



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 541.183.12

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11731

Эффективные заряды ионов в ионообменниках и растворах электролитов

Владимир Алексеевич Шапошник

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Аннотация. Неэмпирическим квантово-химическим методом ЛКАО МО были рассчитаны структуры, эффективные числа зарядов и молекулярные орбитали ионных пар и репрезентативные фрагменты сульфокатионообменника в различных ионных формах. Эффективные заряды ионов в соответствии с принципами метода молекулярных орбиталей были дробными величинами. Для контактных ионных пар, где эффективные заряды ионов были экспериментально измерены методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии, мы получили полное согласование с рассчитанными величинами. Как в гидраторазделенных ионных парах, так и в ионообменнике числа зарядов катионов и анионов различались в связи с тем, что атомы кислорода гидратных молекул воды влияли на формирование молекулярных орбиталей. По полученным величинам чисел зарядов и межионных расстояний с помощью интегральной формы закона Кулона были рассчитаны энергии электростатического взаимодействия ионов. Экспериментальные величины энергий химических связей противоположно заряженных и фиксированных ионов были получены на основе измерений кондуктометрическим контактно-разностным методом удельных электропроводностей катионообменных мембран МК-40 в интервале температур 20-50°C по уравнению Аррениуса. Согласование экспериментальных и рассчитанных энергий химических связей в ионообменнике было достигнуто после добавления к энергии электростатического взаимодействия энергии водородной связи. Для полного неэмпирического расчета энергий химических связей в ионообменнике мы приняли энергию водородной связи как величину возбуждения первого энергетического уровня деформационных колебаний молекул воды (19.4 кДж/моль). Сравнение вклада электростатического взаимодействия в общую энергию связи катионов щелочных металлов с фиксированным ионом показало его малую роль в ионном обмене и мембранном транспорте, так что в первом приближении можно говорить о том, что перенос катионов щелочных металлов определяется разрывом водородной связи. Для катионов большей величины заряда (кальций) электростатическая энергия уже вносит существенный вклад, а для трехвалентных ионов энергии кулоновского взаимодействия и водородной связи близки между собой. Рассмотрен солитонный механизм трансляции энергии деформационных колебаний по цепи молекул воды, позволяющей объяснять снижение энергии при разрыве нескольких водородных связей.

Ключевые слова: эффективные заряды ионов, ионообменники, ионные пары, метод молекулярных орбиталей, кулоновское взаимодействие, водородная связь

Для цитирования: Шапошник В.А. Эффективные заряды ионов в ионообменниках и растворах электролитов // *Сорбционные и хроматографические процессы. 2023. Т. 23, № 5. С. 965-972.* <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11731>

Original article

Effective Ion Charges in Ion Exchangers and Electrolyte Solutions

Vladimir A. Shaposhnik

Voronezh State University, Voronezh, Russia

Abstract. Structures, effective numbers of charges and molecular orbitals of ion pairs and representative fragments of a sulfocation exchanger in various ionic forms were calculated by the non-empirical quantum chemical method of LCAO MO. The effective charges of ions in accordance with the principles of the molecular

orbital method were fractional values. For contact ion pairs, where the effective ion charges were experimentally measured by X-ray absorption spectroscopy, we obtained full agreement with the calculated values. The charge numbers of cations and anions differed in both hydrate-separated and ion-exchange systems due to the fact that the oxygen atoms of hydrated water molecules influenced the formation of molecular orbitals. According to the obtained values of the numbers of charges and interionic distances, the energies of the electrostatic interaction of ions were calculated using the integral form of Coulomb's law. Experimental values of the energies of chemical bonds of counterions and fixed ions were obtained using the conductometric contact-difference method when measuring the specific electrical conductivity of MK-40 cation exchange membranes in the range of 20-50°C and according to the Arrhenius equation. The coordination of experimental and calculated chemical bond energies in the ion exchanger was achieved after the addition of hydrogen bond energy to the electrostatic interaction energy. In order to be able to completely nonempirically calculate the energies of chemical bonds in an ion exchanger, we took the value of the hydrogen bond energy as the excitation energy of the first energy level of deformation vibrations of water molecules having a value of 19.4 kJ/mol. A comparison of the contribution of the electrostatic interaction to the total binding energy of alkali metal cations with a fixed ion showed its small role in ion exchange and membrane transport, so that in the first approximation we can say that the transfer of alkali metal cations is determined by the breaking of the hydrogen bond. For cations of a larger charge (calcium), the electrostatic energy already makes a significant contribution, and for trivalent ions, the energies of the Coulomb interaction and hydrogen bonding are close to each other. The soliton mechanism of translation of the energy of deformation vibrations along a chain of water molecules is considered, which allows explaining the decrease in energy when several hydrogen bonds are broken.

Keywords: effective ion charges, ion exchangers, ion pairs, molecular orbital method, Coulomb interaction, hydrogen bonding.

For citation: Shaposhnik V.A. Effective Ion Charges in Ion Exchangers and Electrolyte Solutions. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(5): 965-972. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11731>

Метод молекулярных орбиталей

При всем разнообразии химических дисциплин и научных направлений в химии есть проблема, которая их объединяет. Это теория химической связи. Создание первой теории химической связи Льюисом в 1916 г стало возможным после того, как были открыты элементарные частицы, из которых строятся атомы. Согласно теории Льюиса электроны с внешних орбиталей атомов с меньшей электроотрицательностью переходят на внешние орбитали атомов с большей электроотрицательностью. Например, при образовании молекулы хлорида натрия электрон с внешней орбитали натрия переходит на внешнюю орбиталь хлора (при этом число зарядов на атоме натрия становится +1, а на атоме хлора -1). Теория Льюиса проста и популярна до сих пор. Её сторонники 41 раз выдвигали Льюиса на Нобелевскую премию, но он её так и не получил. Причина была в том, что с 1927 года Хунд, Леннард-Джонс и Малликен начали разработку метода молекулярных орбиталей, который заключается в том, что электроны всех атомов

образуют единую молекулярную орбиталь. Точку в дискуссии поставило приращение в 1966 году Нобелевской премии Малликену за её разработку [1].

Примером, иллюстрирующим метод молекулярных орбиталей, служит симметричная молекулярная орбиталь молекулы водорода (рис. 1). У атомов водорода в молекуле отсутствуют заряды. Это пример образования чистой ковалентной связи в результате интерференции электронных волн. Как показано на рис. 1, заряды у атомов отсутствуют, так как молекула образована атомами с одной величиной электроотрицательности. Проведенный нами расчет молекулы метана показал, что электронное облако смещено в сторону атома углерода, имеющего большую величину электроотрицательности, чем у атомов водорода (рис. 2).

Числа зарядов ионов в ионных парах

Различают контактные (CIP) и сольваторазделенные ионные пары (SSIP). В водной среде ионные пары называют гидраторазделенными (HSIP). В контактной

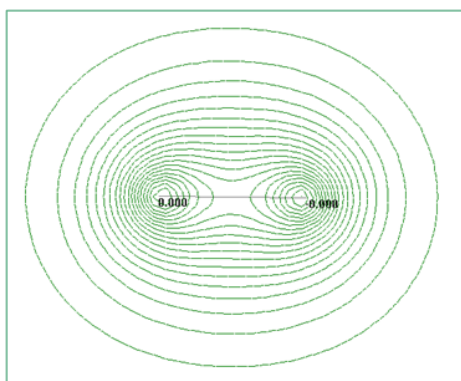


Рис. 1. Заряды атомов в молекуле водорода, рассчитанные методом ЛКАО МО
 Fig. 1. Charges of atoms in a hydrogen molecule calculated by the LCAO MO method

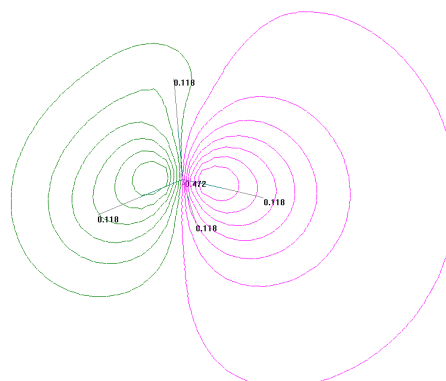


Рис. 2. Заряды атомов в молекуле метана, рассчитанные методом ЛКАО МО
 Fig. 2. Charges of atoms in a methane molecule calculated by the LCAO MO method

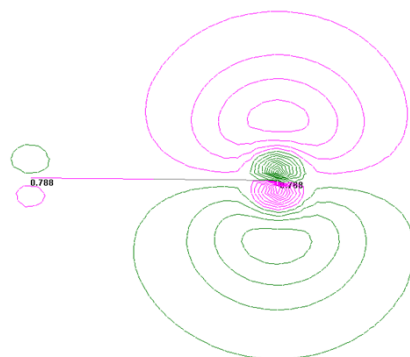


Рис. 3. Молекулярная орбиталь и числа зарядов ионов в контактной ионной паре хлорида натрия

Fig. 3. The molecular orbital and the number of ion charges in the contact ion pair of sodium chloride

ионной паре хлорида натрия эффективные заряды являются дробными в соответствии с теорией молекулярных орбиталей (МО), но в противоречии с теорией Льюиса. Экспериментально определенные методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии, эффективные заряды натрия и хлора с величиной 0.8 [2] хорошо согласуются с проведенным нами квантово-химическим расчетом (рис. 3).

Рис. 3 показывает смещение электронной плотности к атому хлора, имеющему большую электроотрицательность в сравнении с атомом натрия. Переход от контактной ионной пары к гидраторазделенной называют диссоциацией электролита. Этот процесс был нами смоделирован квантово-химическим расчетом при прибавлении к контактной ионной паре молекул воды [3]. Как показано на рис 4, при прибавлении к контактной ионной

паре хлорида натрия девяти молекул воды межионное расстояние мало изменяется, но добавление десятой молекулы приводит к резкому увеличению расстояния между ионами, которое мы объяснили тем, что десятая молекула вклинивается в пространство между ионами. В соответствии с законом Кулона (1) это приводит к увеличению межионного расстояния и ослаблению электростатического взаимодействия между ионами

$$E = \frac{|z_+||z_-|e^2}{\epsilon r} \quad (1)$$

В уравнении (1) E – энергия электростатического взаимодействия, z_{\pm} – числа зарядов катионов и анионов, e – заряд электрона, ϵ – диэлектрическая проницаемость, r – расстояние между центрами зарядов ионов.

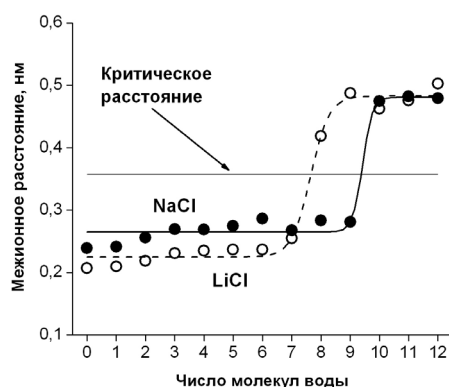


Рис. 4. Зависимость межионного расстояния от числа гидратированных молекул воды в ионных парах хлорида натрия и хлорида лития
 Fig. 4. Dependence of the interionic distance on the number of hydrated water molecules in the ionic vapors of sodium chloride and lithium chloride

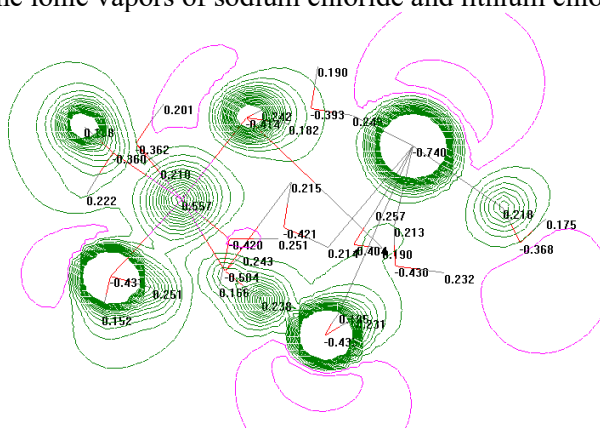


Рис. 5. Числа зарядов в гидраторазделенной ионной паре хлорида натрия.
 Fig. 5. The number of charges in the hydrate-separated sodium chloride ion pair.

Понятие ионной пары было введено Бьеррумом исключительно для контактных ионных пар. Он предположил, что в качестве критического расстояния q должна быть выбрана величина [4]

$$q = \frac{|z_+||z_-|e^2}{2\epsilon kT}, \quad (2)$$

в которой k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. На рис. 4 линия показывает величину критического расстояния, рассчитанную по уравнению (2). Она находится между межионными расстояниями контактной и гидраторазделенной ионных пар.

Рис. 5 показывает полученные нами методом неэмпирического квантово-химического расчета числа зарядов атомов в гидраторазделенной ионной паре хлорида натрия. Если сравнить величины чисел заряда в контактной ионной паре

(рис. 3) и гидраторазделенной, то для атомов хлора они различаются незначительно (-0.788 в контактной и -0.740 в гидраторазделенной ионных парах). Гораздо больше различаются числа зарядов атома натрия ($+0.788$ в контактной и $+0.557$ в гидраторазделенной ионных парах). Причина состоит в том, что атомы кислорода гидратных молекул воды имеют высокую величину электроотрицательности и смещают в свою сторону электронную плотность от атома натрия. Как показал расчет, числа зарядов в ионных парах являются дробными величинами, причем они во всех случаях не соответствуют понятию полной диссоциации Аррениуса и Льюиса. Причиной является частичное перекрытие элект-

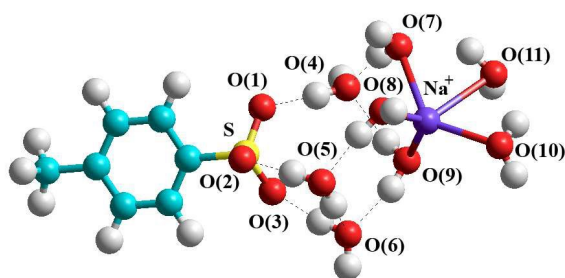


Рис.6. Структура фрагмента сульфокатионообменника в форме ионов натрия, рассчитанная неэмпирическим методом квантовой химии.

Fig.6. The structure of the sulfocation exchanger fragment in the form of sodium ions, calculated by the nonempirical method of quantum chemistry.

тронных орбиталей вследствие интерференции электронных волн, что характерно для всех химических соединений.

Химические связи в ионообменниках

Наиболее распространенным типом ионообменников в производстве являются синтетические полимерные смолы на основе стирола. Особое распространение получил сульфированный полистирол в качестве катионообменника. Рис.6 показывает структуру фрагмента, рассчитанную нами неэмпирическим квантово-химическим методом. Полистирольная матрица состоит из цепи атомов углерода, имеющих равные величины электроотрицательности и поэтому прочно связанные ковалентными связями. Рис. 6 показывает фиксированный ион $-SO_3^-$, закрепленный в матрице полимера, и противоион натрия, который может быть заменен другим катионом при ионном обмене или ионном транспорте в ионообменных мембранах при электродиализе.

Между фиксированным ионом и противоионом имеется электростатическое взаимодействие, величина которого определяется интегральным видом закона Кулона (уравнение 1). Проведенный нами неэмпирический квантово-химический расчет позволил получить для расчета энергии кулоновского взаимодействия эффективные заряды атомов, расстояния между центрами зарядов противоионов и фиксированных ионов, а также

величину диэлектрической проницаемости как функцию расстояния между зарядами [5]

$$\varepsilon(k) = 78 - 77 \left(\frac{r}{2.5} \right)^2 \frac{e^{r/2.5}}{(e^{r/2.5} - 1)^2} \quad (3)$$

Результаты неэмпирического расчета эффективных зарядов ионов, расстояния между центрами зарядов противоионов и фиксированных ионов, диэлектрической проницаемости по уравнению (3) с учетом расстояния между центрами зарядов и энергии кулоновского взаимодействия ионов приведены в таблице 1.

Для того чтобы оценить вклад электростатического взаимодействия ионов в общую энергию связи противоионов и фиксированных ионов, необходимо измерить высоту потенциального барьера, который необходимо преодолеть иону или молекуле при элементарном транспортном акте (энергию активации). Её измеряют, используя для переноса меченые атомы или молекулы [6], метод ядерного магнитного резонанса [7]. Мы в данной работе применяли кондуктометрический контактно-разностный метод [8,9]. Метод состоит в том, что сначала измеряют две мембраны контактным методом, затем одну, и по их разности находится истинное электросопротивление ионообменной мембраны, не включающее электросопротивления границ электродов с мембраной. Платиновые электроды, между которыми находились ионообменные мембраны, мы помещали в цилиндр

Таблица 1. Результаты расчета эффективных зарядов ионов и энергий активации в формах ионов разного заряда для сульфокатионообменника

Table 1. Results of calculation of effective ion charges and activation energies in the forms of ions of different charges for a sulfocation exchanger

Катионит	Катион	z ₊	Анион	z ₋	ε	r, Å	Энергия, кДж/моль		
							E _{el}	E _{calc}	E _{exp}
NaR	Na	+0.55	SO ₃ R	-0.75	17.5	4.36	3.8	23.2	21.7
CaR ₂	Ca	+0.85	(SO ₃ R) ₂	-1.16	21.2	4.98	9.5	28.9	27.2
AlR ₃	Al	+1.36	(SO ₃ R) ₃	-1.85	20.4	4.84	20.8	40.2	38.4

с равновесным раствором. В нем находился стеклянный теплообменник, соединенный с ультратермостатом [8,9], что позволяло не только создавать необходимую концентрацию раствора, но и температуру. Были проведены измерения удельных электросопротивлений катионообменной мембраны МК-40 в интервале температур 20-50°C. По полученным величинам удельной электропроводности *k* были рассчитаны по уравнению Аррениуса (4) энергии активации в мембранах МК-40 для противоионов натрия, кальция и алюминия, приведенные в таблице 1 (E_{exp}).

$$E_a = \frac{R \ln(k_2 - k_1)}{1/T_1 - 1/T_2} \quad (4)$$

Сравнение величин энергий кулоновского взаимодействия с экспериментальными значениями энергий активации показывает, что для противоиона натрия величина электростатического взаимодействия значительно меньше общей энергии связи противоионов с фиксированным ионом. В поисках главного вклада в потенциальный барьер, который следует преодолеть противоиону натрия, мы обратились к структуре фрагмента сульфокатионообменника, показанной на рис. 6. Водородные связи образуются между молекулами гидратной воды с атомами кислорода О (4) – О (7), О (5) – О (8), О (6) – О (9) [10]. Для оценки энергии водородной связи можно выбрать экспериментальные измерения энергий активации вязкого течения воды, самодиффузии молекул воды и диэлектрической релаксации воды, полученные в работе [11]. В этой работе для трех различных процессов были получены близкие результаты в

интервале 19.2±0.4 кДж/моль, что авторы объяснили общностью природы процессов, лимитированных энергией разрыва водородных связи. Для того чтобы полностью отказаться от экспериментального подхода при оценке энергии разрыва водородной связи и расчете энергий химических связей в растворах и ионообменниках, мы предложили рассматривать энергию водородной связи как энергию возбуждения первого энергетического уровня деформационных колебаний воды [12]

$$E(0,0,0) \rightarrow E^*(0,1,0) \quad (5)$$

Выбрав в качестве волнового числа деформационных колебаний величину для димера воды 1620 см⁻¹, мы получили по уравнению Планка

$$E = hc\omega \quad (6)$$

энергию 19.4 кДж/моль, соответствующую интервалу экспериментальных значений энергий активации в работе [11].

Как показано на рис. 6, ионы в ионообменнике связаны несколькими водородными связями, а энергии активации при расчете содержат только одну энергию разрыва водородной связи (таблица 1). Противоречие между этими двумя утверждениями снимает теория солитонов [13]. Солитоны представляют собой коллективные возбуждения, являющиеся связанными состояниями деформационных и внутримолекулярных возбуждений. Солитоны движутся в водной среде со скоростями меньшими скорости звука и потому не затрачивают энергию на излучение фононов. В результате энергия, затраченная на тепловую флуктуацию



при разрыве водородной связи, не излучается, а транслируется по цепи молекул воды, что можно рассматривать как перенос водородной связи по цепи молекул воды, в результате которого при однократном возбуждении фонона происходит разрыв и образование нескольких водородных связей.

Как общий результат анализа природы химических связей в ионообменнике мы ограничились кулоновским взаимодействием и водородной связью, сумма которых удовлетворительно согласуется с экспериментальной энергией активации противоионов. Так как водородная связь также в основном является результатом кулоновского взаимодействия [14], то такой подход является классическим и не учитывает дуализма корпускулярной и волновой теорий в соответствии с теорией де Бройля. Особенностью квантово-химического расчета энергии, отличающего его от электростатического, является учет влияния изменения кинетической энергии движения электронов при сближении атомов. Указанное изменение кинетической энергии приводит к перераспределению плотности электронного облака, которое нельзя отождествлять с обычной поляризацией. Таким образом, если, в конечном счете, расчет ведется так, как будто бы взаимодействие сводится к обычным кулоновским силам, как это сделано нами при построении электростатической теории селективности ионного обмена [15], то распределение

зарядов, которое учитывается в расчете, включает влияние изменения кинетической энергии электронов. Последнее обстоятельство отличает использованный нами квантово-химический расчет взаимодействия атомов от расчета, произведенного на основании классической электростатики в работе Поля [16].

Заключение

Неэмпирическим квантово-химическим методом ЛКАО МО были рассчитаны эффективные заряды ионов, межатомные расстояния и молекулярные орбитали ионообменника и ионных пар. По полученным результатам с помощью уравнений Кулона и Планка были рассчитаны суммарные величины энергии химических связей в исследуемых соединениях. Результаты неэмпирического расчета, соединяющие в соответствии с теорией де Бройля волновые и корпускулярные представления, удовлетворительно согласовывались с полученными нами с использованием кондуктометрического метода экспериментальными результатами.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы/References

1. Mulliken R. Spectroscopy, molecular orbitals and chemical bonding. Nobel Lecture in Chemistry <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1966/mulliken/lecture>
2. Karapetyants M.H. Drakin S.I. The structure of matter. M.: Higher School, 1978. 308 p.
3. Reznikov A.A., Shaposhnik V.A. *Rus. J. Phys. Chem.* 2007; 81(2): 231-233

4. Robinson R.A., Stokes R.H. Electrolyte solutions. London: Butterworths. 1959. 537 p.
5. Hingerty B.E., Ritchie R.H., Ferrell T.L., Turner J.E. *Biopolymers*. 1985; 24: 427-439.
6. Nikolaev N.I. Diffusion in the membrane. M., Chemistry, 1980. 232 pp.
7. Volkov V.I., Chernyak A.V. *Membranes*. 2021; 11: 1-71.
8. Shaposhnik V.A., Emelyanov D.E., Drobysheva I.V. *Colloid. J.* 1984; 4: 820-822.



9. Badessa T.S., Shaposhnik V.A. *Electrochimica Acta*. 2017; 231: 453-459.
10. Shaposhnik V.A., Butyrskaya E.V. *Electrochemistry*. 2004; 40(7): 880-883.
11. Wang J.H., Robinson C.V., Edelman I.S. *J. Amer. Chem. Soc.* 1953; 75: 466-483.
12. Shaposhnik V.A. *Electrochemistry*. 1994; 30(5): 638-643.
13. Davydov A.S. *Solitons in molecular systems*. Kiev, Naukova dumka, 1988. 287 p.
14. Shuster P. The fine structure of the hydrogen bond. Chapter 4 in the book: *Intermolecular interactions*. M. Mir, 1981. 592 p.
15. Shaposhnik V.A. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2020; 20(1): 48-53.
16. Pauley J.I. *J. Amer. Chem. Soc.* 1954; 76:1422-1425.

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 14.08.2023; одобрена после рецензирования 06.11.2023; принята к публикации 23.11.2023.

The article was submitted 14.08.2023; approved after reviewing 06.11.2023; accepted for publication 23.11.2023.