

ОПИСАНИЕ МЕЖФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ИОНИТ-РАСТВОР И ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ИОНООБМЕННОГО РАВНОВЕСИЯ.

Ферапонтов Н.Б., Гагарин А.Н., Струсовская Н.Л.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва

Аннотация

Рассмотрено равновесие в системах, состоящих из воды, двух электролитов и ионита. Представлен способ описания свойств и расчета количеств компонентов в фазе раствора сшитого полиэлектролита. Предложено два варианта определения термодинамической константы ионообменного равновесия. В первом варианте, при теоретическом описании равновесия, получено уравнение, из которого следует, что константа равновесия может быть определена как отношение констант распределения разделяемых веществ. Во втором варианте описан способ экспериментального определения константы равновесия. Приводится алгоритм ее расчета. Представлен результат экспериментальной проверки, который показал удовлетворительное согласие значений констант равновесия, полученных разными способами.

ВВЕДЕНИЕ.

Многообразие наименований и свойств существующих синтетических ионообменных материалов способствует их широкому применению в соответствующих технологиях. Одной из главных задач, решаемых с помощью ионообменников, является задача разделения растворенных веществ. Если не вдаваться в детали, то можно сказать, что с помощью ионитов можно разделять любые, способные к диссоциации, соединения. Однако с экономической точки зрения, ионный обмен не всегда эффективен, причем иногда низкая эффективность связана с неудачным выбором ионита. Задача подбора нужного ионообменного материала может намного упроститься, если, кроме состава разделяемой смеси, имеется информация о величинах констант ионообменного равновесия для разделяемых веществ на разных ионитах. В этом случае подобрать наиболее подходящий ионит можно даже без проведения эксперимента.

Причина, из-за которой этот прием практически не используется, заключается в том, что до настоящего времени существует проблема определения термодинамической константы ионообменного равновесия. Чтобы найти ее величину, надо знать активности ионообменных групп. До недавнего времени расчет этих величин наталкивался на серьезные проблемы, связанные с модельными представлениями.

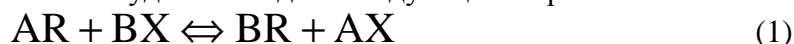
В предлагаемой работе описаны способы определения термодинамической константы равновесия ионного обмена, которые базируются на гетерофазной модели строения системы ионит - раствор [1]. Эта модель позволяет определять активности ионообменных групп в ионитах, находящихся в смешанной ионной форме.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.

Описание свойств компонентов модели.

Рассмотрим систему, состоящую из нескольких компонентов: воды, двух электролитов AX и BX и ионита в смешанной ионной форме AR и BR¹. Как показано на рис. 1, в ней выделяются две фазы: фаза раствора низкомолекулярных электролитов (РНМЭ), состоящая из электролитов AX, BX и воды, и фаза раствора сшитого полиэлектролита (РСПЭ), состоящая из смешанной ионной формы ионита AR, BR, воды и низкомолекулярных электролитов AX и BX.

Если ионит, находящийся в ионной форме RA, поместить в раствор электролита BX, то реакция ионного обмена будет выглядеть следующим образом:



Условие равновесия в такой реакции описывается с помощью константы равновесия ионного обмена:

$$K_A^B = \frac{a_{AX} \bar{a}_{BR}}{a_{BX} \bar{a}_{AR}} \quad (2)$$

где: a_{AX}, a_{BX} – активности электролитов в фазе раствора НМЭ; $\bar{a}_{AR}, \bar{a}_{BR}$ – активности ионообменных групп.

Из уравнения (2) следует, что для определения константы равновесия должны быть известны активности всех четырех соединений, участвующих в реакции обмена (1). Если определение активностей электролитов AX и BX обычно не вызывает проблем, то для нахождения активностей ионообменных групп AR и BR надо знать состав фазы раствора СПЭ.

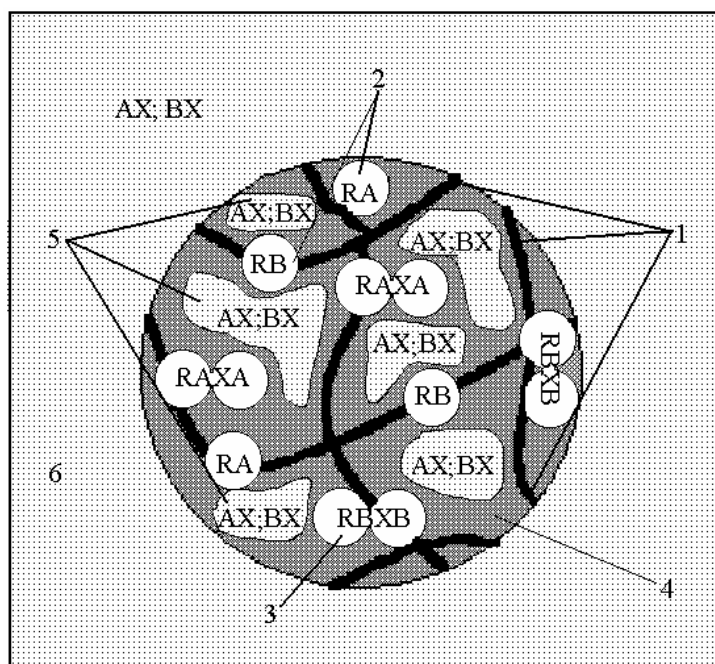


Рис. 1. Модель системы ионит – раствор:
фаза РСПЭ: 1 – полимерная матрица; 2 – ионообменные группы;
3 – ионообменные группы, заблокированные НМЭ;
4 – вода;

¹ Все приведенные в работе расчеты выполнены для 1-1 электролитов.

фаза РНМЭ: 5 – внешний раствор НМЭ, проникший внутрь гранулы; 6 – внешний раствор.

Влияние гидрофобной части полимерного каркаса сводится к ограничению подвижности полярных групп и, следовательно, влияет на их концентрацию. По этой причине набухший в воде ионит образует в исходной смеси свою фазу – фазу раствора СПЭ, концентрации электролитов и активность воды, в которой отличны от таковых в растворе НМЭ. Активности ионообменных групп в растворе СПЭ определяют как активности электролитов, которые по своему строению соответствуют строению звена полимерной цепи ионита. Известно [2, гл. II, с.52-98], что реакция полимеризации не изменяет свойства полярных групп. Поэтому в растворах полимера и мономера равных концентраций свойства ионообменных групп, например сульфокатионита в водородной и солевых формах соответствуют свойствам растворенных этилбензолсульфо кислоты и ее солей. Указанная адекватность свойств дает возможность использовать справочные данные о свойствах растворов НМЭ для описания свойств ионообменных групп.

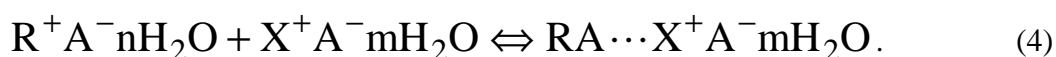
Чтобы определить активность воды в фазе РСПЭ, воспользуемся результатами работы [3]. В ней показано, что активности воды в равновесных фазах связаны соотношением (3):

$$K_d = \frac{\bar{a}_w}{a_w} \quad (3)$$

где K_d – константа распределения воды; a_w, \bar{a}_w – активности воды в фазах раствора НМЭ и раствора СПЭ соответственно.

Кроме того, как было установлено в работе [4], в фазе раствора СПЭ могут присутствовать НМЭ. Этот вывод сделан на основании результатов экспериментов, из которых следует, что в некоторых случаях количество НМЭ в системе превышает расчетное, то есть то количество, которое может находиться в объеме системы при данной концентрации раствора. Объяснить это можно, если предположить, что часть НМЭ находится в фазе РСПЭ, где концентрации компонентов выше.

В результате анализа балансных соотношений между количествами ионообменных групп, НМЭ и воды установлено, что проникновение НМЭ в фазу раствора СПЭ происходит вследствие замены у части ионообменных групп их гидратных оболочек на другие оболочки, состоящие из гидратированных ионных пар НМЭ. Вероятно, можно считать, что в этой ситуации полярная группа ионита ведет себя как адсорбционный центр, экранированный с одной стороны полимерной матрицей, а с другой – гидратированной ионной парой НМЭ. О том, что роль ионообменной группы сводится к роли адсорбционного центра, свидетельствует тот факт, что количество воды, окружающей данный диполь, является функцией природы и концентрации НМЭ, а не ионообменной группы (см. уравнение 4).



Как показали экспериментальные исследования, в результате проникновения НМЭ в фазу раствора СПЭ, количество гидратированных частиц в фазе этого раствора остается неизменным и равным обменной емкости ионита E . То есть гидратированная ионная пара, блокирующая ионообменную группу, становится компонентом фазы раствора СПЭ. В результате, активность НМЭ (\bar{a}_{el}) в фазе раствора СПЭ становится зависимой от активности воды (\bar{a}_w) в этой фазе. Поэтому активность НМЭ (\bar{a}_{el}) в фазе раствора СПЭ отличается от его активности в фазе раствора НМЭ (a_{el}):

$$\bar{a}_{el} \neq a_{el};$$

Таким образом, рассматриваемый раствор СПЭ представляет собой раствор, состоящий из двух электролитов: ХА и РА. Как уже говорилось, общее количество электролитов в фазе раствора СПЭ равно обменной емкости ионита Е.

Связь между константой ионообменного равновесия и константами распределения электролитов.

В выражении для константы ионообменного равновесия (2) записаны активности НМЭ (a_{AX} и a_{BX}), находящихся в фазе раствора НМЭ.

Однако, как говорилось выше, при равновесии эти электролиты могут присутствовать и в фазе РСПЭ. Их активности в фазе раствора СПЭ определяются, как показано в работе [3], с помощью соответствующих констант распределения:

$$K_d^{AX} = \frac{\bar{a}_{AX}}{a_{AX}}; \quad (5)$$

$$K_d^{BX} = \frac{\bar{a}_{BX}}{a_{BX}} \quad (6)$$

Очевидно, что проникновение электролитов в фазу раствора СПЭ должно сказываться и на равновесии ионного обмена. Следовательно, между константой равновесия ионного обмена и константами распределения электролитов должна существовать связь. Для того чтобы ее найти, выразим активности электролитов АХ и ВХ во внешнем растворе из уравнений (5) и (6) и подставим их в уравнение (2). Получим:

$$K_A^B = \frac{K_{dist}^{BX} \bar{a}_{AX} \bar{a}_{BR}}{K_{dist}^{AX} \bar{a}_{BX} \bar{a}_{AR}} \quad (7)$$

Записав активности электролитов в виде:

$$\bar{a}_{\pm} = \bar{a}_+ \bar{a}_- \quad (8)$$

получим, что дробь, включающая произведение активностей электролитов в РСПЭ, строго равна единице:

$$\frac{\bar{a}_{AX} \bar{a}_{BR}}{\bar{a}_{BX} \bar{a}_{AR}} = \frac{\bar{a}_{A^+} \bar{a}_{X^-} \bar{a}_{B^+} \bar{a}_{R^-}}{\bar{a}_{B^+} \bar{a}_{X^-} \bar{a}_{A^+} \bar{a}_{R^-}} = 1 \quad (9)$$

Следовательно, константа ионообменного равновесия для описываемой системы есть ни что иное, как отношение констант распределения электролитов:

$$K_A^B = \frac{K_{dist}^{BX}}{K_{dist}^{AX}} \quad (10)$$

Как видно, в это выражение для константы равновесия ионного обмена не входят активности ионообменных групп. Более того, обычно значения констант распределения электролитов определяют в условиях, когда ионный обмен в системе отсутствует. Тем не менее, из уравнения (10) следует, что значения констант распределения электролитов отражают ионообменные свойства ионита. Аналогичный результат был получен в работе [5 с.85-94] как результат термодинамического описания системы ионит-раствор НМЭ.

**Определение состава фазы раствора сшитого полиэлектролита.
Расчет активностей компонентов.**

Определение константы равновесия на основании экспериментальных данных сводится к определению активностей участвующих в реакции компонентов, находящихся в фазе раствора СПЭ: $\bar{a}_w, \bar{a}_{AX}, \bar{a}_{BX}, \bar{a}_{AR}, \bar{a}_{BR}$.

Гетерофазная модель позволяет определить активности компонентов в фазе РСПЭ и, следовательно, константу ионообменного равновесия из экспериментальных данных о составе РСПЭ.

Активности полярных групп в РСПЭ выражают через концентрации составляющих их ионов (здесь и далее все расчеты выполнены для 1-1 электролитов):

$$\bar{a}_{AR} = \bar{m}_A \bar{m}_R \bar{\gamma}_{AR}^{\pm 2} \quad (11)$$

$$\bar{a}_{BR} = \bar{m}_B \bar{m}_R \bar{\gamma}_{BR}^{\pm 2} \quad (12)$$

Чтобы их найти, надо решить две задачи: во-первых, из эксперимента необходимо определить моляльные концентрации ионов $\bar{m}_A, \bar{m}_B, \bar{m}_R$, а во-вторых, рассчитать средние моляльные коэффициенты активности ионообменных групп $\bar{\gamma}_{AR}^{\pm}, \bar{\gamma}_{BR}^{\pm}$. Обе эти проблемы связаны с тем, что фаза раствора СПЭ кроме воды содержит еще четыре вещества. Способ описания таких систем предложен в работе [6]. В ней для удобства расчета вводятся величины $\bar{Y}_A, \bar{Y}_B, \bar{Y}_X, \bar{Y}_R$ – доли рассматриваемых ионов от общего числа ионов данного знака в фазе раствора СПЭ. Выражения для расчета этих величин имеют вид:

$$\bar{Y}_A = \frac{\bar{m}_A}{\bar{m}_\Sigma} = \frac{\bar{m}_{AR} + \bar{m}_{AX}}{\bar{m}_\Sigma} \quad (13),$$

$$\bar{Y}_B = \frac{\bar{m}_B}{\bar{m}_\Sigma} = \frac{\bar{m}_{BR} + \bar{m}_{BX}}{\bar{m}_\Sigma} \quad (14),$$

$$\bar{Y}_X = \frac{\bar{m}_X}{\bar{m}_\Sigma} = \frac{\bar{m}_{AX} + \bar{m}_{BX}}{\bar{m}_\Sigma} \quad (15),$$

$$\bar{Y}_R = \frac{\bar{m}_R}{\bar{m}_\Sigma} = \frac{\bar{m}_{AR} + \bar{m}_{BR}}{\bar{m}_\Sigma} \quad (16),$$

где: $\bar{m}_A, \bar{m}_B, \bar{m}_X, \bar{m}_R$ – моляльные концентрации соответствующих ионов в фазе раствора СПЭ; $\bar{m}_{RA}, \bar{m}_{RB}, \bar{m}_{XA}, \bar{m}_{XB}$ – моляльные концентрации электролитов в фазе раствора СПЭ; \bar{m}_Σ – суммарная моляльная концентрация раствора СПЭ.

Используя соотношения (13, 14 и 16), перепишем уравнения (11) и (12) через доли ионов в РСПЭ:

$$\bar{a}_{AR} = \bar{Y}_A \bar{m}_\Sigma^2 \bar{Y}_R \bar{\gamma}_{AR}^{\pm 2} \quad (17)$$

$$\bar{a}_{BR} = \bar{Y}_B \bar{m}_\Sigma^2 \bar{Y}_R \bar{\gamma}_{BR}^{\pm 2} \quad (18)$$

Подставляя эти выражения в уравнение (2), получаем:

$$K_A^B = \frac{a_{AX}}{a_{BX}} \frac{\bar{Y}_B}{\bar{Y}_A} \frac{\bar{\gamma}_{BR}^{\pm 2}}{\bar{\gamma}_{AR}^{\pm 2}} \quad (19)$$

В этом уравнении неизвестны значения коэффициентов активности. Для водной системы четырех электролитов, подчиняющихся правилу Здановского [6], выражения для коэффициентов активности электролитов записываются следующим образом:

$$\bar{\gamma}_{AR}^{\pm} = \bar{\gamma}_{AR}^{\pm bin} \frac{\bar{m}_{AR}^{bin}}{\bar{m}_{\Sigma}} \left(\frac{\bar{a}_{BR}^{bin} \bar{a}_{AX}^{bin}}{\bar{a}_{AR}^{bin} \bar{a}_{BX}^{bin}} \right)^{\bar{Y}_B \bar{Y}_X / 2} \quad (20)$$

$$\bar{\gamma}_{BR}^{\pm} = \bar{\gamma}_{BR}^{\pm bin} \frac{\bar{m}_{BR}^{bin}}{\bar{m}_{\Sigma}} \left(\frac{\bar{a}_{AR}^{bin} \bar{a}_{BX}^{bin}}{\bar{a}_{BR}^{bin} \bar{a}_{AX}^{bin}} \right)^{\bar{Y}_A \bar{Y}_X / 2} \quad (21),$$

где \bar{m}_{AR}^{bin} и \bar{m}_{BR}^{bin} – концентрации бинарных (чистых) водных растворов электролитов AR и BR, в которых активность воды такая же, как в четырехкомпонентном растворе; $\bar{\gamma}_{AR}^{\pm bin}$ и $\bar{\gamma}_{BR}^{\pm bin}$ – коэффициенты активности электролитов в этих растворах. Это

величины, которые являются справочными данными; \bar{a}_{AX}^{bin} , \bar{a}_{RB}^{bin} , \bar{a}_{BX}^{bin} , \bar{a}_{RA}^{bin} – активности электролитов в соответствующих бинарных растворах, которые рассчитывают по уравнению:

$$\bar{a}_{el}^{bin} = \bar{m}_{el}^{bin 2} \bar{\gamma}_{el}^{\pm bin 2} \quad (22)$$

Подставив выражения (20) и (21) в уравнение (19), получим:

$$K_A^B = \frac{a_{AX}}{a_{BX}} \frac{\bar{Y}_B}{\bar{Y}_A} \left(\frac{\bar{a}_{BR}^{bin}}{\bar{a}_{AR}^{bin}} \right)^{\bar{Y}_R} \left(\frac{\bar{a}_{BX}^{bin}}{\bar{a}_{AX}^{bin}} \right)^{\bar{Y}_X} \quad (23)$$

Величины \bar{Y}_A , \bar{Y}_B , \bar{Y}_X и \bar{Y}_R для этого уравнения определяют экспериментально, остальные на основании справочных данных². Следовательно, для того чтобы определить константу равновесия ионного обмена по уравнению (23), необходимо экспериментально определить состав фазы РСПЭ, находящегося в равновесии с раствором смеси НМЭ.

Методика определения состава фазы раствора сшитого полиэлектролита.

² Для нахождения активностей обменных групп используются значения коэффициентов активностей для соответствующих мономеров.

Экспериментальное определение количеств и концентраций компонентов в фазе раствора СПЭ при равновесии со смешанным раствором двух НМЭ заданного состава проводили в ионообменных колонках (рис. 2). Для проведения таких экспериментов удобно использовать колонки объемом около 200 мл. Подготовка к работе заключается в

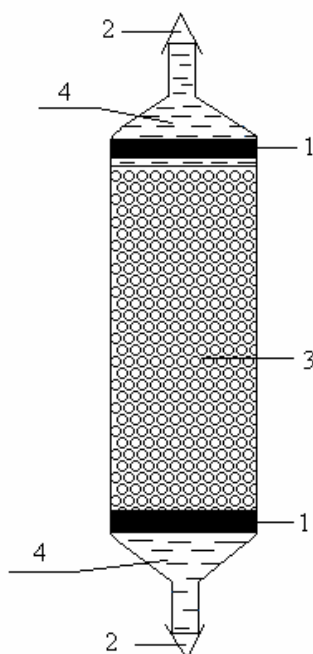


Рис. 2. Лабораторная ионообменная колонка:

1 – стеклянные фильтры; 2 – колпачки;

3 – ионит в растворе; 4 – раствор.

переводе ионита в CR-форму, то есть в форму иона С, который слабее сорбируется, чем А и В, и отмывке от электролита водой.

Через отмытую колонку пропускают исследуемый раствор, содержащий два электролита АХ и ВХ. Концентрации и активности компонентов этого раствора известны. Вытекающий из колонки фильтрат собирают в мерную колбу. Ее объем должен быть достаточен для того, чтобы привести ионит в равновесие с пропускаемым раствором. После того как из колонки начинает вытекать раствор исходного состава, можно считать, что система пришла в равновесие.

В фильтрате, собранном в колбу, определяют концентрации ионов А, В, С и Х и с помощью уравнений (24-27) вычисляют количества этих ионов $\hat{Q}_A, \hat{Q}_B, \hat{Q}_C, \hat{Q}_X$:

$$\hat{Q}_A = \hat{c}_A V_K \quad (24)$$

$$\hat{Q}_B = \hat{c}_B V_K \quad (25)$$

$$\hat{Q}_C = \hat{c}_C V_K \quad (26)$$

$$\hat{Q}_X = \hat{c}_X V_K \quad (27)$$

где V_K – объем колбы; $\hat{c}_A, \hat{c}_B, \hat{c}_C, \hat{c}_X$ – концентрации ионов в колбе. Отметим, что величина $\hat{Q}_C = E_R$, то есть равна обменной емкости ионита в колонке.

Так как количества всех ионов, вышедших из колонки, теперь известны, а объем поданного в колонку раствора равен объему колбы, то можно определить, сколько и каких ионов в колонке осталось:

$$Q_A = V_K c_A - \widehat{Q}_A \quad (28)$$

$$Q_B = V_K c_B - \widehat{Q}_B \quad (29)$$

$$Q_X = V_K c_X - \widehat{Q}_X \quad (30)$$

$$E_R = \widehat{Q}_C \quad (31)$$

где: c_A, c_B, c_X – концентрации соответствующих ионов в исходном растворе.

После того, как количества всех компонентов колонки определены, ее взвешивают и таким образом находят общую массу воды в колонке M_Σ^w .

Как известно, при пропускании раствора через колонку состав фильтрата изменяется. Вначале из колонки вытекает вода. Затем раствор электролита СХ. После него выходит раствор электролита, селективность ионита к которому ниже, например ВХ, и уже потом раствор исходного состава.

Одной из главных величин, определяемых из опыта, является объем исходного раствора, необходимый для приведения колонки в равновесие V_Σ . Чтобы его найти, надо из объема колбы вычесть объем раствора исходного состава, который вышел из колонки после того, как она пришла в равновесие с этим раствором. Это легко сделать, так как количество иона А в фильтрате известно, а по нему можно определить количество исходного раствора. Вычитая из объема колбы объем раствора, в котором концентрация иона А равна исходной, определяют объем раствора, который необходим для приведения колонки в равновесие:

$$V_\Sigma = V_{\text{колбы}} - \frac{\widehat{Q}_A}{c_A} \quad (32)$$

Другая величина, которая потребуется для дальнейших расчетов, это общее количество электролитов ХС и ХВ, которое вышло из колонки до того, как она пришла в равновесие, то есть до того, как из колонки начал вытекать раствор исходного состава:

$$Q_\Sigma = \widehat{Q}_C + \widehat{Q}_B - \frac{\widehat{Q}_A c_B}{c_A} \quad (33)$$

Затем вычисляют объемы фильтрата, в которых выходили растворы чистых электролитов ВХ и СХ, по уравнениям:

$$V_B = \frac{\widehat{Q}_B c_A - \widehat{Q}_A c_B}{c_A c_X} \quad (34)$$

$$V_C = \frac{\widehat{Q}_C}{c_X} \quad (35)$$

С учетом этих величин строят график, представленный на рис. 3.

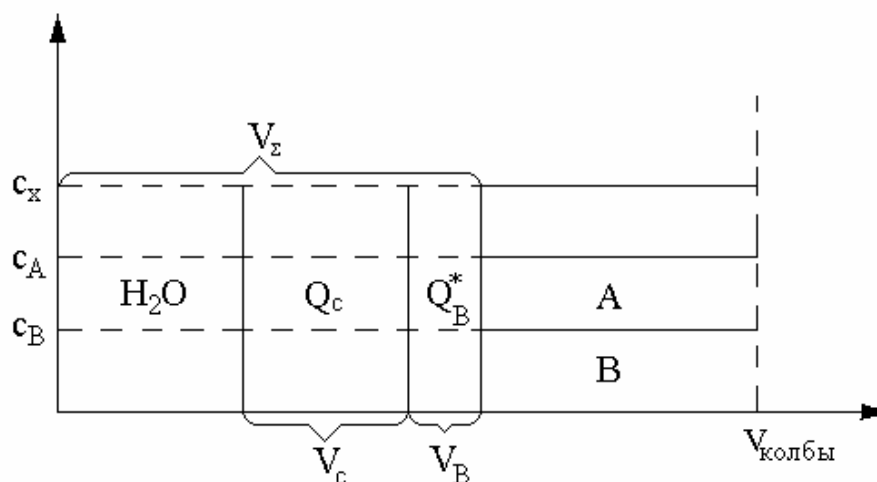


Рис. 3. Объемы и составы фильтрата, полученные в результате эксперимента.

После того как результаты эксперимента определены, займемся изучением распределения компонентов по фазам. Очевидно, что состав фазы раствора НМЭ, который находится в колонке, не отличается от исходного, однако объем этого раствора неизвестен. Неизвестны также состав и количество фазы раствора СПЭ. Чтобы найти эти величины, вначале проанализируем, что собой представляет фаза раствора СПЭ? Известно, что она состоит из четырех электролитов и воды. Активность воды в этой фазе находят из уравнения (3):

$$\bar{a}_w = K_d^w a_w$$

Как показано в работе [6], раствор, в котором находятся четыре электролита, удобно рассматривать как смесь четырех бинарных (чистых) растворов этих электролитов с активностями воды, равными активности воды в смеси. Конечно, соотношение количеств этих растворов должно быть такое же, как соотношение электролитов в смеси.

Распишем фазу раствора СПЭ как смесь четырех бинарных растворов: раствор электролита ХА (RAXA) с концентрацией \bar{m}_{XA}^{bin} и количеством ионов А, равным $2\bar{q}_{XA}$; раствор электролита RA с концентрацией \bar{m}_{RA}^{bin} и количеством ионов А, равным \bar{q}_{RA} ; раствор электролита ХВ (RBXB) с концентрацией \bar{m}_{XB}^{bin} и количеством ионов В, равным $2\bar{q}_{XB}$ и раствор электролита RB с концентрацией \bar{m}_{RB}^{bin} и количеством ионов В, равным \bar{q}_{RB} .

«Крышки» над буквами означают принадлежность к фазе раствора СПЭ. Коэффициенты 2 появляются как следствие присутствия в ассоциате двух соответствующих ионов. Количество воды, находящейся при этом в фазе раствора СПЭ \bar{M}_w , можно определить с помощью уравнения:

$$\frac{\bar{q}_{XA}}{\bar{m}_{XA}^{bin}} + \frac{\bar{q}_{XB}}{\bar{m}_{XB}^{bin}} + \frac{\bar{q}_{RA}}{\bar{m}_{RA}^{bin}} + \frac{\bar{q}_{RB}}{\bar{m}_{RB}^{bin}} = M_{\Sigma}^w - \frac{q_{XA} + q_{XB}}{m_X} = \bar{M}_w \quad (36)$$

где q_{XA}, q_{XB} – количества электролитов ХА и ХВ в фазе раствора НМЭ; m_X – суммарная молярная концентрация исходного раствора.

Так как активность воды в фазе РСПЭ известна, то на этом основании все четыре перечисленные выше концентрации находят из справочника как функции этой активности. Распределение компонентов по фазам и характеризующие их параметры представлены на рис. 4.

Для того чтобы найти, как распределяются по фазам компоненты системы, запишем уравнения, связывающие полученные из эксперимента величины с параметрами модели:

$$Q_A = q_{XA} + 2\bar{q}_{XA} + \bar{q}_{RA} \quad (37)$$

$$Q_B = q_{XB} + 2\bar{q}_{XB} + \bar{q}_{RB} \quad (38)$$

$$Q_X = q_{XA} + q_{XB} + \bar{q}_{XA} + \bar{q}_{XB} \quad (39)$$

$$Q_C = E = \bar{q}_{XA} + \bar{q}_{XB} + \bar{q}_{RA} + \bar{q}_{RB} \quad (40)$$

$$M_w^\Sigma = M_w + \bar{M}_w \quad (41)$$

НМЭ		РСПЭ			
AX	BX	RAXA	RBXB	RA	RB
a_{AX}	a_{BX}	\bar{a}_{XA}	\bar{a}_{XB}	\bar{a}_{RA}	\bar{a}_{RB}
q_{AX}	q_{BX}	\bar{q}_{XA}	\bar{q}_{XB}	\bar{q}_{RA}	\bar{q}_{RB}
m_{AX}	m_{BX}	\bar{m}_{XA}^{bin}	\bar{m}_{XB}^{bin}	\bar{m}_{RA}^{bin}	\bar{m}_{RB}^{bin}
a_w			\bar{a}_w		

Рис. 4. Схема строения системы ионит-раствор. Распределение компонентов по фазам и их характеристики.

Количество иона А, находящееся в фазе раствора СПЭ при равновесии с исследуемым раствором, можно рассчитать, если известна Q_Σ :

$$\bar{Q}_A = Q_\Sigma \frac{m_A}{m_X} = 2\bar{q}_{XA} + \bar{q}_{RA} \quad (42)$$

где: m_A и m_X – концентрации ионов А и Х в исходном растворе.

Сравнивая это выражение с уравнением (37), находят количество иона А в растворе

НМЭ – q_{XA} :

$$q_{XA} = Q_A - Q_\Sigma \frac{m_A}{m_X} \quad (43)$$

Количество иона В, находящегося в колонке в фазе раствора НМЭ, вычисляют, принимая во внимание исходную концентрацию раствора:

$$q_{XB} = \frac{m_B}{m_A} q_{XA} = \frac{m_B Q_A}{m_A} - \frac{m_B Q_\Sigma}{m_X} \quad (44)$$

где m_B – концентрация иона В в исходном растворе.

Количество иона В в фазе раствора СПЭ с учетом уравнения (40) будет

$$\bar{Q}_B = 2\bar{q}_{XB} + \bar{q}_{RB} = Q_B - q_{XB} \quad (45)$$

Из выражений (39) и (40) определим количества ионов X и R в фазе раствора СПЭ:

$$\bar{Q}_X = \bar{q}_{XA} + \bar{q}_{XB} = Q_X - q_{XA} - q_{XB} \quad (46)$$

$$\bar{Q}_R = \bar{q}_{RA} + \bar{q}_{RB} \quad (47)$$

Воспользовавшись уравнением (46), выразим \bar{q}_{XB} ; величину \bar{q}_{RA} определим из (42); а \bar{q}_{RB} найдем из (47 и 42).

$$\bar{q}_{XB} = \bar{Q}_X - \bar{q}_{XA}$$

$$\bar{q}_{RA} = \bar{Q}_A - 2\bar{q}_{XA} \quad (48-50)$$

$$\bar{q}_{RB} = \bar{Q}_R - \bar{Q}_A + 2\bar{q}_{XA}$$

Все это подставляют в (36) и получают уравнение с одним неизвестным \bar{q}_{XA}

$$\frac{\bar{q}_{XA}}{\bar{m}_{XA}^{bin}} + \frac{Q_X - \bar{q}_{XA}}{\bar{m}_{XB}^{bin}} + \frac{Q_A - 2\bar{q}_{XA}}{\bar{m}_{RA}^{bin}} + \frac{Q_R - Q_A + 2\bar{q}_{XA}}{\bar{m}_{RB}^{bin}} = \quad (51)$$

$$= M_{\Sigma}^w - \frac{q_{XA} + q_{XB}}{m_X} = \bar{M}_w$$

где \bar{M}_w – масса воды в фазе раствора СПЭ.

Определив значение \bar{q}_{XA} , подставляют его в (48-50) и таким образом вычисляют $\bar{q}_{XB}, \bar{q}_{RA}, \bar{q}_{RB}$. Их моляльные концентрации вычисляют по уравнению:

$$\bar{m}_{el} = \frac{\bar{q}_{el}}{M_w} \quad (52)$$

а суммарную концентрацию раствора СПЭ по уравнению:

$$\bar{m}_{\Sigma} = \frac{E}{M_w} \quad (53)$$

Вычисленные концентрации подставляют в (13-16) для расчета величин $\bar{Y}_A, \bar{Y}_B, \bar{Y}_X, \bar{Y}_R$. Выполнив эту операцию, по уравнению (23) вычисляют константу равновесия.

Экспериментальное определение константы ионообменного равновесия

Для экспериментальной проверки взаимного соответствия констант равновесия, полученных разными способами, была выбрана система, состоящая из соляной кислоты, азотной кислоты и сильноосновного ионита АВ-17х8. Известно [8], что сорбция кислот этим ионитом достаточно высока и для него определены константы распределения этих кислот. Кроме того, для хлоридной формы этого ионита, точнее, для раствора хлористого бензилтриметиламмония, имеются справочные данные о влиянии концентрации этого

НМЭ на активность воды [9]. Для определения активности воды для нитратной формы ионита использовали данные для растворов нитрата тетраметиламмония.

Чтобы избежать случайных ошибок, опыты проводили параллельно в двух колонках. Их объемы и обменные емкости находящихся в них навесок ионитов приведены в таблице 1.

Таблица 1.

№ колонки	Объемы, мл	Емкость, мг-экв
1	238	349
2	237	326

Так как значения обменных емкостей колонок были определены заранее, то не было необходимости перевода ионита в форму вспомогательного иона (RC). Достаточно было того, что ионит перед опытом находился в Cl^- -форме, так как селективность ионита к этому иону меньше, чем к NO_3^- -иону. Все остальные операции проводили в соответствии с методикой. Для проведения опытов готовили растворы смесей соляной и азотной кислот различных концентраций и соотношений. Эти составы приведены в таблице 2. Фильтрат собирали в мерные колбы и анализировали. Полученные данные использовали для расчета констант равновесия. Результаты этих расчетов приведены в таблице 2 и на рис. 5 и 6. На этих рисунках линией обозначено значение константы равновесия, рассчитанное как отношение констант распределения электролитов, а точки – это экспериментальные результаты. Несмотря на их значительный разброс, видно, что значения этих величин не влияют ни концентрация, ни соотношение веществ в исходном растворе, а среднее значение экспериментальной константы равновесия в пределах ошибки совпадает со значением, рассчитанным по уравнению (10).

Таблица 2.

Экспериментальные значения константы равновесия ионного обмена в системе HCl–HNO₃–AB-17x8–H₂O.

№	m _{HCl}	m _{HNO₃}	a _w	X _{HCl}	K _{Cl} ^{NO₃}
1	2,11	0,97	0,869	0,685	1,76
2	2,13	1,04	0,865	0,671	1,49
3	1,62	1,82	0,859	0,471	1,85
4	1,11	2,08	0,875	0,347	1,75
5	0,62	0,51	0,960	0,549	1,14
6	0,77	1,51	0,915	0,337	1,28
7	0,26	0,76	0,965	0,254	0,97
8	1,40	0,72	0,917	0,66	1,27
9	0,61	0,36	0,966	0,625	1,16
10	1,06	1,01	0,921	0,510	1,03
11	0,95	0,97	0,928	0,496	1,50
12	0,49	0,67	0,959	0,423	0,75
13	0,95	0,95	0,929	0,500	1,55
14	0,49	0,67	0,959	0,423	0,75
15	0,36	1,82	0,922	0,163	1,91
16	0,17	0,90	0,963	0,161	1,00
17	0,77	0,22	0,964	0,775	1,70
Среднее значение					1,3±0,3

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Задача, стоявшая в данной работе, заключалась в сравнении полученных значений константы равновесия, определенных разными способами. Для теоретического расчета были использованы значения констант распределения соляной и азотной кислот между раствором и ионитом AB-17x8 [7], равные соответственно:

$K_{\text{distr}}^{\text{HCl}} = 7,9 \pm 0,1$; $K_{\text{distr}}^{\text{HNO}_3} = 8,9 \pm 0,1$. Константа равновесия в этом случае в соответствии с уравнением (10) равна:

$$K_{\text{Cl}}^{\text{NO}_3} = \frac{K_{\text{distr}}^{\text{HNO}_3}}{K_{\text{distr}}^{\text{HCl}}} = \frac{8,9}{7,9} = 1,13 \quad (54)$$

Среднее значение соответствующей величины, полученное в эксперименте (см. таблицу 2), составило 1,3±0,3, что не расходится с теоретическим (см. уравнение 54). Несмотря на то, что ошибка эксперимента достаточно велика, можно говорить о том, что полученные в эксперименте результаты удовлетворительно согласуются с теоретически рассчитанной величиной. Об этом же говорит и то, что в достаточно широком исследованном интервале значений на величины полученных констант не влияют ни соотношение концентраций обмениваемых ионов в растворе, ни суммарная концентрация раствора (см. рис. 5 и 6).

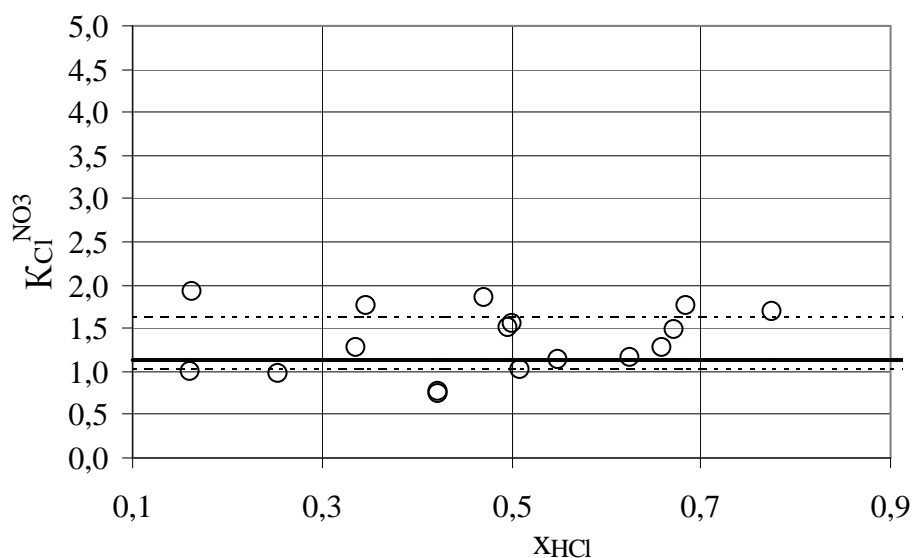


Рис. 5. Значения константы равновесия в зависимости от доли HCl в растворе в системе AB-17x8 – HCl-HNO₃.

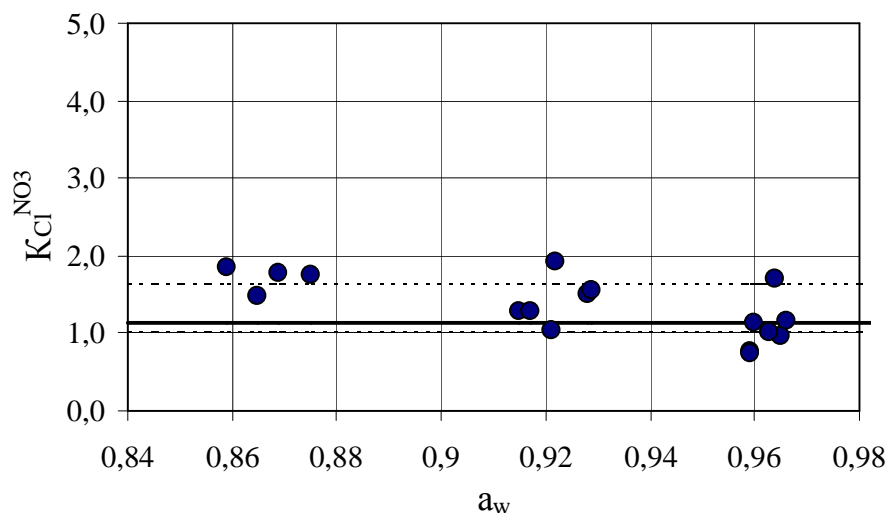


Рис. 6. Значения константы равновесия в зависимости от активности воды (суммарной концентрации раствора) в системе AB-17x8 – HCl-HNO₃.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование для описания ионообменного равновесия в системах ионит-раствор гетерофазной модели позволило разработать теоретический и экспериментальный способы расчета термодинамической константы ионообменного равновесия. Установлено, что в тех случаях, когда электролит проникает в фазу раствора СПЭ, значение константы равновесия можно определить как отношение констант распределения разделяемых электролитов. Проверка предложенной в работе экспериментальной методики показала, что на определенные с ее помощью значения констант равновесия не влияют концентрации и доли компонентов в растворе и эти значения удовлетворительно согласуются с теоретическими.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 02-02-81004), НШ (грант № 00-15-97346 и 1275.2003.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ферাপонтов Н.Б., Горшков В.И., Тробов Х.Т., Парбузина Л.Р. Изучение равновесия ионит-раствор на примере сульфокатионита КУ-2// Журн. физ. химии. 1994. Т.68. № 6. С.1109-1113.
2. Днепровский А.С., Темкина Т.И. Теоретические основы органической химии// Л.: Химия, 1991. 560 с.
3. Ferapontov N.B., Parbuzina L.R., Gorshkov V.I., Strusovskaya N.L., Gagarin A.N. Interaction of cross-linked polyelectrolytes with solutions of low-molecular-weight electrolytes// React. Funct. Polym. 2000. V.45. P.145-153.
4. Тробов Х.Т. Равновесия между моноионными формами ионитов и растворами простых электролитов// Дисс... канд. хим. наук. М., МГУ, 1994.
5. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена// Л.: Химия, 1970. 336 с.
6. Микулин Г.И., Вознесенская И.Е. Теория смешанных растворов электролитов, подчиняющихся правилу Здановского. Часть III. Четверные водные взаимные системы// Вопросы физической химии растворов электролитов: Сб. статей/ Под ред. Г.И. Микулина. Л.: Химия, 1968. С.346-360.
7. Ферাপонтов Н.Б. Модель для описания параметров растворов сшитых полиэлектролитов, их экспериментальная проверка и применение// Дисс... докт. хим. наук. М., МГУ, 2001.
8. Ферাপонтов Н.Б., Горшков В.И., Тробов Х.Т., Парбузина Л.Р., Гавлина О.Т., Струсовская Н.Л. Сорбционные свойства сильноосновных анионитов при равновесии с растворами электролитов// Ж. физ. химии. 1996. Т.70. № 12. С.2238-2243.
9. Pitzer K.S., Kim J.J. Thermodynamics of electrolytes. IV. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes// J. Amer. Chem. Soc. 1974. V.96. №18. P. 5701-5707.

DESCRIPTION OF INTERPHASE EQUILIBRIUM IN SYSTEM ION EXCHANGER-SOLUTION AND DEFINITION OF THE CONSTANT of ION-EXCHANGE EQUILIBRIUM.

NB Ferapontov, AN Gagarin, NL Strusovskaya

M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow

Summary

The equilibrium in systems composed of water, electrolytes and ionite is considered. The method of the description of properties and calculation of amounts of components in the phase of solution of cross-linked polyelectrolyte is represented. We propose two methods of definition of the thermodynamic constant of ion-exchange equilibrium. In the first variant, at the theoretical description of equilibrium the equation is obtained, from which follows, that the equilibrium constant can be defined as the ratio of constants of distribution of separated substances. In the second variant the method of experimental definition of the equilibrium constant is proposed. The algorithm of calculation of equilibrium constant is presented. The results of experimental examination have shown the satisfactory coincidence of values of equilibrium constants obtained by two methods.