

室温离子液体 EMIES 的标准生成焓

张志恒 关伟 杨家振 谭志诚¹ 孙立贤¹

(辽宁大学化学学院, 沈阳 110036; ¹中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

摘要 在(298.15 ± 0.01) K 下用转动弹热量计测定了离子液体硫酸乙酯-1-甲基-3-乙基咪唑(EMIES)及合成它的原料 1-甲基咪唑的恒容燃烧热, 通过计算得到它们的标准燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$ 分别为(-2671 ± 2) 和(-286.3 ± 0.5) kJ·mol⁻¹; 标准生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 分别为(-3060 ± 3) kJ·mol⁻¹ 和(-2145 ± 4) kJ·mol⁻¹. 结合文献上硫酸二乙酯的标准生成焓数据, 得到了合成离子液体 EMIES 的反应热(-102.3 ± 1.0) kJ·mol⁻¹, 与合成实验中观察到的强烈放热现象是一致的. 根据离子液体 EMIES 的热容数据, 计算了不同温度下 EMIES 的标准生成焓.

关键词: 离子液体, 氧弹量热计, 标准燃烧焓, 标准生成焓

中图分类号: O642

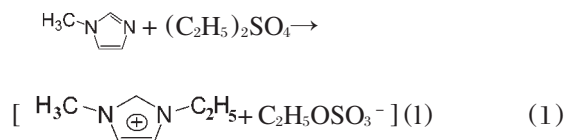
离子液体又称室温离子液体(RTIL), 是由一种正离子和一种负离子组成, 在室温或低于 373 K 呈液态的离子化合物. 离子液体作为一种新型的反应介质和功能材料受到产业界和学术界的高度重视, 目前已成为多学科交叉的、最活跃的前沿研究领域之一^[1-3]. EMIAICl₄ 是较早被合成的第一类离子液体的代表, 它具有许多优良的物理化学性质: 高电导率, 高温下仍只有很低的蒸汽压, 有宽阔的电化学窗口, 对有机物和无机物的高溶解性, 高热稳定性和阻燃性, 可调节的酸碱性等, 但这类离子液体对空气和水汽的高敏感性阻碍了它的应用. 1992 年 Wikes 等^[4]合成了四氟硼酸-1-乙基-3-甲基咪唑(EMIBF₄), 这种 RTIL 既保持了第一类离子液体的优良性质, 又克服了对空气和水汽的高敏感性. 近年来, 类似 EMIBF₄ 的新型 RTIL 不断有报道^[5-7], 有人称它们为第二类离子液体. 2002 年 Holbrey 等人^[8]用常见的、廉价的工业原料合成了性能良好的硫酸酯类 RTIL, 具有很好的工业化前景. 合成这种离子液体是激烈的放热反应, 但据我们所知, 到目前为止还没有人报道这个反应的热效应数据. 作为我们前期工作的继续^[9-14], 本文利用转动弹热量计测定了离子液体硫酸乙酯-1-甲基-3-乙基咪唑(EMIES)及合成它的原料 1-甲基咪唑的恒容燃烧热, 并计算出它们的标准燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$ 和标准生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$. 结合文献^[15]硫酸二乙酯的标准生成焓

$\Delta_f H_m^\ominus$ 数据, 得到了合成离子液体 EMIES 反应的反应热. 根据测定的 EMIES 的热容数据^[14], 计算了不同温度下 EMIES 的标准生成焓.

1 实验部分

1.1 试剂及室温离子液体的合成

1-甲基咪唑, 纯度 99%. 硫酸二乙酯和甲苯都是分析纯试剂, 用前没有进一步提纯. 苯甲酸, 光谱纯试剂. EMIES 的合成反应为:



这是一个激烈的放热反应, 操作时须特别小心. 其合成步骤为, 在冰水浴上 1-将甲基咪唑和甲苯混合, 在搅拌下慢慢滴加与 1-甲基咪唑等摩尔的硫酸二乙酯, 控制反应温度不超过 313.15 K. 由于离子液体生成, 反应液由透明变为乳浊, 然后分成两层, 上层为甲苯溶液, 下层为无色透明的离子液体. 滴加硫酸二乙酯后, 继续搅拌 3 h, 撤去冰水浴, 除去上层甲苯溶液, 并在搅拌下用新甲苯洗涤三次, 然后在 348 K 下抽真空, 除去残余的有机溶剂, 最后在真空干燥箱中干燥至恒重, 放在真空干燥器中备用. 测得的核磁共振氢谱与文献基本一致^[8], 没有发现杂质共振峰.

1.2 实验仪器

RBC-II型精密转动弹热量计^[16], 实验方法和步骤与文献相同^[17], 燃烧反应的起始温度为 298.15 K, 初始氧压为 2.5 MPa, 终态燃烧产物分析用文献的方法^[16], 热交换校正值采用 Linio-Pyfengdelel-Wsava 公式^[18]. 温度用铂电阻温度计测定. 量热计能当量 $H=13547.09 \pm 6.08 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. 用苯甲酸对精密氧弹燃烧热测定装置进行标定, 测定苯甲酸恒容燃烧热 $Q_{\text{苯甲酸}} = -26486 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 与标准氧弹条件下文献的燃烧热参考值 $-26434 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 相比, 实验误差为 0.2%.

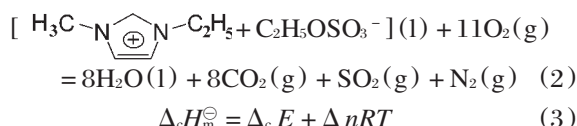
1.3 EMIES 和 1-甲基咪唑恒容燃烧热的测定

室温离子液体 EMIES 恒容燃烧热的测定结果列入表 1. 在计算热量时需要将空气中氮燃烧产生的 HNO_3 进行校正, 即用 NaOH 标准溶液滴定. 由于室温离子液体 EMIES 中含有硫元素和氮元素, 燃烧产物中有 HNO_3 , 还有 H_2SO_4 , 所以在计算中, 应该首先扣除样品燃烧生成的 HNO_3 和 H_2SO_4 消耗 NaOH 的量. 校正后得到 EMIES 恒容燃烧热为 $-21795 \pm 19 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ($-5150 \pm 5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). 同样方法得到 1-甲基咪唑恒容燃烧热为 $-33677 \pm 58 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ($-2765 \pm 5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

2 结果与讨论

2.1 EMIES 标准生成焓

298.15 K 下, EMIES 的标准燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$ 是指在 101.325 kPa 下理想燃烧反应的焓变:



其中 Δn 为燃烧反应前后气体摩尔数的变化. EMIES 的 $\Delta_c H_m^\ominus$ 可由 (3) 式求得, 其值为 $(-2671 \pm 2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 依据热化学方程式 (2), 计算得到 EMIES 的标准生成焓:

$$\Delta_f H_m^\ominus = 8 \Delta_f H_m^\ominus[\text{CO}_2(\text{g})] + 8 \Delta_f H_m^\ominus[\text{H}_2\text{O}(1)] + \\ \Delta_f H_m^\ominus[\text{SO}_2(\text{g})] - \Delta_c H_m^\ominus \quad (4)$$

其中 $\Delta_f H_m^\ominus[\text{SO}_2(\text{g})] = -296.97 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,

$$\Delta_f H_m^\ominus[\text{CO}_2(\text{g})] = (-393.51 \pm 0.13) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta_f H_m^\ominus[\text{H}_2\text{O}(1)] = (-285.83 \pm 0.04) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1[19]}.$$

计算结果为 $\Delta_f H_m^\ominus = (-3060 \pm 3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2.2 1-甲基咪唑标准生成焓

1-甲基咪唑理想燃烧反应:



表 1 室温离子液体 EMIES 及 1-甲基咪唑恒容燃烧热的测定结果

Table 1 The experimental results of constant-volume combustion heat

m/g	Q_{Ni}/J	$Q_{\text{HNO}_3}/\text{J}$	$\Delta T/\text{K}$	$-\Delta_c E/\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$
EMIES				
2.0016	40.710	22.766	3.221	21.77
1.0066	43.639	38.566	1.626	21.80
1.0029	41.882	36.110	1.621	21.82
1-methylimidazole				
1.5906	44.594	24.024	3.800	33.61
0.9569	56.637	22.222	2.299	33.76
0.9491	42.966	25.225	2.272	33.65



1-甲基咪唑的标准燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$ 可由 (3) 式求得, 其值为 $(-286.3 \pm 0.5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 依据热化学方程式 (5), 计算 1-甲基咪唑的标准生成焓:

$$\Delta_f H_m^\ominus = 4 \Delta_f H_m^\ominus[\text{CO}_2(\text{g})] + \\ 3 \Delta_f H_m^\ominus[\text{H}_2\text{O}(1)] - \Delta_c H_m^\ominus \quad (6)$$

其计算结果为 $\Delta_f H_m^\ominus = (-2145 \pm 4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2.3 离子液体 EMIES 的反应热

298.15 K 下, 合成离子液体 EMIES 的标准反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$ 是指在 101.325 kPa 下反应 (1) 的焓变, 即生成离子液体 EMIES 的反应热:

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(\text{EMIES}) - \Delta_f H_m^\ominus(1\text{-甲基咪唑}) - \\ \Delta_f H_m^\ominus(\text{硫酸二乙酯}) \quad (7)$$

其中, $\Delta_f H_m^\ominus(\text{硫酸二乙酯}) = (-812.9 \pm 1.0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1[15]}$. 根据方程 (7) 计算得到的结果为 $\Delta_r H_m^\ominus =$

表 2 计算得到的 EMIES 的标准生成焓

Table 2 The values of thermodynamic functions of EMIES

T/K	$\Delta_f H_T - \Delta_f H_{298.15}(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_f H_T/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
260	-15.16	-3076
265	-13.20	-3074
270	-11.23	-3072
275	-9.253	-3070
280	-7.262	-3068
285	-5.272	-3066
290	-3.273	-3064
295	-1.267	-3062
300	0.7457	-3060
305	2.766	-3058
310	4.794	-3056
315	6.829	-3054
320	8.873	-3052
325	10.92	-3050
330	12.98	-3047
335	15.05	-3045
340	17.12	-3043
345	19.21	-3041
350	21.30	-3039

(-102.3 ± 0.2) $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 说明合成离子液体 EMIES 的反应是一个放热反应, 与我们在实验中观察到的现象一致.

2.4 不同温度下离子液体 EMIES 标准生成焓

根据 EMIES 热容数据和热力学函数关系:

$$\Delta_f H_T - \Delta_f H_{298.15} = \int_{298}^T C_{p,m} dT \quad (8)$$

可以计算出不同温度下 EMIES 标准生成焓 $\Delta_f H_T$. 在 260 ~ 350 K 内, $C_{p,m}(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$ 对 T 关系的经验方程^[14]为:

$$C_{p,m} = 404.9 + 14.61X + 1.221X^2 \quad (9)$$

其中, X 为折合温度. 260 ~ 350 K 内每隔 5 K 计算得到的 EMIES 标准生成焓列入表 2 中.

References

- Rogers, R. D.; Seddon, K. R. Ionic liquid, industrial applications for green chemistry, ACS symposium series 818. Washington DC: ACS, 2002
- Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z. *Chem. Rev.*, **2002**, **102**(10): 3667
- Endres, F. *Chem. Phys. Chem.*, **2002**, **3**: 144
- Wikes, J. S.; Zaworotko, M. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**: 965
- Fuller, J.; Carlin, R. T.; Osteryoung, R. A. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**: 3881
- Suarez, P. A. Z.; Einloft, S.; Dullius, J. E.; deSouza, R. F.; Dupout, J. *Polyhedron*, **1996**, **15**: 1217
- Suarez, P. A. Z.; Einloft, S.; Dullius, J. E.; deSouza, R. F.; Dupout, J. *J. Chim. Phys.*, **1998**, **95**: 1626
- Holbrey, J. D.; Reichert, W. M.; Swatloski, R. P.; Broker, G. A.; Pitner, W. R.; Seddon, K. R.; Rogers, R. D. *Green Chem.*, **2002**, **4**: 407
- Yang, J. Z.; Tian, P.; He, L. L.; Xu, W. G. *Fluid Phase Equilibria*, **2003**, **204**: 295
- Yang, J. Z.; Xu, W. G.; Zhang, Q. G.; Jin, Y.; Zhang, Z. H. *J. Chem. Thermodyn.*, **2003**, **35**: 1855
- Yang, J. Z.; Tian, P.; Xu, W. G.; Xu, B.; Liu, S. Z. *Thermochim. Acta*, **2004**, **412**: 1
- Tan, Z. C.; Zhang, Z. H.; Sun, L. X.; Xu, W. G.; Xu, F.; Yan, J. Z.; Zhang, T. *Acta Chimica Sinica*, **2004**, **62**: in press [谭志诚, 张志恒, 孙立贤, 许维国, 徐芬, 杨家振, 张涛. 化学学报 (*Huaxue Xuebao*), **2004**, **62**: 待发表]
- Yang, J. Z.; Jin, Y.; Pan, W. *Acta Chimica Sinica*, **2004**, **62**: in press [杨家振, 金一, 潘伟. 化学学报 (*Huaxue Xuebao*), **2004**, **62**: 待发表]
- Tan, Z. C.; Zhang, Z. H.; Sun, L. X.; Yang, J. Z. Ionic liquids: Progree and prospects (Book of Abstracts), LICP. 2004, Lanzhou [谭志诚, 张志恒, 孙立贤, 杨家振. 兰州离子液体研讨会论文集. 2004, 兰州]
- Mackle, H.; Steele, W. V. *Trans. Faraday Soc.*, **1969**, **65**: 2053
- Gao, S. L.; Chen, S. P.; Yang, X. W.; Hu, R. Z.; Shi, Q. Z. *Chinese Journal of Chemistry*, **2001**, **19**(11): 1037
- Yang, X. F.; Yang, X. W.; Sun, L. Z. *Chem. J. Chinese Univ.*, **1986**, **7**: 363 [杨新法, 杨旭武, 孙玲珍. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1986**, **7**: 363]
- Popov, M. M. Thermometry and calorimetry. Moscow: Moscow Univ. Press, 1954: 382
- Cox, J. D. *J. Chem. Thermodyn.*, **1978**, **10**: 903

The Standard Molar Enthalpy of Formation of Room Temperature Ionic Liquid EMIES

Zhang Zhi-Heng Guan Wei Yang Jia-Zhen Tan Zhi-Cheng¹ Sun Li-Xian¹
(Department of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036; ¹Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

Abstract Using RBC- II type oxygen-bomb combustion calorimeter, the molar combustion enthalpies of room temperature ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfate (EMIES), and 1-methylimidazole were determined at $T = (298.15 \pm 0.01)$ K. For EMIES $\Delta_c H_m^\ominus = (-2671 \pm 2)$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and for 1-methylimidazole (-286.3 ± 0.5) $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectively. The standard formation enthalpies $\Delta_f H_m^\ominus$ were calculated to be (-3060 ± 3) $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ for EMIES and (-2145 ± 4) $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ for 1-methylimidazole. The reaction: $\text{H}_3\text{C}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4 \rightarrow [\text{H}_3\text{C}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N}^{\oplus}-\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3^-]$ (1) is strong exothermic and its reaction heat, $\Delta_r H_m^\ominus$, was determined to be (-102.3 ± 1.0) $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. The standard formation enthalpy of EMIES, $\Delta_f H_T$, at different temperatures was calculated on the basis of the heat capacity data of EMIES.

Keywords: Ionic liquid, Oxygen-bomb combustion calorimeter, EMIES, Standard molar enthalpy of combustion, Standard molar enthalpy of formation