



Дискуссии

К вопросу об электростатической теории селективности ионообменников

© 2021 Шапошник В.А.

Воронежский государственный университет, Воронеж

Предисловие

В первом номере журнала «Сорбционные и хроматографические процессы» 2020 г. была опубликована статья В.А. Шапошника «Электростатическая теория селективности ионообменников» [1], а в пятом номере этого же журнала была опубликована критическая статья Р.Х. Хамизова и А.М. Долгоносова с анализом предыдущей работы [2]. Данная публикация является ответом на замечания, сделанные в статье [2].

Л.Н. Толстой писал, что человек подобен дроби, числитель есть то, что он есть, а знаменатель то, что он о себе думает. Чем больше знаменатель, тем меньше дробь. Перефразируя эту мысль применительно к оценке теории, А.А. Китайгородский писал, что теория является дробью, в числителе которой число фактов, которые она может предсказать, а в знаменателе число фактов, необходимых для её построения. С этим высказыванием были согласны не все, полагая, что важной задачей теории является объяснение явлений. Будем исходить из того, что обе оценки не являются противоречиями, а понимание сущности явления приводит одновременно к возможности прогнозирования результатов.

Номенклатурные правила ИЮПАК рекомендуют в качестве коэффициента селективности ионообменников соотношение

$$k_{A/B} = \frac{[\bar{A}][B]}{[A][\bar{B}]}, \quad (1)$$

полученное в результате формального применения закона действующих масс к ионному обмену [3]. Замена концентраций активностями даёт исправленный коэффициент селективности $k_{A/B}^*$. При теоретическом обсуждении ионообменного равновесия обычно используют термодинамическую константу равновесия $K_{A/B}^0$, получаемую интегрированием коэффициентов равновесия [4]

$$\lg K_{A/B}^0 = \int_{y=0}^{y=1} \lg k_{A/B} dy \quad (2)$$

Термодинамическая константа равновесия ионного обмена может быть предсказана, если определена энергия Гиббса ΔG^0 по экспериментально измеренным величинам энтальпии ΔH и энтропии ΔS

$$-RT \ln K_{A/B}^0 = \Delta G = \Delta H - T \Delta S. \quad (3)$$

Большинство исследований по равновесной термодинамике включают измерение энтальпии по тепловому эффекту реакции и измерение энтропии интегрированием зависимости удельной теплоёмкости от абсолютного нуля до рабочей температуры. Это позволяет рассчитать

сначала энергию Гиббса, а затем термодинамическую константу равновесия и, таким образом, предсказать возможность протекания реакции. К сожалению, для ионного обмена такие эксперименты до сих пор не проведены. Это лишает возможности прогнозирования равновесия ионообменных реакций, ограничивает анализ обсуждением изменения энтропии и вероятности перераспределения энергии по степеням свободы.

Принципиальная недостаточность эмпирического исследования может быть устранена исключительно неэмпирическими методами. Путь к ним был предложен Дж. Поли [5]. Авторы дискуссионной статьи [2] полагают, что публикация Дж. Поли, наверное, осталась бы неизвестной, если бы Ф. Гельферих не сослался на нее. Сослагательная форма исключительно редко применяется в научной литературе. Следует обратить внимание на то, что Ф. Гельферих не только сослался на статью Поли, но и достаточно подробно изложил его метод в своей монографии [6]. Авторы критической статьи [2] рекомендуют для построения теории главу «Селективность ионного обмена», написанную Д. Райхенбергом и включенную Я. Маринским в книгу «Ионный обмен» [7]. Д. Райхенберг делает ссылку на Поли [5] и дополняет его теорию включением энергий Гиббса гидратации обмениваемых ионов

$$\left(\frac{e^2}{r_f+r_A} - \frac{e^2}{r_f+r_B} \right) - (\Delta G_A - \Delta G_B) = -\Delta G_{A/B}^0 = -RT \ln k_{A/B} \quad (4)$$

Обратим внимание, что в приведённом уравнении отсутствуют числа зарядов ионов, величина диэлектрической постоянной, но введены энергии гидратации, в то время как удовлетворительной теории гидратации нет. Например, теория Борна-Габера даёт для гидратированного иона натрия величину 735 кДж/моль, в то время как экспериментальная величина составляет 423 кДж/моль (ошибка 78%). В то же время неэмпирический квантово-химический расчет энергии только первичной структуры гидратированного

натрия с набором базисных функций 6-31 G^{**} дал величину 389 кДж/моль гораздо более близкую к экспериментальному значению [8]. Изменения энергии гидратации при ионном обмене происходят в «рыхлых» дальних слоях, поэтому в настоящее время корректный расчет изменения энергии гидратации при ионном обмене не может быть проведен и предложение Д. Райхенберга нельзя рассматривать как теорию, а только как чисто экспериментальный факт, что в значительной степени редуцирует его теорию до уровня эмпирической.

Д. Райхенберг [7] ссылается на более ранние работы Д. Айзенмана и сотрудников. Самая ранняя из этой серии работ была опубликована в 1957 г. [9]. Сравнивая даты публикаций, можно сделать вывод, что работа Поли 1954 г. была первой, а работы Айзенмана и Райхенберга только продолжали развивать его идею на основе анализа кулоновского взаимодействия. Важно, что Поли довел работу до конкретных расчетов и сравнил их с экспериментами, а последователи ограничились общими результатами. Другие рекомендации авторов статьи [2] относятся к макроскопическим эмпирическим и феноменологическим подходам и не имеют прямого отношения к проблеме.

Поли для расчетов использовал целые числа зарядов, величину диэлектрической проницаемости, а расстояния между зарядами получал суммированием радиусов гидратированных ионов. Задачей, выполненной нами в работе [1], было развитие идей Поли на основе неэмпирических методов квантовой химии, позволяющих вычислять эффективные заряды ионов и расстояния между фиксированными ионами и противоионами.

Эффективные заряды ионов

В зависимости от конкретных задач ионообменной технологии феноменологические теории могут быть построены при использовании краевых задач уравнений диффузии (Фик), переноса импульса (Навье-Стокс) или энергии

(Фурье). Например, для оптимизации фронтальной и вытеснительной хроматографии была создана феноменологическая теория на основе нелинейной динамики сорбции с использованием экспериментальных многокомпонентных равновесий [10]. Такие теории полезны для практики, но требуют большого числа предварительных экспериментальных измерений.

Ионный обмен как явление природы имеет своей сущностью электростатические взаимодействия между фиксированными ионами, закреплёнными в матрице супермолекулы, и подвижными противоионами. Возможно, главное замечание, которое было сделано Р.Х. Хамизовым и А.М. Долгоносковым [2], заключается в том, что примененная нами модель точечных зарядов исключает учет делокализации электронной плотности и, следовательно, использование нами дробных зарядов в интегральном виде закона Кулона:

$$E = \frac{[z_+][z_-]e^2}{\epsilon r^2}, \quad (5)$$

где z_+, z_- – числа зарядов катионов и анионов, e – заряд электрона, ϵ – диэлектрическая проницаемость, r – расстояние между центрами положительных и отрицательных зарядов). Однако использование принципа делокализации в модели точечных зарядов было введено не нами, а лауреатом Нобелевской премии Робертом Маллиkenом [11]. Согласно этой теории заряды определяются как разности между полным числом электронов в изолированном атоме и их значениями с учетом делокализации. Они представляют собой избыточное число электронов на атоме по сравнению с индивидуальным атомом. Дробные числа зарядов широко применяются при обсуждении электростатических эффектов в органической химии. Примером является теория электрофильного замещения, основанная на приближении изолированной молекулы, которая с помощью теории возмущений даёт возможность расчета

дробных чисел зарядов, объясняющих правила ориентации заместителей первого и второго порядков [12, С. 320].

Кроме вычислительных методов квантовой химии известны экспериментальные методы определения дробных чисел заряда, которые были названы эффективными зарядами. Для определения эффективных зарядов были применены спектральные методы в радиочастотном, оптическом и рентгеновском диапазоне электромагнитного спектра [13]. В частности, для молекулы хлорида натрия получены эффективные заряды $Na^{+0.8}Cl^{-0.8}$.

Публикация Р.Х. Хамизова и А.М. Долгоносова [2] кроме замечаний содержит рекомендации, которые другие авторы предпочитают реализовать самостоятельно. К таким рекомендациям относится совет использовать вместо закона Кулона уравнение Пуассона:

$$\Delta\varphi = -4\pi\rho, \quad (6)$$

где Δ – оператор Лапласа, φ – электрический потенциал, ρ – объёмная плотность заряда. Именно таким путём следовали П. Дебай и Э. Хюккель при создании теории электролитов [14]. Плотность заряда в модели они представляли в виде экспоненциальных функций Больцмана:

$$\rho = \sum \left[n_{i0} z_i e_0 \cdot \exp\left(-\frac{z_i e_0 \varphi}{kT}\right) \right], \quad (7)$$

где n_{i0} – объёмная концентрация, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Уравнение Пуассона с распределением Больцмана не имеет аналитического решения, а численное решение возвращает нас к набору экспериментальных результатов, полученных с большей ошибкой. Авторы теории были вынуждены довольствоваться разложением экспоненциальной функции в ряд Маклорена, из которого были оставлены только два члена разложения. В результате уравнение из нелинейного превратилось в линейное и теория была вынуждена ограничиться описанием сильно разбавленных растворов. Второе и третье приближение

теории Дебая-Хюккеля основано на использовании экспериментальных данных, поэтому оно не может не только предсказать, но и объяснить реальные результаты. Главное заключается в том, что ионообменники являются концентрированными электролитами и путь, основанный на использовании уравнения Пуассона, в настоящее время полностью закрыт.

Водородная связь и селективность

Выступая в 1959 г. на Международном симпозиуме в Триесте П. Дебай сказал, что ему не удалось создать корректную теорию электролитов, потому что помимо дальнедействующих кулоновских сил не были учтены межмолекулярные взаимодействия [15]. Из разнообразных межмолекулярных взаимодействий наиболее прочной является водородная связь. Нами с А. Резниковым был проведен квантово-химический расчет ступенчатой гидратации солей сильных электролитов [8]. Например, при добавлении к хлориду натрия молекул воды межионное расстояние оставалось постоянной величиной. При добавлении 10-ой молекулы воды происходил разрыв контактной ионной пары (Contact Ion Pair – CIP) и межионное расстояние резко увеличивалось за счет внедрения молекул воды в пространство между ними. Такие ионные пары можно назвать гидраторазделенными. Так происходит диссоциация сильного электролита. Заполнение межионного пространства молекулами воды приводит к образованию водородных связей между молекулами воды гидратированных ионов. Аналогичная ситуация характерна для ионообменников [16]. При внедрении в межионное пространство молекул воды, образуются водородные связи между гидратированными противоионами и фиксированными ионами.

Образование и разрыв водородных связей лежит не только в основе транспортных процессов в водных средах (вяз-

кое течение, самодиффузия воды, диэлектрическая релаксация), но и важнейших биологических процессах, таких как образование и разрыв двойной спирали ДНК, вторичной и более высокой структуры белков. Близость величин энергий активации вязкого течения, ионного транспорта, самодиффузии воды позволили нам предложить гипотезу о едином их механизме. В его основе лежит разрыв водородной связи при энергетическом переходе фононов деформационных колебаний воды с фундаментального на первый энергетический уровень (энергия 19.3 кДж/моль) [17]. Необходимость разрыва водородных связей при каждом элементарном транспортном акте ионного обмена и транспорта ионов в ионообменных мембранах приводит к существенному снижению селективности ионообменников. Так как энергия активации транспорта ионов в ионообменниках является суммой энергий водородных связей и электростатического взаимодействия, то фактически селективность определяется только кулоновскими силами. Энергии активации ионного обмена для сульфокатионообменников, содержащих 8% дивинилбензола, определенные диффузионными методами, имеют величины в интервале 19.3-31.4 [18, С. 259]. Энергии активации, определенные нами кондуктометрическим методом для сульфокатионообменных мембран с содержанием также 8% дивинилбензола, лежат в интервале 21.7-38.4 кДж/моль, что достаточно близко, если учесть различие методов и структур гомогенных гранул сульфокатионообменника и гетерогенных мембран изготовленных из композитов, содержащих 2/3 сульфокатионообменника.

В дополнениях А.М. Долгоносова к статье [2] даны три замечания. Первое замечание возвращает нас к проблеме дробных зарядов, которые уже были ранее нами объяснены на основе анализа заселенностей Малликена. К этому можно добавить, что в своих работах А.М. Долгоносов использовал метод молекулярной

механики ММ2 и полуэмпирический метод квантовой химии МОРАС [8]. Первая программа рассматривает движение ядер в потенциальном поле [9] и не даёт характеристики электронных полей. Вследствие этого программа ММ2 исключает возможность анализа делокализации и получения эффективных дробных зарядов. Но кроме молекулярной механики А.М. Долгоносов использовал полуэмпирические методы квантовой химии. Однако даже простой вариант полуэмпирических программ CNDO (Complete Neglecting of Differential Overlap) даёт информацию о дробных зарядах на атомах. Второе и третье замечание сделано опытным хроматографистом, который индуктивно предполагает все системы двухфазными, состоящими из подвижной фазы разделяемых смесей компонентов и неподвижной фазы сорбента. Все дело в том, что мы использовали кондуктометрический контактно-разностный метод, в котором нет подвижной фазы [21, 22]. Метод заключается в измерении двух, а затем одной ионообменных мембран между двумя плоскими платиновыми электродами при приложении к ним давления. Векторным вычитанием из электросопротивления двух и одной мембран получали истинное сопротивление, в которое не входят величины электросопротивлений границ электрод – раствор. Кроме того, А.М. Долгоносов при этом говорит о пассивном диффузионном транспорте, который имеет место в гранулах ионообменников при наложении на систему отрицательного градиента химического потенциала, в то время как мы проводили измерения удельной электропроводности при приложении к ней отрицательного градиента электрического потенциала, обеспечивающего активный транспорт через ионообменную мембрану. Коэффициенты диффузии D_i и электрические подвижности u_i связывает соотношение Нернста-Эйнштейна:

$$D_i = k T u_i, \quad (8)$$

Однако, как было показано в работах [23,24], оно носит приближенный характер (соотношение 0.63-0.88), поэтому заменять удельные электропроводности коэффициентами диффузии не вполне корректно. Удельная электропроводность, измеренная нами, является феноменологическим коэффициентом проводимости линейной неравновесной термодинамики, причем из матрицы феноменологических коэффициентов проводимости при этом исключаются сопряженные коэффициенты, и остаются только диагональные коэффициенты.

Первое уравнение, которое приводит А.М. Долгоносов, следует из выражения для конвективной диффузии, применяемого в динамике сорбции [25]. Оно было получено из уравнения конвективной диффузии с двумя зависимыми переменными переводом в уравнение с одной функцией включением изотермы сорбции Γ

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} - \left(\frac{D_i}{1+\Gamma} \right) \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \left(\frac{v_x}{1+\Gamma} \right) \frac{\partial c_i}{\partial x} = 0, \quad (9)$$

где c_i – концентрация компонента i в растворе, t – время, x – координата по направлению протекания раствора, v_x – скорость подачи раствора. В знаменателе частной производной второго порядка содержится выражение для эффективного коэффициента диффузии, который показывает торможение диффузионного потока компонентов в подвижной фазе при его взаимодействии с сорбентом. В нашей методике [21, 22] подвижной фазы нет. Температурная зависимость коэффициентов диффузии в воде нам не была необходима. К тому же мы опубликовали достаточно точный метод её расчета а priori [17]. Таким образом, второе и третье замечания, относятся к отсутствующей в нашей методике подвижной фазе. Если вместо рекомендуемого А.М. Долгоносоевым эффективного коэффициента диффузии $D_i^* = D_i / 1 + \Gamma$ оставить известные коэффициенты диффузии противоионов в ионообменнике

D_i [18], то мы получим характеристику неравновесной селективности. Она рекомендована ИЮПАК как селективная проницаемость (permselectivity) для ионообменных мембран. Если кулоновские силы между фиксированным ионом и противоионом слабые, то равновесная селективность низка, а коэффициенты диффузии противоионов и эквивалентные им электрические подвижности ионов высокие. Сильное электростатическое взаимодействие фиксированных ионов и противоионов соответствует высокой равновесной селективности, низким коэффициентам диффузии и электрическим подвижностям. В результате получаем альтернативную характеристику селективности для реальных неравновесных процессов.

Заключение

Р.Х. Хамизов пишет об опасении, что наша статья [1] может быть рассмотрена неподготовленным читателем как истина

в последней инстанции. Мы никогда не встречали среди исследователей читателей, которые что-либо воспринимали как истину в последней инстанции. Напротив, мы рассматриваем нашу статью как робкий шаг к использованию неэмпирических методов для решений проблем ионного обмена. Лауреат Нобелевской премии по химии Р.Б. Вудворд полагал, что половину пути к синтезу сложных веществ он проходил с помощью квантово-химических расчетов, но для остального пути требовалась творческая интуиция. Это было в те времена, когда ещё не было замечательных неэмпирических программ Дж. Попла и В. Кона.

Пришло время не рассматривать квантовую химию как «вишенку на торте», а применять её для понимания процессов и прогноза результатов, постепенно заменяя реальные эксперименты вычислительными экспериментами, основанными на применении методов *ab initio*. Таким мы видим будущее химической науки.

Список литературы

1. Шапошник В.А. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2020. Т. 20. № 1. С. 48-53.
2. Хамизов Р.Х., Долгоносков А.М. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2020. Т. 20. № 5. С. 641-646.
3. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. Т.1. Полутом 2. М. ВИНТИ. 1979. 575 с.
4. Трёмийон Б. Разделение на ионообменных смолах. М. Мир. 1967. 431 с.
5. Pauley J.I. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1954. Vol. 76. pp. 1422-1425.
6. Гельферих Ф. Иониты. М. ИЛ. 1962. 490 с.
7. Райхенберг Д. В кн.: Ионный обмен под ред. Я. Маринского. М. Мир. 1968. 565 с.
8. Резников А.А., Шапошник В.А. // *Журн. физ. химии*. 2007. Т. 81. № 2. С. 231-233.
9. Хёлль В.Х., Калинин А.И. // *Успехи химии*. 2004. Т. 74. № 4. С. 383-403.
10. Eisenman G., Rudin D.O., Gasby J.U. // *Science*. 1957. Vol. 126. pp. 631- 834.
11. Mulliken R.S. // *J. Chem. Phys.* 1955. Vol. 23. pp. 1833.
12. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону. Феникс. 1997. 558 с.
13. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Структура вещества. М: Высшая школа. 1978. 304 с.

14. Debye P., Hückel E. // *Phys. Z.* 1923. Bd. 24. No 9. pp. 185-206, 305-325.

15. Debye P. *Molecular Forces-Coll. Electrolytes*. Oxford. Pergamon Press. 1962. pp. 1-5.

16. Резников А.А., Шапошник В.А. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2006. Т. 6. № 4. С. 552-556.

17. Шапошник В.А. // *Электрохимия*. 1994. Т. 30. № 5. С. 638-643.

18. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Ленинград. Химия. 1970. 336 с.

19. Долгоносков А.М. Неспецифическая селективность в проблеме моделирования высокоэффективной хроматографии. М. Красанд. 2012. 256 с.

20. Эллингджер Н.Л. В кн.: Молекулярные структуры. М. Мир. 1997. 671 с.

21. Шапошник В.А., Емельянов Д.Е., Дробышева И.В. // *Коллоидный журнал*. 1984. Т. 46. № 4. С. 819-822.

22. Badessa T.S., Shaposhnik V.A. // *Electrochimica Acta*. 2017. Vol. 231. pp. 453-459.

23. Spiegler // *Trans. Faraday Soc.* 1958. Vol. 54. pp. 1408-1428.

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

25. Рачинский В.В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М. Наука. 1964. 136 с.