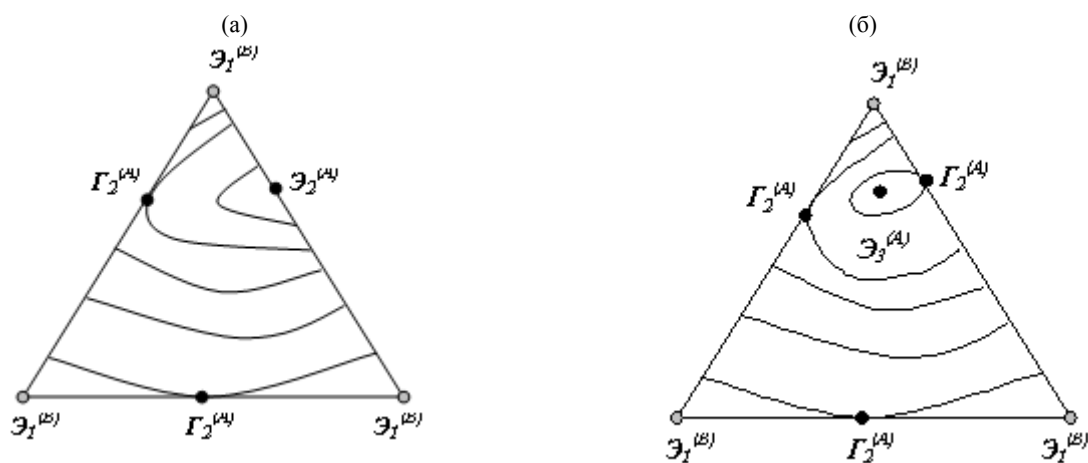


Рис. 6. Структуры диаграмм изолиний σ : а) 3.3.0-2; б) 3.3.1-2.

Только при использовании математических моделей гетерогенного равновесия, основанных на концепции локальных составов, для расчета температур и давлений трехкомпонентных систем действительно можно ограничиться данными для бинарных составляющих. Адекватность описания парожидкостного равновесия в этом случае обеспечивает термодинамическую согласованность рассчитываемых скалярных свойств (P , T). Это возможно, потому что при гетерогенном равновесии интенсивная величина (P , T) связана с диаграммой векторного поля нод, и существует взаимное отображение поля свойств векторной природы и скалярного свойства, изображаемого в виде скалярного поля, индуцированного градиентом. Поэтому диаграммы изотермоизобар и векторные поля равновесных нод жидкость–пар трехкомпонентных систем однозначно связаны [21].

Опубликовано незначительное число диаграмм изотермо-изобар трехкомпонентных смесей с участием ИЖ [7]. В работе [22] отмечено, что среди опубликованных на сегодняшний день экспериментальных данных парожидкостного равновесия бинарных систем с участием ИЖ встречается достаточно много наборов, не удовлетворяющих кри-

терию термодинамической согласованности данных. Отметим также, что пока не сформировано единого мнения относительно эффективности полуэмпирических моделей и их различных модификаций описывать экспериментальные данные трехкомпонентных систем.

Исследования зависимостей состав – скалярное свойство трехкомпонентных смесей в расчетном эксперименте характеризуются рядом особенностей:

- отсутствуют содержательные модели для описания различных скалярных свойств трехкомпонентных растворов;
- не проводится топологическая проверка структур диаграмм, построенных по результатам расчетного эксперимента;
- если исходная диаграмма состав – свойство содержит ошибки или неточности, то очевидно, что и все производные диаграммы будут неправильными. Одновременно, на основании корректных экспериментальных данных для некоторого свойства σ могут быть получены топологически неверные структуры диаграмм $\Delta\sigma$ или $\sigma^* = f(\sigma)$.

В случае прецизионных измерений, особенно скалярных свойств ранее не изучавшихся смесей, следует оценивать воспроизводимость результа-

тов натурального эксперимента. Однако для бинарных и трехкомпонентных смесей, содержащих ионные жидкости, к сожалению, не приводятся какие-либо результаты статистической обработки результатов измерений.

При отсутствии экспериментальных данных состав – свойство для трехкомпонентных смесей, содержащих ИЖ, вообще невозможна оценка адекватности расчетных данных, поскольку объем экспериментальных исследований пока недостаточен для формирования неких эмпирических выводов относительно взаимосвязи природы и свойств тройных растворов.

Систематические исследования диаграмм изолиний скалярных свойств в рядах и сериях гомологичных трехкомпонентных систем с участием ИЖ, позволяющие в условиях ограниченной информации прогнозировать поведение смесей, также пока не проводятся. Например, по данным [4, 5] можно составить лишь фрагменты рядов гомологичных диаграмм этанол–вода–[C_nmim][Cl] (n= 6, 8) при 298.15 К: диаграммы изолиний избыточного молярного объема отно-

сятся к типу 3.3.1-4, изменения коэффициента преломления – 3.3.0-2. Диаграммы $\rho = \text{const}$ для смесей этилацетат – этанол [C_nmim][NTF₂] (n= 4, 8) [9, 10] относятся к типу 3.0.0-1.

Любая диаграмма состав – скалярное свойство трехкомпонентных смесей, построенная по расчетным данным с использованием полиномов и полуэмпирических моделей, обязательно должна подвергаться топологической проверке. При этом следует помнить, что топологическая структура диаграммы, удовлетворяющая условиям (4) и (5), может и не соответствовать результатам натурального эксперимента. Поэтому, несмотря на объективные трудности экспериментального изучения зависимостей состав – свойство трехкомпонентных смесей с участием ионных жидкостей, натуральный эксперимент в данной области должен быть определяющим.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-03-00295).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Domańska U., Królikowska M., Paduszyński K. Physico-chemical properties and phase behaviour of piperidinium-based ionic liquids // *Fluid Phase Equil.* 2011. V. 303. № 1. P. 1–9.
2. Geppert-Rybczyńska M., Lehmann J.K., Heintz A. Surface tensions and the Gibbs excess surface concentration of binary mixtures of the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide with tetrahydrofuran and acetonitrile // *J. Chem. Eng. Data.* 2011. V. 56. № 4. P. 1443–1448.
3. Andreatta A.E., Arce A., Rodil E., Soto A. Physical and excess properties of (methyl acetate + methanol + 1-octyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide) and its binary mixtures at T = 298.15 K and atmospheric pressure // *J. Chem. Thermodynamics.* 2009. V. 41. № 12. P. 1317–1323.
4. Gómez E., Calvar N., Domínguez I., Domínguez A. Physical properties of the ternary mixture ethanol + water + 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride at 298.15 K // *Physics & Chemistry of Liquids: An Int. J.* 2006. V. 44. № 4. P. 409–417.
5. Calvar N., Gómez E., Gonsález B., Domínguez A. Experimental determination, correlation, and prediction of physical properties of the ternary mixtures ethanol + water with 1-octyl-3-methylimidazolium chloride and 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate // *J. Chem. Eng. Data.* 2007. V. 52. № 6. C. 2529–2535.
6. Раева В.М., Фролкова А.К. Зависимости свойств смесей, содержащих ионные жидкости, от состава // *Хим. технология.* 2012. № 12. С. 719–724.
7. Andreatta A.E., Arce A., Rodil E., Soto A. Physical properties and phase equilibria of the system isopropyl acetate + isopropanol + 1-octyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethyl-sulfonyl)imide // *Fluid Phase Equil.* 2010. V. 287. № 2. P. 84–94.
8. Arce A., Soto A., Ortega O., Sabater G. Mixing properties of tris(2-hydroxyethyl)methylammonium methylsulfate, water, and methanol at 298.15 K. Data treatment using several correlation equations // *J. Chem. Thermodynamics.* 2009. V. 41. № 2. P. 235–242.
9. Andreatta A.E., Arce A., Rodil E., Soto A. Physico-chemical properties of binary and ternary mixtures of ethyl acetate + ethanol + 1-butyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide at 298.15 K and atmospheric pressure // *J. Solution Chem.* 2010. V. 39. № 3. P. 371–383.
10. Andreatta A.E., Arce A., Rodil E., Soto A. Physical properties of binary and ternary mixtures of ethyl acetate, ethanol, and 1-octyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide at 298.15 K // *J. Chem. Eng. Data.* 2009. V. 54. № 3. P. 1022–1028.
11. Calvar N., Gonsález B., Domínguez A., Tojo J. Physical properties of the ternary mixture ethanol + water + 1-butyl-3-methylimidazolium chloride at 298.15 K // *J. Solution Chem.* 2006. V. 35. № 9. P. 1217–1225.

12. Gómez E., Gonsález B., Calvar N., Domínguez A. Excess molar properties of ternary system (ethanol + water + 1,3-dimethylimidazolium methylsulphate) and its binary mixtures at several temperatures // J. Chem. Thermodynamics. 2008. V. 40. № 8. P. 1208–1216.
13. Navarro P., Larriba M., García S., García J., Rodríguez F. Physical properties of binary and ternary mixtures of 2-propanol, water, and 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid // J. Chem. Eng. Data. 2012. V. 57. № 4. P. 1165–1173.
14. Deenadayalu N., Bahadur I., Hofman T. Ternary excess molar volumes of {methyltrioctylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide + ethanol + methyl acetate, or ethyl acetate} systems at $T = (298.15, 303.15, \text{ and } 313.15) \text{ K}$ // J. Chem. Thermodynamics. 2010. V. 42. № 6. P. 726–733.
15. Serafimov L.A. Part 10 / In: Mathematical Methods in Contemporary Chemistry / Ed. by S. Kuchanov. – Gordon and Breach Publ., 1996. P. 557–603.
16. Раева В.М., Серафимов Л.А., Степанов В.Н. Нелокальные закономерности диаграмм изолиний скалярных свойств гомогенных трехкомпонентных смесей // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 4. С. 605–613.
17. Deenadayalu N., Bahadu I., Hofman T. Volumetric properties for (ionic liquid + methanol or ethanol or 1-propanol + nitromethane) at 298.15 K and atmospheric pressure // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. № 4. P. 1682–1686.
18. Bahadu I., Deenadayalu N., Tywabi Z., Sen S., Hofman T. Volumetric properties of ternary (IL + 2-propanol or 1-butanol or 2-butanol + ethyl acetate) systems and binary (IL + 2-propanol or 1-butanol or 2-butanol) and (1-butanol or 2-butanol + ethyl acetate) systems // J. Chem. Thermodynamics. 2012. V. 49. № 1. P. 24–38.
19. Серафимов Л.А., Раева В.М., Степанов В.Н. Классификация диаграмм изолиний скалярных свойств гомогенных трехкомпонентных смесей // Теор. основы хим. технологии. 2012. Т. 46. № 3. С. 267–277.
20. Раева В.М., Серафимов Л.А., Степанов В.Н. Диаграммы состав – избыточное термодинамическое свойство трехкомпонентных смесей // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 1. С. 51–60.
21. Serafimov L.A., Timofeev V.S., Balashov M.I. Rectification of multicomponent mixtures. II. Local and general characteristics of the trajectories of rectification processes at infinite reflux ratio // Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae. 1973. V. 75. № 2. P. 193–211.
22. Álvarez V.H., Aznar M. Application of a thermodynamic consistency test to binary mixtures containing an ionic liquid // The Open Thermodynamics J. 2008. № 2. P. 25–38.

COMPOSITION – PROPERTY DIAGRAMS OF TERNARY MIXTURES CONTAINING IONIC LIQUIDS

V.M. Raeva

M.V. Lomonosov Moscow University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

@ Corresponding author e-mail: raevalentina1@gmail.com

The analysis of the published composition – scalar property diagrams of ternary mixtures containing an ionic liquid was performed. Insufficiency of composition – property data for ternary mixtures, especially for different conditions, and the absence of results of the statistical analysis of measurements in the original papers was noted. The main problems that arise when building diagrams of isolines of properties according to the data of the calculation experiment were found. It is shown that in some cases it is fundamentally impossible to simulate the scalar quantities of ternary mixtures using data on binary components, because the boundary contour of the concentration triangle characterized by a certain number and the location of the binary critical points may correspond to different topological structure diagrams of isolines of the ternary mixture. Recommendations were made for testing topological structures of the diagrams of isolines of scalar properties of ternary mixtures built on the results of field measurements and precision calculations with the use of model equations.

Key words: composition – property diagram, critical points, ternary mixture, ionic liquid, topological test.