

过渡金属离子液体[C₂mim] [FeCl₄] 的溶解热

张子富¹, 王 恒¹, 房大维^{1,2}, 杨家振¹

(1. 辽宁大学化学学院, 沈阳 110036; 2. 中科院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

摘要 在干燥氩气氛下, 用等摩尔的高纯无水 FeCl₃ 和氯化 1-甲基-3-乙基咪唑([C₂mim] [Cl]) 直接搅拌混合, 制备棕色透明的含过渡金属铁的离子液体[C₂mim] [FeCl₄]. 在 298.15 K 下, 利用具有恒温环境的溶解反应热量计测定了这种离子液体的摩尔溶解焓(Δ_sH_m). 针对[C₂mim] [FeCl₄] 溶解于水后即分解的特点, 在 Pitzer 电解质溶液理论上, 提出了确定这种离子液体标准摩尔溶解焓的新方法, 得到了[C₂mim] [FeCl₄] 的标准摩尔溶解焓(Δ_sH_m⁺ = -76.6 kJ/mol), 以及 Pitzer 焓参数组合: β_{Fe,Cl}^{(0)L} + β_{[C₂mim],Cl}^{(0)L} + Φ_{Fe,[C₂mim]}^L = 0.072209 和 β_{Fe,Cl}^{(1)L} + β_{[C₂mim],Cl}^{(1)L} = 0.15527. 借助热力学循环和 Glasser 离子液体晶格能理论, 用 Fe³⁺, Cl⁻ 和 [C₂mim]⁺ 的离子水化焓数据以及[C₂mim] [FeCl₄] 标准摩尔溶解焓, 估算得到了配离子[FeCl₄]⁻ (g) 解离成 Fe³⁺ (g) 和 4Cl⁻ (g) 的解离焓为 5659 kJ/mol. 这个结果揭示了离子液体[C₂mim] [FeCl₄] 的标准摩尔溶解焓绝对值并不很大的原因, 即很大的离子水化焓被很大的[FeCl₄]⁻ (g) 的解离焓相互抵消.

关键词 离子液体; 溶解焓; Pitzer 溶液理论; 恒温环境的溶解反应热量计

中图分类号 O642

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)03-0569-04

离子液体作为新型“绿色”反应介质和功能材料受到了广泛关注, 并正在成为多学科交叉的前沿研究领域之一^[1~4]. Sitze 等^[5]用氯化 1-甲基-3-正丁基咪唑([C₄mim] [Cl]) 分别与 FeCl₃ 和 FeCl₂ 合成了含过渡金属的铁基离子液体, 并指出这种离子液体具有酸碱可调的优点, 可以作为金属电沉积、纳米材料制备和特殊催化反应的介质. 张庆国等^[6]用等摩尔的[C₂mim] [Cl] 与 FeCl₃ 合成了过渡金属离子液体[C₂mim] [FeCl₄], 并作了关于密度和表面张力的研究. 但有关离子液体溶解焓的研究还很少见报道^[7,8], 离子液体溶解焓是热力学计算的基础数据, 也是离子液体工业过程设计的重要依据. 为此, 本文在 298.15 K 下, 利用具有恒温环境的溶解反应热量计, 测定了[C₂mim] [FeCl₄] 摩尔溶解焓(Δ_sH_m). 针对[C₂mim] [FeCl₄] 溶解于水后即分解的特点, 根据 Pitzer 电解质溶液理论^[9], 提出了确定这种离子液体标准摩尔溶解焓的新方法. 借助热力学循环和 Glasser 离子液体晶格能理论^[10], 用 Fe³⁺, Cl⁻^[11] 和 [C₂mim]⁺^[12] 的离子水化热数据及 [C₂mim] [FeCl₄] 标准摩尔溶解焓, 估算了配离子 [FeCl₄]⁻ (g) 解离成 Fe³⁺ (g) 和 4Cl⁻ (g) 的解离焓.

1 实验部分

1.1 试剂

水为二次蒸馏水, 经亚沸提纯器蒸馏 2 次, 电导率为 0.8 ~ 1.2 × 10⁻⁴ S/m. 乙腈和乙酸乙酯均为 A. R. 级试剂, 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, 精制后的试剂都放在保干器中备用. 氯化 1-甲基-3-乙基咪唑(Aldrich 公司)重结晶 2 次, 真空干燥后备用. 无水 FeCl₃ 是分装的进口试剂(Alfa 公司), 纯度为 99.5%.

1.2 实验过程

在干燥高纯氩气的手套箱内, 将摩尔比为 1:1 的高纯无水 FeCl₃ 与 [C₂mim] [Cl] 直接搅拌混合, 得到棕色透明的离子液体四氯络铁酸 1-甲基-3-乙基咪唑([C₂mim] [FeCl₄]). 采用英国 Renishaw 公司生

收稿日期: 2007-07-12.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20473036)资助.

联系人简介: 杨家振, 男, 教授, 主要从事溶液化学研究. E-mail: jzyanglnu@yahoo.com.cn

产的显微镜共焦 Raman 光谱仪(RM2000)测得[C₂mim][FeCl₄]的 Raman 光谱图, 其 Raman 特征峰为 333 cm⁻¹, 与文献[5]的值一致.

按照文献[12,13]方法自行组装了一台具有恒温环境的溶解-反应热量计, 为了确保恒温环境的效果, 在恒温水浴上加上保温外套, 热量计的真空夹套硬质玻璃本体改进为真空夹套内镀银的硬质玻璃本体, 有效地防止了热漏. 用热敏电阻传感器作控温元件, 计算机自动采集数据. 热量计测定温差的精度为 ±0.001 K. 化学标定是检测热量计可靠性和准确度的基本方法, 根据文献[14~17]方法选用热效应不同的两种量热标准物质 KCl 和三羟甲基-氨基甲烷(THAM)对热量计进行标定. 在 298.15 K 下准确称量约 0.5 g 的 KCl 溶解在 0.15 L 的纯水中, 测定 8 次 KCl 的摩尔溶解焓, 平均值为 Δ_sH_m = (17542 ± 10) J/mol, 与文献值 Δ_sH_m = (17536 ± 9) J/mol 相比^[15], 在实验误差范围内一致. 准确称量约 0.75 g 的 THAM 溶解在 0.15 L 的 0.1000 mol/L 的 HCl 中, 测定 6 次 THAM 的摩尔溶解焓, 平均值为 Δ_sH_m = (-29794 ± 11) J/mol, 与文献值 Δ_sH_m = (-29765 ± 10) J/mol 相比^[14], 也在实验误差范围内很好一致. 用标定后的溶解反应热量计, 分别测定 0.004096 ~ 0.03998 mol/kg 浓度范围内的 [C₂mim][FeCl₄]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.

2 结果与讨论

2.1 摩尔溶解焓 Δ_sH_m 和 Pitzer 方程

将在 298.15 K 下测定的不同浓度的离子液体[C₂mim][FeCl₄]摩尔溶解焓 Δ_sH_m 列于表 1.

Table 1 Values of molar solution enthalpy of [C₂mim][FeCl₄] with various molalities at 298.15 K

<i>m</i> /(mol · kg ⁻¹)	0.004096	0.004442	0.005013	0.005956	0.006981	0.008067
Δ _s H _m /(J · mol ⁻¹)	-62010	-60960	-60360	-59150	-57940	-57570
<i>m</i> /(mol · kg ⁻¹)	0.009036	0.01005	0.01508	0.02525	0.03000	0.03998
Δ _s H _m /(J · mol ⁻¹)	-57050	-56850	-56600	-56250	-55950	-56150

离子液体[C₂mim][FeCl₄](1)在水中的溶解过程可表示如下:



式中, W 是水的千克数. 离子液体的溶解焓 Δ_sH 可以表示为

$$\Delta_s H = n_1 \underline{H}_1 + n_2 (\underline{H}_{\text{Fe}^{3+}} + \underline{H}_{[\text{C}_2\text{mim}]^+} + 4 \underline{H}_{\text{Cl}^-}) - n_1 H_1^\ominus - n_2 H_{[\text{C}_2\text{mim}][\text{FeCl}_4](1)}^\ominus \quad (1)$$

式中, \underline{H}_i 和 n_i 分别是 i 组分的偏摩尔焓和摩尔数, 脚标 1 和 2 分别表示溶剂和溶质, H_1^\ominus 和 $H_{[\text{C}_2\text{mim}][\text{FeCl}_4](1)}^\ominus$ 分别表示纯溶剂和纯离子液体[C₂mim][FeCl₄]的摩尔焓. 式(1)还可以改写成:

$$\Delta_s H = L + n_2 (\underline{H}_{\text{Fe}^{3+}} + \underline{H}_{[\text{C}_2\text{mim}]^+} + 4 \underline{H}_{\text{Cl}^-}) - n_2 H_{[\text{C}_2\text{mim}][\text{FeCl}_4](1)}^\ominus \quad (2)$$

式中, $L = H - H^\ominus$ 是溶液的相对焓, 当溶液浓度趋近无限稀释时可得到:

$$\lim_{m \rightarrow 0} (\Delta_s H / n_2) = (\underline{H}_{\text{Fe}^{3+}} + \underline{H}_{[\text{C}_2\text{mim}]^+} + 4 \underline{H}_{\text{Cl}^-}) - H_{[\text{C}_2\text{mim}][\text{FeCl}_4](1)}^\ominus = \Delta_s H_m^\ominus \quad (3)$$

式中, Δ_sH_m[⊖] 是无限稀释摩尔溶解焓, 也是标准摩尔溶解焓. 对于指定浓度摩尔溶解焓 Δ_sH_m 的方程为

$$\Delta_s H_m = \Delta_s H / n_2 = \Delta_s H_m^\ominus + L / n_2 \quad (4)$$

根据热力学关系 L 可表示为

$$L = H - H^\ominus = -T^2 \left[\partial (G^{\text{ex}} / T) / \partial T \right]_{p,m} \quad (5)$$

式中, G^{ex} 为超额 Gibbs 自由能. 由于离子液体[C₂mim][FeCl₄](1)在水中溶解后分解成 { [C₂mim]⁺ (aq) + Fe³⁺ (aq) + 4 Cl⁻ (aq) }, G^{ex} 可用 Pitzer 混合电解质溶液理论^[9]表示. 考虑到本实验的离子浓度都比较低, 可以忽略只有在高浓度时才起作用的三粒子作用项, 则 G^{ex} 的 Pitzer 方程为

$$G^{\text{ex}} / WRT = f(I) + 2 \sum_c \sum_a m_c m_a B_{ca} + 2 \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \Phi_{cc'} \quad (6)$$

式中, 脚标 c 和 a 分别表示正、负离子, m 为质量摩尔浓度, I 为离子强度, R 为气体摩尔常数, 其它符号定义见式(7)和式(8).

$$f(I) = - (4IA_\phi / 1.2) \ln(1 + 1.2I^{1/2}) \quad (7)$$

$$B_{ca} = \beta_{ca}^{(0)} + \beta_{ca}^{(1)}g(x) \quad (8)$$

式(8)中, $g(x) = 2[1 - (1+x)\exp(-x)]/x^2$, $x = 2I^{1/2}$. 考虑到[C₂mim][FeCl₄](1)溶解在水中形成的{[C₂mim]⁺(aq) + Fe³⁺(aq) + 4Cl⁻(aq)}混合体系, 其中, $m_{Fe^{3+}} = m_{[C_2mim]^+} = m$, $m_{Cl^-} = 4m$, 将这些关系代入式(6)中则得到:

$$G^{ex}/WRT = -(4IA_{\phi}/1.2)\ln(1 + 1.2I^{1/2}) + 2m^2(4\beta_{Fe,Cl}^{(0)} + 4\beta_{[C_2mim],Cl}^{(0)} + \Phi_{Fe,[C_2mim]}) + 8m^2(\beta_{Fe,Cl}^{(1)} + 4\beta_{[C_2mim],Cl}^{(1)})g(x) \quad (9)$$

在恒压和恒组成的条件下, 将上式对温度偏微商可得到表示 L 的方程:

$$L = -(WRT^2)[-(4IA_H/1.2)\ln(1 + 1.2I^{1/2}) + 2m^2(4\beta_{Fe,Cl}^{(0)} + 4\beta_{[C_2mim],Cl}^{(0)} + \Phi_{Fe,[C_2mim]}^L) + 8m^2(\beta_{Fe,Cl}^{(1)L} + 4\beta_{[C_2mim],Cl}^{(1)L})]g(x) \quad (10)$$

$$\beta_{MX}^{(0)L} = (\partial \beta_{MX}^{(0)}/\partial T)_p \quad (11)$$

$$\beta_{MX}^{(1)L} = (\partial \beta_{MX}^{(1)}/\partial T)_p \quad (12)$$

$$\Phi_{Fe,[C_2mim]}^L = (\partial \Phi_{Fe,[C_2mim]}^{Fe,[C_2mim]}/\partial T)_p \quad (13)$$

$$A_H = (\partial A_{\phi}/\partial T)_p \quad (14)$$

式中, A_{ϕ} 为渗透系数的 Debye-Hückel 参数, A_H 为焓的 Debye-Hückel 参数, 在 298.15 K 下其值取自文献[9]. 将式(10)代入式(4)中并作适当重排得到下式:

$$Y = \Delta_s H_m^{\ominus}/2RT^2 - (1/2m)(4IA_H/1.2)\ln(1 + 1.2I^{1/2}) = a_0 - m(4\beta_{Fe,Cl}^{(0)} + 4\beta_{[C_2mim],Cl}^{(0)} + \Phi_{Fe,[C_2mim]}^L) - 4m(\beta_{Fe,Cl}^{(1)L} + 4\beta_{[C_2mim],Cl}^{(1)L})g(x) \quad (15)$$

式中, Y 是外推函数, 其值可由实验数据计算得到. 从参数 a_0 值可计算出标准摩尔溶解焓 $\Delta_s H_m^{\ominus}$:

$$a_0 = \Delta_s H_m^{\ominus}/2RT^2 \quad (16)$$

用计算得到的 Y 值按式(15)作拟合, 可以得到参数 $a_0 = -0.051793$ 和 Pitzer 焓参数组合: $(\beta_{Fe,Cl}^{(0)L} + \beta_{[C_2mim],Cl}^{(0)L} + \Phi_{Fe,[C_2mim]}^L) = 0.072209$ 和 $(\beta_{Fe,Cl}^{(1)L} + \beta_{[C_2mim],Cl}^{(1)L}) = 0.15527$, 拟合标准偏差 $s = 4.2 \times 10^{-4}$, 相关系数 $r = 0.97$, 从 a_0 计算得到了[C₂mim][FeCl₄]的标准摩尔溶解热 $\Delta_s H_m^{\ominus} = -76.6$ kJ/mol.

2.2 配离子[FeCl₄]⁻(g)的分解焓

图1是计算配离子[FeCl₄]⁻(g)解离焓的热力学循环图. 从图1可见, 离子液体[C₂mim][FeCl₄]溶解于水, 生成无限稀释水化离子 Fe³⁺(aq), 4Cl⁻(aq)和[C₂mim]⁺(aq)过程的热效应, 就是[C₂mim][FeCl₄]的标准摩尔溶解焓($\Delta_s H_m^{\ominus} = -76.6$ kJ/mol). [C₂mim][FeCl₄]气化成为[C₂mim]⁺(g)和[FeCl₄]⁻(g)的过程热效应相当于离子液体的晶格能 U_{POT} , 即将1 mol 正、负离子从晶格上移至无穷远所需作的功, 其值可根据 Glasser 的离子液体晶格能理论^[10]计算:

$$U_{POT}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 1981.2(\rho/M)^{1/3} + 103.8 \quad (17)$$

式中, M 为摩尔质量, ρ 为密度, 从文献[6]上查得 $\rho = 1.4548$ g/cm, 计算得到 $U_{POT} = 436$ kJ/mol; 由气态的 Fe³⁺(g), Cl⁻(g)和[C₂mim]⁺(g)生成 Fe³⁺(aq), Cl⁻(aq)和[C₂mim]⁺(aq)过程的热效应是各个离子的水化焓, $\Delta H_{Fe^{3+}}$, ΔH_{Cl^-} 和 $\Delta H_{[C_2mim]^+}$. 配离子[FeCl₄]⁻(g)的分解气态离子 Fe³⁺(g)和4Cl⁻(g)过程的反应焓 ΔH_{dis} , 可根据上述热力学循环估算, 其公式如下:

$$\Delta H_{dis} = \Delta_s H_m^{\ominus} - U_{POT} - (\Delta H_{Fe^{3+}} + 4\Delta H_{Cl^-} + \Delta H_{[C_2mim]^+}) \quad (18)$$

从文献可得到, $\Delta H_{Fe^{3+}} = -4435$ kJ/mol^[9], $\Delta H_{Cl^-} = -376$ kJ/mol^[9]和 $\Delta H_{[C_2mim]^+} = -233$ kJ/mol^[10]. 利用式(18)估算得到[FeCl₄]⁻(g)的解离焓 $\Delta H_{dis} \approx 5659$ kJ/mol. 这个结果揭示了离子液体的标准摩尔溶解焓绝对值并不很大的原因(图1), 即很大的离子水化焓被很大的[FeCl₄]⁻(g)的解离焓抵消了.

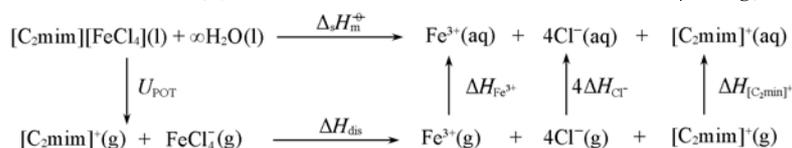


Fig. 1 Schematic diagram of thermodynamic cycle for calculating hydration enthalpy of [C₂mim][FeCl₄]

参 考 文 献

- [1] Rogers R. D. , Seddon K. S. . Ionic Liquids as Green Solvents[C], ACS Symp. Ser. 856, Washington DC: ACS, 2003
- [2] Yang J. Z. , Lu X. M. , Gui J. S. , *et al.* . Green Chem. [J], 2004, **6**: 541—543
- [3] Rogers R. D. , Seddon K. S. . Ionic Liquids Industrial Applications for Green Chemistry[C], ACS Symp. Ser. 818, Washington DC: ACS, 2002
- [4] Wasserscheid P. , Welton T. . Ionic Liquid in Synthesis[M], Weinheim: WILEY-VCH, 2003
- [5] Sitze M. S. , Schreiter E. R. , Patterson E. V. , *et al.* . Inorg. Chem. [J], 2001, **40**: 2298—2304
- [6] ZHANG Qing-Guo(张庆国), GUAN Wei(关伟), TONG Jing(佟静), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2006, **27**(5): 925—928
- [7] Archer D. G. , Widegren J. A. , Kirklin D. R. , *et al.* . J. Chem. Eng. Data[J], 2005, **50**: 1484—1491
- [8] YANG Jia-Zheng(杨家振), LI Ji-Guang(李吉广), FANG Da-Wei(房大维), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2007, **28**(3): 492—495
- [9] Pitzer K. S. . Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, Revised Edn. [M], Boca Raton: CRC, 1991: Chap.3
- [10] Glasser L. . Thermochimica Acta[J], 2004, **421**: 87—93
- [11] Marcus Y. . Ion Solvation[M], Johnwiley: Chichester, 1985: 107
- [12] Yang J. Z. , Zhang Z. H. , Fang D. W. , *et al.* . Fluid Phase Equilibria[J], 2006, **247**: 80—83
- [13] Di Y. Y. , Qu S. S. , Liu Y. , *et al.* . Thermochim. Acta[J], 2002, **387**: 115—119
- [14] Yu H. G. , Liu Y. , Tan Z. C. , *et al.* . Thermochim. Acta[J], 2003, **401**: 217—224
- [15] Rychly R. , Pekarek V. . J. Chem. Thermodyn. [J], 1977, **9**: 391—396
- [16] Montgomery R. L. , Melaugh R. A. , Lau C. C. , *et al.* . J. Chem. Thermodyn. [J], 1977, **9**: 915—936
- [17] GUAN Wei(关伟), LI Lei(李垒), WANG Heng(王恒), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2006, **27**(2): 310—313

Studies on the Enthalpy of Solution of Ionic Liquid [C₂mim] [FeCl₄] Based on Transition Metal

ZHANG Zi-Fu¹, WANG Heng¹, FANG Da-Wei^{1,2}, YANG Jia-Zhen^{1*}

(1. College of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036, China;

2. The Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

Abstract A brown and transparent ionic liquid, [C₂mim] [FeCl₄], was prepared by mixing anhydrous FeCl₃ with 1-methyl-3-ethylimidazolium chloride([C₂mim] [Cl]), with molar ratio 1:1 under stirring in a glove box filled with dry argon. The molar enthalpies of solution, $\Delta_s H_m$, of [C₂mim] [FeCl₄] in water with various molalities were determined by a solution-reaction isoperibol calorimeter at 298.15 K. In terms of Pitzer electrolyte solution theory, the standard molar solution enthalpy of [C₂mim] [FeCl₄], $\Delta_s H_m^\ominus$, and the sum of Pitzer parameters: $(\beta_{Fe,Cl}^{(0)L} + \beta_{[C_2mim],Cl}^{(0)L} + \Phi_{Fe,[C_2mim]}^L)$ and $(\beta_{Fe,Cl}^{(1)L} + \beta_{[C_2mim],Cl}^{(1)L})$ were obtained, respectively. Using the values of the solution enthalpies and crystal energy of the ionic liquid, the dissociation enthalpy of [FeCl₄]⁻ anion, $\Delta H_{dis} \approx 5659$ kJ/mol, for the reaction: [FeCl₄]⁻(g) → Fe³⁺(g) + 4Cl⁻(g), was estimated. It is shown that the enthalpy of solution of the [C₂mim] [FeCl₄] is small because the large hydration enthalpies of Fe³⁺, 4Cl⁻ and [C₂mim]⁻ was compensated by the large dissociation enthalpy of [FeCl₄]⁻ anion, $\Delta_d H_m$, in dissolution process of the IL.

Keywords Ionic liquid; Enthalpy of solution; Pitzer's theory; Isoperibol calorimeter

(Ed.: S, I)