

• 研究论文 •

稀疏金属铟的离子液体 EMInCl₄ 的热化学性质研究

杨家振^{*,a} 关 伟^{b,c} 王 恒^a 李 垒^a 张庆国^{b,c}

(^a 辽宁大学化学学院 沈阳 110036)

(^b 中国科学院青海盐湖研究所 西宁 810008)

(^c 中国科学院研究生院 北京 100039)

摘要 在充满干燥氩气的手套箱中用直接混合等物质的量的 EMIC(氯化 1-甲基-3-乙基咪唑)和高纯无水 InCl₃ 的方法, 制备了含稀疏金属铟的离子液体 EMInCl₄. 在 298.15 K 下, 利用自行组装的具有恒温环境的溶解反应热量计, 测定了离子液体 EMInCl₄ 和 EMIC 在水中的反应溶解热, 并将这些实验数据按 Pitzer 方程作拟合, 分别得到了 EMInCl₄ 和 EMIC 的无限稀释摩尔溶解热 $\Delta_s H_m^0$ 和 Pitzer 溶解焓参数. 根据溶解热和水化热数据, 估算了 InCl₄⁻(g)解离成 In³⁺(g) 和 4Cl⁻(g)的解离热, 还估算了反应: EMIC+InCl₃→EMInCl₄ 的摩尔反应热 $\Delta_r H_m = (-60.37 \pm 1.8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 在合成离子液体 EMInCl₄ 中也观察到了放热现象, 这表明在合成过程中生成了 InCl₄⁻.

关键词 恒温环境热量计; 溶解焓; Pitzer 方程; 离子液体

Studies on Thermochemical Properties of Ionic Liquid EMInCl₄ Based on Scattered Metal Indium

YANG, Jia-Zhen^{*,a} GUAN, Wei^{b,c} WANG, Heng^a LI, Lei^a ZHANG, Qing-Guo^{b,c}

(^a Department of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036)

(^b Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008)

(^c Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract A colorless and transparent ionic liquid EMInCl₄ was prepared by mixing 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride (EMIC) with InCl₃ in a glove box filled with dry argon. The molar dissolution enthalpies ($\Delta_s H_m$) of EMIC and EMInCl₄ 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 molar dissolution enthalpy of EMIC and EMInCl₄ at infinite dilution ($\Delta_s H_m^0$) and Pitzer parameters ($\beta_{MX}^{(0)L}$, $\beta_{MX}^{(1)L}$ and $C_{MX}^{\phi L}$) were obtained, respectively. Using values of the dissolution enthalpies and the hydration heat, the dissociation heat of InCl₄⁻ ($\Delta_d H_m$) and the enthalpy change ($\Delta_r H_m$) for the reaction of EMIC+InCl₃→EMInCl₄ were estimated respectively. The result, $\Delta_r H_m = (-60.37 \pm 1.8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, was in agreement with exothermic phenomenon observed while the ionic liquid was synthesized.

Keywords isoperibol calorimeter; dissolution enthalpy; Pitzer's theory; ionic liquid

自从 1992 年 Wilkes 等^[1]合成了对空气和水都稳定的离子液体 EMIBF₄ 以来, 离子液体被人们看作理想的无污染的绿色溶剂和催化剂, 受到科学界和产业界的高度重视^[2~6], 目前正在成为多学科交叉的前沿研究领域.

最早被发现并被广泛研究的铝基离子液体, 以及最近我们研究的稀疏金属离子液体, 虽然有对水敏感的缺点, 在应用上受到了限制, 但这类离子液体的酸碱性可调节, 是金属、半导体材料电沉积和某些催化反应的良好

* E-mail: jzyanglnu@yahoo.com.cn

Received August 26, 2005; revised December 13, 2005; accepted March 20, 2006.

国家自然科学基金(No. 20473036)和辽宁省教育厅基金(No. 2004C066)资助项目.

介质, 在电化学和纳米技术领域仍然还会有重要应用^[7-9]. 我国是稀散金属生产大国, 稀散金属及其化合物是许多与国防有关的高新技术的支撑材料, 正被人们普遍关注^[10,11]. 作为前期工作的继续, 本文用等物质的量的 EMIC(氯化 1-甲基-3-乙基咪唑)和高纯无水 InCl_3 , 在充满干燥氩气的手套箱中制备了无色透明的含稀散金属铟的离子液体 EMIInCl_4 , 用具有恒温环境的溶解反应热量计测定了未见报道的 EMIInCl_4 和 EMIC 在水中的反应溶解热, 并将这些实验数据按 Pitzer 方程作拟合^[12], 得到了 EMIInCl_4 和 EMIC 的无限稀释摩尔溶解热 $\Delta_s H_m^0$ 和 Pitzer 溶解焓参数, 计算得到了溶质相对偏摩尔焓, 根据无限摩尔溶解热($\Delta_s H_m^0$)和水化热数据, 分别估算了 InCl_4^- 的解离热和反应: $\text{EMIC} + \text{InCl}_3 \rightarrow \text{EMIInCl}_4$ 的摩尔反应热 $\Delta_r H_m$.

1 实验部分

1.1 试剂和离子液体的制备

二次去离子水经亚沸提纯器提纯两次, 其电导率为 $0.8 \times 10^{-4} \sim 1.2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. 含量超过 99.99% 的无水 InCl_3 是 Aldrich 公司的试剂. KCl 是北京化学有限公司的基准试剂, 用前在 160°C 干燥至恒重. THAM(三羟甲基-氨基甲烷)是上海化学试剂有限公司分装的进口优级纯试剂. 乙腈(中国医药公司北京采购供应站)和乙酸乙酯(长春市化学试剂厂)都是分析纯试剂, 分别用无水 CaCl_2 和无水 K_2CO_3 干燥, 然后蒸馏, 产品放在盛有 3 \AA 分子筛的瓶中, 并把它们放在保干器中保存备用. EMIC 是 Aldrich 产品, 经乙腈/乙酸乙酯混合溶液重结晶, 真空干燥后放保干器中备用.

在充满氩气的干燥手套箱中, 搅拌状态下, 将物质的量的比为 1:1 的 InCl_3 缓慢地加入到 EMIC 中, 得到了无色透明的离子液体 EMIInCl_4 .

1.2 恒温热量计的标定和实验步骤

按文献方法^[13-15]自行组装了一台恒温环境的溶解-反应热量计, 为了确保恒温环境的效果, 将文献[13~15]描述的恒温水浴改进为二级恒温水浴, 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, 热量计测定温差的精度为 $\pm 0.001 \text{ K}$.

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[15~17]选用热效应不同的两种量热标准物质 KCl 和 THAM(三羟甲基-氨基甲烷)对热量计进行了标定. 在 298.15 K 下 8 次测定了 KCl 的摩尔溶解热, 平均值为 $\Delta_s H_m = (17542 \pm 10) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与文献值 $\Delta_s H_m =$

$(17536 \pm 9) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 相比^[17], 在实验误差范围内很好一致. 将大约 0.75 g 的 THAM 溶解在 0.15 dm^3 的 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 HCl 中, 测定了 6 次 THAM 的摩尔溶解热, 其平均值为 $\Delta_s H_m = (-29794 \pm 11) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与文献值 $\Delta_s H_m = (-29766 \pm 31.5) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 相比^[17], 也在实验误差范围内很好一致. 用标定后的热量计, 分别测定了浓度从 0.03020 到 $0.1104 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 EMIC 和 0.003761 到 $0.05003 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 EMIInCl_4 在水中的摩尔溶解热 $\Delta_s H_m / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$.

2 结果和讨论

2.1 EMIC 和 EMIInCl_4 溶解热的测定

将在 298.15 K 下利用恒温环境溶解反应热量计测定的 EMIC 和 EMIInCl_4 不同浓度的摩尔溶解热 $\Delta_s H_m$ 分别列入表 1 和表 2 中.

表 1 不同浓度 EMIC 在水中的溶解焓和相对表观摩尔焓
Table 1 Values of molar solution enthalpy of EMIC and relative apparent molar enthalpy at different molalities

| $m/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$ | $\Delta_s H_m / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$ | $\phi_L / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ |
|---------------------------------------|---|--|
| 0.03020 | -6820 | 12330 |
| 0.03484 | -6793 | 12357 |
| 0.03700 | -6572 | 12578 |
| 0.03925 | -6351 | 12799 |
| 0.04149 | -6183 | 12967 |
| 0.04373 | -6009 | 13141 |
| 0.04987 | -5580 | 13570 |
| 0.05003 | -5279 | 13871 |
| 0.0522 | -4915 | 14235 |
| 0.06003 | -4766 | 14384 |
| 0.0709 | -4740 | 14410 |
| 0.07976 | -4642 | 14508 |
| 0.08083 | -4620 | 14530 |
| 0.08779 | -4690 | 14460 |
| 0.09881 | -4778 | 14372 |
| 0.1104 | -4686 | 14464 |

2.2 摩尔溶解热和 Pitzer 方程

EMIC 和 EMIInCl_4 的摩尔溶解热和表观相对摩尔焓 ϕ_L 关系可表示为^[12]:

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

式中 $\Delta_s H_m^0$ 是无限稀释摩尔溶解热. 对于 1-1 价电解质水溶液, ϕ_L 可用 Pitzer 方程^[12]来表示:

表 2 不同浓度 EMIIInCl₄ 在水中的溶解焓和相对表观摩尔焓
Table 2 Values of molar solution enthalpy of EMIIInCl₄ and relative apparent molar enthalpy at different molalities

| $m/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$ | $\Delta_s H_m/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$ | $\phi_L/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ |
|-------------------------------------|---|--|
| 0.003761 | -45.38 | 16.81 |
| 0.004020 | -43.86 | 18.33 |
| 0.004279 | -42.33 | 19.86 |
| 0.006760 | -39.61 | 22.58 |
| 0.008429 | -39.78 | 22.41 |
| 0.009360 | -39.56 | 22.63 |
| 0.01029 | -39.33 | 22.86 |
| 0.01503 | -38.63 | 23.56 |
| 0.01720 | -38.37 | 23.82 |
| 0.01937 | -38.11 | 24.08 |
| 0.02472 | -38.23 | 23.96 |
| 0.03006 | -38.34 | 23.85 |
| 0.03984 | -38.29 | 23.90 |
| 0.05003 | -38.52 | 23.67 |

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

式中 I 是离子强度, 其他符号定义如下:

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

$$\beta_{MX}^{(0)L} = (\partial \beta_{MX}^{(0)}/\partial T)_p \quad (4)$$

$$\beta_{MX}^{(1)L} = (\partial \beta_{MX}^{(1)}/\partial T)_p \quad (5)$$

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

$$C_{MX}^{\phi L} = (\partial C_{MX}^{\phi}/\partial T)_p \quad (7)$$

其中 $\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$ 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, 对 1-1 价电解质 $\alpha=2.0$. A_H 为焓的 Debye-Huckel 参数, 在 298.15 K 下其值为 $1986 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, 取自文献[12].

将方程(2)代入(1)中并经重排后, 可得到工作方程:

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

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

$$a_0 = \Delta_s H_m^0/2RT^2 \quad (9)$$

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

用 EMIC 和 EMIIInCl₄ 的 $\Delta_s H_m$ 实验值, 分别按方程(8)作多元线性拟合, 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. EMIC 和 EMIIInCl₄ 的无限稀释溶解热 $\Delta_s H_m^0$ 可从 a_0 的数值计算得到. 将上述数值和拟合标准偏差 s 、拟合复相关系数 r 分别列列表 3 中.

2.3 离子液体 EMIIInCl₄ 的水化

可把估算离子液体 EMIIInCl₄ 水化热的热力学循环设计成图 1. 在图 1 中, 离子液体 EMIIInCl₄ 溶解到 $\infty\text{H}_2\text{O}$ 中, 生成无限稀释水化离子 $\text{In}^{3+}(\text{aq})$, $4\text{Cl}^{-}(\text{aq})$ 和 $\text{EMI}^{+}(\text{aq})$ 过程的热效应, 是本文得到的无限稀释溶解热 $\Delta_s H_m^0 = (-62.18 \pm 0.71) \text{ kJ/mol}$. 离子液体 EMIIInCl₄ 分解为 $\text{EMI}^{+}(\text{g})$ 和 $\text{InCl}_4^{-}(\text{g})$, 这个过程的热效应相当于晶格能 U_{POT} , 即将 1 mol 正、负离子从晶格上移至无穷远所需作的功, 其值根据 Glasser 的经验方法^[20]计算得到, $U_{\text{POT}} = 430 \text{ kJ/mol}$.

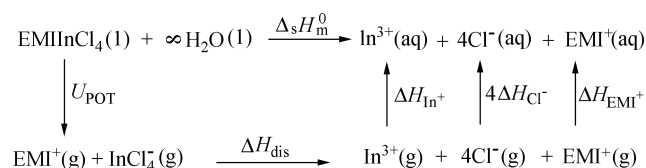


图 1 离子液体 EMIIInCl₄ 水化过程的热力学循环示意图

Figure 1 The schematic diagram of thermodynamic cycle for hydration process of EMIIInCl₄

由气态的 $\text{In}^{3+}(\text{g})$, $\text{Cl}^{-}(\text{g})$ 和 $\text{EMI}^{+}(\text{g})$ 生成 $\text{In}^{3+}(\text{aq})$, $\text{Cl}^{-}(\text{aq})$ 和 $\text{EMI}^{+}(\text{aq})$ 过程的热效应为各个离子的水化热, 分别表示为 $\Delta H_{\text{In}^{3+}}$, $\Delta H_{\text{Cl}^{-}}$ 和 $\Delta H_{\text{EMI}^{+}}$; ΔH_{dis} 是配离子 $\text{InCl}_4^{-}(\text{g})$ 分解为气态离子 $\text{In}^{3+}(\text{g})$, $4\text{Cl}^{-}(\text{g})$ 过程反应热, 其值可根据上述循环估算. 估算配离子 $\text{InCl}_4^{-}(\text{g})$ 的分解反应热 ΔH_{dis} 的公式为:

$$\Delta H_{\text{dis}} = \Delta_s H_m^0 - U_{\text{POT}} - (\Delta H_{\text{In}^{3+}} + 4\Delta H_{\text{Cl}^{-}} + \Delta H_{\text{EMI}^{+}}) \quad (11)$$

表 3 按方程(8)拟合结果

Table 3 The results of fitting from equation (8)

| Ionic liquid | $\Delta_s H_m^0/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ | $\beta_{MX}^{(0)L}$ | $\beta_{MX}^{(1)L}$ | $C_{MX}^{\phi L}$ | r | $s \times 10^4$ |
|-----------------------|--|---------------------|---------------------|-------------------|--------|-----------------|
| EMIC | -19.15 ± 0.16 | -0.0048584 | 0.064692 | 0.19631 | 0.97 | 1.1 |
| EMIIInCl ₄ | -62.18 ± 0.71 | 0.81350 | 0.27949 | -6.6603 | 0.96 | 4.8 |

式中 In^{3+} , Cl^- 的离子水化热可从文献[10]上得到, 分别为 $\Delta H_{\text{In}^{3+}} = -4240.4 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{Cl}^-} = -350 \text{ kJ/mol}$, 如果认为 $\Delta H_{\text{EMIC}^+} \approx \Delta H_{\text{BMI}^+} \approx -225 \text{ kJ/mol}$ [16], 那么即可利用方程(11)估算得到离子 InCl_4^- (g) 的分解反应热 $\Delta H_{\text{dis}} \approx 5373 \text{ kJ/mol}$. 由此可见, 很大的离子水化热主要被很大的配离子的分解热抵消掉了.

2.4 合成离子液体 EMICInCl₄ 的反应热

图 2 是计算 EMIC 和 InCl_3 生成离子液体 EMICInCl₄ 反应热的热力学循环示意图. 按照图 2 所示热力学循环, EMIC 和 InCl_3 反应生成离子液体 EMICInCl₄ 的热效应 $\Delta_r H$, 可利用无限稀释溶解热实验数据由下式计算:

$$\Delta_r H = \Delta_s H_m^0(\text{EMIC}) + \Delta_s H_m^0(\text{InCl}_3) - \Delta_s H_m^0(\text{EMICInCl}_4)$$

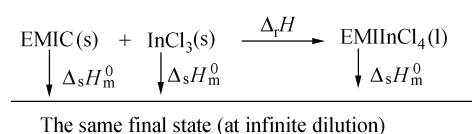


图 2 计算反应热的热力学循环示意图

Figure 2 Thermo-chemical cycle for calculating the heat of reaction

其中 $\Delta_s H_m^0(\text{EMIC}) = (-19.15 \pm 0.16) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_s H_m^0(\text{EMICInCl}_4) = (-62.18 \pm 0.71) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而 InCl_3 无限稀释溶解热数据都取自文献[21], 即 $\Delta_s H_m^0(\text{InCl}_3) = (-103.4 \pm 0.98) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算结果为 $\Delta_r H = (-60.37 \pm 1.8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 在用 EMIC 和 InCl_3 合成离子液体 EMICInCl₄ 的实验中观察到了放热现象, 这是由于 EMIC 中的氯离子与 InCl_3 中的铟离子形成新的配位键产生的热效应.

References

- Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 965.
- Rogers, R. D.; Seddon, K. S. In *Ionic Liquids as Green Solvents*, ACS Symp. Ser. 856, ACS, Washington DC, **2003**.
- Rogers, R. D.; Seddon, K. S. In *Ionic Liquids Industrial Applications for Green Chemistry*, ACS Symp. Ser. 818, ACS, Washington DC, **2002**.
- Wang, J.; Pei, Y.; Zhao, Y.; Hu, Z. *Green Chem.* **2005**, 7, 196.
- Yang, J.-Z.; Lu, X.-M.; Gui, J.-S.; Xu, W.-G. *Green Chem.* **2004**, 6, 541.
- Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic Liquid in Synthesis*, WILEY-VCH, Weinheim, **2003**.
- Endres, F. *ChemPhysChem* **2002**, 3, 144.
- Yang, J.-Z.; Tian, P.; He, L. L.; Xu, W. G. *Fluid Phase Equilib.* **2003**, 204, 295.
- Yang, J.-Z.; Gui, J.-S.; Lu, X.-M.; Zhang, Q.-G.; Li, H.-W. *Acta Chim. Sinica* **2005**, 63, 577 (in Chinese). (杨家振, 桂劲松, 吕兴梅, 张庆国, 李华为, 化学学报, **2005**, 63, 577.)
- Zhou, L. Z.; Zou, J. Y. *Handbook of Scattered Metal*, Central South Industrial University Press, Changsha, **1993**, pp. 180~181 (in Chinese). (周令治, 邹家炎, 稀散金属手册, 中南工业大学出版社, 长沙, **1993**, pp. 180~181.)
- Yang, J.-Z.; Zhang, R.-B.; Xue, H.; Lu, D.-Z. *Acta Chim. Sinica* **2001**, 59, 520 (in Chinese). (杨家振, 张汝波, 薛红, 吕殿祯, 化学学报, **2001**, 59, 520.)
- Pitzer, K. S. In *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, 2nd ed., CRC, Boca Raton, **1991**, Chapter 3.
- Di, Y. Y.; Qu, S. S.; Liu, Y.; Wen, D. C.; Tang, H. K.; Li, L. W. *Thermochim. Acta* **2002**, 387, 115.
- Tan, Z.-C.; Zhang, Z.-H.; Sun, L.-X.; Xu, W.-G.; Xu, F.; Yang, J.-Z.; Zhang, T. *Acta Chim. Sinica* **2004**, 62, 2161 (in Chinese). (谭志诚, 张志恒, 孙立贤, 许维国, 徐芬, 杨家振, 张涛, 化学学报, **2004**, 62, 2161.)
- Yu, H. G.; Liu, Y.; Tan, Z. C.; Dong, J.-X.; Zou, T.-J.; Huang, X.-M.; Qu, S.-S. *Thermochim. Acta* **2003**, 401, 217.
- Guan, W.; Wang, H.; Li, L.; Zhang, Q.-G.; Yang, J.-Z. *Thermochim. Acta* **2005**, 437, 196.
- Rychly, R.; Pekarek, V. *J. Chem. Thermodyn.* **1977**, 9, 391.
- Montgomery, R. L.; Melaugh, R. A.; Lau, C. C.; Meier, G. H.; Chan, H. H.; Rossini, F. D. *J. Chem. Thermodyn.* **1977**, 9, 915.
- Wang, C. X.; Song, Z. H.; Xiong, W. G.; Qu, S.-S. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **1991**, 7(5), 586 (in Chinese). (汪存信, 宋昭华, 熊文高, 屈松生, 物理化学学报, **1991**, 7, 586.)
- Glasser, L. *Thermochim. Acta* **2004**, 421, 87.
- Guan, W.; Li, L.; Wang, H.; Xu, W.-G.; Yang, J.-Z. *Chem. J. Chin. Univ.* **2006**, 27, 221 (in Chinese). (关伟, 李垒, 王恒, 许维国, 杨家振, 高等学校化学学报, **2006**, 27, 221.)

(A0508267 LI, L. T.; LING, J.)