

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА СМЕСЕЙ КАРБОКСИЛЬНОГО КАТИОНИТА СГ-1 С ВОДОЙ

Рабинович И. В., Крылов Е. А.

Описаны калориметрические методы отдельного определения «связанной» (гидратационной) и «свободной» воды в ионитах и результаты применения их к набухшему карбоксильному катиониту СГ-1 в водородной и натриевой форме. Впервые обнаружено явление расстеклования ионита вследствие его гидратации. Определены термодинамические характеристики процесса смешения указанных форм катионита СГ-1 с водой при 298 К.

Разработка методов разграничения «связанной» (гидратационной) и «свободной» воды в набухших ионитах, исследование термодинамических характеристик смешения их с водой представляет собой проблему, важную для теории и технологии процессов ионного обмена [1, 2].

В настоящей работе впервые для изучения термодинамики систем ионит — вода применен метод адиабатической калориметрии: измерение температурной зависимости теплоемкости, определение температур и энтальпий физических переходов.

Измерения теплоемкости проводили в вакуумном адиабатическом калориметре по методике [3]. В области 12–80 К погрешность измерений составляла 0,5–1%, а в области 80–330 К — 0,3–0,5%.

Катионит СГ-1 — сополимер метакриловой кислоты и диметакрилата триэтиленгликоля (7 вес.%) тщательно очищали от примесей мономеров и железа по методике [4]. Полная обменная емкость его $9,70 \cdot 10^{-3}$ кг-экв/кг безводного катионита (Н-формы). Натриевую форму получали из водородной путем ионного обмена динамическим методом в водном растворе гидроксида и хлорида натрия суммарной нормальности по натрию 0,5 и рН 11. При отмывке продукта от указанного раствора были приняты все меры [5] для предотвращения его гидролиза. Содержание натрия в 1 кг безводной натриевой формы СГ-1 при полном замещении карбоксильного водорода составляло $8,0 \cdot 10^{-3}$ кг-экв/кг.

Смеси СГ-1 с различными количествами воды готовили выдерживанием катионита в парах воды в течение различного времени. Суммарное количество воды в образцах ионита определяли по разности их масс в набухшем и безводном состояниях [5].

По данным ЯМР [6, 7], установлено, что при охлаждении набухших ионитов до 273 К часть содержащейся в них свободной воды вымораживается. Манком с соавт. [7] методом ЯМР по изменению интенсивности трансляционного движения молекул воды при 273 К определено количество гидратационной воды в катионите КУ-2.

Нами для определения количеств гидратационной и свободной воды в катионите СГ-1 применен калориметрический метод — определение энтальпии плавления массы кристаллов свободной воды, образующихся при 273 К.

Образец набухшего катионита с определенной массой каждого компонента помещали в калориметрическую ампулу вакуумной адиабатической установки и охлаждали его до 80 К, при этом свободная вода закристаллизовывалась. При последующем нагревании образца при измерении теплоемкости (C_p) на графиках $C_p = f(T)$ при 273 К ($T_{пл}$) наблюдали аномалию этой функции, обусловленную плавлением свободной воды (рис. 1, а). Методом непрерывного ввода энергии в калориметр от некоторой температуры $T_n < T_{пл}$ до температуры $T_k > T_{пл}$ определяли энтальпию плавления $\Delta H_{пл}$ всего количества кристаллов с точностью $\sim 1\%$ по методике [3]

$$\Delta H_{пл} = Q - \int_{T_n}^{T_k} C_k^0 dT - \int_{T_n}^{T_{пл}} C_p^{0'} dT - \int_{T_{пл}}^{T_k} C_p^{0''} dT,$$

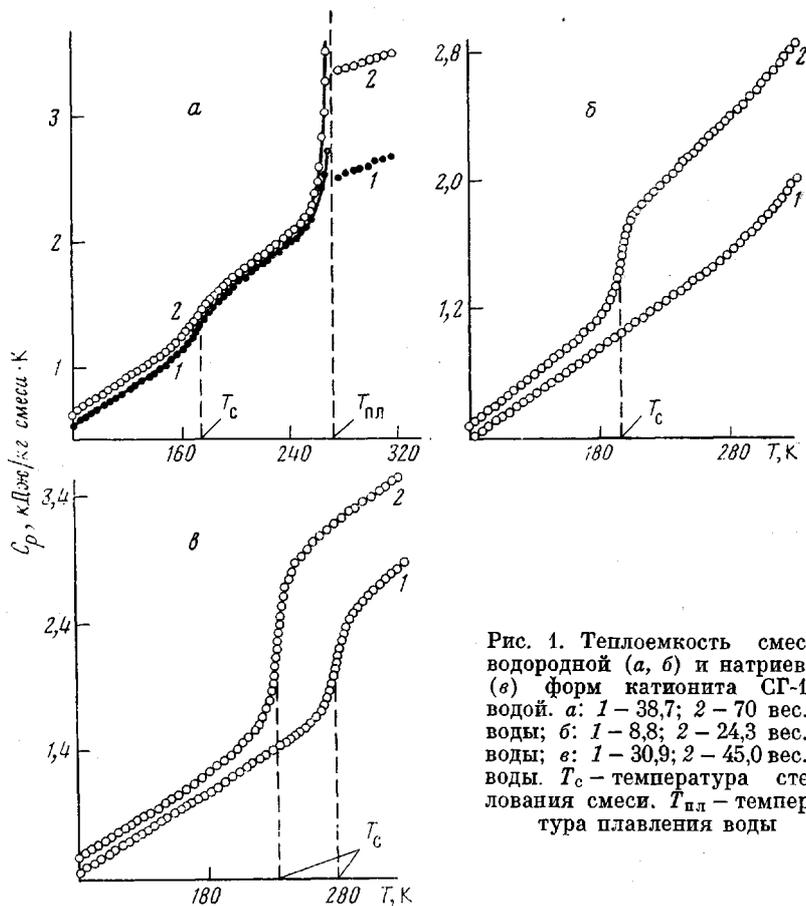


Рис. 1. Теплоемкость смесей водородной (а, б) и натриевой (в) форм катионита СГ-1 с водой. а: 1 — 38,7; 2 — 70 вес. % воды; б: 1 — 8,8; 2 — 24,3 вес. % воды; в: 1 — 30,9; 2 — 45,0 вес. % воды. T_c — температура стеклования смеси. $T_{пл}$ — температура плавления воды

где Q — количество энергии, введенной в калориметр между T_n и T_k ; C_k^0 — энергетический эквивалент калориметра; C_p^0 и C_p^0 — теплоемкость всей массы образца ниже и выше $T_{пл}$ соответственно.

По отношению величины $\Delta H_{пл}$ к удельной энтальпии плавления воды [8] вычисляли количество закристилизовавшейся в образце воды. По разности масс всей воды в образце и закристилизовавшейся части ее определяли количество гидратационной воды при 273 К.

Как для Н-, так и для Na-формы СГ-1 это было сделано для нескольких образцов с различным общим содержанием воды (табл. 1), причем для одной и той же формы катионита результаты, полученные для разных образцов, совпали с точностью $\sim 1\%$.

Суммарное содержание воды в равновесно набухших Н- и Na-формах СГ-1 составляет $52,8 \pm 0,5$ и $77,1 \pm 0,7$ вес. % соответственно (средние значения результатов для пяти образцов, 273 К). Следовательно, учитывая данные табл. 1, равновесное содержание свободной воды в тех же формах СГ-1 при 273 К составляет $17,9 \pm 0,2$ и $27,0 \pm 0,3$ вес. % соответственно. В расчете на 1 усл. кг-эquiv соответствующей формы катионита (масса его, содержащая 1 кг-эquiv ионогенных групп для Н-формы 103, для Na-формы — 125 кг) количество гидратационной и свободной воды в водородной форме СГ-1 соответственно составило $3,07 \pm 0,01$ и $3,35 \pm 0,03$ кг-молей, а для Na-формы эти величины равны $7,02 \pm 0,02$ и $16,4 \pm 0,2$ кг-молей. Сильное различие Н- и Na-форм СГ-1 по содержанию в них гидратационной и свободной воды обусловлено в основном тем, что первая диссоциирована очень слабо [9], а вторая — практически полностью [1].

Кроме плавления закристилизовавшейся свободной воды на графиках $C_p = f(T)$ гидратированных образцов СГ-1 проявился еще один физический переход — расстеклование (рис. 1). Температуры расстеклования T_c определяли по точкам излома крупномасштабных графиков $S^\circ(T) - S^\circ(80) =$

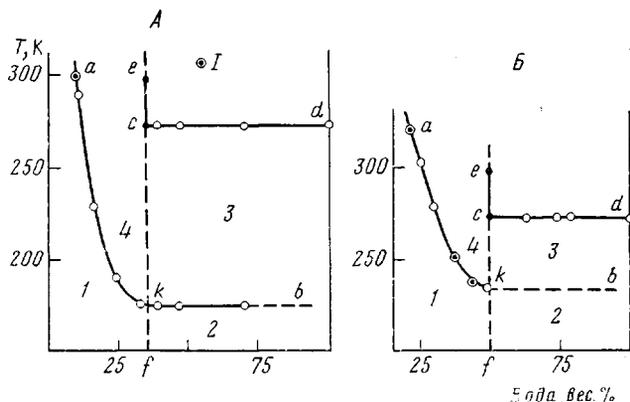


Рис. 2. Диаграмма физических состояний смесей водородной (А) и натриевой (Б) форм катионита СГ-1 с водой. Области 1 и 4 – гидратированный катионит в стеклообразном (1) и высокоэластическом состоянии (4), 2 и 3 – смеси кристаллов воды (свободной) с гидратированным катионитом в стеклообразном (2) и высокоэластическом состоянии (3). Точки *e* и *c* соответствуют количеству гидратационной воды в катионите (*c* – рассчитана по энтальпии плавления массы свободной воды в образце, *e* – из calorиметрических данных по концентрационной зависимости химического потенциала воды). Кривая *akb* – концентрационная зависимость температуры стеклования смеси, *cd* – линия плавления воды (свободной). *I* – точка кривой *akb*, полученная методом ДТА

$$= \left(\int_{80}^T C_p^\circ d \ln T \right) = f(T). \text{ Расстеклование катионита объясняется тем, что гид-}$$

ратация его карбоксильных групп приводит к ослаблению межцепного взаимодействия. Ввиду этого чем больше степень гидратации, тем ниже T_g .

На построенных диаграммах физических состояний смесей катионит – вода (рис. 2) кривая *akb* описывает зависимость T_g ионита от содержания в нем воды, *cd* – линия плавления свободной воды, *ckf* отделяет область гидратированного катионита от области смеси кристаллов воды (свободной) с гидратированным СГ-1.

Ранее авторами работы [10] измерена энтальпия смешения Н- и На-форм СГ-1 с водой при 298 К. С целью вычисления энтропии тех же процессов (за вычетом ее значения при $T=0$ К) в данной работе измерена теплоемкость в области 12–330 К этих форм катионита в безводном и полностью гидратированном состоянии, а также ряда образцов СГ-1 с различным содержанием воды, меньшим и большим предела гидратации (табл. 2 и 3; рис. 1). От 12 до 0 К теплоемкость экстраполировали по T^3 -закону Дебая. Энтропию образцов и энтропию смешения катионита с водой в расчете на 1 кг смеси определяли по формулам

$$S^\circ(T) - S^\circ(0) = \int_0^T C_p^\circ d \ln T$$

$$\Delta S_{mix}^\circ = [S^\circ(T) - S^\circ(0)]_3 - w_2 [S^\circ(T) - S^\circ(0)]_2 - w_1 [S^\circ(T) - S^\circ(0)]_1,$$

а энтропию смешения в расчете на условный кг-экв катионита – по формуле

$$\Delta S_{mix}^\circ = \frac{\Delta S_{mix}^\circ}{w_1} \cdot \Theta,$$

где подстрочные индексы 1 и 3 относятся к безводной и к содержащей воду Н- или На-форме СГ-1, а индекс 2 – к воде; w_1 , w_2 – весовые доли соответственно полимера и воды в их смесях; Θ – условный кг-экв. Величина $S^\circ(298)$ для воды взята из работы [8].

Данные опытов по определению гидратационной воды в СГ-1 при 273 К

| Образец | Масса образца, $m_0 \cdot 10^{-3}$, кг | Суммарная масса воды, $m_p \cdot 10^{-3}$, кг | Энтальпия плавления закристаллизовавшейся части воды, кДж | | Масса закристаллизовавшейся воды, $m_{кр} \cdot 10^{-3}$, кг | Количество гидратационной воды, вес. % |
|-------------------------|---|--|---|------------------|---|--|
| | | | в отдельных опытах | среднее значение | | |
| Водородная форма | | | | | | |
| 1 | 4,0810 | 1,5790 | 0,075 | 0,075 | 0,226 | 35,0 |
| | 4,0810 | 1,5790 | 0,075 | | | |
| | 4,0810 | 1,5790 | 0,076 | | | |
| 2 | 3,7830 | 1,7780 | 0,234 | 0,234 | 0,705 | 34,8 |
| | 3,7830 | 1,7780 | 0,234 | | | |
| | 3,7830 | 1,7780 | 0,236 | | | |
| 3 | 6,6361 | 4,6391 | 1,18 | 1,18 | 3,55 | 34,9 |
| | 6,6361 | 4,6391 | 1,18 | | | |
| | 6,6361 | 4,6391 | 1,19 | | | |
| Среднее | | | | | | 34,9±0,1 |
| Натриевая форма | | | | | | |
| 1 | 4,5675 | 2,8670 | 0,381 | 0,384 | 1,15 | 50,1 |
| | 4,5675 | 2,8670 | 0,385 | | | |
| | 4,5675 | 2,8670 | 0,387 | | | |
| 2 | 6,3422 | 4,7120 | 1,02 | 1,03 | 3,07 | 50,0 |
| | 6,3422 | 4,7120 | 1,03 | | | |
| | 6,3422 | 4,7120 | 1,03 | | | |
| 3 | 7,5945 | 5,9544 | 1,43 | 1,43 | 4,40 | 50,1 |
| | 7,5945 | 5,9544 | 1,43 | | | |
| | 7,5945 | 5,9544 | 1,44 | | | |
| Среднее | | | | | | 50,1±0,1 |

Таблица 2

Теплоемкость смесей катионита СГ-1 с водой

| Т, К | Значение C_p° , кДж/г смеси·К | | | | | |
|--------|--------------------------------------|------------------|----------------|--------------------|----------------|----------------|
| | водородная форма | | | натриевая форма | | |
| | безводный катионит | 11,4 вес. % воды | 32 вес. % воды | безводный катионит | 14 вес. % воды | 50 вес. % воды |
| 12 | 0,0165 | 0,0172 | 0,0224 | 0,00782 | 0,00445 | 0,00813 |
| 50 | 0,2365 | 0,2240 | 0,3025 | 0,1595 | 0,2050 | 0,3020 |
| 90 | 0,4150 | 0,4820 | 0,6040 | 0,4145 | 0,5005 | 0,6445 |
| 130 | 0,6040 | 0,7150 | 0,8410 | 0,7085 | 0,7820 | 0,8875 |
| 170 | 0,7915 | 0,9490 | 1,145 | 0,9385 | 0,9915 | 0,135 |
| 210 | 0,9765 | 1,175 | 1,755 | 1,135 | 1,195 | 1,180 |
| 250 | 1,160 | 1,415 | 2,060 | 1,330 | 1,415 | 2,675 |
| 290 | 1,375 | 1,750 | 2,470 | 1,530 | 1,640 | 3,260 |
| 298,15 | 1,430 | 1,825 | 2,550 | 1,575 | 1,690 | 3,355 |
| 330 | 1,685 | 2,065 | 2,850 | 1,730 | 1,850 | 3,615 |

По уравнению Гиббса — Гельмгольца вычисляли энергию смешения Гиббса. По формуле

$$\Delta\mu_2^\circ = \left[\frac{\partial (\Delta G_{mix}^\circ)}{\partial n_2} \right]_{n_1=1, T, p}$$

где n_1 — число кг-молей воды, приходящееся на условный кг-экв катионита, рассчитывали изменение химического потенциала воды при смешении ее с катионитом. Результаты расчетов приведены в табл. 4 и на рис. 3

Энтропия смесей катионита СГ-1 с водой

| Т, К | Значение $S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0)$, кДж/кг смеси · К | | | | | |
|--------|---|------------------|----------------|--------------------|----------------|----------------|
| | водородная форма | | | натриевая форма | | |
| | безводный катионит | 11,4 вес. % воды | 32 вес. % воды | безводный катионит | 14 вес. % воды | 50 вес. % воды |
| 12 | 0,00555 | 0,00625 | 0,00751 | 0,00265 | 0,00148 | 0,00275 |
| 50 | 0,1460 | 0,1315 | 0,1840 | 0,0825 | 0,0835 | 0,1375 |
| 90 | 0,3335 | 0,3320 | 0,4465 | 0,2575 | 0,2880 | 0,4235 |
| 130 | 0,5185 | 0,5515 | 0,7095 | 0,4730 | 0,5215 | 0,7025 |
| 170 | 0,7050 | 0,7725 | 0,9705 | 0,6930 | 0,7585 | 0,9725 |
| 210 | 0,8915 | 0,9965 | 1,270 | 0,9125 | 0,9865 | 1,245 |
| 250 | 1,075 | 1,220 | 1,605 | 1,115 | 1,215 | 1,585 |
| 290 | 1,265 | 1,455 | 1,945 | 1,335 | 1,440 | 2,035 |
| 298,15 | 1,305 | 1,505 | 2,015 | 1,380 | 1,485 | 2,130 |
| 330 | 1,460 | 1,695 | 2,290 | 1,550 | 1,665 | 2,375 |

Таблица 4

Термодинамическая функция смешения катионита СГ-1 с водой при 298 К

| n_2 , кг-молей воды на 1 усл. кг-экв катионита (вес. %) | $-\Delta H^{\circ} \cdot 10^{-3}$ | $-\Delta \Delta S^{\circ} \cdot 10^{-3}$ | $-\Delta G^{\circ} \cdot 10^{-3}$ | $-\Delta \mu_2^{\circ} \cdot 10^{-3}$, кДж/кг-моль H_2O |
|---|-----------------------------------|--|-----------------------------------|--|
| | кДж/усл. кг-экв катионита | | | |
| Водородная форма | | | | |
| 0,30 (5,0) | 3,7 | 1,29 | 2,4 | 4,3 |
| 0,55 (8,8) | 5,9 | 2,65 | 3,2 | 3,0 |
| 0,73 (11,4) | 7,3 | 3,35 | 3,9 | 2,3 |
| 1,30 (18,5) | 9,4 | 4,70 | 4,7 | 1,05 |
| 1,84 (24,3) | 9,9 | 4,85 | 5,0 | 0,49 |
| 2,69 (32,0) | 10,4 | 5,30 | 5,1 | 0,082 |
| 3,60 (38,7) | 10,5 | 5,30 | 5,2 | 0,00 |
| 5,08 (47,0) | 10,5 | 5,30 | 5,2 | 0,00 |
| 13,3 (70,0) | 10,6 | 5,30 | 5,3 | 0,00 |
| Натриевая форма | | | | |
| 0,37 (5,1) | 7,0 | 2,63 | 4,4 | 9,2 |
| 1,13 (14,0) | 20,5 | 10,7 | 9,8 | 5,4 |
| 2,33 (25,1) | 36,3 | 21,0 | 15,3 | 2,8 |
| 3,10 (30,9) | 43,8 | 26,2 | 17,6 | 2,1 |
| 5,67 (45,0) | 55,3 | 36,5 | 18,8 | 0,58 |
| 6,94 (50,0) | 56,9 | 37,8 | 19,1 | 0,042 |
| 11,6 (62,5) | 57,6 | 38,3 | 19,3 | 0,00 |
| 20,1 (74,3) | 57,9 | 38,6 | 19,3 | 0,00 |
| 25,2 (78,4) | 58,0 | 38,6 | 19,4 | 0,00 |

и 4. Энтальпия и энтропия изученных процессов отрицательны и значительны по абсолютной величине, что соответствует сильному взаимодействию компонентов. Большое различие абсолютных значений одинаковых функций разных форм катионита обусловлено различием степени диссоциации их.

Экстраполяцией кривых $\Delta \mu_2^{\circ} = f(n_2)$ (рис. 4) к значению $\Delta \mu_2^{\circ} = 0$ определяли предельное количество воды, взаимодействующей с катионитом при 298 К. Эта величина составляет $3,1 \pm 0,1$ и $7,2 \pm 0,2$ кг-молей на усл. кг-экв H- и Na-формы СГ-1 соответственно. Сравнение полученных результатов с соответствующими данными табл. 1 (для 273 К) показывает, что их различие находится в пределах ошибки определения. Следовательно, влияние присутствия свободной воды в гидратированном катионите на его термодинамические функции находится в пределах ошибок определения их (несколько процентов) по калориметрическим данным. Иначе говоря, взаимодействие катионита со свободной водой весьма мало по срав-

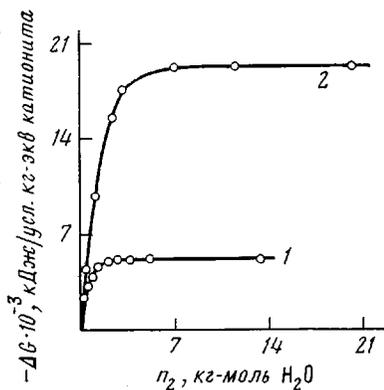


Рис. 3

Рис. 3. Изменение энергии Гиббса смешения водородной и натриевой формы катионита СГ-1 с водой в расчете на усл. кг-экв катионита в зависимости от числа кг-моль воды, приходящегося на усл. кг-экв катионита, при 298 К: 1 – Н-, 2 – Na-форма

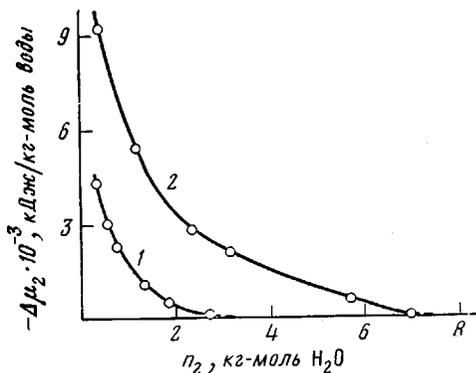


Рис. 4

Рис. 4. Изменение химического потенциала воды при смешении ее с катионитом СГ-1 при 298 К: 1 – Н-, 2 – Na-форма

нению с его взаимодействием с гидратационной водой. Это заключение вполне соответствует тому, что ниже 273 К вся свободная вода вымораживается (гидратационная вода не вымораживается) и не влияет на стеклование катионита, связанное с существенным изменением межцепного взаимодействия в нем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гельферих Ф. Иониты. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 490 с.
2. Солдатов В. С. Простые ионообменные равновесия. Минск: Наука и техника, 1972. 224 с.
3. Лебедев В. В., Литягов В. Ф. В кн.: Термодинамика органических соединений. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1976, вып. 5, с. 89.
4. Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
5. Крылов Е. А. Дис. на соискание. уч. ст. канд. хим. наук. Горький: ГГУ, 1980. 165 с.
6. Николаев Н. И., Григорьева Г. А., Шапегько Н. И., Архипов В. А. Докл. АН СССР, 1971, т. 198, № 2, с. 369.
7. Манк В. В., Гребенюк В. Д., Зубенко И. Ф., Куриленко О. Д. Журн. физ. химии, 1973, т. 47, № 6, с. 1510.
8. Термические константы веществ/Под ред. Глушко В. П. М.: Наука, 1965, вып. 1, с. 144.
9. Назаров П. П., Чуваева Э. А., Чмутов К. В. Журн. физ. химии, 1969, т. 43, № 8, с. 2096.
10. Крылов Е. А., Рабинович И. Б., Цветков В. Г. Журн. физ. химии, 1980, т. 54, № 10, с. 2709.

Научно-исследовательский институт химии при Горьковском государственном университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию 8.VII.1983

THERMODYNAMICS OF CARBOXYL CATIONITE SG-1 — WATER MIXTURES

Rabinovich I. B., Krylov Ye. A.

Summary

Calorimetric methods of separated determination of «bound» (hydrate) and «free» water in ionites and results of their application to swelled carboxyl cationite SG-1 in hydrogen and sodium forms are described. The phenomenon of devitrification of ionite as a result of its hydration has been firstly observed. Thermodynamic characteristics of mixing of hydrogen and sodium forms of cationite SG-1 with water at 298 K were determined.