



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.726

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10683

Энергии активации ионообменных процессов

Владимир Алексеевич Шапошник^{1✉}

¹Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, v.a.shaposhnik@gmail.com✉

Аннотация. Были измерены контактно-разностным методом температурные зависимости удельных электропроводностей гетерогенных катионообменных мембран МК-41 и анионообменных мембран МА-41 в формах ионов различного заряда. Измерения проведены в интервале температур 20-50°C и получены экспоненциально возрастающие зависимости удельных электропроводностей от температуры. По измеренным величинам с помощью уравнения Аррениуса были рассчитаны энергии активации.

Для расчета величин энергий активации мы предположили, что они являются суммой энергии кулоновского взаимодействия противоионов с фиксированными ионами и энергии разрыва водородных связей, образуемых гидратными молекулами воды противоионов и фиксированных ионов. Энергии разрыва водородных связей были рассчитаны неэмпирическим методом квантовой химии и по уравнению Планка для деформационных колебаний молекулы воды. Электростатическое взаимодействие противоионов и фиксированных ионов было рассчитано по интегральному виду закона Кулона. Для расчета расстояний между фиксированными ионами и противоионами, эффективных величин зарядов ионов были использованы результаты квантово-химических расчетов, а для расчета диэлектрической проницаемости теория полярных молекул Дебая. Анализ полученных результатов показал, что при ионном обмене однозарядных ионов определяющим величины энергий активации фактором является энергия разрыва водородных связей. Установлено, что при возрастании зарядов противоионов увеличивается кулоновское взаимодействие противоионов и фиксированных ионов и для трехзарядных ионов величины энергий кулоновского взаимодействия сравниваются с энергиями разрыва водородных связей. Рассчитанные нами величины энергий активации удовлетворительно согласуются с экспериментальными результатами.

Ключевые слова: энергии активации, ионообменники, электропроводность, кулоновское взаимодействие, водородная связь, квантово-химический расчет.

Для цитирования: Шапошник В.А. Энергии активации ионообменных процессов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 5. С. 622-629. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10683>

Original article

Activation energies of ion exchange processes

Vladimir A. Shaposhnik^{1✉}

¹Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, v.a.shaposhnik@gmail.com✉

Abstract. The temperature dependences of the electrical conductivity of МК-41 heterogeneous cation-exchange membranes and МА-41 anion-exchange membranes in the form of ions of different charges were measured by the contact-difference method. The measurements were carried out in the temperature range of 20-50°C and exponentially increasing dependences of electrical conductivity on temperature were obtained. The activation energies were calculated based on the measured values using the Arrhenius equation.



For the calculation of the activation energies, we assumed that they are the sum of the energy of the Coulomb interaction of counterions with fixed ions and the energy of breaking hydrogen bonds formed by hydrated water molecules of counterions and fixed ions. The breaking energies of hydrogen bonds were calculated using non-empirical method of quantum chemistry and by Planck equation for the bending vibrations of the water molecule. The electrostatic interaction of counterions and fixed ions was calculated using the integral form of Coulomb's law. The results of quantum chemical calculations were used for the calculation of the distances between fixed ions and counterions, the effective values of the charges of the ions, and Debye's theory of polar molecules was used for the calculation of permittivity. The analysis of the obtained results showed that, in the case of ion exchange of singly charged ions, the factor determining the values of activation energies is the energy of breaking hydrogen bonds. It was established that as the charges of counterions increased, the Coulomb interaction of counterions and fixed ions increased, and for triply charged ions, the values of the Coulomb interaction energies were comparable with the energies of breaking hydrogen bonds. The calculated activation energies were in satisfactory agreement with the experimental results.

Keywords: activation energies, ion exchangers, electrical conductivity, Coulomb interaction, hydrogen bond, quantum chemical calculation.

For citation: Shaposhnik V.A. Activation energies of ion exchange processes. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2022. 22(5): 622-629. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10683>

Введение

Понятие энергия активации было введено Аррениусом в 1889 году при обобщении результатов исследования кинетики гидролиза тростникового сахара в кислой среде [1]. Согласно представлениям Аррениуса, в реакциях участвуют только те молекулы, которым при тепловой флуктуации удастся преодолеть потенциальный барьер. Величина этого барьера определяет энергию активации E_a . Для измерения энергии активации Аррениус предложил использовать температурную зависимость скоростей реакции. В уравнении (1) для расчета энергии активации, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, K – константы скорости реакции

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_2}{K_1} \quad (1)$$

В работе [2] приведены результаты измерений температурной зависимости удельных электропроводностей катионообменника Дауэкс-50 в различных ионных формах в контакте в бидистиллированной водой. По полученным результатам были рассчитаны энергии активации. Их величины находились в интервале от 21.4 кДж/моль для натриевой формы до 25.6 кДж/моль для тетраэтиламмония. В монографии [3] приведены результаты измерения величин энергий активации самодиффузии воды в ионообменнике

Дауэкс-50 при содержании 4% кросс-агента дивинилбензола 19.2 кДж/моль, при 16% 21.8 кДж/моль. В работе [4] методом ЯМР были измерены энергии активации катионов в перфторированных мембранах и получены величины в интервале 18.4-27.7 кДж/моль. В монографии Ю.А. Кокотова и В.А. Пасечника [5] приведены результаты измерений энергий активации при различном содержании дивинилбензола в катионообменнике Дауэкс-50. Для катионообменника с содержанием 8% кросс-агента их величины варьировались от 21.4 кДж/моль для рубидиевой формы до 31.4 кДж/моль для катионообменника в форме ионов иттрия.

Экспериментальная часть

Нами проведены измерения удельных электропроводностей катионообменных мембран с помощью контактно-разностного метода [6]. Он заключается в том, что между электродами помещалась сначала одна мембрана, а затем две, проводили измерения электросопротивлений, а истинным принимали электросопротивление разности двух и одной мембран. Полученная разность не содержит электросопротивления слоев жидкости между мембраной и электродами, что дает ей преимущество по сравнению с контактным методом. В контактно-разностном методе необходимо находить истинное электросопро-

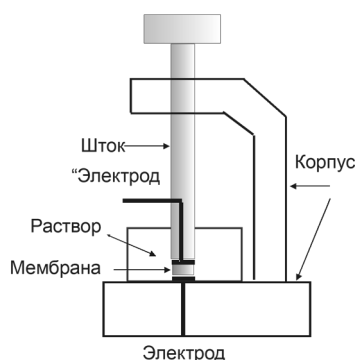


Рис. 1. Схема ячейки для измерения электропроводности мембран контактно-разностным методом

Fig. 1. Scheme of a cell for measuring the electrical conductivity of membranes by the contact-difference method

тивление вычитанием гораздо меньших величин, чем в разностном, что особенно важно при измерениях электропроводности мембран в разбавленных растворах, когда отсутствует в мембране доннановски сорбированный электролит и проявляются истинные свойства противоионов.

Рисунок 1 показывает ячейку для кондуктометрического измерения мембран разностно-контактным методом. Один платиновый электрод находился в основании ячейки, а второй на подвижном штоке. Поднимая верхний шток, мы помещали пинцетом между электродами исследуемые мембраны. Измерения одной мембраны можно рассматривать как измерение контактным методом. Измерения двух мембран, затем одной и вычитание одной из двух является спецификой контактно-разностного метода. Была исследована зависимость электросопротивления мембраны от частоты переменного тока, и установлено, что электросопротивление одной мембраны зависит от частоты переменного тока, а разность двух и одной мембран остается постоянной величиной во всем исследованном интервале частот от 100 Гц до 20 кГц. Особенностью данной ячейки является наличие термостатируемого цилиндра, заполненного раствором, в который помещали

стеклянный теплообменник, концы которого были соединены с ультратермостатом. Измерения были проведены импедансметром низкой частоты TESLA BM 507, который позволял задавать частоты в интервале от 5 до 500 кГц. Значения модуля Z и фазового угла φ были получены непосредственно с помощью импедансметра. Полученные величины импедансов и фазовых углов для двух и одной мембраны позволяли найти активную составляющую импеданса векторным вычитанием, которое мы рассматривали как истинное электросопротивление мембраны

$$|\bar{Z}| = \sqrt{(Z_1 \cos \phi_1 - Z_2 \cos \phi_2)^2 + (Z_1 \sin \phi_1 - Z_2 \sin \phi_2)^2} \quad (2)$$

Величины активных электросопротивлений затем были переведены в удельные электропроводности χ :

$$\chi = \frac{d}{|\bar{Z}|S}, \quad (3)$$

где S – поверхность мембраны, d – толщина мембраны, определяемая микрометром. Удельная электропроводность является кинетическим коэффициентом, соответствующим в линейной неравновесной термодинамике феноменологическому коэффициенту проводимости L_{ik} . Величина потока ионов J_i определяется суммой произведений феноменологических коэффициентов проводимости на обобщенные термодинамические силы

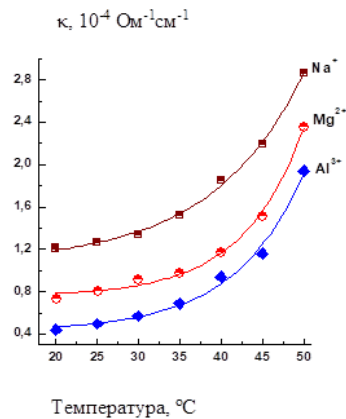


Рис.2. Зависимость удельной электропроводности мембраны МК-40 в формах натрия, магния и алюминия от температуры

Fig.2. Dependence of the specific electrical conductivity of the MK-40 membrane in the form of sodium, magnesium, and aluminium on temperature

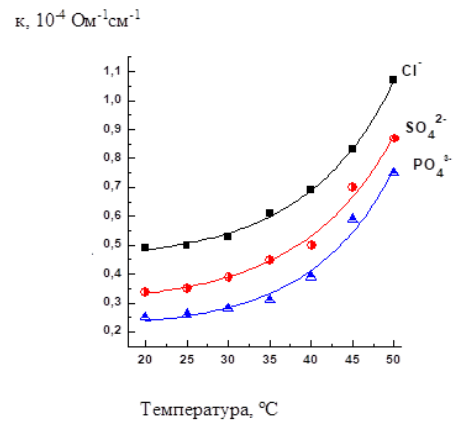


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности анионообменной мембраны МА-41 в форме ионов хлорида, сульфата и фосфата от температуры

Fig. 3. Dependence of the specific electrical conductivity of the MA-41 anion-exchange membrane in the form of chloride, sulphate, and phosphate ions on temperature

X_k , вызывающие потоки $J_i = \sum_{n=1}^f L_{in} X_n = \sum_{n=1}^f k X_k = \sum_{k=1}^f U_n C_n X_k$ (4)

U_n – подвижности ионов, C_m – концентрации ионов)

Для определения энергий активации проводили измерения удельной электропроводности мембран в равновесии с дистиллированной водой при частоте 1 кГц в диапазоне температур от 20 до 50°C с интервалом в 5°C. Рис. 2 показывает зависимости величин удельных электропроводностей от температуры для катионообменных мембран МК-40 в формах ионов натрия, магния и алюминия. Рис. 3 показывает зависимости удельной электропроводности мембраны МА-41 в формах ионов хлорида, сульфата и фосфата от температуры.

По полученным результатам мы рассчитали энергии активации с помощью уравнение Аррениуса.

$$E_a = \frac{R \ln(\kappa_2 - \kappa_1)}{1/T_1 - 1/T_2}$$

Экспериментальные величины энергий активации приведены в табл. 1. Проведение экспериментов требует больших затрат времени и материальных ресурсов. Отсюда следует, что любая возможность

обобщить результаты и создать неэмпирическую теорию для проведения быстрых вычислительных экспериментов является закономерным результатом исследования. Так как первой стадией ионного обмена является разрыв связи фиксированный ион - противоион, то для расчета его энергии можно применить интегральный вид закона Кулона

$$E_i = \frac{|z_+||z_-|e^2}{\epsilon r}, \quad (5)$$

z – числа зарядов ионов, e – заряд электрона, ϵ – диэлектрическая проницаемость, r – расстояние между центрами зарядов фиксированного иона и противоиона). Впервые расчет кулоновского взаимодействия в ионообменнике был проведен Полеем [7], который использовал для расчета постоянную величину диэлектрической проницаемости воды, а в качестве расстояния между ионами брал сумму радиусов противоиона и фиксированного иона. Им был сделан выбор из трех различных наборов радиусов гидратированных таким образом, чтобы рассчитанная термодинамическая константа равновесия лучше согласовалась с экспериментальной. Нами для расчета чисел зарядов и расстояния между ионами был

Таблица 1. Экспериментальные и рассчитанные данные энергий активации ионообменных мембран

Table 1. Experimental and calculated data on activation energies of ion-exchange membranes

Противоион	r, Å	ε	z	Энергии, кДж/моль		
				exp	el	calc
Na ⁺	4.36	17.5	0.55	21.7	3.8	23.1
Ca ²⁺	4.70	21.2	0.85	27.2	9.5	28.8
Al ³⁺	4.84	20.2	1.36	38.4	20.8	40.1
Cl ⁻	5.36	24.8	0.73	20.4	1.2	20.9
SO ₄ ²⁻	4.80	19.9	1.01	24.6	4.6	23.9
PO ₄ ³⁻	4.51	17.9	1.23	28.8	9.9	29.2

применен неэмпирический метод квантовой химии, использующий приближение МО ЛКАО (линейная комбинация атомных орбиталей). Величина диэлектрической проницаемости была рассчитана по теории полярных молекул Дебая [8]. Результаты расчета энергии электростатического взаимодействия (*el*), чисел зарядов и расстояний между ионами приведены в таблице 1.

Сравнивая результаты расчета электростатического взаимодействия ионов в ионообменнике можно сделать вывод, что для однозарядных вклад кулоновского взаимодействия в величину потенциального барьера, который необходимо преодолеть противоиону мал и необходимо продолжить анализ химических связей в ионообменнике. Нами с Е.В. Бутырской было показано, что между молекулами гидратной воды противоиона и фиксированного иона возникает водородная связь [9]. Удовлетворительной теории водородной связи не существует, поэтому необходимо ввести допущения, которые бы позволили сделать приближенные расчеты. Попытка найти разность энергий образования репрезентативного фрагмента с его составляющими в виде гидратированного противоиона и гидратированной ионогенной группы не дали положительного результата в связи с большими ошибками при вычитании двух больших величин. В связи с этим мы приняли допущение о постоянстве энергии водородной связи в простой струк-

туре димера воды и в ионообменнике. Неэмпирический квантово-химический расчет разности энергий димера воды и двух молекул воды дал величину 19.3 кДж/моль. Особенно важно обратить внимание на то, что полученная величина тождественна величинам энергий активации энергиям активаций вязкого течения воды, самодиффузии молекул воды и диэлектрической релаксации [10]. В результате сложения величин энергий водородной связи и кулоновского взаимодействия мы получили данные, показанные в таблице 1 как рассчитанные (*calc*). Они удовлетворительно согласуются с полученными нами экспериментальными величинами энергий активации.

М.И. Шапаронов предположил показал, что для спиртов величины энергий активации могут быть рассчитаны как энергии возбуждения наименьших колебательных энергетических переходов [11]. Для воды минимальным значением для нормальных колебаний воды является деформационное и это позволило нам построить контуры нелинейной теории растворов [12]. Энергия фононов деформационных колебаний воды при возбуждении первого энергетического уровня была рассчитана нами по уравнению Планка

$$E = hc\sigma_2, \quad (6)$$

h – постоянная Планка, *c* – скорость света, σ_2 – волновое число деформационных колебаний воды). Расчет дал величину 19.3 кДж/моль.

Таблица 2. Сравнение рассчитанных величин энергий активации в катионообменнике с экспериментом

Table 2. Comparison of the calculated values of activation energies in a cation exchanger with experimental data

Противоион	Энергии активации, кДж/моль			Ошибки	
	Эксперимент	Расчет *	Расчет **	*	**
Натрий	21.7	23.1	7.7	6.5	64.5
Кальций	27.2	28.8	13.2	5.9	51.5
Алюминий	38.4	40.2	24.4	4.4	36.5

* наши результаты, ** результаты, приводимые в работе [13]

При расчете вклада энергии водородной связи учитывался только разрыв одной водородной связи, в то время как гидратированные ионы в растворах электролитов и ионообменников связаны между собой многими водородными связями. Для объяснения выбора для расчета одной водородной связи следует использовать концепцию солитонов. Солитоны представляют собой коллективные возбуждения, перемещающиеся вдоль цепочки молекул воды со скоростью, меньшей скорости продольных волн. Эти возбуждения являются комбинациями деформационных и внутримолекулярных колебаний. Солитоны при движении не затрачивают свою энергию на излучение фононов. Это явление напоминает сверхпроводимость металлов. При ионном обмене разрыв энергией флуктуации одной водородной связи вызывает трансляцию энергии по цепи молекул воды, приводящую к последовательному разрыву и образованию водородных связей. Этот процесс можно также рассматривать также как перенос по однородной цепи молекул воды энергии водородной связи, что позволяет качественно объяснить выбор нами для расчета энергии разрыва только одной водородной связи.

А.М. Долгонос в своей публикации [13] предложил модифицированное уравнение Аррениуса, в котором из натурального логарифма отношения удельных электропроводностей ионообменника вычитаются такое же отношение для растворов (liq)

$$E_a = \frac{R \left(\ln \frac{k_2}{k_1} - \ln \frac{k_{liq2}}{k_{liq1}} \right)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad (7)$$

Критерием истинности теории является эксперимент, но, как показывают результаты, приводимые в таблице 2, рассчитанные величины по уравнению (7) не согласуются с экспериментальными результатами, в то время как вычисленные нами по уравнению Аррениуса, удовлетворительно соответствуют экспериментальным результатам, причем не только нашим, но и других авторов.

Заключение

Проведенные нами контактно-разностным методом измерения удельных электропроводностей ионообменных мембран демонстрируют возрастающую экспоненциальную зависимость от температуры. По полученным результатам с помощью уравнения Аррениуса были рассчитаны энергии активации ионообменных мембран в формах ионов разного заряда. Для расчета энергий активации нами было принято, что их величины являются суммами энергий электростатического взаимодействия фиксированных ионов и противоионов с энергией водородной связи. Установлено, что для однозарядных ионов вклад кулоновского взаимодействия в энергию активации мал и в основном определяется энергией водородной связи. При увеличении заряда противоионов вклад электростатического взаимодействия в величины энергий активации увеличивается и вклады энергий ионной и водородной связи близки



между собой. Полученные теоретические результаты удовлетворительно согласуются с экспериментальными.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет из-

Список литературы

1. Arrhenius S. Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 1889. Band 4. P. 226-248.

2. Puri R.P., Duke F.R., Lomnes J. Electrical Conductance Studies on an Ion Exchange Resin // *Iowa State College Journal of Science*. 1956. Vol. 31. No. 1. P. 25-31.

3. Николаев Н.И. Диффузия в мембранах. М.: Химия. 1980. 232 с.

4. Volkov V.I., Chernyak A.V. Molecular and Ionic Diffusion in Ion Ion Exchange Membranes and Biological Systems (Cells and Proteins) Studied by NMR // *Membranes*. 2021. Vol. 11. pp. 1-71.

5. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия. 1970. 336 с.

6. Badessa T.S., Shaposhnik V.A. Electrical Conductance on Ion Exchange Membrane using Contact-Difference Method // *Electrochimica Acta*. 2017. Vol. 231. P. 453-459.

7. Pauley J.I. Prediction on of Cation-exchange Equilibria // *J. Amer. Chem. Soc.* 1954. Vol. 76. P. 1422-1425.

8. Дебай П. Полярные молекулы. М.-Л.: ГНТИ 1931. 247 с.

9. Шапошник В.А., Бутырская Е.В. Компьютерное моделирование структуры катионообменной мембраны и элементарный акт транспорта гидратированных ионов // *Электрохимия*. 2004. Т. 40. № 7. С. 880-883.

10. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеиздат. 1975. 280 с.

11. Шапаронов М.И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях. М.: Высшая школа. 1980. 352 с.

вестных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

12. Шапошник В.А. Диффузия и электропроводность в водных растворах сильных электролитов // *Электрохимия*. 1994. Т.30. № 5. С. 638-643.

13. Долгоносов А.М. К дискуссии о природе селективности сильных ионитов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21. № 4. С. 606-609.

References

1. Arrhenius S. Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 1889; 4; 226.

2. Puri R.P., Duke F.R., Lomnes J. Electrical Conductance Studies on an Ion Exchange Resin. *Iowa State College Journal of Science*. 1956; 31(1): 25-31.

3. Nikolaev N.I. Diffusion in membranes. M. Khimia. 1980. 232 p.

4. Volkov V.I., Chernyak A.V. Molecular and Ionic Diffusion in Ion Ion Exchange Membranes and Biological Systems (Cells and Proteins) Studied by NMR. *Membranes*. 2021; 11: 1-71.

5. Kokotov Yu.A., Pasechnik V.A. Equilibrium and kinetics of ion exchange. L.: Khimia 1970. 336 p.

6. Badessa T.S., Shaposhnik V.A. Electrical Conductance on Ion Exchange Membrane using Contact-Difference Method. *Electrochimica Acta*. 2017.; 231: 453-459.

7. Pauley J.I. Prediction on of Cation-exchange Equilibria. *J. Amer. Chem. Soc.* 1954; 76: 1422-1425.

8. Debye P. Polar molecules. N.Y. 1929. 247 p.

9. Shaposhnik V.A., Butyrskaya E.V. Computer modeling of the structure of the cation exchange membrane and the elementary act of transport of hydrated ions. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2004; 40(7): 880-883.



10. Eisenberg H., Kauzmann W. Structure and properties of water. L.: Hydrometeoizdat. 1975. 280 p.
11. Shakhparonov M.I. Mechanisms of fast processes in liquids. M.: Higher School. 1980. 352 p.
12. Shaposhnik V.A. Diffusion and electrical conductivity in aqueous solutions of strong electrolytes. *Russian Journal of Electrochemistry*. 1994; 30(5): 638-643.
13. Dolgonosov A.M. To the discussion on the nature of selectivity of strong ionites. *Sorbtsionnye I khromatograficheskiye protsessy*. 2021; 21(4): 606-609. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3646> (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

В.А. Шапошник – д.х.н., проф. каф. аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

V.A. Shaposhnik – DSci in chemistry, Professor, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e- mail: v.a.shaposhnik@gmail.com

Статья поступила в редакцию 14.07.2022; одобрена после рецензирования 11.10.2022; принята к публикации 24.10.2022.

The article was submitted 14.07.2022; approved after reviewing 11.10.2022; accepted for publication 24.10.2022.