الباب الرابع

السعة – الوظيفة
The Capacity

الشكل العلمي والعملي للمبادلات الأيونية سواء كاتيونية أم أنيونية تعتبر مخزن لأيونات العد. إذا المحتوى ما هو إلا صفة مهمة للمبادل الأيوني. وأيون العد مرتبط مع مجموعات ثابتة وهى متساوية ومكافئة لتلك الأيونات، وهذه المجموعة لا تعتمد على حجم الحبيبة أو الشكل أو طبيعة أيون العد. وتوصف المبادلات الأيونية كميا بواسطة سعتها وتعرف: بعدد أيونات العد المكافئة لكمية معينة لمادة.

التعريف والوحدات: Definitions and Units

تستخدم مبدئيا السعة والبيانات المتعلقة للراتنج لغرضين:

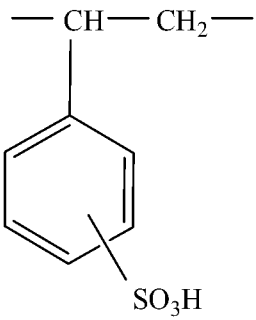
أولاً: لبيان خصائص المبادل الأيوني .

ثانياً: في الحساب العددي لعمليات التبادل الأيوني. ففي الحالة الأولى تعرف السعة بأنها: عبارة عن صفة ثابتة للمادة ولا تعتمد على ظروف التجربة. وفى الحالة الثانية: وهى الأكثر عمليا والمستخدمة للتعريفات الأخرى أو الكميات والتي تعكس تأثير ظروف العمل. والجدول الآتي يبين التعاريف الشائعة في سعة المبادلات الأيونية:

م	المسمى	التعريف	ملاحظة
1	أقصى سعة – المبادل الأيوني	عدد المجموعات الحاملة للأيون لكمية معينة من المبادل الأيوني، مليمكافىء/ جرام جاف إما في الصورة H^+ ، Cl^- .	ثابت – خاص بالمبادل الأيوني
2	السعة الحجمية التقنية	عدد المجموعات الحاملة للأيون لكمية معينة مبللة من المبادل الأيوني. فى H^+ ، Cl^- ، منتفخ كلية بالماء.	تعتبر أقل في القيمة عن الجاف وحداته مليمكافىء/ جرام مبلل.
3	السعة الظاهرية "السعة الوزنية الظاهرية".	عدد أيونات العد المتبادلة لكمية معينة للمبادل الأيوني. ووحداتها مليمكافىء/ جرام فى الشكل H^+، Cl^- .	تعتمد على ظروف التجربة P^H، التركيز...
4	السعة الامتصاصية	تستخدم عندما لا يصل الاتزان لنهايته.	يعتمد المعدل على ظروف التجربة.
5	السعة الديناميكية	سعة تستخدم في إجراء عمل الأعمدة	تعتمد على ظروف التجربة العملية.

السعة الوزنية: هي الطريقة المقبولة لوصف سعة المبادل الأيوني بواسطة عدد المجموعات الحاملة الأيونية والمحتوية على كمية معينة من المبادل. وتعرف الكمية المعينة التي تزن واحد جرام، عندما تتحول كاملا إلى أيون H^+ أو Cl^- ومجردة من المذاب أو المذيب. لذا من الضروري تحديد التعريف، بسبب الوزنة للكمية المطلوبة من المبادل الأيوني التي تعتمد فيها شكل الأيون المستبدل أو الأيون العد. والصفة الثانية في هذا السبيل عادة تعرف بالسعة الوزنية العلمية. ووحداتها مليمكافىء/ جرام جاف.

عديد إستايرين- **DVB** مرتبط بمجموعة سلفونيك فى الشكل H^+. مبدئياً البنية الأساسية للوحدة.

الوحدة مكونة من  بصفة وزنية **184.2**

$C_8H_8O_3S$

وعلى كل مجموعة من تلك المجاميع مجموعة أيونية واحدة وثابتة، وتبعا لذلك فالسعة الوزنية النظرية في تلك الحالة هي مقسوم **1000** على الوزن الجزيئي **(184.2)** لتعطى **5.43** مليمكافىء/جرام. وفعليا الراتنج يحتوى على مجموعة أخرى من **DVB** وربما تكون حاملة لمجموعة أخرى سلفونية بوحدة وزن **210.2** فالسعة إذا للراتنج تحتوى على **8%** . أو **4%** وحدة إيثايل إستايرين، وفى تلك الحالة تكون السعة أقل والمقدار إذا للسعة **5.23** مليمكافىء.

فمع المبادل الكاتيونى لنوع الإستايرين يلاحظ أن القيمة المعينة مطابقة بشكل جيد لكل من السعة العملية المعينة والمعينة بالتحليل لكمية الكبريت في كل مجموعة. وتعتمد السعة الوزنية عموما على

كمية DVB المضافة إلى حد ما، حيث نجد أن مجموعة DVB ربما يوجد بها مجموعة سلفونيك أيضا.

والسعات للمبادلات الأيونية لحمض الإكريليك المتشابك حوالي 9.0 مليمكافىء/جرام ومن 2 وحتى 4 مليمكافىء/ جرام لنوع الإستايرين للمبادل الأنيونى لمجموعة ثانية ميثيلين ثلاثي ميثيل أمونيوم. كما أن السعة ليست كما أشير لعديد الإستايرين المسلفن ففي مبادل الإستايرين الأنيونى، لا تحمل كل حلقة بنزين مجموعة أنيونية.

وبالنسبة لسعة المبادلات غير العضوية: مثلا يحمل فوسفات الزركونيوم سعة قدرها 12 مليمكافىء/ جرام. وللمبادل كبازيت لسعة نظرية 4.22 مليمكافىء حيث الوزن المكافئ

[Ca1Na (Si2AlO6)2 6 H2O] 234.2

السعة الحجمية هي: عدد أيونات العد المتبادلة لعمود التبادل الأيوني، وحجم هذا العمود هو المتغير في الموضوع. وهنا: الأكثر عمليا لإيجاد السعة: وهى عدد المجموعات الثابتة لكل وحدة حجم معبأة، والتي تعرف بالسعة الحجمية ووحداتها مكافئ/ لتر (الكامل التشرب – الانتفاخ)، وتوجد وحدات أخرى مكافئ/ قدم3، وبالرطل/ قدم3 بالنسبة للمركبات CaO، CaCO3 وهكذا... ويعتبر الحجم الذي يحتل كمية معينة للمبادل الأيونى المعتمد على ظروف التجربة (الشكل الأيوني للراتنج، تركيبة المحلول المتصل بالراتنج ....)، لا تحتوى على مذاب ممتص، انتفاخ كامل بالماء وفى هذه الحالة العلاقة بين السعة الوزنية العلمية والحجمية تكون كالآتي :

1- $$Q_{vol} = (1-\beta)\bar{P}\frac{100-w}{100}Q \quad weight$$

Q_{vol}= السعة الحجمية بالوزن لكل لتر معبأ حبيبات، Q_w= السعة الوزنية العلمية بالمليمكافىء لكل جرام، β O – الكسور الحجمية

البينية بين الحبيبات، W – كمية الماء الممتص بواسطة الحبيبات، P - كثافة الراتنج المنتفخ جرام/ سم^3.

وعموما تعتمد السعة الحجمية على كمية الماء المتواجد فى داخل الحبيبات، وكذلك على درجة النسبة المئوية لإضافة **DVB** أو أى رابط آخر، حيث الأقل تشابكا هو الأكثر تشربا للماء، وأقل سعة لكل وحدة حجم.

مثال:

راتنج كاتيونى سعته الوزنية **5.4** مليمكافىء لكل جرام، **DVB - 10%** في الشكل الأيدروجينى جاف. بكثافة **P** بقيمة **1.25** جرام/ سم**3**، نسبة انتفاخ **46.8** وزنية، والحجم الفراغي البيني للحبيبات **B = 0.40** وبتطبيق المعادلة السابقة:

$$Q_v = (1-0.40)\ 1.25\ \frac{100-46.8}{100}.\ 5.4 = 2.2\ eq/litbed$$

مقارنة لراتنج **DVB = 2%** ، **P= 1.09** جرام/ سم^3، **W= 76.5%** فالسعة الحجمية إذا بعد التعديل في القيم.

$$Q_v = (1-0.40)\ 1.09\ \frac{100-76.5}{100} \times 5.4 = 0.8299\ eqlit.bed$$

تركيز المجموعات الأيونية الثابتة :

تعتبر السعة الوزنية أو الحجمية وسيلة لها أهمية لوصف المبادل الأيوني. ولكن ليس من الأنسب عدم استخدام المعالجة النظرية لظاهرة التبادل الأيوني. فالمطلوب هنا الكميات التي تحقق الظروف (حالة الانتفاخ) للراتنج حيز الدراسة. وتركيز المجموعات الأيونية الثابتة تظهر الحالة الخاصة للراتنج عند ظروف التجربة. وتعتبر تركيز المجموعات الأيونية الثابتة للراتنج على وجه الخصوص شكل أيون، وتحتوى على كمية خاصة للمذاب الممتز والمتعلقة بالسعة الوزنية الراتنج بالمعادلة.

$$2-\quad m_R^- = \frac{(100 - w)\ Q_{weight}}{w(1+\Sigma_i Q_i - M_{ref}\ 10^{-3} Q\ weight}$$

$$3-\quad X = \frac{(100 - w)\ Q_{weight} \times \overline{P}}{100\ (1+\Sigma_i Q_i - M_{ref}\ 10^{-3} Q\ weight}$$

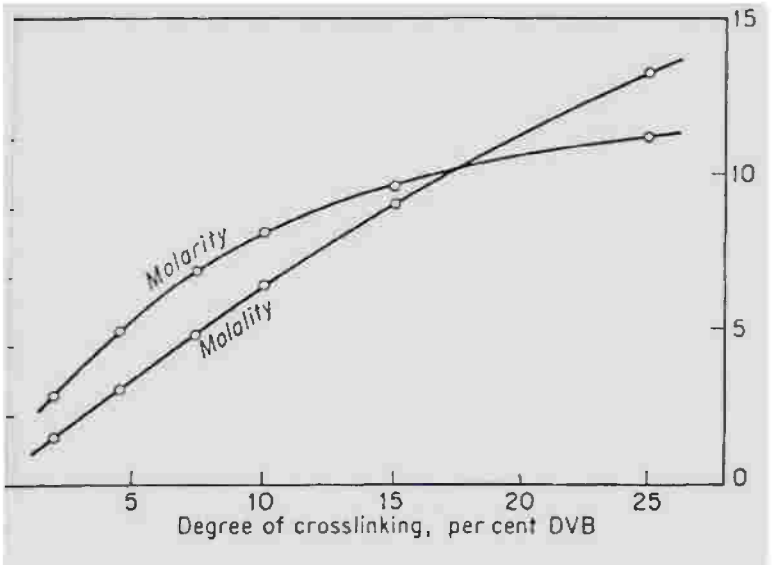
حيث m_R^- – مولالية المجموعات الثابتة بالمليمكافىء لكل جرام، X مولارية المجموعات الثابتة وأيضا بالمليمكافىء لكل سم^3، $\overline{P}$ - كثافة الراتنج بالجرام/ سم^3. W - محتوى المذيب للوزن بالوزن لكل سم، Q_i - كمية العناصر(i) فى كمية معينة من الراتنج بالجرام، M_{ref}- الوزن الذرى للأيون المرجعي (واحد للمبادل الكاتيونى-H^+، 35.5 للأنيونى – كلوريد). المجموع لأي من أيونات العد والمذاب الممتص.

مثال: إذا كان Q_{weight} = **5.33** مليمكافىء لكل جرام، **W**= ٪ **44.0** بالوزن، **P**= **1.31** جرام/سم^3، تحتوى كمية للوزن= **22.99** ×**10^{-3}**، Q_{weight}= **0.12** جرام أيون صوديوم. (علماً بأن **22-99** الوزن الذرى للصوديوم). فإن المجموع $\Sigma_i Q$ = **0.129**.

$$m_R^- = \frac{(100-44)\times 5.33}{44.0\ (1+0.12-5.33\times 10^{-3})} = 6.1$$

$$X = \frac{(100-44)\times\ 5.33\times\ 1.31}{100(1+0.12-5.33\times 10^{-3})} = 3.5\ meq/Cm^3\ resin$$

فاعتماد المولالية والمولارية للمجموعات الأيونية الثابتة على درجة التشبيك في الراتنج يمكن قراءتها في الشكل.



شكل(1) المولارية والمولالية للمجموعات الأيونية الثابتة واعتمادها على درجة التشبيك في الشكل الأيدروجين – مشبع بالماء

السعة الظاهرية:

من منظور النقطة العملية، هى عدد أيونات العد الملتقطة أو المستبدلة وتعتبر الأهم عن العدد للمجموعات الحاملة أو الأيون الحر **Ionogenic**.

مثال: مجموعات الحمض الضعيف قاعدة ضعيفة ليست تامة التأين ومعطلة جزئيا. السعة الظاهرية أو المؤثرة، يعبر عنها بجزئية أيونات العد المتبادلة والتي تعتمد على ظروف التجربة.

سعة التبادل الأيوني، السعة الممتصة، لو فرضنا أن المبادل الأيوني في الشكل الصوديومى، ماص لإليكتروليت من محلول كلوريد الصوديوم فإن أيون الصوديوم للراتنج الممتص من محلول كلوريد الصوديوم يعتبر إذا من محتويات المجموعات الأيونية الثابتة. وتشير السعة العادية فى المبادلات الأيونية هى الخالية من المذاب الممتص، وأيونات العد المأخوذة بواسطة الامتصاص لا تتضمن من قيمة السعة، وسعة التبادل الأيوني في المبادلات الأيونية تحتوى على سعة الامتصاص للإليكتروليت والمذاب

الآخر. إذا مجموع الاثنين يعرف بإجمالي السعة الامتصاصية، والسعة الامتصاصية تعتمد على طبيعة المذاب وظروف التجربة، مثل تركيز المحلول ونوع المذيب.

السعة الظاهرية: واعتمادها على ظروف التجربة.

السعة الظاهرية هي: عبارة عن كمية ظاهرية **Phenomenological** "متعلق بالظاهرات" تدل على عدد الأيونات التي تتبادل تحت ظروف خاصة.

وهى قضية واهية، بمعنى أي من الاثنين المأخوذ بواسطة المبادل الأيوني أو الامتصاص أو بما تتم ميكانيكية عمل التفاعل.

والسعة الظاهرية (يعبر عنها بأيونات العد المتبادلة)، والسعة الوزنية العلمية (يعبر عنها بالمجموعة الحاملة في الراتنج) وليس من الضروري أن يكونا متكافئتين. فهما متأينين، فتعمل المجموعات الحاملة مثل المجموعات الثابتة والتي يجب اتزانها بأيونات العد. فالأيونات التي لا تتأين فإنها لا تساهم في السعة الظاهرية. فالحمض والقاعدة القويين يتأينان بالكامل. وهذا النوع ثابت ومكافئ للسعة الوزنية العلمية مقارنة بالأحماض والقواعد الضعيفة السائد لها أنها عديمة التأين عند حمض عال وقاعدة عالية مبنى عند رقم أيدروجينى **PH** منخفض، **PH** عال على التوالي. وكمثال يلتقط الراتنج الضعيف الحمضي أيون الصوديوم من الحمض غير المحاليل القاعدية، والراتنج الضعيف القاعدية يمكن أن يلتقط أيون الكلور **Cl-** من المحاليل القاعدية عنه غير المحاليل الحمضية.

وتعتمد درجة التأين للمجموعة الحاملة على القوة الأيونية للحمض أو القاعدة، وهذا يعنى أن درجة التفكك **PK** لكل منهما، وكذلك على الرقم الأيدروجينى في الراتنج. فتصبح المجموعة الحمضية غير متأينة عند رقم أيدروجينى أقل من لوغاريتم رقم التفكك للمجموعة.

فلنفترض أن المحلول الخارجي يحتوى على محلول إليكتروليتى قوى من كلوريد الصوديوم. فنلاحظ أن أيونات الصوديوم تدخل الراتنج مستبدلة أيون $H+$ من الراتنج طبقا للمعادلة:-

$$Na^+ + \overline{H} \rightarrow H^+ + \overline{Na}$$

وبالتالي، يرتفع الرقم الأيدروجينى الداخلي كما هو ملاحظ من مبدأ ليشاتيلية أنه عند رقم أيدروجينى أقل من **PH** في المحلول الخارجي. و يعزز التبادل تركيز أيون الصوديوم في الوسط الخارجي أى يزداد. والسعة الظاهرية للراتنج ليست فقط معتمدة على **PH** للمحلول الخارجي ولكن أيضا تزداد مع زيادة تركيز أيون الصوديوم في الوسط الخارجي. وبالطبع، تلك الحقيقة نفسها بالنسبة للسعة للراتنج الضعيف للأنيونات.

معايرة الأس الأيدروجينى :

من المعلوم بأن راتنج التبادل الأيوني عبارة عن عديد إليكتروليت جيلاتينى، والمبادلات عبارة عن أحماض وقواعد صلبة. كما يمكن عياريتها بأحماض وقواعد قياسية. وفى كلتا الحالتين يظل المبادل الأيوني غير ذائب. والعيارية للمبادل سواء الحامضى أو القاعدي يمكن ملاحظة تغيرها بواسطة جهاز الرقم الأيدروجينى للمحلول الخارجي مع تغير إضافة المحلول القياسي، ليعطى منحنى عيارية الأس الأيدروجينى، وبالتالي يمكن تقييم المبادل الأيوني لعدد المجاميع الفعالة الحاملة وكذلك لوغاريتم رقم التفكك للمبادل.

العيارية الخطية :

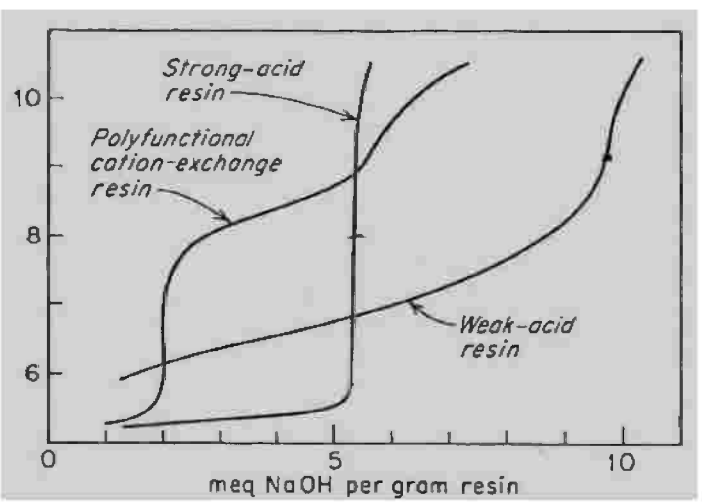
نفترض أن دالة أحادية – مبادل لحمض قوى عويرت بمحلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم حيث يتحول الوزن كاملا إلى الشكل الصوديومى عند وضعه في الماء مع إضافة المحلول، حيث يتم التبادل الأيوني كما يلي: $\overline{H}^+ + Na^+ \rightarrow \overline{Na}^+ + H^+$

ويرتبط أيون الأيدروجين المستبدل في الحال مع أيون OH^- المضاف (القاعدة).

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

وتبعا لقاعدة ليشاتيلية، فإن عيارية أيون H^+ في المحلول تدفع التبادل إلى الأمام، بمعنى أن أيون الصوديوم المضاف يتحدد كاملا بواسطة تبادل أيون الصوديوم مع أيدروجين التبادل، وأن كمية أيون الصوديوم تكافئ كمية أيون الأيدروجين المنطلقة. أنظر الشكل (2).

وعيارية أحادى الدالة لراتنج ضعيف تختلف بعض الشيء. أنظر الشكل (2). نجد **PH** للسطح المائي عالية بعض الشيء، وهذا يعود إلى مجموعة الحمض الضعيفة التفكك. وهذا السبب يلاحظ أن المبادل غير محب لأيون الصوديوم. ولهذا السبب المتبادل غير كامل التبادل. ومن هنا يلاحظ أن **PH** ترتفع في الوسط المائي خصوصا في المراحل المتقدمة للعيارية، ومع زيادة تركيز أيون الصوديوم في المحلول، وتزداد **PH** بحدة عندما يتحول الراتنج كاملا إلى الشكل الصوديومى ويمكن حساب أقصى قيمة لسعة الراتنج كما تقدم من كمية المعايرة المضافة. وكما هو واضح من الشكل أن سعة المبادل الضعيف **9.2** مليمكافىء/ جرام.



شكل (2) منحنى عياريات لأشكال مختلفة من الراتنجات

وأيضا نلاحظ من عديد الدوال (المحتوى مثلا لمجموعتى حمض، قاعدة معا). ففي المراحل الأولية للعيارية، نجد أن الرقم الأيدروجينى ما زال قليل، وتفكك الحمض الضعيف يكون منعدم، وغير نشط. لذا في الجزء الأول لمنحنى العيارية يشابه أحادى الدالة للراتنج القوى الحمضية. والرقم الأيدروجينى في السطح المائي يرتفع بشدة عندما تتحول مجموعة الحمض القوية إلى الشكل الصوديومى، وبإضافة هيدروكسيد الصوديوم يمكن معايرة الحمض الضعيف كما ذكر سابقا. وكذلك أيضا فإن معايرة الراتنج الأنيونى تعتبر مشابهة. فيما عدا أن الرقم الأيدروجينى **PH** للسطح المائي يتغير في الاتجاه المعاكس.

تعيين قيم PK :

برسم الرقم الأيدروجينى للسطح المائي منحنيات العيارية كدالة لكمية العيارية المضافة شكل (2) وإن قيم **PK** لا نحصل عليها مباشرة لمثل تلك المنحنيات، إذا لابد من تقييم العلاقة بين **PK** للمجموعة المسببة الأيونية في الراتنج، **PH** للسطح الخارجي باشتقاق العلاقة البسيطة التي تربط قيم **PK** الظاهرية. وتعرف **PK** لمجموعة حمض (راتنج) بأنها اللوغاريتم السالب لثابت الاتزان **K**- ثابت التفكك.

$$\frac{\left[\overline{R}^{-}\right]\left[H^{+}\right]}{\left[R^{-}H\right]}=K \quad , \qquad PK = - \text{Log } K$$

ودرجة التفكك (α) والرقم الأيدروجينى في الراتنج كما يلي:

$$\left[H^{+}\right], \alpha=\frac{\left[\overline{R}\right]}{\left[R^{-}\right]+\left[\overline{RH}\right]}, PH=-\ell og\overline{H}^{+}$$

ومن العلاقات السابقة نجد أن :

$$\overline{P}H=PK-leg\ \frac{1-\alpha}{\alpha}$$

لاحظ هذه المعادلة التى تضم الرقم الأيدروجينى في الراتنج وعادة يكون الرقم الخارجي للمحلول مختلف تماماً. لذا فالجزء الثاني من المعادلة ينتهي أو يتلاشى عندما يكون **α=0.5**. وبالنسبة للراتنج الضعيف لا تدل كمية أيونات الأيدروجين $[H^{+}]$ الحرة على تأين المجموعة الثابتة

كاملا، لذا فإن $w\alpha = 0.5$ تعادل 60% لتحول الراتنج من الشكل H^+ إلى الشكل الصوديومى. وإذا كانت PK- الظاهرية في هذه الحالة مساوية للرقم الأيدروجينى PH، عندها يتحول الراتنج إلى النصف. وعندها تكون المعادلة السابقة كالآتي :

$$PH = PK \quad \text{فإن} \quad (\alpha = 0.5) \quad \text{أى عند} \qquad (1)$$

ويلاحظ أن PH للراتنج متعلقة بالرقم الأيدروجينى للمحلول، كما في التقريب السابق. ونفترض أن نسبة التركيز Na^+ / H^+ متساوية في المبادل الصلب وفى السطح المائي فإن :

$$\overline{H}^+ = \frac{[H^+][\overline{Na}^+]}{[Na^+]}$$

وعند تحويل 50% ، فإن تركيز أيون الصوديوم [Na^+] فى المبادل هو:

$$\overline{Na}^+ = \frac{\overline{X}}{2} \qquad ,\alpha = 0.5 \qquad (2)$$

حيث: $[\overline{X}] = [\overline{R}^-] + [\overline{RH}]$ تكون التركيز الكلي للمجموعات الثابتة ونأخذ من المعادلات السابقة (I, II) العلاقة التالية (III) .

$$PK = PH + \log [Na^+] - \log \left[\frac{X}{2}\right] ; \alpha = 0.5 \qquad (3)$$

والعلاقة التالية الخاصة بالمبادلات الأنيونية الضعيفة عند معايرتها بواسطة HCl هي :

$$PK = PH - \log [Cl] + \log \left[\frac{\overline{X}}{2}\right]^- \qquad (4)$$

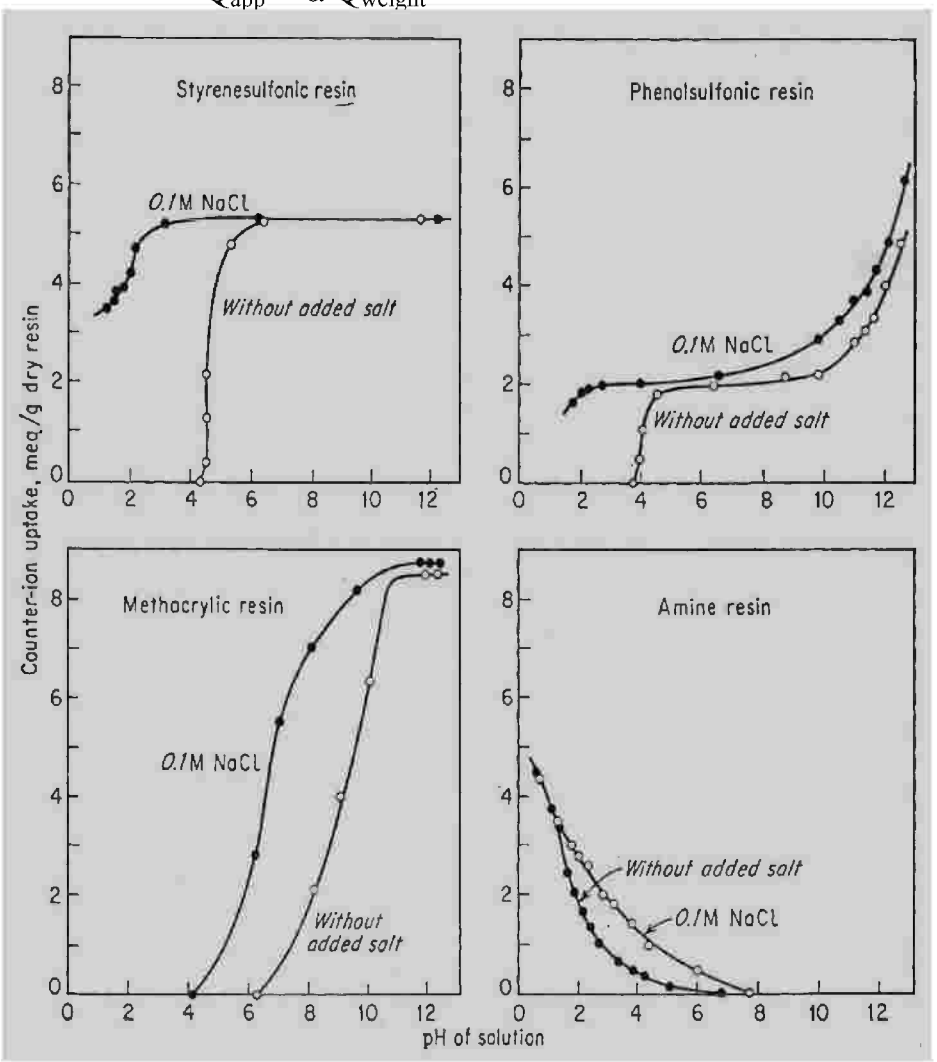
والمعادلة الأخيرة يمكن استخدامها لحساب قيمة PK للكاتيونات الضعيفة وذلك من معايرة PH. وبرسم كمية أيون الصوديوم Na^+ بالمليمكافئ لكل كمية راتنج محددة مقابل الرقم الأيدروجينى فى السطح المائى، أنظر الشكل (3) يلاحظ من المنحنى امتلاكه لخط مستقيم أفقى والذى يقابل السعة الوزنية، والذى يعنى تحول كمية الراتنج كاملاإلى الشكل الصوديومى، ومن هذا المستوى الأفقى فى المنتصف، والقيم المعينه لكل من تركيز أيون الصوديوم (Na^+) والرقم

الأيدروجينى فى السطح المائى وتركيز أيونات المجموعات الثابتة فى الراتنج، وكلها تبدأ عند المنتصف ثم بإدخالها فى المعادلة (4) لتحصل على المعادلة :

$$\log\frac{1-\alpha}{\alpha^2} = pk - pH + \log\left[\overline{X}\right] - \log\left[A^+\right]$$

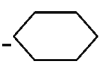
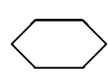
ويمكن حساب درجة التفكك (α) هذه القيمة تستخدم لتعيين السعة الوزنية الظاهرية.

$$Q_{app} = \alpha\, Q_{weight}$$



شكل (3) : منحنيات معايرة الأس الأيدروجينى لعدة راتنجات أيونية مختلفة، مقاسة مع أو بدون إضافة ملح

جدول: قيم PK الظاهرية لمجموعات أيون المجموعات الحرة فى الراتنجات

Cation		Anion exchangers	
Ionogenic	Apparent p^k	Ionogenic grouq	Apparent p^k
$-SO_3H$	<1	$-N(CH_3)_3OH$	>13
$-PO_3H_2$	$P^K{}_1$ 2-3	$-N(C_2H_4OH)(CH_3)_2OH$	>13
	$P^K{}_2$ 7-8	$-NH_2$	7-9
-COOH	4-6	-NH-	7-9
	9-10		5-6

مثال:

يمكن حساب قيمة PK للمجموعة الفعالة لعديد حمض الأكريليك على النحو التالي :

إذا كانت كمية المبادل المقابلة للمنحنى هي 9.2 مليمكافىء/ جرام. وكانت نقطة التحول عند المنتصف هي 4.6 مليمكافىء / جرام صوديوم. وإذا كانت قيمة الرقم الأيدروجينى PH- للمحلول الخارجى (الوسط) لكلوريد الصوديوم تركيز 0.1M هى6.4،وتركيز أيون الصوديوم فى الوسط 0.1M،كمية المحتوى المائى فى السطح الصلب (المبادل تعيين منفصل) حوالى 60% والتى عندما يكون تركيز المجموعة الفعالة الثابتة [X] عند منتصف التحول هو:

60 (100 – 60) 9.2 = 6.1 مليمكافىء / جرام فإن :

$$PK = 6.4 + \log 0.1 - \log \frac{6.1}{2} = 4.9$$

وبالتالى يمكن حساب **PK** للمبادلات التبادلية الأنيونية كما فى المعادلة الأخيرة بنفس الطريقة.

وبالنسبة لعديد الدوال للمبادلات، توجد قيم مختلفة للمقدار **PK** ، والتى يمكن حسابها، شريطة الإختلاف فى القيم بشكل كاف. حيث يعطى منحنى العيارية خطوات محددة.

فنقطة التحول عند المنتصف للمجموعات المحددة، والتى تعنى نصف إرتفاع الخطوة المحددة يجب أن تكون موضوعية.

والسعة الظاهرية تحت ظروف التجربة المعطاة يمكن تقييمها بواسطة التركيز لأيون العد A^+ - الأحادى التكافوء فى المبادل الضعيف للحمض وهو :

$$[\bar{A^+}] = \propto [\bar{X}]$$

شريطة تحول المبادل إلى النصف للشكل A^+ ومنها :

$$\log \frac{1-\propto}{\propto^2} = \bar{Pk} - pH + \log[\bar{X}] - \log[A^+]$$

كما أن درجة التفكك يمكن حسابها خلال هذه العلاقة، يتم إستخدامها لتعيين السعة الوزنية الظاهرية.

$$Q_{app} = \propto Q_{weight}$$

مثال :

وجد أن السعة الظاهرية لحمض ميثا أكريليك = **PK = 4.8 , Q_{app}** **9.0 meq / g** بكمية ماء قدرها **45%** بالوزن فى الشكل H^+ ، **65%** بالوزن فى الشكل الصوديومى. ثم إتزانه بكمية كبيرة من محلول

0.02 M - كلوريد الصوديوم عند رقم أيدروجينى PH = 6.0، وبكمية ماء 55% وحدة وزنية. وكان تركيز المجموعة الثابتة الفعالة هو =X (45 / 55) 9.0 مساوية 7.4 meq / g ، فما هى السعة الظاهرية.

الحل :

$$\log\frac{1-\alpha}{\alpha^2} = 4.8 - 6.0 + \log 7.4 - \log 0.02$$

$$= \mathbf{1.37}$$

$$\alpha = \mathbf{0.19}$$

$$Q_{app} = 0.19 \text{ X } 9.0 = 1.7 \text{ meq / g .}$$

حيث يعتبر التقييم معتدل (مقبول) عند مدى منخفض للتفكك، وبسبب التفكك الضعيف لم يؤخذ فى الحسبان. بل هو أكثر من ذلك عندما تتجمع A^+ عند المجموعة الفعالة **associated** أو يكون كاتيون القاعدة ضعيف.

ومن التطبيقات العديدة فقد أجريت محاولة لحساب قيم **PK** للمجموعات الفعالة من منحنيات العيارية بإستخدام معادلة هيندرسون – هاسيلباش **Handerson – Hasselbach**

$$ph = pk - \log\frac{1-\alpha}{\alpha}$$

<u>قيم pk - الحقيقية :</u>

أجريت معالجة جادة بواسطة كاتشالسكى **Katchalsky** تتناول نظرية مطورة لعديد إليكتروليت خطى (اليفاتى) للمبادلات الأيونية الراتنجية- وعلى الرغم من هذا التقريب فقد وضع معالجته على عدة إفتراضات، ربما قد تساعد فى الجيلاتينيات العالية الإنتفاخ (القليلة التشابك). وهذه العلاقة المشتقة أدت لحدوث علاقة بين pk الحقيقية لحمض كاتيونى ضعيف والرقم الأيدروجينى للوسط.

$$P^{k^{\circ}} = P^{H} + \log\frac{1-\propto}{\propto} - \frac{0.434}{kt_{hmi}}\left(\frac{dF}{d\propto}\right)v,k - \log\frac{m}{m}$$

k - ثابت بولتزمان، T - الحرارة المطلقة، n_m - عدد المولات فى الجل، v - حجم الجل، m_i - مولالية العنصر (i)، والرمز المكتوب أسفل الأحادية التكافؤ للأيون المصاحب والرموز الموجودة عليها (شرطة) داخل الجل، γ_i معامل النشاطية لمولالية العنصر (i)، F_{el} - هولمهولتز Helmholtz الطاقة الحرة الكهربية الساكنة للجل.

$$Fel = \frac{^{n}pv^{2}e^{2}}{\in ho(v/v_{\circ})^{1/3}}\, in\left[1+\frac{6(v/v_{\circ})^{1/3}}{kh_{\circ}}\right] + B$$

حيث $\in$ - ثابت العزل الكهربى، ho - طول السلسلة الإليفانية فى الجل غير المشبع، v_o -حجم الجل غير المشبع، n_p - عدد السلاسل فى الجل، B - ثابت (غير مناسب للتفاضل فى المعادلة،أو غير متصل بالمعادلة التفاضلية، K- مقلوب نصف قطر السحابة الأيونية (ديباى - هوكل) المحاطة بالمجموعة الأيونية الثابتة

$$K^{-2} = \frac{4\pi e^{2}\Sigma Z_i m_i}{\in KT}$$

e- شحنة الإلكترون، Z_i تكافؤ العنصر(i)، Σ - المجموع الكلى للأيونات والأيونات المصاحبة. والنسبة- γ / γ - معامل النشاطية للأيون المصاحب فى المعادلة، ولا يمكن حسابه مباشرة ويجب أن يقرب.

تعيين السعة : Capacity determinant

تعيين السعة لمبادل كاتيونى :

يتم تعيين السعة للمبادل الكاتيونى بطريقة مباشرة. والطريقة المناسبة يمكن وضعها كما يلى: بأخذ كمية من جرامات المبادل

الكاتيونى ويحول كاملا إلى الشكل الأيدروجينى وذلك بمعالجته عدة مرات بمحلول من كلوريد الهيدروجين بواسطة عمود كرماتوجراف. يغسل جيدا بواسطة الماء المقطر أو الماء عديم التأين حتى يصبح الراتنج خاليا تماما من الزيادة من الكلور (أيون الكلور). ويمكن الكشف عن الرشيح بواسطة محلول من نترات الفضة. وتوجد طريقة أخرى يمكن إعتمادها وهى إستخدام جهاز الطرد المركزى لإزالة أيون الكلور العالق بين جسيمات المبادل، أو إزالة السائل اللاصق بين تلك الجسيمات. وتتم هذه العملية لتقدير سعة التبادل بإحدى الطريقتين أحداهما: وهى الطريقة الشائعة والمستخدمة معمليا:

تحضر **200ml** من هيدروكسيد الصوديوم تركيز **0./M** مضافا إليه **5%** بالوزن من كلوريد الصوديوم . تزن واحد جرام بالضبط من المبادل. نضع الوزنة من الراتنج فى **200 ml-** المقدر له قيمة التركيز **0.1M-** هيدروكسيد الصوديوم. يرج عدة ساعات الوسط لمدة ساعتين ثم يترك المحلول لمدة **24** ساعة، حتى يتم التأكد من وصول الوسط إلى حالة الإتزان. ولمعرفة تقدير السعة يؤخذ **50 mp** من الوسط ثم يعاير مقابل محلول من حمض الهيدركلوريك بتركيز معلوم وليكن **0.1M** مستخدما دليل الفينولثيثالين إذا :

$$Capacity = \frac{200ml Naoh(0./m) - volume Hcl(0./m)}{19 dry resin \times \frac{swelling\%}{100}}$$

والأخرى هى: أخذ كمية معلومة قياسية من هيدروكسيد الصوديوم **0.1M** (**50** مل لكل جرام راتنج) ثم يمرر خلال عمود عند معدل قليل جدا (تقريبا **5** مل لكل ساعة، وأقل من ذلك للراتنج العالى التشابك). مجمع الرشيح كمية. تضاف كمية معلومة من الماء المقطر لنزع أو إزالة هيدروكسيد الصوديوم المتلاصق ما بين حبيبات الراتنج. نعاير بعد ذلك هيدروكسيد الصوديوم بواسطة محلول عيارى من كلوريد الأيدروجين

(0./M) نأخذ كمية أخرى من الراتنج فى الصورة الأيدروجينية وذلك لمعرفة كمية الماء الممتصة تجربة منفصلة. وتجرى الراتنج فى الماء المقطر لمدة 24 ساعة، ثم يعاد وزن الراتنج مرة أخرى. تستخدم المعادلة الآتية لإيجاد السعة الوزنية.

$$Q_{weight} = \frac{100}{100 - W} \times \frac{vol\,NaOH - titrant\,used\,(meq)}{weight\,of\,swollen\,resin\,(g)}$$

السعة الوزنية للمبادل الأنيونى :

تتم عملية إجراء تجربة إيجاد السعة للمبادل الأيونى على النحو التالى: تؤخذ كمية معلومة الوزن من الراتنج الأنيونى فى عمود كروماتوجراف. فى الشكل الكلوريدى. يمرر واحد لتر من كبريتات الصوديوم المعلوم التركيز على الراتنج بمعدل بطىء جدا كما سبق فى الكاتيون. يجمع المحلول كلية ثم يعاير بمحلول عيارى من نترات الفضة (0.1M) لكمية الرشيح كاملا ويمرر بعد ذلك محلول من هيدروكسيد الأمونيوم على الكمية من الراتنج السابق بنفس المعدل وبتركيز معلوم، ثم يعاير مرة أخرى كمية الرشح بواسطة نترات الفضة، مستخدمين فى كلتا التجربتين محلول كرومات البوتاسيوم (طريقة مور). تؤخذ كمية أخرى من الراتنج لإيجاد كمية الماء المدمصة داخل الراتنج ويعاد وزن الكمية مرة أخرى بعد عملية النقع لمدة 24 ساعة.

ولإيجاد السعة نستخدم المعادلة التالية:

$$Qweight = \frac{100}{100 - W} \times \frac{ml\,AgNO_3(N)}{weight\,of\,swollen}$$

يستخدم نفس القانون فى حالة هيدروكسيد الأمونيوم لإيجاد تركيز كمية الكلوريد الزائدة (المتبقية فى الراتنج) ثم تجمع السعة فى حالة الكبريتيات وفى حالة الهيدروكسيد معا.

❖❖❖ ❖❖❖ ❖❖❖