离子液体 $[C_nPy][HSO_4]$ ($n=2, 3, 4, 5, 6$) 的溶解焓研究

胡之楠, 巩璐, 颜强, 范秀婷, 臧树良*

辽宁大学化学学院, 沈阳 110036

*通讯作者, E-mail: slzang@lnu.edu.cn

收稿日期: 2018-10-17; 接受日期: 2018-12-13; 网络版发表日期: 2019-06-18

国家自然科学基金(编号: 21471073, 21673107)和国家科技支撑计划项目(编号2015BAB02B03)资助

摘要 离子液体被称为21世纪环境友好溶剂, 目前已成为多学科交叉的、最活跃的前沿研究课题之一. 离子液体热力学数据是离子液体工业化的重要参数, 也是工艺设计的依据, 但是这些基础数据的缺乏, 已限制了离子液体工业化的应用. 为此, 本文选择5种酸性离子液体 N -烷基吡啶硫酸氢盐 $[C_nPy][HSO_4]$ ($n=2, 3, 4, 5, 6$) 为研究对象, 首先进行合成并利用核磁共振氢谱(1H NMR)对其结构进行表征. 然后, 利用标准物质KCl标定过的SRC100型量热计, 测定5种酸性离子液体 $[C_nPy][HSO_4]$ ($n=2, 3, 4, 5, 6$) 在不同浓度的溶解焓, 将测定的数据进行Pitzer方程拟合, 得到了5种离子液体 $[C_nPy][HSO_4]$ ($n=2, 3, 4, 5, 6$) 的无限稀释摩尔溶解热和相应的Pitzer参数.

关键词 离子液体, 溶解焓, 量热, 热力学

1 引言

离子液体被称为21世纪环境友好溶剂, 作为一种新型的反应介质和功能材料受到产业界和学术界的高度重视, 目前已成为多学科交叉的、最活跃的前沿研究领域之一, 代表着绿色化学发展的一个重要方向^[1-9]. 然而, 离子液体的研究主要集中在新型离子液体的合成和将离子液体作为反应溶剂等方面, 而对于作为离子液体工业化的重要参数, 也是工艺设计的依据——热力学数据的研究报道却相对较少, 尤其是硫酸吡啶类离子液体的热化学研究更鲜有报道, 而这些基础数据的缺乏在一定程度上限制了离子液体工业化的进程.

近年来, 酸性离子液体被广泛地应用于精准催化、汽柴油脱硫、天然产物萃取等诸多领域^[10-14], 是离子液体中应用较为广泛的一个种类. 另外, 相对传统的硫酸-硫脲体系, 以 $[Bmim]HSO_4$ 为代表的硫酸盐类离子液体作为一种新型浸出溶剂, 可高效地从伴生银矿或者银作为主要有价金属的矿物原料中提取银, 解决当前金属提取分离中存在的环境污染严重的问题^[15,16], 但是在工程应用中, 大量的基础热力学性质参数仍存在空白, 导致工程设计捉襟见肘, 尤其是硫酸盐类离子液体, 应用广泛、成本低廉, 但其在溶解过程中的热效应却较少被报道.

为了测定硫酸类离子液体的溶解效应, 我们以SRC100型恒温环境溶解反应量热计用于溶解热研究.

引用格式: Hu Z, Gong L, Yan Q, Fan X, Zang S. Solution enthalpy of ionic liquids $[C_nPy][HSO_4]$ ($n=2, 3, 4, 5, 6$). *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 990–995, doi: 10.1360/N032018-00225

利用标定后的量热计, 测定了5种硫酸吡啶类离子液体在各自不同浓度的摩尔溶解焓, 将测定的数据拟合Pitzer方程, 得到了5种离子液体的标准摩尔溶解热和相应的Pitzer方程参数.

2 实验部分

2.1 化学试剂

水: 二次蒸馏水, 经亚沸提纯器蒸馏两次, 电导率为 $0.8 \times 10^{-4} \sim 1.2 \times 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$. 乙腈(AR, 天津天河化学试剂厂)和乙酸乙酯(AR, 北京益利精细化学品有限公司), 用3A分子筛干燥后, 在氯化钙干燥管保护下蒸馏, 收集中间馏分, 精制后试剂于保干器中备用. 吡啶、溴乙烷、溴丙烷、溴丁烷、溴戊烷、溴己烷均为AR级试剂, 采购自阿拉丁试剂公司(美国). 无水硫酸钠购自国药试剂有限公司(AR, 中国).

2.2 实验过程

离子液体中间体溴代烷基吡啶 $[\text{C}_n\text{Py}]\text{Br}(n=2, 3, 4, 5, 6)$ 按照文献方法制得^[17]. 在干燥高纯氩气的手套箱内, 在乙腈溶剂中将摩尔比为1:1的无水硫酸钠和溴代烷基吡啶直接搅拌混合72 h, 过滤, 重结晶, 真空干燥后, 得到棕色透明的离子液体 $[\text{C}_n\text{Py}][\text{HSO}_4](n=2, 3, 4, 5, 6)$. 以核磁氢谱验证其结构, 对应核磁数据见网络版补充材料表S1~S5, 以离子色谱检测, 未检出残余溴离

子, 从谱图与数据可以看出, 其与目标化合物一致^[18], 纯度均大于99.5%.

化学标定是检测量热计可靠性和准确度的基本方法, 根据文献^[19,20]选用标准物质KCl对量热计进行了标定. 在298.15 K下, 将准确称重的KCl溶解在100 mL的二次蒸馏水中, 测定11次KCl的摩尔溶解焓, 平均值为 $\Delta_s H_m = 17529 \text{ J mol}^{-1}$, 与文献值 $\Delta_s H_m = 17536 \text{ J mol}^{-1}$ 相比^[21], 在实验误差范围内很好的一致.

用标定后的溶解反应量热计, 分别测定不同浓度的离子液体在水中的溶解焓. 在干燥氩气的手套箱内, 准确称量样品并将其装入带编号的加样器中, 用PE膜密封后放入保干器中, 转移出手套箱, 分别进行每个不同浓度离子液体的溶解焓测定实验.

3 结果与讨论

3.1 化学标定结果

标准KCl的溶解焓测定结果列于表1中. 可见, KCl摩尔溶解热与浓度有关, KCl摩尔溶解热平均值为 17529 J mol^{-1} 与文献值^[22] $\Delta_s H_m = 17536 \text{ J mol}^{-1}$ 相比, 在实验误差范围内基本一致.

3.2 Pitzer方程在离子液体溶解焓中的应用

将在298.15 K下测定的不同浓度的离子液体 $[\text{C}_n\text{Py}][\text{HSO}_4](n=2, 3, 4, 5, 6)$ 摩尔溶解热 $\Delta_s H_m (\text{kJ mol}^{-1})$ 列入

表 1 KCl在水中的溶解热(298.15 K)

Table 1 The molar solution heat of KCl at 298.15 K

编号	$M (\text{g})$	mol	溶解热 (kJ mol^{-1})	$\Delta_s H_m (\text{kJ mol}^{-1})$
1	0.3648	4.8934	85.62	17.50
2	0.3651	4.8974	85.78	17.52
3	0.3652	4.8987	85.92	17.54
4	0.3653	4.9001	85.92	17.53
5	0.3652	4.8987	85.73	17.50
6	0.3652	4.8987	86.13	17.58
7	0.3653	4.9001	85.81	17.51
8	0.3657	4.9054	85.90	17.51
9	0.3652	4.8987	85.77	17.51
10	0.3653	4.9001	86.23	17.60
11	0.365	4.8960	85.78	17.52
平均值				17.529

表2中.

利用恒温环境溶解反应量热计分别测定了5种离子液体在298.15 K下不同浓度溶质的摩尔溶解热, 可表示为:

$$\Delta_s H_m = \Delta_s H_m^0 + \phi_L \quad (1)$$

其中 $\Delta_s H_m$ 是无限稀释摩尔溶解热, ϕ_L 为表观相对摩尔焓. 对于1-1价电解质水溶液, ϕ_L 可用下面Pitzer方程^[23]来表示:

$$\phi_L = 2(A_H / 2.4) \ln(1 + 1.2I^{1/2}) - 2RT^2(mB'_{MX} + mC'_{MX}) \quad (2)$$

其中,

$$B'_{MX} = \left(\frac{\partial B_{MX}}{\partial T} \right)_P = \beta_{MX}^{(0)L} + \frac{2\beta_{MX}^{(1)L}}{\alpha^2 I} [1 - (1 + \alpha I^{1/2}) \exp(-\alpha I^{1/2})] \quad (3)$$

$$\beta_{MX}^{(0)L} = \left(\frac{\partial \beta_{MX}^{(0)}}{\partial T} \right)_P \quad (4)$$

$$\beta_{MX}^{(1)L} = \left(\frac{\partial \beta_{MX}^{(1)}}{\partial T} \right)_P \quad (5)$$

$$C'_{MX} = \frac{1}{2}(\nu_M \nu_X)^{1/2} C_{MX}^{\phi L} \quad (6)$$

$$C_{MX}^{\phi L} = \left(\frac{\partial C_{MX}^{\phi}}{\partial T} \right)_P \quad (7)$$

其中 $\beta_{MX}^{(0)L}$ 、 $\beta_{MX}^{(0)}$ 、 $\beta_{MX}^{(1)}$ 代表离子之间的各种短程相互作用, C_{MX}^{ϕ} 是三离子作用项, 通常只有在高浓度时才显示出重要作用. 对1-1价电解质 $\alpha=2.0$, $\beta_{MX}^{(0)}$ 、 $\beta_{MX}^{(1)}$ 、 C_{MX}^{ϕ} 可在指定温度下, 用最小二乘法拟合实验数据而得到. A_H 为焓的Debye-Hückel参数, 在298.15 K下, $A_H=1986 \text{ J mol}^{-1}$ ^[21].

将式(2)代入(1)中并经重排后, 可得到确定Pitzer参数的工作方程:

$$Y = [\Delta_s H_m - 2(A_H / 2.4) \ln(1 + 1.2I^{1/2})] / 2RT^2 = a_0 - m\beta_{MX}^{(0)L} - my'\beta_{MX}^{(1)L} - m^2 C_{MX}^{\phi L} / 2 \quad (8)$$

其中 Y 为外推函数, 可由实验数据计算获得, 式(8)中的 a_0 和 y' 分别为

表2 298.15 K时不同浓度离子液体[C_nPy][HSO₄](n=2, 3, 4, 5, 6)的摩尔溶解热

Table 2 The molar solution heat of ionic liquids [C_nPy][HSO₄](n=2, 3, 4, 5, 6) at different molalities at 298.15 K

[C ₂ Py][HSO ₄]			[C ₃ Py][HSO ₄]			[C ₄ Py][HSO ₄]			[C ₅ Py][HSO ₄]			[C ₆ Py][HSO ₄]		
$10^3 m$ (mol kg ⁻¹)	$\Delta_s H_m$ (J mol ⁻¹)	ϕ_L (kJ mol ⁻¹)	$10^3 m$ (mol kg ⁻¹)	$\Delta_s H_m$ (J mol ⁻¹)	ϕ_L (kJ mol ⁻¹)	$10^3 m$ (mol kg ⁻¹)	$\Delta_s H_m$ (J mol ⁻¹)	ϕ_L (kJ mol ⁻¹)	$10^3 m$ (mol kg ⁻¹)	$\Delta_s H_m$ (J mol ⁻¹)	ϕ_L (kJ mol ⁻¹)	$10^3 m$ (mol kg ⁻¹)	$\Delta_s H_m$ (J mol ⁻¹)	ϕ_L (kJ mol ⁻¹)
1.0722	-9.4784	-5.9309	1.2974	-8.0784	-3.3189	1.4004	-10.509	-4.3457	1.3011	-12.455	-4.2222	1.5760	-12.140	-2.6064
1.1498	-9.5032	-5.9557	1.8911	-8.5874	-3.8279	1.5996	-11.199	-5.0357	1.5498	-12.910	-4.6765	1.8283	-12.319	-2.7855
1.2009	-10.089	-6.5414	2.1073	-9.5765	-4.8170	2.0024	-11.459	-5.2950	2.2019	-13.658	-5.4246	2.1814	-12.451	-2.9169
1.3493	-10.369	-6.8212	2.3578	-10.578	-5.8180	2.2048	-11.820	-5.6562	2.9743	-14.722	-6.4889	2.6505	-12.564	-3.0305
1.4987	-10.754	-7.2065	2.7464	-10.967	-6.2074	2.5502	-12.122	-5.9578	3.4200	-15.017	-6.7842	2.7043	-12.759	-3.2254
1.6973	-10.976	-7.4286	2.9008	-11.380	-6.6200	3.0008	-12.501	-6.3370	3.5955	-15.099	-6.8657	2.9000	-12.826	-3.2921
1.9498	-11.144	-7.5969	3.2004	-11.758	-6.9979	3.1988	-12.771	-6.6072	3.9491	-15.250	-7.0172	3.3000	-13.022	-3.4878
2.1516	-11.492	-7.9442	3.4008	-12.007	-7.2470	3.8466	-13.518	-7.3541	4.1792	-15.389	-7.1555	3.4007	-13.334	-3.8003
2.2000	-11.564	-8.0166	3.4992	-12.185	-7.4250	3.8892	-13.560	-7.3966	4.4019	-15.698	-7.4653	3.7007	-13.522	-3.9886
2.4982	-11.718	-8.1701	3.7489	-12.566	-7.8059	4.5000	-14.359	-8.1954	4.7000	-15.980	-7.7469	3.9168	-13.691	-4.1568
2.7498	-11.910	-8.3621	4.1498	-13.083	-8.3240	4.7004	-14.651	-8.4869				4.1588	-13.814	-4.2798
2.8996	-12.033	-8.4855	4.2300	-13.328	-8.5685	5.0008	-15.010	-8.8462				4.3495	-14.088	-4.5540
3.1798	-12.316	-8.7684	4.6025	-14.045	-9.2855							4.6004	-14.695	-5.1610
3.3000	-12.720	-9.1726	4.8000	-14.251	-9.4917									
4.0022	-13.572	-10.024												

表 3 在 298.15 K 下 5 种离子液体的 Pitzer 焓参数和无限稀释摩尔溶解热 $\Delta_s H_m^0$ (kJ mol^{-1})**Table 3** The molar solution heat at the infinite dilution and relative Pitzer's parameters of enthalpy of five ionic liquids at 298.15 K

IL	$\Delta_s H_m^0$ (kJ mol^{-1})	$10^3 a_0$	$\beta_{MX}^{(0)L}$	$\beta_{MX}^{(1)L}$	$C_{MX}^{\phi L}$	$10^7 s$	R^2
[C ₂ Py][HSO ₄]	-3.5475	-2.40	153.8	-163.1	2732	1.78	0.98
[C ₃ Py][HSO ₄]	-4.7595	-3.22	20.33	-22.24	456.7	20.3	0.996
[C ₄ Py][HSO ₄]	-6.1638	-4.17	81.96	-87.40	1442	45.2	0.994
[C ₅ Py][HSO ₄]	-8.2331	-5.57	61.13	-65.85	902.6	35.6	0.991
[C ₆ Py][HSO ₄]	-9.5339	-6.45	74.05	-78.01	1524	46.7	0.981

$$a_0 = \frac{\Delta_s H_m^0}{2RT^2} \quad (9)$$

$$y = \frac{1}{2I} [1 - (1 + 2I^{1/2}) \exp(-2I^{1/2})] \quad (10)$$

将 $\Delta_s H_m^0$ 的实验值按式(8)进行多元线性拟合, 可以得到参数 a_0 和 Pitzer 焓参数: $\beta_{MX}^{(0)L}$ 、 $\beta_{MX}^{(1)L}$ 和 $C_{MX}^{\phi L}$ 的值. 5 种离子液体的无限稀释摩尔溶解热 $\Delta_s H_m^0$ 可从 a_0 的数值计算得到, 将上述数值和拟合标准偏差 s 、拟合相关系数 r 分别列于表 3 中. 根据表中 Pitzer 参数值计算得到的表观相对摩尔焓 ϕ_L 值列表 2 中.

从表 3 可以看出, 5 种离子液体的无限稀释摩尔溶解热 $\Delta_s H_m^0$ 均为负值, 说明该溶解过程均为放热反应, 且无限稀释溶解热随着咪唑支链上碳原子数的增加而增大.

3.3 离子液体溶解焓的递增规律

将计算得到的离子液体同系物溶解焓对烷基碳数作图 1. 从图中可看出, 离子液体的溶解焓随着咪唑环上烷基碳链的增加而增加, 且其递增规律呈现出明显的线性. 将数据做线性拟合, 得到 $\Delta_s H_m^0 = -0.269 - 1.5446n$, 这样一条直线, 标准偏差为 0.19, 相关系数为 0.99, 说明这 5 种离子液体溶解焓的递变规律很好地符合线性要求. 同时, 该方程的斜率为 1.5446, 可看作为该类离子液体 [C_nPy][HSO₄] 在放热过程中, 每摩尔亚甲基对于溶解焓的贡献.

基于上述论断, 我们可以预测和推算出该类离子液体其他同系物的溶解焓数值, 进而为工业实践提供理论支撑.

补充材料

本文的补充材料见网络版 <http://chemcn.scichina.com>. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

图 1 5 种离子液体溶解焓对支链碳数作图**Figure 1** Plot of molar solution enthalpy of five ionic liquids vs the number of carbon atom in side chains.

4 结论

本文在 298.15 K 下, 以 SRC100 恒温环境量热计测定了所合成的 5 种离子液体 [C_nPy][HSO₄] ($n=2, 3, 4, 5, 6$) 的溶解焓; 根据 Pitzer 电解质溶液理论得到了它们的无限稀释摩尔溶解热 ($\Delta_s H_m^0$) 与 Pitzer 焓参数: $\beta_{MX}^{(0)L}$ 、 $\beta_{MX}^{(1)L}$ 和 $C_{MX}^{\phi L}$. 5 种离子液体的无限稀释摩尔溶解热 $\Delta_s H_m^0$ 均为负值, 说明该类离子液体的溶解反应均为放热反应, 且随阳离子中亚甲基个数的增加, 放热增加, 说明在离子液体中, 阳离子中的烷基起疏水作用. 同时得到了每摩尔亚甲基对于该类离子液体同系物溶解焓的贡献值为 $1.5446 \text{ kJ mol}^{-1}$. 因此, 本文的研究结果可以实现预测和推算该类离子液体其他同系物的溶解焓数值, 可扩大已合成或未合成的相关离子液体的热力学数据范围, 为工业实践提供理论导向.

参考文献

- 1 Greaves TL, Drummond CJ. *Chem Rev*, 2015, 115: 11379–11448
- 2 Achiniu EC, Howard RM, Li G, Gracz H, Henderson WA. *Green Chem*, 2014, 16: 1114–1119
- 3 Kanzaki R, Doi H, Song X, Hara S, Ishiguro S, Umebayashi Y. *J Phys Chem B*, 2012, 116: 14146–14152
- 4 Cui Y, Yin J, Li C, Li S, Wang A, Yang G, Jia Y. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 19731–19737
- 5 Miran MS, Kinoshita H, Yasuda T, Susan MABH, Watanabe M. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 5178–5186
- 6 Shen M, Zhang Y, Chen K, Che S, Yao J, Li H. *J Phys Chem B*, 2017, 121: 1372–1376
- 7 Chen K, Wang Y, Yao J, Li H. *J Phys Chem B*, 2018, 122: 309–315
- 8 Ostonen A, Bervas J, Uusi-Kyyny P, Alopaeus V, Zaitsau DH, Emel'yanenko VN, Schick C, King AWT, Helminen J, Kilpeläinen I, Khachatryan AA, Varfolomeev MA, Verevkin SP. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55: 10445–10454
- 9 Dai X, Yao T, Tang D, Song H, Peng L, Yao S. *J Mol Liquids*, 2016, 219: 923–929
- 10 Li Z, Zhao Y, Han F, Yang L, Song H, Chen J, Xia C. *Sci Sin Chim*, 2012, 42: 502–524 (in Chinese) [李臻, 赵应伟, 韩峰, 杨磊, 宋河远, 陈静, 夏春谷. 中国科学: 化学, 2012, 42: 502–524]
- 11 Deng Y, Chen K, Yao J, Li H. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 1–9 (in Chinese) [邓玉艳, 陈恺, 姚加, 李浩然. 中国科学: 化学, 2016, 46: 1–9]
- 12 Wang J, Wu Q, Li H, Zhen B. *Chem Ind Eng Prog*, 2008, 27: 1574–1592 (in Chinese) [王敬嫻, 吴芹, 黎汉生, 甄彬. 化工进展, 2008, 27: 1574–1592]
- 13 Liu D, Gui J, Wang L, Zhang X, Song L, Sun Z. *J Fuel Chem Technol*, 2008, 36: 601–605 (in Chinese) [刘丹, 桂建舟, 王利, 张晓彤, 宋丽娟, 孙兆林. 燃料化学学报, 2008, 36: 601–605]
- 14 Yue C, Wei Y, Lv M. *Chin J Appl Chem*, 2006, 23: 1282–1285 (in Chinese) [岳彩波, 魏运洋, 吕敏杰. 应用化学, 2006, 23: 1282–1285]
- 15 Whitehead JA, Zhang J, Pereira N, McCluskey A, Lawrance GA. *Hydrometallurgy*, 2007, 88: 109–120
- 16 Fang X, Tong X, Zhong M, Chen W. *Chin J Rare Metals*, 2014, 38: 464–470 (in Chinese) [方夕辉, 童雄, 钟名清, 陈文亮. 稀有金属, 2014, 38: 464–470]
- 17 Hussey CL, Laher TM. *Inorg Chem*, 1981, 112: 4201–206
- 18 Robinson J, Osteryoung RA. *J Am Chem Soc*, 1980, 102: 4415–4420
- 19 Wang C, Song Z, Xiong W. *Acta Phys-Chim Sin*, 1991, 7: 586–588 (in Chinese) [汪存信, 宋昭华, 熊文高, 屈松生. 物理化学学报, 1991, 7: 586–588]
- 20 Rychlý R, Pekárek V. *J Chem ThermoDyn*, 1977, 9: 391–396
- 21 Weast RC, Astle MJ, Beyer WH. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton: CRC Press, 1977
- 22 Montgomery RL, Melaugh RA, Lau CC, Meier GH, Chan HH, Rossini FD. *J Chem Thermodyn*, 1977, 9: 915–936
- 23 Pitzer KS. *Activity coefficients in Electrolyte Solutions*. Revised ed. Boca Raton: CRC Press, 1991

Solution enthalpy of ionic liquids $[C_n\text{Py}][\text{HSO}_4](n=2, 3, 4, 5, 6)$

Zhinan Hu, Lu Gong, Qiang Yan, Xiuting Fan, Shuliang Zang^{*}

College of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036, China

^{*}Corresponding author (email: slzang@lnu.edu.cn)

Abstract: Ionic liquids are known as environmentally friendly solvents in the 21st century, and they have become one kind of the most attractive soft materials in industry and academic communities. The thermodynamic data of ionic liquid are important parameters in the industry. It is crucial to obtain thermodynamic data for the application of the ILs in the industry and technological design. However, it has become a big obstacle to the industrialization of ionic liquids due to the lack of foundation data. In this article, five acidic pyridine-based ionic liquids $[C_n\text{Py}][\text{HSO}_4](n=2, 3, 4, 5, 6)$ were synthesized by using the neutralization method and characterized by ^1H NMR spectrum. The molar solution enthalpies were measured by using a SRC100 type calorimeter, which the calorimeter was verified by standard material KCl, solution enthalpies at different molalities of five kinds of ILs $[C_n\text{Py}][\text{HSO}_4](n=2, 3, 4, 5, 6)$ were also determined, and the molar solution enthalpies at the infinite dilution and relative parameters were also obtained by application of Pitzer's equation.

Keywords: ionic liquid, solution heat, calorimetry, thermodynamics

doi: [10.1360/N032018-00225](https://doi.org/10.1360/N032018-00225)