



УДК 541.183.123

Феномен сверхэквивалентного обмена в частично диссоциирующих ионообменных средах

Кузьминых В.А., Селеменев В.Ф.

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 12.01.2015 г.

Выведено уравнение изотермы сверхэквивалентного бинарного обмена равновзарядных ионов лэнгмюровского вида по Никольскому – с брутто-ионным коэффициентом разделения и сорбционной емкостью, зависящими от концентрации диссоциированных функциональных групп и поглощенного электролита в ионообменнике. Установлена взаимосвязь каждой из этих двух функций состояния с концентрацией и составом равновесного раствора сильного электролита – в зависимости от индивидуальных термодинамических констант необменного поглощения противоионов с коионами из раствора и устойчивости образуемых с фиксированным ионом ионных пар. Показано, что концентрации поглощенного электролита и диссоциированных функциональных групп в ионообменнике изменяются антисимбатно, в полном соответствии с принципом Ле-Шателье.

Полученные результаты могут быть использованы как инструмент 1) идентификации индивидуальных термодинамических констант необменного поглощения противоионов и устойчивости образуемых ионных пар в ионообменнике по изотерме поглощения коионов/электролита из внешнего раствора; 2) расчета изотерм сверхэквивалентного брутто-ионного обмена, диссоциации ионообменника и поглощения электролита; 3) количественного анализа и прогноза равновесного состояния и состава фазы ионообменника в широком диапазоне реальных концентраций и состава внешнего раствора.

Ключевые слова: феноменология, эквивалентный обмен, необменное поглощение, равновесие, изотерма, ионообменник, частичная диссоциация, термодинамические константы, противоион, коион, устойчивость ионных пар, фиксированный ион

Phenomenon of excess equivalent exchange in partially dissociated ion exchange environments

Kuzminykh V.A., Selemenev V.F.

Voronezh State University, Voronezh

The equation of the isotherm in excess of the equivalent of the binary ion exchange Langmuir type by Nikolsky – with gross-ion separation coefficient and sorption capacity, depending on the concentration of dissociated functional groups and the electrolyte absorbed in the ion exchanger was derived. The interconnection of each of these two functions, the state with the concentration and composition of the equilibrium solution of a strong electrolyte – depending on individual absorption nonexchangeable thermodynamic constants to counterions and co-ions from a solution and constants constants of stability of ion pairs was set too. It is shown that the concentration of the electrolyte absorbed and dissociated functional groups in ion exchange change in full accordance with Le Chatelier's principle.

The results can be used as a tool to 1) identify individual thermodynamic constants non exchange sorption and stability of ion pairs formed in ion exchanger based on regression analysis of real absorption isotherm of electrolyte; 2) calculation of isotherms of excess equivalent gross-ion exchange ion exchange,

dissociation of ion exchangers and absorption of the electrolyte; 3) real-time quantitative analysis and prediction of equilibrium state and composition of ion-exchangers over a wide range of concentrations and the actual composition of the external solution.

Keywords: phenomenology, equivalent exchange, non-exchange absorption, equilibrium, isotherm, ion exchanger, partial dissociation, thermodynamic constants, counter-ion, co-ions, stability of ion pairs, fixed ion

Введение

Сверхэквивалентный обмен [1], как эквивалентный обмен ионов, сопровождаемый их необменным поглощением вместе с коионами из внешнего раствора электролита, является наиболее реальным, но теоретически наименее исследованным обменным процессом [1-5]. Так, в известной двухпараметрической модели равновесия сверхэквивалентного обмена Кокотова, ионообменник (ионит) рассматривается несколько односторонне, как раствор сильного электролита [1] и, тем самым, не принимается во внимание такое физико-химически важное свойство реальных ионообменных материалов, как их способность, лишь к частичной диссоциации (не более чем на 30-70% – у сульфокатионитов [3-5]).

Физико-химическая модель

На примере сверхэквивалентного бинарного обмена равнозарядных А и В ионов представлены результаты теоретического анализа особенностей их равновесного распределения при разделении между проточным (или неограниченного объема) раствором тернарного сильного электролита с одним общим коионом X и фазой частично диссоциирующего ионообменника гелевого типа с равномерно распределенными фиксированными ионами R:



в условиях поглощения ионообменником противоионов А, В с их общим коионом X из внешнего раствора электролита

$$\overline{C}_I \overline{C}_X = K_{IX} C_I C_X \quad (I = A, B), \quad (2)$$

и образования противоионами с фиксированными ионами R ионных пар

$$\overline{R} + \overline{I} \Leftrightarrow \overline{RI}: \quad \overline{C}_{RI} = K_{RI} \overline{C}_I \overline{C}_R \quad (I = A, B) \quad (3)$$

различной устойчивости ($K_{RA} \neq K_{RB}$), а также – материального баланса на функциональных группах:

$$a - \overline{C}_R = \sum_{I=A,B} \overline{C}_{RI} \quad (I = A, B) \quad (4)$$

и электронейтральности в обеих фазах:

$$\sum_{I=A,B} C_I = C_X, \quad \sum_{I=A,B} \overline{C}_I = \overline{C}_R + \overline{C}_X. \quad (5)$$

Обозначения: C_I, \overline{C}_I – концентрации I-го иона в диссоциированном состоянии во внешнем растворе электролита и ионите соответственно ($I = A, B, X$); \overline{C}_{RI} – концентрации I-го иона в ассоциированном состоянии в ионите ($I = A, B$).

Обсуждение результатов

Показано, что в отличие от эквивалентной обменной сорбции, суммарная брутто-ионная концентрация в ионообменнике в этих условиях

$$\sum_{I=A,B} \bar{C}_{I+RI} = \sum_{I=A,B} (\bar{C}_I + \bar{C}_{RI}) = a + \bar{C}_X > a, \quad (6)$$

а общая концентрация противоионов в диссоциированном состоянии в ионообменнике

$$\sum_{I=A,B} \bar{C}_I = \bar{C}_R + \bar{C}_X = \sum_{I=A,B} \alpha_I \bar{C}_{I+RI} = \sum_{I=A,B} \bar{C}_{I+RI} / (1 + K_{RI} \bar{C}_R) > \bar{C}_R \quad (7)$$

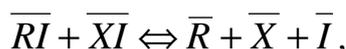
– независимо от его брутто-ионного состава:

$$\bar{C}_{I+RI} = \bar{C}_I + \bar{C}_{RI} \quad (I = A, B) \quad (8)$$

[3, 6] и индивидуальных термодинамических характеристик устойчивости пара-ионного образования $\{K_{RI} (I = A, B)\}$, где

$$\alpha_I = \bar{C}_I / \bar{C}_{I+RI} = \bar{C}_I / \bar{C}_I (1 + K_{RI} \bar{C}_R) = 1 / (1 + K_{RI} \bar{C}_R) \quad (9)$$

– степень диссоциации смеси частично диссоциирующего высокомолекулярного и сильного низкомолекулярного электролитов с противоионом I :



выражающая коэффициент активности I -го иона ($I = A, B$) в равновесной частично диссоциируемой ионообменной среде, какую представляет рассматриваемый ионообменник [3, 6].

При этом концентрации, представляющие неэквивалентную обменную сорбцию низкомолекулярного сильного электролита (\bar{C}_X) и диссоциацию функциональных групп ионообменника (\bar{C}_R), связаны условиями равновесия межфазного обмена низкомолекулярным электролитом:

$$(\bar{C}_R + \bar{C}_X) \bar{C}_X = C_X \sum_{I=A,B} K_{IX} C_I \quad (10)$$

– согласно (2, 4) и – диссоциации/ассоциации функциональных групп в фазе ионообменника:

$$(a - \bar{C}_R) \bar{C}_X = C_X \bar{C}_R \sum_I K_{RI} K_{IX} C_I \quad (11)$$

– в соответствии с (2-4).

Совместное рассмотрение условий (9-10) приводит к выражению концентрации ионизированных функциональных групп (\bar{C}_R) как функции концентрации поглощенного низкомолекулярного электролита (\bar{C}_X) в явном виде:

$$\bar{C}_R = a \bar{C}_X / (\bar{C}_X + C_X \sum_I K_{RI} K_{XI} C_I) = C_X \sum_I K_{XI} C_I / \bar{C}_X - \bar{C}_X, \quad (12)$$

и – обратно:

$$\bar{C}_X = C_X (\sum_I K_{RI} K_{IX} C_I) \bar{C}_R / (a - \bar{C}_R) = \frac{\sum_I K_{IX} C_I}{\sum_I K_{RI} K_{IX} C_I} \frac{a - \bar{C}_R}{\bar{C}_R} - \bar{C}_R. \quad (13)$$

Из двойственного выражения (11), следует, что концентрация коионов \bar{C}_X , как характеристика одной из диссоциированных электролитических составляющих фазы ионообменника, связана с факторами влияния рассматриваемой системы:

$$\{a, C_X, C_I, C_J, K_{IX}, K_{RI} : I = A, B\} \quad (14)$$

кубическим уравнением

$$\bar{C}_X^3 + (a + C_X \sum_I K_{RI} K_{IX} C_I) \bar{C}_X^2 = (C_X \sum_I K_{IX} C_I) (\bar{C}_X + C_X \sum_I K_{RI} K_{IX} C_I), \quad (15)$$

аналитическое решение которого может быть представлено (по аналогии с [6]) явной тригонометрической функцией, позволяющей установить прямую зависимость концентрации поглощенного электролита от факторов влияния по значениям их определяющих термодинамических параметров (13).

Физико-химическая особенность рассматриваемых систем (1-10), как наиболее приближенных к реальным, заключается в том, что при разной устойчивости образуемых ионных пар $K_{RA} \neq K_{RB}$, наряду с межфазным обменом ионами в диссоциированном состоянии:

$$\bar{C}_B / \bar{C}_A = K_{A,B} (C_B / C_A) : K_{A,B} = K_{BX} / K_{AX} \quad (16)$$

имеет место обмен противоионами внутри фазы ионообменника:

$$\bar{C}_{RB} / \bar{C}_{RA} = \bar{K}_{A,B} (\bar{C}_B / \bar{C}_A) : \bar{K}_{A,B} = K_{RB} / K_{RA} \quad (17)$$

– между его диссоциированной и не диссоциированной электролитическими составляющими с коэффициентом $\bar{K}_{A,B} \neq 1$. Тем самым межфазное разделение ионов между внешним раствором электролита и ионообменником может быть представлено как осуществляемое с этими двумя различными по степени диссоциации составляющими фазы ионообменника парциально – по двум разным механизмам с разными по физико-химическому смыслу и числовыми значениями коэффициентами разделения:

$$K_{B/A} = K_{A,B} = K_{BX} / K_{AX} = (\bar{C}_B / \bar{C}_A) / (C_B / C_A)$$

и

$$\bar{K}_{B/A} = K_{A,B} \bar{K}_{A,B} = K_{BX} K_{RB} / K_{AX} K_{RA} = (\bar{C}_{RB} / \bar{C}_{RA}) / (C_B / C_A)$$

а его изотерму – через статистическое усреднение изотерм сорбции полярно различными по диссоциации составляющими фазы ионообменника

$$\bar{C}_{B+RB} / (a + \bar{C}_X) = \alpha_{R+X} \frac{K_{B/A} C_B}{C_X + (K_{B/A} - 1) C_B} + (1 - \alpha_{R+X}) \frac{\bar{K}_{B/A} C_B}{C_X + (\bar{K}_{B/A} - 1) C_B} \quad (18)$$

со статистическими весовыми вкладами

$$\alpha_{R+X} = (\bar{C}_R + \bar{C}_X) / (a + \bar{C}_X) \text{ и } 1 - \alpha_{R+X} = (a - \bar{C}_R) / (a + \bar{C}_X) \quad (19)$$

– для диссоциированной и недиссоциированной составляющей фазы ионообменника соответственно. При этом описание равновесия также может быть выражено относительно брутто-ионных концентраций изотермой ионообменной сорбции лэнгмюровского вида:

$$\bar{C}_{B+RB} / (a + \bar{C}_X) = \frac{\langle K_{B/A} \rangle C_B}{C_X + (\langle K_{B/A} \rangle - 1) C_B} \quad (20)$$

с брутто-ионным коэффициентом разделения

$$\langle K_{B/A} \rangle = (\bar{C}_{B+RB} / \bar{C}_{A+RA}) / (C_B / C_A) = K_{A,B} (1 + K_{RB} \bar{C}_R) / (1 + K_{RA} \bar{C}_R), \quad (21)$$

зависимость которого от факторов влияния (13) определяется по решению кубического уравнения (14) в соответствии с (11) выражением

$$\bar{C}_R = C_X \sum_I K_{XI} C_I / \bar{C}_X - \bar{C}_X. \quad (22)$$

Из этого выражения также видно, что концентрации поглощенного электролита и диссоциированных функциональных групп в ионообменнике изменяются антисимбатно, что находится в полном соответствии с принципом Ле-Шателье и позволяет снять основные существующие противоречия между теорией Доннана и данными эксперимента [1-2].

Заключение

Таким образом, выведено уравнение изотермы бинарного сверхэквивалентного обмена равнозарядных ионов лэнгмюровского вида по Никольскому – с брутто-ионным коэффициентом разделения, зависящим от полноты диссоциации функциональных групп, а также выявлена возможность ее представления в виде статистического усреднения изотерм сорбции диссоциированной и недиссоциированной составляющих фазы ионообменника; установлена зависимость концентраций поглощенного электролита и диссоциированных функциональных групп от концентрации и состава внешнего раствора электролита, а также от индивидуальных термодинамических констант поглощения противоионов вместе с коионами из внешнего раствора и устойчивости образуемых ионных пар с фиксированными ионами.

Показано, что концентрации поглощенного электролита и диссоциированных функциональных групп в ионообменнике изменяются антисимбатно, что находится в полном соответствии с принципом Ле-Шателье, и тем самым позволяет снять существующие противоречия между теорией Доннана и экспериментальными данными.

Полученные результаты могут быть использованы как инструмент идентификации термодинамических констант поглощения электролита и устойчивости образуемых ионных пар в ионообменнике $\{K_{IX}, K_{RI} : I = A, B\}$ из решения обратных задач к уравнению (14) стандартными статистическими методами регрессионного анализа в среде Excel [7] – с последующим количественным анализом/прогнозом равновесного состояния фазы ионообменника $(\bar{C}_X, \bar{C}_R, \bar{C}_R + \bar{C}_X, a - \bar{C}_R, a + \bar{C}_X)$ и состава каждой из составляющих его фазы $(\bar{C}_I, \bar{C}_{RI} : I = A, B)$ в широком диапазоне реальных концентраций внешнего раствора электролита $(C_X, C_I : I = A, B)$ и – режиме реального времени.

Список литературы

1. Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Э. Теоретические основы ионного обмена: Сложные системы. Л.: Химия, 1986. 280 с.
2. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
3. Кузьминых В.А., Селеменев В.Ф. Разделение ионов при неполной диссоциации взаимодействующих фаз в ионообменной системе // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7. Вып. 5. С. 764-773.

4. Знаменский Ю.П., Бычков Н.В. Кинетика ионообменных процессов. Обнинск. 2000. 204 с.

5. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М. Наука, 1996. 392 с.

6. Кузьминых В.А., Селеменев В.Ф. Уравнение электролитической диссоциации

ионита в смешанной бионной форме // Вестник ВГУ. Серия: Химия, биология, фармация. 2006. Т. 1. №2. С. 77-83.

7. Гельман В.Я. Решение математических задач средствами Excel: Практикум. СПб.: Питер, 2003. 240 с.

References

1. Kokotov Yu.A., Zolotarev P.P., El'kin G.E. Teoreticheskie osnovy ionnogo obmena: Slozhnye sistemy [Theoretical basis of ion exchange: Complex Systems]. L.: Khimiya, 1986, 280 p.

2. Kokotov Yu.A., Pasechnik V.A. Ravnovesie i kinetika ionnogo obmena [The equation of the electrolytic dissociation of the ion exchanger in the form of smeshannoy biionnoy]. L.: Khimiya, 1970, 336 p.

3. Kuz'minykh V.A., Selemenev V.F. Razdelenie ionov pri nepolnoj dissotsiatsii vzaimodejstvuyushhikh faz v ionoobmennoj sisteme [Razdelenie ions with incomplete dissociation of the interacting phases in the ion exchange system], Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy, 2007, No. 5, pp. 764-773.

4. Znamenskij Yu.P., Bychkov N.V. Kinetika ionoobmennykh protsessov [The kinetics of ion exchange processes]. Obninsk, 2000, 204 p.

5. Zabolotskij V.I., Nikonenko V.V. Perenos ionov v membranakh [The ion transport membranes]. M., Nauka, 1996, 392 p.

6. Kuz'minykh V.A., Selemenev V.F. Uravnenie ehlektroliticheskoy dissotsiatsii ionita v smeshannoj biionnoj forme [The equation of the electrolytic dissociation of the ion exchanger in the form of smeshannoy biionnoy], Vestnik VGU, Seriya: KHimiya, biologiya, farmatsiya. 2006, No 2, pp. 77-83.

7. Gel'man V.YA. Reshenie matematicheskikh zadach sredstvami Excel: Praktikum [The decision of mathematical problems by means of Excel: Practicum], SPb.: Piter, 2003, 240 p.

Кузьминых Виталий Аркадьевич – к.х.н., ведущий инженер кафедры аналитической химии, химический факультет, Воронеж, тел. (473) 2089-32

Селеменев Владимир Федорович – д.х.н., профессор, зав. каф. аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (473) 220-89-32

Kuzminykh Vitaly A. – Ph.D, leading engineer, Department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh; e-mail: vitalyku2011@yandex.ru

Selemenev Vladimir F. – the professor, head of the department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, e-mail: common@chem.vsu.ru