

文章编号: 1008-1542(2011)02-0103-04

离子液体[C₂mim]NO₃ 与[C₂mim][MetSO₄] 的热力学性能研究

王晓玲, 王建英, 李小云, 胡永琪

(河北科技大学化学与制药工程学院, 河北石家庄 050018)

摘要:采用 MDY-2 型密度仪在常压、一定温度范围内对离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑硝酸盐(简称为[C₂mim]NO₃) 和 1-乙基-3-甲基咪唑硫酸甲酯盐(简称为[C₂mim][MetSO₄]) 的密度进行了测定。结果表明, 离子液体的密度随温度升高呈线性下降的趋势。由离子液体的密度值计算得到离子液体[C₂mim]NO₃ 和[C₂mim][MetSO₄] 的热扩散系数 α 值分别为 $6.75 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ 和 $5.79 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ 。在 298.15 K 和 313.15 K 下, 分别对 2 种离子液体的分子体积、标准熵、晶格能等热力学性质进行了讨论。

关键词: 离子液体; 1-乙基-3-甲基咪唑硝酸盐; 1-乙基-3-甲基咪唑硫酸甲酯盐; 密度; 热力学性质

中图分类号: O642 文献标志码: A

Study on thermophysical properties of ionic liquids of 1-ethyl-3-methylimidazolium nitrate and 1-ethyl-3-methylimidazolium methylsulfate

WANG Xiaoling, WANG Jianying, LI Xiaoyun, HU Yongqi

(College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China)

Abstract: The density of 1-ethyl-3-methylimidazolium nitrate and 1-ethyl-3-methylimidazolium methylsulfate were measured by MDY-2 densimeters at various temperatures. The results showed that the density of Ionic liquids is a linear decrease with the increase of temperature. The coefficients of thermal expansion α of the two ionic liquids were obtained by calculating from the experimental density values. The values of α were $6.75 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ and $5.79 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, respectively. At 298.15 K and 313.15 K, molecular volumes, standard entropies and lattice energy of these ILs were also discussed.

Key words: ionic liquids; 1-ethyl-3-methylimidazolium nitrate; 1-ethyl-3-methylimidazolium methylsulfate; density; thermophysical properties

离子液体作为室温熔盐, 是近年来兴起的一类极具应用前景的环境友好型溶剂。离子液体具有无挥发性、易回收重新使用、提高催化剂的活性、加速某些类型的反应等特点, 广泛应用在化学反应、萃取分离过程、电化学等领域。国内外文献对离子液体合成及应用的研究报道屡见不鲜, 但是, 对离子液体的物理性质研究还相对较少。离子液体的物理性质主要包括黏度、表面张力、熔点、热稳定性、密度等。其中密度是离子液体最基本的性质, 研究人员对其密度进行了广泛的研究。AZEVEDO 等在压力为 0.1~60 MPa、温度为 298~

收稿日期: 2010-11-19; 修回日期: 2011-01-10; 责任编辑: 张士莹

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20776037)

作者简介: 王晓玲(1982), 女, 河北晋州人, 硕士研究生, 主要从事离子液体方面的研究。

通讯作者: 胡永琪教授。E-mail: huyq@hebust.edu.cn

333 K 的条件下测定了 [Bmim][BF₄] 和 [Bmim][PF₆] 的密度, 并由此得到一些热力学性质如热膨胀系数等^[1]; SORIANO 等研究测定了 [Bmim][BF₄], [Bmim][PF₆], [Bmim][MeSO₄], [Bmim][CF₃SO₃] 的密度, 这些结果为咪唑类离子液体和各种工程设计提供了重要的基础数据^[2]; PEREIRO 等研究测定了在 278.15~318.15 K 下 [Hmim][PF₆] 的密度, 并用测得的密度值计算得到其对应的热扩散系数^[3]; RILO 等测定了 25 °C 及常压下的 [C_nmim][BF₄] 离子液体与水与醇混合的不同物质的量比的表面张力和密度^[4]。

笔者采用 MDY-2 型密度仪在常压、一定温度范围下测定了离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑硝酸盐(简称为 [C₂mim]NO₃) 和 1-乙基-3-甲基咪唑硫酸甲酯盐(简称为 [C₂mim][MetSO₄]) 的密度, 并通过测得的密度值计算得到这 2 种离子液体的热扩散系数以及 298.15 K 和 313.15 K 下的分子体积、标准熵和晶格能等热力学性质, 并对这些热力学性质进行了讨论。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

1-乙基-3-甲基咪唑硝酸盐(纯度为 99%, 上海成捷化学有限公司提供); 1-乙基-3-甲基咪唑硫酸甲酯盐(纯度为 99%, 上海成捷化学有限公司提供); 二次蒸馏水(自制); 稀盐酸(体积分数为 10%)。

MDY-2 型密度仪, 上海方瑞仪器有限公司提供; DG-3005A 型低温恒温槽, 宁波天恒仪器厂提供。

1.2 密度的测定

采用 MDY-2 型密度仪测定 313.15~333.15 K 时 [C₂mim]NO₃ 和 293.15~333.15 K 时 [C₂mim][MetSO₄] 的密度。测量时, 将体积标准件的玻璃部分全部浸入液体并深入 2~3 mm, 仪器显示屏显示出一个稳定的数值, 即液体的密度值, 测量在高纯氮气保护下, 采用低温、恒温槽控制循环水温度。仪器测定原理是经典的阿基米德原理。

2 结果与讨论

2.1 离子液体的密度值

由实验所得的不同温度下 [C₂mim]NO₃ 和 [C₂mim][MetSO₄] 的密度值如表 1 所示。

由表 1 数据可以看出 2 种离子液体的密度均随温度的升高而呈现降低的趋势, 且相同温度下 [C₂mim]NO₃ 的密度值要比 [C₂mim][MetSO₄] 的略小, 这可能与分子的空间结构有关。

离子液体的 $\ln \rho$ 对温度 T 的线性关系式为

$$\ln \rho = A - BT. \quad (1)$$

式中: ρ 为离子液体的密度, 单位为 g/cm^{-3} ; A 和 B 为常数。

$\ln \rho$ 随温度 T 变化的线性关系如图 1 所示。由图 1 得到 [C₂mim]NO₃ 和 [C₂mim][MetSO₄] 的 $\ln \rho$ 与温度 T 的线性关系式分别为 $\ln \rho = 0.388 - 6.75 \times 10^{-4} T$ 和 $\ln \rho = 0.406 - 5.79 \times 10^{-4} T$ 。

离子液体的热扩散系数 α 的表达式为

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial T} \right)_p. \quad (2)$$

式中: α 为热扩散系数, K^{-1} ; V 为离子液体的体积, nm^3 ; ρ 为离子液体的密度, g/cm^3 。

由式(2)计算得到 [C₂mim]NO₃ 和 [C₂mim][MetSO₄] 的 α 值分别为 $6.75 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 和 $5.79 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 。与文献[5]中 298.15 K 下的 1-丁基-3-甲基咪唑硫酸甲酯盐的 α 值 $4 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 为同一个数量级。

表 1 一定温度下 [C₂mim]NO₃ 和 [C₂mim][MetSO₄] 的密度值

Tab. 1 Experimental density values of [C₂mim]NO₃ and [C₂mim][MetSO₄] at various temperatures

温度 T/K	密度 $\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	
	[C ₂ mim]NO ₃	[C ₂ mim][MetSO ₄]
293.15		1.267 6
298.15		1.266 9
303.15		1.256 3
308.15		1.251 3
313.15	1.1939	1.249 0
318.15	1.1876	1.247 5
323.15	1.1843	1.244 7
328.15	1.1806	1.244 0
333.15	1.1774	1.237 1

2.2 分子体积

由离子液体的密度值得到其分子体积, 表达式为

$$V_m = M / (N \cdot \rho) \quad (3)$$

式中: V_m 为离子液体的分子体积, nm³; M 为离子液体的摩尔质量, g/mol; N 为阿佛加德罗常数。

将测得的离子液体的密度值代入式(3)得到 [C₂mim]NO₃ 和 [C₂mim][MetSO₄] 的 V_m 值, 列于表 2 中。离子液体 [C₂mim][EtSO₄]^[6] 和 [C₄mim][MetSO₄]^[7] 的密度、分子体积、标准熵、晶格能等也列于表 2。

由表 2 可以看出, 对于特定的阴离子来说, 随着阳离子 1 位氮上取代基碳链的增长, 其密度值呈现下降的趋势。[C₂mim][MetSO₄] 的 V_m 与 [C₂mim][EtSO₄] 的 V_m 差值为 0.025 8 nm³, 这表明阴离子中每个亚甲基(—CH₂—) 对体积的贡献值为 0.025 8 nm³; 而对于硫酸甲酯盐离子液体来说, 阳离子中每个亚甲基(—CH₂—) 对体积的贡献值为 0.026 5 nm³, 这与文献[8] 中正烷烃每增加一个官能团(—CH₂—) 分子体积增加 0.026 5 nm³ 的结果是一致的。

表 2 离子液体在 298.15 K 和 313.15 K 下的分子体积、标准熵及晶格能

Tab. 2 Values of molecular volume, entropy and lattice energy of ionic liquids at 298.15 K and 313.15 K

离子液体	$M / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\rho / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	V_m / nm^3	标准熵 / ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	晶格能 / ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
[C ₂ mim][MetSO ₄](298.15 K)	222.26	1.266 9	0.291 4	392.7	457.7
[C ₂ mim][EtSO ₄](298.15 K)	236.29	1.237 6	0.317 2	424.9	447.9
[C ₄ mim][MetSO ₄](298.15 K)	250.31	1.207 4	0.344 4	458.8	438.5
[C ₂ mim]NO ₃ (313.15 K)	173.17	1.193 9	0.240 9	329.8	480.9

2.3 标准熵

GLASSER 提出的标准熵的表达式为^[9]

$$S^0 = 124.65V_m + 29.5 \quad (4)$$

式中: V_m 为离子液体的分子体积, nm³; S^0 为标准熵, J/(mol·K)。

由式(4)计算得到在 298.15 K 时 [C₂mim][MetSO₄] 的标准熵值为 392.7 J/(mol·K), 313.15 K 时 [C₂mim]NO₃ 的标准熵值为 329.8 J/(mol·K)。且由表 2 可知, 硫酸酯盐离子液体的 [C₄mim][MetSO₄] 标准熵值 > [C₂mim][EtSO₄] 标准熵值 > [C₂mim][MetSO₄] 标准熵值, 这与文献[10] 中报道的分子中原子个数愈多, 链愈长, 分子愈大, 熵值愈高的结果是相一致的。

[C₂mim][MetSO₄] 的标准熵和 [C₂mim][EtSO₄] 的标准熵的差值为 32.2 J/(mol·K), 即阴离子中每个亚甲基对标准熵的贡献为 32.2 J/(mol·K), 这些数值与离子液体 [C_nmim][NTF₂] 中每个 —CH₂— 对标准熵的贡献值为 35.1 J/(mol·K) 相接近^[9]。

2.4 晶格能

晶格能的表达式为

$$U_{\text{pot}} = 1981.2(\rho M)^{1/3} + 103.8 \quad (5)$$

式中: U_{pot} 为晶格能, kJ/mol; ρ 为离子液体的密度, g/cm³; M 为离子液体的摩尔质量, g/mol。

由式(5)计算得到 [C₂mim]NO₃ 和 [C₂mim][MetSO₄] 晶格能分别为 480.9 kJ/mol 和 457.7 kJ/mol, 与晶格能最小的高温熔盐 CsI (U_{pot} 值为 602.5 kJ/mol) 相比, 较低的晶格能可以说明离子液体常温下以液体状态存在的原因。离子晶体的晶格能愈大, 表明晶格结点上的离子间结合愈牢固, 反映在晶体的物理性质上, 将具有较高的熔点、沸点和硬度^[11]。

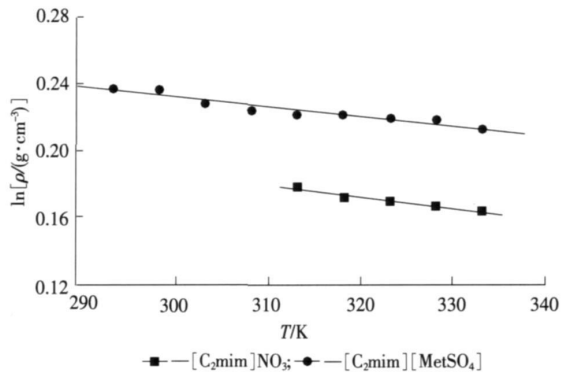


图 1 ln ρ 与 T 的线性关系图

Fig. 1 Plot of experimental values of ln ρ against T

3 结 论

测定了常压、一定温度下离子液体[C₂mim]NO₃ 和[C₂mim][MetSO₄] 的密度值, 在测定范围内其变化趋势随温度升高逐渐下降, 且 $\ln \rho$ 随温度呈线性下降的趋势。

通过测定的密度值计算出[C₂mim]NO₃ 和[C₂mim][MetSO₄] 的热扩散系数分别为 $6.75 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ 和 $5.79 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, 得到这 2 种离子液体的分子体积分别为 0.2409 nm^3 和 0.2914 nm^3 , 标准熵分别为 $329.8 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 和 $392.7 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, 晶格能分别为 $480.9 \text{ kJ}/\text{mol}$ 和 $457.7 \text{ kJ}/\text{mol}$ 。

参考文献:

- [1] AZEVEDO R G A, ESPERANCA J S S, NAJDANOVIG-VISAK V, et al. Properties of ionic liquid [Hmin][PF₆] with carbonates, ketones and alkyl acetates[J]. J Chem Eng, 2005, 50: 997-1 008.
- [2] SORIANO A N, DOMA JR B T, LI Meng-hui. Measurements of the density and refractive index for 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids[J]. J Chem Thermodynamics, 2009, 41: 301-307.
- [3] PEREIRO A B, TOJO E, RODRÍGUEZ A, et al. Properties of ionic liquid [Hmin][PF₆] with carbonates, ketones and alkyl acetates[J]. J Chem Thermodynamics, 2006, 38: 651-661.
- [4] RILO E, PICO J, GARCÍA-GARABA L, et al. Density and surface tension in binary mixtures of [C_nmim]-[BF₄] ionic liquids with water and ethanol[J]. Fluid Phase Equilibria, 2009, 285: 83-89.
- [5] PEREIRO A B, VERDÍA P, TOJO E, et al. Physical properties of 1-butyl-3-methylimidazolium methyl sulfate as a function of temperature [J]. J Chem Eng, 2007, 52: 377-380.
- [6] GOMEZ E, GONZÁLEZ B, CALVAR N, et al. Physical properties of pure 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate and its binary mixtures with ethanol and water at several temperatures[J]. J Chem Eng, 2006, 51: 2 096-2 102.
- [7] GARCÍA-MIAJA G, TRONCOSO J, ROMANÍ L. Excess molar properties for binary systems of alkylimidazolium-based ionic liquids nitromethane: Experimental results and ERAS-model calculations[J]. J Chem Thermodynamics, 2009, 41: 334-341.
- [8] 叶大年, 董 麒. 有机化合物分子体积的加和性[J]. 沉积学报(Acta Sedimentologica), 1992, 10(4): 2-10.
- [9] GLASSER L. Lattice and phase transition thermodynamics of ionic liquids[J]. Thermochim Acta, 2004, 421: 87-93.
- [10] 李良学, 尤矢勇, 湛昌国. 烷烃拓扑结构与标准熵关系的研究[J]. 荆州师专学报(自然科学版)(Journal of Jingzhou Normal College(Natural Science Edition)), 1991, 14(2): 49-53.
- [11] 王长林, 孙悦林. 晶格能与离子晶体[J]. 内蒙古科技与经济(Inner Mongolia Science & Technology and Economy), 2000(6): 109-110.
- [12] 赵地顺, 鲍晓磊, 闪俊杰, 等. 微波合成配位离子液体[J]. 河北科技大学学报(Journal of Hebei University of Science and Technology), 2010, 31(2): 128-131.
- [13] 王建英, 纪俊荣, 秦俊杰, 等. 离子液体体系中 ZSM-5 分子筛催化环己烷氧化反应研究[J]. 河北科技大学学报(Journal of Hebei University of Science and Technology), 2009, 30(3): 197-200.

向本期载文的审稿专家致谢

本期《河北科技大学学报》共发表论文 23 篇。这些论文的发表是与有关专家的认真审读、细查资料、推敲分析、中肯评价分不开的。对此, 本编辑部特向这些专家表示敬意, 对他们的辛勤劳动表示感谢。

本期载文的审稿专家名单如下(按姓名的汉语拼音顺序排列):

白 顺 果 邓 璐 娟 郝 彦 忠 何 宏 何 谓 黄 广 君 匡 蕾
李 金 富 李 新 福 林 进 彭 增 起 田 水 王 森 林 王 新 厚
魏 雨 肖 玉 山 于 旭 光 翟 学 良 张 宁 张 越

(本刊编辑部)