



УДК 543.544

Некоторые аспекты термодинамики ионного обмена

Иванов В.А., Карпюк Е.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва

Поступила в редакцию 10.02.2015 г.

Обсуждаются вопросы терминологии, используемой и рекомендуемой в области термодинамики ионного обмена. Обращается внимание на важность обоснованного выбора концентрационных шкал при определении термодинамических характеристик. Разбираются причины, по которым коэффициенты селективности, выраженные через эквивалентные доли ионов, не относят к термодинамическим характеристикам. Анализируются проблемы, возникающие при определении коэффициентов активности обменивающихся компонентов в ионите, термодинамической константы равновесия и термодинамических функций реакции ионного обмена. Также уделено внимание анализу тех выводов, которые обычно делают из рассчитанных термодинамических функций.

Ключевые слова: ионный обмен, термодинамика, константа равновесия, термодинамические функции.

Some aspects of thermodynamics of ion exchange

Ivanov V.A., Karpyuk E.A.

M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow

The terminology used and recommended in thermodynamics of ion exchange is discussed. Attention is drawn to the importance of informed choice of the concentration scales when determining the thermodynamic characteristics. Also the reason is explained why the selectivity coefficients expressed through the equivalent fractions of ions are not considered the thermodynamic characteristics. Also the problems arising while determining the activity coefficients corresponding to components in the ion exchanger, thermodynamic equilibrium constants and thermodynamic functions of ion exchange are analyzed. Also attention is paid to analysis of those findings, which are usually made of the calculated thermodynamic functions.

Keywords: ion exchange, thermodynamics, equilibrium constant, thermodynamic functions.

Введение

В течение многих лет одному из авторов приходится дискутировать со многими коллегами, работающими в области ионного обмена и ионообменного разделения веществ, когда ему присылают на рецензирование рукописи их статей. С некоторыми авторами вопросы удается прояснять в личной беседе по телефону или в переписке по электронной почте. Но с большинством из них дискуссия происходит в классической форме письменной рецензии и ответа на нее.

Каждый раз, когда получаем рукопись на рецензию из редакции, мы не радуемся этому. Во-первых, потому что не радует необходимость быть судьей работ коллег. Во-вторых, потому что приходится тратить довольно много времени. Но с этим примиряет понимание того, что коллеги, как и мы сами, допускают огрехи при подготовке материала, а рецензент помогает их исключить. Чаще всего авторы с благодарностью соглашаются с «выловленными» неточностями и ошибками. И тогда понимаешь, что время потрачено не зря.

Из этого опыта можно отметить, что почти во всех работах по сорбционным и ионообменным системам ее авторы привлекают аппарат химической термодинамики, даже если термодинамические аспекты не являются главным предметом работы.

Вторая закономерность, которую мы хотим здесь акцентировать, была отмечена еще А.А. Лопаткиным, специалистом в области термодинамики адсорбции, в его блестящей по содержанию работе в оригинальной форме диалога физикохимика и хроматографиста [1]: *«Если говорить честно, иногда, термодинамические характеристики рассчитывают без особой необходимости, просто для «украшения» работы»*. Также он заметил, что *«такое украшение далеко не безобидно. ... К тому же хроматографисты очень вольно обращаются с термодинамикой, проявляя тут большую беззаботность.»* Сам же отвечая в этом диалоге за вымышленного хроматографиста: *«Я не назвал бы термодинамику в числе самых насущных проблем современной хроматографии. ... А термодинамика, как вы сами справедливо заметили, это скорее украшение. ... К тому же нет у хроматографистов соответствующего образования, чтобы разбираться во всех термодинамических тонкостях»*, его автор дает суровый совет: *«Если не разбираться, ... то лучше не использовать термодинамику вообще.»*

Согласитесь, что вместо хроматографиста в этом диалоге с физико-химиком могли бы участвовать и мы, специалисты в области ионного обмена.

Казалось бы, что в общих вопросах термодинамики ионного обмена все давно должно быть уже ясно. Ведь ионный обмен был открыт Томсоном и Уэем еще в 1850 году - до того, как был разработан аппарат химической термодинамики (Клаузиус сформулировал второй закон термодинамики лишь 1864 г., фактически завершив феноменологическую теорию «механической» термодинамики, в 1875 -1878 г.г. Гиббс разработал и опубликовал теорию равновесия в гетерогенных системах, создав теорию химической термодинамики, в 1908 году Льюис предложил метод учета неидеальности при записи химического потенциала, который используется в самых разнообразных областях химии, в том числе и в ионном обмене). И еще в 1939 году Б.П. Никольский дал термодинамический вывод уравнения изотермы ионного обмена (закон действующих масс). С этих революционных работ времени прошло очень много, и вопросы использования термодинамики в ионном обмене мы должны понимать одинаково. Тем не менее, вопросы все время возникают.

Эти вопросы мы неоднократно обсуждали в докладах на традиционных российских конференциях по ионному обмену. При этом аудитория неизменно проявляла внимание к ним. Однако столкнувшись недавно при рецензировании очередной рукописи с проблемами в области термодинамики, мы решили представить в письменном виде некоторые свои наблюдения о том, как используют термодинамику в ионном обмене.

Одинаково ли мы понимаем термодинамические характеристики?

Даже в основных монографиях по термодинамике ионного обмена [2-11] содержатся значительные различия в терминологии, а уж в оригинальных статьях

они проявляются сплошь и рядом. Ну и как тут быть? Существуют ли регламентирующие документы по этому вопросу?

Специально терминология в области термодинамики ионного обмена рассматривалась еще в 1966 году на Всесоюзном симпозиуме по термодинамике ионного обмена в г. Минске, решение которого содержало перечень терминов и обозначений для величин, характеризующих ионообменные равновесия [12]. Было рекомендовано использовать три термина - *константа ионного обмена*, *кажущаяся константа ионного обмена* и *концентрационная константа ионного обмена*. Эта терминология до сих пор доминирует в отечественной научной литературе, в том числе в цитированных монографиях отечественных авторов.

Однако многие, по-видимому, обращали внимание, что в зарубежных изданиях использовались несколько иные термины. В документе [13] с рекомендациями по номенклатуре в области ионного обмена, подготовленном при участии известных специалистов в этой области О. Самуэльсона и Ф. Гельфериха и принятом в 1972 году комиссией по аналитической химии ИЮПАК, величины, которые в отечественной литературе было принято называть концентрационной константой равновесия, названы коэффициентом селективности, а «отечественные» величины кажущейся константы равновесия – исправленным коэффициентом селективности. Эти рекомендации были позднее включены и в рекомендации по номенклатуре в хроматографии [14].

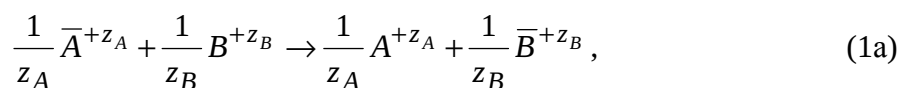
В оригинальных же публикациях встречается еще больше различий в терминах. Сложностей добавляет и то, что при расчете равновесных характеристик используют разные концентрационные шкалы. Согласитесь, что использование даже разной терминологии способно затруднить взаимопонимание в вопросах термодинамики.

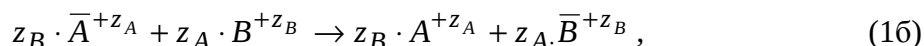
В 1993 году в г. Хельсинки (Финляндия) был проведен международный семинар по унификации номенклатуры, формулировок и экспериментальных методов при изучении процессов ионного обмена. Здесь важно подчеркнуть, что в этом обсуждении приняли участие известные специалисты в термодинамике ионного обмена Дж. Маринский из США, В.С. Солдатов из Белоруссии, А.М. Толмачев из России, В. Хёль из Германии, М. Абе из Японии, а также Ю. Лето и Р. Харьюла из Финляндии, А. Мартон из Венгрии, М. Стрит из Великобритании, К. Дорфнер из Германии и другие. По итогам обсуждения был принят *Меморандум*, опубликованный в [15], в котором излагались принятые в результате обсуждения рекомендации. Было рекомендовано также опубликовать данный *Меморандум* в национальных научных журналах, поэтому русский перевод был опубликован в 1996 году в Журнале физической химии с некоторыми дополнительными замечаниями переводчика, в роли которого выступил А.М. Толмачев [16].

Наш опыт показывает, что для многих, если не сказать для большинства исследователей, *Меморандум* остался незамеченным. Поэтому есть необходимость еще раз обратить внимание на его содержание и разобрать смысл отдельных моментов.

В *Меморандуме* характеристики равновесия ионного обмена впервые были выделены в два блока.

В первом блоке «Термодинамические характеристики равновесия ионного обмена» для реакции ионного обмена, записанной в одной из двух равноправных форм





было рекомендовано пользоваться понятиями *константа ионного обмена*, *исправленный коэффициент равновесия* и *коэффициент равновесия* для величин, записанных, соответственно, для реакции (1а) в виде

$$K = \frac{\frac{1}{a_B^{z_B}} \cdot \frac{1}{a_A^{z_A}}}{\frac{1}{a_A^{z_A}} \cdot \frac{1}{a_B^{z_B}}} \quad (2)$$

$$\tilde{K} = \frac{\frac{1}{c_B^{z_B}} \cdot \frac{1}{c_A^{z_A}}}{\frac{1}{c_A^{z_A}} \cdot \frac{1}{c_B^{z_B}}} \quad (3)$$

$$\approx \tilde{K} = \frac{\frac{1}{\bar{c}_B^{z_B}} \cdot \frac{1}{\bar{c}_A^{z_A}}}{\frac{1}{\bar{c}_A^{z_A}} \cdot \frac{1}{\bar{c}_B^{z_B}}} \quad (4)$$

где a_i и c_i , – термодинамическая активность и концентрация иона в растворе, $\bar{a}_i$ и $\bar{c}_i$ – те же величины в ионите. В Меморандуме специально оговорено, и здесь важно еще раз акцентировать внимание читателей, что «*при термодинамическом анализе ионообменных равновесий в качестве концентраций могут быть использованы моляльности, молярности и полные молярные доли обмениваемых ионов, рассчитываемые с учетом всех веществ, образующих данную фазу (растворители, адсорбированные электролиты и т.д.)*». (В последующих разделах молярная доля будет обозначаться символом N).

Во второй блок «Параметры селективности» выделены понятия *коэффициент селективности* и *фактор разделения*, соответственно,

$$k_x = \frac{\bar{X}_B^{1/z_B} \cdot X_A^{1/z_A}}{\bar{X}_A^{1/z_A} \cdot X_B^{1/z_B}}, \quad (5)$$

$$\alpha = \frac{\bar{X}_B \cdot X_A}{\bar{X}_A \cdot X_B}, \quad (6)$$

определяемые через $\bar{X}_i$ и X_i – эквивалентные доли обмениваемых ионов в ионите и растворе.

Кажущаяся и концентрационная константы или исправленный коэффициент равновесия и коэффициент равновесия?

В отечественной литературе уже после опубликования Меморандума [15, 16] по-прежнему встречаются термины *кажущейся* и *концентрационной констант ионного обмена*, хотя то, почему эти термины не были рекомендованы к использованию, кажется очевидным. Рискнем все же дать пояснение.

Мы по опыту знаем, что величины (3) и (4), которые привыкли называть *кажущейся константой равновесия* и *концентрационной константой равновесия*, обычно зависят от многих факторов – от суммарной концентрации раствора, от соотношения ионов в растворе и т.д. В качестве примера на рис. 1 приведены экспериментальные данные из книги [2, с. 153] по равновесию обмена ионов K^+ – H^+ на сульфокатионите КУ-2 с различным содержанием дивинилбензола. Видно, что с

увеличением доли иона K^+ в ионообменнике величина (4) изменяется и может быть даже меньше 1. Поэтому в публикациях встречаются выражения типа «концентрационная константа равновесия уменьшается при увеличении эквивалентной доли прочнее сорбируемого компонента в ионите» и т.п. Но ведь слово *константа* означает «постоянный» и поэтому выражение «зависимость константы от какого либо фактора» - выглядит бессмыслицей. Для таких величин правильно использовать термин *коэффициент*, что и рекомендовано в Меморандуме.

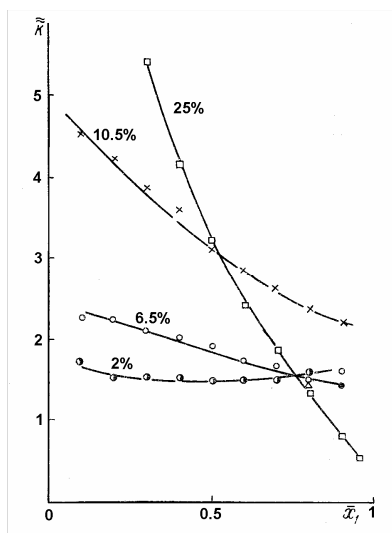


Рис. 1. Зависимости коэффициента равновесия обмена ионов K^+ и H^+ на полистирольных сульфокатионитах с разными содержаниями дивинилбензола от эквивалентной доли иона калия в ионите [2, с. 153].

Почему в термодинамике ионного обмена важен выбор концентрационной шкалы? Почему коэффициент селективности не является термодинамической характеристикой?

Вопрос о том, почему в Меморандуме [15, 16] выделены два блока характеристик, более сложный и связан с термодинамической проблемой выбора концентрационной шкалы в термодинамике ионного обмена. Так почему же *коэффициент селективности* не был отнесен к термодинамическим характеристикам, хотя выражения (4) и (5) идентичны по форме, а различаются лишь концентрациями, которые используются при их расчете?

Проблема выбора концентрационной шкалы была рассмотрена еще в 1965 году А.М. Толмачевым и В.И. Горшковым в публикации [17], которая с тех пор цитируется во всех указанных выше монографиях и обзорах по термодинамике ионного обмена, а также в русском переводе Меморандума. Тем не менее, приходится коснуться этого вопроса еще раз.

Во-первых, вспомним, что для идеальных газов строго математически из уравнения состояния получаются выражения

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln c_i \quad (7)$$

$$\mu_i = \mu_i^*(T, c_o) + RT \ln N_i, \quad (8)$$

где c_i – молярная концентрация компонента, c_o – суммарная молярная концентрация всех компонентов, $N_i = c_i / c_o$ – молярная доля компонента. В первом выражении стандартный химический потенциал зависит только от температуры, а во втором – не только от температуры, но и от суммарной концентрации тоже. Здесь

акцентируем внимание на вытекающих из математического вывода молярной концентрации и молярной доле компонента в этих выражениях для химического потенциала, а также на то, что каждая концентрация в выражениях (7) и (8) под логарифмами поделена на единичную стандартную концентрацию.

Вывести аналогичные выражения для идеальных жидких и твердых растворов методами классической термодинамики не удастся, потому что нет уравнений состояния для конденсированных сред. Поэтому для них по аналогии используют те же выражения (7) и (8), а для реальных жидких и твердых фаз – аналогичные соотношения, в которых концентрации заменены термодинамическими активностями. Однако статистическая термодинамика для всех идеальных растворов (газообразных, жидких и твердых) дает выражение

$$\mu_i = -RT \ln \left[\frac{(2\pi m_i kT)^{3/2}}{h^3 c_i} \right], \quad (9)$$

которое аналогично (7). Таким образом, для жидких и твердых идеальных растворов при использовании выражения (8) стандартный химический потенциал зависит только от температуры, а во втором выражении - зависит не только от температуры, но и от суммарной концентрации тоже. Заметим также, что в молярной шкале соотношение для химического потенциала сохранит тот же вид (7), что и для молярной шкалы.

Используя (7) и (8) при выводе уравнения закона действующих масс для идеальных фаз раствора и ионообменника, получаем соотношение связи коэффициентов равновесия в двух шкалах концентраций

$$\tilde{K}_c = \frac{\bar{c}_B^{1/z_B} \cdot \bar{c}_A^{1/z_A}}{\bar{c}_A^{1/z_A} \cdot \bar{c}_B^{1/z_B}} = \frac{\bar{N}_B^{1/z_B} \cdot \bar{N}_A^{1/z_A}}{\bar{N}_A^{1/z_A} \cdot \bar{N}_B^{1/z_B}} \cdot z_A z_B \sqrt{\left(\frac{c_o}{\bar{c}_o} \right)^{z_B - z_A}} = \tilde{K}_N \cdot z_A z_B \sqrt{\left(\frac{c_o}{\bar{c}_o} \right)^{z_B - z_A}}, \quad (10)$$

в котором коэффициент $\tilde{K}_c$ зависит только от температуры, а $\tilde{K}_N$ зависит как от температуры, так и от суммарной концентрации.

Для ионообменных систем с реальными фазами концентрации и мольные доли в выражениях для химических потенциалов (7) и (8) заменяют термодинамическими активностями и получают выражения для термодинамической константы ионообменного равновесия в двух концентрационных шкалах. Константа равновесия в молярной шкале является постоянной величиной при изотермических условиях, но изменяется при изменении температуры, а константа равновесия в шкале мольных долей является постоянной величиной при изотермических условиях и при постоянных концентрациях в фазах.

Из этого и следуют те важные выводы, которые учтены в *Меморандуме* и следует учитывать исследователям:

- к термодинамическим характеристикам можно отнести лишь величины, выраженные через молярности, молярности и полные мольные доли;
- коэффициент селективности, выраженный через эквивалентные доли и выделенный в блок характеристик селективности, не имеет под собой термодинамического обоснования, а записан лишь по аналогии с выражением закона действующих масс.

Должны ли термодинамическая константа, исправленный коэффициент равновесия и коэффициент равновесия быть безразмерны?

Мы неоднократно сталкивались с тем, что авторов публикаций озадачивала формальная размерность коэффициентов равновесия (когда они пытались оценивать по ним термодинамические функции). Ответом на такую достаточно надуманную проблему служит примечание переводчика Меморандума [16]: «В рамках термодинамического рассмотрения термодинамическая константа и коэффициенты равновесия должны быть безразмерны, поскольку все активности (концентрации) определяются относительно выбранных стандартных состояний ионов в фазах и также безразмерны, например

$$a_i = \frac{a_i(\text{моль/л})}{a_{i,\text{станд.}}(\text{моль/л})}, \text{ где } a_{i,\text{станд.}} = 1 \text{ моль/л}$$

Размерность соответствующих параметров, приводимую во многих исследованиях, следует рассматривать лишь как указание на выбор концентрационных шкал, в которых концентрации ионов в стандартных состояниях принимают равными единице.» Добавим здесь только, что вопрос о формальной размерности термодинамических характеристик является фактически тем же вопросом, который в свое время нам всем задавали преподаватели в курсе физической химии: «Не нарушается ли правило размерности в выражении для химического потенциала(7)?» Правильным ответом был такой: «Не нарушается, т.к. под логарифмом концентрация поделена на стандартную концентрацию, равную единице.»

В чем смысл определения коэффициента селективности и коэффициента разделения?

Если коэффициент селективности и коэффициент разделения не являются термодинамическими характеристиками, в чем же тогда смысл их определения? Не лучше ли тогда просто рекомендовать ими не пользоваться? Обратимся к рис. 2, на котором на основании данных [18] для обмена ионов Ca^{2+} и H^+ из 0.5 N раствора на сульфокатионите приведены зависимости $\tilde{K}_C$, k_x и α от эквивалентной доли кальция в растворе. Видим, что все эти характеристики не постоянные, но изменение селективности ионообменника к иону кальция при изменении соотношения ионов наиболее «чувствительно» отражают две последние характеристики. Следовательно, при разработке того или иного ионообменного процесса разделения зависимости коэффициента селективности и коэффициента разделения от тех или иных параметров наилучшим способом позволяют находить оптимальные условия его осуществления.

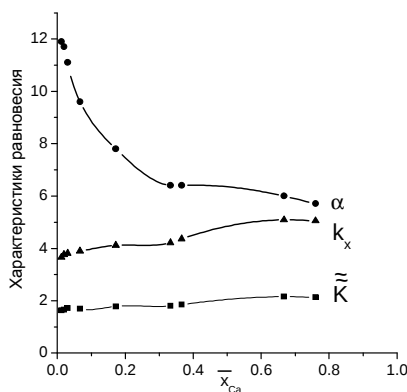


Рис. 2. Зависимости $\tilde{K}_C$, k_x и α от эквивалентной доли кальция в ионите для обмена ионов Ca^{2+} и H^+ из 0.5 N раствора на полистирольном сульфокатионите с 7% дивинилбензола [18].

Как определить коэффициенты активности обменивающихся компонентов в ионите и термодинамическую константу равновесия?

В значительном количестве работ, особенно публикуемых в международных изданиях, определяют *термодинамическую константу равновесия* и *коэффициенты активности* обменивающихся компонентов в ионите. Рискнем сформулировать еще одну закономерность, что каких-то важных выводов из величины термодинамической константы обычно не делают, по-видимому, считая, что эти значения сами по себе «украшают» работу. Обычно пользуются готовыми соотношениями, известными в литературе. Наиболее часто рассчитывают значения константы равновесия по известному соотношению Томаса и Гейнса [19], которое приводится практически во всех монографиях по ионному обмену

$$\ln K = \int_{\bar{x}_A=0}^{\bar{x}_A=1} \ln \tilde{K} \cdot d\bar{x}_A \quad (11)$$

Однако далеко не во всех из них акцентируют внимание, что оно выведено для ионообменников, не изменяющих степень набухания при обмене ионов. Этому условию отвечают неорганические ионообменники. Однако в тех случаях, когда соотношение (11) используют для ионообменников на основе сшитых полиэлектролитов, результаты могут быть неточны.

В связи с этим возникает вопрос, как правильно рассчитать термодинамическую константу для ионитов, изменяющих степень набухания в процессе обмена ионов? В *Меморандуме* [15, 16] по этому поводу сделано следующее замечание: «Для определения термодинамической константы разработано несколько параллельных подходов. Некоторые из них обсуждались (на упомянутом выше международном семинаре), но времени оказалось недостаточно, чтобы прийти к заключению о том, какой из них является предпочтительным.» Таким образом, участники Семинара, подготовившего данный *Меморандум*, оставили для научного сообщества значительную свободу для творчества в этом направлении.

Что же можно рекомендовать в этом случае? На наш взгляд, каждый исследователь, «дерзнувший» определять коэффициенты активности ионов в ионообменнике и термодинамическую константу равновесия, должен не ограничиваться использованием той или иной формулы, а преодолеть довольно тернистый путь самостоятельного решения соотношения (2) и уравнения Гиббса-Дюгема, правильно записанного с учетом растворителя и в некоторых случаях сверхэквивалентно сорбированного электролита. Методология решения такой задача и само решение «школярно» изложены в работе А.М. Толмачева и В.И. Горшкова [17] и в книге Ю.А. Кокотова [4]. И даже если не всегда ясно, для чего такая константа находится тем или иным автором, вызывает уважение то, что авторы сами задачу решили.

Как мы определяем термодинамические функции реакции ионного обмена?

Хотя работ в области ионного обмена, в которых определяют термодинамическую константу, относительно немного, в значительно большем их количестве находят термодинамические функции. Согласитесь, что большинство из нас делали это. А вот как мы их находим, всегда вызывает вопросы.

Как поступает большинство из нас? Берут хорошо известные нам соотношения

$$-RT \ln K = \Delta G^0 \quad (12)$$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (13)$$

и вместо K в них просто подставляют величины $\tilde{K}_C$, $\tilde{K}_N$, $\tilde{\tilde{K}}_C$, $\tilde{\tilde{K}}_N$ и даже k_x . Таким образом находят «изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии», обсуждают эти величины и представляют их научному сообществу. Цитировать здесь такие работы даже не имеет смысла, так как их множество.

В таких случаях авторам приходится задавать очевидный, казалось бы, вопрос: «Каков физический смысл найденных вами величин?» Кое-кто удивляется: «О чем это? Это энергия Гиббса и энтальпия. Разве к этому необходимо еще что-то добавлять?». Приходится напоминать, что уравнения (12) и (13), которые мы так хорошо помним со студенческих лет, выведены для *термодинамической (!) константы равновесия*, а величины ΔG^0 и ΔH^0 в них – *стандартные (!)*. «Нолики» в них указывают на это и в них сосредоточен физический смысл (а их чаще всего просто выбрасывают, как ненужные мелочи, – вот такая вольность). «Нолик» означает, что в реакции (1) *стандартные термодинамические функции характеризуют замещение эквивалента ионов А, содержащихся в ионите, на эквивалент ионов В из раствора, когда ионы А и В и в ионите, и в растворе находятся в стандартных состояниях*. Последнее легко увидеть, если стандартные термодинамические функции расписать более подробно через стандартные химические потенциалы, как от нас требовали преподаватели при изучении термодинамики

$$\Delta G^0 = \frac{1}{z_B} \bar{\mu}_B^0 + \frac{1}{z_A} \mu_A^0 - \frac{1}{z_B} \mu_B^0 - \frac{1}{z_A} \bar{\mu}_A^0 \quad (14)$$

$$\Delta H^0 = \frac{1}{z_B} \bar{h}_B^0 + \frac{1}{z_A} h_A^0 - \frac{1}{z_B} h_B^0 - \frac{1}{z_A} \bar{h}_A^0 \quad (15)$$

Вопрос о том, как определяют стандартные состояния в ионном обмене, требует отдельного большого обсуждения, которое имеется в ряде работ [4, 8, 9, 17, 20]. Здесь заметим только, что, если в качестве стандартных состояний ионов выбрать моноионные формы ионита, например, при контакте с водой, тогда стандартные величины ΔG^0 и ΔH^0 *соответствуют реакции полного перехода ионита в форме иона А в форму иона В из гипотетического идеального раствора, в котором концентрации каждого из ионов равны 1 моль/кг*. Такие термодинамические характеристики характеризуют процесс, в котором ионный состав ионообменника изменяется от некоторого начального до конечного состояния, и называются интегральными.

Сейчас же важнее обсудить, правомерно ли в соотношения (12) и (13) подставлять не термодинамическую константу, а другие характеристики равновесия ионного обмена и что в этих случаях получается? Для примера в соотношение (12) вместо константы равновесия мы подставили величины $\tilde{K}_C=16.6$, $\tilde{\tilde{K}}_C=12.5$ и даже $k_x=19.8$, полученные в работах [21, 22] для обмена ионов кальция и натрия из раствора, содержащего 0.078 N CaCl₂ и 2.45 N NaCl, на карбоксильном катионите КБ-4 при 368 К. В результате из данных для одного и того же равновесия вместо стандартной энергии Гиббса нашли, соответственно, какие-то различающиеся (!) между собой значения -7.9; -7.7 и -9.1 кДж/экв. Различие этих величин вызывает

оправданные подозрения в правильности процедуры их нахождения. Конечно, практически всегда авторы в своих работах подставляют лишь одно какое-то экспериментальное значение и не утруждают себя никакими подозрениями. Бывает также, что в свое оправдание авторы называют полученные значения «кажущимися», но физического смысла такой термин не добавляет.

Есть ли какой-либо физический смысл в этих величинах, и какое из этих значений имеет физический смысл? Можно ли в этом разобраться и как? Разобраться, безусловно, можно, для этого и служит аппарат химической термодинамики.

Для начала всегда нужно помнить, что вся термодинамика построена на строгих математических преобразованиях, и поэтому в нашем случае надо искать математическое решение. Нужно еще раз вспомнить, что метод Гиббса предлагает нам оперировать химическими потенциалами, и дает возможность установить связь выбранной характеристики равновесия и термодинамической функции. Если эту связь удастся найти, тогда появится и физический смысл найденных значений термодинамических функций.

Например, для реакции (1а), записав связь термодинамической константы и исправленного коэффициента равновесия

$$RT \ln \tilde{K}_c = RT \ln K + RT \ln \bar{f}_A^{1/z_A} - RT \ln \bar{f}_B^{1/z_B}, \quad (16)$$

где $\bar{f}_i$ - коэффициент активности иона в ионообменнике, и заменив $-RT \ln K$ стандартным изменением энергии Гиббса, расписанным через химические потенциалы (14), получаем

$$RT \ln \tilde{K} = -\Delta G_{\bar{n}} + RT \ln \bar{c}_B^{1/z_B} - RT \ln \bar{c}_A^{1/z_A}, \quad (17)$$

где

$$\Delta G_{\bar{n}} = \frac{1}{z_B} \bar{\mu}_B - \frac{1}{z_A} \bar{\mu}_A + \frac{1}{z_A} \mu_A^0 - \frac{1}{z_B} \mu_B^0. \quad (18)$$

Причем из (17) также следует, что

$$\Delta G_{\bar{n}} = RT \ln \frac{a_B^{1/z_B}}{a_A^{1/z_A}}. \quad (17)$$

Во-первых, оказывается, что уравнение связи $\tilde{K}_c$ и энергии Гиббса не совсем такое, как в соотношении (12). Во-вторых, в отличие от стандартной энергии Гиббса получаемая величина имеет иной физический смысл, т.к. «нолики» стоят лишь для потенциалов ионов в растворе, а химические потенциалы обоих обменивающихся ионов в ионите относятся к одному и тому же реальному иониту некоторого конкретного состава. «Прочитав» правую часть соотношения (18), можно найти [2, 8, 23, 24], что эта энергия Гиббса относится к ионообменнику определенного состава и поэтому называется *дифференциальной энергией Гиббса*. Она характеризует замещение эквивалента ионов В из раствора на эквивалент иона А из бесконечно большого количества ионита определенного состава, когда ионы А и В в растворе находятся в стандартных состояниях.

Предвидим, что кого-то озадачит такой термин *дифференциальное изменение энергии Гиббса*, ведь обычно в оригинальных научных работах ограничиваются просто терминами энергия Гиббса и энтальпия. Мы сами один раз столкнулись с тем, что рецензент международного журнала посоветовал нам «не изобретать новые понятия дифференциальных термодинамических функций, а пользоваться

общепринятыми стандартными величинами». Пришлось ответить, что в химической термодинамике помимо стандартных общепринятыми являются также дифференциальные термодинамические функции - дифференциальные теплоты растворения веществ, дифференциальные теплоты адсорбции, и дифференциальные энтальпии ионного обмена относятся к их числу (принятая ИЮПАК терминология в области теплот растворения подробно изложена, к примеру, в книге [25, с. 64]). После этого замечание рецензентом было снято.

Специалисты в области ионного обмена найдут эти величины, к примеру, в работе Бойда [26], который оперировал дифференциальными теплотами ионного обмена (рис. 3). На рис. 4 авторы привели собственные данные [22] по дифференциальным изменениям энергии Гиббса при двух температурах и энтальпии при обмене ионов кальция и натрия из 2.5 N раствора хлоридов на иминодиацетатном ионите АНКБ-50 [22]. Эти данные показывают, как сильно состав ионита (степень обмена) может влиять на величины термодинамических функций. Неслучайно, признанный специалист в области термодинамики ионного обмена В.С. Солдатов [2, 3, 8] давно обращает внимание, что дифференциальные термодинамические функции более информативные, чем стандартные, а последние являются лишь результатом определенного усреднения дифференциальных.

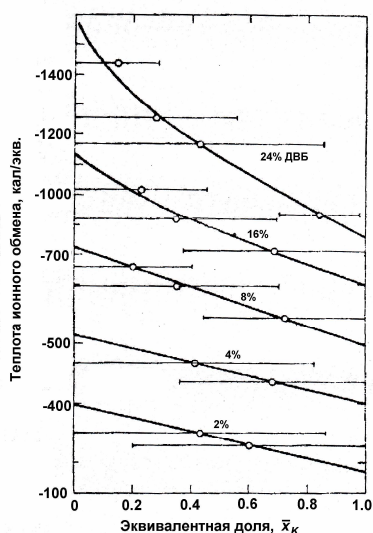


Рис. 3. Зависимости дифференциальной энтальпии обмена ионов K^+ - Na^+ на сульфополистирольных ионитах от ионного состава ионита [26].

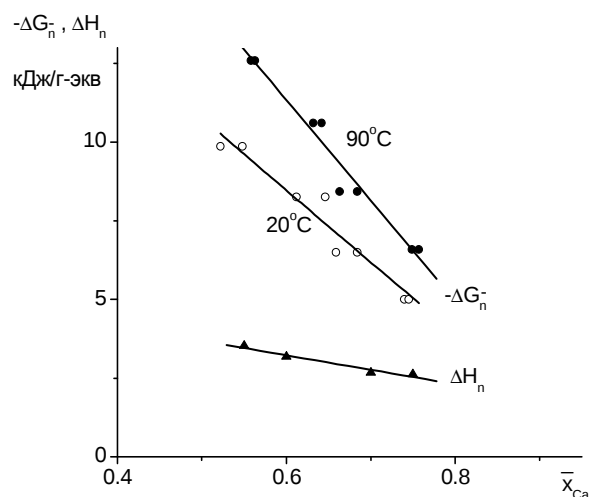


Рис. 4. Зависимости $-\Delta G_{\bar{n}_i}$ и $-\Delta H_{\bar{n}_i}$ при обмене ионов кальция и натрия из 2.5 N раствора хлоридов от эквивалентной доли иона кальция в иминодиацетатном ионите АНКБ-50 [22].

Изложенный в этом разделе материал призван обратить внимание не на конкретные формулы и термодинамические данные ионообменных систем, а на необходимость правильного и полноценного использования методов химической термодинамики в ионном обмене. Каждый из нас при определении термодинамических функций должен не ограничиваться формальной подстановкой коэффициентов равновесия в известные со студенческих лет формулы, а находить корректные термодинамические решения.

Что дает термодинамика в ионном обмене?

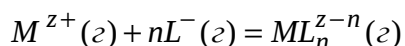
Отдельным увлекательным исследованием может стать анализ того, какие выводы делают авторы публикаций из рассчитанных термодинамических функций.

Например, приходится сталкиваться с «тиражируемым» выводом, что «отрицательное значение энергии Гиббса реакции ионного обмена говорит о том, что реакция сдвинута вправо». Формально ответ является верным. Но каждый раз при этом хочется заметить, что для такого вывода не надо было даже находить энергию Гиббса (тем более при сомнительности процедуры ее нахождения). Об этом говорит уже то, что вы использовали для расчета энергии Гиббса равновесную характеристику, большую единицы. Все-таки не для таких выводов служит использование термодинамики в ионном обмене.

Другим примером являются случаи, когда при расчете изменения энтальпии ионного обмена авторы ошибаются в знаке (бывает и такое). Кажется, что такое невозможно, так как это должно неизбежно проявиться при анализе полученных результатов. Но нет, не проявляется. Этот пример показывает, что авторы просто констатируют найденные значения, не анализируя их, не сопоставляя с данными других методов, и, что самое главное, не используя для доказательства того или иного механизма или для обоснования того или иного процесса.

Что же тогда может дать термодинамика в ионном обмене? Ответ на этот вопрос каждый из нас сам должен искать в своих исследованиях. Здесь мы можем лишь «наметить» пару таких направлений.

Во-первых, значения термодинамических величин должны отражать и показывать молекулярные механизмы взаимодействия в ионообменнике. Ценными ориентирами при таком анализе могут быть известные закономерности для реакций образования комплексов различного типа [25, с. 301]. Известно, что при образовании однотипных комплексов в газовой фазе по реакции



(здесь M^{z+} - ион металла, L^{-} - лиганд), изменение энтропии отрицательно и примерно одинаково, а влияние температуры в стоградусном интервале сравнительно невелико. При температурах 273 К – 373 К при $n=1$ изменение энтропии находится в интервале - 64 – 80 Дж/моль·К, при $n=2$ - в интервале - 175 – 190 Дж/моль·К и при $n=3$ - в интервале - 275 – 310 Дж/моль·К. При оценке эффектов перестройки гидратных оболочек ионов термодинамическим аналогом изменения энтропии при «высвобождении» молекул гидратной воды может быть изменение энтропии при плавлении льда, возрастающее от 22 Дж/моль·К при 273 К до 38 Дж/моль·К при 373 К. Мы в своих работах [22, 27, 28] ориентировались на эти сведения при анализе больших эндотермических эффектов при обмене ионов кальция на ионы щелочных металлов на катионитах полиакрилового и полиметакрилового типов.

Во-вторых, данные, полученные при изучении равновесия ионного обмена и полученные калориметрически, возможно сравнивать и совместно использовать для прогнозирования поведения ионообменных систем лишь на термодинамической основе. Мы сталкиваемся с тем, что при измерении тепловых эффектов химических реакций в калориметрическом эксперименте иногда «забывают» установить «траекторию» изменения ионного состава ионообменника – ограничиваются констатацией исходного состава ионообменника, но не указывают равновесный состав. В то же время, как следует из примеров на рис. 3 и 4, изменения термодинамических функций могут быть очень чувствительны к степени обмена.

В-третьих, следует также сказать, что в отечественных работах явно недооцененным остается анализ избыточных термодинамических функций, в то время как в некоторых работах зарубежных авторов это направление развивается [9].

Наконец, еще раз можно заметить, что до сих пор «нераспаханным» полем остается проблема обобщения термодинамических данных. Равновесные характеристики разных типов ионообменных материалов представлены в монографиях и справочниках в виде рядов селективности ионов или в виде графиков и таблиц с экспериментальными значениями характеристик равновесия ионного обмена, взятыми непосредственно из оригинальных работ. Попытку создания метода обобщения данных по равновесию ионного обмена предпринимал Э. Хёгфельдт, однако завершить работы в этом направлении не успел [29]. Понятно, что работы в этом направлении могут развиваться лишь на основе глубокого термодинамического анализа.

Заключение

Уместно привести цитату из книги [30, с. 19] нашего соотечественника И.Л. Лейтеса, в 2001 году ставшего лауреатом Нобелевской премии мира в составе Межправительственной Комиссии ООН по изменению климата (IPCC) совместно А. Гором: *«Термодинамика подобна старой надоедливой тётке. Она всюду суёт свой нос, без конца дает советы, хотя ее об этом не просят. Ее никто не любит. Но каждый раз, когда нужно сделать что-то серьезное, снова оказывается, что без нее обойтись невозможно.»*

Список литературы

1. Лопаткин А.А. Диалог физикохимика и хроматографиста о термодинамике // Росс. хим. журн. 1997. Т. 41. № 3. С. 85-95.
2. Солдатов В.С. Простые ионообменные равновесия. Наука и техника: Минск. 1972. 224 с.
3. Солдатов В.С., Бычкова В.А. Ионообменные равновесия в многокомпонентных системах. Наука и техника. Минск. 1988. 359 с.
4. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
5. Sposito G. The thermodynamics of soil solutions. Clarendone press: Oxford. 1981. 223 p.
6. Ионный обмен в химической технологии. Под. Ред. Б.П. Никольского и П.Г. Романкова. Химия: Ленинград. 1982. 416 с.
7. Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Э. Теоретические основы ионного обмена. Л. Химия, 1986. 270 с.
8. Soldatov V.S. 6. Theory of Ion Exchange. 6.1. Thermodynamics // In: Ion Exchanges. (Konrad Dorfner, Ed.). Berlin, New York: De Gruyter. 1992. pp. 1243-1275.
9. Grant S.A., Fletcher P. Thermodynamics of cation exchange. In: Ion Exchange and Solvent Extraction. A Series of Advances. J.A. Marinsky and Y. Marcus Eds. V. 11. Marcel Dekker, New York. 1993. pp. 1-108.
10. Hoell W., Franzreb M.Z., Horst J. et al. Description of ion-exchange equilibria by means of the surface complexation theory // In: Ion Exchange and Solvent Extraction. A Series of Advances. J.A. Marinsky and Y. Marcus Eds. V. 11. Marcel Dekker, New York. 1993. pp. 151-236.
11. Marinsky J.A. A Gibbs-Donnan-based analysis of ion exchange and related phenomena. // In: Ion Exchange and Solvent Extraction. A Series of Advances. J.A. Marinsky and Y. Marcus Eds. V. 11. Marcel Dekker, New York. 1993. pp. 237-334.
12. Решение I Всесоюзного симпозиума по термодинамике ионного обмена. // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. № 4. С. 942-944.
13. IUPAC. Analytical Chemistry Division. Commission on Analytical Nomenclature.

Recommendations on ion exchange nomenclature (1972) // *Pure Appl. Chem.* 1972. V. 29. pp. 619-624.

14. IUPAC. Analytical Chemistry Division. Commission on Chromatography and other analytical separations. Commissions on analytical nomenclature. Nomenclature for Chromatography (1993) // *Pure Appl. Chem.* 1993. V. 65. No. 4. pp. 819-874.

15. Harjula R., Lehto J. The international workshop on uniform and reliable nomenclature, formulations and experimentation for ion exchange, Helsinki, Finland, May 30-June 1, 1994 // *React. Func. Polymers.* 1995. V. 27. pp. 147-153.

16. Харьюла Р., Лето Ю. Меморандум международного симпозиума по унификации номенклатуры, формулировок и экспериментальных методов при изучении процессов ионного обмена. // *Журн. физ. химии.* 1996. Т. 70. № 9. С. 1723-1725.

17. Толмачев А.М., Горшков В.И. Некоторые вопросы термодинамики ионного обмена // *Журн. физ. химии.* 1966. Т. 40, № 8. С. 1924-1928.

18. Воронцова О.Н. Изучение равновесия обмена ионов разной валентности на сульфокатионитах. Дисс. ... канд. хим. наук. Москва, МГУ имени М.В. Ломоносова. 1965. 121 с.

19. Gaines G.L., Thomas H.C. Adsorption studies on clay minerals. II. A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption. // *J. Chem. Phys.* 1953. V. 21. No 4. pp. 714-718.

20. Селеменев В.Ф., Славинская Г.В., Хохлов В.Ю. и др. Практикум по ионному обмену: Учебное пособие. Воронеж: Воронеж. гос. ун-т, 2004. 160 с.

21. Иванов В.А., Тимофеевская В.Д., Дроздова Н.В. и др. Экспериментальное исследование влияния температуры на равновесие обмена разнозарядных ионов на нерастворимых сшитых полиэлектролитах. // *Журн. физ. химии.* 2000. Т. 74. № 4. С. 734-738.

22. Иванов В.А., Тимофеевская В.Д., Горшков В.И. и др. Оценка термо-

динамических функций обмена разнозарядных ионов на нерастворимых сшитых полиэлектролитах // *Журн. физ. химии.* 2000. Т. 74. № 5. С. 917-920.

23. Иванов В.А., Тимофеевская В.Д., Горшков В.И. Энтальпии реакции ионного обмена на нерастворимых сшитых полиэлектролитах. Теория // *Журн. физ. химии.* 2000. Т. 74. № 4. С. 730-733.

24. . Иванов В.А., Горшков В.И., Гавлина О.Т. и др. Дифференциальная энтальпия обмена ионов на селективных ионитах // *Журн. физ. химии.* 2007. Т. 81. № 10. С. 1582-1585.

25. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов М.: Высш. школа, 1982. 320 с.

26. Boyd G.E. Thermal effects in ion-exchange reactions with organic exchangers: enthalpy and heat capacity changes // In: *Ion exchange in the process industries.* Society of Chemical Industry, London. 1970. pp. 261-269.

27. Иванов В.А., Горшков В.И., Гавлина О.Т. и др. Влияние температуры на термодинамические характеристики обмена ионов в процессах ионообменного разделения веществ на ионитах. // *Журн. физ. химии.* 2006. Т. 80. № 11. С. 2051-2057.

28. Иванов В.А., Тимофеевская В.Д., Горшков В.И. и др. Влияние температуры на энтальпию обмена ионов кальция и натрия на полиметакриловых и полиакриловых катионитах // *Журн. физ. химии.* 2007. Т. 81. № 11. С. 1927-1931.

29. Hogfeldt E. A three parameter model for summarizing data in ion exchange // In: *Ion Exchange and Solvent Extraction.* V. 11. Dekker New York. 1993. pp. 120-150.

30. Лейтес И.Л. Второй закон и его двенадцать заповедей. Популярная термодинамика и химическая энерготехнология. М. Изд-во МГУ. 2002. 176 с.

References

1. Lopatkin A.A. Dialog fizikokhimika i khromatografista o termodinamike [The dialogue between the physicist and chromatographica about thermodynamics],

- Russ. khim. Zhurn, 1997, V. 41, No 3, pp. 85-95 [in Russian].
2. Soldatov V.S. Prostye ionoobmennye ravnovesiya [Simple ion-exchange equilibrium]. Minsk: Nauka i tekhnika Publ., 1972, 224 p. [in Russian]
 3. Soldatov V.S., Bychkova V.A. Ionnyi obmen v mnogokomponentnykh sistemakh (Ion exchange equilibria in multicomponent systems). Minsk: Nauka i tekhnika Publ., 1988, 359 p. [in Russian]
 4. Kokotov Yu.A., Pasechnik V.A. Ravnovesie i kinetika ionnogo obmena, Leningrad: Khimiya Publ. 1970 336 p. [in Russian]
 5. Sposito G. The thermodynamics of soil solutions. Clarendon press: Oxford 1981 223 p.
 6. Ionnyi obmen v khimicheskoi tekhnologii (Ion exchange in chemical technology). Pod. Red. B.P. Nikol'skogo. Leningrad: Khimiya Publ. 1982, 416 p. [in Russian]
 7. Kokotov Yu.A., Zolotarev P.P., El'kin G.E. Teoreticheskie osnovy ionnogo obmena (Theoretical bases of ion exchange). Leningrad: Khimiya Publ., 1986, 270 p. [in Russian]
 8. Soldatov V.S. 6. Theory of Ion Exchange. 6.1. Thermodynamics, In: Ion Exchangers. (Konrad Dorfner, Ed.). Berlin, New York: De Gruyter, 1992, pp. 1243-1275.
 9. Grant S.A., Fletcher P. Thermodynamics of cation exchange. In: Ion Exchange and Solvent Extraction. A Series of Advances. J.A. Marinsky and Y. Marcus Eds. V. 11. Marcel Dekker, New York, 1993, pp. 1-108.
 10. Hoell W., Franzreb M.Z., Horst J., Eberle S.H. Description of ion-exchange equilibria by means of the surface complexation theory, In: Ion Exchange and Solvent Extraction. A Series of Advances. J.A. Marinsky and Y. Marcus Eds., V. 11, Marcel Dekker, New York. 1993, pp. 151-236.
 11. Marinsky J.A. A Gibbs-Donnan-based analysis of ion exchange and related phenomena., In: Ion Exchange and Solvent Extraction. A Series of Advances. J.A. Marinsky and Y. Marcus Eds. Vol. 11. Marcel Dekker, New York, 1993, pp. 237-334.
 12. Reshenie I Vsesoyuznogo simpoziuma po termodinamike ionnogo obmena (The decision of the first all-Union Symposium on the thermodynamics of ion exchange), Zhurn. fiz. Khimii, 1967, V. 41, No 4, pp. 942-944. [in Russian]
 13. IUPAC. Analytical Chemistry Division. Commission on Analytical Nomenclature. Recommendations on ion exchange nomenclature (1972), Pure Appl. Chem., 1972, V. 29, pp. 619-624.
 14. IUPAC. Analytical Chemistry Division. Commission on Chromatography and other analytical separations. Commissions on analytical nomenclature. Nomenclature for Chromatography (1993), Pure Appl. Chem. 1993, V. 65, No. 4, pp. 819-874.
 15. Harjula R., Lehto J. The international workshop on uniform and reliable nomenclature, formulations and experimentation for ion exchange, Helsinki, Finland, May 30-June 1, 1994. // React. Func. Polymers. 1995. V. 27. P. 147 – 153.
 16. Harjula R., Lehto J. Memorandum of the International Symposium on Unification Ion-Exchange Nomenclature, Terms and Experimental Methods, Russian Journal of Physical Chemistry A. 1996. V. 70, No. 9, pp. 1604-1606.
 17. Tolmachev A.M., Gorshkov V.I. Nekotorye voprosy termodinamiki ionnogo obmena (Some questions of thermodynamics of ion exchange), Zhurn. fiz. Khimii, 1966, V. 40, No 8, pp. 1924-1928. [in Russian].
 18. Vorontsova O.N. Izuchenie ravnovesiya obmena ionov raznoi valentnosti na sul'fokationitakh (The study of the equilibrium exchange ions of different valency on the sulfonic cation). Diss. ... kand. khim. nauk (PhD thesis). Moscow, Lomonosov Moscow State University. 1965, 121 p. [in Russian]
 19. Gaines G.L., Thomas H.C. Adsorption studies on clay minerals. II. A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption, J. Chem. Phys., 1953, V. 21, No 4, pp. 714-718.
 20. Selemenev V.F., Slavinskaya G.V., Khokhlov V.Yu. Praktikum po ionnomu obmenu: Uchebnoe posobie (Tutorial on ion exchange: a Training manual). Voronezh: Voronezh. State University Publ., 2004, 160 p. [in Russian]
 21. Ivanov V.A., Timofeevskaya V.D., Drozdova N.V., Gorshkov V.I. Effect of temperature on the exchange equilibrium of ions with different charges on insoluble cross-linked polyelectrolytes: An experimental study, Russian Journal of Physical Chemistry A, 2000. V. 74, No. 4, pp. 641-645.
 22. Ivanov V.A., Timofeevskaya V.D., Gorshkov V.I., Drozdova N.V. Determination

of the thermodynamic functions for the exchange of differently charged ions on insoluble cross-linked polyelectrolytes, Russian Journal of Physical Chemistry A, 2000, V. 74, No. 4, P.812-815.

23. Ivanov V.A., Timofeevskaya V.D., Gorshkov V.I. Enthalpy of ion exchange reaction on the cross-linked polyelectrolytes: a theory, Russian Journal of Physical Chemistry. 2007, V. 74, No. 10, pp. 637-640.

24. Ivanov V.A., Gorshkov V.I., Gavlina O.T., Ilyukhina E.A. The differential enthalpy of ion exchange on selective ionites, Russian Journal of Physical Chemistry, 2007, V. 81, No. 10, pp. 1776-1780.

25. Vasil'ev V.P. Termodinamicheskie svoistva rastvorov elektrolitov (Thermodynamic properties of electrolyte solutions), Moscow: Vyssh. Shkola Publ., 1982, 320 p. [in Russian]

26. Boyd G.E. Thermal effects in ion-exchange reactions with organic exchangers: enthalpy and heat capacity changes, In: Ion exchange in the process industries. Society of Chemical Industry, London, 1970, pp. 261-269.

27. Ivanov V.A., Gorshkov V.I., Gavlina O.T., Ilyukhina E.A. Effect of the temperature on the thermodynamic characteristics of the ion-exchange separation of substances on ionites. // Russian Journal of Physical Chemistry, 2006, V. 81, No. 11., pp. 1826-1831.

28. Ivanov V.A., Gavlina O.T., Ilyukhina E.A., Gorshkov V.I. The temperature dependence of the exchange enthalpy of calcium and sodium ions on polymethacrylic and polyacrylic cationites, Russian Journal of Physical Chemistry, 2007, V. 81, No. 11, P, 1723-1727.

29. Hogfeldt E. A three parameter model for summarizing data in ion exchange. // In: Ion Exchange and Solvent Extraction. Vol. 11. Dekker_ New York. 1993. P. 120 – 150.

30. Leites I.L. Vtoroi zakon i ego dvenadtsat' zapovedei. Populyarnaya termodinamika i khimicheskaya energotekhnologiya (The second law and its twelve commandments. Popular thermodynamics and chemical energy technologies). Moscow: Moscow State University Publ., 2002, 176 p. [in Russian]

Иванов Владимир Александрович – д.х.н., профессор, химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, тел.: (495) 939-35-

Карпюк Екатерина Анатольевна – к.х.н., доцент, химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

Ivanov Vladimir A. – Doctor of Chemistry, Professor. Department of Chemistry M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, e-mail: ivanov@phys.chem.msu.ru

Karpyuk Ekaterina A. – Doctor of Chemistry, Dozent. Department of Chemistry M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow