



УДК 536.66 + 661.183.12

Тепловые эффекты сорбции на ионообменных материалах (обзор)

Бондарева Л.П., Перегудов Ю.С., Овсянникова Д.В., Астапов А.В.

ГОУВПО «Воронежская государственная технологическая академия», Воронеж

Поступила в редакцию 13.05.2009 г.

Аннотация

Проанализировано современное состояние экспериментального определения тепловых эффектов сорбции на ионообменных материалах. Рассмотрены варианты конструкционного решения калориметрических установок и способы определения энтальпий ионообменной сорбции из водных растворов. Приведены основные результаты измерения термохимических характеристик поглощения из растворов ионов различной природы на катионообменниках, полиамфолитах и анионообменниках.

Ключевые слова: энтальпия, калориметрия, ионный обмен

The modern condition of experimental definition of thermal effects of sorption on ion exchangers is analyzed. Some variants of the constructional decision of calorimetric installations and ways of definition of enthalpies of ion exchange sorption in water solutions are considered. The basic results of measurement of thermochemical characteristics of absorption from solutions of ions of the various nature on cation exchangers, poliamfolites and anion exchangers are resulted.

Key words: enthalpy, calorimetry, an ionic exchange

Типы калориметрических установок

Термохимия поверхностных явлений позволяет наиболее точно и однозначно определить энергетические характеристики процессов взаимодействия веществ, в частности при образовании связей различной природы между сорбентом и сорбатом. Определение тепловых эффектов, сопровождающих процессы ионного обмена, может быть проведено по влиянию температуры на константу ионообменного равновесия, а также прямыми калориметрическими измерениями.

О правильности применения уравнения Вант-Гоффа для расчета тепловых эффектов обмена может свидетельствовать сравнение этих величин с величинами, измеренными калориметрическим путем. При этом получаются близкие значения тепловых эффектов. Такие сравнения проводились в работах [1-3], однако в них были изучены энтальпии обмена на сульфокатионитах, в простых системах, не осложненных комплексообразованием или другими необменными взаимодействиями. В работах [4, 5] указывается, что хотя из результатов измерения сорбции, проведенных при различных температурах, возможно определить значения

энтальпии, этот способ может давать ошибочные результаты, особенно в сложных гетерогенных системах. Изучение сорбции при различных температурах и параллельные калориметрические исследования могут дать полезную информацию о преобладающих факторах в процессе сорбции.

Целью калориметрического исследования равновесных реакций является независимое определение теплоты реакции и констант равновесия, либо определение теплоты реакции при известных константах [6]. Калориметрия — один из наиболее общих методов исследования, поскольку практически любая химическая реакция сопровождается определенным тепловым эффектом. Особенностью калориметрии, отличающей ее от иных методов, где измеряемые свойства системы не изменяются во времени, является возможность проводить измерения именно в момент протекания реакции. Такое различие проявляется и в основных уравнениях, описывающих калориметрический метод [7]. Путем калориметрических измерений можно определить константы равновесия и изменение энтальпии процессов, а также изменение энтальпии при известных константах. Поскольку измеряемое калориметрически количество теплоты строго пропорционально изменениям в количестве молей вещества в ходе реакции, а последние линейно связаны с изменениями концентраций, то калориметрические данные можно использовать для расчета констант равновесия [8].

В зависимости от назначения оболочки, окружающей калориметрическую систему, их делят на калориметры с изотермической и адиабатической оболочками. Различаются эти два типа классического калориметра способами учета поправки на теплообмен.

Калориметры с изотермической оболочкой

В классических калориметрах этого типа калориметрическая система окружена со всех сторон оболочкой, температура которой поддерживается постоянной в течение всего калориметрического опыта. Теплообмен калориметрической системы с изотермической оболочкой должен подчиняться закону охлаждения Ньютона, на основании которого рассчитывают поправку на теплообмен [9].

Схема изотермической оболочки и одного из вариантов конструкционного решения калориметра приведена на рис. 1 [10]. Калориметрическая установка состоит из выполненных в одном корпусе изотермической оболочки с калориметрической ячейкой, термостата и блока питания. Изотермической оболочкой 1 служит тщательно изолированный от теплообмена с внешней средой цилиндрический латунный сосуд, заполненный дистиллированной водой. Боковая поверхность и днище сосуда покрыты теплоизолирующим материалом 2. В центре изотермической оболочки в специальных кронштейнах закреплена калориметрическая ячейка 3. Под ней на плоском днище оболочки в герметичном латунном чехле помещен вращающийся постоянный магнит привода магнитной мешалки калориметрического сосуда 4. Перемешивание воды в изотермической оболочке осуществляется пропеллерной мешалкой 5. На дне изотермической оболочки смонтированы: нагреватель 6 форсированного вывода оболочки на режим, гильза с термостатируемыми постоянными сопротивлениями измерительной схемы калориметра 7 и датчик температуры изотермической оболочки 8. Термометрическая чувствительность калориметра составляет 10^{-5} К, измерение сопротивления термистора производится при помощи мостовой схемы, герметичность калориметра обеспечивается тефлоновой прокладкой на крышке калориметра.

Данная конструкция успешно применяется для измерения тепловых эффектов комплексообразования и сорбции при длительности процессов, не превышающих 60-

70 мин. Измерение тепловых эффектов длительно протекающих реакций требует корректировки изменения температуры и внесения поправки на теплообмен калориметра с изотермической оболочкой за время протекания процесса.

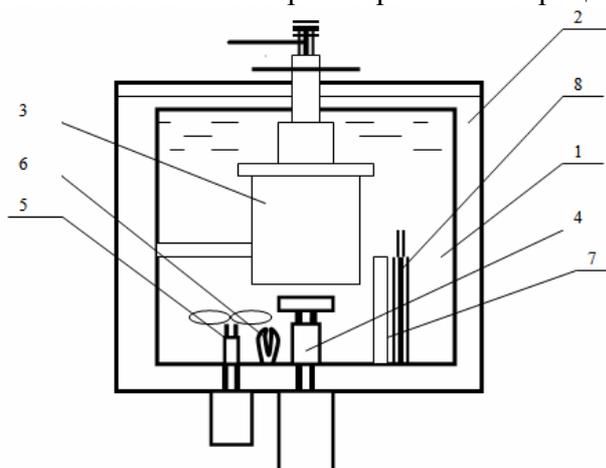


Рис. 1. Схема установки калориметра с изотермической оболочкой (пояснения в тексте)

Для определения тепловых эффектов реакций, в том числе сорбции вещества из растворов, на описанной калориметрической установке, взвешивают навеску сорбента, запаивают его в стеклянные ампулы. Закрепляют ампулу в кассете и устанавливают ее в калориметрический сосуд, в который затем вносят раствор сорбируемого вещества – сорбтива, герметично закрывают, устанавливают его в калориметрическую ячейку. Термостатируют при заданной температуре до установления теплового равновесия, затем включают автоматизированную схему измерения температуры и тепловой калибровки калориметра для непрерывного фиксирования температуры в калориметрической ячейке. Разбивают ампулу с сорбентом, смешивая порцию сорбента с раствором сорбтива, при этом автоматически происходит запись изменения температуры в ходе химической реакции и передача данных в персональный компьютер типа IBM.

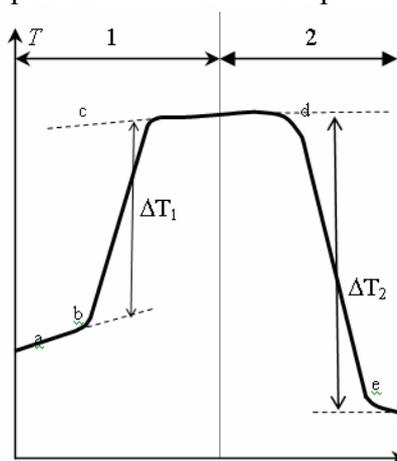


Рис. 2. Пример изменения температуры в ходе опыта в ячейке калориметра переменной температуры с изотермической оболочкой. *ab, cd, ef* - базовая прямая линия; *bc* - линия подъема температуры при калибровке; *de* - линия снижения температуры в результате сорбционного процесса

Тепловую калибровку калориметра осуществляют обычно до начала реакции. По результатам опыта строят кривую изменения температуры в калориметрической ячейке (рис. 2), которая разделяется на температурный ход тепловой калибровки калориметра (1) и на температурный ход сорбции (2). Определяют изменение температуры в калориметрическом сосуде при калибровке (ΔT_1) и при добавлении порции сорбента (ΔT_2), используя специальный алгоритм обработки результатов измерений, рассчитывают тепловой эффект реакции сорбции для порции сорбента (Q_1 , Дж)

$$Q_1 = IU\tau_n(\Delta T_2/\Delta T_1),$$

где I – заданная при тепловой калибровке сила тока, А; U – заданное при тепловой калибровке напряжение, В; τ_n – время тепловой калибровки, с. Тепловое значение калориметра ($IU\tau_n/\Delta T$) определяли как среднеарифметическое между 4-6 опытами.

Калориметры с адиабатической оболочкой

В адиабатических калориметрах калориметрическая система помещена в оболочку, температура которой поддерживается равной температуре калориметрической системы в течение всего опыта. Если это условие строго соблюдается, то можно считать, что теплообмен калориметра с окружающей средой во время всего опыта отсутствует. В калориметрических опытах даже при равенстве температур калориметра и оболочки часто имеет место небольшой ход температуры калориметра.

В качестве примера адиабатического калориметра для прецизионного измерения энтальпий смешения двух растворов можно привести установку Прозена и Кильдея [11]. Калориметрический сосуд, объемом 300 см^3 , помещают в две адиабатические оболочки. Вторым реагентом заполняют герметично запаянные ампулы объемом 3 см^3 , оба реагента приводят в контакт и перемешивают при помощи вертикальной мешалки. По всей внешней поверхности обеих оболочек расположены нагреватели, поддерживающие адиабатические условия, внешняя адиабатическая оболочка находится в изотермической оболочке. Температуру в ходе калориметрического опыта измеряют платиновым термометром сопротивления. Данная конструкция не очень удачна для измерения тепловых эффектов комплексообразования и ионного обмена из-за значительной разницы объемов двух сосудов и способа перемешивания реагентов.

Другой адиабатический калориметр сконструирован в лаборатории термохимии МГУ [12]. Он позволяет точно измерять малые тепловые эффекты при значительном времени реакции (до нескольких часов) и предназначен в основном для работы с неводными растворителями.

По техническому исполнению калориметрические измерения можно разделить на три группы [8]:

- а) калориметрия с постадийным добавлением реагентов;
- б) метод непрерывного титрования;
- в) калориметрия в проточной ячейке.

Согласно данным Воробьева В.Ф. [13] создано шесть различных конструкций калориметров, позволяющих изучать любые процессы в жидкой фазе:

1. Герметичный, качающийся калориметр для измерения энтальпий растворения и энтальпий реакций в растворах. Оболочка этого калориметра может работать как в изотермическом, так и в адиабатическом режиме.

2. Герметичный калориметр с термисторами, магнитной мешалкой и изотермической оболочкой для измерения энтальпий растворения и энтальпий реакций в растворах.

3. Герметичный калориметр с германиевым термометром сопротивления, магнитной мешалкой и адиабатической оболочкой для измерения энтальпий растворения плохорастворимых веществ и других медленно протекающих процессов в растворах.

4. Качающийся калориметр для измерения энтальпий разбавления с двумя герметичными отделениями в калориметрическом сосуде.

5. Герметичный калориметр с адиабатической оболочкой для измерения теплоемкости жидкостей.

6. Высокотемпературный теплопроводящий калориметр для измерения энтальпий растворения веществ в расплавах при высоких температурах.

Все классические калориметры имеют температурную чувствительность порядка 10^{-5} К и калориметрическую чувствительность около 10^{-3} Дж.

В настоящее время ввиду объективно и субъективно сложившейся ситуации калориметрические измерения проводятся в ограниченном числе научных групп. Наиболее крупная научная школа сохранена в Иваново в Институте химии растворов РАН и Ивановском государственном химико-технологическом университете. Исследования проводятся на прецизионных калориметрах растворения изопериболического типа с точностью регистрации теплового эффекта опыта $\approx 0,01$ Дж; калориметрах растворения с точностью регистрации теплового эффекта от 0,01 до 0,05 Дж, позволяющих измерять теплоты растворения твердых и жидких веществ в различных органических растворителях. На дифференциальном автоматическом калориметре титрования (ДАКТ) проводятся определения термодинамических характеристик процессов молекулярного комплексообразования (изменения энтропии, энтальпии, термодинамической устойчивости комплексов при одновременном и последовательном присоединении молекулярных лигандов); определения молярных энтальпий смешения жидкостей; определения интегральной и дифференциальной теплот адсорбции.

Для центра химико-технологических исследований Алма-Аты сконструирован низкотемпературный адиабатический калориметр [14], в Белорусском Государственный университете проводятся аналогичные исследования с применением высокотемпературного адиабатического калориметра [15]. Метод термохимического исследования полимерных составов впервые был предложен А. А. Тагер, и в последующем, нашел широкое применение для исследования пластичности, устойчивости полимерных систем, для этого в Уральском государственном университете определяют теплоты растворения и взаимодействия полимеров на изотермическом калориметре [16]. Классический калориметр типа Кальве был использован как основной метод контроля формирования неорганических нанотрубок широкого применения [17].

Таким образом, наиболее часто для исследования сорбционных процессов применяются два типа калориметров: герметичный жидкостный калориметр, работающий в изопериболическом режиме, и теплопроводящий калориметр. Оба указанных типа имеют свои преимущества и недостатки. Первый тип удобно применять для сорбционных процессов, длительность которых не превышает 1,5 часов. Теплопроводящие калориметры пригодны для более длительных процессов, а чувствительность их несколько уступает чувствительности калориметров первого типа.

Дифференциальный теплопроводящий микрокалориметр МИД-200

Принцип действия микрокалориметра промышленного производства МИД-200 идентичен стандартному микрокалориметру Кальве [7, 18]. Микрокалориметр подобной конструкции позволяет проводить исследования количества теплоты растворения и смешения, химических реакций в жидкой фазе, а также ионообменных и биохимических процессов. Микрокалориметр состоит из четырех частей: блока измерения, блока управления, блока терморегулирования и регистрирующего устройства. Чувствительность микрокалориметра 5×10^{-6} Вт. Объем ячеек (рабочей и сравнения) 100 см^3 . В калориметре имеется система качания, позволяющая производить инициирование реакций.

Исследуемый образец размещают в рабочей ячейке, в ячейку сравнения – полученные предварительно продукты исследуемой реакции. Обе ячейки, находящиеся в измерительном блоке, окружены термоэлектрическими тепломерами, включенными навстречу друг другу (рис. 3). На тепломерах, в результате выделения измеряемым объектом тепла, возникает перепад температур, который преобразуется в термо-ЭДС [18], которая регистрируется вольтамперометром.

Рабочая ячейка имеет плавающую лодочку, благодаря которой во время термостатирования компоненты реакции разделены. Смешение реагентов происходит с помощью системы качания, соединенной с блоком управления. Запись величины теплового потока начинают в момент смешения компонентов.

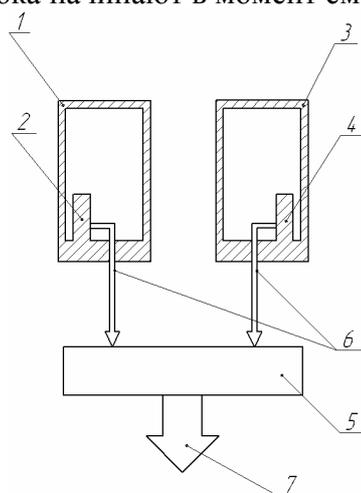


Рис. 3. Схема дифференциального теплопроводящего калориметра
1, 3 – калориметрические системы, 2, 4 – калориметрические ячейки для исследуемого образца и образца сравнения, 5 – устройство для сравнения тепловых потоков, 6 – тепловые потоки, выходящие из калориметрических систем, 7 – дифференциальный тепловой поток

Величину теплового эффекта (Q) за время протекания процесса определяют с помощью цифрового интегратора (рис. 4), количество тепла, выделившегося или поглощенного в результате реакции, устанавливают отношением показания интегратора к калибровочному числу ячейки. Последнее измеряется после каждого эксперимента из градуировочного опыта (калибровки), оно является индивидуальной характеристикой ячейки. Диапазон точно измеряемого количества теплоты лежит в интервале ± 50 Дж, в случае выхода за его пределы нарушается термостатированность ячеек [6].

Температуру термостатирования ячеек выставляют дискретно, через $0,1^\circ$. Погрешностью статирования составляет не более $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Выход на заданную температуру и её поддержание обеспечивается специальными блоками термостатирования и терморегулирования. Разность в чувствительности двух ячеек, рабочей и холостой, отнесенная к их средней чувствительности, не превышает 10%. Микрокалориметр считается вышедшим на рабочий режим по дрейфу нулевой линии, если в течении 1 часа потенциал на милливольтметре не меняется более чем на 4 мкВ. Чувствительность измерительной схемы составляет $1 \text{ мВт}/^\circ\text{C}$.

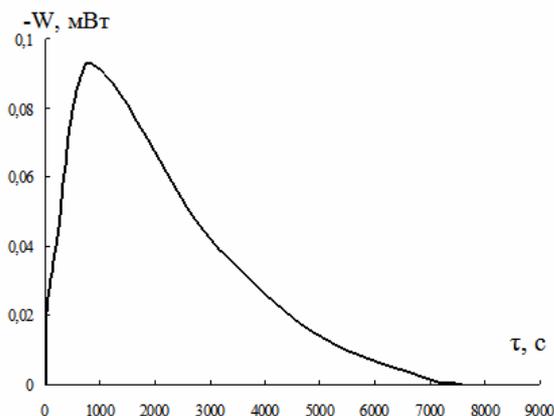


Рис. 4. Пример термокинетической кривой, полученной на теплопроводящем микрокалориметре МИД-200

Для калибровки микрокалориметра МИД-200 используют принцип «калибровки по отклонению», который заключается в том, что в рабочую камеру калориметра подается постоянная тепловая мощность без эффекта Пельтье. При установившемся тепловом режиме наблюдается постоянное и устойчивое показание милливольтметра. Определение чувствительности рабочей ячейки производится по формуле:

$$A = U_{\text{вых}} - \frac{U_{01} - U_{02}}{2}$$

где $U_{\text{вых}}$ – напряжение выходного сигнала при установившемся режиме калибровки, U_{01} и U_{02} – смещение нулевой точки в начале и конце калибровки [19].

Проверка точности измерений микрокалориметра, как и любого другого калориметра, проводится по теплоте растворения KCl марки «осч» в воде. Погрешность измерения количества теплоты химической реакции определяют как разность между показаниями поверяемого калориметра и табличного теплового эффекта ($\Delta H_{\text{таб}}$). Результаты определения интегральной теплоты растворения хлорида калия согласуются с литературными данными в пределах ошибки 1 %.

Высокая термостабильность микрокалориметра и надежность его электрической схемы позволяют проводить измерения малых значений тепловых эффектов с высокой точностью.

Экспериментальное моделирование определения тепловых эффектов сорбции

Прямые калориметрические измерения несравнимо точнее всех косвенных расчетов энтальпий реакций. Однако использование калориметрического метода

связано с рядом ограничений: во-первых, его можно применять только для реакций с быстро устанавливающимся равновесием, во-вторых, необходимо знать состав равновесного раствора и его термодинамические характеристики (константы кислотно-основного равновесия, гидратации, а иногда и устойчивости). Второе условие особенно важно для реакций комплексообразования с полидентантными лигандами, в этом случае трудности интерпретации калориметрических измерений часто вызываются неполнотой протекания реакций комплексообразования в растворе, ступенчатым комплексообразованием, наложением окислительно-восстановительных взаимодействий и влиянием ряда других факторов. Многие ученые [8, 20], в том числе К. Б. Яцимирский, автор первой в мире монографии по термохимии комплексных соединений [21] считают, что использование метода прямой калориметрии позволяет более точно установить энтальпию процесса, чем при исследовании зависимости констант от температуры.

Измеренное количество теплоты с поправкой на теплоту разбавления ($Q_{\text{изм}} - Q_{\text{разб}}$) для любого процесса можно представить в виде суммы энтальпий образования ($\Delta_f H$) с массовыми коэффициентами, равными мольным разностям между концентрациями реагентов в исходном и конечном состояниях. Основное уравнение для обработки данных калориметрических измерений с учетом автопротолиза растворителя имеет вид [8]

$$Q_{\text{изм}} - Q_{\text{разб}} = \sum_{j=1}^n \left\{ [A_j]_0 V_0 - [A_j](V_0 + V) \right\} \Delta_f H + \Delta m_s \Delta_s H,$$

где V_0 – объем исходного раствора; V – объем реагента; Δm_s – изменение количества растворителя; $\Delta_s H$ – теплота образования растворителя.

В большинстве случаев процессы ионообменной сорбции имеют сложный характер. Известно [22-24], что перераспределение веществ между фазами раствора и ионообменника происходит не только в результате ионного обмена, но и в результате необменного поглощения. Бифункциональные соединения могут взаимодействовать друг с другом, с растворителем и фазой ионообменника различными способами, включающими одновременно электростатические, гидрофобные и гидрофильные эффекты. Кроме того, в присутствии катионов переходных, редкоземельных металлов возможно комплексообразование ионов с функциональными группами сорбента на поверхности и в фазе ионообменника.

В общем случае изменение энтальпии при обмене ионов ($\Delta_{\text{об}} H$) различной природы из водных растворов определяется энергией взаимодействия поглощаемых веществ и ионита ($\Delta_c H$), гидратацией ($\Delta_r H$) и дегидратацией ($\Delta_{\text{дег}} H$) функциональных групп сорбента и катиона, энергией деформации полимерной сетки ($\Delta_{\text{конф}} H$) при образовании сорбционных центров, кроме того существенные вклады могут вносить энергия депротонирования ионообменника ($\Delta_{\text{лпр}} H$), электростатические взаимодействия электрического поля депротонированного ионообменника с коионами и противоионами ($\Delta_{\text{э.в.}} H$) и смачивание поверхности сорбента ($\Delta_{\text{см}} H$). Такого рода ионообменные процессы сопровождаются незначительными эндотермическими эффектами. Если же сорбция ионов сопровождается комплексообразованием, то к перечисленным составляющим сорбции добавляется энергия образования комплексных соединений ($\Delta_{\text{ком}} H$), а иногда и соединений хелатного типа ($\Delta_{\text{хел}} H$), тогда изменение энтальпии сорбции имеет достаточно высокие экзотермические значения.

В настоящем обзоре будут описаны способы определения тепловых эффектов

- ионообменной сорбции;

- ионообменной сорбции, сопровождающейся необменными взаимодействиями в фазе ионообменника и межчастичными взаимодействиями в растворе;
- ионообменной сорбции, сопровождающейся комплексообразованием в фазе ионообменника;
- ионообменной сорбции, сопровождающейся комплексообразованием как в фазе ионообменника, так и в равновесном растворе;
- на водорастворимых полиэлектролитах и полиамфолитах.

Измерение тепловых эффектов ионообменной сорбции

Взаимодействие катионов с катионообменниками обычно изучают при концентрации, обеспечивающей достижение полной обменной емкости сорбента по данному веществу. В калориметрическую ячейку помещают раствор сорбтива, а в лодочку, свободно плавающую на поверхности или ампулу, вносят навеску воздушно сухого ионообменника. Ячейку сравнения в дифференциальном калориметре заполняют аналогично дистиллированной водой, затем обе ячейки помещают в измерительный блок. После термостатирования проводят иницирование реакции и регистрируют показания прибора.

Если интенсивность теплового потока процесса характеризует термокинетическая кривая, которая описывает зависимость теплоты поглощения или теплоты выделения от времени $W = f(\tau)$ (см. рис. 4), то значения энтальпии смешения рассчитывают по формуле:

$$\Delta H = \frac{\sum W \cdot A}{\nu}$$

где $\sum W$ – суммарное показание интегратора (мВт); A – калибровочное число калориметра; ν – количество сорбата, (ммоль).

Тепловые эффекты ионного обмена, сопровождающиеся необменной сорбцией

В работах [25, 26] было показано, что при поглощении аминокислот ионитами наблюдается сверхэквивалентная сорбция. Представим энтальпию взаимодействия ионообменников с анионами аминокислот как сумму энтальпии ионообменной сорбции ($\Delta_{ис}H$) и энтальпии неионообменной сорбции ($\Delta_{нс}H$):

$$\Delta_c H = \Delta_{ис}H + \Delta_{нс}H. \quad (1)$$

Авторы работы [27] отмечают, что взаимодействие ионообменников и сложных органических ионов определяется сосуществованием различного рода взаимодействий: электростатического кулоновского взаимодействия и энергетически относительно слабого взаимодействия (диполь-ионного, диполь-дипольного, образования водородных связей, гидрофобного взаимодействия):

$$\Delta_{ис}H = \Delta_{ди}H + \Delta_{дд}H + \Delta_{вс}H + \Delta_{гв}H$$

При изучении систем анионит - ион аминокислоты необходимо учитывать несколько сильных и слабых межмолекулярных взаимодействий, которые и оказывают влияние на величину $\Delta_c H$. Когда концентрация анионов аминокислот в растворе мала, то, очевидно, преобладает доля $\Delta_{ис}H$, что сопровождается ростом $\Delta_{вз}H$. С увеличением концентрации аминокислоты, когда большинство доступных функциональных групп ионитов прореагировало, то растет доля слабых взаимодействий ($\Delta_{нс}H$).

Тепловые эффекты ионного обмена с комплексообразованием в фазе сорбента

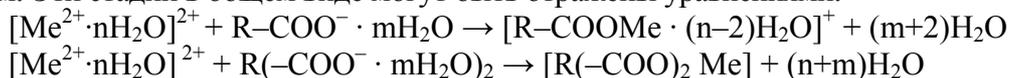
Метод определения тепловых эффектов образования комплексов на полиамфолитах довольно сильно отличается от рассмотренного выше способа. В. Д.

Копылова предложила считать энтальпию сорбции ($\Delta_c H$) суммой энтальпий ряда независимых процессов [28]:

$$\Delta_c H = \Delta_{xc} H + \Delta_{дег} H + \Delta_r H + \Delta_d H + \Delta_x H$$

то есть суммой энтальпий образования химических связей ($\Delta_{xc} H$); энтальпии дегидратации депротонированных функциональных групп и вытеснения противоионов ($\Delta_{дег} H$); энтальпии вытеснения низкомолекулярных лигандов или растворителя из первой координационной сферы ионов металла-комплексообразователя ($\Delta_r H$); энтальпии деформации полимерной сетки при образовании координационных центров ($\Delta_d H$). В случае присутствия в системе хелатных комплексов к вышеперечисленным вкладам добавляется энтальпия образования хелатных структур ($\Delta_x H$) [29]. В исследованиях [30, 31] отмечается, что после окончания процесса сорбции катионов полиамфолитом наблюдается незначительный тепловой эффект, сопровождающий продолжительные конформационные изменения ионита. Кроме того малоинтенсивный тепловой поток может обуславливаться процессом гидролиза соответствующей солевой формы [31].

Если процесс сорбции ионов переходных металлов складывается из параллельно идущих стадий, то каждая дает определенный вклад в энтальпию процесса в целом. Эти стадии в общем виде могут быть отражены уравнениями:



Как следствие указанных процессов энтальпия процесса сорбции гидратированных ионов 3d-металлов (например, Cu^{2+} , Zn^{2+}) определяется энтальпией образования комплексов с функциональными группами ($\Delta_{ком} H$) и энергетическими затратами системы, связанными с дегидратацией катионов металла ($\Delta_{дег.мет} H$), функциональных групп ионообменника ($\Delta_{дег.ион} H$). При взаимодействии иона металла с двумя функциональными группами к этому добавляются затраты на деформацию полимерных цепей для образования координационных центров, диктуемых электронной конфигурацией ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} ($\Delta_{деф} H$), т.е.

$$\Delta_{сор} H = \Delta_{ком} H - (\Delta_{дег.мет} H + \Delta_{дег.ион} H + \Delta_{деф} H)$$

Как следует из экспериментальных данных, экзотермический эффект образования полимерного комплекса перекрывается энергетическими затратами системы, связанными с дегидратацией ионов и изменением конформаций полимерных цепей – для всех исследованных концентраций процесс сорбции ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} является эндотермическим, несмотря на то, что процесс образования низкомолекулярных оксалатов является экзотермическим [32].

Тепловые эффекты обмена на водорастворимых полиэлектролитах

При смешении растворов полиэлектролита и электролита происходит электростатическое взаимодействие противоположно заряженных ионов и функциональных групп полиэлектролита. Это приводит к снижению заряда полимерной цепи и, как следствие, изменению её конформации. Известно, что электростатическое взаимодействие сопровождается выделением энергии ($-\Delta_{эл.вз} H$), а изменение конформаций полимерной цепи – поглощением энергии ($+\Delta_{конф} H$).

При расчете энтальпии реакции взаимодействия ($\Delta_{вз} H$) с участием раствора полиэлектролита необходимо учитывать энтальпию разбавления полиэлектролита ($\Delta_{раз.пэ} H$) и электролита ($\Delta_{раз.эл} H$) при их смешении и энтальпия процесса в целом определяется суммой указанных эффектов:

$$\Delta_{вз} H = \Delta_{см} H - (\Delta_{раз.пэ} H + \Delta_{раз.эл} H).$$

Энтальпия разбавления полиэлектролитов также включает несколько величин энтальпий: диссоциации ($\Delta_{\text{дис}}\text{H}$), гидратации ($\Delta_{\text{г}}\text{H}$), которая в свою очередь состоит из гидратации ионов, полиионов, изменения структуры воды, и конформационных изменений полиионов [33].

Тепловые эффекты реакций на водорастворимых поликомплексонах

Для определения энтальпии взаимодействия поликомплексонов, то есть полимерных бифункциональных соединений, с ионами переходных металлов проводят смешение растворов поликомплексона с растворами солей металлов. Измерения проводят при различном соотношении лиганд (L): ион металла (Me^{2+}), которое варьируется концентрацией катиона [34]. При определении энтальпии комплексообразования в отдельных опытах экспериментально находят энтальпии разведения ($\Delta_{\text{раз}}\text{H}$) растворов нитратов металлов, энтальпии диссоциации ($\Delta_{\text{дис}}\text{H}$) и гидратации ($\Delta_{\text{г}}\text{H}$) поликомплексонов, энтальпии неэлектростатических макромолекулярных и макроионных взаимодействий ($\Delta_{\text{физ}}\text{H}$). Данная величина находится в пределах ошибки калориметрических опытов 0,2 – 0,8 Дж. Таким образом, энтальпия процесса определяется:

$$\Delta_{\text{ком}}\text{H} = \Delta_{\text{вз}}\text{H} - (\Delta_{\text{раз}}\text{H} + \Delta_{\text{дис}}\text{H} + \Delta_{\text{г}}\text{H} + \Delta_{\text{физ}}\text{H})$$

Все калориметрические измерения проводят при постоянной ионной силе, поддерживаемой нитратом калия или перхлоратом калия. Влияние ионной силы на величину энтальпии комплексообразования определяют смешением в калориметрической ячейке раствора поликомплексона с растворами, содержащими одинаковое количество ионов переходных металлов (Cu^{2+} , Zn^{2+} и Fe^{3+}) и различные концентрации нитрата калия. Предварительно определяют энтальпия взаимодействия KNO_3 с поликомплексоном. Результаты измерений приведены в таблице 1. Обнаружено, что влияние ионной силы на энтальпию взаимодействия катионов с поликомплексоном незначительно.

Таблица 1. Влияние ионной силы (I , KNO_3) на энтальпию взаимодействия (ΔH , кДж/моль) полиэтиленаминометилфосфоновой кислотой (ПЭАФ) с нитратами металлов в соотношении 1:1

I	KNO_3	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$
0,5	-12,03	3112	2228	588
1,0	-9,46	3113	2229	587
1,5	-2,08	3115	2230	587

Для определения роли анионов в величинах тепловых эффектов реакций проведены опыты по измерению энтальпии взаимодействия поликомплексонов с различными солями меди. Полученные значения различались не только по величине, но и по знаку (таблица 2), поэтому рекомендуется для калориметрических измерений использовать нитратные растворы, в которых анион обладает минимальными акцепторными свойствами.

Таблица 2. Влияние природы аниона на энтальпию комплексообразования $\Delta_{\text{к}}\text{H}$, кДж/моль иона меди(II) с ПЭАФ

$\Delta_{\text{к}}\text{H}$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	CuSO_4	CuCl_2	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
ЭДФ	229,2	773,9	-139,9	-40,14
ТПГФ	87,9	676,3	986,9	267,0

Особенностью современных экспериментальных работ по термохимии реакций комплексообразования является изучение соединений со сложными органическими лигандами, в том числе с циклическими комплексонами [35, 36] и, как указано в обзоре [37], определение тепловых эффектов комплексообразования в широком интервале температур и значений ионной силы.

Результаты калориметрических исследований ионного обмена

Метод калориметрии применяется в практике научных исследований для измерения тепловых эффектов, сопровождающих процесс ионного обмена, что в свою очередь позволяет выяснить термодинамические характеристики и установить природу происходящих при этом явлений [19]. Следует подчеркнуть информативность этого метода в изучении процессов сорбции как для определения энтальпии процесса в целом, так и для выявления факторов, влияющих на энергетику процесса в различные стадии сорбции. Ионообменные процессы сопровождаются незначительными величинами энергетических эффектов, которые к тому же растянуты во времени [38].

Тепловые эффекты процессов сорбции Cu^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} на аминотетраацетатном полиамфолите марки АНКФ-1 определены в работе [39] и составляют $-118,50$ Дж/мг-экв для Cu^{2+} , $4,41$ Дж/мг-экв для Ni^{2+} и $-6,96$ Дж/мг-экв Co^{2+} . Экзотермичность процесса сорбции ионов меди(II) на АНКФ-1 объясняется значительным вкладом координационного взаимодействия ионов Cu^{2+} с азотом пиколиновых групп полиамфолита, поскольку обмен с фосфоновыми группами является эндотермическим процессом, а реализация координационной связи с азотом – экзотермическим эффектом [40]. Сорбция ионов Ni^{2+} и Co^{2+} также происходит в результате их электростатического взаимодействия с фосфоновыми группами и координационного – с азотом.

В работах Копыловой В. Д. уделено большое внимание определению тепловых эффектов взаимодействия низкоосновного анионообменника АН-31 с медью(II) [41], АН-40, АН-25, АН-23 со сложными анионными комплексами меди(II) [42], а также АН-31, АН-221, АН-25, АН-251 с катионами меди(II), кобальта(II), никеля(II).

Влияние степени заполнения ионообменников (\bar{X}) АНКФ-80-7п и АНКФВ-80-7п на тепловой эффект сорбции ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} определено в работе [43]. Обнаружено, что наибольшее теплопоглощение наблюдается при малых степенях заполнения ионообменника сорбирующимся ионом, в этом случае ионы металлов сорбируются двумя функциональными группами соседних цепей или взаимодействуют с одной функциональной группой выступающей в качестве три- или тетраденатного лиганда [44]. Увеличение теплового эффекта сорбции ионов Co^{2+} и Ni^{2+} по сравнению с Cu^{2+} на АНКФ можно соотнести с образованием полиядерных структур и ростом доли электростатического взаимодействия при сорбции Co^{2+} и Ni^{2+} на полиамфолите.

Автор работы [45], посвященной термохимии сорбции переходных металлов комплексообразующими ионитами пришел к аналогичному выводу. Отмечено, что поскольку для ионов меди(II) характерна связь с азотом, то тепловой эффект сорбции Cu^{2+} ниже, чем Co^{2+} и Ni^{2+} на азотфосфорсодержащем полиамфолите (АДФ) в широком интервале степеней заполнения и лишь при высоких значениях $\bar{X} \rightarrow 1$ наблюдается нарастание экзотермичности обмена. Величина энтальпии сорбционного процесса возрастает в ряду Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , что соответствует ряду

Ирвинга-Уильямса, но отмечено несоответствие положения Cu^{2+} и Zn^{2+} в этих рядах. Для сорбции цинка(II) тепловой эффект минимален, а медь(II) поглощается с большей теплоотдачей, чем марганец(II). В работе [18] предложена модель двухступенчатого сорбционного процесса, на основании которой выведено уравнение позволяющее рассчитать энтальпию сорбции.

В ходе взаимодействий ионитов с катионами металлов с помощью прямой калориметрии можно определить один из характеристических термодинамических параметров – энтальпию процесса (ΔH), чему посвящены работы [46 – 51]. В [48] определена энтальпия сорбции ионов меди(II) сульфокатионитами, содержащими различное количество ДВБ. Для этого использовали сшитые сульфокатиониты с содержанием кросс-агента 2 и 8 % и полистиролсульфокислоту – водорастворимый аналог КУ-2. Установлено, что введение ДВБ в матрицу сульфокатионита влияет на энергетику ионообменного процесса, особенно это проявляется при переходе от водорастворимого полиэлектролита к сшитому.

В исследовании [50] установлено, что процесс сорбции ионов меди(II) на КБ-2 и КБ-2э является эндотермическим; энтальпия и термокинетика процесса сорбции в определенной степени зависит от природы и количества используемого в процессе синтеза мостикообразователя. Для исследованных систем по знаку термоэффекта процесс сорбции можно разделить на две стадии: первая очень непродолжительная стадия (до 1 мин) является экзотермической с очень быстрым затуханием экзотермического эффекта и вторая стадия (основная) – эндотермическая, которая продолжается 6-8 часов с максимальным тепловым эффектом на 1-3 минуте. Эндотермичность второго периода свидетельствует о том, что энергетические эффекты, связанные с затратами системы при сорбции ионов меди(II), перекрывают тепловой эффект собственно реакции комплексообразования. Для второго периода отмечается возрастание эндотермичности процесса с увеличением количества дивинилового эфира диэтиленгликоля (ДВЭДЭГ). Вероятно это объясняется тем, что несмотря на уменьшение удельного объема ионита и среднестатистического расстояния между COO^- -группами, а, следовательно, облегчения координации ионом меди(II) двух COO^- -групп, возрастает жесткость полимерной сетки, увеличиваются затраты на деформацию последней, возрастает ее «вязкость» и затрудняется движение катионов в полимере. В результате с увеличением ДВЭДЭГ эндотермичность второй стадии процесса возрастает. Энтальпия же процесса в целом определяется суммой энтальпий первой и второй стадий. Поскольку с увеличением массовой доли ДВЭДЭГ возрастает экзотермичность первой стадии процесса и эндотермичность второй стадии, зависимость энтальпии всего процесса от количества мостикообразователя не имеет явно выраженной закономерности.

В работе [28] исследовались катиониты КБ-4 и КМТ, имеющие одинаковую функциональную группу, но отличающиеся весьма сильно природой и гибкостью полимерной матрицы. Сопоставляя полученные данные, авторы приходят к следующему заключению о процессах, сопровождающих сорбцию катионов переходных металлов на указанных катионитах. В первый период происходит сорбция на поверхности гранул, и в зависимости от структуры полимерной сетки процесс может быть экзо- (КБ-4) или эндотермическим (КМТ). Из-за большой концентрации карбоксильных групп на поверхности и прилегающих к ней областях величина сорбции и ее скорость максимальны. Основной вклад в тепловой эффект процесса вносит энтальпия образования химической связи, и в первый период наблюдается тепловыделение. Вторая стадия характеризуется для всех изученных в работе систем теплопоглощением, интенсивность которого монотонно снижается, так же как и скорость сорбции. Характерно, что со временем различие в величинах

термоэффекта при сорбции на исследуемых катионитах снижается, т.е. различие в полимерной сетки нивелируется. Скорость сорбции катионов во второй стадии лимитируется скоростью диффузии ионов в грануле и процесс характеризуется образованием координационных центров различных типов, в том числе и таких, которые сопряжены с изменением конформационного набора полимерной сетки. Третья стадия характеризуется интенсивностью термоэффекта на два порядка ниже, чем во второй стадии и продолжительностью более 5 часов. На этой стадии поглощение ионов металла не наблюдается, т.е. в этот период в фазе ионита происходят изменения, связанные с образованием термодинамически равновесных координационных центров, этот период является экзотермическим.

Авторы работы [49], сравнивая полученные данные по ионным формам катионита, выделяют следующее: на водородной форме КБ-2э процесс сорбции ионов меди(II) проходит гораздо быстрее и характеризуется низкой мощностью теплового потока. Очевидно, что карбоксильные группы катионита, находясь в неионизированном состоянии, в малой степени реализуют сорбционные свойства полимера (величина сорбционной емкости по ионам меди(II) для Н-формы катионита значительно меньше, чем для натриевой). Это приводит к тому, что сорбция ионов меди длится от 30 до 70 мин (в зависимости от количества сшивающего агента), тогда как на Na-форме процесс протекает за 300-350 мин. Особое внимание авторы обращают на тот факт, что в отличие от Na-формы, взаимодействие с водородной формой сопровождается экзотермическим эффектом.

Данные, полученные в [49] хорошо согласуются с исследованиями [52, 53], в которых отмечено, что в результате особенностей структурной организации, обусловленной ионной формой ионита, сорбция на натриевой форме осуществляется постепенно, от периферии к центру зерна. В Н-форме ионита ионы меди продвигаются вглубь зерна через межглобулярное пространство, распределяясь по всему объему равномерно. Энергетические затраты на диффузию ионов металла и изменение положения функциональных групп полимера в случае водородной формы меньше.

Установлено, что термоэффект процесса сорбции ионов меди зависит от степени пористости катионита и его исходной формы [54]. На гелевом КБ-4-2 эндотермический эффект процесса больше, чем на пористом КБ-4п-2, а на последнем в протонированной форме выше, чем на депротонированной. Эндотермический эффект сорбции ионов меди возрастает с увеличением концентрации ионов меди(II) в растворе, т.к. при этом растут энергозатраты системы, связанные с образованием координационных центров определенной стереохимии: с увеличением концентрации ионов металла все большее количество функциональных групп катионита находится не в тех конформациях, которые диктуются электронной конфигурацией ионов меди(II).

По экспериментальным данным о равновесных составах фаз и теплоте обмена, определенной на дифференциальном микрокалориметре ДАК-1-1Ф в изотермическом режиме с автоматической компенсацией термо-ЭДС за счет эффекта Пельтье, рассчитаны термодинамические константы равновесия, изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии ионного обмена [55]. Показано, что дифференциальные энтальпии сорбции ионов на соответствующих анионитах, рассчитанные из изобар Вант-Гоффа и определенные прямым микрокалориметрическим методом, совпадают с погрешностью 5-6 % [56]. Во всех исследуемых процессах с выделением тепла и уменьшением энтропии системы избирательность управляется энтальпийным фактором. Одним из важнейших в теоретическом и практическом отношениях результатом проделанной работы

является доказательство взаимосвязи избирательности сорбции и кинетической способности ионита: увеличение кинетической проницаемости ионитов сопровождается увеличением избирательности сорбции.

Немногочисленны работы по изучению тепловых эффектов сорбции на волокнистых сорбентах. Калориметрическим методом изучено взаимодействие Na-формы карбоксильного волокна ВИОН КН-1 с растворами нитратов меди(II) и цинка(II), получены термокинетические кривые и вычислены энтальпии сорбции ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} . На основании этих данных и изотерм сорбции сделано предположение о составе образующихся комплексов с участием функциональных групп волокна [57]. Исследована термокинетика и определена энтальпия сорбции ионов $\text{Zn}(\text{II})$ из растворов различной концентрации карбоксильным хемосорбционным волокном ВИОН КН-1 (Na-форма). Установлено, что время достижения сорбционного равновесия и величина $\Delta_c H$ сорбции ионов цинка зависит от их концентрации в растворе [58].

Энергия комплексообразования высокомолекулярных сшитых полиамфолитов – комплекситов – с катионами различных металлов изучена недостаточно и все работы по данному вопросу принадлежат к последним 20-30 годам. Изучение энтальпии комплексообразования в фазе ионообменников прямым калориметрическим методом затруднено из-за того, что процесс сопровождается другими взаимодействиями: ионным обменом, образованием осадка, молекулярной сорбцией [19]. Кроме того, комплексообразование вызывает изменение степени набухания полимера и гидролиза его ионогенных групп. Тепловые эффекты перечисленных процессов неоднозначны и сильно зависят от условий эксперимента, а также состояния ионогенных групп ионита и природы противоиона. Эти трудности препятствуют возможности сопоставления энергии и предполагаемого механизма комплексообразования ионов металлов на комплекситах и комплексонах с аналогичными, в частности аминотетрафосфонатыми группами.

Тепловые эффекты сорбции аминокислот

Применение микрокалориметрии к процессам, протекающим в системах ионообменник – аминокислота – ионы металла, весьма ограничено [54, 59, 60]. Определены энтальпии взаимодействия ионов меди(II) с карбоксильным катионитом КБ-4, аминокислотным амфолитом АНКБ-35 и их низкомолекулярными аналогами – уксусной и аминокислотной кислотами в зависимости от концентрации ионов меди(II) и лигандных групп в системе.

Из термокинетических кривых, полученных в [60] и характеристик взаимодействия ионов никеля(II) с глицином и глутаминовой кислотой следует, что данные процессы сопровождаются значительными экзотермическими эффектами, что свойственно для координации донорных атомов азота. Сорбция ионов никеля из растворов аминокислотных комплексов имеет более высокий экзотермический эффект по сравнению с сорбцией из нитратных растворов. Это можно объяснить тем, что в первом случае в состав ионитного комплекса входит одна молекула аминокислоты, в результате чего он становится более стабильным. Извлечение ионов никеля(II) из комплекса с глутаминовой кислотой сопровождается большими значениями тепловых эффектов, чем из комплексов с глицином, что связано с увеличением энергозатрат на разрушение трехлигандного комплекса глицина, по сравнению с энергозатратами на разрушение двухлигандного глутаминовой кислоты. Таким образом, в системе полиамфолит АНКБ-35 – Ni^{2+} – аминокислота происходит разрушение исходных комплексов в растворе и образование более прочных смешаннолигандных комплексов никеля (II) с участием иминодиуксусных групп ионита.

Проведенное в работе [46] исследование процесса взаимодействия катиона глутаминовой кислоты с КУ-2 и полистиросульфокислотой калориметрическим методом, показало, что этот процесс сопровождается экзоэффектом, который увеличивается с ростом концентрации раствора аминокислоты, при этом для КУ-2 наблюдаются максимальные значения энтальпии взаимодействия катионов с полиэлектролитом.

В работе [59] определено, что экзотермический тепловой эффект сорбции с увеличением исходной концентрации комплексов меди с валином и аспарагиновой кислотой снижается. По мнению авторов, это связано с тем, что при низких степенях заполнения в ионите имеется большое количество функциональных групп с благоприятным пространственным расположением для взаимодействия с ионами меди(II). С увеличением степени заполнения число этих групп уменьшается, что влечет за собой и снижение теплового эффекта сорбции, так как возрастают затраты на деформацию полимерной матрицы. С ростом концентрации ионов меди в ионите происходит увеличение энергетических затрат на дегидратацию функциональных групп сорбента, что также приводит к уменьшению энтальпии.

Определены энтальпии сорбции глицина на катионообменниках КБ-2 и КБ-4 в широком интервале кислотности раствора. Рассчитаны энтальпии сорбции различных ионных форм аминокислот на катионообменниках в протонированной, депротонированной и медной формах. Установлено определяющее влияние состава внешнего раствора, в частности его кислотности, на энтальпию сорбции, которая возрастает с ростом кислотности [61, 62].

В работах [63, 64] изучено влияние кислотности раствора метионина на его взаимодействие с карбоксильными катионитами в протонированной, депротонированной и медной формах. Определено, что из кислых растворов происходит необменное поглощение метионина, а из щелочных – смешанная: молекулярная и ионная сорбция. В интервале рН от 5 до 12 происходит распределение метионина между водным раствором и сорбентом в медной форме с образованием в щелочной области комплексных соединений с катионами меди(II) в обеих фазах. Рассчитаны энтальпии взаимодействия метионина с КБ-2, КБ-4 при различных рН.

В работе [65] показано, что процесс взаимодействия сильноосновных анионитов АРА-1п, АВ-17-8 и АВ-29-12п с анионами глицина, глутаминовой кислоты и тирозина в выбранном интервале концентраций сопровождается выделением тепла. Установлено, что на максимум и длительность тепловыделения, энтальпию процесса существенно влияет как структура анионитов и количество сшивающего агента, так и строение, свойства и концентрация аминокислот. Предпринята попытка рассмотреть влияние гидрофобности аминокислот на величину энтальпии процесса.

При исследовании тепловых эффектов взаимодействия зернистых ионообменников с анионами аминокислот необходимо учитывать возможность образовывать ассоциаты между ионами и ионами с молекулами растворителя. Энтальпии взаимодействия представляют собой результат сильного электростатического кулоновского и относительно слабых взаимодействий. Величины сильных и слабых межчастичных взаимодействий зависят от концентрации ионов аминокислот в растворе. Когда концентрация ионов аминокислот в растворе мала, то, очевидно, преобладает доля ионообменной сорбции, что сопровождается ростом энтальпии сорбции (см. уравнение 1). С увеличением концентрации аминокислоты, когда большинство доступных функциональных групп ионообменников

прореагировало, растет доля слабых взаимодействий, что сопровождается незначительной величиной энтальпии сорбции.

Тепловые эффекты сорбции на водорастворимых полиэлектролитах

В литературе встречаются интересные работы, отличающиеся оригинальной методикой и нестандартным описанием результатов по калориметрическому исследованию взаимодействия ионов металлов с карбоксиметилцеллюлозой различной плотности заряда [66-68]. Отмечено несовпадение ряда селективности катионов щелочноземельных металлов с последовательностью изменения теплот обмена. Это связано с тем, что энтропийная составляющая свободной энергии тем больше, чем выше сродство катиона к полииону. Поэтому наблюдается значительная дезорганизация гидратной сферы ионов. Исследовано изменение сродства и теплового эффекта при различных температурах для ионов одновалентных (щелочных) и двухвалентных (щелочноземельных) металлов.

Калориметрическим методом исследован ионный обмен катионов калия, меди, железа, а также глутаминовой кислоты на сульфокатионите КУ-2 и его водорастворимом аналоге – полистиролсульфокислоте (ПССК). Установлено, что взаимодействие неорганических ионов со сшитым полиэлектролитом сопровождается меньшими значениями изменения энтальпии, чем для линейного. Это явление объяснено различной доступностью функциональных групп для обмена в КУ-2 и ПССК. Показано, что процесс взаимодействия КУ-2 с органическим катионом характеризуется большими значениями изменения энтальпии по сравнению с ПССК. Предположено, что данный процесс сопровождается образованием дополнительных неионогенных связей и значительным изменением структуры водного раствора [46].

В работе [69] на основе калориметрических исследований рассчитаны термодинамические характеристики взаимодействия полиэлектролита с водой и его солевых форм друг с другом. Показано, что увеличение радиуса анионов приводит к уменьшению энтропии разбавления полиэлектролитов. Высказано предположение, что энтальпия смешения полиэлектролита с его солевыми формами существенно зависит от способов связи полиион-противоион.

В работе [70] методом калориметрии определены энтальпии взаимодействия гидроксида поливинилбензилтриметиламмония (ПВТА) с анионами глицина, глутаминовой кислоты и тирозина. Показано, что процесс взаимодействия ПВТА с анионами аминокислот является экзотермическим; энтальпия взаимодействия зависит от природы аминокислоты и концентрации. Установлено, что с увеличением концентрации аминокислоты экзотермичность процесса уменьшается, время установления равновесия – возрастает.

Природа иона-комплексообразователя оказывает различное влияние на величины энтальпий реакций с образованием нормальных комплексов металлов с ПЭАФ. Ряд энтальпии соответствует увеличению размеров гидратированных ионных радиусов катионов. Рост рН в кислой области растворов приводит к увеличению энтальпии комплексообразования ионов меди(II), а в нейтральной и щелочной – напротив к ее уменьшению. Для протонированных комплексонатов металлов $\Delta_{\text{кН}} > 0$, а для нормальных – $\Delta_{\text{кН}} < 0$ [71-75]. При изменении степени протонированности ПЭАФ меняется природа донорного атома, и поэтому такие закономерности определяются характером образующихся соединений: в кислой области растворов существуют комплексы с преимущественно ионной связью, а в щелочной – координационной.

Термохимические характеристики ионного обмена могут быть использованы для определения природы связи между ионами и полиионами, и наряду с другими

методами позволяют выбрать оптимальный ионообменник для извлечения компонентов раствора. В настоящее время используют зернистые, жидкие и волокнистые ионообменники катионного, анионного и амфолитного типов. Термохимические исследования процессов сорбции позволяют с одной стороны проследить влияние различных структур ионообменников и количества сшивающего агента в нем, а с другой стороны, влияние строения и радиуса ионов, их концентрации и других параметров на тепловой эффект процессов сорбции, поэтому при использовании сорбентов необходимо учитывать их особенности, влияющие на энергетические характеристики процессов.

Список литературы

1. Солдатов В.С. Простые ионообменные равновесия. Минск: Наука и техника, 1979. 182 с.
2. Boyd G.E., Valsow F., Lindenbaum S. Thermodynamic quantities in the exchange of lithium with cesium ion cross-linked polystyrene sulfonate cation exchangers // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 3. P. 590.
3. Новицкая Л.В., Куваева З.И., Коган З.И. и др. К термодинамике ионного обмена на сульфированных сополимерах стирола и дивинилбензола. XIII Теплота обмена ионов Ca^{2+} , K^+ и H^+ // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 1. С. 124.
4. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция малых молекул. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. М., 1986. С. 13.
5. Flogel M. Mikrokalorimetrija // Kemija v industriji. 1972. V. 21. № 5. P. 249.
6. Калориметрия. Теория и практика / Пер. с англ. В. Хеммингер, Г. Хёне, М. : Химия, 1990. 176 с.
7. Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия. М. : ИЛ, 1963. 477 с.
8. Бек М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. М. : Мир, 1989. 413 с.
9. Привалова Н.И., Смирнова Л.С., Воробьев А.Ф. // Жур. физ. хим., 1975 –Т. 50, – с. 1334.
10. Бывальцев Ю.А., Куличенко С.И., Перелыгин Б.Г. и др. Методика определения энтальпий растворения в калориметре с многоампульным устройством. Современные проблемы термодинамики растворов // Труды Московского химико-технологич. ин-та им. Д.И. Менделеева., 1987. вып. 148. с. 93.
11. Prosen E.J., Kilday M.V. // J Res. nat. Bur. Standards (U.S.A.), 77a, 179, 1973.
12. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. //Жур. физ. хим., 1972 – Т. 46 – с. 245.
13. Воробьев А.Ф., Монаенкова А.С. Достижения и проблемы термохимии растворов электролитов в различных растворителях // Доклады X всесоюзной конференции «Проблемы калориметрии и химической термодинамики», Черноголовка 1984, Т.1, часть 1, с. 35.
14. Bissengaliyeva M.R., Bekturganov N.S., Gogol D.B. An experimental determination of copper heat capacity by the method of low-temperature adiabatic calorimetry // XVI International Conference of Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2007) Suzdal, July 1-6, 2007, Abstracts, V. I, P. 12.
15. Paulechka Y.U., Strechan A.A., Kabo G.J., Blokhin A.V. Calorimetric and ir study of polymorphism in crystals of bistriflamide ionic liquids // XVI International Conference of Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2007) Suzdal, July 1-6, 2007, Abstracts, V. I, P. 202.

16. Terzijan T.V., Safronov A.P., Unusova T.M., Kondrashova U.G. Calorimetric studying of cross-linking polymeric nanocomposite // XVI International Conference of Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2007) Suzdal, July 1-6, 2007, Abstracts, V. II, P. 482.
17. Sharikov F.Y., Korytkova E.N., Gusarov V.V. Hydrothermal synthesis of chrysotile structure inorganic nanotubes as investigated with applying Calvet calorimetry // XVI International Conference of Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2007) Suzdal, July 1-6, 2007, Abstracts, V. II, P. 395.
18. Попов М.М. Термометрия и калориметрия. М. : МГУ, 1954. 942 с.
19. Амелин А.Н., Лейкин Ю.А. Калориметрия ионообменных процессов. Воронеж: Из-во госуниверситета, 1991. 102 с.
20. Россотти Ф., Россотти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. М. : Мир, 1965. 564 с.
21. Яцимирский К.Б. Термохимия комплексных соединений. М. : Изд. АН СССР, 1951. 251 с.
22. Селеменев В.Ф., Хохлов В.Ю., Бобрешова О.В., Аристов И.В., Котова Д.Л. Физикохимические основы сорбционных и мембранных методов выделения и разделения аминокислот. М. : Стелайт, 2002. 298 с.
23. Капуцкий Ф.Н., Юркштович Т.Л., Старобинец Г.Л., Бычковский П.М., Борщенская Т.И. Молекулярная сорбция алифатических α -аминокислот карбоксильными ионитами из бинарных водноэтанольных растворов // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 2. С. 277.
24. Zammouri Amel, Simone Chanel, Laurence Mahr. Ionexchange equilibrium of amino acids on strong anionic resins // Ind. and Eng. Chem. Res. 2000. 39, № 5. С. 1397.
25. Орос Г.Ю., Селеменев В.Ф. // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж, 1976. Вып. 11. С. 22.
26. Селеменев В.Ф. Мирошникова З.П., Огнева Л.А. и др. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 8. С. 1992.
27. Шатаева Л.К., Кузнецова Н.Н., Елькин Г.Э. Карбоксильные катиониты в биологии. Л.: Наука, 1979. 286 с.
28. Копылова В. Д. и др. Энтальпия и кинетика сорбции ионов 3d-металлов карбоксильными катионитами. // Журн. прикл. хим. – 1989. Т. 62. № 7. С. 1539.
29. Копылова В.Д. и др. Энтальпия и кинетика сорбции ионов меди(II) иминодиуксусными полиамфолитами // Журн. физ. хим. 1988. Т. 62. № 11. С. 3026.
30. Копылова В.Д. Астанина А.Н. Ионитные комплексы в катализе. М. : Химия, 1987. С. 20.
31. Копылова В.Д. и др. Микрокалориметрическое исследование сорбции ионов 3d-металлов катионами // В кн. «Теория и практика сорбционных процессов». Воронеж : Изд. госуниверситета, 1985. № 17. С. 33.
32. Яцимирский К.Б., Васильев В.П. Константы нестойкости комплексных соединений. –М.: Изд-во АН СССР, 1959. –203 с.
33. Амелин А.Н., Ряскова Л.П., Перельгин В.М. и др. Термодинамика взаимодействия катионов двухвалентных металлов с азотфосфорсодержащими поликомплексонами // Журн. физ. хим. 1993. Т. 67. № 11. С. 2294.
34. Бондарева Л. П. Термодинамика комплексообразования в водных растворах фосфоновых комплексонов и нитратов некоторых металлов. Дис... канд. хим. наук. – Воронеж. – 1996. – 306 с.
35. Яцимирский К. Б. Физикохимия комплексов металлов с макроциклическими лигандами. / К. Б. Яцимирский, Я. Д Лампека. – Киев: Наукова думка, 1985. 221 с.
36. Помогайло А. Д., Уфлянд И. Е. Макромолекулярные металлохелаты. – М.:

Химия, 1991. 304 с.

37. Васильев В. П. Термохимия комплексных соединений. // Теор. и эксперим. хим. – 1991. – Т.27, №3. – С.278-283.

38. Амелин А.Н. Взаимодействие ионов переходных металлов с комплексообразующими полиэлектролитами. : Дис... докт. хим. наук. – Воронеж. – 1996. – 306 с.

39. Копылова В.Д. и др. Исследование сорбции ионов 3d-металлов фосфорсодержащими ионитами // Журн. физ. хим. 1984. Т. 58. № 1. С. 167.

40. Копылова В.Д. и др. Микрокалориметрическое исследование сорбции ионов меди(II) с фосфорсодержащими ионитами. I. Влияние природы ионита // Журн. физ. хим. 1982. Т. 56. № 4. С. 899.

41. Копылова В.Д. и др. Энтальпия и термокинетика процессов на низкоосновных анионитах // Журн. физ. хим. 1989. Т. 63. № 8. С. 2269.

42. Копылова В.Д. и др. Микрокалориметрическое исследование сорбции ионов меди(II) анионитами винилпиридинового ряда // Журн. физ. хим. 1981. Т. 55. № 2. С. 407.

43. Кертман С.В. и др. Термохимические исследования сорбции переходных металлов полиамфолитами АНКФ-80-7п и АНКФВ-80-7п // Журн. физ. хим. 1991. Т. 65. № 11. С. 3136.

44. Выдрина Т.С. Синтез и свойства новых сетчатых азотфосфорсодержащих полиэлектролитов на акрилатной основе. : Дис...канд. хим. наук. – Свердловск. – 1990. – 203 с.

45. Кертман С.В. Термохимия сорбции ионов переходных металлов комплексообразующими ионитами. : Дис... канд. хим. наук. – Тюмень. – 1990. – 171 с.

46. Перегудов Ю.С., Амелин А.Н., Перельгин В.М. Термохимия ионного обмена некоторых неорганических и органических ионов // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 5. С. 958.

47. Амелин А.Н., Бондарева Л.П., Лейкин Ю.А. и др. Термохимия взаимодействия комплексообразующих полиэлектролитов с катионами металлов // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 2. С. 271.

48. Перельгин В.М., Амелин А.Н., Перегудов Ю.С. и др. Калориметрическое исследование влияния сшивки на сорбцию ионов меди сульфокатионитами // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 7. С. 1956.

49. Копылова В.Д., Амелин А.Н., Колобов П.Ю. и др. Влияние структурных факторов на энтальпию и термокинетику взаимодействия ионов меди (II) с карбоксильным катионитом КБ-2э // Сорбцион. и хроматогр. процессы. 2003. Т. 3. № 1. С. 54.

50. Копылова В.Д., Вальдман А.И., Вальдман Д.И., Вдовина Г.Л. и др. Влияние природы и количества мостикообразователя на энтальпию и скорость сорбции ионов меди(II) карбоксильным катионитом КБ-2 // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 11. С. 3007.

51. Салдадзе К.М., Копылова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М: Химия, 1980. 336 с.

52. Ковалева Е.Г., Молочников Л.С., Липунов И.Н. Влияние смешанной $H^+ - Na^+$ -формы карбоксильного катионита КБ-2 и рН внутри зерна ионита на состояние ионов $Cu(II)$ и каталитические свойства $Cu(II)$ -содержащих ионитных катализаторов // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 11. С. 1403.

53. Копылова В.Д., Амелин А.Н., Колобов П.Ю. Влияние сшивки карбоксильного катионита КБ-2э на процесс сорбции ионов переходных металлов // Сорбцион. и хроматогр. процессы. 2002. Т. 2. № 2. С. 180.

54. Копылова В.Д., Амелин А.Н., Перегудов Ю.С. и др. Энтальпия взаимодействия ионов меди(II) с ионитами КБ-4 и АНКБ-35 и их низкомолекулярными аналогами // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 5. С. 810.

55. Альтшулер Г.Н., Сапожникова Л.А., Остапова Е.В., Альтшулер О.Г. Термодинамика ионного обмена в сульфированном полимере на основе цис-тетрафенилкаликс[4]резорцинарена // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. №7. С. 1159.

56. Аббасов А.Д., Мамедова Ф.С., Мамедова Г.А., Мамедова А.Н. Термодинамика взаимодействия ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $[\text{HgCl}_4]^{2-}$, $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{-}$ и HGeO_3^- с анионитами // XVI International Conference of Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2007) Suzdal, July 1-6, 2007, Abstracts, V. I, P. 215.

57. Копылова-Валова В.Д., Зверев О.М., Астапов А.В. и др. Термохимия сорбции катионов меди(II) и цинка(II) волокнистым ионитом ВИОН КН-1 // Сорбцион. и хромат. процессы. 2006. Т. 6. № 4. С. 630.

58. Копылова В.Д., Зверев О.М., Астапов А.В. и др. Термокинетика сорбции $\text{Zn}(\text{II})$ карбоксилсодержащим волокном ВИОН КН-1 // Химические волокна. 2006. № 2. С. 59.

59. Копылова В.Д., Кузнецова Е.Е., Амелин А.Н. и др. Энтальпии взаимодействия ионов $\text{Cu}(\text{II})$ с аминокислотами и аминокислотных комплексов меди(II) с амфолитом АНКБ-35 // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 11. С. 2070.

60. Астапов А.В., Амелин А.Н., Перегудов Ю.С. Термохимическое исследование конкурентного комплексообразования в системе ион никеля (II) – аминокислота – ионит АНКБ-35 // Журн. неорг. химии. 2002. Т. 47. № 7. С. 1130.

61. Овсянникова Д.В., Селеменев В.Ф., Бондарева Л.П. и др. Энтальпия сорбции глицина из водных растворов карбоксильными катионитами // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 10. С. 1887.

62. Овсянникова Д.В., Бондарева Л.П., Селеменев В.Ф. Энтальпия сорбции глицина из водных растворов на карбоксильных катионитах в медной и смешанных формах // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 8. С. 1552.

63. Овсянникова Д.В., Бондарева Л.П., Селеменев В.Ф., Карпов С. И. Равновесная сорбция метионина на карбоксильных катионообменниках из растворов различной кислотности // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 5. С. 961.

64. Бондарева Л.П., Овсянникова Д.В., Селеменев В.Ф. Энтальпия взаимодействия водного раствора метионина с карбоксильными катионитами в медной форме // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 5. С. 1021.

65. Перегудов Ю.С., Астапов А.В., Копылова В.Д. Энтальпии взаимодействия сильноосновных анионитов с ионами аминокислот. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 6. С. 1016.

66. Rinaud M., Milas M., Laffond M. Etude par microcalorimetrie de la fixation specifique des cation sur les polyelectrolytes anionique // J. de chimie physique. 1973. V.70. № 5. P. 884.

67. Rinaud M., Milas M. Determination of the thermodynamic Parametrs of Selectivity on Polyelectroiytes by Potentiometry and Microcalorimetry // Macromolecule. 1973. V.6. № 6. P. 879.

68. Rinaud M., Milas M. Ionic selectivite of Polyelectrolytes in Salt free Solution // В кн. "Polyelectrolytes and their Application", Holland, 1975. V.2. P.31.

69. Перегудов Ю.С., Амелин А.Н., Лошак О.В. Термодинамические характеристики процессов разбавления и смешения растворов поливинилбензилтриметиламмония в различных ионных формах // Высокомолекулярные соединения. 1998. Т. 40. № 7. С. 1224.

70. Копылова В.Д., Перегудов Ю.С., Астапов А.В. Энтальпии взаимодействия гидроксида поливинилбензилтриметиламмония с аминокислотами в водных растворах // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 5. С. 848.

71. Перельгин В.М., Амелин А.Н., Ряскова Л. П. Термодинамические и термохимические характеристики водных растворов полиэтиленаминометилфосфоновых кислот в протонированной и натриевой формах // Извест. вузов. Химия и хим. технология. 1993. №3. С. 59.

72. Перельгин В.М., Амелин А.Н., Ряскова Л. П. Термодинамические характеристики протонированных соединений меди(II) с полиэтиленаминометилфосфоновыми кислотами // Извест. вузов. Химия и хим. технология. 1994. №5. С. 62.

73. Амелин А.Н., Ряскова Л.П., Кертман С.В. и др. Термохимия взаимодействия ионов переходных металлов с фосфорсодержащими комплексами // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. № 6. С. 974.

74. Перельгин В.М., Перегудов Ю. С., Амелин А.Н. и др. Потенциометрическое и калориметрическое исследование полиэлектролитов // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 8. С. 1409.

75. Перельгин В.М., Ряскова Л.П., Амелин А.Н. и др. Термодинамическая оценка комплексообразования меди(II) с полиэтиленаминометилфосфоновыми кислотами // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 6. С. 1096.

Бондарева Лариса Петровна – к.х.н., доцент кафедры физической и коллоидной химии, Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж, тел. (4732) 55-34-71

Овсянникова Диана Васильевна – к.х.н., ст. преп. кафедры управления качеством и машиностроительных технологий, Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж, тел. (4732) 55-15-49

Перегудов Юрий Семенович – к.х.н., доц. кафедры общей и неорганической химии, Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж, тел. (4732) 55-38-87

Астапов Алексей Владимирович – к.х.н., доц. кафедры общей и неорганической химии, Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж

Bondareva Larisa P. - the senior lecturer of faculty physical and colloid chemistry the Voronezh state technological academy, Voronezh

Ovsyannikova Diana V. - the senior teacher of faculty of quality management and machine-building technologies the Voronezh state technological academy, e-mail: odv80@bk.ru

Peregudov Jurii S. - the senior lecturer of faculty general and inorganic chemistry the Voronezh state technological academy, Voronezh

Astapov Aleksey V. - the senior lecturer of faculty general and inorganic chemistry the Voronezh state technological academy, Voronezh