



离子液体 1-丙基-3-甲基咪唑醋酸盐[C₃mim][OAc] 蒸气压和蒸发焓的测定及极性预测

张志恒^①, 魏杰^②, 马晓雪^②, 许维国^②, 佟静^②, 关伟^{②*}, 杨家振^②

① 中国石油天然气股份有限公司管道分公司管道科技研究中心, 廊坊 065000

② 辽宁大学化学学院, 沈阳 110036

*通讯作者, E-mail: guanweiy@sina.com

收稿日期: 2013-12-28; 接受日期: 2014-01-13; 网络版发表日期: 2014-05-08

doi: 10.1360/N032013-00080

摘要 用中和法制备了离子液体 1-丙基-3-甲基咪唑醋酸盐[C₃mim][OAc], 并用核磁共振氢谱(¹H NMR)和差示扫描量热仪(DSC)对其进行了表征. 在 418.15~438.15 K 温度范围内, 用恒温热重法测定了离子液体[C₃mim][OAc]的蒸气压和蒸发焓. 根据 Verevkin 方法, 在统计热力学的基础上计算了离子液体[C₃mim][OAc]的气态和液态热容差 $\Delta_{\text{vap}}C_{p,m} = -88.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, 进而将实验测得平均温度的蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H(T_{\text{av}})$ 转换成参考温度 298.15 K 时的蒸发焓, 即 $\Delta_{\text{vap}}H(298.15 \text{ K}) = 116.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, 并讨论了该离子液体的蒸发焓、蒸发熵和蒸发吉布斯自由能随温度的变化规律. 在 Hildebrand 理论基础上, 本文提出了预测离子液体极性的新方法, 即将溶解度参数 δ 看作极性贡献部分 δ_{μ} 和非极性贡献 δ_n 的加和, δ 可由实验得到的蒸发焓计算, δ_n 可用 Lawson-Ingham 方程计算, 进而得到的 δ_{μ} 可看作离子液体极性的量度. 根据 δ_{μ} 大小预测的离子液体极性次序与实验结果一致.

关键词

离子液体
热重分析
蒸气压
蒸发焓
极性

1 引言

离子液体(ILs)是近年发展起来的反应介质和软功能的全新材料, 具有很多独特的性能, 如“零”蒸气压、热稳定性好、溶解能力强及可设计性等, 受到学术界和产业界的高度重视. 其中, 离子液体最吸引人的特点之一是: 其在室温下的蒸气压可以忽略不计, 被认为是环境友好溶剂, 在许多工业过程中可以用来代替易挥发的传统有机溶剂. 但是, 近几年有人指出, 某些离子液体在较高温度时也会存在一定的蒸气压^[1~4]. 饱和蒸气压和蒸发焓不仅是应用离子液体必不可少的知识, 也是发展液体状态理论和量子化学计算的重要参数. 然而, 实验测定离子液体蒸气压

和蒸发焓是一项具有挑战性的工作, 这是由于离子液体只有在较高温度时才有可测量的蒸气压, 同时在蒸发过程中还可能伴随热分解现象发生, 测定结果一般不可靠, 致使大部分传统的蒸气压测量实验技术均不适合离子液体. 近几年, 文献中陆续报道了几种新开发的实验方法, 如视线质谱(line of sight mass spectrometry, LOSMS)法^[5, 6]、热重分析(thermogravimetry, TGA)法^[7~9]、高温紫外(UV)光谱技术^[10]、石英晶体微天平(quartz crystal microbalance, QCM)法^[11]和程序升温脱附法^[12]等. 在上述方法中, 热重分析法具有突出优点, 即样品用量少、实验时间短、仪器操作简单、测量精度较高, 通常测量不确定度小于 3 kJ mol^{-1} , 是快速测定离子液体蒸气压和蒸

发焓的优选方法. 近几年, 国外一些课题组已开展了关于该方面的研究工作^[7-9, 13].

作为本课题组前期工作的延续, 本文报道了如下工作: (1) 采用中和法合成了离子液体[C₃mim][OAc], 并用核磁共振氢谱(¹H NMR)和差示扫描量热仪(DSC)进行了表征; (2) 在 418.15~438.15 K 温度范围内, 采用恒温热重法测定了离子液体[C₃mim][OAc]蒸气压和蒸发焓; (3) 根据 Verevkin 方法, 在统计热力学的基础上计算了离子液体[C₃mim][OAc]气态和液态的热容差, 进而将实验测定的平均温度的蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H(T_{\text{av}})$ 转换成参考温度的蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H(298.15\text{ K})$, 并且讨论了蒸发焓($\Delta_{\text{vap}}H$)、蒸发熵($\Delta_{\text{vap}}S$)和蒸发吉布斯自由能($\Delta_{\text{vap}}G$)随温度的变化规律; (4) 在 Hildebrand 溶解度参数理论基础上, 提出了一种预测离子液体极性的新方法.

2 实验部分

2.1 化学药品

实验药品的来源和纯度及纯化方法详见表 1.

2.2 离子液体的制备

采用中和法^[14]制备离子液体[C₃mim][OAc]. 首先, 合成了中间体[C₃mim][Br]^[15, 16]. 将制备好的[C₃mim][Br]与等体积的二次蒸馏水混合后经离子交换柱进行交换, 得到无色透明的氢氧型咪唑中间体[C₃mim][OH], 然后将摩尔比稍过量的醋酸逐滴加入到[C₃mim][OH]碱性溶液中, 并在冰水浴中磁力搅拌 48 h, 充分反应后将制得的[C₃mim][OAc]经旋转蒸发仪除去大部分水和过量醋酸, 最后真空干燥 48 h 除去微量水, 得到最终产物离子液体[C₃mim][OAc], 其纯度 > 99 %, 并用核磁共振氢谱(¹H NMR)和差示扫

描量热仪(DSC)进行表征(图 S1 和 S2, 网络版). 由图 S2 可知, 离子液体[C₃mim][OAc]的玻璃化转变温度(T_g)为-73.4℃.

2.3 离子液体[C₃mim][OAc]的热重实验

使用德国耐驰热分析仪(TG209F1)对离子液体[C₃mim][OAc]进行热重分析实验. 首先根据 Stewart^[17]方法, 分别采用铟、锡、铋和铅金属对该仪器进行温度校正, 温度精确度为± 0.2 K.

取离子液体[C₃mim][OAc]约 10 mg 置于氧化铝坩埚中, 在吹扫气速率为 40 mL min⁻¹的氮气气氛中进行实验测定, 得到传统的 TGA 曲线(图 S3, 网络版).

离子液体[C₃mim][OAc]的恒温热重分析过程如下: (1) 实验样品 20~30 mg; (2) 吹扫气速率为 40 mL min⁻¹; (3) 以 10 K min⁻¹的升温速率从 298.15 K 升温至 403.15 K, 并在 403.15 K 恒温 1 h, 以除去挥发性杂质(微量醋酸和水等); (4) 以 2 K min⁻¹的升温速率从 418.15 K 升温至 438.15 K (升温温度间隔为 5 K); (5) 根据离子液体[C₃mim][OAc]的稳定性(图 S3), 选择 5 K 作为逐步升温温度间隔, 每个等温段的停留时间均为 40 min; (6) 苯甲酸(标准参考物质)的恒温热重实验条件同离子液体[C₃mim][OAc], 实验温度范围参见文献[18].

3 结果与讨论

3.1 离子液体[C₃mim][OAc]的蒸气压

假定自由蒸发表面积不变时, 升华和蒸发在动力学上是零级反应. 恒温条件下, 由蒸发引起的质量损失速率是常数. Alexander 等^[19-21]指出, 在传统的 TGA 条件下, 蒸发和升华现象遵循 Langmuir 方

表 1 实验药品的来源、纯度及纯化方法

药品名称	来源	纯化方法	质量分数
N-甲基咪唑	ACROS	真空蒸馏	≥ 0.998
醋酸	上海化学试剂有限公司	真空蒸馏	≥ 0.990
正溴丙烷	上海化学试剂有限公司	真空蒸馏	> 0.985
乙酸乙酯	上海化学试剂有限公司	未进一步纯化	> 0.985
乙腈	上海化学试剂有限公司	未进一步纯化	> 0.995
阴离子交换树脂 (717 型)	上海化学试剂有限公司	常规方法活化	粒度 > 0.950
苯甲酸	中国计量科学院	未进一步纯化	≥ 0.9997

程^[22-25]:

$$-dm/dt = p\alpha(M/2\pi RT)^{1/2} \quad (1)$$

式中, $-dm/dt$ (g min^{-1}) 为指定温度的单位面积样品失重率, 在恒温条件下, $-dm/dt$ 是常数; m (g) 为样品质量; t (min) 是时间; p (Pa) 是蒸气压; α 是蒸发常数; M (g mol^{-1}) 是蒸发物质的摩尔质量; R 是气体常数; T (K) 为热力学温度. 在热重分析中, Langmuir 方程成立的条件是热重坩埚的蒸发界面保持恒定^[7], 进而重排式(1), 如下:

$$p = \alpha^{-1}(-dm/dt)(2\pi RT/M)^{1/2} \quad (2)$$

在真空条件下, $\alpha = 1$ ^[25]; 在惰性保护气氛下, α 虽然不等于 1, 但它仍然为常数. 当实验条件一定时, α 取决于已知蒸气压的标准物质的失重率.

令式(2)中 $(2\pi R)^{1/2}/\alpha = k$, $(-dm/dt)(T/M)^{1/2} = v$, 则式(2)为:

$$p = kv \quad (3)$$

本文以苯甲酸为参考物质, 首先通过 Antoine 方程^[18]求得苯甲酸的蒸气压 p , 并根据恒温 TGA 方法实验数据求得 $k = 1.756 \times 10^6 \text{ Pa min g}^{-1/2} \text{ K}^{-1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ 作为参考值.

根据离子液体 $[\text{C}_3\text{mim}][\text{OAc}]$ 的恒温热重实验数据, 用 $(m_0 - m)$ 对 $(t_0 - t)$ 作图, 得到一系列线性较好的直线(图 1). 由图可见, 典型恒温 TGA 的质量损失率与时间呈严格的直线关系, 线性相关系数大于 0.999. 这种高度线性关系揭示了恒温 TGA 的质量损失率是零级反应动力学过程, 这说明在恒温条件下样品质量随时间减少是源于离子液体本身的蒸发, 而不是源于热降解^[26].

根据离子液体的恒温热重曲线计算得到 $[\text{C}_3\text{mim}][\text{OAc}]$ 各个温度下的 v 值, 由式(3)即可得到各个温度的饱和蒸气压 p 值. 计算结果及相关数据列于表 2 中.

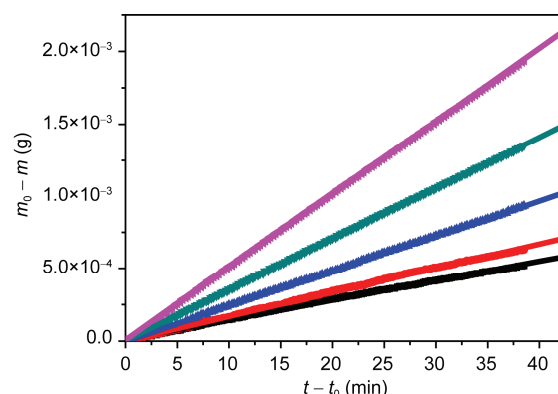


图 1 $[\text{C}_3\text{mim}][\text{OAc}]$ 的 $(m_0 - m)$ 对 $(t - t_0)$ 作图. ■ 418.15 K: $m_0 - m = 1.153 \times 10^{-5} + 1.343 \times 10^{-5}(t - t_0)$, $r = 0.9993$, $s = 5.66999 \times 10^{-6}$; ● 423.15 K: $m_0 - m = 2.648 \times 10^{-6} + 1.664 \times 10^{-5}(t - t_0)$, $r = 0.9996$, $s = 5.02931 \times 10^{-6}$; ▲ 428.15 K: $m_0 - m = -2.336 \times 10^{-6} + 2.424 \times 10^{-5}(t - t_0)$, $r = 0.9999$, $s = 3.50342 \times 10^{-6}$; ▼ 433.15 K: $m_0 - m = 1.0568 \times 10^{-6} + 3.521 \times 10^{-5}(t - t_0)$, $r = 0.9999$, $s = 2.95488 \times 10^{-6}$; ◆ 438.15 K: $m_0 - m = 7.305 \times 10^{-6} + 5.036 \times 10^{-5}(t - t_0)$, $r = 0.9999$, $s = 5.06096 \times 10^{-6}$

3.2 离子液体 $[\text{C}_3\text{mim}][\text{OAc}]$ 的气态和液态热容差 $\Delta_{\text{vap}}C_{p,m}$

最近, Verevkin 等^[27, 28]在统计热力学基础上提出了估算离子液体的气态和液态热容差 $\Delta_{\text{vap}}C_{p,m}$ 的新方法. 他们认为, 离子液体的气态热容和液态热容是平动运动、转动运动、振动运动和构象贡献的加和:

$$C_{p,m}^0(\text{g}) = C_{V,m}^0(\text{transl, g}) + C_{V,m}^0(\text{rot, g}) + C_{V,m}^0(\text{vib, g}) + C_{V,m}^0(\text{conf, g}) + (C_{p,m}^0 - C_{V,m}^0)_{\text{g}} \quad (4)$$

$$C_{p,m}^0(\text{l}) = C_{V,m}^0(\text{transl, l}) + C_{V,m}^0(\text{rot, l}) + C_{V,m}^0(\text{vib, l}) + C_{V,m}^0(\text{conf, l}) + (C_{p,m}^0 - C_{V,m}^0)_{\text{l}} \quad (5)$$

式中, $(C_{p,m}^0 - C_{V,m}^0)_{\text{g}}$ 和 $(C_{p,m}^0 - C_{V,m}^0)_{\text{l}}$ 是气态和液态的摩尔恒压热容和摩尔恒容热容之差. 一般认为, 气态和液态的振动运动和构象对热容的贡献差别不大,

表 2 $[\text{C}_3\text{mim}][\text{OAc}]$ 在 418.15~438.15 K 范围内的 T 、 dm/dt 、 $\ln[T^{1/2}(-dm/dt)]$ 、 v 、 p 和 $\Delta_{\text{vap}}H$ 值

T (K)	$1000/T$	$10^5(-dm/dt)$ (g min^{-1})	$\ln[T^{1/2}(-dm/dt)]$	$10^5 v^{\text{a}}$	p (Pa)	$\Delta_{\text{vap}}H$ (kJ mol^{-1})
418.15	2.392	1.343	-8.20	2.024	35.5	106.1
423.15	2.364	1.664	-7.98	2.521	44.3	105.7
428.15	2.336	2.424	-7.60	3.696	64.9	105.3
433.15	2.309	3.521	-7.22	5.399	94.8	104.8
438.15	2.282	5.036	-6.85	7.767	136.4	104.4
slope	12.66					
R^{b}	0.995					
s^{c}	0.06406					

a) $v = (-dm/dt)(T/M)^{1/2}$; b) 相关系数; c) 标准偏差

可视为近似相等. 将式(4)和(5)进行整理, 即可得到气态和液态的热容差:

$$\Delta_{\text{vap}}C_{p,m} = C_{V,m}^{\circ}(\text{transl}, g) + C_{V,m}^{\circ}(\text{rot}, g) + (C_{p,m}^{\circ} - C_{V,m}^{\circ})_g - C_{V,m}^{\circ}(\text{transl}, l) - C_{V,m}^{\circ}(\text{rot}, l) - (C_{p,m}^{\circ} - C_{V,m}^{\circ})_l \quad (6)$$

根据经典统计热力学可知, 对于理想气体, 气态分子转动自由度和平动自由度对摩尔热容的贡献之和等于 $3R$. 依据振动理论^[29], 在凝聚态中, 分子没有自由转动和线性运动, 因此, 平动转化为低频振动, 转动转化成水平振动或受阻旋转. 每个自由度的低频振动(包括水平振动)对热容的贡献是 R (所有转化了的平动和转动的贡献和是 $6R$). 在受阻转动中, 每个受阻转动自由度对热容的贡献为 $1/2R \sim R$. 由于高黏度的离子液体中存在类似晶格的结构, 所以受阻转动自由度对热容的贡献和为 $3R$ 的可能性高于平动贡献 $3/2R$. 另外, 理想气体的 $(C_{p,m}^{\circ} - C_{V,m}^{\circ})_g = R$, 则式(6)可简化为:

$$\Delta_{\text{vap}}C_{p,m} = (3/2)R + (3/2)R + R - 3R - 3R - (C_{p,m}^{\circ} - C_{V,m}^{\circ})_l = -2R - (C_{p,m}^{\circ} - C_{V,m}^{\circ})_l \quad (7)$$

由式(7)可见, $\Delta_{\text{vap}}C_{p,m}$ 主要取决于热容差 $(C_{p,m}^{\circ} - C_{V,m}^{\circ})_l$, 其值可通过体积性质计算^[30]:

$$(C_{p,m}^{\circ} - C_{V,m}^{\circ})_l = (\alpha_p^2/\kappa_T) V_m T \quad (8)$$

式中, α_p (K^{-1})为恒压热膨胀系数; V_m ($m^3 \text{ mol}^{-1}$)为摩尔体积; κ_T 为恒温压缩系数, 其可根据声速 $W(T, P)$ ^[28] 计算得到:

$$\kappa_T = (1/\rho)(1/W^2 + T\alpha_p^2 M/C_{p,m}^{\circ}) \quad (9)$$

式中, ρ ($kg \text{ m}^{-3}$)为密度; M ($kg \text{ mol}^{-1}$)为摩尔质量; W ($m \text{ s}^{-1}$)为声速. 通常离子液体的体积性质数据可从文献中查到或利用经验方法估算得到.

离子液体的声速 $W(T, P)$ 可用 Auerbach 方程^[28]估算:

$$W = [\sigma/(6.3 \times 10^{-10} \rho)]^{2/3} \quad (10)$$

式中, ρ ($kg \text{ m}^{-3}$)为密度; σ ($J \text{ m}^{-2}$)为表面张力.

同时, 可根据 Paulechka 等^[31]给出的经验方程估

算离子液体的摩尔热容:

$$C_{p,m}^{\circ} = 8.6 + 1.915V_m \quad (11)$$

式中, V_m ($cm^3 \text{ mol}^{-1}$)为摩尔体积.

用于估算离子液体的[C₃mim][OAc]气态和液态的热容差 $\Delta_{\text{vap}}C_{p,m}$ 的相关参数列于表 3^[32-34]中. 根据上述公式计算得到 $\Delta_{\text{vap}}C_{p,m} = -88.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

3.3 离子液体[C₃mim][OAc]的蒸发焓($\Delta_{\text{vap}}H$)、蒸发熵($\Delta_{\text{vap}}S$)和蒸发吉布斯自由能($\Delta_{\text{vap}}G$)

由于离子液体蒸发量很小, 可以认为热重坍塌的蒸发界面能够保持恒定不变. 因此,

$$p \propto (-dm/dt)T^{1/2} \quad (12)$$

假设蒸发焓不随温度变化^[35, 36], 利用 Clausius-Claeyron 方程将蒸气压 p 、蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H$ 及温度 T 相关联得到:

$$\ln p = c + \Delta_{\text{vap}}H/RT \quad (13)$$

式中, c 为经验参数. 将式(12)代入式(13)中, 经验参数 c 变成 c' , 得到拟合方程:

$$\ln[(-dm/dt)T^{1/2}] = c' + \Delta_{\text{vap}}H/RT \quad (14)$$

根据式(14), $\ln[(-dm/dt)T^{1/2}]$ 对 $1/T$ 线性拟合得到一条直线(图 2), 其拟合直线的斜率、线性相关系数 r 、标准偏差 s 均列于表 2 中. 根据斜率可计算得到离子

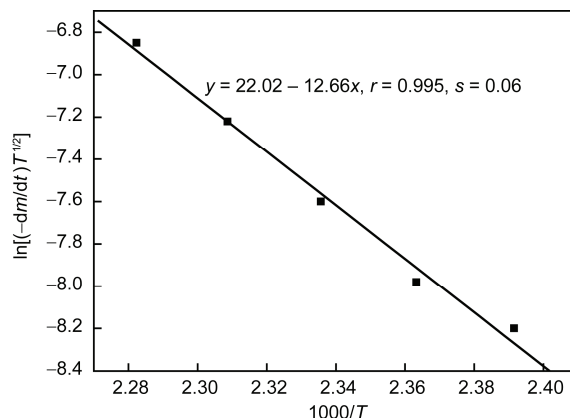


图 2 [C₃mim][OAc]的 $\ln[(-dm/dt)T^{1/2}]$ 对 $1000/T$ 作图

表 3 估算[C₃mim][OAc]气态和液态的热容差 $\Delta_{\text{vap}}C_{p,m}$ 的相关参数

IL	[C ₃ mim][OAc]	IL	[C ₃ mim][OAc]
M ($kg \text{ mol}^{-1}$) ^{a)}	0.184238	$10^{10}\kappa_T$	1.3738
$10^3\rho$ ($kg \text{ m}^{-3}$) ^{b)}	1079.42	W ($m \text{ s}^{-1}$)	1425.50
σ ($J \text{ m}^{-2}$) ^{b)}	0.0366	$C_{p,m}(l)$ ($J \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) (Paulechka's)	323.90
10^4V_m ($m^3 \text{ mol}^{-1}$) ^{a)}	1.64645	$\Delta_{\text{vap}}C_{p,m}$ ($J \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)	88.8
$10^4\alpha_p$ (K^{-1}) ^{c)}	9.34		

a) 引自文献[32]; b) 引自文献[33]; c) 引自文献[34]

液体[C₃mim][OAc]平均温度的蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H(T_{\text{av}})$:

$$\Delta_{\text{vap}}H(T_{\text{av}}) = RS_L \quad (15)$$

式中, S_L 为直线的斜率; T_{av} 为平均温度; [C₃mim][OAc] 的 S_L 为 12.66. 根据式(15)计算得到在平均温度 $T_{\text{av}} = 428.15 \text{ K}$ 时, [C₃mim][OAc] 的 $\Delta_{\text{vap}}H(T_{\text{av}})$ 为 $105.3 \text{ kJ mol}^{-1}$. 为了与其他方法得到的蒸发焓进行比较, 还应利用前面已经得到的 [C₃mim][OAc] 的 $\Delta_{\text{vap}}C_{p,m}$ ($-88.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) 和温差 ($(298.15 - T_{\text{av}}) \text{ K}$), 将 $\Delta_{\text{vap}}H(T_{\text{av}})$ 转换成参考温度 298.15 K 时的蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H(298.15 \text{ K}) = 116.8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Kabo 等^[37]提出了用于估算 298.15 K 时离子液体的标准摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H(\text{Kabo's})$ 的经验方程:

$$\Delta_{\text{vap}}H(\text{Kabo's}) = A(\gamma V^{2/3} N^{1/3}) + B \quad (16)$$

式中, V 为摩尔体积, γ 为表面张力, 其值取自文献[33]; N 为 Avogadro 常数; A 和 B 均为经验参数, $A = 0.01121$, $B = 2.4 \text{ kJ mol}^{-1}$. 根据式(16)计算出 [C₃mim][OAc] 的蒸发焓为 $109.0 \text{ kJ mol}^{-1}$, 用 Kabo 的估算方法得到的蒸发焓比实验值小 7.8 kJ mol^{-1} .

Verevkin 等^[38]基于离子液体分子式推导出估算离子液体蒸发焓的加和公式, 他们将离子液体的蒸发焓分成两部分: 一部分取决于所有组成元素(阴、阳离子)的贡献; 另一部分作为修正项的辅助贡献(来源于具有特殊结构的离子液体). 用于计算 298.15 K 下离子液体蒸发焓的公式如下:

$$\Delta_{\text{vap}}H(\text{Ver.}) = \sum n_i \Delta H_i + \sum n_j \Delta H_j \quad (17)$$

式中, ΔH_i 为第 i 个元素的贡献; n_i 为离子液体中第 i 种元素的数目; ΔH_j 为第 j 个结构修正项的贡献; n_j 为离子液体中第 j 种结构修正项的数目. 根据式(17), 离子液体 [C₃mim][OAc] (分子式为 C₉H₁₆N₂O₂) 的蒸发焓为:

$$\Delta_{\text{vap}}H(\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2) = n_C \Delta H_C + n_N \Delta H_N + n_O \Delta H_O \quad (18)$$

式中, $\Delta H_C = 2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_N = 26.3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_O = 23.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, 进而可计算得到 [C₃mim][OAc] 的 $\Delta_{\text{vap}}H(\text{Ver.}) = 122.3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Verevkin 方法估算得到的蒸发焓比实验值($116.8 \text{ kJ mol}^{-1}$)大 5.5 kJ mol^{-1} . 实验值介于 Kabo 方法和 Verevkin 方法的估算值之间, 具有较大的可靠性.

根据 Clausius-Clapeyron 方程可估算离子液体的假想正常沸点 T_b :

$$\ln(p_b/p_1) = [\Delta_{\text{vap}}H(T_1)/R](1/T_1 - 1/T_b) \quad (19)$$

式中, p_b 和 p_1 分别为假想正常沸点 T_b 和温度 T_1 的蒸气压, $p_b = 101.325 \text{ kPa}$; p_1 和 $\Delta_{\text{vap}}H(T_1)$ 分别为用热重法测定的 T_1 时的蒸气压和蒸发焓.

根据式(19), 得到 [C₃mim][OAc] 的假想正常沸点 T_b 为 570 K . 在 T_b 时, 离子液体蒸发过程的 Gibbs 自由能变化为零, $\Delta_{\text{vap}}G(T_b) = 0$, 则熵变化 $\Delta_{\text{vap}}S(T_b)$ 为:

$$\Delta_{\text{vap}}S(T_b) = \Delta_{\text{vap}}H(T_b)/T_b \quad (20)$$

若将其转换成 298.15 K 的 $\Delta_{\text{vap}}S(298.15 \text{ K})$, 则需用到离子液体气态和液态的摩尔热容差 ($\Delta_{\text{vap}}C_{p,m} = C_{p,g} - C_{p,l}$) 和温差 ($(298.15 - T_b) \text{ K}$).

$$\Delta_{\text{vap}}S(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{vap}}S(T_b) + \Delta_{\text{vap}}C_{p,m} \ln(298.15/T_b) \quad (21)$$

$\Delta_{\text{vap}}C_{p,m}$ 值可用上述统计热力学的方法估算, 即 $\Delta_{\text{vap}}C_{p,m} = -2R - (\alpha_p/\kappa_T)V_m T$, 其中 α_p (K^{-1}) 为恒压热膨胀系数, κ_T (Pa^{-1}) 为恒温压缩系数, V_m ($\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$) 为摩尔体积.

根据 $\Delta_{\text{vap}}S(298.15 \text{ K})$ 值可以进而得到 298.15 K 时离子液体蒸发过程的 Gibbs 自由能变化 $\Delta_{\text{vap}}G(298.15 \text{ K})$:

$$\Delta_{\text{vap}}G(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{vap}}H(298.15 \text{ K}) - 298.15 \Delta_{\text{vap}}S(298.15 \text{ K}) \quad (22)$$

自由能变化 $\Delta_{\text{vap}}G(T)$ 和熵变化 $\Delta_{\text{vap}}S(T)$ 值均列于表 4 中. 图 3 为 $\Delta_{\text{vap}}H(T)$ vs. T , $-\Delta_{\text{vap}}S(T)$ vs. T 和 $\Delta_{\text{vap}}G(T)$

表 4 [C₃mim][OAc] 在 298.15~480.15 K 的蒸发焓、蒸发熵和蒸发吉布斯自由能

T (K)	$\Delta_{\text{vap}}H(T)$ (kJ mol^{-1})	$-\Delta_{\text{vap}}S(T)$ (kJ mol^{-1})	$\Delta_{\text{vap}}G(T)$ (kJ mol^{-1})
298.15	116.8	-65.6	51.2
300.15	116.6	-65.9	50.7
320.15	114.8	-68.4	46.4
340.15	113.1	-70.9	42.2
360.15	111.3	-73.2	38.1
380.15	109.5	-75.5	34.0
400.15	107.7	-77.6	30.1
420.15	106.0	-79.7	26.3
440.15	104.2	-81.6	22.6
460.15	102.0	-83.5	18.9
480.15	100.6	-85.4	15.3

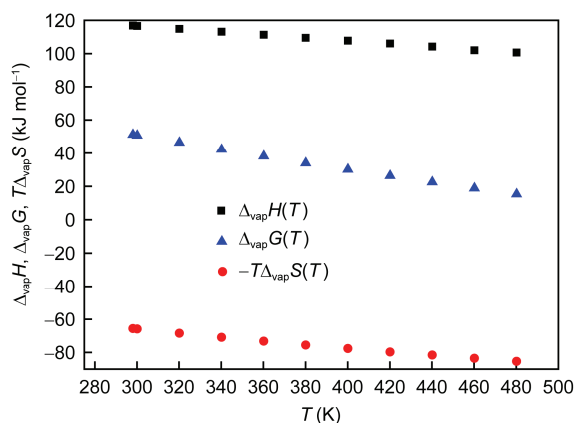


图3 $\Delta_{\text{vap}}H(T)$ vs. T 、 $\Delta_{\text{vap}}G(T)$ vs. T 和 $-T\Delta_{\text{vap}}S(T)$ vs. T 曲线

vs. T 作图。从图3可见, 在室温时, $\Delta_{\text{vap}}H > T\Delta_{\text{vap}}S(T)$, 导致 $\Delta_{\text{vap}}G(T) > 0$; $\Delta_{\text{vap}}H$ 随温度升高而缓慢减小, 而 $T\Delta_{\text{vap}}S(T)$ 随温度升高缓慢增大, $\Delta_{\text{vap}}G(T)$ 缓慢减小, 当达到假想沸点时, $\Delta_{\text{vap}}G(T) = 0$, $\Delta_{\text{vap}}H = T\Delta_{\text{vap}}S(T)$ 。

3.4 离子液体[C₃mim][OAc]的极性

1969年, Lawson 和 Ingham^[39]提出了用折光率估算摩尔蒸发焓的经验方程:

$$\Delta_{\text{vap}}H = C(4\pi N\alpha/3) = C[(n^2 - 1)/(n^2 + 2)]V \quad (23)$$

式中, C 为经验常数, 有机液态物质的 C 值为 1.297 kJ cm^{-3} 。Tong 等^[40]指出, 根据 Lawson-Ingham 式(式(23))计算出的离子液体蒸发焓很小, 这是由于式(23)只适用于以范德华力为主的非极性液体, 非极性液态分子在电场中会产生诱导偶极矩。然而, 在电场中, 离子液体的极性不仅来源于诱导偶极, 还来源于离子液体中离子对的永久偶极。因此, 假定离子液体的蒸发焓由两部分组成: 一部分是源于诱导偶极的贡献 $\Delta_{\text{vap}}H_n$, 其值可根据式(23)计算; 另一部分是源于离子液体中离子对永久偶极的贡献 $\Delta_{\text{vap}}H_\mu$:

$$\Delta_{\text{vap}}H = \Delta_{\text{vap}}H_n + \Delta_{\text{vap}}H_\mu \quad (24)$$

用 TGA 方法可测得离子液体的蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H$, 根据文献查到或实验测定的离子液体折光率数据, 通过式(23)可计算出 $\Delta_{\text{vap}}H_n$, 利用式(24)即可估算出离子液体的 $\Delta_{\text{vap}}H_\mu$ 值。

一般地, 可以将离子液体的蒸发看作离子或离子对从具有一定的分子间作用能(cohesive-energy)的液体内平衡位置运动到离子对之间相距无限远处、相互作用能为零的过程。因此, 摩尔蒸发焓包含分子间相互作用能(cohesive-energy, E)和蒸发时做的体积功。

若将气相看作理想气体, 则摩尔体积功即为 RT , 故 $\Delta_{\text{vap}}H = -E + RT$ 。由此可以根据定义得到 Hildebrand 溶解度参数^[41]:

$$\delta^2 = -E/V = (\Delta_{\text{vap}}H - RT)/V \quad (25)$$

由此可定义 δ_μ 为:

$$\delta_\mu^2 = \Delta_{\text{vap}}H_\mu^v/V - (1-x)RT/V \quad (26)$$

式中, $x = \Delta_{\text{vap}}H_n/\Delta_{\text{vap}}H$ 。

通常, 介电常数 D 用来衡量液体的极性, 非极性液体的 D 值一般为 2, 水等强极性的液体 D 值为 80, 其他液体的 D 值大多在 2~80 之间^[42]。事实上, D 取决于液体分子间相互作用能密度, 即内聚能密度。溶解度参数的平方 δ^2 即为内聚能密度。液体的溶解度参数 δ 与液体的极性密切相关, 溶解性参数 δ 也由两部分组成: 一部分与 $\Delta_{\text{vap}}H_n$ 对应, 来自于液体分子诱导能的 δ_n ; 另一部分与 $\Delta_{\text{vap}}H_\mu$ 对应, 来自于永久偶极矩定向能的 δ_μ 。若一种液体只有 δ_n , 则其为非极性液体; 若一种液体既有 δ_n 又有 δ_μ , 则其为极性液体。因此, δ_μ 可以被看成液体极性的新量度。

离子液体完全由阴阳离子组成, 这一点不同于分子液体和在高温下以自由离子形式存在的熔融盐。在室温下离子的热动能很小, 在离子液体中的自由离子就很少。由于静电相互作用, 阴阳离子主要以离子对的形式存在, 因此, 离子液体与分子液体具有一些相似的性质。由于离子对具有永久偶极, 所以, 离子液体具有确定的极性和较高的介电常数。由于自由离子具有较高的电导率, 用传统的方法测定离子液体的介电常数会出现短路情况, 致使传统的方法无法适用, 这些实验困难阻碍了介电常数的测定。至今, 只有少数几种离子液体的介电常数被测定。本文提出, 可用离子液体的蒸发焓和折光率估算 δ_μ 值, 故可用 δ_μ 更方便地确定离子液体的极性。根据式(26)可得到离子液体[C₃mim][OAc]的 $\delta_\mu = 18.09 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ 。

Wakai 等^[43]和 Weingärtner 等^[44]通过实验方法, 用介电常数仪在兆赫/千兆赫范围内测定不同频率下离子液体的复杂介电常数函数, 然后用外推法将这个复杂的介电常数函数外推到零频率, 即得到静态的介电常数。Daguenet 等^[45]测定了[C₂mim][BF₄]和[C₄mim][BF₄]的介电常数(即静态的介电常数), 分别为 12.8 和 11.7, 对应的 δ_μ 值分别为 23.78 和 $20.37 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ 。该结果表明, 离子液体的极性随咪唑阳离子侧链亚甲基数目的增多而减弱。Hong 等^[46]得到了两种丙酸类离子液体[C₂mim][Pro]和[C₃mim][Pro]的 δ_μ

值分别为 19.35 和 $18.49 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$, 这意味着 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Pro}]$ 的极性比 $[\text{C}_3\text{mim}][\text{Pro}]$ 大. 这些数据说明, 离子液体的介电常数大小与 δ_μ 的大小相一致. 但也有特例, 例如, 由 Dagueuet 等^[45]测定的 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 的介电常数为 11.7, 与 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ 相同. 因这两个离子液体的极性差别很大, 所以, 介电常数不能用于两种离子液体极性的比较. 而用 δ_μ 作为新的极性量度, 可以很容易地预测两种离子液体的极性大小. 应用 Seddon 等的的数据^[47], 即可得到 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ 的 $\delta_\mu = 20.42 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 的 $\delta_\mu = 10.23 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$. 可以看出, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ 的极性远大于 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 的极性. 这与我们经验得到的 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 是疏水离子液体而 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ 是亲水离子液体的结果一致.

4 结论

用中和法制备了离子液体 1-丙基-3-甲基咪唑醋酸盐 $[\text{C}_3\text{mim}][\text{OAc}]$, 并采用核磁共振氢谱 (^1H NMR)

和差示扫描量热仪 (DSC) 进行了表征, 确定是目标产物. 在 418.15~438.15 K 温度范围内, 用恒温热重法测定了离子液体 $[\text{C}_3\text{mim}][\text{OAc}]$ 的饱和蒸气压和平均温度的蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H(T_{\text{av}})$. 根据 Verevkin 方法, 在统计热力学的基础上计算了离子液体 $[\text{C}_3\text{mim}][\text{OAc}]$ 的气态和液态热容差 $\Delta_{\text{vap}}C_{p,m} = -88.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, 利用 $\Delta_{\text{vap}}C_{p,m}$ 能将实验测得的 $\Delta_{\text{vap}}H(T_{\text{av}})$ 转换成参考温度 298.15 K 的蒸发焓, $\Delta_{\text{vap}}H(298.15 \text{ K}) = 116.8 \text{ kJ mol}^{-1}$. $\Delta_{\text{vap}}H(298.15 \text{ K})$ 值介于 Kabo 方法和 Verevkin 方法的估算值之间, 具有较大的可靠性. 该离子液体在室温下 $\Delta_{\text{vap}}H > T\Delta_{\text{vap}}S(T)$, 导致 $\Delta_{\text{vap}}G(T) > 0$; $\Delta_{\text{vap}}H$ 随温度升高而缓慢减小, 而 $T\Delta_{\text{vap}}S(T)$ 随温度升高缓慢增大, $\Delta_{\text{vap}}G(T)$ 缓慢减小, 当达到假想沸点时 $\Delta_{\text{vap}}G(T) = 0$, $\Delta_{\text{vap}}H = T\Delta_{\text{vap}}S(T)$. 在 Hildebrand 理论基础上, 将溶解度参数 δ 看作极性贡献部分 δ_μ 和非极性贡献 δ_n 的加和, δ 可由实验得到的蒸发焓计算, δ_n 可由 Lawson-Ingham 方程计算, 进而得到 δ_μ ($18.09 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$), 其可看作离子液体极性的量度. 根据 δ_μ 大小预测的离子液体极性次序与实验结果具有很好的一致性.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(21173107)资助, 特此致谢.

参考文献

- 1 Earle MJ, Esperanc JMSS, Gilea MA, Lopes JNC, Rebelo LPN, Magee JW, Seddon KR, Widegren JA. The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature*, 2006, 439: 831–834
- 2 Deyko A, Lovelock KRJ, Corfield JA, Taylor AW, Gooden PN, Villar-Garcia IJ, Licence P, Jones RG, Krasovskiy VG, Chernikova EA, Kustov LM. Measuring and predicting $\Delta_{\text{vap}}H_{298}$ values of ionic liquids. *Phys Chem Chem Phys*, 2009, 11: 8544–8555
- 3 Rebelo LPN, Canongia Lopes JN, Esperanca JMSS. On the critical temperature, normal boiling point, and vapor pressure of ionic liquids. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 6040–6043
- 4 Paulechka YU, Zaitsau DH, Kabo G, Strechan AA. Vapor pressure and thermal stability of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide. *Thermochim Acta*, 2005, 439: 158–160
- 5 Armstrong JP, Hurst C, Jones RG, Licence P, Lovelock KRJ, Satterley CJ, Villar-Garcia IJ. Vapourisation of ionic liquids. *Phys Chem Chem Phys*, 2007, 9: 982–990
- 6 Emel'yanenko VN, Verevkin SP, Heintz A, Corfield JA, Deyko A, Lovelock KRJ, Licence P, Jones RG. Pyrrolidinium based ionic liquids. 1-butyl-1-methyl pyrrolidinium dicyanoamide: thermochemical measurement, mass spectrometry and ab initio calculations. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 11734–11742
- 7 Luo H, Baker GA, Dai S. Isothermogravimetric determination of the enthalpies of vaporization of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids. *J Chem Phys B*, 2008, 112: 10077–10081
- 8 Heym F, Etzold BJM, Kern C, Jess A. Analysis of evaporation and thermal decomposition of ionic liquids by thermogravimetric analysis at ambient pressure and high vacuum. *Green Chem*, 2011, 13: 1453–1466
- 9 Verevkin SP, Ralys RV, Zaitsau DH, Emel'yanenko VN, Schick C. Express thermo-gravimetric method for the vaporization enthalpies appraisal for very low volatile molecular and ionic compounds. *Thermochim Acta*, 2012, 238: 55–62
- 10 Wang CM, Luo HM, Li HR, Dai S. Direct UV-spectroscopic measurement of selected ionic-liquid vapors. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 7246–7250

- 11 Verevkin SP, Zaitsau DH, Emel'yanenko VN, Heintz A. A new method for the determination of vaporization enthalpies of ionic liquids at low temperatures. *J Phys Chem B*, 2011, 115: 12889–12895
- 12 Taylor AW, Lovelock KRJ, Deyko A, Licence P, Jones RG. High vacuum distillation of ionic liquids and separation of ionic liquid mixtures. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 1772–1783
- 13 Heym F, Etzold BJM, Kerna C, Jess A. An improved method to measure the rate of vaporisation and thermal decomposition of high boiling organic and ionic liquids by thermogravimetric analysis. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 12089–12100
- 14 Fukumoto K, Yoshizawa M, Ohno H. Room Temperature ionic liquids from 20 natural amino acids. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 2398–2398
- 15 Wilkes JS, Levitsky, JA, Wilson, RA, Hussey CL. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts, a new class of room temperature ionic liquids for electrochemistry spectroscopy and synthesis. *Inorg Chem*, 1982, 21: 1263–1268
- 16 Huddleston JG, Visser AE, Reichert WM, Willauer HD, Broker GA, Rogers RD. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chem*, 2001, 3: 156–164
- 17 McAdie HG. *Proceedings of the Third Toronto Symposium on Thermal Analysis*. Toronto: Chemical Institute of Canada, 1969
- 18 Dean JA. *Lange's Handbook of Chemistry*. 15th ed. Knoxville: McGraw-Hill, 1997
- 19 Wright SF, Dollimore D, Dunn JG, Alexander K. Determination of the vapor pressure curves of adipic acid and triethanolamine using thermogravimetric analysis. *Thermochim Acta*, 2004, 421: 25–30
- 20 Chatterjee K, Dollimore D, Alexander KS. Calculation of vapor pressure curves for hydroxy benzoic acid derivatives using thermogravimetry. *Thermochim Acta*, 2002, 392–393: 107–117
- 21 Chatterjee K, Hazra A, Dollimore D, Alexander KS. Estimating vapor pressure curves by thermogravimetry: a rapid and convenient method for characterization of pharmaceuticals. *Eur J Pharm Biopharm*, 2002, 54: 171–180
- 22 Vyazovkin S. Thermal analysis. *Anal Chem*, 2002, 74: 2749–2762
- 23 Price DM, Hawkins M. Calorimetry of two disperse dyes using thermogravimetry. *Thermochim Acta*, 1998, 315: 19–24
- 24 Hazra A, Alexander K, Dollimore D. Supercritical CO₂ as a green solvent for eucalyptus and citrus essential oils processing: role of thermal effects upon mixing. *J Therm Anal Cal*, 2004, 75: 317–330
- 25 Vecchio S, Catalani A, Rossi V, Tomassetti M. Thermal analysis study on vaporization of some analgesics. Acetanilide and derivatives. *Thermochim Acta*, 2004, 420: 99–104
- 26 Hinks D, RafiqMI, Price DM, Montero GA, Smith B. A comparison of vapour pressure measurements of quinizarin and leucoquinizarin via transpiration and thermogravimetry. *Color Technol*, 2003, 119: 84–90
- 27 Zaitsau DH, Fumino K, Emel'yanenko VN, Yermalaev AV, Ludwig R, Verevkin SP. Structure-property relationships in ILs: a study of the anion dependence in vaporisation enthalpies of imidazolium based ionic liquids. *ChemPhysChem*, 2012, 13: 1868–1876
- 28 Zaitsau DH, Yernalayev AV, Emel'yanenko VN, Verevkin SP, Welz-Biermann U, Schubert T. Structure-property relationships in ILs: a study of the alkyl chain length dependence in vaporization enthalpies of pyridinium based ionic liquids. *Sci China Chem*, 2012, 55: 1526–1531
- 29 Moelwyn-Hughes EA. *Physical Chemistry*. New York: Pergamon Press, 1954
- 30 Paulechka YU, Zaitsau DH, Kabo GJ. On the difference between isobaric and isochoric heat capacities of liquid cyclohexyl esters. *J Mol Liq*, 2004, 115: 105–111
- 31 Paulechka YU, Kabo AG, Blokhin AV, Kabo GJ, Shevelyova MP. Heat capacity of room-temperature ionic liquids: a critical review. *J Phys Chem Ref Data*, 2010, 39: 033108
- 32 Guan W, Ma XX, Li L, Tong J, Fang DW, Yang JZ. Ionic parachor and its application in acetic acid ionic liquid homologue 1-alkyl-3-methylimidazolium acetate {[C_nmim][OAc]} (n = 2, 3, 4, 5, 6). *J Phys Chem B*, 2011, 115: 12915–12920
- 33 Ma XX, Wei J, Zhang QB, Tian F, Feng YY, Guan W. Prediction of thermophysical properties of acetate-based ionic liquids using semiempirical methods. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52: 9490–9496
- 34 Ma XX. *Ionic Parachor and Its Application in Ionic Liquids*. Master dissertation. Shenyang: Liaoning University, 2012
- 35 Anderson JL, Dixon JK, Maginn EJ, Brennecke JF. Measurement of SO₂ solubility in ionic liquids. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 15059–15062
- 36 Anderson JL, Ding J, Welton T, Armstrong DW. Characterizing ionic liquids on the basis of multiple solvation interactions. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 14247–14254
- 37 Zaitsau DH, Kabo GJ, Strechan AA, Paulechka YU, Tschersich A, Verevkin SP, Heintz A. Experimental vapor pressures of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imides and a correlation scheme for estimation of vaporization enthalpies of ionic liquids. *J Phys Chem A*, 2006, 110: 7303–7306

- 38 Verevkin SP. Predicting enthalpy of vaporization of ionic liquids: a simple rule for a complex property. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 5071–5074
- 39 Lawson DD, Ingham JD. Estimation of solubility parameters from refractive Index data. *Nature*, 1969, 223: 614–615
- 40 Tong J, Ma X, Kong YX, Chen Y, Guan W, Yang JZ. Ionic parachor and its application ii. Ionic liquid homologues of 1-alkyl-3-methylimidazolium propionate {[C_nmim][Pro] (*n* = 2–6)}. *J Phys Chem B*, 2012, 116: 5971–5976
- 41 Hildebrand JH, Scott RL. *The Solubility of Nonelectrolytes*. 3rd Ed. New York: Reinhold, 1950
- 42 Lide DR. *Handbook of Chemistry and Physics*. 82nd Ed. Boca Raton: CRC Press, 2001–2002
- 43 Wakai C, Oleinikova A, Ott M, Weingaertner H. How polar are ionic liquids? Determination of the static dielectric constant of an imidazolium-based ionic liquid by microwave dielectric spectroscopy. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 17028–17030
- 44 Weingärtner H, Sasisanker P, Daguenet C, Dyson PJ, Krossing I, Slattery JM, Schubert T. The dielectric response of room-temperature ionic liquids: effect of cation variation. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 4775–4780
- 45 Daguenet C, Dyson PJ, Krossing I, Oleinikova A, Slattery J, Wakai C, Weingärtner H. Dielectric response of imidazolium-based room-temperature ionic liquids. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 12682–12688
- 46 Hong M, Liu RJ, Yang HX, Guan W, Tong J, Yang JZ. Determination of the vaporization enthalpies and estimation of the polarity for 1-alkyl-3-methylimidazolium propionate {[C_nmim][Pro] (*n* = 2, 3)} ionic liquids. *J Chem Thermodyn*, 2014, 70: 214–218
- 47 Deetlefs M, Seddon KR, Shara M. Predicting physical properties of ionic liquids. *Phys Chem Chem Phys*, 2006, 8: 642–649

The measurement of vapor pressure, enthalpy of vaporization and the prediction of the polarity for 1-propyl-3-methylimidazolium acetate [C₃mim][OAc] ionic liquid

ZHANG ZhiHeng¹, WEI Jie², MA XiaoXue², XU WeiGuo², TONG Jing², GUAN Wei^{2*}, YANG JiaZhen²

¹ Pipeline Branch Pipe Technology Research Center, China National Petroleum Co., Langfang 065000, China

² College of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036, China

*Corresponding author (email: guanwei@sina.com)

Abstract: Ionic liquid (IL) 1-propyl-3-methylimidazolium acetate [C₃mim][OAc] was prepared by the neutralization method and characterized by ¹H NMR spectroscopy and differential scanning calorimetry (DSC). The vapor pressures (*p*), and enthalpy of vaporization ($\Delta_{\text{vap}}H$), for the IL were determined using isothermogravimetric analysis in the temperature range of 418.15–438.15 K. Using Verevkin's method, the difference of heat capacity between vapor phase and liquid phase of the IL, $\Delta_{\text{vap}}C_{p,m}$, was calculated based on the statistical thermodynamics. In terms of the value of $\Delta_{\text{vap}}C_{p,m}$, the values of $\Delta_{\text{vap}}H(T_{\text{av}})$, experimentally obtained at an average temperature, can be transformed into one of $\Delta_{\text{vap}}H(298.15 \text{ K})$ at reference temperature (298.15 K). Based on Hildebrand's theory, a new method to predict the polarity of IL was put forward: it is considered that the solubility parameter (δ), of IL is the sum of the contribution part of nonpolarity (δ_n), and the contribution part of polarity (δ_u). The value of δ can be calculated from $\Delta_{\text{vap}}H$ for IL and the value of δ_n can be calculated from Lawson-Ingham Equation so that the value of δ_u was obtained which can be taken for a measure of polarity of IL. The order of polarity for ILs predicted by δ_u is in good agreement with the experiment and the experience.

Keywords: ionic liquid, thermogravimetric analysis, vapor pressure, enthalpy of vaporization, polarity



离子液体 1-丙基-3-甲基咪唑醋酸盐[C₃mim][OAc] 蒸气压和蒸发焓的测定及极性预测

张志恒^①, 魏杰^②, 马晓雪^②, 许维国^②, 佟静^②, 关伟^{②*}, 杨家振^②

① 中国石油天然气股份有限公司管道分公司管道科技研究中心, 廊坊 065000

② 辽宁大学化学学院, 沈阳 110036

*通讯作者, E-mail: guanwei@sina.com

收稿日期: 2013-12-28; 接受日期: 2014-01-13; 网络版发表日期: 2014-05-08

doi: 10.1360/N032013-00080

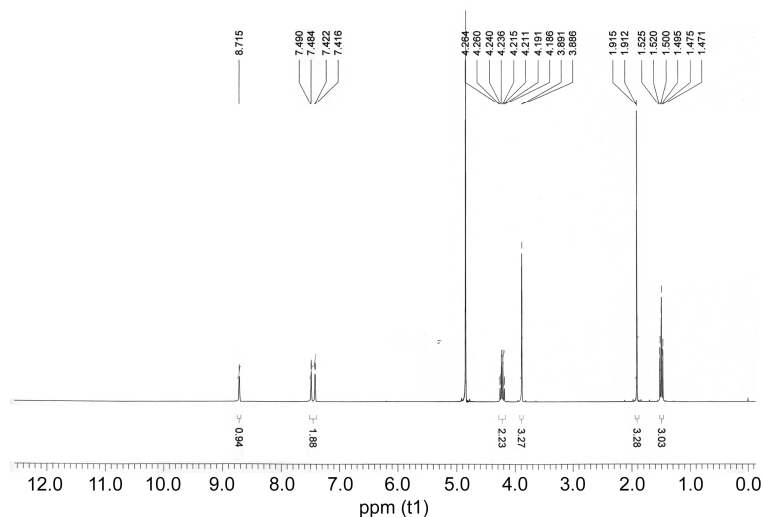


图 S1 离子液体[C₃mim][OAc]的 ¹H NMR 谱图(300 MHz, D₂O)

表 S1 [C₃mim][OAc]的氢核磁共振谱表征(300 MHz, D₂O)

Chemical shift ^{a)}	Hydrogen number	Radical
0.919 (t)	3	NCH ₂ CH ₂ CH ₃
1.857~1.881 (m)	2	NCH ₂ CH ₂ CH ₃
1.905 (s)	3	CH ₃ COO
3.908 (s)	3	NCH ₃
4.146~4.193 (t)	2	NCH ₂
7.256 (d)	1	C(4)H
7.495 (d)	1	C(5)H
8.740 (s)	1	C(2)H

a) s: 单重峰; d: 二重峰; t: 三重峰; m: 多重峰

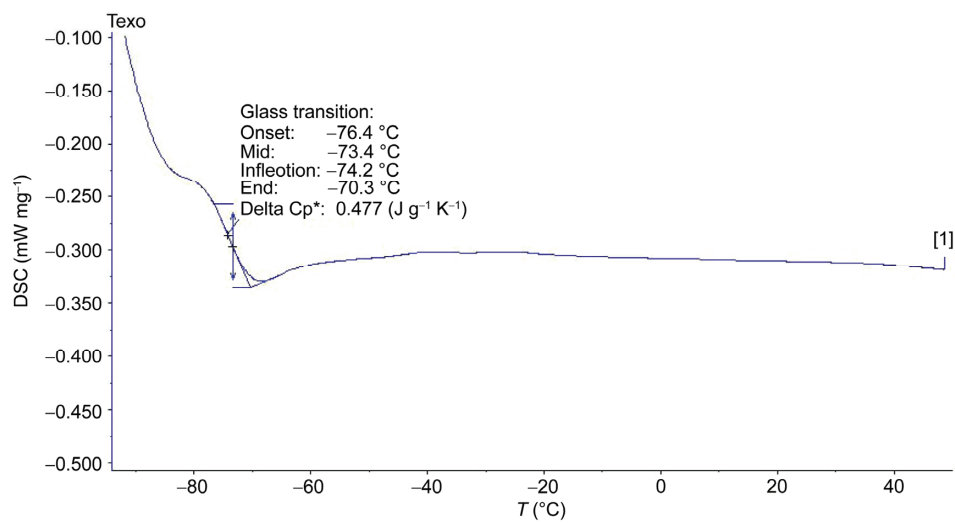


图 S2 离子液体[C₃mim][OAc]的 DSC 谱图. 从 DSC 谱图可知, [C₃mim][OAc]无熔点, 玻璃化转变温度为-73.4℃

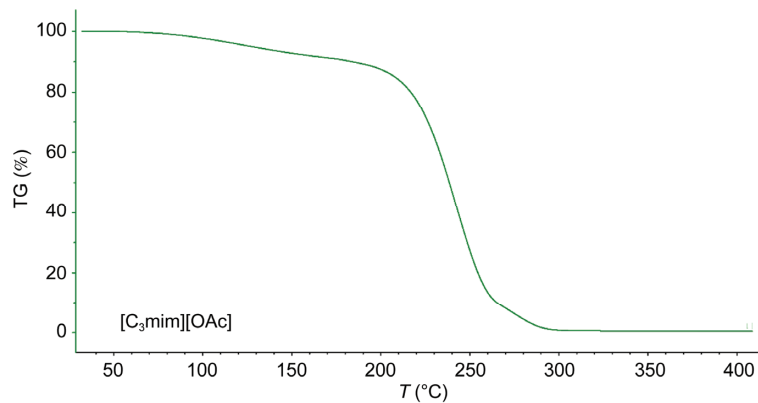


图 S3 离子液体[C₃mim][OAc]的 TG 谱图