

УДК: 541.183.123.2

**РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ РАСТВОРА СШИТОГО
ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА ПРИ ИОНООБМЕННОМ РАВНОВЕСИИ**

Ферапонтов Николай Борисович, Парбузина Людмила Романовна,
Горшков Владимир Иванович, Струсовская Надежда Львовна, Гагарин
Александр Николаевич

119899 Москва,
Ленинские горы,
МГУ им. М.В.Ломоносова,
химический факультет, кафедра физической химии
Тел. 939-4019
Факс:939-0283
E-mail: fer@physch.chem.msu.su

Работа является продолжением цикла статей, в которых авторы развивают теорию растворов сшитых полиэлектролитов на основании гетерофазной модели строения геля. Предложен математический аппарат расчета таких параметров компонентов раствора сшитого полиэлектролита, как количество, концентрация и активность. Показано, что при известных свойствах раствора мономера, из которого синтезирован полиэлектролит; констант распределения компонентов, присутствующих в обеих фазах; состава внешнего равновесного раствора низкомолекулярного электролита можно рассчитать все перечисленные выше параметры.

ВВЕДЕНИЕ

Широкое применение ионообменных смол для разделения растворенных в воде веществ и выделения из растворов растворенных компонентов заставило исследователей детально изучить ионообменное равновесие, так как это — наиболее простой путь к определению величины разделительного эффекта. Несмотря на то, что экспериментальное определение этой величины обычно не вызывает серьезных проблем [1], теоретическое описание ионообменного равновесия на термодинамическом уровне оказалось задачей более сложной.

Основная проблема, возникшая при решении этого вопроса, заключалась в определении активностей компонентов в фазе ионита. Еще в начале пятидесятых годов XX века Грегор [2, 3] предложил использовать для описания ионообменного равновесия теорию Доннана [4], в которой был разработан аппарат термодинамического описания равновесия между двумя растворами, разделенными избирательно проводящей мембраной. Несмотря на то, что практически сразу [5] было установлено, что применимость этой теории для описания ионообменного равновесия весьма ограничена, ее аппарат до сих пор используют для этих целей и расчета разделительного эффекта. Причина несоответствия теоретических расчетов, основанных на теории Доннана, экспериментальным данным заключается в неадекватной квазигомогенной модели строения зерна ионита. Предположение о том, что гранула набухшего ионита, вероятнее всего, является двухфазной системой, сделал в своей работе еще Дэвис [6]. Дальнейшее развитие эта идея получила в трудах Архангельского [7-9].

В предлагаемой работе, которая является продолжением цикла статей [10, 11], опубликованных в этом сборнике, ионообменное равновесие рассматривается с позиций двухфазной модели ионита, предложенной авторами ранее [12, 13]. В ней представлен алгоритм определения состава раствора сшитого полиэлектролита (РСПЭ), активностей его компонентов и

термодинамической константы равновесия ионного обмена. Приведены примеры, подтверждающие адекватность используемого подхода.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ РСПЭ, В КОТОРОМ ПРИСУТСТВУЮТ НМЭ.

Рассмотрим подробно равновесие между раствором низкомолекулярного электролита (РНМЭ) и раствором СПЭ (см. рис. 1). Как показано в работе [11], если компонент (вода или низкомолекулярный электролит) присутствует в обеих фазах, то связь между его активностями в этих фазах выражается с помощью константы распределения $K_{\text{распр}}$.

В простейшем случае, когда НМЭ (АХ) не проникает в РСПЭ (рис. 1а), систему можно охарактеризовать следующими параметрами:

- РНМЭ – моляльная концентрация (m), активность электролита ($a_{\text{АХ}}$) и активность воды (a_w);
- РСПЭ – активность обменной группы ($\bar{a}_{\text{РА}}$), активность воды (\bar{a}_w) и "изопиестическое" количество воды (\bar{n}_w).

Как уже говорилось выше, в состав РСПЭ могут входить низкомолекулярные электролиты. Они проникают в РСПЭ в результате нехимического взаимодействия с ионообменными группами (водородная связь, координационное взаимодействие и др.). Если НМЭ проникает в РСПЭ, то распределение компонентов в последнем будет более сложным (рис. 1б). Как видно из рисунка, проникновение НМЭ в РСПЭ заметно изменяет состав этого раствора. Так как НМЭ проникает в РСПЭ с некоторым количеством воды, то изменится общее количество воды в этой фазе и, конечно, активность ионообменной группы ($\bar{a}_{\text{РА}}$). Для полного описания параметров НМЭ, находящегося в РСПЭ, надо знать следующее: – удельное количество электролита, приходящееся на 1 моль обменных групп (n_{el}); его активность в РСПЭ (\bar{a}_{el}) и моляльную концентрацию ($\bar{m}_{\text{АХ}}$). Для расчета количеств,

концентраций и активностей компонентов раствора СПЭ используют константы распределения воды и электролитов. Кроме того, конечно, надо знать состав внешнего равновесного раствора.

Если состав внешнего раствора НМЭ смешанный, то есть он включает два электролита АХ и АУ, и оба эти электролита могут проникать в РСПЭ, то состав РСПЭ будет таким, как представлено на рис. 2.

Ниже приведен алгоритм расчета параметров такой системы.

Пусть РСПЭ (ионит) находится в равновесии с РНМЭ, в состав которого входят два НМЭ, имеющих общий ион, который одновременно является противоионом СПЭ. Пусть при равновесии некоторые количества обоих электролитов находятся в РСПЭ. Зная активность воды во внешнем растворе и $K_{\text{распр}}^w$, по уравнению (1) определяют активность воды в фазе РСПЭ (\bar{a}_w):

$$\bar{a}_w = K_{\text{распр}}^w a_w \quad (1)$$

Затем находят соответствующие этой активности воды (\bar{a}_w) средние моляльные коэффициенты активностей электролитов ($\gamma_{\text{АХ}}^{\pm}$ и $\gamma_{\text{ВХ}}^{\pm}$) в РСПЭ. Как следует из анализа уравнения Здановского [14], величина среднего моляльного коэффициента активности электролита γ^{\pm} зависит только от его природы и активности воды в исследуемом растворе. Она не зависит от того, присутствуют или не присутствуют в этом растворе другие электролиты. Поэтому для описания исследуемой системы можно пользоваться справочными данными для соответствующих бинарных растворов.

С помощью уравнения (2), используя константы распределения электролитов ($K_{\text{распр}}^{\text{el}} = \frac{\bar{a}_{\text{el}}}{a_{\text{el}}}$), определяют моляльные концентрации каждого из НМЭ в РСПЭ, а затем по уравнению (3) их активности.

$$\bar{m}_{el} = \sqrt{\frac{K_{распр}^{el} a_{el}}{\bar{\gamma}^{\pm 2}}} \quad (2)^1$$

где \bar{m}_{el} - моляльная концентрация электролита в РСПЭ; $K_{распр}^{el}$ - его константа распределения, a_{el} - активность электролита во внешнем равновесном РНМЭ, $\bar{\gamma}^{\pm}$ - средний моляльный коэффициент активности электролита в РСПЭ.

$$a = m^2 \gamma^{\pm 2} \quad (3)$$

Для расчета количеств электролитов n_{AX} и n_{AY} надо сначала определить общее количество воды n_w^{Σ} в РСПЭ. Из определения моляльной концентрации следует, что изменение количества воды в n раз приводит к обратно пропорциональному изменению концентрации в n раз. Исходя из этого, запишем систему уравнений, позволяющую определить количество воды n_w^{Σ} в РСПЭ:

$$\left\{ \begin{array}{l} n_w + n_{w_1}^{el} + n_{w_2}^{el} = n_w^{\Sigma} \\ \frac{m_{el_1}}{\bar{m}_{el_1}} = \frac{n_w^{\Sigma}}{n_{w_1}^{el}} \\ \frac{m_{el_1}}{m_{el_2}} = \frac{n_{w_2}^{el}}{n_{w_1}^{el}} \end{array} \right. \quad (4)$$

где n_w - "изопиестическая" вода обменных групп; $n_{w_1}^{el}, n_{w_2}^{el}$ - количества воды (моль H_2O /моль НМЭ), проникшее в РСПЭ вместе с соответствующими электролитами; n_w^{Σ} - общее количество воды в РСПЭ; m_{el_1}, m_{el_2} - моляльные

¹ Уравнения (2 и 3) выведены для 1-1 электролитов.

концентрации электролитов в бинарных растворах с активностью воды \bar{a}_w ; $\bar{m}_{el1}, \bar{m}_{el2}$ - моляльные концентрации электролитов в РСПЭ.

Из них следует, что

$$n_w^\Sigma = \frac{n_w}{1 - \frac{\bar{m}_{el1}}{m_{el1}} - \frac{\bar{m}_{el2}}{m_{el2}}} \quad (5)$$

Определив общее количество воды, и зная концентрации каждого из НМЭ, по уравнению (6) находят их удельные количества.

$$n_{el_i} = \frac{\bar{m}_{el_i} n_w^\Sigma}{55,55} \quad (6)$$

Моляльную концентрацию и активность ионообменной группы вычисляют по уравнениям (7 и 8):

$$m_{o.g.} = \frac{55,55}{n_w^\Sigma} \quad (7)$$

$$a_{o.g.} = \left(\frac{55,55}{n_w^\Sigma} \right)^2 \gamma^{\pm 2} \quad (8)$$

где $\gamma^{\pm 2}$ - средний моляльный коэффициент активности мономера при активности воды \bar{a}_w . В работе [11] показано, что средние моляльные коэффициенты активностей ионообменных групп γ_{RA}^\pm и γ_{RB}^\pm не отличаются от средних моляльных коэффициентов активности для соответствующих мономеров при активности воды, равной активности воды в РСПЭ.

Ранее уже говорилось, что присутствие НМЭ в РСПЭ оказывает заметное влияние на активность ионообменных группы. В качестве примера на рис. 3 приведено сравнение активностей ионообменных групп в бинарном растворе СПЭ и в случае присутствия в нем НМЭ. Из него становится очевидным, что

изменение активностей ионообменных групп, связанные с присутствием НМЭ в РСПЭ, достаточно велики, и их нельзя не учитывать.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ РАСТВОРА СШИТОГО ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА В СМЕШАННОЙ ИОННОЙ ФОРМЕ

При обработке ионита смешанным раствором электролитов АХ и ВХ, где А и В – ионы того же знака, что и противоион ионита, получается смешанная ионная форма ионита. То есть часть обменных групп будет находиться в А-форме (RA), а другая часть – в В-форме (RB). В тех случаях, когда электролиты АХ и ВХ не проникают в раствор СПЭ, равновесие между фазами представляет собой равновесие между раствором НМЭ, содержащим электролиты АХ и ВХ известных концентраций, и раствором СПЭ в смешанной RA- и RB- форме (рис. 4).

Набухшая смешанная ионная форма ионита рассматривается как раствор, состоящий из ионообменных групп RA и RB, а также воды. Доли каждой из ионообменных групп RA и RB могут быть различными, но сумма этих долей равна единице.

$$X_{RA} + X_{RB} = 1 \quad (9)$$

Для описания равновесия в гетерогенной системе, состоящей из РНМЭ и РСПЭ, воспользуемся законом действия масс. В общем виде выражение, связывающее термодинамическую константу равновесия с активностями реагирующих веществ, выглядит следующим образом

$$K_{\text{равн.}} = \frac{a_{XA}^{1/Z_{XA}} \bar{a}_{RB}^{1/Z_{RB}}}{a_{XB}^{1/Z_{XB}} \bar{a}_{RA}^{1/Z_{RA}}} \quad (10)$$

Для 1-1 электролитов и случаев, когда заряд ионообменной группы равен единице

$$K_{\text{равн.}} = \frac{a_{XA} \bar{a}_{RB}}{a_{XB} \bar{a}_{RA}}, \quad (11)$$

то же самое можно записать в виде:

$$K_{\text{равн}} = \left(\frac{a_{XA}}{a_{XB}} \right) \left(\frac{\gamma_{RB}^{\pm}}{\gamma_{RA}^{\pm}} \right)^2 \left(\frac{\bar{m}_{RB}}{\bar{m}_{RA}} \right)^2 \quad (12)$$

или с учетом того, что $X_{RA} + X_{RB} = 1$

$$K_{\text{равн}} = \left(\frac{a_{XA}}{a_{XB}} \right) \left(\frac{\gamma_{RB}^{\pm}}{\gamma_{RA}^{\pm}} \right)^2 \left(\frac{X_{RB}}{X_{RA}} \right)^2 \quad (13)$$

Уравнение (13) наиболее удобно для нахождения $K_{\text{равн}}$, так как параметры X_{RA} и X_{RB} определяют непосредственно из эксперимента.

Если коэффициенты активности электролитов во внешнем растворе известны, то определение их активностей a_{AX} и a_{BX} не вызывает проблем. Например, для 1-1 электролитов активности компонентов вычисляют по уравнению (3).

Если константа распределения воды $K_{\text{распр}}^w$ известна, то данных для нахождения $K_{\text{равн}}$ достаточно.

В тех случаях, когда, кроме $K_{\text{равн}}$, необходимо найти активности ионообменных групп, надо определить их моляльные концентрации, которые можно рассчитать по формулам:

$$\begin{aligned} \bar{m}_{RA} &= \frac{55,55}{n_{\Sigma}^w} X_{RA} \\ \bar{m}_{RB} &= \frac{55,55}{n_{\Sigma}^w} X_{RB} \end{aligned} \quad (14),$$

где n_{Σ}^w - суммарное количество воды в РСПЭ.

В рассматриваемом случае суммарное количество воды в РСПЭ определяют как

$$n_{\Sigma}^w = n_w^{RA} X_{RA} + n_w^{RB} X_{RB}, \quad (15)$$

где n_w^{RA} и n_w^{RB} - "изопиестические" количества воды (моль воды/г-экв полярн. гр.) при заданной активности воды.

Из уравнения (15) следует, что количество воды n_w^Σ в РСПЭ зависит от природы ионообменных групп, количества сшивающего агента и доли каждой из ионных форм. Очевидно, что при изменении долей будет меняться концентрация РСПЭ и активности его компонентов. Анализ уравнения (12) позволяет сделать вывод о влиянии количества сшивающего агента на значение константы равновесия. Это связано с изменением численного значения величины $K_{распр}^w$, которая зависит от количества сшивающего агента. При неизменном составе фазы РНМЭ концентрации, а значит и активности ионообменных групп ионита, будут меняться с изменением количества сшивающего агента.

В качестве примера приведено определение $K_{равн}$ в традиционной системе $KCl - HCl - RSO_3^-$, так как она является одной из наиболее изученных [15, с.24-28]. Эксперимент проводили одновременно в четырех колонках. Было исследовано восемь различных соотношений $H^+ : K^+$. По его результатам определяли доли ионных форм (x_{RK} и x_{RH}) при равновесии с растворами разных составов и рассчитывали константу ионообменного равновесия ($K_{равн}$) по уравнению (13):

$$K_{равн} = \frac{a_{HCl} \bar{a}_{RK}}{a_{KCl} \bar{a}_{RH}} = \left(\frac{a_{HCl}}{a_{KCl}} \right) \left(\frac{\gamma_{RK}^\pm}{\gamma_{RH}^\pm} \right)^2 \left(\frac{x_{RK}}{x_{RH}} \right)^2$$

Результаты представлены в таблицах 1 и 2 и на рис. 5. Из них видно, что $K_{равн}$ достаточно хорошо воспроизводится при различных соотношениях разделяемых ионов. Стоит только отметить, что точность экспериментальных результатов повышается при соотношениях ионных форм, близких к 1:1.

3. РАВНОВЕСИЕ МЕЖДУ РНМЭ И РСПЭ, СОСТОЯЩИМ ИЗ СПЭ В СМЕШАННОЙ ФОРМЕ И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Для описания количества и состава фазы РСПЭ в случае смешанной ионной формы с одновременным присутствием НМЭ необходимо воспользоваться всем приведенным выше аппаратом. Кроме того, будем считать, что при равновесии контактирование между молекулой НМЭ и полярной группой СПЭ возможно только в том случае, когда они имеют общий ион. То есть с А-формой контактирует только электролит АХ, а с В-формой – только электролит, содержащий ион В.

Составы и параметры фаз в этом случае приведены на рис. 6. Константу равновесия, так же как и в предыдущем случае, можно записать в виде (10), а для 1-1 электролитов:

$$K_{\text{равн}} = \frac{a_{\text{АХ}} \bar{a}_{\text{RВ}}}{a_{\text{ВХ}} \bar{a}_{\text{RА}}} = \left(\frac{a_{\text{АХ}}}{a_{\text{ВХ}}} \right) \left(\frac{\gamma_{\text{RВ}}^{\pm}}{\gamma_{\text{RА}}^{\pm}} \right)^2 \left(\frac{\bar{m}_{\text{RВ}}}{\bar{m}_{\text{RА}}} \right)^2 = \left(\frac{a_{\text{АХ}}}{a_{\text{ВХ}}} \right) \left(\frac{\gamma_{\text{RВ}}^{\pm}}{\gamma_{\text{RА}}^{\pm}} \right)^2 \left(\frac{X_{\text{RВ}}}{X_{\text{RА}}} \right)^2$$

Из анализа уравнений, по которым рассчитывают $K_{\text{равн}}$, следует, что присутствие или отсутствие НМЭ в РСПЭ не должно изменять ее численного значения. В то же время из материала, приведенного выше (см. рис. 3), видно, что проникновение НМЭ в РСПЭ сопровождается увеличением в нем количества воды, то есть уменьшением молярной концентрации ионообменных групп, а значит и их активности. Это, на первый взгляд, противоречие легко объяснимо. Дело в том, что в уравнение (10), кроме активностей ионообменных групп, входят и активности электролитов, реагирующих с этими группами. Свойства этих электролитов, в том числе и возможность проникновения в РСПЭ, определяются их природой. Численные значения экспериментально определяемых параметров $X_{\text{RА}}$ и $X_{\text{RВ}}$, очевидно, являются совокупной характеристикой этих свойств. Анализ влияния природы электролитов на константу равновесия позволяет утверждать, что отношение долей ионных форм $X_{\text{RА}}$ и $X_{\text{RВ}}$ в ионите зависит не только от природы

противоионов, но и от природы коионов. В качестве иллюстрации вышесказанного приведен пример определения констант равновесия в системах $KCl - NH_4Cl - RSO_3^-$ и $KNO_3 - NH_4NO_3 - RSO_3^-$ (см. табл. 3)². Эти системы выбраны потому, что замена в них коиона (хлорида на нитрат) приводит к обращению селективности ионита в области высоких концентраций.

Определение состава и свойств компонентов РСПЭ проводят так же, как описано в предыдущих параграфах, но с учетом долей каждой из ионных форм.

Если известны состав внешнего РНМЭ и численные значения $K_{распр}^w, K_{распр}^{AX}, K_{распр}^{BX}, K_{равн}$, то можно найти n_w^Σ - количество воды в РСПЭ; а также удельные количества НМЭ в РСПЭ - $\bar{n}_{AX}, \bar{n}_{BX}$ и их активности \bar{a}_{AX} и \bar{a}_{BX} ; доли различных ионных форм СПЭ x_{RA} и x_{RB} и их активности \bar{a}_{RA} и \bar{a}_{RB} .

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Применение двухфазной модели для описания равновесия раствор НМЭ – ионит позволило установить связь между свойствами контактирующих растворов и применить аппарат термодинамики для расчета свойств компонентов РСПЭ. С помощью $K_{распр}^w$ можно вычислить количество и активность воды в РСПЭ. В тех случаях, когда НМЭ проникают в РСПЭ, для определения их параметров, кроме $K_{распр}^w$, используют и $K_{распр}^{el}$. С помощью этих констант вычисляют моляльные концентрации НМЭ (уравнение 2), суммарное количество воды в РСПЭ (уравнение 5), количества электролитов в РСПЭ (уравнение 6) и, конечно, активности ионообменных групп и электролитов (уравнение 8).

Нет проблем с определением активностей групп и в том случае, когда ионит находится в смешанной ионной форме. Если известны активности электролитов во внешнем растворе НМЭ и активности ионообменных групп в

² Исходные данные для расчета константы ионообменного равновесия взяты из работы [16].

смешанной форме, по уравнению (11) вычисляют термодинамическую константу ионообменного равновесия. Знание этой константы позволяет рассчитывать однократный разделительный эффект в системах, состоящих из исследуемых электролитов и ионита при любых соотношениях и концентрациях разделяемой смеси.

Из анализа уравнения (10) следует, что присутствие или отсутствие НМЭ в РСПЭ не изменяет форму записи уравнения, по которому рассчитывают $K_{\text{равн}}$. В то же время проведенные расчеты показывают, что при этом количество и состав РСПЭ и, в частности, активность обменной группы $\bar{a}_{\text{о.г.}}$, изменяются очень заметно (см. рис. 3). Так как в уравнение (10), кроме активностей ионообменных групп, входят и активности электролитов можно заключить, что природа электролитов (в частности природа коиона) играет при установлении равновесия не менее важную роль, чем природа обменивающихся ионов или природа обменной группы.

ВЫВОДЫ

Представлен алгоритм расчета активностей, концентраций и количеств компонентов в растворах СПЭ. Показано, что при известном составе внешнего раствора; константах распределения веществ, присутствующих в обеих фазах; зависимости активности воды от концентрации мономера, из которого синтезирован полиэлектролит; можно, не проводя эксперимента, с использованием приведенного в статье аппарата получить полную информацию об исследуемом полиэлектролите. Приведен расчет константы ионообменного равновесия, выполненный с помощью закона действующих масс и гетерофазной модели строения геля.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 98-03-32072) и ВНШ (грант № 00-15097346).

5. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горшков В.И. Экспериментальные методы изучения равновесия ионного обмена // Термодинамика ионного обмена: Сб. статей / Мн: Наука и техника. – 1968. – С.122-135.
2. Gregor H.P., Bregman J.I., Gutoff F., Broadley R.D., Baldwin D.E., Overberger C.G. Studies on ion-exchange Resins. Capacity of sulfonic acid cation-exchange resins // J. Coll. Sci. – 1951. – V.6. – P.20-32.
3. Gregor H.P., Sundheim B.R., Held K.M., Waxman M.H. Studies on ion-exchange resins. V. Water vapor sorption // J. Coll. Sci. – 1952. – V.7, №5. – P.511-533. Davies C.W., Yeoman G.D. Swelling Equilibria with some Cation Exchange Resins // Trans. Farad. Soc. - 1953. - V.42, p.8. - P.968-974.
4. Donnan F.G. Z. Electrochem. –1911 – Bd.17. –S.572. Цит. по: Белки и теория коллоидных явлений // М.: Гизлегпром. – 1933. - 256 с.
5. Цит. по Кокотов Ю. А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена // Л.: Химия. - 1970. - С. 66-71.
6. Davies C.W., Yeoman G.D. Swelling equilibria with some cations // Trans. Faraday Soc. - 1953. - V.49, №6. - P.968-974.
7. Архангельский Л.К. В кн. "Иониты в химической технологии." Под ред. Б.П. Никольского и П.Г. Романкова // Л.: Химия. – 1982. – 416 с.
8. Архангельский Л.К., Воеводина А.А., Матерова Е.А. Взаимодействие ионообменных смол с водой // Вестник ЛГУ. - Сер. физ. и хим. - 1961. - №22, вып.4. – С.102-110.
9. Архангельский Л.К., Матерова Е.А. О некоторых закономерностях поглощения паров воды смешанными формами сульфокатионитов с различным числом поперечных связей // Вестник ЛГУ. - 1968. - №10, вып. 2. – С.146-148.
- 10.Ферапонтов Н.Б., Горшков В.И., Парбузина Л.Р., Гавлина О.Т., Струсовская Н.Л., Тробов Х.Т. Ионитно – экстракционный способ разделения электролитов. Теория и эксперимент // Теория и практика сорбционных

- процессов: Сб. статей / Под ред. Г.А. Чикина. – Воронеж. – 1998. – Вып.23. – С.10-24.
- 11.Ферапонтов Н.Б., Парбузина Л.Р., Горшков В.И., Струсовская Н.Л., Гагарин А.Н. Равновесие в системе вода-электролит-сшитый полиэлектролит. Теория и эксперимент // Теория и практика сорбционных процессов: Сб. статей / Под ред. Г.А. Чикина. – Воронеж. – 1999. – Вып.25. – С.74-82.
 - 12.Ферапонтов Н.Б., Горшков В.И. Система ионит-раствор. Новая модель и ее возможности // Тезисы докл. VII Всес. конф. "Применение ионообменных материалов в промышленности и аналитической химии." - Воронеж. - ВГУ. - 1991. - С.155-156.
 - 13.Ферапонтов Н.Б., Горшков В.И., Тротов Х.Т., Парбузина Л.Р. Изучение равновесия ионит-раствор на примере сульфокатионита КУ-2 // Журн. физ. химии. - 1994. - Т.68, N 6. - С.1109-1113.
 - 14.Здановский А.Б. Закономерности в изменении свойств смешанных растворов // Тр. соляной лаборатории АН СССР. – 1936. - Вып.6. – 70с.
 - 15.Солдатов В.С., Бычкова В.А. Ионообменные равновесия в многокомпонентных системах. // Мн.: Наука и техника. – 1988. – 360 с.
 - 16.Горшков В.И., Новоселов А.И., Гавлина О.Т., Денисова М.В. Равновесие ионного обмена из концентрированных растворов нитратов и хлоридов калия и аммония на сульфокатионите // Журн. физ. химии. – 1987. – Т. 61, №6. – С.1679-1681.

РИСУНКИ

Фаза РНМЭ		Фаза РСПЭ		Фаза РНМЭ		Фаза РСПЭ		
АХ	H ₂ O	RA	H ₂ O	АХ	H ₂ O	RA	АХ	H ₂ O
m			\bar{n}_w	m			\bar{n}_{AX}	\bar{n}_w^Σ
a _{AX}	a _w	\bar{a}_{RA}	\bar{a}_w	a _{AX}	a _w	\bar{a}_{RA}	\bar{a}_{AX}	\bar{a}_w
							\bar{m}_{AX}	

а) б)

Рис. 1. Распределение компонентов между фазами:

- а) НМЭ не проникает в раствор СПЭ;
- б) НМЭ проникает в раствор СПЭ.

Фаза РНМЭ			Фаза РСПЭ			
АХ	АУ	H ₂ O	RA	АХ	АУ	H ₂ O
m _{AX}	m _{AY}			\bar{m}_{AX}	\bar{m}_{AY}	
a _{AX}	a _{AY}	a _w	\bar{a}_{RA}	\bar{a}_{AX}	\bar{a}_{AY}	\bar{a}_w
				\bar{n}_{AX}	\bar{n}_{AY}	\bar{n}_w^Σ

Рис. 2. Распределение компонентов между фазами в случае, когда РНМЭ содержит два электролита.

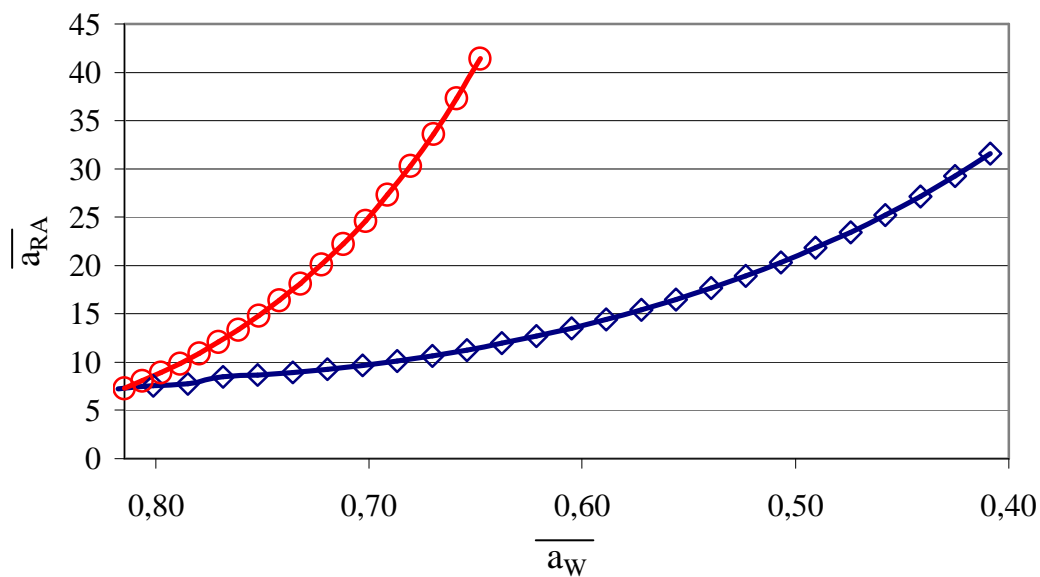


Рис. 3. Изменение активности ионообменной группы в бинарном растворе и в присутствии НМЭ в РСПЭ на примере полибензилтриметиламмоний хлорида: 1 – активность ионообменной группы в бинарном растворе; 2 – активность ионообменной группы в присутствии HCl.

Фаза РНМЭ			Фаза РСПЭ		
AX	BX	H ₂ O	RA	RB	H ₂ O
m _A	m _B		x _{RA}	x _{RB}	n ^Σ _w
a _{AX}	a _{BX}	a _w	\bar{a}_{RA}	\bar{a}_{RB}	\bar{a}_w

Рис. 4. Составы и характеристики фаз при равновесии между смешанным РНМЭ и смешанной ионной формой СПЭ.

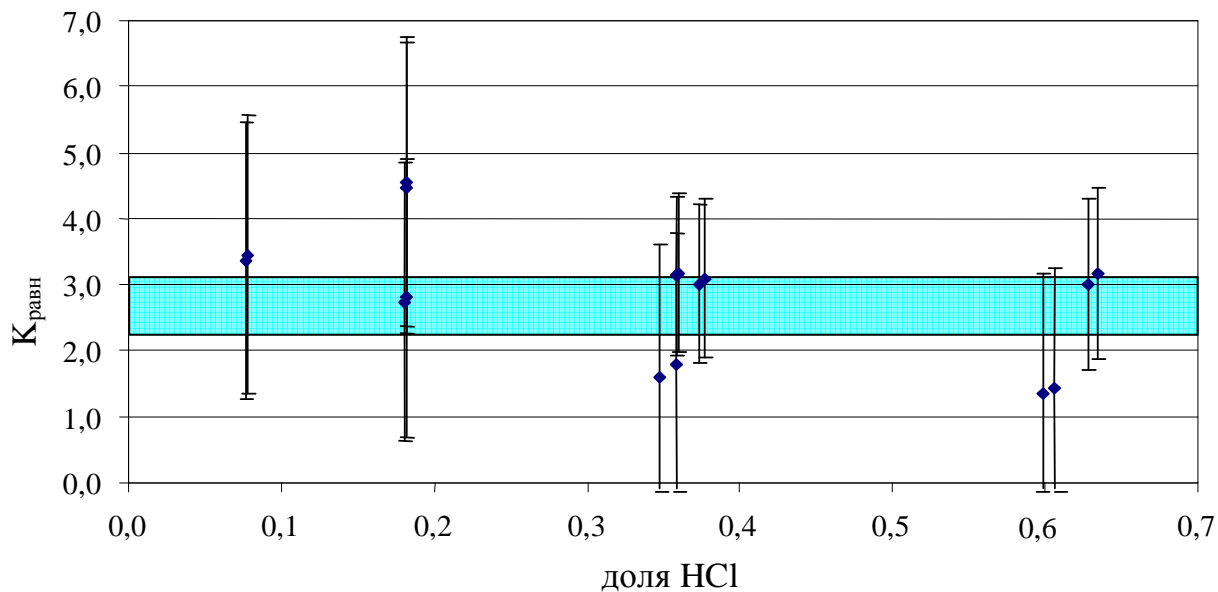


Рис. 5. Зависимость константы ионообменного равновесия от состава системы КУ-2х8 - KCl – HCl.

Фаза РНМЭ			Фаза РСПЭ				
AX	BX	H ₂ O	RA	RB	AX	BX	H ₂ O
m_{AX}	m_{BX}		x_{RA}	x_{RB}	\bar{m}_{AX}	\bar{m}_{BX}	n_w^Σ
a_{AX}	a_{BX}	a_w	\bar{a}_{RA}	\bar{a}_{RB}	\bar{a}_{AX}	\bar{a}_{BX}	\bar{a}_w

Рис. 6. Распределение компонентов между фазами в случае присутствия НМЭ в смешанную форму РСПЭ.

Таблицы к статье "Расчет параметров компонентов геля"

Таблица 1

Составы равновесных растворов в системе КУ-2х8 – КСl - НСl

Состав №	Концентрации ионов в РНМЭ, моль/1000 г р-рителя			a_w	$a_{КСl}$	$a_{НСl}$
	$m_{\Sigma(Cl^-)}$	m_{K^+}	m_{H^+}			
1	0,434	0,097	0,337	0,985	0,005	0,062
2	0,423	0,377	0,046	0,986	0,063	0,001
3	0,400	0,188	0,212	0,987	0,017	0,024
4	0,412	0,304	0,108	0,987	0,042	0,006
5	1,225	0,919	0,306	0,959	0,322	0,051
6	1,231	0,605	0,626	0,957	0,152	0,234
7	1,151	0,547	0,604	0,960	0,125	0,215
8	1,234	0,290	0,944	0,955	0,038	0,583

Таблица 2

Константа равновесия ионного обмена в системе КУ-2х8 – КСl - НСl

Со- став №	Колон- ка	Емкость, МГ-ЭКВ			X_{RK}	X_{RH}	γ_{RK}^{\pm}	γ_{RH}^{\pm}	a_{RK}	a_{RH}	$K_{равн}$
		E_{Σ}	E_{RK}	E_{RH}							
1	1	43,0	17,0	26,0	0,395	0,605	0,099	0,286	0,03	0,65	1,4±1,8
	2	34,6	13,9	20,7	0,402	0,598	0,099	0,286	0,03	0,63	1,4±1,8
2	3	42,8	39,4	3,4	0,922	0,078	0,100	0,287	0,31	0,02	3,5±2,1
	4	35,1	32,4	2,7	0,923	0,077	0,100	0,287	0,31	0,02	3,4±2,1
3	1	43,0	27,6	15,4	0,641	0,359	0,100	0,287	0,11	0,28	1,8±2,0
	2	34,6	22,6	12,0	0,653	0,347	0,100	0,287	0,12	0,27	1,6±2,0
4	3	42,8	35,0	7,8	0,818	0,182	0,100	0,287	0,22	0,09	2,8±2,1
	4	35,1	28,8	6,3	0,820	0,180	0,100	0,287	0,22	0,09	2,7±2,1
5	1	43,0	35,2	7,8	0,818	0,182	0,075	0,289	0,20	0,14	4,6±2,2
	2	34,6	28,6	6,0	0,818	0,182	0,075	0,289	0,20	0,14	4,5±2,2
6	3	42,8	27,4	15,4	0,641	0,359	0,074	0,290	0,09	0,46	3,1±1,2
	4	35,1	22,5	12,6	0,640	0,360	0,074	0,290	0,09	0,46	3,2±1,2
7	1	43,0	26,9	16,1	0,626	0,374	0,076	0,289	0,09	0,47	3,0±1,2
	2	34,6	21,6	13,0	0,623	0,377	0,076	0,289	0,09	0,47	3,1±1,2
8	3	42,8	15,7	27,1	0,366	0,634	0,072	0,290	0,02	1,07	3,2±1,3
	4	35,1	13,1	22,0	0,372	0,628	0,072	0,290	0,02	1,06	3,0±1,3

Таблица 3

Константа равновесия ионного обмена в системе КУ-2х8 – K^+ – NH_4^+ (отношение электролитов 1:1), рассчитанная по данным работы [16].

Суммарная молярная конц.	X_{RK}	X_{RNH_4}	a_w	\bar{a}_w	$K_{равн}$
Нитраты					
0,50	0,532	0,468	0,9849	0,9041	1,222
1,30	0,526	0,474	0,9638	0,8848	1,299
1,80	0,500	0,500	0,9519	0,8738	1,263
2,00	0,469	0,531	0,9473	0,8696	1,292
2,50	0,463	0,537	0,9362	0,8594	1,260
3,00	0,444	0,556	0,9255	0,8496	1,175
3,50	0,400	0,600	0,9151	0,8401	1,282
3,70	0,385	0,615	0,8898	0,8168	1,261
				$K_{равн}^{средн} = 1,26$	
Хлориды					
2,90	0,532	0,468	0,9025	0,8285	1,227
3,90	0,526	0,474	0,8655	0,7945	1,150
				$K_{равн}^{средн} = 1,19$	

UDK: 541.183.123.2

CALCULATION OF PARAMETERS OF A SOLUTION OF CROSS- LINKED POLYELECTROLYTE AT ION-EXCHANGE EQUILIBRIUM

Ferapontov N. B., Parbuzina L. R., Gorshkov V. I., Strusovskaya N. L.,
Gagarin A. N.

Department of Chemistry
M.V.Lomonosov Moscow State University
Moscow, 119899 Russia
Tel.: 939-4019
Fax: 939-0283
E-mail: fer@physch.chem.msu.su

The article is continuation of a cycle of clauses, in which on the basis heterophase model of a structure of gel; the authors develop the theory of solutions of cross-linked polyelectrolytes. The mathematical apparatus of calculation of such parameters of builders of a solution of cross-linked polyelectrolyte, as amount, concentration and activity is offered. Is shown, that at known properties of a solution of monomer, from which the polyelectrolyte is synthesized, constants of distribution of components present in both phases, the composition of an exterior equilibrium solution of low molecular weight electrolyte, is possible to calculate all listed above parameters.