



УДК 543

Энергии электростатического взаимодействия фиксированных ионов с многозарядными противоионами в сульфокатионообменнике

Бадесса Т.С., Родионов А.Н., Шапошник В.А.

Воронежский государственный университет, Воронеж

Поступила в редакцию 25.03.2013 г.

Аннотация

Рассчитаны *ab initio* структуры сульфокатионообменника в формах противоионов разного заряда, в которых были определены расстояния между зарядами, величины зарядов фиксированных ионов и противоионов, энергии кулоновского взаимодействия. Показано, что с увеличением заряда противоиона увеличиваются энергии ионных связей, но сохраняются гидраторазделенные ионные пары фиксированных ионов и противоионов.

Ключевые слова: квантовая химия, кулоновское взаимодействие, энергии ионных связей, заряды ионов, сульфокатионообменник.

Ab initio quantum chemical method has been used to calculate the structure and columbic energy of sulpho-cation exchanger for counter ions of various forms. It is shown that with increasing the charges of counter ions, the ionic bond energy of the system also increases but the hydro-separated ion pairs of fixed and counter ions remain unchanged.

Keywords: quantum chemistry, columbic interaction, energy of ionic bond, charge of ions, sulpho-cation exchanger

Введение

Представления об определяющей роли ионных связей в ионном обмене всегда лежали в основе теоретических взглядов на природу отрыва противоионов от фиксированных ионов [1]. В работах, которые рассматривали ионный обмен и электромиграцию однозарядных ионов в катионообменной мембране [2-4], была развиты представления об определяющей роли водородной связи. Целью данной работы был неэмпирический расчет структуры сульфокатионообменника в формах ионов разных зарядов с целью поиска общего решения о природе химической связи в катионообменниках и сравнение энергии водородной связи с энергией кулоновского взаимодействия противоионов и фиксированных ионов.

Для расчета структуры сульфокатионообменников в разных ионных формах был применен метод МММО, использующий на первой стадии расчета метод молекулярной механики (ММ), а на второй стадии метод молекулярных орбиталей (МО). Последовательное применение методов молекулярной механики ММ+, AMBER, OPLS, позволяет рассчитать параметры структур молекул с жесткими

связями (hard chemistry). Вследствие гидратации противоионов и фиксированных ионов между молекулами воды в гидратах образуются водородные связи, создающие сложную супрамолекулярную структуру, сочетающую ковалентные и межмолекулярные связи, которые требуют для расчета применения метода линейных комбинаций атомных орбиталей (МО ЛКАО). Поэтому на втором этапе мы применяли неэмпирические методы квантовой химии, использующие наборы минимальных базисных функций STO-3G для многозарядных и базисных функций 6-31G** для однозарядных катионов.

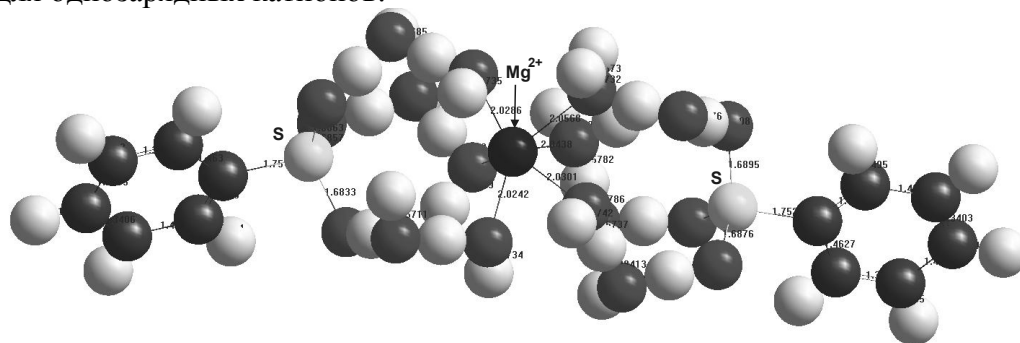


Рис. 1. Модель структуры сульфокатионообменника с противоионом магния (атомы магния и серы указаны символами)

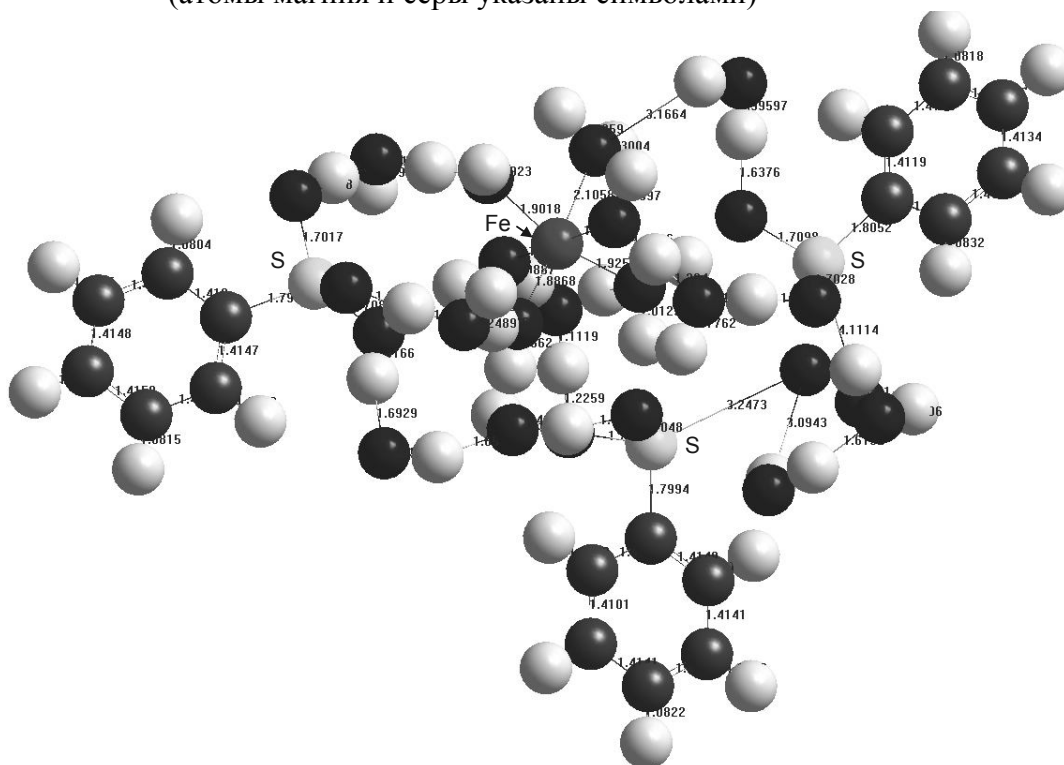


Рис. 2. Структура сульфокатионообменника в форме трёхзарядного иона железа (атомы железа и серы) указаны символами)

Рис. 1 показывает структуру сульфокатионообменника в форме двухзарядного катиона магния, окруженного двумя сульфогруппами. Были рассчитаны структуры сульфокатионообменника в формах однозарядных ионов натрия и калия, двухзарядных ионов магния и кальция, а также трёхзарядных ионов алюминия и железа. Рис. 2 показывает структуру сульфокатионообменника в форме ионов трёхзарядного железа. Рассчитанные структуры позволили провести расчеты

электростатического взаимодействия. Измеряя расстояния между атомами кислорода сульфогрупп и противоионами, мы получили возможность использовать их для расчета диэлектрической проницаемости, которая в соответствии с теорией Дебая [5] и её современными модификациями [6] может быть представлена уравнением

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

где ε – диэлектрическая проницаемость, r – расстояние между зарядами. Метод *ab initio* дал возможность рассчитать величины отрицательных зарядов на атомах кислорода сульфогрупп (z_-) и положительных зарядов противоиона (z_+). Для расчёта энергии электростатического взаимодействия E мы применили интегральную форму закона Кулона

$$E = \frac{z_+ z_- e^2}{\varepsilon r}, \quad (2)$$

где z_+ - число зарядов катиона, z_- - число зарядов аниона, e_0 - заряд электрона, ε - диэлектрическая проницаемость, r - расстояние между атомами кислорода сульфогруппы и противоионом. Уравнение (2) показывает, что энергия электростатического взаимодействия прямо пропорциональна числам зарядов ионов и обратно пропорциональна расстоянию между ними, а также обратно пропорциональна диэлектрической проницаемости, которая вследствие гидратации увеличивается в десятки раз. Именно ослабление электростатического взаимодействия противоионов с фиксированными ионами дает возможность им мигрировать в растворах и ионообменных мембранах.

Результаты измерений расстояний между противоионами и атомами кислорода сульфогруппы, расчета по ним с помощью уравнения (1) величин диэлектрической проницаемости, величин чисел зарядов на атомах катиона и кислорода сульфогрупп рассчитать по уравнению (2) энергии электростатического взаимодействия. Все рассчитанные величины приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики электростатического взаимодействия между ионами в сульфокатионообменнике

Противоион	$(r_0 - r_m)$, Å	ε	z_+	Σz_-	E , кДж/моль
Na ⁺	4.36	17.5	0.55	-0.38	3.82
K ⁺	4.11	15.2	0.38	-0.38	3.17
Mg ²⁺	4.70	19.3	1.02	-0.76	12.8
Ca ²⁺	4.98	21.2	0.85	-0.75	9.49
Al ³⁺	4.84	20.2	1.36	-1.10	20.8
Fe ³⁺	5.11	22.2	1.13	-0.93	20.4

Обратим внимание на то, что эффективные числа зарядов, рассчитанные неэмпирическим квантово-химическим методом, меньше зарядов полностью ионизированных ионов. Противоионы натрия, магния, алюминия в сульфокатионообменнике имеют числа зарядов почти в два раза меньше, чем числа зарядов этих ионов при полной ионизации. Рис. 3, показывающий плотности зарядов в модельной структуре, которая содержит гидратированный противоион магния и две группы гидратированной бензолсульфокислоты, демонстрирует, что около иона магния сохраняется электронное облако, снижающее его положительный заряд.

Отсюда можно сделать вывод о неполной ионизации противоионов в сульфокатионообменнике и смещении электронной плотности в сторону противоиона.

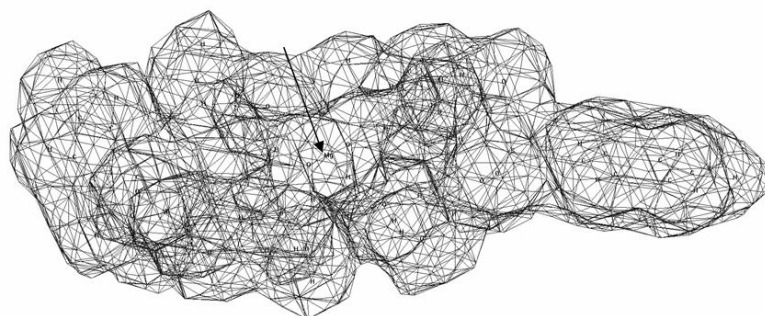


Рис. 3. Зависимость плотности зарядов для структуры, содержащей катион магния и два фиксированных иона сульфокатионообменника (ион магния показан стрелкой)

Для анализа зависимости энергии кулоновского взаимодействия от величины заряда противоиона мы построили график для катионов элементов третьего периода, приводимый на рис.3. Представленный график показывает экспоненциальный рост энергии кулоновского взаимодействия при увеличении эффективного заряда противоиона. Эмпирическое уравнение для полученной функциональной зависимости имеет вид.

$$E = 30.21 - \frac{31.19}{1 + \exp\left(\frac{z_+ - 1.09}{0.318}\right)} \quad (3)$$

Коэффициент корреляции рассчитанных данных с представленной функциональной зависимостью (3) равен 1.

В связи с отсутствием удовлетворительной общей теории водородной связи, для оценки выберем димер воды, как простую модель взаимодействия между парами гидратных молекул воды противоиона и фиксированного иона. Энергия водородной связи в димере воды была рассчитана в работе [7] и имеет величину 20.5 кДж/моль.

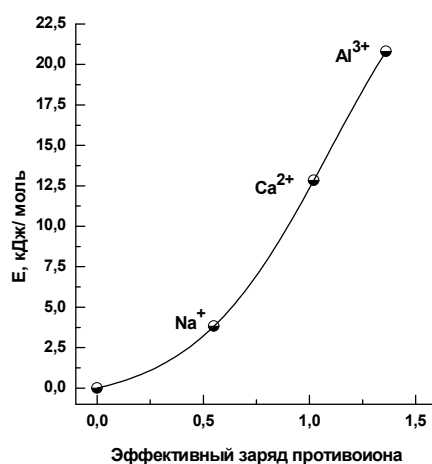


Рис. 4. Зависимость энергии электростатического взаимодействия противоионов и фиксированных ионов в сульфокатионообменнике от числа зарядов противоионов для ионов элементов III периода

Сравнение величин энергий электростатического взаимодействия противоионов разного заряда с фиксированными ионами и энергии водородной связи позволяет сделать вывод о том, что для однозарядных противоионов водородная связь много больше, чем ионная связь ионов щелочных металлов с сульфогруппами катионообменника. Это дало возможность рассматривать для однозарядных противоионов водородную связь как определяющую. Для двухзарядных противоионов энергия электростатического взаимодействия составляет около половины энергии водородной связи, поэтому необходимо учитывать сумму связей. Для трёхзарядных ионов величины энергий водородной связи и энергии кулоновского взаимодействия близки, что позволяет сделать вывод о необходимости учета как ионной, так и водородной связи при ионном обмене и электромиграции ионов в ионообменных мембранах. Однако сумму энергий водородной связи и кулоновского взаимодействия не следует рассматривать как энергию активации процессов переноса в ионообменнике, потому что для элементарного транспортного акта необходим разрыв связей при возбуждении тепловой флуктуации. Если для однозарядного иона достаточно энергии тепловой флуктуации, то для разрыва фиксированного иона и многозарядного противоиона вероятность отрыва является произведением вероятностей разрывов связей противоионов и фиксированных ионов [8].

$$p = \prod_{i=1}^{i=z} p_i \quad (4)$$

Этот процесс маловероятен, поэтому перенос иона должен проходить по стадиям. На первой стадии происходит выход многозарядного катиона только из одной потенциальной ямы. Двухзарядный ион, получив от тепловой флуктуации, энергию, равную энергии активации проходит только половину пути между фиксированными ионами, в то время как однозарядный ион преодолевает это расстояние за один скачок. Соответственно, трёхзарядный противоион, получив от тепловой флуктуации энергии, необходимую для отрыва от одного фиксированного иона, проходит только треть пути, который преодолевает однозарядный ион за один скачок.

Заключение

Проведенный неэмпирический расчет сульфокатионообменника в форме катионов разных величин зарядов показал неполную ионизацию противоионов, что приводит к появлению у противоионов в два раза меньших чисел заряда, чем у полностью ионизированных катионов. Расчет энергий электростатического взаимодействия позволил сделать вывод о необходимости учёта их вклада в общую энергию взаимодействия между фиксированными ионами и противоионом, который экспоненциально возрастает с увеличением числа заряда противоионов.

Список литературы

1. Pauley J.I. Prediction of cation-exchange equilibria // J. Amer. Chem. Soc. – 1954. – V. 76. – P. 1422 – 1426.

2.Бутырская Е.В., Шапошник В.А. Неэмпирический расчет структуры и функций сульфокатионообменников // Журн. структурной химии. – 2002. –Т.44, № 6. – С. 1146-1151.

3.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.

4.Nechaeva L.S., Butyrskaya E.V., Shaposhnik V.A. The main role of hydrogen bond in the ion transport processes of cation-exchange // Soc. Chem. Ind.- 2011. – Sec.Fundamentals. – P. 1-13.

5.Дебай П. Полярные молекулы. – М.-Л.: Госнаучтехиздат, 1931. – 247 с.

6.Hingerty В.Е., Ritchie R.N., Ferrell T.L., Turner J.E. Dielectric effects in Biopolymers: the theory of ionic saturation revisited // Biopolymers. – 1985. – V. 24. – P. 427-439.

7.Шапошник В.А. Неэмпирический расчет структуры и свойств ассоциатов воды //Сорбционные и хроматографические процессы. – 2003. – Т. 3, № 5. – С. 599 – 604.

8.Шапошник В.А. Кинетика электродиализа. - Воронеж: Изд-во ВГУ, 1989. – 175 с.

Бадесса Толера Седа – аспирант кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Родионов Анатолий Николаевич – студент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Шапошник Владимир Алексеевич – д.х.н., профессор, кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Badessa Tolera Seda – PhD Student of Analytical Chemistry department, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: toleraseda@yahoo.com

Rodionov Anatoly N. – Student of Analytical Chemistry department, Voronezh State University, Voronezh

Shaposhnik Vladimir A. – Dr.Sc., Professor of Analytical Chemistry department, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: v.a.shaposhnik@gmail.com