

文章编号: 1000-5013(2010)04-0430-04

[Bmim]BF₄-H₂O 体系超额摩尔体积测定及关联

方伟慧, 林金清, 王国平, 金春英

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 合成并表征离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([Bmim]BF₄), 测定[Bmim]BF₄-H₂O 二元混合物在不同温度下的密度值和超额摩尔体积. 结果表明, 在所有组成范围内, 体系的超额摩尔体积都为正值, 且不同温度下的等温线都存在一极大值点; 同时, 所有等温线的极值点所对应的 H₂O 的摩尔分数基本上在 50% 左右. 不同温度下超额摩尔集体的变化趋势相似, 而在组成相同的情况下, 随着温度的增加, 超额摩尔体积变大. 采用 Redlich-Kister 方程对[Bmim]BF₄-H₂O 的超额摩尔体积进行关联, 最大标准偏差为 1.32%.

关键词: [Bmim]BF₄; [Bmim]BF₄-H₂O; 密度; 超额摩尔体积

中图分类号: O 645.16

文献标识码: A

随着绿色化学的提出, 离子液体成为世界各国科学家研究的焦点之一, 其中, 对于咪唑型离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([Bmim]BF₄) 的研究及应用较为广泛^[1-5]. 测定离子液体与其他物质混合的超额摩尔体积, 并对其进行关联显得极为重要. 本文合成了离子液体[Bmim]BF₄, 对[Bmim]BF₄-H₂O 体系在 4 个温度下的超额摩尔体积进行测定和关联.

1 材料和方法

1.1 试剂及仪器

(1) 试剂. 1-甲基咪唑(分析纯), 氯代正丁烷(化学纯), 乙腈(分析纯), 二氯甲烷(分析纯), 氟硼酸钾(化学纯), 丙酮(分析纯), 硝酸银(分析纯), 去离子水(自制), 高纯氮气.

(2) 仪器. HJ-3 型数控恒温磁力搅拌器, BS110S 型电子天平, Nicolet Impact 410 Spectromete 红外光谱仪, Bruker AV400 型核磁共振仪, Vario EL II 型元素分析仪, Opima 2000 DV 型电感耦合等离子发射光谱仪, EN-1001 型旋转蒸发仪, Anton Paar DMA 4500 型振动管数字密度计(密度的测量精度为 $\pm 1 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 测量池的温度精度为 $\pm 0.01 \text{ K}$, 系统测定温度波动为 $\pm 0.02 \text{ K}$).

1.2 离子液体[Bmim]BF₄ 的合成及表征

1.2.1 合成方法 根据文[6]的方法, 以 1-甲基咪唑和四氟硼酸钾为主要原料, 采用两步法制备离子液体[Bmim]BF₄.

1.2.2 表征方法

(1) 红外光谱分析. 离子液体[Bmim]BF₄ 的红外谱图(FT-IR), 如图 1 所示. 所得红外谱图与文[7-9]的谱图基本一致, 符合离子液体[Bmim]BF₄ 的结构特点.

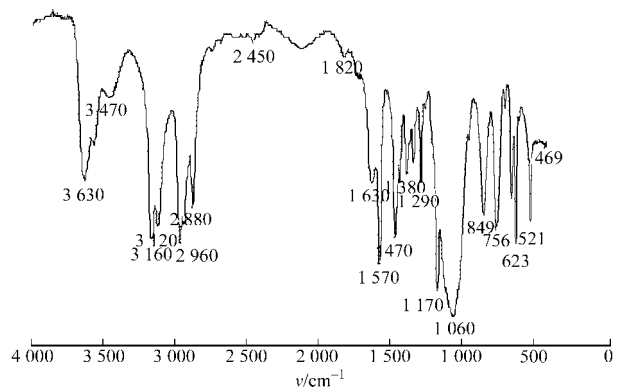


图 1 [Bmim]BF₄ 的红外谱图

Fig. 1 FT-IR of [Bmim]BF₄

收稿日期: 2008-12-08

通信作者: 林金清(1963-), 男, 教授, 主要从事离子液体热力学及其应用的研究. E-mail: linlab@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20776057); 国务院侨办科研基金资助项目(HGR005); 华侨大学科研基金资助项目(07X0144).

(2) 离子液体核磁共振谱图分析. 利用 Bruker AV400 型核磁共振仪, 以 D₂O 为溶剂, 在 400 MHz 条件下对产物进行核磁共振分析. 结果表明, ¹³C NMR 的化学位移(δ)的主要数据为 12.828, 19.018, 31.587, 35.75, 49.433, 122.387, 123.715, 136.12; 而 ¹H NMR 的化学位移(δ)的主要数据为 1.017(3), 1.434(2), 4.966(2), 4.046(3), 4.326(2), 7.59(1), 7.623(1), 8.779(1). 其中, 括号的数据为 H 的个数. 所得核磁共振谱图及化学位移数据与卢泽湘等^[10] 结果相吻合, C 和 H 的数量也与理论值一致, 且没有明显的杂质峰. 说明, 所合成的产物就是 [Bmim]BF₄, 产物的结构得到进一步的证实.

(3) 离子液体元素分析. 利用 Vario EL II 型元素分析仪对合成的离子液体 [Bmim]BF₄ 中的 C, N, H 元素进行分析, C, N, H 元素的原子数分数实测值为 42.35%, 12.35%, 8.04%, 而其理论值分别为 42.51%, 2.39%, 6.69%. 可以看出, C, N 元素的原子数分数实测值与理论值基本吻合但略有降低, 从而可以确定合成的物质为目标离子液体 [Bmim]BF₄; H 元素的原子数分数实测值较理论值高出 1.35%. 造成以上变化的原因是, 离子液体 [Bmim]BF₄ 极易吸水, 使得 H 元素的原子数分数高于理论值, 这又能很好地反映离子液体 [Bmim]BF₄ 的强吸水性.

(4) 离子液体中 K, Cl 元素分析. 利用 Opima 2000 DV 型电感耦合等离子发射光谱仪, 对离子液体 [Bmim]BF₄ 中最有可能存在的主要杂质 K, Cl 进行分析. 所测得 K, Cl 的质量分数分别为 0.001 5% 和 0.016%, 可以说明离子液体纯度较高.

1.3 实验方法

使用 Anton Paar DMA-4500 型密度仪, 测定 [Bmim]BF₄-H₂O 二元混合物在 4 个不同温度下的密度数据. 仪器内置恒温精度为 ±0.01 K, 每次测定前用干燥空气和二次蒸馏水对密度计进行校正, 密度值精确至 1×10⁻⁵ g·cm⁻³, 误差为 ±5×10⁻⁵ g·cm⁻³; 在 298.15 K 时, 空气与水的密度测定值(文献值)分别为 0.001 18(0.001 184^[11]), 0.997 04(0.997 043^[12]). 为防止挥发采用称重法配制溶液, 先在带有磨口瓶盖的小容量瓶里称取所需量的去离子水, 再将相应量的 [Bmim]BF₄ 注入, 摇匀超声波除气后, 直接进行密度测量. 每个数值重复测试 3 次, 取平均值.

2 实验结果

2.1 [Bmim]BF₄-H₂O 体系超额摩尔体积的测定

测定不同温度下 [Bmim]BF₄-H₂O 体系的密度, 绘制 H₂O 的摩尔分数与密度的密度(曲线)方程, 结果如图 2 所示. 超额摩尔体积的计算式为

$$V_m^E = (x_1M_1 + x_2M_2)/\rho - x_1M_1/\rho - x_2M_2/\rho. \tag{1}$$

其中, x, M, ρ 分别为摩尔分数、摩尔质量和密度值, 下标 1, 2, 1-2 分别表示 H₂O, [Bmim]BF₄ 和溶液.

不同温度下, 超额摩尔随组分的变化如图 3 所示. 从图 3 可以看出, 在所有组成范围内的超额摩尔体积 V_m^E 为正值, 且在不同的温度下的等温线都存在一极大值点; 同时, 所有等温线的极值点所对应的 H₂O 的摩尔分数 x_2 的值基本聚集在 $x_2 = 0.50$ 附近. 不同温度下超额摩尔体积 V_m^E 的变化趋势相似, 在组成相同的情况下, 随着温度的增加, V_m^E 总趋势变大.

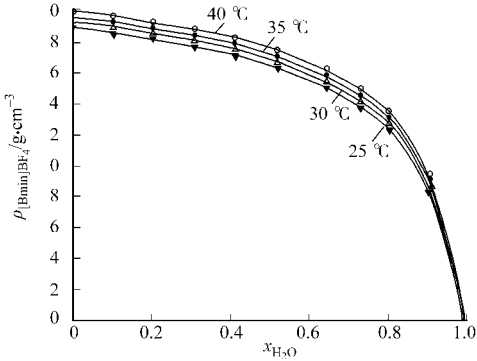


图 2 [Bmim]BF₄-H₂O 体系密度曲线

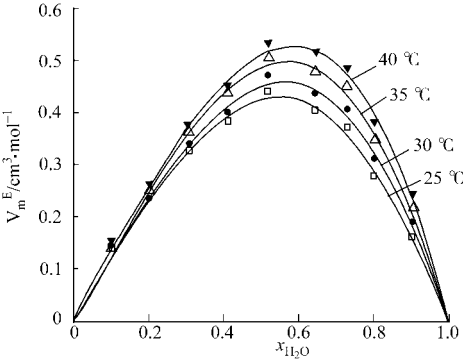


图 3 [Bmim]BF₄-H₂O 体系超额摩尔体积曲线

Fig. 2 Density curve for [Bmim]BF₄-H₂O system Fig. 3 Excess molar volume for [Bmim]BF₄-H₂O system

2.2 [Bmim]BF₄-H₂O 体系超额摩尔体积的关联

[Bmim]BF₄-H₂O 体系的密度、超额摩尔体积的实验值 V_m^E , 如表 1 所示. Redlich-Kister 方程为

$$V_m^E = x_1(1 - x_1) \sum_{i=0}^k A_i (2x_1 - 1)^i. \tag{2}$$

式(2)中: A_i 为方程的回归系数, 可采用最小二乘法求得. 利用 Redlich-Kister 方程, 对 [Bmim]BF₄-H₂O 体系在不同温度下的超额摩尔体积进行关联. 当 i 取 3 时, 其关联结果如表 2 所示. 表 2 中, 标准偏差 D_s 的计算式为

$$D_s = \sqrt{\sum (V_{cal}^E - V_{exp}^E)^2 / (n - 1)}^{1/2}. \tag{3}$$

式(3)中: V_{cal}^E 和 V_{exp}^E 分别表示超额摩尔体积的关联值和实验值; n 表示数据点的个数. 从表 2 可以看出, 按 Redlich-Kister 方程回归后, [Bmim]BF₄-H₂O 体系超额摩尔体积的最大标准偏差低于 1.4%, 说明该体系适合用 Redlich-Kister 方程关联.

表 1 [Bmim]BF₄-H₂O 体系的密度和超额摩尔体积

Tab. 1 The density and excess molar volume for [Bmim]BF₄-H₂O system

| x_1 | 298.15 K | | 303.15 K | | 308.15 K | | 313.15 K | |
|---------|---------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| | ρ | V_m^E | ρ | V_m^E | ρ | V_m^E | ρ | V_m^E |
| | $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| 0 | 1.200 2 | 0 | 1.196 6 | 0 | 1.193 1 | 0 | 1.189 5 | 0 |
| 0.103 5 | 1.196 8 | 0.139 9 | 1.193 2 | 0.144 7 | 1.189 7 | 0.148 7 | 1.186 1 | 0.152 9 |
| 0.203 7 | 1.193 1 | 0.236 2 | 1.189 6 | 0.233 1 | 1.186 0 | 0.253 2 | 1.182 4 | 0.261 1 |
| 0.309 6 | 1.188 3 | 0.326 7 | 1.184 7 | 0.340 5 | 1.181 1 | 0.363 1 | 1.177 5 | 0.375 0 |
| 0.412 4 | 1.182 6 | 0.382 9 | 1.179 0 | 0.401 0 | 1.175 3 | 0.435 4 | 1.171 7 | 0.451 0 |
| 0.519 5 | 1.174 6 | 0.439 7 | 1.170 9 | 0.470 4 | 1.167 2 | 0.505 9 | 1.163 5 | 0.533 5 |
| 0.644 3 | 1.162 3 | 0.403 3 | 1.158 6 | 0.437 1 | 1.154 8 | 0.479 5 | 1.151 0 | 0.515 9 |
| 0.730 4 | 1.149 3 | 0.370 8 | 1.145 6 | 0.406 6 | 1.141 8 | 0.448 2 | 1.138 0 | 0.484 9 |
| 0.801 8 | 1.134 6 | 0.277 4 | 1.131 0 | 0.310 1 | 1.127 3 | 0.346 2 | 1.123 5 | 0.382 7 |
| 0.905 6 | 1.094 5 | 0.160 8 | 1.091 1 | 0.191 1 | 1.087 8 | 0.215 0 | 1.084 3 | 0.242 3 |
| 1.000 0 | 0.997 0 | 0 | 0.995 6 | 0 | 0.993 9 | 0 | 0.992 1 | 0 |

表 2 V_m^E 回归系数及标准偏差

Tab. 2 Regression coefficient and standard deviation of V_m^E

| T/K | A_0 | A_1 | A_2 | A_3 | D_s |
|--------------|---------|-----------|-----------|---------|---------|
| 298.15 | 2.038 6 | - 0.828 2 | 0.117 4 | 0.242 0 | 0.010 2 |
| 303.15 | 1.941 4 | - 0.669 0 | - 0.000 6 | 0.237 1 | 0.013 2 |
| 308.15 | 1.792 7 | - 0.580 4 | - 0.045 2 | 0.302 5 | 0.012 1 |
| 313.15 | 1.690 0 | - 0.443 3 | - 0.106 8 | 0.391 4 | 0.012 7 |

3 讨论

在不同温度下, 测定 [Bmim]BF₄-H₂O 体系的超额摩尔体积 V_m^E , 在所有组成范围内的超额摩尔体积 V_m^E 为正值, 且不同温度下的等温线都存在一极大值点. 同时, 所有等温线的极值点所对应的 H₂O 的摩尔分数的值, 基本聚集在 50% 附近. 不同温度下超额摩尔体积 V_m^E 的变化趋势相似, 在组成相同的情况下, 随着温度的增加, V_m^E 总趋势变大.

按 Redlich-Kister 方程对 [Bmim]BF₄-H₂O 体系的超额摩尔体积进行关联, 关联后的最大标准偏差低于 1.4%, 关联精度较高, 说明该体系适合用 Redlich-Kister 方程关联.

对于 [Bmim]BF₄-H₂O 体系的过量摩尔体积的贡献, 主要有物理作用、弱化学作用和结构作用. 物理作用主要是色散力对 V_m^E 正值的贡献. 混合系 V_m^E 的偏差, 主要源于分子间特殊作用(如分子缔合、静电作用、偶极-(诱导)偶极作用等), 以及组分间分子体积和形状不对称引起的填充效应^[13-16]. 从整体上看, 物理作用占主导, 故 V_m^E 为正值.

在温度效应方面, [Bmim]BF₄-H₂O 混合液分子因温度的升高获得更多的能量, 热运动加剧, 原有分子间氢键变得脆弱, 基团间距离增大, 产生更多的空间位阻, 体积堆积效应弱化, 正偏差增强. 因此, 伴

随着温度的升高, 同组成下的超额摩尔体积有所增加.

参考文献:

- [1] LI Xin, GENG Yu, LI Kai-chang, et al. Application of ionic liquids for electrostatic control in wood[J]. Holzfor-schung, 2004, 58 (3): 280-285.
- [2] 刘庆芬. 离子液体双水相萃取分离青霉素[J]. 科学通报, 2005, 50(4): 756-759.
- [3] WANG Huan, ZHANG Gui-rong, LU Jia-xing. Electrocarboxylation of activated olefins in ionic liquid [Bmim]BF₄ [J]. Electrochemistry Communications, 2007, 9(9): 2235-2239.
- [4] PARAMASIVAM I, MAACAK J M, SELVAM T, et al. Electrochemical synthesis of self-organized TiO₂ nanotubular structures using an ionic liquid (Bmim-BF₄) [J]. Electrochimica Acta, 2008, 54(2): 643-648.
- [5] YANG Ming-hua, YAN Guo-bing, ZHENG Yun-fa. Regioselective ring-opening reactions of 1,2-epoxides with thiols and arylselenols directly promoted by [Bmim]BF₄ [J]. Tetrahedron Letters, 2008, 45(3): 6471-6474.
- [6] WASSERSCHIED P, WELTON T. Ionic liquids in synthesis [M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2003: 8.
- [7] 乔聪震. 离子液体催化苯与长链烯烃烷基化[D]. 北京: 北京化工大学, 2005: 44.
- [8] 刘建连. 典型的咪唑类离子液体的合成与表征[D]. 西安: 西北大学, 2006: 38-40.
- [9] 李艳. 室温离子液体的合成及应用[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2005: 39-43.
- [10] 卢泽湘, 袁霞, 吴剑, 等. 咪唑类离子液体的合成和光谱表征[J]. 化学世界, 2005, 46(3): 148-150.
- [11] 迪安 J A. 兰氏化学手册[M]. 魏俊发, 译. 北京: 科学出版社, 1991.
- [12] BETTIN H, SPIEWECK F. Die dichte des wassers als funktion der temperatur nach einfuehrung der internationalen temperaturskala von [J]. PTB-Mitt, 1990, 100: 195-196.
- [13] MATOS J S, TRENZADO J L, GONZÁLEZ E, et al. Volumetric properties and viscosities of the methyl butanoate+ *n*-heptane+ *n*-octane ternary system and its binary constitutions in the temperature range from 283.15 K to 313.15 K [J]. Fluid Phase Equilibria, 2001, 186(1/2): 207-234.
- [14] OSWALA S L, DESAI H S. Studies of viscosity and excess molar volume of binary mixtures 3. 1-alkanol+ di-*n*-propylamine, and + di-*n*-butylamine mixtures at 303.15 and 313.15 K [J]. Fluid Phase Equilibria, 2001, 186(1/2): 81-102.
- [15] MOKRAOUI S, VALTZ A, COQUELET C, et al. Volumetric properties of the isopropanolamine-water mixture at atmospheric pressure from 283.15 to 353.15 K [J]. Thermochim Acta, 2006, 440(2): 122-128.
- [16] JERIE K, BARANOWSKI A, GLINSKI J, et al. Structure of aqueous solutions of 1,2- and 1,3-propanediol investigated by positron annihilation and ultrasonic methods [J]. Acta physica Polonica (A), 1999, 95(4): 562-568.

Measurement and Correlation of Excess Molar Volume for the [Bmim]BF₄-H₂O System

FANG Wei-hui, LIN Jin-qing,
WANG Guo-ping, JIN Chun-ying

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: Ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([Bmim]BF₄) was synthesized and characterized. The densities and excess molar volumes of [Bmim]BF₄-H₂O binary mixtures were measured at temperature of 298.15, 303.15, 308.15 and 313.15 K. The results indicated that: excess molar volumes are positive within all different compositions, the shape of isotherms of the excess molar volume is similar at different temperatures and reaches its maximum values at the molar fraction of H₂O nearing 0.5, and the excess molar volume of the same composition mixture increases with temperature increasing. Redlich-Kister equation was used for correlation of the isotherm, and the maximum standard deviation is 1.32%.

Keywords: [Bmim]BF₄; [Bmim]BF₄-H₂O; density; excess molar volume

(责任编辑: 黄晓楠 英文审校: 刘源岗)