

ОСМОТИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ И КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

А.П. Платонов, С.Г. Ковчур, А.В. Гречаников

Физический смысл величин осмотических коэффициентов и коэффициентов активности полиэлектролитов сложен и существенно отличен от смысла этих величин для низкомолекулярных веществ. Кроме самого факта полимерности растворённого вещества, сложность вызывается тем, что в результате неполной диссоциации полиэлектролита в растворе присутствуют три вида физически идентифицируемых фрагментов, образующихся при диссоциации: противоионы (+), заряженные мономерные звенья (-), недиссоциированные пары (+/-), образованные противоионом и заряженным мономерным звеном полиэлектролита. Химическая природа и относительное количество каждого вида частиц вносят свой вклад в величины коэффициентов активности и осмотических коэффициентов. В современной литературе недостаточно чётко решён вопрос о соотношении между общими величинами осмотического коэффициента полиэлектролита φ , осмотического коэффициента растворителя g , коэффициента активности полиэлектролита γ и их ионными составляющими φ_+ , φ_- , $\varphi_{+/-}$; g_+ , g_- , $g_{+/-}$; γ_+ , γ_- , $\gamma_{+/-}$.

Установление связи между общими и ионными составляющими этих величин необходимо для интерпретации рассчитываемых из экспериментальных данных зависимостей и осуществления многих практических расчётов в области термодинамики полиэлектролитов.

Осмотический коэффициент растворителя g определяется двояко [1]:

$$g = \frac{\Pi}{\Pi_i} \quad (1)$$

$$\Pi = -g \frac{RT}{V_w} \ln x_w \quad (2)$$

где Π – осмотическое давление, V_w и x_w – парциальный мольный объём и мольная доля растворителя.

Экспериментально определяется только величина Π . Значение Π_i зависит от выбранного определения идеальной системы. В литературе по полиэлектролитам Π_i определяется как осмотическое давление раствора гипотетического, недиссоциирующего низкомолекулярного вещества, концентрация которого равна числу молей n_p мономерных звеньев полиэлектролита в литре раствора (на 1 кг растворителя) [2].

$$\Pi_i = n_p RT (1 + P), \quad (3)$$

где p – степень полимеризации.

При этом получается, что g при бесконечном разбавлении раствора стремится к $g_0 < 1$.

С другой стороны, известно соотношение между коэффициентом активности растворителя и его осмотическим коэффициентом [2]:

$$g - 1 = \frac{\ln \gamma_w}{\ln x_w}, \quad (4)$$

из которого следует, что если при разбавлении g не стремится к 1, то γ_w также не должен стремиться к 1.

Для установления связи между осмотическим коэффициентом растворителя и его составляющими общее осмотическое давление раствора можно представить в виде суммы гипотетических парциальных давлений частиц:

$$\Pi = \Pi_+ + \Pi_- + \Pi_{+/-} \quad (5)$$

Применяя к каждому из слагаемых уравнение

$$\Pi = g\nu\alpha_i mRT, \quad (6)$$

где ν – число осмотически активных частиц, на которое распадается структурная единица молекулы полиэлектролита; α_i – предельная степень диссоциации; m – концентрация полиэлектролита (моль функциональных групп на кг растворителя), после преобразования получим:

$$g = g_+ \cdot \frac{\nu\alpha_i}{\left(\nu\alpha_i + \frac{1}{p}\right)} + g_- \cdot \frac{\nu\alpha_i}{\left(\nu\alpha_i + \frac{1}{p}\right)} + g_{+/-} \cdot \frac{(1 - \alpha_i)}{\left(\nu\alpha_i + \frac{1}{p}\right)} \quad (7)$$

Уравнение (7) применимо для любых степеней полимеризации p (включая $p = 1$, т.е. мономеры) и любых степеней диссоциации, включая $\alpha_i = 0$, т.е. недиссоциирующие вещества. Обычно p достаточно велико и уравнение (7) можно представить в более простом, приближённом виде:

$$g = g_+ + g_- + (1 - \alpha_i) \cdot g_{+/-} \quad \text{или} \quad (8)$$

$$\varphi = \nu\alpha_i\varphi_+ + \nu\alpha_i\varphi_- + (1 - \alpha_i) \cdot \varphi_{+/-} \quad (9)$$

Для того, чтобы найти связь между ионными и общими активностями и коэффициентами активности, можно использовать обычный метод теории растворов электролитов, представив свободную энергию общей смеси частиц как сумму свободных энергий каждого вида частиц:

$$G = G_+ + G_- + G_{+/-} \quad (10)$$

Если активность мономерного звена полиэлектролита (активность полиэлектролита) определить как:

$$G = G^0 - RT \ln a, \quad (11)$$

а активность составляющих:

$$G_+ = G_+^0 - \nu\alpha_i RT \ln a_+ \quad (12a)$$

$$G_- = G_-^0 - \nu\alpha_i RT \ln a_- \quad (12б)$$

$$G_{+/-} = G_{+/-}^0 - (1 - \alpha_i) RT \ln a_{+/-}, \quad (12в)$$

то после их подстановки в уравнение (11) получаем:

$$a = a_+^{\nu\alpha_i} \cdot a_-^{\nu\alpha_i} \cdot a_{+/-}^{(1-\alpha_i)} \quad (13)$$

$$\gamma = \gamma_+^{\nu\alpha_i} \cdot \gamma_-^{\nu\alpha_i} \cdot \gamma_{+/-}^{(1-\alpha_i)} \quad (14)$$

При описании растворов полиэлектролитов целесообразно использовать тот же выбор отсчётного ($\gamma_w = 1$) и стандартного ($a_w = 1$) состояния растворителя, который используется в теории растворов сильных электролитов [4]. В качестве такого состояния выбирается чистый растворитель. Необходимо принять во внимание тот факт, что в бесконечно разбавленном растворе не достигается полная диссоциация молекулы полиэлектролита. Предельная степень диссоциации определяется следующим образом:

$$\alpha_i = \frac{z^+ \cdot n_+}{z_p \cdot p} \quad (15)$$

Для определённости противоионом считаем положительно заряженную частицу n_+ , т.е. число противоионов с зарядом z^+ , образовавшееся в результате диссоциации молекулы полиэлектролита, состоящей из p мономерных звеньев с функциональной группой заряда z_p и обладающих осмотической активностью.

При диссоциации одного мономерного звена полиэлектролита образуется ν осмотически активных частиц

$$\nu = \frac{z_p}{z^+}, \quad (16)$$

не считая полииона.

Моляльность осмотически активных частиц m_0 в бесконечно разбавленном растворе полиэлектролита равна сумме концентраций противоионов m_+ и макроионов m_p :

$$m_0 = m_+ + m_p \quad (17)$$

В качестве идеального раствора, обладающего осмотическим давлением Π , выберем раствор, содержащий осмотически активные частицы с концентрацией m_0 . Тогда:

$$x_w = \frac{55,51}{55,51 + m_0} \quad (18)$$

После разложения $\ln x_w$ в ряд и ограничиваясь первым членом разложения, из (2) и (18) получим:

$$\Pi = g m_0 RT = g (m_+ + m_p) RT \quad (19)$$

Из уравнений (15) и (16) следует, что

$$m_+ = m_p \nu = \nu \alpha_i m \quad (20)$$

$$\Pi = g (\nu \alpha_i m + m_p) RT \quad (21)$$

или приближённо, для $\nu \alpha_i m \gg m_p$:

$$\Pi = g \nu \alpha_i m RT \quad (22)$$

Сравнивая это уравнение с определением практического осмотического коэффициента φ [5]

$$\Pi = \varphi m RT, \quad (23)$$

находим, что

$$\varphi = \nu \alpha_i g, \quad (24)$$

а при бесконечном разбавлении:

$$\varphi = \nu \alpha_i \quad (25)$$

Часто для расчёта коэффициентов активности полиэлектролитов из осмотических коэффициентов применяется уравнение Робинсона и Стокса, справедливое для растворов электролитов [6]. В этом уравнении второе слагаемое

$\int_0^m \frac{\varphi - 1}{m} dm$ в случае растворов полиэлектролитов становится несобственным

расходящимся интегралом, поскольку при $m \rightarrow 0$, $\varphi \rightarrow \varphi_0 \ll 1$. Начиная с некоторых значений m , результаты расчётов γ полиэлектролитов по уравнению Робинсона и Стокса перестают зависеть от осмотических свойств раствора и само уравнение теряет физический смысл. Учитывая предложенный выбор отсчётного и

стандартного состояний, коэффициенты активности полиэлектролитов целесообразно рассчитывать по уравнению:

$$\ln \frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{\varphi - \varphi_0}{\varphi_0} + \int_0^m \frac{\varphi - \varphi_0}{\varphi_0} \cdot \frac{dm}{m} \quad (26)$$

Это уравнение учитывает специфику полиэлектролитов. Закономерности в изменении величин φ от концентрации имеют много общего с закономерностями в аналогичных зависимостях для γ , что вполне естественно, т.к. φ и γ являются различными способами выражения неидеальности раствора (рис. 1,2).

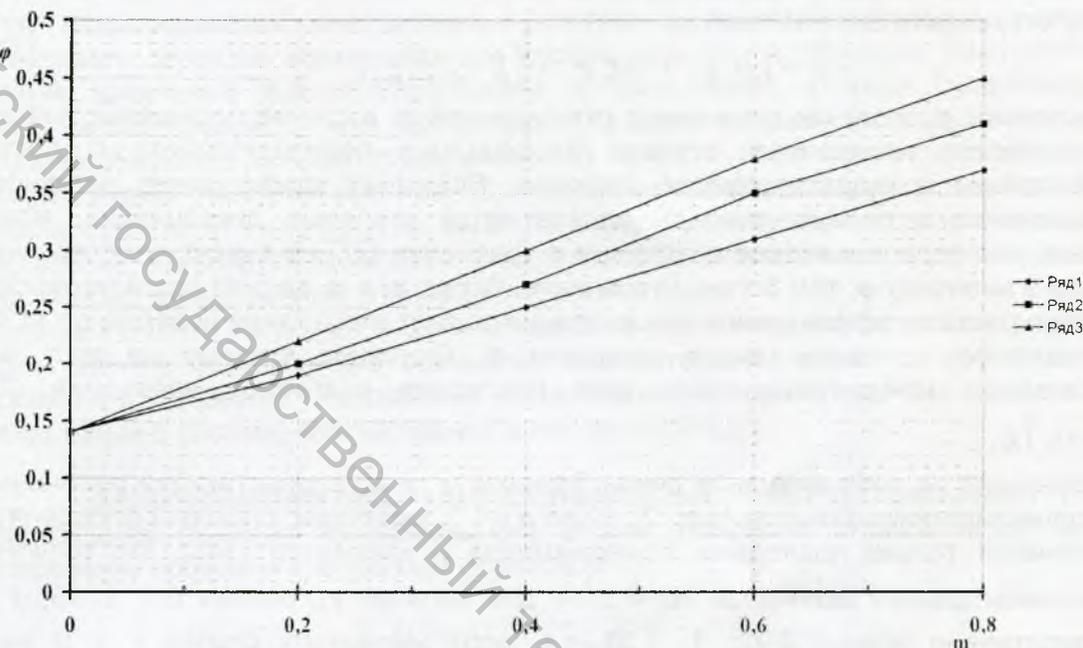


Рисунок 1 - Осмотические коэффициенты полистиролсульфонатов (1 – Li⁺, 2 – H⁺, 3 – K⁺)

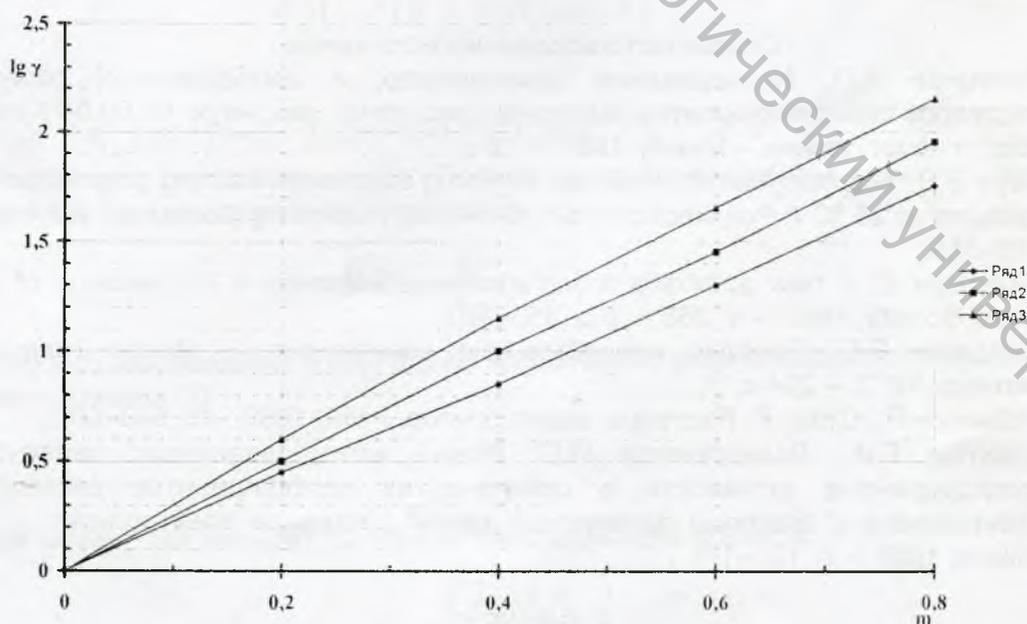


Рисунок 2 - Коэффициенты активности полистиролсульфонатов (1 – Li⁺, 2 – H⁺, 3 – K⁺)

Свойства разбавленных полистиролсульфонатов довольно просты. Одинаковая предельная степень диссоциации для солей всех катионов свидетельствует об отсутствии специфических взаимодействий в таких растворах. Поведение этих полиэлектролитов при бесконечном разбавлении целиком определяется электростатическими взаимодействиями. Величины φ , определяются только степенью диссоциации полиэлектролита. При увеличении концентрации величина φ начинает отражать и другие взаимодействия в растворе, в первую очередь гидратацию и межцепное взаимодействие молекул полиэлектролитов. Для того, чтобы учесть такое взаимодействие, необходимо рассмотреть вклад в общую величину осмотического коэффициента составляющих, вносимых каждым видом присутствующих в системе частиц:

$$\varphi = v\alpha_i g_+ + v\alpha_i g_- + (1 - \alpha_i) g_{+/-} \quad (27)$$

Величины g_+ в случае подвижных катионов или g_- в случае подвижных анионов определяются изменением степени диссоциации полиэлектролита с ростом концентрации и гидратируемости катионов. Поскольку коэффициент активности противоионов в первую очередь определяется степенью диссоциации, можно считать, что первое и второе слагаемые в уравнении (27) не внесут существенного вклада в величину φ , тем более, что α_i мало. Вклад g_+ и g_- за счёт гидратируемости частиц и роста их эффективной концентрации за счёт этого также невелик, до $m < 1$, принимая во внимание малые величины α_i . Основное влияние на рост φ с увеличением концентрации оказывает последнее слагаемое уравнения (27):

$$(1 - \alpha_i) g_{+/-}$$

Обращают на себя внимание очень большие и резко возрастающие величины γ для полистиролсульфонатов (рис. 2). Если $\alpha \ll 1$, величины γ должны определяться практически только последним сомножителем в уравнении (14). При типичных экспериментальных величинах $v\alpha_i = 0,14$, для величин γ_+ , равных 0,1; 1; 10, $\gamma_+^{v\alpha_i}$ соответственно равны: 0,72; 1; 1,38, т.е. этот множитель близок к 1 и мало изменяется даже при изменении γ_+ на 2 порядка. Отклонение полиэлектролитов от идеального поведения зависит в основном от начальной степени диссоциации и, если она не слишком велика, от свойств недиссоциированной части макромолекулы.

Список использованных источников

1. Платонов А.П. Исследование осмотических и ионообменных свойств растворов полиэлектролитов: Автореф. дис. канд. хим. наук: 02.00.04 / Ин-т общ. и неорг. химии. – Минск, 1980. – 19 с.
2. Boyd G.E. Thermodynamic properties of strong electrolyte – strong polyelectrolyte mixtures at 25 °C // *Polyelectrolytes*. – D. Reidel Publishing Company, 1974, p.p. 135–155.
3. Glueckauf E. A new approach to ion exchange polymers // *Proceedings of the Royal Society*, 1962. – v. 268. – p.p. 350–370.
4. Солдатов В.С. Простые ионообменные равновесия. – Минск: Наука и техника, 1972. – 224 с.
5. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. – ИЛ, 1963. – с. 560–580.
6. Микулин Г.И., Вознесенская И.Е. Новый метод взаимного пересчёта коэффициентов активности и осмотических коэффициентов растворов электролитов // *Вопросы физической химии растворов электролитов*. – Л: Химия, 1968. – с. 150–171.

SUMMARY

This article is devoted to determine the osmotic coefficients and activity coefficients of polyelectrolytes. The activity coefficients and osmotic coefficients were strongly increased as a function of the molal concentration of polystyrolsulfonates.