[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201509111

www.whxb.pku.edu.cn

1-乙基-3-甲基咪唑丙氨酸离子液体热力学性质的研究

郑 玲¹ 樊本汉¹ 卜晓雪¹ 潘 懿¹ 董家新² 关 伟^{1,*}(¹辽宁大学化学学院, 沈阳 110036; ²广西师范大学化学化工学院, 广西 桂林 541004)

摘要: 用中和法合成了氨基酸离子液体1-乙基-3-甲基咪唑丙氨酸([C₂mim][Ala]), 并利用恒温环境的溶解反应热量计, 在(288.15 ± 0.01) K – (308.15 ± 0.01) K温度范围内每隔5 K, 测定不同质量摩尔浓度离子液体在水中的溶解焓($\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}$). 根据Archer的方法, 通过线性拟合得到了该离子液体的标准摩尔溶解焓($\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}^{\ominus}$), 并计算了其相对表观摩尔溶解焓($^{\Phi}L$). 在298.15 K下, 根据Glasser经验方法得到了格子能 $U_{\text{TOT}} = 566 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 并计算了其阴阳离子水化焓值($\Delta H^+ + \Delta H^-$) = -620 kJ·mol⁻¹及阴离子水化焓 $\Delta H^-([\text{Ala}]^-) = -387 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 此外, 估算了[C₂mim][Ala]水溶液的热容($C_{p(\text{sol})}$)和表观摩尔热容($^{\Phi}C_p$).

关键词: 离子液体; 溶解焓; 热容; 水化焓; 格子能

中图分类号: O642

Study on Thermodynamic Properties of Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Alanine

ZHENG Ling¹ FAN Ben-Han¹ BU Xiao-Xue¹ PAN Yi¹ DONG Jia-Xin² GUAN Wei^{1,*}(¹College of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036, P. R. China; ²College of Chemistry & Chemical Engineering, Guangxi Normal University, Guilin 541004, Guangxi Province, P. R. China)

Abstract: We synthesized the alanine-based ionic liquid [C₂mim][Ala] (1-ethyl-3-methylimidazolium alanine) by using the neutralization method and characterized it. Using a solution-reaction isoperibol calorimeter, we determined the molar enthalpies of the solution ($\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}$) at various molalities in water from (288.15 ± 0.01) to (308.15 ± 0.01) K in intervals of 5 K. Using Archer's method, we obtained the standard molar enthalpy of solution for [C₂mim][Ala] ($\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}^{\ominus}$) and calculated its apparent relative molar enthalpy ($^{\Phi}L$). Using Glasser's theory of lattice energy, we obtained the lattice energy, $U_{\text{TOT}} = 566 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, the hydration enthalpy of the cation and anion, ($\Delta H^+ + \Delta H^-$) = -620 kJ·mol⁻¹, and the hydration enthalpy of an anion, $\Delta H^-([\text{Ala}]^-) = -387 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ at 298.15 K. Finally, we obtained the heat capacity of aqueous [C₂mim][Ala] ($C_{p(\text{sol})}$) and its apparent molar heat capacity ($^{\Phi}C_p$) at various specific molalities.

Key Words: Ionic liquid; Enthalpy of solution; Heat capacity; Hydration enthalpy; Lattice energy

1 引言

自19世纪80年代以来, 室温离子液体(RTILs)作为理想的反应溶剂、萃取溶剂、电解质材料等得

到科研工作者的持续关注. 而氨基酸因具有低成本、生物降解性、无毒性等优点, Fukumoto等^[1]在探索新的RTILs过程中首次合成了以氨基酸为阴离子,

Received: July 30, 2015; Revised: September 10, 2015; Published on Web: September 11, 2015.

*Corresponding author. Email: guanwei@sina.com.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21173107) and Liaoning Excellent Talents in University, China (2015025).

国家自然科学基金(21173107)和辽宁省高等学校优秀人才支持计划(2015025)资助项目

©Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

咪唑衍生物为阳离子的氨基酸离子液体(AAILs). AAILs具有许多独特的性质: 即可用作手性溶剂, 能够溶解多种生命物质, 吸附 CO_2 气体, 具有较强的氢键网状结构等.²⁻⁶ 无论在生命科学、药物化学、环境化学、还是化学工业等领域都具有广泛的应用前景.^{7,8} AAILs已经得到了科研工作者的关注 and 广泛研究.⁹⁻¹¹

AAILs种类虽不断增加, 但其热化学数据, 如标准摩尔溶解热、标准摩尔反应热、标准摩尔生成热、标准摩尔燃烧热及水化热等还很少, 而这些却是离子液体工业化过程中不论设备选型还是工艺参数选定的重要基础物理化学数据. 为此, 本文在前期研究¹²⁻¹⁵的基础上, 做了如下工作: (1)通过中和法合成了1-乙基-3-甲基咪唑丙氨酸离子液体, 采用型号为SRC 100的溶解-反应量热仪在 $(288.15 \pm 0.01) - (308.15 \pm 0.01)$ K温度范围内每间隔5 K测定了水中不同质量摩尔浓度的溶解焓($\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}$); (2)计算各个温度下离子液体的标准摩尔溶解焓($\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}^0$), 不同温度不同质量摩尔浓度的相对表观摩尔溶解焓($^{\circ}L$); (3)在298.15 K下, 计算了 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Ala}]$ 的格子能 U_{pot} 和阴阳离子水化焓($\Delta H^+ + \Delta H^-$)及阴离子水化焓 $\Delta H^-([\text{Ala}]^-)$, 同时也估算离子液体摩尔热容($C_p(\text{IL})$), 离子液体水溶液的的热容($C_{p(\text{sol})}$)和表观摩尔热容($^{\circ}C_p$).

2 实验部分

2.1 实验材料

离子交换树脂(717型, > 95%), 用常规方法活化; 溴代乙烷, 丙氨酸(> 98.5%)用标准方法精制; *N*-甲基咪唑(购于浙江双港化工厂), 使用前氮气保护减压蒸馏; 氯化钾(> 99.99%)、3-羟甲基胺基甲烷(THAM, GR, > 99%), 使用前真空干燥; 甲醇(> 99.8%)、乙酸乙酯(> 99.5%)、乙腈(> 99.5%)、卡尔·费休试剂, 均为AR试剂(购于国药集团化学试剂有限公司); 高纯水由去离子水蒸馏得到; 离子液体

$[\text{C}_2\text{mim}][\text{Ala}]$ (> 99%).

2.2 离子液体 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Ala}]$ 的合成

基于中和法¹⁶制备丙氨酸离子液体(见图1), 首先根据文献¹⁷合成了1-乙基-3-甲基咪唑溴盐 $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Br}$. 将*N*-甲基咪唑粗产品在一定温度下提纯, 再加入适量溴代正乙烷, 恒温(50–70 °C)回流48 h, 将产物冷藏12 h后得到 $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Br}$ 白色晶体. 然后, 将其水溶液通过阴离子交换柱, 得到1-乙基-3-甲基咪唑氢氧化物 $[\text{C}_2\text{mim}]\text{OH}$ 溶液. 最后, 将 $[\text{C}_2\text{mim}]\text{OH}$ 与过量的丙氨酸水溶液反应48 h, 依次经减压蒸馏、过滤、干燥, 最终得到淡黄色离子液体 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Ala}]$. 经核磁共振氢谱(^1H NMR)确定是目标产物, 且差式扫描量热(DSC)分析表明该离子液体无熔点(见Supporting Information中的图S1、S2). 为减小样品中微量水的影响, 本文采用卡尔·费休水分测定仪(ZSD-2 type)对目标产物中含水量进行测定, 其结果显示目标产物中含水量小于0.5% (w), 硝酸银试剂检测产物无沉淀, 因此, 综合上述检测结果可知产物纯度高于99%.

2.3 溶解焓的测定

本文采用SRC 100型溶解反应量热仪¹⁸⁻²⁰测定离子液体 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Ala}]$ 溶解焓. 在使用仪器前选用氯化钾和3-羟甲基胺基甲烷(THAM)在298.15 K下对仪器进行校正, 将干燥过的氯化钾(约0.3650 g)和THAM(约0.5000 g)分别溶于高纯水和浓度为0.1 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的稀盐酸溶液中, 并分别测定两种样品的摩尔溶解焓. 测试结果表明氯化钾的摩尔溶解焓 $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}} = (17.542 \pm 0.031) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, THAM的摩尔溶解焓 $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}} = (-29.794 \pm 0.028) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 二者与文献值(17.549和 $-29.754 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)^{21,22}较为接近, 实验误差分别为0.04%和0.14%, 说明该溶解反应热量计达到了实验要求. 然后, 用标定后的溶解反应热量计分别测定了 $(288.15 \pm 0.01) - (308.15 \pm 0.01)$ K温度范围内每间隔5 K不同质量摩尔浓度离子液体 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Ala}]$ 的摩尔溶解焓.

图1 中和方法制备 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Ala}]$ 离子液体的过程

Fig.1 Synthesized process of ionic liquid (IL) $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Ala}]$ by the neutralization method

3 结果与讨论

3.1 离子液体的摩尔溶解焓

本文在 $(288.15 \pm 0.01) - (308.15 \pm 0.01)$ K温度范围内每间隔5 K测定了不同质量摩尔浓度 $[C_2mim][Ala]$ 的 $\Delta_{sol}H_m$, 其中标准不确定度 $u(T) = \pm 0.01$ K, $u(m) = \pm 0.0002$ g, $u(\Delta T) = \pm 0.0001$ K. 相关结果列于表1-5.

从表中数据可以看出离子液体 $[C_2mim][Ala]$ 溶于水是一个典型的放热过程, 且在同一温度下, 其释放的热量随其质量摩尔浓度的增大而减小, 这与我们曾报道的相关结果^{15,23}较好的一致.

3.2 离子液体的标准摩尔溶解焓($\Delta_{sol}H_m^\ominus$)

参考Archer等²⁴的方法, 根据Debye-Hückel极限

方程, $[C_2mim][Ala]$ 在不同温度下的标准摩尔溶解焓可由下式得到:

$$Y = \Delta_{sol}H_m - (A_H/b) \ln(1 + bI^{1/2}) \\ = \Delta_{sol}H_m^\ominus + \beta c \quad (1)$$

式(1)中: Y 为外推函数, 可由实验数据计算得到, A_H 为Debye-Hückel参数,²⁵ b 为常数, $b = 1.2$,²⁵ c 为质量摩尔浓度, I 为离子液体强度(当电解质溶液按照1:1电解时, $I = c$), β 为经验常数. 将外推函数 Y 对质量摩尔浓度 c 作图, 可得一系列直线(见图2), 从直线的截距和斜率可得到 $\Delta_{sol}H_m^\ominus$ 和 β 的值, 相关数据被列于表6中. 通过表中数据可以看出标准摩尔溶解焓随温度的升高而减小. 在298.15 K下, $[C_2mim][Ala]$

表1 288.15 K时离子液体 $[C_2mim][Ala]$ 的摩尔溶解焓($\Delta_{sol}H_m$), 外推函数(Y)和相对表观摩尔溶解焓($^\ominus L$) 值
Table 1 Values of the molar enthalpies of solution ($\Delta_{sol}H_m$), the extrapolation function (Y), and the apparent relative molar enthalpy ($^\ominus L$) for $[C_2mim][Ala]$ at 288.15 K

m/g	$c/(mol \cdot kg^{-1})$	$-\Delta_{sol}H_m/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta T/K$	$-Y/(kJ \cdot mol^{-1})$	$^\ominus L/(kJ \cdot mol^{-1})$
0.2364	0.01190	58.65 ± 0.01	0.0982	58.83 ± 0.01	1.2953
0.2726	0.01372	58.51 ± 0.02	0.1263	58.69 ± 0.02	1.4396
0.3066	0.01543	58.40 ± 0.02	0.1316	58.59 ± 0.02	1.5502
0.3759	0.01891	58.17 ± 0.02	0.1608	58.38 ± 0.02	1.7787
0.4050	0.02038	58.04 ± 0.02	0.1776	58.26 ± 0.02	1.9127
0.4925	0.02478	57.69 ± 0.03	0.2064	57.93 ± 0.03	2.2604
0.5357	0.02696	57.46 ± 0.03	0.2232	57.71 ± 0.03	2.4892
0.5706	0.02871	57.23 ± 0.03	0.2437	57.48 ± 0.03	2.7247
0.6081	0.03060	57.01 ± 0.03	0.2600	57.28 ± 0.03	2.9363
0.6753	0.03398	56.73 ± 0.04	0.2854	57.01 ± 0.04	3.2205
0.7424	0.03736	56.41 ± 0.04	0.3144	56.70 ± 0.04	3.5376
0.8012	0.04031	56.10 ± 0.04	0.3390	56.40 ± 0.04	3.8477

m : sample mass, c : molality, ΔT : temperature difference; measured at atmospheric pressure

表2 293.15 K时离子液体 $[C_2mim][Ala]$ 的 $\Delta_{sol}H_m$, Y 和 $^\ominus L$ 值
Table 2 Values of $\Delta_{sol}H_m$, Y , and $^\ominus L$ for $[C_2mim][Ala]$ at 293.15 K

m/g	$c/(mol \cdot kg^{-1})$	$-\Delta_{sol}H_m/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta T/K$	$-Y/(kJ \cdot mol^{-1})$	$^\ominus L/(kJ \cdot mol^{-1})$
0.2080	0.01047	55.56 ± 0.01	0.0742	55.74 ± 0.01	1.1103
0.2393	0.01204	55.41 ± 0.01	0.0863	55.60 ± 0.01	1.2556
0.2563	0.01290	55.38 ± 0.01	0.1076	55.57 ± 0.01	1.2902
0.3223	0.01622	55.03 ± 0.02	0.1352	55.25 ± 0.02	1.6387
0.3772	0.01898	54.82 ± 0.02	0.1480	55.05 ± 0.02	1.8525
0.4216	0.02121	54.57 ± 0.02	0.1904	54.82 ± 0.02	2.0983
0.4726	0.02378	54.35 ± 0.03	0.2072	54.61 ± 0.03	2.3206
0.5043	0.02538	54.21 ± 0.03	0.2117	54.48 ± 0.03	2.4605
0.5759	0.02898	53.90 ± 0.03	0.2296	54.18 ± 0.03	2.7741
0.6274	0.03157	53.63 ± 0.03	0.2526	53.93 ± 0.03	3.0359
0.6959	0.03502	53.31 ± 0.04	0.2872	53.62 ± 0.04	3.3583
0.7423	0.03735	53.09 ± 0.04	0.3053	53.41 ± 0.04	3.5821

measured at atmospheric pressure

表3 298.15 K时离子液体[C₂mim][Ala]的 $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}$, Y 和 $^{\circ}L$ 值
Table 3 Values of the $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}$, Y , and $^{\circ}L$ for [C₂mim][Ala] at 298.15 K

m/g	$c/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$-\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta T/\text{K}$	$-Y/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$^{\circ}L/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
0.2267	0.01141	53.46 ± 0.01	0.0684	53.64 ± 0.01	0.9635
0.2567	0.01292	53.31 ± 0.01	0.0905	53.50 ± 0.01	1.1105
0.3034	0.01527	53.07 ± 0.01	0.1146	53.28 ± 0.01	1.3548
0.3460	0.01741	52.92 ± 0.02	0.1344	53.14 ± 0.02	1.5005
0.4368	0.02198	52.60 ± 0.02	0.1523	52.85 ± 0.02	1.8198
0.4809	0.02420	52.43 ± 0.02	0.1820	52.69 ± 0.02	1.9927
0.5463	0.02749	52.20 ± 0.03	0.2046	52.48 ± 0.03	2.2182
0.5979	0.03008	52.03 ± 0.03	0.2314	52.32 ± 0.03	2.3886
0.6402	0.03221	51.86 ± 0.03	0.2488	52.15 ± 0.03	2.5621
0.6875	0.03459	51.68 ± 0.03	0.2718	51.98 ± 0.03	2.7424
0.7412	0.03730	51.44 ± 0.04	0.2886	51.76 ± 0.04	2.9796
0.7627	0.03838	51.27 ± 0.04	0.3059	51.62 ± 0.04	3.1528

measured at atmospheric pressure

表4 303.15 K时离子液体[C₂mim][Ala]的 $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}$, Y 和 $^{\circ}L$ 值
Table 4 Values of the $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}$, Y , and $^{\circ}L$ for [C₂mim][Ala] at 298.15 K

m/g	$c/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$-\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta T/\text{K}$	$-Y/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$^{\circ}L/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
0.2263	0.01139	50.68 ± 0.01	0.0542	50.88 ± 0.01	0.7941
0.2645	0.01331	50.49 ± 0.01	0.0653	50.70 ± 0.01	0.9802
0.3184	0.01602	50.30 ± 0.01	0.0978	50.54 ± 0.01	1.1687
0.3828	0.01926	50.08 ± 0.02	0.1172	50.33 ± 0.02	1.3904
0.4346	0.02187	49.93 ± 0.02	0.1314	50.20 ± 0.02	1.5397
0.4719	0.02374	49.72 ± 0.02	0.1453	50.00 ± 0.02	1.7526
0.5521	0.02778	49.46 ± 0.02	0.1786	49.77 ± 0.02	2.0063
0.5716	0.02876	49.50 ± 0.02	0.1868	49.81 ± 0.02	1.9681
0.6203	0.03121	49.35 ± 0.03	0.2023	49.67 ± 0.03	2.1185
0.6724	0.03383	49.19 ± 0.03	0.2184	49.52 ± 0.03	2.2756
0.7591	0.03820	48.95 ± 0.03	0.2494	49.30 ± 0.03	2.5213
0.7927	0.03989	48.80 ± 0.04	0.2787	49.15 ± 0.04	2.6729

measured at atmospheric pressure

表5 308.15 K时离子液体[C₂mim][Ala]的 $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}$, Y 和 $^{\circ}L$ 值
Table 5 Values of the $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}$, Y , and $^{\circ}L$ for [C₂mim][Ala] at 298.15 K

m/g	$c/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$-\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta T/\text{K}$	$-Y/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$^{\circ}L/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
0.2659	0.01338	49.06 ± 0.01	0.0516	49.27 ± 0.01	1.2009
0.3173	0.01597	48.91 ± 0.01	0.0794	49.15 ± 0.01	1.3452
0.3479	0.01751	48.80 ± 0.01	0.0845	49.04 ± 0.01	1.4611
0.4361	0.02194	48.46 ± 0.02	0.1174	48.73 ± 0.02	1.8037
0.4750	0.02390	48.28 ± 0.02	0.1307	48.56 ± 0.02	1.9844
0.5180	0.02606	48.19 ± 0.02	0.1498	48.49 ± 0.02	2.0673
0.5947	0.02992	47.91 ± 0.02	0.1907	48.22 ± 0.02	2.3523
0.6253	0.03146	47.74 ± 0.03	0.1971	48.06 ± 0.03	2.5183
0.6959	0.03502	47.46 ± 0.03	0.2180	47.79 ± 0.03	2.8005
0.7424	0.03736	47.28 ± 0.03	0.2378	47.63 ± 0.03	2.9781
0.7977	0.04014	47.10 ± 0.03	0.2623	47.46 ± 0.03	3.1583
0.8424	0.04239	46.89 ± 0.03	0.2731	47.26 ± 0.03	3.3691

measured at atmospheric pressure

图2 288.15–308.15 K温区内离子液体[C₂mim][Ala]的Y对c的拟合图

Fig.2 Plots of the extrapolation function Y against c for IL [C₂mim][Ala] in temperature range of 288.15 to 308.15 K

■ 288.15 K; ● 293.15 K; ▲ 298.15 K; ▼ 303.15 K; ★ 308.15 K

的标准摩尔溶解焓值: $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}^{\ominus} = -54.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 小于[C₄mim][Ala]的值: $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}^{\ominus} = -61.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,²⁶ 随着咪唑烷基碳链(—CH₂—)的增加标准摩尔溶解焓增大, 这与我们实验过程中观察到的[C₂mim][Ala]

图3 离子液体[C₂mim][Ala]水化焓的热力学循环图

Fig.3 Thermodynamic cycle for estimation the values of the hydration enthalpy of IL [C₂mim][Ala]

在溶解过程中放热较小是一致的。

离子液体[C₂mim][Ala]的相对表观摩尔焓($^{\Phi}L$)可由方程(2)计算得到, 计算的结果见表1–5。

$$^{\Phi}L = \Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}} - \Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}^{\ominus} \quad (2)$$

3.3 离子液体的阴阳离子水化焓的估算

通过设计热力学循环, 如图3所示, 离子液体阴阳离子水化焓值可由下式计算得到:

$$(\Delta H^{+} + \Delta H^{-}) = \Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}^{\ominus} - U_{\text{POT}} \quad (3)$$

式中: ΔH^{-} 和 ΔH^{+} 分别为阴、阳离子水化焓, U_{POT} 为离子液体的格子能。

表6 288.15–308.15 K温度范围离子液体[C₂mim][Ala]的标准摩尔溶解焓($\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}^{\ominus}$)值

Table 6 Values of standard molar solution enthalpy ($\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}^{\ominus}$) for [C₂mim][Ala] in temperature range of 288.15–308.15 K

T/K	$-\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}^{\ominus}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\beta/(\text{kJ} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-2})$	$s/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	r
288.15	59.95 ± 0.06	86.10	0.07	0.996
293.15	56.67 ± 0.02	86.77	0.02	0.999
298.15	54.42 ± 0.03	71.14	0.04	0.999
303.15	51.47 ± 0.04	58.18	0.05	0.996
308.15	50.26 ± 0.03	70.01	0.03	0.999

β is empirical constant, s is standard deviation, r is correlation coefficient.

表7 离子液体[C₂mim][Ala]不同质量摩尔浓度下表观摩尔热容($^{\Phi}C_p$)和溶液的热容($C_{p(\text{sol})}$)值

Table 7 Values of the apparent molar heat capacity ($^{\Phi}C_p$) and the heat capacity of aqueous ($C_{p(\text{sol})}$) with different molalities for IL [C₂mim][Ala]

$c/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$-\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$					$(\partial \Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}/\partial T)_{p,m}/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	r	$^{\Phi}C_p/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$C_{p(\text{sol})}/(\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
	288.15 K	293.15 K	298.15 K	303.15 K	308.15 K				
0.01500	58.49	55.20	53.18	50.43	49.04	473.37	0.9919	817.9	432.3
0.02100	57.96	54.67	52.74	50.07	48.61	466.08	0.9923	810.6	437.0
0.02300	57.78	54.48	52.59	49.94	48.46	463.65	0.9924	808.1	438.6
0.02600	57.50	54.20	52.36	49.75	48.23	460.00	0.9925	804.5	440.9
0.02800	57.32	54.02	52.21	49.62	48.08	457.57	0.9925	802.1	442.5
0.03100	57.04	53.74	51.98	49.43	47.85	453.92	0.9926	798.4	444.8
0.03400	56.77	53.47	51.75	49.24	47.63	450.28	0.9926	794.8	447.0
0.03500	56.68	53.38	51.67	49.18	47.55	449.06	0.9926	793.6	447.8
0.03700	56.50	53.20	51.52	49.05	47.41	446.63	0.9925	791.1	449.3
0.04000	56.23	52.92	51.30	48.87	47.18	442.98	0.9925	787.5	451.5
0.04400	55.87	52.56	51.00	48.62	46.89	438.12	0.9923	782.6	454.4
0.04600	55.69	52.38	50.85	48.49	46.74	435.69	0.9922	780.2	455.9

利用Glasser^{27,28}经验方程可计算离子液体的格子能:

$$U_{\text{TOT}} = 2 \left(\alpha V_{\text{m}}^{-1/3} + \beta \right) \quad (4)$$

式中: α 和 β 是常数,²⁹ $\alpha = 83.3 \text{ nm} \cdot \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\beta = 157.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, V_{m} 为 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Ala}]$ 的分子体积. 在298.15 K下, $V_{\text{m}} = 0.2914 \text{ nm}^3$,³⁰ 得到 $U_{\text{TOT}} = 566 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

根据方程(3), 计算 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Ala}]$ 的阴、阳离子水化焓($\Delta H^+ + \Delta H^-$) = $-620 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 由于($\Delta H^+ + \Delta H^-$) = $\Delta H^+ + \Delta H^-$, 其中阳离子水化焓 $\Delta H^+([\text{C}_2\text{mim}]^+) = -233 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,³¹ 因此, $\Delta H^-([\text{Ala}]^-) = -387 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3.4 离子液体表观摩尔热容($^{\circ}C_p$)

离子液体 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Ala}]$ 的表观摩尔热容 $^{\circ}C_p$ 由方程(5)计算得到:

$$^{\circ}C_p = (\partial \Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}} / \partial T)_{p,m} + C_p(\text{ILs}) \quad (5)$$

根据Archer等²⁴的方法, 计算了 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Ala}]$ 在一定质量摩尔浓度下的摩尔溶解焓 $\Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}}$, 并将 $\Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}}$ 对 T 作线性拟合图, 所得直线的斜率即为 $(\partial \Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}} / \partial T)_{p,m}$, 这些结果均被列于表7中. 此外, 离子液体的摩尔热容 $C_p(\text{ILs})$ 可根据Paulechka等³²提出得经验方程进行估算:

$$C_p(\text{ILs}) = 8.6 + 1.915V \quad (6)$$

$$^{\circ}C_p = (C_p(\text{sol}) - 1000C_{p,m}^0 / M_w) / c \quad (7)$$

其中: V 为 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Ala}]$ 的摩尔体积, $V = 175.4 \text{ cm}^3$, $C_{p,m}^0$ 为纯水的摩尔热容, M_w 为水的摩尔质量. 根据方程(6), 离子液体 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Ala}]$ 的摩尔热容 $C_p(\text{ILs}) = 344.49 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 将结果带入方程(5), 得到了不同质量摩尔浓度下的 $^{\circ}C_p$. 将上述 $^{\circ}C_p$ 及其相对应的 c 值代入方程(7)可计算出溶液的热容 $C_{p(\text{sol})}$, 上述计算的结果均被列于表7中.

4 结 论

在288.15 K至308.15 K温度范围内每隔5 K, 测定了离子液体的摩尔溶解焓 $\Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}}$, 并计算了标准摩尔溶解焓 $\Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}}^0$ 和相对表观摩尔溶解焓 $^{\circ}L$, 且通过数据得出标准摩尔溶解焓值随温度的升高而减小, 通过对 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Ala}]$ 和 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Ala}]$ 标准摩尔溶解焓值的对比发现随着咪唑烷基碳链($-\text{CH}_2-$)的增加标准摩尔溶解焓逐渐增大; 计算了298.15 K下 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Ala}]$ 的阴阳离子水化焓($\Delta H^+ + \Delta H^-$)和阴离子水化焓 $\Delta H^-([\text{Ala}]^-)$; 此外, 估算了离子液体水溶液的热容和不同质量摩尔浓度的表观摩尔热容.

Supporting Information: available free of charge via the internet at <http://www.whxb.pku.edu.cn>

References

- (1) Fukumoto, K.; Yoshizawa, M.; Ohno, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2398. doi: 10.1021/ja043451i
- (2) Ohira, K.; Yoshida, K.; Hayase, S.; Itoh, T. *Chemistry Letters* **2012**, *41*, 987. doi: 10.1246/cl.2012.987
- (3) Rauta, D. G.; Sundman, O.; Su, W.; Virtanen, P.; Sugano, Y.; Kordas, K.; Mikkola, J. P. *Carbohydrate Polymer* **2015**, *130*, 18. doi: 10.1016/j.carbpol.2015.04.032
- (4) Pemberton, W. J.; Droessler, J. E.; Kinyanjui, J. M.; Czerwinski, K. R.; Hatchett, D. W. *Electrochimica Acta* **2013**, *93*, 264. doi: 10.1016/j.electacta.2013.01.044
- (5) Pinto, A. M.; Rodríguez, H.; Arce, A.; Soto, A. *Journal of Chemical Thermodynamics* **2014**, *77*, 197. doi: 10.1016/j.jct.2013.10.023
- (6) Christodoulou, C. P. K.; Stavrou, I. J.; Mavroudi, M. C. *Journal of Chromatography A* **2014**, *1363*, 2. doi: 10.1016/j.chroma.2014.05.059
- (7) Kasahara, S.; Kamio, E.; Matsuyama, H. *J. Membrane Science* **2014**, *454*, 155. doi: 10.1016/j.memsci.2013.12.009
- (8) Li, X. H.; Jiang, Y. B.; Zhang, L.; Li, R. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2006**, *22*, 747. [李雪辉, 江燕斌, 张磊, 李榕. 物理化学学报, **2006**, *22*, 747.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20060620
- (9) Primerano, P.; Milazzo, M. F.; Risitano, F.; Matarazzo, A. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **2015**, doi: 10.1002/jctb.4717
- (10) Liu, Y.; Tian, A.; Wang, X.; Qi, J.; Wang, F.; Ma, Y.; Ito, Y.; Wei, Y. *Journal of Chromatography A* **2015**, *1400*, 40. doi: 10.1016/j.chroma.2015.04.045
- (11) Bi, Y. H.; Duan, Z. Q.; Li, X. Q.; Wang, Z. Y.; Zhao, X. R. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2015**, *63*, 558. doi: 10.1021/jf505296k
- (12) Wei, J.; Ma, T. Y.; Ma, X. X.; Guan, W.; Liu, Q. S.; Yang, J. Z. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 30725. doi: 10.1039/C4RA04391J
- (13) Guan, W.; Yang, J. Z.; Li, L.; Wang, H.; Zhang, Q. G. *Fluid Phase Equilibria* **2006**, *239*, 161. doi: 10.1016/j.fluid.2005.11.015
- (14) Ma, X. X.; Wei, J.; Zhang, Q. B.; Tian, F.; Feng, Y. Y.; Guan, W. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 9490. doi: 10.1021/ie401130d
- (15) Wei, J.; Zhang, Q. B.; Tian, F.; Zheng, L.; Guan, W.; Yang, J. Z. *Fluid Phase Equilibria* **2014**, *371*, 1. doi: 10.1016/j.fluid.2014.03.011
- (16) Fukumoto, K.; Yoshizawa, M.; Ohno, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2398. doi: 10.1021/ja043451i
- (17) Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A.; Hussey, C. L. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1263. doi: 10.1021/ic00133a078
- (18) Di, Y. Y.; Qu, S. S.; Liu, Y.; Wen, D. C.; Tang, H.; Li, L. W. *Thermochim Acta* **2002**, *387*, 115. doi: 10.1016/S0040-6031(01)00831-0

- (19) Liu, J. G.; Xue, W. F.; Qin, Y.; Yan, C. W. *J. Chem. Eng. Data* **2009**, *54*, 1938. doi: 10.1021/je8009557
- (20) Ji, M.; Liu, M. Y.; Gao, S. L.; Shi, Q. Z. *Instrum. Sci. Technol.* **2001**, *29*, 53. doi: 10.1081/CI-100001408
- (21) Rychly, R.; Pekarek, V. *J. Chem. Thermodyn.* **1977**, *9*, 391. doi: 10.1016/0021-9614(77)90060-X
- (22) Montgomery, R. L.; Melaugh, R. A.; Lau, C. C.; Meier, G. H.; Chan, H. H.; Rossini, F. D. *J. Chem. Thermodyn.* **1977**, *9*, 915. doi: 10.1016/0021-9614(77)90214-2
- (23) Ma, X. X.; Li, L.; Wei, J.; Duan, W. B.; Guan, W.; Yang, J. Z. *J. Chem. Eng. Data* **2012**, *57*, 3171. doi: 10.1021/je300768j
- (24) Archer, D. G.; Widegren, J. A.; Kirklin, D. R.; Magee, J. W. *J. Chem. Eng. Data* **2005**, *50*, 1484. doi: 10.1021/je050136i
- (25) Pitzer, K. S. *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, Chapter 3; CRC Press: Boca Raton, FL. 1991.
- (26) Fang, D. W.; Guan, W.; Tong, J.; Wang, Z. W.; Yang, J. Z. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 7499. doi: 10.1021/jp801269u
- (27) Glasser, L. *Thermochim. Acta* **2004**, *421*, 87. doi: 10.1016/j.tca.2004.03.015
- (28) Glasser, L.; Jenkins, H. D. B. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56*, 874. doi: 10.1021/je100683u
- (29) Gutowski, K. E.; Rogers, R. D.; Dixon, D. A. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4788. doi: 10.1021/jp066420d
- (30) Zhang, Q. B. Synthesis and Study on the Physico-Chemical Properties of the Acetic Acid Series and Alanine Series of Ionic Liquids. Master Dissertation, Liaoning University, Shenyang, 2014. [张秋波. 醋酸离子液体和丙氨酸离子液体的合成及物理化学性质的测定[D]. 沈阳: 辽宁大学, 2014.]
- (31) Yang, J. Z.; Zhang, Z. H.; Fang, D. W.; Li, J. G.; Guan, W. *Fluid Phase Equilibria* **2006**, *247*, 80. doi: 10.1016/j.fluid.2006.06.016
- (32) Paulechka, Y. U.; Kabo, A. G.; Blokhin, A. V.; Kabo, G. J.; Shevelyova, M. P. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 2719. doi: 10.1021/je900974u

1-乙基-3-甲基咪唑丙氨酸离子液体热力学性质的研究

郑 玲¹ 樊本汉¹ 卜晓雪¹ 潘 懿¹ 董家新²

关 伟^{1,*}

(¹ 辽宁大学化学院, 沈阳 110036; ² 广西师范大学化学化工学院, 广西 桂林 541004)

Study on Thermodynamic Properties of Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Alanine

ZHENG Ling¹ FAN Ben-Han¹ BU Xiao-Xue¹ PAN Yi¹ DONG Jia-Xin²

GUAN Wei^{1,*}

(¹ College of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036, P. R. China; ² College of Chemistry & Chemical Engineering, Guangxi Normal University, Guilin 541004, Guangxi Province, P. R. China)

*Corresponding author. Email: guanweiy@sina.com.

表 S1 离子液体[C₂mim][Ala]核磁共振氢谱数据表 (300 MHz, DMSO)

Fig.S2 离子液体[C₂mim][Ala]的 DSC 图

差式扫描量热温度的测量范围-110-150 ℃，加热速率为 10 ℃/min，样品测试前需在 -110 ℃ 停留使其稳定 5 分钟，随后开始进行测试阶段。