

## РАСТВОРЫ

УДК 541.64:532.77

© 1992 г. В. М. Перелыгин, А. Н. Амелин, Ю. С. Перегудов

### ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ЗАРЯДОВ И РАЗМЕРОВ ПРОТИВОИОННОВ НА ЭНЕРГЕТИКУ РАЗБАВЛЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Калориметрически определены энталпии разбавления  $\Delta H_p$  растворов полистиролсульфонатов при 298 К. Рассмотрено влияние размера и заряда противоионов на  $\Delta H_p$  полиэлектролитов. Проведено сравнение экспериментальных результатов с теоретическими моделями полиэлектролитов. На зависимостях  $\Delta H_p$  от количества молей воды, приходящихся на 1 моль полиэлектролита, отмечено наличие «гидратационного феномена».

Растворы полиэлектролитов могут быть использованы как удобные модели для исследования процессов разбавления, конкурентных реакций ионного обмена и предсказания селективности ионообменников. Это обусловлено тем, что водорастворимые полиэлектролиты, являясь аналогами ионитов, не содержат сшивки. Поэтому исключаются явления, связанные с ее влиянием. В качестве такого модельного вещества использовали полистиролсульфокислоту (ПССК) в различных солевых формах. Интересную информацию для решения вопроса селективности дают исследования тепловых эффектов, сопровождающих разбавление и набухание полиэлектролитов. Однако в литературе имеются сведения о теплотах разбавления полиэлектролитов, содержащих противоионы только щелочных и щелочноzemельных металлов.

ПССК получали сульфированием ПС с  $M=2 \cdot 10^5$  [1]. Чистоту ПССК контролировали спектрофотометрически (спектрофотометр СФ-24, максимум светопоглощения 261 нм). Полистиролсульфонаты щелочных металлов получали нейтрализацией до экстремума на дифференциальной кривой pH – концентрация раствора ПССК растворами щелочей. Полистиролсульфонаты (ПСС) других металлов получали ионообменным методом, для этого пропускали раствор ПССК через колонку, заполненную ионитом КУ-2 в соответствующей металлической форме. Растворы ПССК и солей очищали диализом через целлофановую мембрану. Контроль осуществлялся по электропроводности дистиллированной воды, контактирующей с полиэлектролитом через мембранны. Растворы полиэлектролитов концентрировали на роторном вакуумном испарителе. Железную форму получали с эквивалентными долями ПССК 0,4 и 0,67. Водородный показатель растворов полистиролсульфонатов натрия 5,5, калия – 5,0, серебра – 3,0, меди – 5,0, свинца – 4,5, железа (0,4) – 3,5, железа (0,67) – 2,0.

Калориметрические измерения проводили на дифференциальном теплопроводящем микрокалориметре МИД-200 при 298 К. В ячейку калориметра помещали 30 мл раствора полиэлектролита и отдельно в лодочке 10 мл воды. После статирования системы растворы перемешивали и производили запись энерговыделения процесса разбавления. Затем растворы последовательно разбавляли.

Процесс разбавления полиэлектролитов включает изменение электростатического и незелектростатического взаимодействий. Согласно ячеекной модели по Лифсону – Качальскому [2], электростатическая энталпия разбавления раствора полиэлектролита

$$H_s = \frac{z_1 RT}{z_2 \lambda} \left[ (1 + \beta^2) \gamma + \ln \frac{(1 - \lambda)^2 - \beta^2}{1 - \beta^2} + \lambda \right] \times \\ \times \left( 1 + \frac{T}{D} \frac{dD}{dT} \right) + \frac{z_1 RT}{2z_2 \lambda} \left[ 1 - \beta^2 - \frac{2\lambda e^{2\gamma}}{e^{2\gamma} - 1} \right] \left( \frac{T}{V} \frac{dV}{dT} \right)_p. \quad (1)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T=298$  К,  $z_1$  и  $z_2$  – заряды противоионов,  $D$  – диэлектрическая постоянная растворителя,  $V$  – объем раствора. Выражение для расчета параметра плотности зарядов на макромолекуле полиэлектролита имеет вид

$$\lambda = \frac{z_1 z_2 e^2}{D k T b}$$

Параметр  $\beta$  связан с  $\lambda$  выражением

$$\lambda = \frac{1 - \beta^2}{1 + \beta \operatorname{cth} \beta \gamma},$$

где  $\gamma$  – концентрационный параметр,  $e$  – заряд протона,  $b$  – длина мономерного звена,  $k$  – константа Больцмана. Концентрационный параметр связан с концентрацией выражением

$$\gamma = \frac{1}{2} \ln (10^3 / \pi a^2 b N_A) - \frac{1}{2} \ln c,$$

( $N_A$  – число Авогадро,  $a=8,0$  Å – радиус макромолекулы,  $c$  – концентрация, моль/л).

Расчетные значения теплот разбавления, полученные для изменяющихся значений параметра  $\gamma$  и соответственно различного параметра  $\lambda$ , сравнивали с экспериментальными результатами определения теплот разбавления на микрокалориметре. Принимаются те значения  $\lambda$ , для которых наблюдается лучшее соответствие.

На рис. 1 представлены теплоты разбавления ПССК и ее солевых форм. Противоионы выбирали с таким расчетом, чтобы можно было проследить влияние увеличения их размера и заряда (от +1 до +3). Следует отметить хорошее совпадение наших результатов по теплотам разбавления ПССК с данными работ [3, 4]. Особенностью полученных результатов является то, что разбавление ПСС железа (с эквивалентной долей ПССК 0,4) и ПСС свинца (с эквивалентной долей ПССК 0,4) сопровождается эндотермическими эффектами, в то время как по Качальскому разбавление полиэлектролитов должно сопровождаться только экзотермическими эффектами.

Сравнивая экспериментальные значения энталпий разбавления с рассчитанными по уравнению (1), можно сделать заключение, что наибольшая адекватность модели соответствует параметру плотности заряда  $\lambda = -2,83$  (для одновалентных противоионов),  $\lambda = 9,0$  (для ПСС меди) и 12,5 (для ПСС железа (с эквивалентной долей ПССК 0,67)). Отличие теоретического значения параметра  $\lambda = 5,66$  для двухвалентных противоионов от его значений, при которых получается лучшее соответствие экспериментальных значений с расчетными ( $\lambda = 9,0$  для ПСС меди), возможно, объясняется тем, что в этом случае цепи полиэлектролита менее вытянуты, вследствие чего появляется дополнительный эффект некулоновского взаимодействия, особенно в растворе ПСС железа.

На рис. 2 показаны энталпии разбавления в зависимости от количества молей воды, приходящихся на 1 моль полиэлектролита при его разбавлении  $\bar{n}$ . Подобное представление теплот разбавления полиэлектролитов было использовано в работе [4], в которой авторы сделали вывод о том, что эффекты разбавления являются результатом двух факторов. Первый фактор – освобождение противоионов от места связи – требует затрат

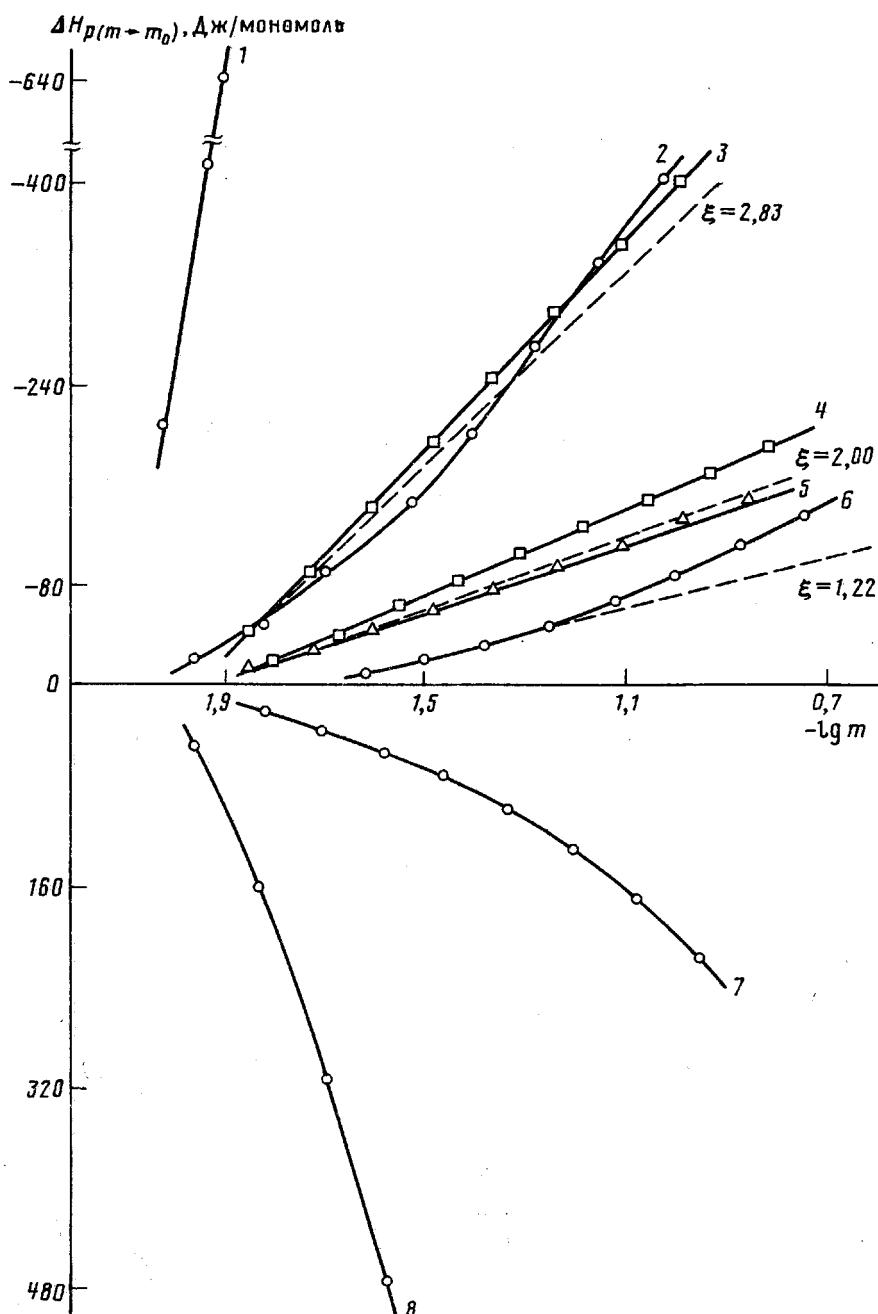


Рис. 1. Концентрационные зависимости энталпии разбавления при 298 К (сплошные линии – эксперимент, штриховые – расчет). Здесь и на рис. 2: 1 – ПССК, 2 – ПСС серебра, 3 – ПСС натрия, 4 – ПСС калия, 5 – ПСС меди, 6 – ПСС железа (0,67), 7 – ПСС свинца, 8 – ПСС железа (0,4)

энергии и, следовательно, сопровождается эндотермическим эффектом. Одновременно с этим происходит гидратация заряженных частиц, сопровождаемая экзотермическим эффектом. Из рис. 2 видно, что согласно умень-

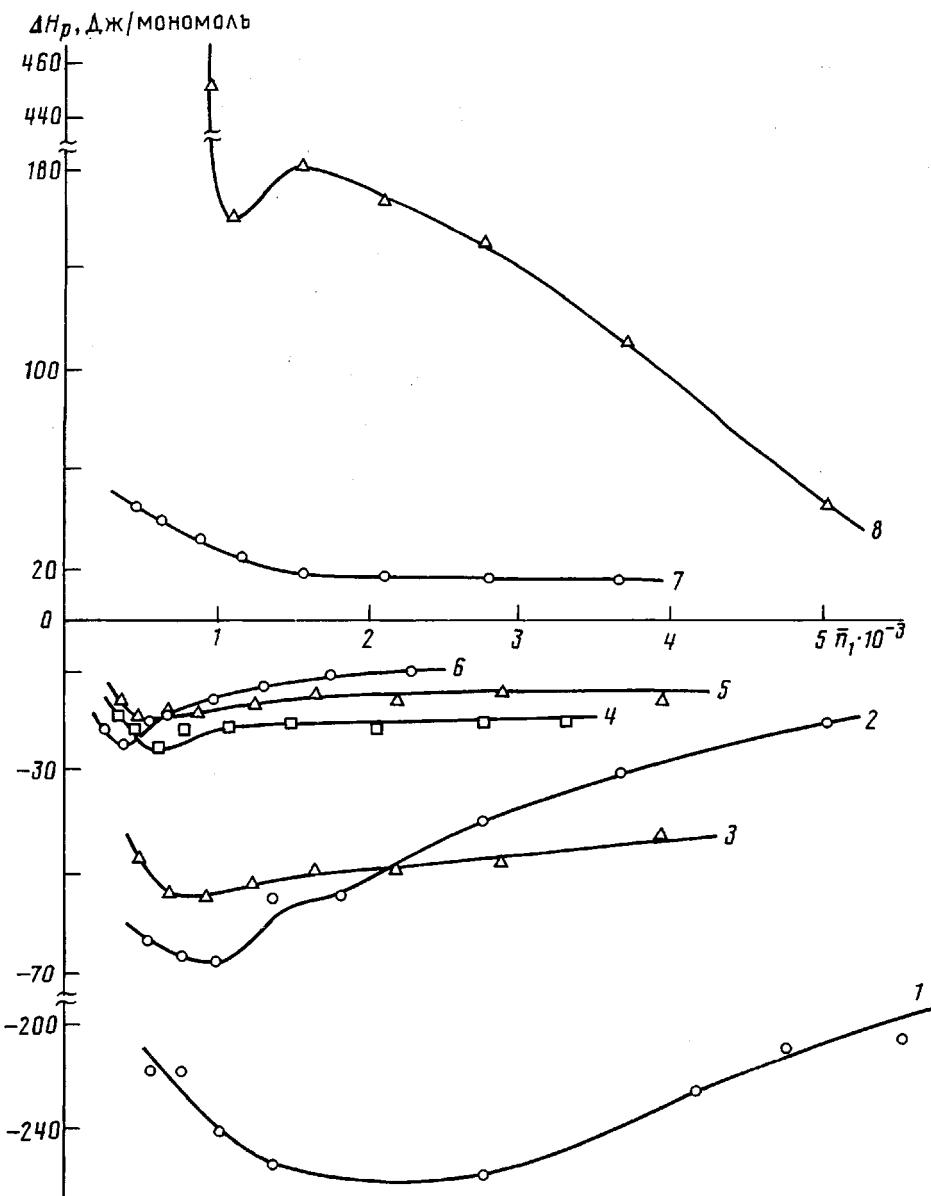


Рис. 2. Зависимость дифференциальных энталпий разбавления ПСС от числа молей воды, приходящихся на 1 моль полизлектролита

шению экзотермичности, противоионы можно расположить в следующий ряд:  $H^+ > Ag^+ > Na^+ > K^+ > Cu^{2+} > Fe^{3+}$ . На кривых в области  $\bar{n}_1 = 500 - 1500$  наблюдается «гидратационный феномен», о существовании которого говорилось в работе [4]. В наибольшей степени он проявляется у ПССК. Очевидно, это связано с различиями в теплотах гидратации противоионов. Известно, что для ионов водорода она наибольшая:  $\Delta H_f^\circ = -1092 \text{ кДж/моль}$ .

В последнее время наибольшей популярностью при рассмотрении свойств полизлектролитов пользуется теория Маннинга [5]. Анализ концентрационной зависимости энталпий разбавления на основе этой теории

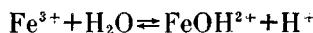
осуществляется согласно уравнению

$$\Delta H_{m \rightarrow m_0} = -\frac{RT\xi''}{2z^2} \left( 1 + \frac{T}{D} \frac{dD}{dT} \right) \ln \frac{m_0}{m},$$

где  $\xi = \frac{e^2}{DkTb}$  — плотность заряда на макромолекуле полиэлектролита

(если  $\xi < 1$ , то  $n=1$ , если  $\xi > 1$ , то  $n=-1$ ),  $e$  — заряд протона,  $D$  — диэлектрическая постоянная Больцмана,  $z$  — заряд противоиона,  $b$  — расстояние между соседними зарядами на полимере,  $m$  — начальная концентрация,  $m_0$  — конечная концентрация, мономоль/л.

Наилучшая корреляция теплот разбавления с расчетными значениями электростатической энталпии наблюдается для ПСС натрия при  $\xi=2,83$ , для ПСС меди при  $\xi=2,0$ , для ПСС железа при  $\xi=1,22$ . Следует отметить, что и эта теория не объясняет наблюдаемые эндоэффекты, сопровождающие разбавление ПСС железа. По нашему предположению, при разбавлении ПСС, содержащих противоионы с большими зарядами, должны нарастать процессы гидролиза с участием этих противоионов. Известно, что гидролиз является эндотермической реакцией, заключающейся в затратах энергии на разрушение молекул воды на составные части. Гидролиз, протекающий по катионам железа, можно представить следующим образом:



( $\Delta H_{\text{гид}}=26,8$  кДж/моль [6]).

Таким образом, в уравнение для расчета энталпии разбавления полиэлектролитов, содержащих противоионы, вызывающие гидролиз, должна входить член  $\Delta H_{\text{гид}}$ , учитывающий вклад эндотермической реакции гидролиза. Расчет этой величины может быть проведен по уравнению изобары [7].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матусевич В. В. Дис. ... канд. хим. наук. Минск: ИФОХ АН БССР. 1988. 207 с.
2. Lifson S., Katchalsky A. // J. Polymer Sci. 1954. V. 13. № 68. P. 43.
3. Skerjanc J., Dolar D., Leskovsek D. // Z. Phys. Chem. 1967. B. 56. № 1. S. 207.
4. Daoust H., Hade A. // Macromolecules. 1976. V. 9. № 4. P. 608.
5. Manning G. S. // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. № 3. P. 924.
6. Князев Д. А., Смарьгин С. Н. Неорганическая химия. М., 1990. С. 82.
7. Физическая химия/Под ред. Б. П. Никольского. Л., 1987. С. 373.

Воронежский технологический  
институт

Поступила в редакцию  
06.08.91

V. M. Perelygin, A. N. Amelin, Yu. S. Peregudov

#### INFLUENCE OF THE CHARGES VALUES AND COUNTERIONS SIZES ON THERMODYNAMICS OF DILUTION OF WATER-SOLUBLE POLYELECTROLYTES

#### Summary

Enthalpies of dilution  $\Delta H_d$  of polystyrene sulfonates solutions at 298 K have been determined by the calorimetric method. Influence of the size and charge of counterions on the  $\Delta H_d$  value of polyelectrolytes has been studied. Experimental results are compared with theoretical models. The «hydrational phenomenon» is observed on dependences of  $\Delta H_d$  on the amount of water moles per 1 mol of polyelectrolyte.