ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 8, с. 1079–1083

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК: 544.7

О ВЫБОРЕ ОТСЧЕТНЫХ СОСТОЯНИЙ ПРИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМ ОПИСАНИИ НЕОБМЕННОЙ СОРБЦИИ

© 2023 г. О. Н. Хохлова[a],*, В. Ю. Хохлов[a], С. А. Лисицына[a]

[a] *Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия*

**e-mail: okxox@yandex.ru*

Поступила в редакцию 14.11.2022 г.
После доработки 14.11.2022 г.
Принята к публикации 26.02.2023 г.

Рассмотрен выбор стандартных и отсчетных состояний для термодинамического описания необменной сорбции веществ ионообменниками, рассматриваемой как стехиометрический процесс. Показано, что целесообразно выбирать различные отсчетные состояния для свободных и связанных с поглощаемым веществом сорбционных центров, что позволяет рассчитать термодинамические константы и энергетические характеристики сорбции. Приведены результаты расчетов термодинамических характеристик сорбции и их обсуждение для систем с участием аминокислот (глицина и фенилаланина).

Ключевые слова: термодинамическое описание, стандартное состояние, отсчетное состояние, термодинамические характеристики, необменная сорбция, ионообменник

DOI: 10.31857/S0044453723080101, **EDN:** QUZFBX

Центральным вопросом при термодинамическом описании сорбционных систем является выбор состояния сравнения, относительно которого рассчитывается изменение термодинамических величин при сорбции веществ различными фазами. Это представляет определенную сложность, поскольку такое состояние необходимо выбрать для обеих фаз и всех компонентов системы. Для эквивалентного ионного обмена различные варианты выбора стандартных и отсчетных состояний неоднократно описывались как в периодических научных изданиях, так и монографиях, ставших учебниками для обучающихся и специалистов в области ионного обмена [1–5]. Термодинамическое описание сорбции веществ неионогенными сорбентами также освещено в литературе, причем наиболее полно в рамках стехиометрической теории адсорбции [6–8].

Необменная сорбция веществ ионообменниками отличается от предыдущих случаев тем, что фаза сорбента имеет фиксированный электролит “функциональная группа-противоион”, который служит сорбционным центром для поглощаемых веществ различной природы, но при сорбции не происходит обмена противоионами с внешним раствором, т.е. ионная форма сорбента остается неизменной. Термодинамическое описание подобных систем имеет ряд особенностей, рассмотрение которых является целью данной работы.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Необходимо помнить, что стандартное состояние характеризуется определенными условиями для всех компонентов системы: $T = 298$ K, $p = 1$ атм, $a_i = 1$, при этом можно оперировать как непосредственно активностью (a_i) так и произведением концентрации (C_i) и коэффициента активности (γ_i) компонентов: $a_i = C_i\gamma_i$. Тогда для растворов стандартное состояние $C_i = 1$ моль/дм^3 и $\gamma_i = 1$ является гипотетическим, когда одномолярный раствор ведет себя как идеальный [9]. Часто в качестве стандартного пользуются понятием бесконечно разбавленного раствора, в котором частицы растворенного вещества не взаимодействуют между собой $C_i \to 0$, $\gamma_i = 1$ [9]. Применение в расчетах стандартного состояния сравнения для всех компонентов системы позволяет получить изменение стандартных термодинамических характеристик процесса (ΔG^0 и др.). Стандартные термодинамические функции для необменной сорбции характеризуют переход вещества **A** из раствора в ионообменник, когда вещество **A** и в ионообменнике, и в растворе находится в стандартном состоянии.

Однако, часто требуется расчет термодинамических характеристик перехода системы до данного состояния от некоего реального исходного состояния, в котором $a_i \neq 1$, т.е. используется отсчетное состояние, в котором $\gamma_i = 1$ при $C_i \neq 1$. Ис-

пользование отсчетного состояния при термодинамическом описании не позволяет получить изменений стандартных термодинамических функций, а приводит к получению термодинамических характеристик процесса перехода от реального исходного до данного состояния системы (ΔG).

Отметим, что при описании сорбционных процессов необходимо указывать используемое состояние сравнения для компонентов обеих контактирующих фаз и растворителя, для электролитов указывать, используются ли среднеионные величины или характеристики конкретного иона, а также указывать используемую шкалу выражения концентраций.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для термодинамического описания необменной сорбции веществ ионообменниками разработан подход, в рамках которого необменную сорбцию представляют как стехиометрический процесс [10]:

$$\beta A + \overline{R} \leftrightarrow \overline{RA_\beta}, \qquad (1)$$

где R – свободные сорбционные центры "функциональная группа-противоион"; $\overline{RA_\beta}$ – сорбционные центры, связанные с поглощенным веществом; β – коэффициент стехиометрии, который находится как отношение количества поглощенного вещества к числу сорбционных центров в фазе ионообменника.

Равновесие (1) характеризуется константой

$$K_A = \frac{\overline{C}_{RA_\beta}\overline{\gamma}_{RA_\beta}}{(C_A\gamma_A)^\beta \overline{C}_R\overline{\gamma}_R} = \frac{\overline{C}_{RA_\beta}}{a_A^\beta \overline{C}_R}\frac{\overline{\gamma}_{RA_\beta}}{\overline{\gamma}_R} = \tilde{K}_A\frac{\overline{\gamma}_{RA_\beta}}{\overline{\gamma}_R}, \qquad (2)$$

где C_A и γ_A – концентрация и коэффициент активности поглощаемого вещества в растворе, $\overline{C}_R$, $\overline{c}_{RA}$ и $\overline{\gamma}_R$, $\overline{\gamma}_{RA}$ – концентрации и коэффициенты активности свободных сорбционных центров и поглощенного вещества, связанного с сорбционными центрами, в фазе сорбента; K_A, $\tilde{K}_A$ – термодинамическая константа и исправленный коэффициент равновесия сорбции (далее индекс β в записи типа $\overline{\gamma}_{RA_\beta}$ опускается для простоты изложения и восприятия).

Для нахождения термодинамических констант и энергий Гиббса необходимо нахождение коэффициентов активности компонентов в фазе сорбента. Кроме того, эти величины используются как мера отклонения системы от состояния сравнения и как мера межчастичных взаимодействий в системе, что позволяет оценить изменение состояния и взаимного влияния компонентов системы в фазе сорбента в процессе сорбции.

Для расчета коэффициентов активности компонентов фазы сорбента (поглощенного вещества, связанного с сорбционными центрами $\overline{\gamma}_{RA}$ и свободных сорбционных центров $\overline{\gamma}_R$) получены выражения:

$$\ln\overline{\gamma}_{RA} - \ln\overline{\gamma}^0_{RA} = -\overline{N}_R\ln\tilde{K}_A + \int_1^{\overline{N}_R}\ln\tilde{K}_A d\overline{N}_R - \int_{\overline{C}_0(\overline{N}_R=1)}^{\overline{c}_0}\frac{d\overline{c}_0}{Q}, \qquad (3)$$

$$\ln\overline{\gamma}_{R} - \ln\overline{\gamma}^0_{R} = \overline{N}_{RA}\ln\tilde{K}_A + \int_0^{\overline{N}_{RA}}\ln\tilde{K}_A d\overline{N}_{RA} - \int_{\overline{C}_0(\overline{N}_{RA}=0)}^{\overline{c}_0}\frac{d\overline{c}_0}{Q}, \qquad (4)$$

где $\overline{\gamma}^0_{RA}$ и $\overline{\gamma}^0_R$ – коэффициенты активности компонентов фазы сорбента – связанных и свободных сорбционных центров в состоянии сравнения; $\overline{N}_{RA}$, $\overline{N}_R$ – доля связанных и свободных сорбционных центров, $Q = \overline{C}_{RA} + \overline{c}_R$ – состав сорбента.

Для получения термодинамической константы равновесия, полученные значения коэффициентов активности подставляют в уравнение (2) или используют уравнение

$$\ln K_A = -\int_0^{\overline{N}_{RA}}\ln\tilde{K}_A d\overline{N}_{RA} + \int_1^{\overline{N}_R}\ln\tilde{K}_A d\overline{N}_R + \ln\frac{\overline{\gamma}^0_{RA_\beta}}{\overline{\gamma}^0_R}. \qquad (5)$$

Зная термодинамические константы равновесия, рассчитывают интегральные величины энергии Гиббса (ΔG) необменной сорбции.

Для необменной сорбции веществ ионообменниками стандартные термодинамические функции характеризуют переход системы от состояния равновесия с бесконечно разбавленным раствором вещества А гипотетического ионообменника в моноионной форме с полной обменной емкостью (ПОЕ), равной 1 моль/г, ведущего себя как идеальный ($\overline{C}_R$ = ПОЕ = 1, $\overline{\gamma}_R = 1$, $\overline{C}_{RA} = 0$, $C_A \to 0$, $\gamma_A = 1$), до состояния насыщения ионообменника веществом А с формированием сорбционного слоя, кратного ПОЕ, в равновесии с одномолярным раствором вещества А, ведущего себя как идеальный ($\overline{C}_{RA} = \overline{C}_{max}/\beta$ = ПОЕ = 1, $\overline{\gamma}_{RA} = 1$, $C_A = 1$, $\gamma_A = 1$).

Однако работа с гипотетическими состояниями сравнения представляется нецелесообразной, поэтому для получения энергетических характеристик сорбции, т.е. перехода системы от состояния "до сорбции" до состояния "после сорбции", необходимо пользоваться отсчетными состояниями в качестве состояния сравнения.

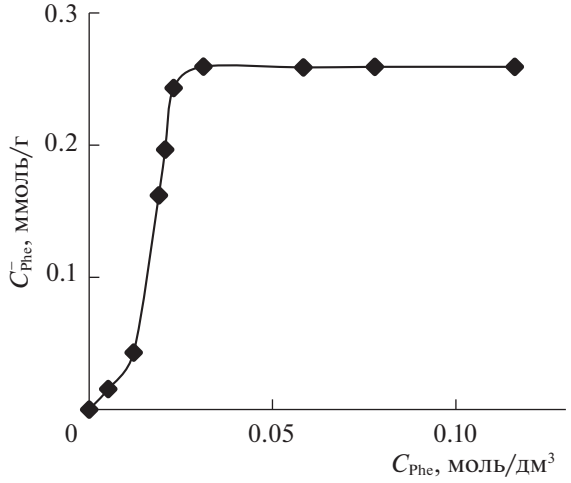


Рис. 1. Изотерма необменной сорбции фенилаланина из водных растворов анионообменником АВ-17-2П(Cl).

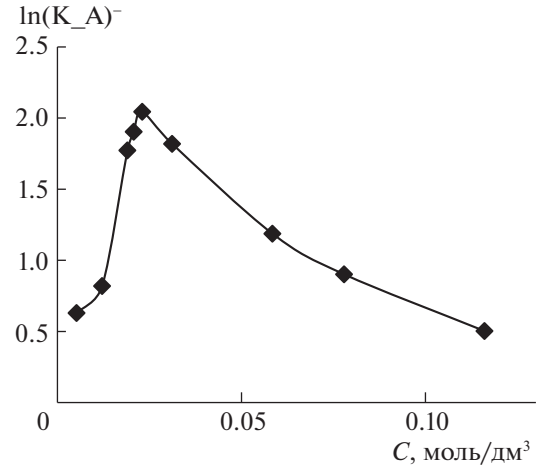


Рис. 2. Зависимость исправленных коэффициентов равновесия необменной сорбции фенилаланина анионообменником АВ-17-2П(Cl).

Рассмотрим два варианта выбора отсчетных состояний.

Способ I – выбор отсчетного состояния одинаков для обоих компонентов фазы ионообменника (свободных и связанных сорбционных центров) – равновесие ионообменника в моноионной форме с бесконечно разбавленным раствором вещества А ($\bar{C}_R$ = ПОЕ, $\bar{\gamma}_R = 1$, $\bar{C}_{RA} \to 0$, $\bar{\gamma}_{RA} = 1$, $C_A \to 0$, $\gamma_A = 1$).

Выбор одинакового отсчетного состояния для обоих компонентов системы приводит к получению константы равновесия, равной единице ($K_A = 1$) [4], что является малоинформативным с точки зрения нахождения энергетических характеристик сорбции.

Способ II заключается в выборе различных отсчетных состояний для компонентов фазы сорбента. Для свободных сорбционных центров тот же, что в варианте I: равновесие ионообменника, в моноионной форме с бесконечно разбавленным раствором вещества А ($\bar{C}_R$ = ПОЕ, $\bar{\gamma}_R = 1$, $\bar{C}_{RA} \to$ $\to 0$, $C_A = 0$, $\gamma_A = 1$). Для связанных сорбционных центров: ионообменник, насыщенный сорбатом А, сформировавшим сорбционный слой, кратный ПОЕ, в равновесии с раствором вещества А ($\bar{C}_{RA} = \dfrac{\bar{C}_{max}}{\beta}$ = ПОЕ, $\bar{\gamma}_{RA} = 1$, $C_A = C_{A\,max}$, $\gamma_A = 1$).

Использование разных отсчетных состояний для компонентов фазы сорбента позволяет получить константу равновесия отличную от единицы ($K_A \neq 1$) и вычислить энергетические характеристики процесса сорбции.

При использовании обоих вариантов отсчетных состояний при расчетах по уравнениям (3)–(5) отличие состоит в пределах интегрирования, а $\ln \bar{\gamma}^0_R = \ln \bar{\gamma}^0_{RA} = 0$.

Для демонстрации применения и результатов расчета при использовании различных состояний сравнения используем систему АВ-17-2П+ $Phe^{\pm}$, которая неоднократно описывалась в литературе [11, 12], т.е. рассмотрим процесс необменной сорбции ароматической аминокислоты фенилаланина из водного раствора высокоосновным анионообменником АВ-17-2П в хлоридной ионной форме.

На рис. 1 представлена изотерма сорбции в исследуемой системе, а рис. 2 показывает изменение логарифма исправленного коэффициента равновесия. Они содержат необходимые данные для дальнейших термодинамических расчетов. В этой системе коэффициент стехиометрии $\beta = 1$, а наличие плато на изотерме, согласно соотношению количества поглощенного вещества и полной обменной емкости, не соответствует формированию завершенного монослоя на сорбционных центрах, а, скорее связано с мицеллообразованием в растворе, конкурирующим с сорбцией [11, 12].

По уравнениям (3) и (4) рассчитаны коэффициенты активности компонентов фазы сорбента для обоих способов выбора состояния сравнения. Результаты расчета представлены на рис. 3. Как видно из рисунка, коэффициенты активности сорбционных центров, связанных с поглощенным веществом, $\bar{\gamma}_{RA}$ при использовании обоих вариантов отсчетных состояний одинаковы, отличаются от единицы, что соответствует отклонению от исходного состояния сравнения, а экстре-

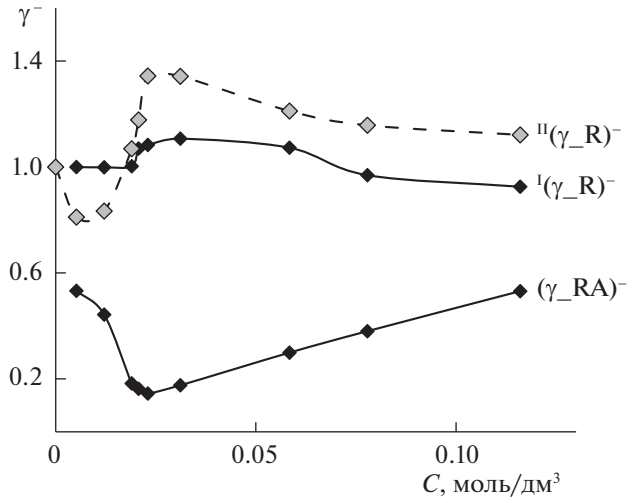


Рис. 3. Концентрационные зависимости коэффициентов активности компонентов фазы анионообменника АВ-17-2П при необменной сорбции фенилаланина из водных растворов при различном выборе отсчетного состояния: I способ, II способ.

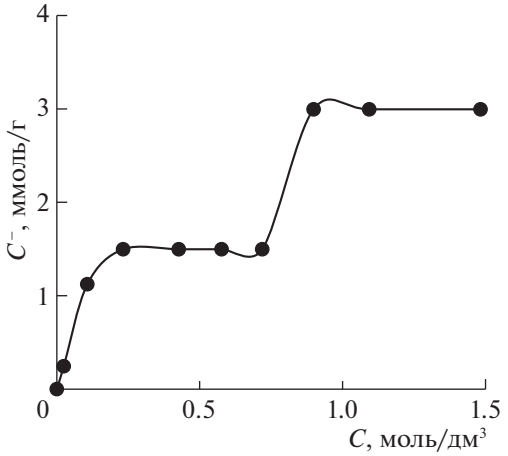


Рис. 4. Изотерма необменной сорбции глицина из водных растворов анионообменником АВ-17-2П(Cl).

мум на концентрационной зависимости соответствует выходу изотермы на плато. При этом $\overline{\gamma}_{RA}$ стремятся к единице, но не достигают ее, так как сорбционный монослой полностью не сформирован.

Коэффициенты активности сорбционных центров, не связанных с поглощенным веществом $\overline{\gamma}_R$, рассчитанные разными способами, отклоняются от единицы, т.е. от исходного состояния сравнения, но имеют различные величины. В случае использования способа I, изменение этих величин мало, что свидетельствует о малом влиянии поглощенного вещества на состояние функциональных групп ионообменника. При расчетах с использованием способа II ситуация обратна и наблюдается значительный эффект влияния поглощаемого вещества на состояние свободных сорбционных центров в процессе сорбции, что представляется более соответствующим физической картине процесса.

Таблица 1. Термодинамические константы равновесия необменной сорбции аминокислот анионообменником АВ-17-2П(Cl)

Аминокислота	Способ I	Способ II
Глицин	1.001 ± 0.002	15.25 ± 0.14
Фенилаланин	1.009 ± 0.003	1.25 ± 0.02

Примечание. Способ I – одинаковые отсчетные состояния для компонентов фазы сорбента, способ II – различные отсчетные состояния для компонентов фазы сорбента.

Представляет интерес рассмотреть систему, содержащую хорошо растворимую аминокислоту, что позволит создать большие концентрации в растворе и достигнуть полного формирования сорбционного слоя в сорбенте или нескольких слоев, что соответствует коэффициенту стехиометрии β, превышающему единицу. Такой аминокислотой является глицин, изотерма необменной сорбции которого на анионообменнике АВ-17-2П (Cl) представлена на рис. 4. Для этой системы характерно ступенчатое заполнение фазы сорбента со сменой стехиометрии от $\beta = 1$ до $\beta = 2$. Экстремумы на зависимости логарифма исправленного коэффициента равновесия (рис. 5) и коэффициентов активности компонентов фазы сорбента (рассчитанные с использованием второго способа выбора отсчетного состояния) (рис. 6) соответствуют точкам смены стехиометрии и выходу изотермы на плато. Необходимо отметить, что влияние сорбированного вещества на состояние сорбционных центров (рис. 6) выражено значительно больше, чем в случае необменной сорбции фенилаланина, но формирование второго сорбционного слоя влияет несколько меньше, чем первого. Однако экстремум на зависимости $\overline{\gamma}_{RA} = (C)$ один в области выхода изотермы на первое плато, дальнейший монотонный характер зависимости свидетельствует об идентичности состояния сорбционных центров, связанных с одной и двумя частицами поглощенного вещества.

Термодинамические константы равновесия для обеих рассматриваемых систем рассчитаны двумя способами – по уравнению (2) с учетом коэффициентов активности компонентов фазы сорбента и по уравнению (5). Они совпадают между собой и не зависят от стадии процесса сорбции для каждого из способов выбора состоя-

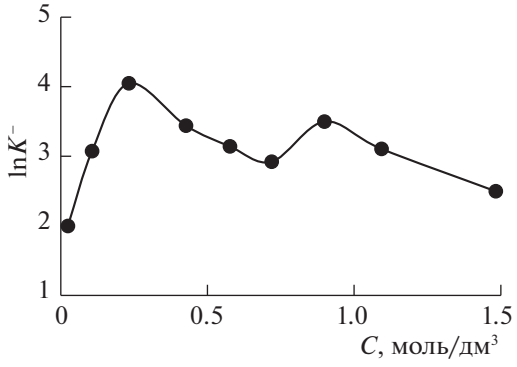


Рис. 5. Зависимость логарифмов исправленных коэффициентов равновесия необменной сорбции глицина анионообменником АВ-17-2П(Cl).

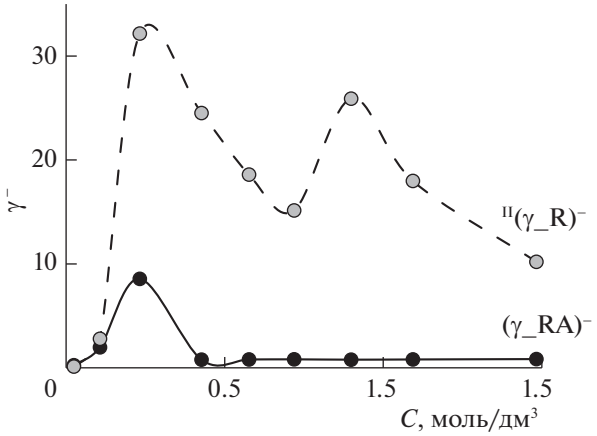


Рис. 6. Концентрационные зависимости коэффициентов активности компонентов фазы анионообменника АВ-17-2П при необменной сорбции глицина из водных растворов при использовании II способа выбора отсчетных состояний.

ния сравнения. Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Таким образом, для термодинамического описания необменную сорбцию веществ ионообменниками целесообразно представлять как стехиометрический процесс, в котором сорбционными центрами являются функциональные группы с противоионами, отсчетные состояния выбирать различными для свободных и связанных с поглощаемым веществом сорбционных центров, что позволит рассчитать термодинамические константы равновесия и энергетические характеристики сорбции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hogfeldt E., Sillen L.G., Ekedal E.* // Acta Chimica Scand. 1950. V. 4. P. 828.
2. *Gaines G.L., Thomas H.C.* // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. № 4. P. 714–718.
3. *Толмачев А.М., Горшков В.И.* // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. № 8. С. 1924.
4. *Soldatov V.S.* Theory of Ion Exchange. Thermodynamics // Ion Exchangers. Berlin, New York: De Gruyter. 1992. P. 1243.
5. *Кокотов Ю.А., Пасечник В.А.* Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
6. *Толмачев А.М.* Адсорбция газов паров и растворов. М.: ООО “Издательская группа “Граница”, 2012. 239 с.
7. *Толмачев А.М.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 11. С. 2764.
8. *Tolmachev A.M.* // Langmuir. 1991. № 7. P. 1400.
9. *Дуров В.А., Агеев Е.П.* Термодинамическая теория растворов. М.: Едиториал УРСС, 2003. 248 с.
10. *Трунаева Е.С., Хохлова О.Н., Хохлов В.Ю.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 12. С. 1920.
11. *Хохлова О.Н.* // Там же. 2010. Т. 84. № 5. С. 956.
12. *Трунаева Е.С., Хохлова О.Н., Хохлов В.Ю.* / // Журн. структур. химии. 2015. Т. 56. № 6. С. 1111.