

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ СОСТАВА ФАЗЫ НЕ ПОЛНОСТЬЮ ДИССОЦИИРУЮЩЕГО ИОНООБМЕННИКА ПРИ РАВНОВЕСИИ С МНОГОКОМПОНЕНТНЫМИ РАСТВОРАМИ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В. А. Кузьминых, В. Ф. Селеменев

Воронежский государственный университет

Разработана модель не полностью диссоциирующего ионообменника (ионита) в смешанной многоионной форме, основанная на строгом термодинамическом анализе равновесного химического состава его фазы в условиях образования противоионами с фиксированным ионом ионных пар различной устойчивости. Выведено уравнение, обобщающее закон разбавления Освальда в многоионном виде и выражение, определяющее взаимосвязь между степенью диссоциации ионита и его брутто-ионным составом при произвольном числе компонентов. Установлены зависимости коэффициента селективности ионита и статистически усредненной характеристики устойчивости, образованных с фиксированным ионом ионных пар от состава равновесного многокомпонентного раствора сильного электролита. Представленная физико-химическая модель позволяет прогнозировать изотермы ионообменной сорбции не полностью диссоциирующими неизоселективными ионообменниками по данным бионных равновесий — при любом числе компонентов в ионообменной системе.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из проблем теоретической химии ионного обмена является управление селективностью ионита, определяющей конечные результаты ионообменного разделения и, как правило, зависящей от состава взаимодействующих фаз [1—4]. При этом, проблема неизоселективности возникает как только снимаются ограничения на полную диссоциацию ионита [5], что значительно осложняет прогнозирование его состава по составу равновесного раствора электролита, даже в простейшем случае идеального обмена двух однозарядных ионов [4—6].

В работе впервые представлены постановка и решение задачи теории равновесия многоионного обмена с прогнозом состава неполностью диссоциирующего неизоселективного ионита в смешанной многоионной форме по составу фазы многокомпонентного равновесного раствора сильного электролита из данных бионных равновесий [1—3].

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

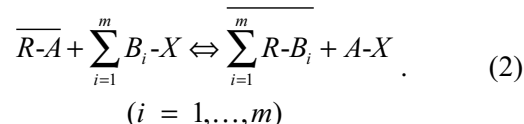
Предлагаемая неструктурированная модель, представляет расширение рассмотренной ранее [5—6] на случай произвольного числа противоионов в равновесном с ионитом растворе сильного электролита.

Исходные представления основаны на строгом термодинамическом анализе равновесного хими-

ческого состава ионита гелевого типа, рассматриваемого как не полностью диссоциирующий полиэлектролит с равномерно распределенными фиксированными ионами R — при эквивалентном межфазном обмене противоионов A его исходной формы на равнозарядные сорбируемые B_i :

$$\bar{C}_{B_i} / \bar{C}_A = K_{A,B_i} C_{B_i} / C_A \quad (i = 1, \dots, m) \quad (1)$$

из смеси сильных электролитов $I-X$ ($I = A, B_1, \dots, B_m$) с одним общим коионом (X):



Сопутствующие межфазному обмену образование противоионами I ионных пар с фиксированным ионом R внутри фазы ионита и их частичная диссоциация:



$$\bar{C}_{RI} = K_{RI} \bar{C}_I \bar{C}_R \quad (I = A, B_i; i = 1, \dots, m) \quad (4)$$

как и обмен, осуществляются в условиях электро-нейтральности в каждой из фаз:

$$\sum_{I=A,B_i} C_I = C_X = const, \quad \sum_{I=A,B_i} \bar{C}_I = \bar{C}_R \quad (5)$$

$(i = 1, \dots, m)$

— при постоянстве суммарного количества противоионов в диссоциированном и недиссоциированном состояниях в ионите:

$$\sum_{I=A,B_i} (\bar{C}_I + \bar{C}_{RI}) = a \equiv const, \quad (i = 1, \dots, m). \quad (6)$$

Обозначения: a — общая концентрация электролита в ионите, равная его удельной обменной емкости в условиях полной диссоциации; \bar{C}_R (\bar{C}_{RI}) — концентрация ионизированных (неионизированных в паре с противоионом I) функциональных групп R (RI) в ионите; C_I — концентрация противоиона I в равновесном с ионитом проточном (или неограниченного объема) растворе из смеси сильных электролитов I-X ($I = A, B_i; i = 1, \dots, m$) с общим коионом концентрации C_X ; K_{RI} — константа устойчивости неионизированных функциональных групп RI в паре с противоионом I ($I = A, B_i; i = 1, \dots, m$) смешанной ($A + \sum_{i=1}^m B_i$)-формы ионита.

Относительное значение K_{RI} (по сравнению с K_{RA}) определяет внутрифазное разделение сорбируемого (I) и десорбируемого (A) ионов в ионите между его недиссоциированной и диссоциированной электролитическими составляющими:

$$\begin{aligned} \bar{C}_{RB_i} / \bar{C}_{RA} &= \bar{K}_{A,B_i} (\bar{C}_{B_i} / \bar{C}_A), \\ \bar{K}_{A,B_i} &= K_{RB_i} / K_{RA} \end{aligned} \quad (i = 1, \dots, m), \quad (7)$$

а также оказывает влияние на их межфазное разделение между недиссоциированной составляющей фазы ионита и внешним раствором сильного электролита:

$$\begin{aligned} \bar{C}_{RB_i} / \bar{C}_{RA} &= K_{RA,RB_i} (C_{B_i} / C_A), \\ K_{RA,RB_i} &= K_{A,B_i} \bar{K}_{A,B_i} \end{aligned} \quad (i = 1, \dots, m). \quad (8)$$

При этом, каждый из факторов межфазного бинарного разделения между внешним раствором и различными электролитическими составляющими ионита (1) и (8) характеризуется индивидуальным коэффициентом разделения:

$$\begin{aligned} K_{A,B_i} \neq K_{RA,RB_i} &\Leftrightarrow \bar{K}_{A,B_i} = \\ &= K_{RB_i} / K_{RA} \neq 1 \Leftrightarrow K_{RB_i} \neq K_{RA} \end{aligned} \quad (i = 1, \dots, m), \quad (9)$$

а селективность ионита к иону B_i , как фазы в целом, представляется однозначно его брутто-коэффициентом бинарного разделения с десорбируемым ионом A:

$$\begin{aligned} \langle K_{A,B_i} \rangle &= \frac{\bar{C}_{B_i} + \bar{C}_{RB_i}}{\bar{C}_A + \bar{C}_{RA}} \cdot \frac{C_{B_i}}{C_A} = K_{A,B_i} \frac{1 + K_{RB_i} \bar{C}_R}{1 + K_{RA} \bar{C}_R} = \\ &= K_{A,B_i} \frac{1 + K_{RB_i} a \alpha_R}{1 + K_{RA} a \alpha_R}, \end{aligned} \quad (i = 1, \dots, m) \quad (10)$$

значение которого зависит от степени диссоциации ионита

$$\alpha_R = \sum_{I=A,B_i} \bar{C}_I / a = \bar{C}_R / a, \quad (i = 1, \dots, m), \quad (11)$$

— как доли ионизированных функциональных групп ионита в его смешанной многоионной форме данного состава.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Мольные доли, как относительные концентрационные характеристики:

$$N_{B_i} = \bar{C}_{B_i} / \sum_{I=A,B_i} \bar{C}_I = \bar{C}_{B_i} / \bar{C}_R, \quad (12)$$

$$N_{RB_i} = \bar{C}_{RB_i} / (a - \bar{C}_R)$$

$$n_{B_i} = C_{B_i} / \sum_{I=A,B_i} C_I = C_{B_i} / C_X, \quad (13)$$

$$N_{B+RB_i} = (\bar{C}_{B_i} + \bar{C}_{RB_i}) / a, \quad (i = 1, \dots, m)$$

в соответствии с (1), (7—8), (10) и (5—6), позволяют унифицировать условия реализуемых в гетерогенной ионообменной системе (1—6) бинарных ионообменных равновесий между различными электролитическими составляющими (7—11):

$$\begin{aligned} Y_i / (1 - \sum_{j=1}^m Y_j) &= K_i X_i / (1 - \sum_{j=1}^m X_j), \\ (i = 1, \dots, m) \end{aligned} \quad (14)$$

и, тем самым, свести полный количественный анализ состава фазы ионита в смешанной многоионной форме к m изотермам ионообменной сорбции общего — лэнгмюровского вида для смеси [7]:

$$\begin{aligned} Y_i &= K_i X_i / [1 + \sum_{j=1}^m (K_j - 1) X_j], \\ (i = 1, \dots, m) \end{aligned} \quad (15)$$

с постоянными коэффициентами бинарных равновесий

$$K_i = \begin{cases} K_{A,B_i} \Leftrightarrow Y_i = N_{B_i}, X_i = n_{B_i}, \\ 1 - \sum_{j=1}^m Y_j = N_A, 1 - \sum_{j=1}^m X_j = n_A, \\ \bar{K}_{A,B_i} \Leftrightarrow Y_i = N_{RB_i}, X_i = N_{B_i}, \\ 1 - \sum_{j=1}^m Y_j = N_{RA}, 1 - \sum_{j=1}^m X_j = N_A, \\ K_{RA,RB_i} \Leftrightarrow Y_i = N_{RB_i}, X_i = n_{B_i}, \\ 1 - \sum_{j=1}^m Y_j = N_{RA}, 1 - \sum_{j=1}^m X_j = n_A \end{cases} \quad (16)$$

— как при межфазном разделении ионов между внешним раствором электролита и различными электролитическими составляющими фазы ионита (1), (8), так и при внутрифазовом их разделении в ионите (7), но не постоянными

$$K_i = \langle K_{A,B_i} \rangle \Leftrightarrow Y_i = N_{B+RB_i}, X_i = n_{B_i},$$

$$1 - \sum_{j=1}^m Y_j = N_{A+RA}, 1 - \sum_{j=1}^m X_j = n_A, \quad (17)$$

$$(i = 1, \dots, m)$$

— при межфазном разделении ионов (10—11) между внешним раствором электролита и ионитом в целом.

Обратный переход к размерным концентрациям ионов в различных состояниях и их брутто-ионным выражениям осуществляется из (12—17) согласно

$$\bar{C}_{B_i} = N_{B_i} \bar{C}_R,$$

$$\bar{C}_{RB_i} = N_{RB_i} (a - \bar{C}_R), \quad (i=1, \dots, m) \quad (18)$$

$$\bar{C}_{B_i} + \bar{C}_{RB_i} = N_{B_i+RB_i} a$$

$$\bar{C}_A = (1 - \sum_{i=1}^m N_{B_i}) \bar{C}_R,$$

$$\bar{C}_{RA} = (1 - \sum_{i=1}^m N_{RB_i}) (a - \bar{C}_R), \quad (19)$$

$$\bar{C}_A + \bar{C}_{A+RA} = (1 - \sum_{i=1}^m N_{B_i+RB_i}) a$$

где $\bar{C}_R = \alpha_R a$, а степень диссоциации α_R находится из ее взаимосвязи

$$\alpha_R = \sum_{I=A,B_i} N_{I+RI} / (1 + K_{RI} a \alpha_R), \quad (20)$$

$$(i = 1, \dots, m)$$

с брутто-ионным составом ионита, в соответствии (11) и (13). Ее зависимость от состава равновесного многокомпонентного раствора сильного электролита находится из суммирования (4) по $I = A, B_i$ ($i = 1, \dots, m$) — по уравнению

$$1 - \alpha_R = \langle K_{RI} \rangle a \alpha_R^2 \Leftrightarrow 1 / \alpha_R =$$

$$= 1 / 2 + [1 / 4 + \langle K_{RI} \rangle a]^{1/2} \quad (21)$$

которое является многокомпонентным обобщением закона разбавления Освальда [8] и ранее полученных результатов для бионной формы ионита [6], где

$$\langle K_{RI} \rangle = \sum_{I=A,B_i} K_{RI} N_I =$$

$$= \sum_{I=A,B_i} K_{RI} K_{A,I} n_I / \sum_{I=A,B_i} K_{A,I} n_I, \quad (22)$$

$$(K_{A,A} = 1; i = 1, \dots, m)$$

— статистически усредненная характеристика устойчивости функциональных групп ионита RI с

противоионами I его $(A + \sum_{i=1}^m B_i)$ -формы данного состава.

В случае бинарной ионообменной системы (1—6): ($m = 1$; $I = B_1 = B$) уравнение (20) допускает аналитическое решение в виде явной зависимости степени диссоциации ионита в смешанной бионной форме от его брутто-ионного состава [6].

Для многокомпонентных ионообменных систем ($m > 1$; $I = A, B_1, \dots, B_m$) расчет явной зависимости брутто-степени диссоциации ионита α_R от его брутто-ионного состава $\{N_{A+RA}, N_{B_1+RB_1}, \dots, N_{B_m+RB_m}\}$ осуществляется из компьютерного решения уравнения (20) средствами MS Excel/Подбор параметра [9].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный физико-химически строгий подход позволяет прогнозировать равновесный состав фазы не полностью диссоциирующих неизоселективных ионообменников в условиях устойчивого равновесия с многокомпонентными растворами сильных электролитов (1—6) при не сопоставимо меньших требуемых объемах исходных данных — по сравнению с формальным брутто-ионным описанием [2—3], [10], не позволяющем в режиме реального времени выявлять физико-химически сложную взаимосвязь между составами взаимодействующих фаз (10—17), (20—22) и, тем самым, — управлять разделением ионов на не полностью диссоциирующих ионитах, как наиболее реальных.

Минимум требуемой исходной информации обеспечивается возможностью идентификации необходимых для осуществления прогноза термодинамических констант устойчивости, образуемых фиксированным ионом ионных пар с каждым из противоионов, а также — их межфазного обмена в диссоциированном состоянии: $K_{RA} a; \{K_{RA, RB_i}; K_{A, B_i}\}_{i=1, \dots, m}$ из графо-аналитического решения обратных задач бионных равновесий $\overline{R-A} + B_i - X \Leftrightarrow \overline{R-B}_i + A - X$; $\overline{R} + \overline{I} \Leftrightarrow \overline{RI}$ ($I = A, B_i$) — для каждой пары десорбируемого и сорбируемого противоионов $A-B_i$ при их бинарном обмене ($i = 1, \dots, m$) [6]. Искомой триаде значений термодинамических параметров $K_{RA} a; \{K_{RA, RB_i}; K_{A, B_i}\}$, для каждой пары A и B_i — ионов ($i = 1, \dots, m$), соответствует линейная регрессия с наименьшим отклонением от экспериментальной зависимости брутто-коэффициент разделения $\langle K_{A, B_i} \rangle$ — состав фазы ионита ($N_{B+RB_i} = I - N_A$), в функциональных координатах

натах, вытекающих из решения обратной задачи бионного равновесия [6] средствами MS Excel/ Поиск решения [9].

С другой стороны, в качестве приложения, представление о неполной диссоциации ионита в смешанной многоионной форме с количественным анализом как состава его фазы в целом так и — каждого из составляющих ионит электролитов ($RI + R\bar{I} : I = A, B_i : i = 1, \dots, m$) открывает возможности построения теории управляемого диффузионного транспорта в не полностью диссоциирующих ионообменниках, как наиболее реальных ионопроводящих гетероструктурах, с индивидуальным учетом различных состояний и механизмов переноса конкурирующих ионов внутри фазы ионообменника [11—12], а также условий их разно- и неизоселективного обмена с внешним раствором электролита (10—22) — при любом числе компонентов в ионообменной системе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иониты в химической технологии / Под ред. Б.П. Никольского и П.Г. Романкова. — Л.: Химия, 1982. — 416 с.
2. Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Э. Теоретические основы ионного обмена: Сложные системы. — Л.: Химия, 1986. — 280 с.
3. Солдатов В.С., Бычкова В.А. Ионообменные равновесия в многокомпонентных системах / В.С. Солдатов, В.А. Бычкова — Минск: Наука и техника, 1988. — 360 с.
4. Солдатов В.С. Простые ионообменные равновесия / В.С. Солдатов — Минск: Наука и техника, 1972. — 218 с.
5. Кузьминых В.А., Селеменев В.Ф. Изменение и обращение селективности неполностью диссоциирующего ионита при ионном обмене / В.А. Кузьминых, В.Ф. Селеменев // Теория и практика сорбционных процессов. — Воронеж: Изд-во ВГУ, 2000. — Вып. 26. — С. 195—212.
6. Кузьминых В.А., Селеменев В.Ф. Уравнение электролитической диссоциации ионита в смешанной бионной форме / В.А. Кузьминых, В.Ф. Селеменев // Вестник ВГУ. Серия: химия, биология, фармация. — Воронеж: Изд-во ВГУ, 2006. — № 2. — С. 77—83.
7. Кузьминых В.А., Карпов С.И., Селеменев В.Ф. Особенности кинетики селективного многоионного обмена / В.А. Кузьминых, С.И. Карпов, В.Ф. Селеменев // Сорбционные и хроматографические процессы. — Воронеж: Изд-во ВГУ, 2001. — Т. 1. — Вып. 4. — С. 650—657.
8. Цитович И.К. Аналитическая химия / И.К. Цитович — М.: Колос, 1982. — 320 с.
9. Гельман В.Я. Решение математических задач средствами Excel: Практикум / В.Я. Гельман — СПб.: Питер, 2003. — 240 с.
10. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов: Учебное пособие — М.: Высш. Школа, 1982. — 320 с.
11. Николаев Н.И. Диффузия в мембранах / Н.И. Николаев — М.: Химия, 1980. — 232 с.
12. Знаменский Ю.П., Бычков Н.В. Кинетика ионообменных процессов / Ю.П. Знаменский, Н.В. Бычков — Обнинск: Принтер, 2000. — 204 с.