

الباب الخامس

الإتزان الكيمياءى

Chemical Equilibrium

فى منتصف القرن العشرين، تناولت البحوث الإتزان الكيمياءى للمبادلات الأيونية والمحاليل إما بطريقة عملية أو نظرية، وركزت على دراسة إتزان التبادل الأيونى على توزيع عناصر أيونات العد المختلفة المشاركة بين المبادل الصلب والمحلول، وكانت ظروف التجربة من إجراء الإنتفاخ والإمتصاص المتزن تلقى بعض الإنتباهات حتى ظهور المبادلات الأيونية الراتنجية (العضوية)، حيث تعتبر هذه الظاهرة هامة لإعطاء فكرة تصورية عن ما يتم فى تلك الظروف.

ومعظم الدراسات الأولية النظرية توقفت عند المعادلة التى تصف إتزان التبادل الأيونى بمعادلة تجريبية وضعية.

كما ظهرت فى السنوات الحديثة عدة نظريات للإتزان بين المبادلات الأيونية والمحاليل. وكلها توافقت مع النتائج العملية. حيث توصلت النظريات المعروفة لمكانة متقدمة. فقد أعطت تفسيراً تاماً للشكل النظرى. فالوسائل التقريبية التى تصف الإتزان، الديناميكا الحرارية. وعلى أى حال كلها تعتبر مرجعاً مسانداً، ومع ذلك فقد أعطت مفاهيم ملموسة، وسوف نتناول بعض الظواهر التى تؤثر على التبادل الأيونى المتزن منها نظريات مختلفة للإنتفاخ، الإمتصاص. وقد أجريت محاولات لتعطى توضيحا ملموسا لظاهرة وفيزيائية التبادل التى ربما تساعد الباحث لإختيار النظرية المناسبة للفرض العلمى المقدم تحت البحث.

تقريبات نظرية ونماذج: Theoretical approaches & Models

يمكن وصف الإتزان بين المحاليل والمبادلات الأيونية بالوسائل التيرموديناميكية الدقيقة، هذا الإفتراض يعتبر تام ولا يتطلب نماذج أو إفتراضات حول ميكانيكية تلك الظاهرة. ويمكن تناول هذه المشكلة بعدة طرق التى تعتمد شكل المعادلات التى نتناولها على إختبار مكونات النظام والحالات القياسية – المرجعية.

وأول نموذج للمبادل الأيونى نموذج جريجور Gregor. عن الشبكية وهى عبارة عن شبكة مخزن الشغل – بلاستيكية (مرنة) ثلاثية الأبعاد.

فعندما تنتفع الشبكة (الحبيبية) للراتنج نجد أن الشبكية البلاستيكية تتمدد ويصبح الضغط على المسامات الداخلية من السائل عالية (شكل 1). والتي تشبه البالون " حيث يلاحظ وجود ضغط للبالون من داخل على السطح الداخلى للبالون ويكون مضاد للضغط الخارجى. فضغط الإنتفاخ فى حبيبة الراتنج له تأثير على الإنتفاخ وعلى الإمتصاص وعلى إتزان التبادل الأيونى. وفى المعالجة الثيرموديناميكية لهذا الشكل، ومكونات النظام. أخذ على أنه شبكة لمجموعات أيونية ثابتة، مع وجود عناصر مختلفة حرة والمذيب. وهنا يمكن إعتبار هيكل الإماهة **salvation** للعناصر وعموما قد نعتبر إختبار جريجور للديناميكا الحرارية أقل ولكن بين جريجور بوضوح التأثير الفيزيائى لضغط الإنتفاخ .

ونموذج جريجور فسر على الأقل وصف المتتالية الإختيارية للأيونات القلوية والأسس الأخرى التى يمكن أن يكون لها تأثير على النظام من حيث تأثير ضغط الإنتفاخ، وبحيث ليس واقعاً تحت مؤثرات لقوى أخرى. والنموذج الموجود لا يفسر الإختيارية التى هى غالبا متواجدة وعادة تعود إلى تفاعلات خاصة، مثل وجود الزوج الأيون (**ion - pair**) بين المجموعة الثابتة وبين أيون العد المفضل. كما أن العديد من النظريات أدخلت التفاعلات البينية، الكيميائية أو الكهربائية الساكنة مثلا والتي إعتبرت صفة أساسية.

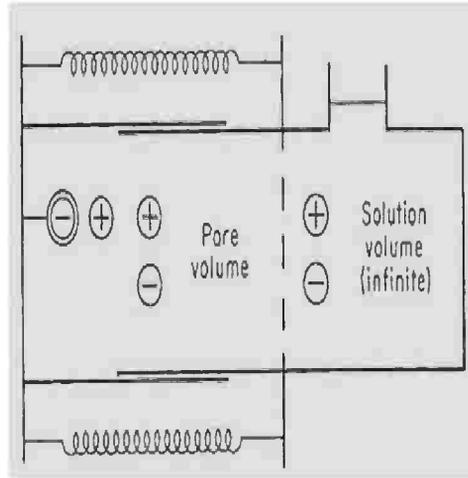
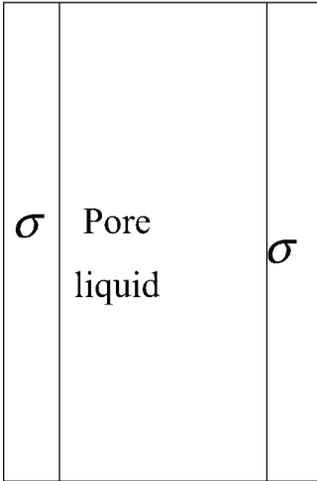
وعموما فإن نموذج جريجور يعتبر صفة حركية (ديناميكية)، فقد أعتبر أن ضغط الإنتفاخ هو الصفة الخاصة. ولم يشتمل النموذج الكهربائية الساكنة.

وأخيرا إقترح نموذج بواسطة لازار (**Lazar**) - جريجور، حيث تصور أن المبادل الأيونى عبارة عن سلسلة من الألواح متوازية الواحد مع الآخر ومتصلة داخليا بواسطة زنبرك بلاستيكى، وكل لوح يحمل شحنة موحدة كهربياً، وبالتالي سيحدث تنافر واحد مع الآخر من الشحنة

الكهربية الساكنة. وبالتالي يتمدد الزنبرك والسائل بين الألواح الذي يمثل مسام السائل في المبادل الحقيقي الحامل لشحنات فائضة معاكسة الإشارة.

كما أن الشحنة في السائل يفترض أن تتبع توزيع بولتزمان - بويسون **Poisson - Boltzmann**... بمعنى أن الشحنات أكثر على سطح الألواح، وتبدأ في النقصان كلما إبتعدنا عن السطح إلى الوسط. والتناظر الكهرو إستاتيكي بين الألواح المتجاورة يمكن حسابها من نظرية أحد المحاور لثباتية الغرونيات الكارهة **Ferwey - Overbeer** . والمعادلة المشتقة عموما من هذا النموذج معقدة وصعبة. والنموذج فقط منتفخ ويوجد امتصاص اليكتروليتي متزن فقط. ونموذج جريجور يعرف بالنموذج المرئى **macroscopic** ، وكلاهما لايدخلا الأيون المنفرد كجسيم منفصل.

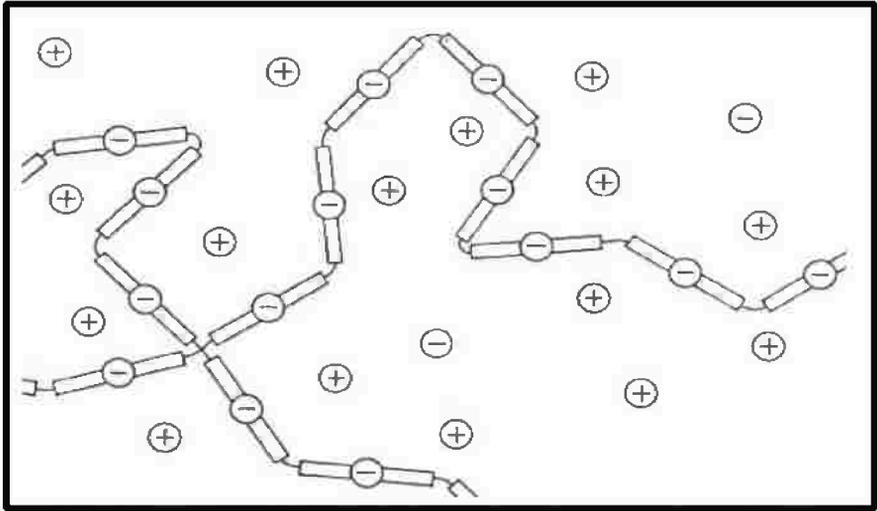
Solution



Solution

شكل (2) نموذج لازار وجريجور الدقيق والذي يشمل تفاعلات كهربية ساكنة

شكل (1) نموذج جريجور للمبادلات الأيونية حيث بين الشبكية على هيئة زنبرك مرن يتمدد عندما ينتفخ المبادل



شكل (3) نموذج كاتشالسكى الجزئى . حيث الشبكة تتبين بواسطة التشبيك للسلسلة والتي تتكون من تماسك شكل قطعة قضيب حاملا شحنة كهربية كل واحدة . كما أن رايس وهارينز أستخدما نفس ذلك النموذج .

Swelling

الإنتفاخ:

كل المبادلات الأيونية سواء العضوية منها وغير العضوية لديها القدرة لإمتصاص المذيبات المغمورة فيها، وعندما تمتص المذيب فإنها تتمدد أو تنتفخ هذه الحقيقة تعتبر صفة عامة للمبادلات الراتنجية الصفية (العضوية)، وعموماً عملية الانتفاخ لمدى محدود تعتمد على التركيب البنائى لحالة المبادل. وكذلك عملية التمدد لا تستمر طويلا بعد الوصول إلى حالة الإتزان.

أساسيات وقواعد عامة :

تمتص المبادلات الأيونية الماء أو المذيب القطبى، ولكن بنسب محدودة، ومن المعروف أن المبادلات تبنى من وحدات أحادية الجزىء، وحاملة لمجموعات أيونية ثابتة. هذه المجموعات تميل إلى أن تحيط نفسها بجزئيات لمذبيبات قطبية، ومثل تلك المجموعات الفعالة تتداوب مع المذيب فى شكل متجانس. وعملية البلمرة لا تتضارب مع تلك الخاصية فى

تكوين البلورة. وكمثال: عديد الإستايرين، حمض السلفونيك، وعديد الاكرليك. ولكن المبادلات الأيونية المتشابكة لا تذوب لكنها تعطى درجة من الإنتفاخ.

وعملية الانتفاخ المتزن، عبارة عن توازن بين القوى المعاكسة، وكما ذكرنا ميل مكونات الراتنج القطبية – الأيونية لتحاصر نفسها بمذيب، وذلك يؤدي إلى شد الشبكة وزيادة مقاومة للشد بين عناصر الربط الشبكي لتلك الإماهة الأيونية. ويصل الإتزان عند مرحلة تكون فيها القوى الشبكية للروابط توازن مع ميل الإذابة للهالة الأيونية.

ومن هنا يعتمد الانتفاخ على عدة عوامل :

- 1- طبيعة المذيب.
- 2- طبيعة المجموعات الأيونية الثابتة.
- 3- طبيعة أيون العد.
- 4- درجة أو نسبة التشابك للمبادل.
- 5- وجود أزواج أيونية لإحداث التجمع.
- 6- تركيز المحلول.
- 7- السعة الأيونية للمبادل الأيوني.

(1) طبيعة المذيب: من المعلوم بأن المذيبات القطبية تعتبر مواد ذات صفة ماصة عن المذيب غير القطبي، لذا نلاحظ أن المذيب القطبي يتفاعل مع المجموعات الأيونية القطبية الثابتة الموجودة فى الراتنج.

(2) درجة الترابط: فالراتنجات العالية الأربطة نجد قابليتها للانتفاخ شديدة الصعوبة عن الراتنجات الأقل أربطة حيث تكون الإنتفاخية عالية – شكل (4) حيث الزيادة العالية فى الروابط تحدث صلابة للراتنج، وتجعله غير قابل للتمدد.

(3) طبيعة المجموعات الأيونية الثابتة: كما ذكر بأن المجموعات الأيونية الإستقطابية يكون لها ميلا لأن تتعامل مع المذيب من نفس

الصفة، لذا يحدث زيادة فى الانتفاخ وتعطى حجم أكبر من زيادة التشرب.

(4) طبيعة أيون العد: من الملاحظ أن تأثير أيون العد على عملية الإختيارية معقد بعض الشيء، مع إعتبار عدة عوامل مختلفة. ففى المبادلات الأيونية المتوسطة والعالية التشبيك، تكون المذبيات موجودة فى شكل إماهة غلافية وميل الماء لأيون مهم لأبعد الحدود، وحدث عملية الإنتفاخ أو التمدد عندما يستبدل أيون العد بأيون آخر غيره فى حالته الماهة. مثال زيادة حجم المبادل للأشكال الأيونية- القاعدية لمعظم المبادلات الكاتيونية على النحو التالى: $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$. وهذه المتواليه لما هو متبع فى الأحجام الأيونية المهرددة للعناصر. وعلى أى حال. المبادلات الأيونية العالية التشبيك، عملية الإماهة غير كاملة بعض الشيء. والتسلسل السابق ربما يكون إنعكاسا جزئيا أو كاملا، حيث أن أيون الليثيوم Li^+ الأصغر والسيزيوم هو الأكبر فى صورته الأيونية بدون إماهة. ففى الراتج الأقل تشابكا يحتوى لكميات عالية من المذيب الحر (بمعنى أن المذيب ليس الشكل الإماهى) لذا فأيونات التكافؤ لأيون العد هى العامل الأهم. وعليه فإن الميل لأخذ كمية من المذيب معتمدة على عدد أيونات العد فى المبادل. وهذا العد مثلا يقل إلى النصف لو حدث إستبدال بأيونات ثنائية التكافؤ.

(5) السعة: بناء على ما سبق نجد أن السعة تعتمد على عدد المجموعات الأيونية الفاعلة فى المبادل. أى كلما زادت السعة زاد حجم التبادل الأيونى وكذلك نسبة التشرب.

(6) تكوين زوج - أيون والمزاملة: تختزل عملية الإنتفاخ عندما يحدث تجميع أو تتزامن المجاميع أو تكون متراكب. فمثلا الراتج الضعيف (الكربوكسىلى) تعتبر عملية الانتفاخ أقل وهو فى

الشكل H^+ عنه في الشكل Na^+ ، وأما الراتنج القاعدي (الأيوني) الضعيف انتفاخيته أقل في الشكل القاعدي الحر عنه في الشكل الكلوريدى، بينما العكس في المبادلات القوية.

(7) **تركيز المحلول:** تنتفخ الراتنجات المتزنة مع المحلول الإليكتروليتي أكثر في المحلول المخفف. وأي زيادة في تركيز المحلول يؤدي إلى زيادة في اختزال الضغط الأسموزي في داخل الراتنج وفي شكل الجزيء، الطاقة الحرة للزلط وبالتالي قوة الدفع للمذيب تصبح صغيرة.

أ- هذه القواعد السابقة تعتبر مهمة عملياً. خصوصاً في عمليات الفصل بالعمود. والفرق بين الضغط الأسموزي أو ما يعرف بضغط الانتفاخ، ربما يصل إلى 1000 ضغط جو، وعمود التبادل الأيوني- الكردماتوجراف يمكن أن ينفجر عند حدوث الانتفاخ.

ب- ماء التميؤ والماء الحر المنفرد .

في المناقشة الوصفية السابقة، تم وضع خط فاصل بين المذيب الحر والمذيب المكون لعمل أغلفة مماهة في الحقيقة بالنسبة لنموذج جريجور- تعتبر الإماهة عاملاً مهماً. والطرق المختلفة لتقدير الهيدرنة (الحلماة) سوف نتناولها بإختصار. وعموماً عملية الحلماة نظام معقد مثل داخلية المبادلات الأيونية. ويمكن الإستنتاج من ملاحظة التجارب المختلفة، وهذه التجارب في المتناول.

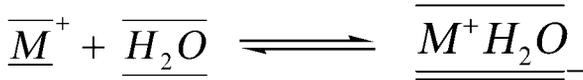
ولتفسير هذه الظاهرة نأخذ المثال الآتي:

وجدت 0.6 جرام من ماء مرتبطة بشدة من الماء الحر العادى. وهذه الكمية (0.6 جرام) يفترض أنها مرتبطة على هيئة هيدردة (حلماة). وبالتالي فإن السعة العملية للمبادل المستخدم هي 5.3 مللى مكافئ لكل جرام لمجموعة السلفونيك، وبالتالي تكون الهيدرنة (الحلماة) على النحو التالى:

$$= 0.6 \div 5.3 \times 0.018 = 6.289 \text{ molecule H}_2\text{O}$$

وجدت نتيجة مماثلة مع راتنجات فى أشكال أيونية أخرى لأعداد

الهيدردة، وهذه الطريقة لا تعتمد على درجة التشبيك **Crosslinking**. دراسة أجريت بواسطة جلوكوف **Gluckouf** لحساب الإنتروبي والإنثالبي لماء ممتص من البحار عند درجة حرارة مختلفة (أيزوثيرماليا) وفسر تلك النتائج فى حالة تتبع عملية إتران التجمع بين الأيونات وجزيئات الماء فى الراتنج.

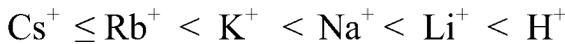


وأوجد جلوكوف ماء الهيدردة المرتبطة بثابت الإتران، وتوصل أولاً إلى هدرده المجموعة السلفونية بواسطة جزيء ماء واحد وأن هيدردة الكاتيون تتعاقب بعد ذلك.

انظر الجدول (1): الذى يبين أعداد الهيدردة قرين كل أيون لمبادل مسلفن.

| Ion | Hydration No. | Ions | Hydration No. |
|-----------------|---------------|---------|---------------|
| H (I) | 3.9 | Be (II) | 7.0 |
| Li (I) | 3.3 | Mg (II) | 7.0 |
| Na (I) | 1.5 | Sr (II) | 4.7 |
| K (I) | 0.6 | Ba (II) | 2.0 |
| Rb,Cs (I) | 0.0 | Hg (II) | 4.5 |
| Ag (I) | 0.3 | Ca (II) | 5.2 |
| NH ₄ | 0.4 | | |

والمحتوى المائى للأيونات القلوية ، تأخذ التتابع التالى :



انظر الشكل (4) .

شكل (4): الماء الحر وماء الهيدرودة في الأشكال المنتفخة لأيونات K^+ ، Li^+ للمبادل الكاتيوني حيث يظهر أن الليثيوم له حجم كبير بسبب ضغطا عاليا كبيرا فكمية المياه الحرة قليلة.

كما فسرت نتائج عديدة لجزئية محتوى الماء الحر (غير المحتوى المائي المرتبط بالمبادلات الأيونية) فمعامل الانتشار للإمتصاص غير الإليكترولتي للمبادل الكاتيوني لأشكال أيونية قلوية مختلفة يزداد مع زيادة المحتوى الماء الحر، على الرغم من أن المحتوى المائي الكلى يتغير نسبيا مع تغير السائل غير الإليكترولتي الآخر.

الإمتصاص الأيزوثيرمالي (ماء - بخار) :

تعتبر المناقشة مفيدة بالنسبة للانتفاخ والمذيب الممتص بواسطة المبادل، كما يمكن الحصول على معلومات حول صفات المبادل من قياسات لكمية المذيب الممتص من السطح الغازي عند ضغط جزئي متغير للمذيب .

ويمكن إيجاد النتائج من شكل الأيزوثيرم "بخار - إمتصاص" عند ثبوت درجات الحرارة، والمذيب الممتص يمكن مشاهدته كدالة للتشبع النسبي للسطح الغازي. ويمكن قياس أيزوثيرم - السطح الغازي، بتقنية ثبوت الضغط الجوى **Isopiestic . Isobaric** - المتساوي المتكاثلات. انظر الشكل (5).

شكل (5) يظهر الإدمصاص الحرارى للماء للمبادل الكاتيوني - ويبين كمية الماء الممتصة مع نسب مختلفة من التشبيك . فى الشكل الأيدروجينى .

ويبين المنحنى أن الماء الممتص عند رطوبة نسبية لا يعتمد على درجة التشبيك وعند مدى من 2 وحتى 4 جزيئات ماء لكل مجموعة أيونية ، ربما مرتبطة كغلاف. وعند الرطوبة العالية يلاحظ تأثير درجة التشابك. وهذا السلوك يمكن تفسيره، فعند رطوبة منخفضة فالماء الممتص يعطى ضغط انتفاخ صغير والعامل المؤثر فى هذه الحالة هو الميل لمجموعات التآين (للتميؤ) انظر الشكل (5) لسلسلة المنحنيات، والمستخدمه لحساب ضغط الانتفاخ.

كما توضح أشكالاً أخرى منحنى إمتصاص بخار - ماء عند ثبوت الحرارة للمبادلات الكاتيوني والأنيونى لأشكال أيونية مختلفة وبالنسبة للأيونات المتكافئة نجد أن المنحنى يأخذ نفس الشكل. والماء المأخوذ عال بشدة خلال الأيونية العالية التميؤ. وبالنسبة للكاتيونات العضوية الكبيرة الجزيئات مثل $N(CH_3)_4^+$ أو $N(C_2H_5)_4^+$ ، فالماء الممتص عند رطوبة عالية الانخفاض واضح. حيث هنا المجموعات العضوية تحتل حجرات أو الفجوات داخل الراتنج. فالكاتيونات عديدة التكافؤ عادة

تعتبر شديدة التميؤ، ولكن أقل كفاءة لإحداث إمتصاص ماء - حر (تلقائى) مثلاً.

معالجة وصفية : Quantitative treatment

يمكن لنا بدقة وصف الانتفاخ المتزن بالعلاقات الثيرموديناميكية، ومهما يكن، هذه العلاقات بها كميات لا يمكن حسابها من المعطيات الأساسية والمقادير المتنبأة يمكن إجراؤها وإيجادها من علاقات تجريبية أو ناتج من قياسات الانتفاخ. وبالرغم من ذلك. توجد معلومات قيمة يمكن الحصول عليها فى هذا الطريق.

كما توجد نماذج مختلفة يمكن لنا تطبيقها على الانتفاخ المتزن، وأبسط نموذج هو لجريجور للشبكة المرنة والمستخدم. كما توجد تقريبات أخرى يمكن تناولها.

ضغط الانتفاخ ونشاط المذيب :

فرق الضغط بين مسام السائل والمحلول يعرف " بضغط الانتفاخ " .

$$\pi \equiv P^* - P \quad -2$$

ضغط الراتنج فرق ضغط الانتفاخ

فبالنسبة لمبادل فى حالة إتران مع مذيب نقى، وتكون النشاطية للمذيب حينئذ فى السطح الخارجى بمعنى $a_w = 1$ ، أى أن:

$$\pi_{vw} = -RT \ln a_w \quad -3$$

حيث V_w - الحجم المولارى الجزئى للمذيب ، a_w^- - نشاطية المذيب فى المبادل .

تعيين ضغط الانتفاخ :

يصعب تعيين مباشرة ضغط الانتفاخ، والطريقة المناسبة لحساب ضغط الانتفاخ من قياسات البخار - الإمتصاص عند ثبوت الحرارة لعدة

راتجات مختلفة التشابك. وهذه الطريقة مبنية على عدة إفتراضات منها الجهد الكيمياءى للمذيب فى السطح الغازى.

$$(U_w) g = u^p w(P) + RTi \frac{P_w}{P} \quad - 4$$

حيث P - ضغط البخار للمذيب عند حالة التشبع، P_w - الضغط الجزئى للمذيب - المنحرفة عن الميثالية فى السطح الغازى المجهولة.

من المعادلات السابقة للإتزان بين الراتج والسطح الغازى من $(u_i)_I$ $(u_i)_2 =$ الإتزان بين الأوساط المختلفة، والمعادلة (2، 4) نحصل على:

$$RTm \frac{P_w}{P} = \pi v_w + RTm \bar{a}_w \quad - 5$$

وبالمقارنة بين راتجين لهما تركيب واحد ودرجة تشابكهما مختلفة، عند ضغط غاز كلى ومحتوى ماء متساو للراتج، عليه الضغط الجزئى للمذيب مختلف لو أن محتوى المذيب للراتج متساو. والمعادلة الأخيرة تطبق على كلا الإتزانين للراتجين، وإضافة لذلك ضغط البخار P ونشاطية المذيب الداخلية a_w يعتبرا متساويان، معتبرا أن إعتقاد الجهد الكيمياءى على الضغط الجزء الأول من المعادلة الأخيرة، ومنها نحصل على:

$$RTm \frac{P_w}{P^1_w} = (\Pi - \Pi) V_w \quad - 6$$

تشير الكميات الأولية إلى الإتزان مع الراتج الثانى:

فمثلا الراتج المصنع (المحضر) بدون تشبيك، فالضغط البخارى له بصفر، وبالمقارنة لمحتوى مذيب متساو مع هذا المحضر فالضغط Π للراتج الأصلى يمكن حسابه من المعادلة الأخيرة. وعمليا نأخذ راتجات بنسبة تشبيك ضعيفة ولتكن 0.25% من DVB وحتى قيم عالية ثم نمد المنحنى حتى يلاقى المحور عند الصفر درجة تشبيك للراتج بدون DVB .

مثال توضيحي:

يمكن حساب ضغط الانتفاخ في الماء النقي - لمبادل كاتيوني

16% من DVB - وكانت كمية الماء هي $P_w/p = 0.78$ ، وعموما R -
الثابت العام للغازات هي 0.0821 لتر ضغط مول⁻¹ درجة⁻¹ ، $298 K =$ ،
 $T = v_w = 0.018$ لتر لكل مول .

$$\Pi = \frac{0.082 \times 298 \times 1.0}{0.018} \ln \frac{1.0}{0.78} = 337.7 \text{ latm} \quad \text{الحل:}$$

وضغط الانتفاخ في الماء النقي يساوي الوحدة أي أن $\frac{P_w}{P} = 1$

والمحسوبة من الشكل (5) من المعادلة الأخيرة ويمكن أن نرى في
الشكل (6) اختلاف ضغط الانتفاخ الخطى مع محتوى التشبيك
من DVB .

شكل (6) : إمتصاص ماء بخار أيزوتيرم، للأشكال المختلفة الأيونية لمبادلات كاتيونية وأنيونية.

The lattice elasticity

المرونة الشبكية :

ضغط الانتفاخ ناتج عن قوى تقلص مرونة الشبكة، هذه القوى تزداد عندما تتمدد الشبكة. وجد أن ضغط الانتفاخ للوزن (الراتنج) ما هو إلا دالة لمكافئ الحجم للراتنج.

$$V_0 = a\Pi + b \quad -7$$

حيث V_0 - مكافئ حجم الراتنج والثوابت a ، b هما صفات للراتنج ولا يعتمدا على الشكل الأيوني ولا على الشكل الأيوني وكذلك الرطوبة النسبية. الثابت (b) حجم الراتنج، $-a$ يبين شكل المرونة وهي عالية بالنسبة للتشبيك العالى. والعلاقة الخطية بين V_0 ، Π تبين السلسلة للشبكة تسلك المسلك الزنبركى المرن الميثالى. ويبرهن هذا السلوك أن نموذج الشبكة المرنة تعتبر الحقيقية. شكل (7).

شكل (7) ضغط الانتفاخ ودرجة التشبيك، للمبادل الكاتيون. حيث يلاحظ علاقة خطية بين الضغط الانتفاخي وكمية الرابط المحققة. (DVB) في الشكل الأيدروجيني.

Osmotic coefficients

معامل الأسموزية :

ضغط الانتفاخ لأى راتنج يعتبر دالة للحجم المكافئ للراتنج فقط، بصرف النظر عن الشكل الأيوني. أيون واحد فقط يسبب الفرق فى سلوك الأسموزية لمختلف الأشكال الأيونية على وجه الحصر للاختلاف فى النشاطية الأسموزية لعناصر أيونات العد.

كما أن النشاطية الأسموزية للراتنج يمكن أن نضعها فى جزئية
معامل الأسموزية Φ_{AR} والتي يمكن تعيينها كما يلي:

$$\ln a_w^- = -\frac{v_{AR} \Phi_{AR} \bar{m}_{AR} M_w}{1000} \quad - 8$$

AR - الراتنجات (الراتنج فى الشكل للعنصر)، V_{AR} - عدد الأيونات
عندما **AR** - تتأين، \bar{m}_{AR} - المولية الداخلية (المليمول للراتنج **AR** لكل
جرام مذاب فى الراتنج)، M_w - الوزن الجزيئى للمذيب.
كذلك بنفس أسلوب معامل الأسموزى للإليكتروليرات المحللة.
القيمة (V) يمكن إيجادها بواسطة إمتداد المنحنى إلى المحلول النهائى،
حيث أن المحلول يصبح مثاليا ($\Phi = I$) والمعادلة (8) تبين فقط ناتج **AR**
 ΦV_{AR} ، ولقد وجد أن ناتج الأسموزية $\Phi_{AR} V_{AR}$ للراتنج بالأحرى
مشابهة للمعامل الأسموزى ΦAY مقابل للإليكتروليت المذاب. بشرط
تفكك الإليكتروليت كاملا.

مثال: بمقارنة حمض توكوين سلفونيك (ضعيف تشبيك) براتنج
إستايرين المسلفن فى الشكل الأيدروجين. نجد أن المعامل الأسموزى
مشابه فى مدى المولالية الإعتبارية لو اختير $V_{HR} = 1$ ، $V_{C7H7SO3H} = 2$ ،
فبالنسبة لأملح الأنيون المشترك، يزداد المعامل مع زيادة حدود ديباي -
هوكل a° والذى يعطى المسافة بين تقارب الأيونات للعلامة المعاكسة.
ولمعظم الأيونات الأحادية التكافؤ الشائعة، فإن الترتيب يكون على
النحو التالى:



كما أن الانتفاخ للراتنجات القوية يأخذ نفس الترتيب. وأيضا ترتيب
نصف قطر أيونات التميؤ بنفس المتوالية السابقة. ومن المتوقع أن عنصرى
الفضة والتيليريوم لها قطر غير عادى صغير، بناءا على القطبية العالية
لهما.

ومن معرفة الثوابت (a، b) يمكن معرفة أو التنبؤ على الأقل لإتزان الانتفاخ - معرفة العامل الأسموزى - دالة المولالية للراتج.

ومن المعادلتين (7، 8) يكون وصف النظام تام الإرتباط بين حجم المذيب وحجم الراتج.

والمفقود فى التنبؤ للربط النظرى كميًا للثابت الأسموزى من البيانات الأساسية يرجع إلى أنه لا توجد نظرية عامة لمعامل الأسموزية المتنبأة. هذا الفرق أو الفقد ربما يقودنا إلى معادلة وضعية تجريبية.

سلوك الانتفاخ فى المحاليل :

يمكن معالجة الانتفاخ فى المحاليل بأخذ الإحتياطات الآتية: الراتج ومحتوى المحلول المذاب، ونشاطية المذيب فى السطح السائل. وبتطبيق المعادلات التالية:

$$\Pi_{vw} = - RTm \frac{a_w^-}{a_w} \quad - 9$$

والمعادلة (8) نأخذ المعادلة .

$$Lna_w^- = \frac{\Phi \sum m_i^- M_w}{1000} \quad - 10$$

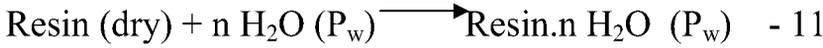
والإشارة (Σ) تعنى مجموع الأيونات الحرة. فالربط بين حجم الراتج والمحتوى- المذيب، كما أن الفراغ بين المذاب الممتص يجب أخذه فى الإعتبار.

وقد نحتاج إلى التوزيع بين الراتج والمحلول. وعموما عند إضافة محلول قلوئى تقلل a_w عن a_w^- ، والناتج يصبح الفرق فى الضغط الأسموزى صغيرا والراتج فى هذه الحالة يصبح الانتفاخ له فى المذيب أقل انتفاخا عن المذيب النقى.

Thermodynamic functions

الدوال التيرموديناميكية :

يمكن حساب الطاقة الحرة للانتفاخ من العلاقات التيرموديناميكية (إمتصاص- بخار) كذلك التغير فى الطاقة الحرة وذلك بإضافة 1 مول من راتنج جاف لأقل كمية لا نهائية لبخار المذيب لرتوية نسبية P_w / P .



$$\Delta G_2 = -RT \int_0^{P_w/P} n d \ln \frac{P_w}{P} \quad - 12$$

والتغير فى الطاقة الحرة ΔG_2 المصاحبة لإنتقال عدد من المولات (n) للمذيب (النقى) تحت ضغط P لأقل كمية لا نهائية للراتنج عند الإتزان مع بخار مذيب للرتوية النسبية P_w / P .



$$\Delta G_2 = RT \ln \frac{P_w}{P} \quad - 14$$

كما يمكن تعيين حرارة الانتفاخ بطريقة مباشرة أو من معامل الحرارة للانتفاخ، من خلال العلاقة الآتية:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad - 15$$

من معرفة ΔS .

وتكامل الطاقة الحرة للانتفاخ عبارة عن مجموع لكل المحتويات المساهمة على النحو.

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 = -RT \int_0^{P_w/P} n d \ln \frac{P_w}{P} + nRT \ln \frac{P_w}{P} \quad - 16$$

ويمكن إستخدام المعادلات (15، 16) لحساب عشوائية الانتفاخ من علاقة إمتصاص - البخار الحرارى وحرارة الانتفاخ - شكل (8).

شكل (8): يعطى المخطط القيم العملية للطاقة الحرة، الحرارة والتغير في العشوائية المصاحبة لتشرب الماء بواسطة المبادل.

Solvation effects

تأثير الإماهة :

وضع جريجور فكرة المعالجة الأساسية للإماهة التي تعتبر أحد العوامل الهامة في تعيين الانتفاخ والإتزان الأيوني. وأفترض أن سلوك النظام مثالياً، ما عدا تأثير الإماهة، وذلك بسبب أن الاختلاف بين المذيب الحر والإطار المماه ثيرموديناميكياً غير محدد، وإلى حد ما غير دقيق، وبالرغم من ذلك، فإن التقريب قد يساعد على تفسير العديد من القواعد التجريبية المحققة جزئياً. فمع إختبار جريجور للمكونات، الفرق في الضغط الأسموزي بين مسام السائل والسائل الخارجى (المذيب النقى). يمكن إيجاده بواسطة العلاقة :

$$\Pi = -\frac{RT}{V_w} \ln N_w^* = -\frac{RT}{V_w} \ln \frac{q^* w}{q_w^* + 1} \quad - 17$$

N_w^* - الكسر المولى للمذيب الحر في مسام السائل، q_w^* - عدد مولات المذيب الحر لكل واحد مكافئ جرامى راتنج.

هذه المعادلة، أى انحراف يهمل عن الميثالية فيما بالنسبة لتأثير الإماهية، بأخذ المعادلة (3) وتتسق بنفس الأسلوب .
كما أن مكافئ الحجم للوزن فى الشكل الأيونى (A) يمكن إيجاده من المعادلة.

$$V_e = q^*_w V_w + \frac{V^*_A}{Z_A} + V^*_R$$

حيث الرموز V^*_A - الحجم المولارى لأيون عد المماه A ، V^*_R - الحجم المكافئ للشبكة بالمجموعات الأيونية الثابتة المماهة ، Z_A - تكافؤ العنصر الكهروكيميائى.

والمعادلات (17 ، 18) - بالربط مع علاقة (7) تؤدي إلى :

$$\bar{V}_e = a\pi + b$$

وهذا ما سبق ذكره. التنبؤ للانتفاخ والمذيب المتشرب لأشكال مختلفة من الأيونات والإماهية للأيونات من الثوابت a ، b ، V^*_R . حيث تكون مماثلة لكل الأشكال الأيونية وحجم أيون العد المماه .

وفى هذه المعالجة، يلاحظ تأثير الإماهية واضحاً من المعادلات السابقة. بينما فى المعالجات السابقة أخفوا المعاملات الأسموزية. والأكبر مماهة هو الأكبر فى حجم مكافئ الراتنج، وضغط الانتفاخ والأقل فى محتوى المذيب الحر. ويمكن لتلك المعالجة أن تمتد لتشمل الانتفاخ بتلامس المحلول، ويمكن إجراؤها ولكن بشكل أكثر تعقيداً عن ما تم فى الإجراءات سابقاً. وتقريب جريجور (Gregor's) يمكن تناوله لحساب الفروق فى حجم أيونات العد المماهة.

ونجد أن الفرق بين $V^*_A - V^*_B$ يكون ضعف الفرق $(V_e)_{AR} - (V_e)_{BR}$

الممتد حتى قيمة تشبيك لربط مساوية للصفر تقريباً للحجوم المكافئة للأشكال الأيونية المختلفة.

شكل (9) : الانتفاخ والحجم المكافئ لأيون العد المهدرد لأنظمة غافل الإماهية. كما يلاحظ وجود علاقة شبه خطية أو تقريبية بين حجم المكافئ للراتنج المنتفخ والحجم المكافئ لأيون العد المهدرد.

مبادلات أيونية بتركيبية غير متجانسة :

Resins with inhomogeneous structure

تناولت المناقشات السابقة المبادلات الأيونية كنماذج ذات تركيب موحد ، وكانت معظمها مرنة ، والنموذج المقترح المحضر من ثنائى فينيل بنزين المتخذ للشكل المثالى لأنواع الراتنجات ، وعموما المبادلات الأيونية ربما تكون مرنة أو لشكل شبكة ملفوفة وغير متوقعة.. والصفات لهذا النوع من المبادلات الأيونية نوقشت مسبقا فى إحدى حالات التحضير. وسوف نتناول بعض من هذه الصفات.

راتنجات بتراكيب غير متجانسة :

معظم المبادلات الأيونية ربما فى تفاعلات الإضافة تأخذ تركيب غير متجانس لأبعاد غراونية. (أنظر التفاعلات السابقة لتركيب المبادلات الأيونية). ويمكن الحصول على راتنجات بمواصفات خاصة لو توقفت على عديد التكثيف ، بمعنى التوقف على الحبيبات تكون كافية. فمثلا عندما تكون راتنجات عالية التشبيك ، ستصبح مربوطة بإحكام فى أى منطقة يحتمل التشابك معها. وهذا الافتراض يعتبر مطابقا مع الرسم البيانى العملى للإجهاد - الشد. والراتنجات القليلة التشبيك يكون لها إنتفاخية عالية وتمدها ملحوظ، والعكس مع الراتنج المتشابك العالى.

كما أن معظم المجموعات الأيونية الثابتة فأيونات العد تكون متمركزة فى المنطقة الصلبة. ومن هنا نجد أن الفرق فى التكافؤ والحلماة لأيونات العد لهما أقل تأثيراً فى سلوك الانتفاخ عن الراتنجات الموحدة البناء لكميات الماء. وكذلك النشاطية، الانتفاخ، الضغط، معامل الأسموزية إلى آخره .

جدول (1) : المحتوى المائى لأيونات مختلفة لراتنج محضر من إستايرين ثنائى فيثيل بزين - فينول فورمالدهيد - مسلفن - كمبادل كاتيوني.

| Counter ion | Dowex 50* ≈ (11%DVB) % wt. | Exchanger | |
|---------------------|----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| | | Higher crosslinking, % wt. | Lower crosslinking,% wt. |
| H (I) | 50.2 | 59.0 | 68.7 |
| Li (I) | 49.9 | 59.5 | 69.1 |
| Na (I) | 44.3 | 58.7 | 68.6 |
| K (I) | 38.8 | 55.1 | 64.2 |
| NH ₄ (I) | 41.5 | 58.0 | 67.6 |
| Ag (I) | 22.7 | | |
| Mg (II) | 48.3 | 55.7 | 65.7 |
| Ca (II) | 44.3 | 54.5 | 67.0 |
| Sr (II) | 40.3 | 55.1 | 67.5 |
| Ba (II) | 34.7 | 52.6 | 60.2 |
| Al (III) | | 57.7 | 68.2 |

المبادلات الأيونية المتعادلة (الكاتيونية والأنيونية معا) :

انتفاخ المبادلات الأيونية الضعيفة القاعدية منها والحامضية تعتبر دالة للرقم الأيدروجينى وتبين أقل نقطة تساوى قريبة لجهد الراتنج والمجموعة النشطة لكلا النوعين عمليا لا تتفكك ويكون فرق الضغط الأسموزى صغيرا، وعندما يزداد الرقم الأيدروجينى أو ينخفض تتفكك أى مجموعة من مجموعة الحمض أو القاعدة، وهكذا يزداد عدد أسموزية المجموعة النشطة داخل الراتنج، والنتائج يودى إلى زيادة الانتفاخ فى كلا الحالتين.

المبادلات الأيونية البلورية :

الزيوليت المحضر منه أو الطبيعي له تركيبة صلبة - متماسكة، حيث تمتلك البلورات اللامائية فواصل وجزئيات المذيب يمكن أن تتجمع بدون تغير واضح فى الحجم الخارجى للبلورة. وكمية المذيب يحتجزها المبادل (البلورة) تعتمد على الفراغ الداخلى المتاح، وكذلك على حجم أيونات العد المحتلة داخل البلورة، وليس فقط على حجم أيون العد بل أيضا على عملية التبادل لأيون آخر والذي ربما يصاحبه تشتت بسيط لشبكة البلورة.

جدول (2) : يبين مقارنة القيم العملية لبعض زيوليتات لأشكال أيونية مختلفة

| Counter ion | Chabazite; % wt. | Analcite; % wt. | Cancrinite; %wt. Basic | Sodalite; % wt. Basic |
|---------------------|------------------|-----------------|------------------------|-----------------------|
| Li (I) | 21.8 | | 9.8 | 10.9 |
| Na (I) | 20.3 | 8.1 | 6.1 | 9.2 |
| K (I) | 17.1 | 1.5 | | |
| Rb (I) | 13.6 | 1.9 | | |
| NH ₄ (I) | | 1.5 | | |
| Ag (I) | 15.7 | 8.6 | | 5.2 |
| Ti (I) | 9.2 | 0.5 | 3.7 | |
| Ca (II) | 22.2 | | | |
| Sr (II) | 20.7 | | | |
| Ba (II) | 19.3 | | | |

وعموما يعتبر الزيوليت قطبى، ومحب للماء، وبالتالي له ميل عال للمذيبات القطبية عن المذيبات غير القطبية. وعلى أية حال فواصل الشبكة البلورية تملأ بسهولة بمذيبات غير قطبية. وكمية المذيب المأخوذة محكومة بواسطة إعاقة وليست بناء على الميل الكيميائى. وانتظام الشبكة حينئذ متماسك وتعمل على هيئة منخل مانعة للجزئيات كبيرة الوزن الجزيئى. فمثلا مبادل كبازيت الجاف يمتص برفين عادى و CHF₂Cl ولا يمتص أيزوبرافين، CF₃Cl ، CF₄ شكل والمواد الأرومانية. شكل (10).

شكل (10): أثر نخل الزيوليت. كبازيات الجاف (اللاماني) يمكن يجمع CHF_2Cl والبرافين العادى. ولكن يستغنى CF_3Cl والأيزوبرافين.

مونتموريللونيت والمبادلات الأيونية الأخرى البلورية ذات تركيبة مسطحة تنتفخ متباينة الخواص. ولديهم القابلية لإمتصاص مذيب حيث يتجمع بين طبقات الشبكة (النسيج)، ويزيد المذيب الممتص المسافة البينية، ولكنه لا يغير فى التركيب البنائى للمبادل. وفى بداية الأمر قد يحدث كثير فى المسافة بدلا من الانتفاخ المستمر. والقوى الشبكية التى يجب أن تكون متقلبة بواسطة ميل الإماهة يبدو أن تكون المسئولة لهذا التأثير. فالمسافة البيئية الطبقيه حوالى 9.5 ، 12.4 ، 15.4 ، 19.0 ، 22.5 أنجستروم الموضحة بواسطة إكس جدول (4) والتغير من واحد لآخر يتطلب طاقة تنشيط محددة. هذه الحقيقة ناتجة عن الضغط العالى التى تشبه انتفاخ البلورات (شكل 5) فمع أيونات أحادية التكافؤ الشديدة التميؤ مثل الصوديوم والليثيوم. يمكن التغلب على درجة الانتفاخ، وماء أكثر من 40 أنجستروم فالمسافة البينية تزداد بإستمرار والمادة تأخذ شكل الجل. ومع أيونات أخرى مثل K^+ ، NH_4^+ ، Mg^{2+} ، Ca^{2+} ، Al^{3+} . يتوقف الإنتفاخ عند أحد المسافات البينية للبلورات الأخرى الثابتة. وأيضاً يعتمد الانتفاخ على تركيز المحلول الخارجى. أنظر شكل (11) .

شكل (11): الانتفاخ البلورى للمبادل الأيونى لتركيبه مسطحة Mooney

شكل (12) انتفاخ بلورى للمبادل الأيونى لطبقة السطح للبتوناييت فى محلول NaCl كدالة تركيز

جدول (4): المسافة الداخلية مقاسة بالأنجستروم لأيونات مختلفة لمبادل مونتمور يبلونيت.

| Counter Ion | | | | | | | | | |
|----------------|-----------------|-----------------|----------------|------------------------------|-----------------|-----------------------------|------------------|------------------|------------------|
| H ⁺ | Li ⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | NH ₄ ⁺ | Cs ⁺ | M ^g ⁺ | Ca ⁺⁺ | Sr ⁺⁺ | Ba ⁺⁺ |
| 10 | 9.5 | 9.5 | 10.0 | 10. | | 9.5 | 9.5 | 9.5 | 9.8 |
| 12.4 | 12.4 | 12.4 | 12.4 | ? | ≈ 12 | | | ≈12.0 | ≈12.0 |
| 15.4 | 15.4 | 15.4 | 15.0 | 15 | | 15.4 | 15.4 | ≈12.0 | ≈15.0 |
| 19.0 | 19.0 | 19.0 | | | | 19.2 | 18.9 | ? | 18.0 |
| 22.4 | 22.5 | | | | | | | | |

Sorption of Solutes

إمتزاز المذاب:

عندما يغمر المبادل الأيونى فى محلول إلكتروليتى سوف يمتص كمية من المذابات فى الوسط والامتزاز يعتبر ظاهرة إنعكاسية، بمعنى أن المذاب يمكن نزعها مرة أخرى بواسطة الغسيل - ومن المعلوم بأن الإليكتروليت القوى مختلف عن المذيبات الضعيفة (الإليكتروليت الضعيف). حيث أن الإليكتروليت القوى مؤهل لقوى كهربية ساكنة ناتجة عن وجود المجموعات الأيونية وأيونات العد فى الراتنج. ويكون الناتج متزن " يشبه دونان " الذى يكون غير متماثل للماص الأيونى. وإليك بعض المواضيع التى تناولت هذا التأثير.

الإمتصاص الثابت الحرارى ومعامل التوزيع :

علاقة التركيز فى كلا السطحين للمبادل للأيونى والمحلول إما لوحة الوزن للمذيب فى السطح أو لوحة حجم السطح، ومع هذا فالإمتصاص الثابت الحرارى للسطحين على هذا النحو :

$$m_i = f (m_i) \quad - 19$$

$$C_i = g \bar{C}_i \quad - 20$$

m_i - تركيز المذاب (i) بالمليمول لكل جرام مذيب (المولالية) ،
 C_i - تركيز المذاب (i) بالمول لكل لتر (مولالية). والرموز الحاملة شرطة تعنى السطح الماص، C_i - وحدة الحجم لانتفاخ السطح الماص .
كما أنه من المستحسن تعريف وحدة المولالية، مع استخدام النموذج الإسفنجى للمبادل الأيونى، وعند الحد الفاصل بين مسام السائل والشبكية موجود، فالمولالية عند ثبوت الحرارة هى المستخدمة عندما السطح الماص المستخدم. شكل (13،14).

شكل (13) يبين نموذج إمتصاص مولالى لمذيب أيزوثيرملى . يلاحظ أن الأيزوثيرم منحى سالب . المبادل فى الشكل H+ ، المذيب حمض الأستيك .

شكل (14): شكل تمثيلي لمعامل التوزيع للمذيب وتم حساب المعامل من بيانات عملية.

ويعرف معامل التوزيع للمذاب بأنه النسبة بين تركيز مذاب بين سطحى المبادل الصلب والمحلول.

$$\lambda_i = \frac{m_i}{m_i} \quad - 21$$

$$\lambda_i = \frac{C_i}{C_i} \quad - 22$$

C_i - المولارية، m_i - مولالية - ويمكن تحويلها لو أن محتوى المذيب والكثافة والسطح الماص وكثافة المحلول معلومة.

$$m_i = \frac{100}{Wp} C_i, C_i = \frac{Wp}{100} m_i \quad - 23$$

$$m_i = \frac{C_i}{P - C_i M / 1000}, C_i = \frac{m_i p}{1 + m_i M / 1000} \quad - 24$$

ومن هنا :

$$\lambda_i = \frac{WP}{100p} \left(1 + \frac{m_i M_i}{1000}\right) \lambda_i \quad \lambda_i = \frac{100}{Wp} \left(p - \frac{C_i M_i}{1000}\right) \lambda_i \quad - 25$$

W - محتوى المذيب بالوزن بالمئة، P - كثافة السطح الصلب المنتفخ عند حالة الإتران، P - كثافة المحلول، M_i - الوزن الجزيئى للمذاب عمليا.

وبالنسبة للأغراض العملية فإن كمية المذاب المأخوذة Q_i فى الجزيئات بمعنى مليمول لكل جرام جاف ويمكن حساب الماص المرجعى (blank sorbent) من معامل التوزيع.

$$\bar{Q} = \frac{m_i \lambda_i W}{100 - W - m_i \lambda_i W M / 1000} \quad -26$$

الإمتصاص للمحاليل غير الأليكتروليتية :

لم يتم للآن تقديم نظرية وصفية لتقدير الإمتصاص للمحاليل غير المتأينة. ومهما يكن، انبثقت قواعد عامة مختلفة سواء واضحة أو غير واضحة من النتائج العملية. تلك القواعد يمكن تفسيرها كفيها من ناحية القوى الفيزيائية والتفاعلات البينية، مع الاحتياط، لإعداد تنبؤ كفى للإمتصاص المتزن .

وفى عدم وجود أى نوع لتفاعل بينى. وأنه من المتوقع أن يكون تركيز المذاب فى السطح الماص وسطح المحلول فى حالة إتران. بمعنى أن معامل التوزيع المولالى مساويا للوحدة. وهذا السلوك من الصعب وجوده، والانحراف عن الميثالية الناتج عن التفاعلات المختلفة سوف نتناوله فيما بعد.

الإمهاء الأيونية وإزالة الملوحة : Ionic salvation and salting out

تكون المجموعات الأيونية الثابتة وأيونات العد فى المبادل أغلفة مماهة ومرتبطة بجزيئات المذيب. بينما تكون جزء آخر من المذيب على الأقل غير مرتبط وحر، يشترط أن الأخير الحر لا يستبدل بجزيئات أخرى مماهة مع الثوابت من أغلفة المماهة الأيونية. " وعموما يوجد إتران أيا كانت الصورة فى نسبة الجزيئات الحرة فى السطح الصلب ". وأنا نتوقع أن يتساوى تركيز المذيب غير الأليكتروليتى فى المذيب الحر فى المبادل وفى المحلول. والمولالية للمذيب الكلى تشتمل غلاف الإمهاء

الأيونية وهى إذا أقل فى السطح الصلب عن المحلول الخارجى ويستبعد المحلول غير الإليكترولىتى فى الأساس بنفس الأسلوب كتوزيع متزن فى سائل - سائل عندما يضاف ملح قابل للذوبان لأحد سطوح السائل .
يكون واقع الإزاحة الملحية معلومة عندما يكون جزء صغير للمذيب حر فى السطح الصلب. وفى حالة كون المبادل على التشابك وأيونات شديدة الهدرودة. وهذا يعنى أيضا أن معامل التوزيع المولالى للمذاب يقل مع زيادة الروابط فى السطح الصلب، كما تزداد أيونات عدد الإمائة لأيونات العد.

وعملية إمتصاص حمض الأسيتيك مثلا بواسطة (إستايرين المسلفن مثلا) يمكن تقديرها من واقع تأثير الإزاحة. فلقد وجد أن توزيع المذاب بين المذيب الحر فى كلا السطحين منسق تحت شروط. وهو لو أن كل مجموعة من مجموعات السلفونيك مرتبطة بأربع جزيئات من الماء وكأنها أغلفة.

تفاعلات مع أيونات العد - من تكوين متركب وتملح:

فى العديد من الأنظمة يلاحظ عكس التملح تماما مثال: من المعلوم أنه بالأحرى إضافة الأحماض تزيد الإزابية للعديد من المركبات العضوية مثل الكحولات الإليفاتية فى الماء. وتعرف تلك الميكانيكية المسئولة عن مثل هذا التأثير أحيانا بالتمليح **Salting in** وعلاوة على ذلك غير معلومة تماما " غير واضحة ". كمثال: الكحولات الأليفاتية ربما يحدث لها ذلك التملح فى وجود المبادلات الأيونية الكاتيونية القوية، وهى فى الشكل أيون الأيدروجين (H^+)، بمعنى أنها بمعامل توزيع أكبر من الوحدة. ويملح بعيدا مع نفس المبادل المستخدم ولكن عندما يكون الراتنج فى الشكل وأيون قاعدى.

وتصبح تفاعلات المحاليل غير الإليكترولىتية مع أيونات العد واضحة عندما تستبدل أيونات العد غير العضوية بمجموعات عضوية مثل رباعى إيثايل أمين $N(C_2H_5)_4^+$. وتزداد عملية إمتصاص غير الإليكترولىت

العضوى مع المجاميع العضوية من المحاليل العضوية، وتزداد عملية إمتصاص المركبات غير العضوية بعد عملية إخضاع مثل تلك المجاميع من المركبات العضوية.

وتحدث معظم الإمتصاصات عندما يكون المذاب متراكبات قوية أو مخليبات مع أيون العد. حيث تلاحظ الأمونيا والأمينات العضوية تمتص بشدة عندما المبادلات الكاتيونية تتعامل مع أيونات Ni^{++} ، Ca^{++} ، Ag^+ أو أيونات إنتقالية.

أمثلة أخرى لمركبات عديدة الهيدرك (Polyhydric) مثل الجليكول الكربوهيدرات عندما تتعامل مع البورات تعطى نواتج إضافية ومع أنيونات الكبريتيتات S_2O_3^- للمبادلات الأنيونية. وكذلك المبادلات الأنيونية فى الصورة الكلوريدية أو البرومية تكون شديدة الإمتصاص لجزيئات البرومييد والأيودية على الترتيب.

London and Dipole Interactions لندن وتفاعلات ثنائية القطبية

تتأثر عملية إمتصاص المركبات غير الإليكترولثية العضوية مع المبادلات الأيونية بالشبكة الهيدروكربونية بعاملين هما: تفاعلات قوى لندن بين المذاب وشبكة المبادل الأيونى " London forces " وعلى أى حال تلك القوى ضعيفة.

والثانى وهو المؤثر القوى وهو الحادث من تفاعلات الثنائية القطبية. " di - dipole " لجزيئات المذيب القطبية مع بعضها ومع المجموعات القطبية للمذاب.

حيث أن تلك المجموعات تميل لعمل تجميع أو إنتزاع المحلول القطبى إلى حافة خط السطح الخارجى، وكأنها شبيهة بحركة تأثير السطح النشط .

كما أن قوى لندن تعتبر تفاعل خاص ويعتمد على تركيبية جزيئات المذاب وشبكة المبادل، كما نلاحظ أن سلوك المبادلات الأيونية مختلفة الإمتصاص مع إختلاف المبادل.

حجم الجزيء ، ضغط الانتفاخ و" أثر النخل " :

إن حجم الجزيء للمذاب وكذلك درجات الترابط (الروابط الداخلية) للمبادل لهما تأثيرا مباشرا على سلوك الإمتصاص كما ذكرنا.

كما أن الانتفاخ الداخلى للمبادل الأيونى يكون تحت ضغط انتفاخ عال والذى يؤدي إلى ضغط المذيب وجزيئات المذاب خارج المبادل. وبالتالي تعتبر الجزيئات الكبيرة هى الأكثر تأثرا.

وباستخدام المعادلة التالية المطبقة على المذيبات غير الإليكتروليئية.

$$\Pi_{VN} = -RTin \frac{a_N}{a} \quad - 27$$

مؤدية ضغط انتفاخ Π يختزل النشاطية a_N للعناصر. وأكثر قوة مفرطة لو أن حجم المولارى الجزيئى V_N للعناصر كبيرة وبالعكس لو أن إيزان ضغط الانتفاخ عال إذا يعتبر المبادل عالى الأريطة، أى أن ضغط الانتفاخ معتمدا على عدد الروابط داخل المبادل.

فمع تركيبة لمبادل روابط معتدلة وجزيئات غير إليكتروليئية صغيرة، فتأثير (ضغط - الانتفاخ) يكون صغير وغالبا عائدا إلى تفاعلات أخرى التى تفرز امتصاص الجزيئات الكبيرة.

ومهما يكن فمع زيادة حجم جزيئات المذاب أو مع زيادة الروابط داخل المبادل، يلاحظ التأثير أكثر أهمية.

ومعامل التوزيع حينئذ فى السلسلة المتجانسة ربما يأخذ قيما قصوى أو متوسطة مع الأحجام الجزيئية.

كما أن الإمتصاص للجزيئات الكبيرة محددة ومحكومة بمؤثر آخر وهو مؤثر النخل،

حيث أن معدل الإمتصاص صغير عند حجم جزيء لمذاب يصل إلى المدى الحرج لنصف قطر المناخل. جدول (5).

جدول (5): معامل التوزيع المولالى لإمتصاص مذابات غير إلكتروليتية مختلفة لمبادلات كاتيونية وأنيونية.

| Solute | cation exchanger | | anion exchanger | |
|-------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|--------------------------------------|
| | Dowex 50 – x 8 | | Dowex 1-x7.5 | Dowex 1-x8 |
| | H ⁺ - form | Na ⁺ - form | Cl ⁻ - form | SO ₄ ²⁻ - form |
| Ethyleneglycol | 0.67 | 0.63 | | |
| Diethylene glycol | | 0.67 | | |
| Tri ethylene glycol | 0.74 | 0.61 | | |
| Tetraethylene pentamine | | 0.66 | | |
| Sucrose | 0.24 | | | |
| D – Glucose | 0.22 | | | |
| Glycerol | 0.49 | 0.56 | 1.12 | |
| Acetic acid | 0.71 | | | |
| Acetone | 1.2 | | 1.08 | 0.66 |
| Formaldehyde | 0.59 | | 1.06 | 1.02 |
| Methanol | 0.61 | | 0.61 | |
| Phenol | 3.08 | | 17.7 | |
| Ethylene diamine | | 0.57 | | |

أثر الحرارة والضغط :

حتى الآن لم تتم دراسة عن أثر الحرارة على عملية الامتزاز ولم تأخذ الشكل النظامي، ليست فقط الحرارة المؤثرة لعملية الامتزاز الحقيقية، ولكن أيضا اعتماد الحرارة لإماهة الانتفاخ أو في بعض الأحيان لتفكك الزوج الأيون للمتراكبات في المبادل. وعموما من المعتاد اعتماد الإمتزاز على الحرارة صغير في حالات الامتزازات القوية والعالية ويكون فيها معامل الحرارة سالبا خصوصا عندما يكون الإمتصاص صغير جدا عند درجات حرارة عالية.

تأثير الضغط على الامتزاز :

كذلك الدراسة على تأثير الضغط أيضا بسيطة، ومع ذلك نتوقع أن الضغط له علاقة مميزة فيما بعد، حيث يتم الامتزاز بدون تغير في النظام الكلي.

امتزاز المبادلات القوية :

عملية إتزان المبادلات الأيونية مع المحاليل الإليكترولينية معقد عن طبيعة المحاليل غير الإليكترولينية بجانب تلك الإترانات للإليكترولينات هو احتوائها لأيونات عد أخرى. بفرض عناصر B، فعند حدوث تبادل أيوني يتحول جزئيا منه إلى الشكل B وفي حالات إستثنائية يمكن للإليكتروليت (BY) أن يمتص بواسطة المبادل الأيوني في الشكل (A) بدون تبادل أيوني " حيث (Y) أيون مصاحب co - ion " ونعني حدوث عملية إمتصاص أو إمتزاز فقط على المبادل.

وكما يتضح وجود عاملان أساسيان من حيث الاختلاف للإمتزاز هنا غير الإمتزاز في حالة المذيب غير الإليكتروليني.

أولاً: إحتواء المبادل الأيوني لأيون عد (A) سابق لعملية الإمتزاز "مكافئ للإمتزاز".

كما أن الأيونات الممتزة (A) متعذر تمييزها عن الأيونات الأساسية

(A).

ثانياً: الأيونات المتحركة (الحرة) (A,Y) مؤهلين لحدوث قوى كهربية ساكنة فى النظام. وأفضل دراسة لعملية الإمتزاز عند تحليل القوى الكهربائية يعامل الأيون (A) كأيون منفصل بذاته وكمية الإليكتروليت المأخوذة، بالطبع مكافئة كيميائياً للأيون المصاحب (Y) من حيث وجود تعادل كهربى متطلب للأيونات المصاحبة داخل المبادل الأيونى بكمية مكافئة لأيونات العد.

The Donnan Potential

جهد دونان :

أولاً: دراسة الأصل فى القوى الكهروإستاتيكية فى النظام تتم على النحو: لنفترض أن مبادل كاتيونى وضع فى محلول مخفف قوى التآين. سنلاحظ فروق تركيز بين السطحين، حيث نعترف أن تركيز المبادل الكاتيونى يعتبر الأكثر تركيزاً، حيث تركيز الأنيون الحر فى المحلول أكبر. ولو إعتبرنا أيونات لا تحمل شحنات كهربية. هذه الفروق فى التراكيز ستحدث توازن بواسطة عملية الإنتشار. وهذا يعنى حدوث إنتشار الكاتيونات إلى المحلو الخارجى، ثم حدوث إنتقال تبادل لأنيونات المحلول إلى داخل السطح الصلب. والشكل المبدئى لتلك الأيونات المنتشرة بناء على حدوث فرق جهد كبير بين السطحين، وهذا ما يعرف بجهد دونان وهى عملية دفع الكاتيونات مرة أخرى عكسياً إلى الشحنات السالبة - وبالنسبة للمبادل الأنيونى، حدوث إتجاه عكسى لأنيونات السالبة إلى الموجب - المحلول، وعند الوصول إلى حالة الإتزان من حيث ميل الأيونات لحدوث تساوى لفروق التركيز المتواجدة وهذا بفعل المجال الكهربى. ففى المبادلات الأيونية، سيظل تركيز أيون العد عالية، والأيونات المصاحبة منخفضة عنها فى المحلول الخارجى.

كما أن الوضع فى المبادلات الأنيونية مشابه، ولكن جهد دونان آخذاً العكس فى الإشارة. والفرق فى الجهد بين المبادلات الأيونية والمحاليل المخففة تأخذ قيمة عالية. علاوة على ذلك. هذا لا يعنى أن

الإنحرافات فى المبادل الأيونى أو المحاليل ناتج عن الكهربية المتعادلة المكتشفة بواسطة التحليل الكهربى الكيمىائى. هجره تنافسية لأيونات قلة تعتبر كافية لبناء مجال كهربى قوى فعلى لأيونات العد فأى هجره إضافية يعطى إنحرافا أدنى عن نقطة التعادل الكهربى لدقة أية طريقة، ما عدا القياس للمجال الكهربى ذاته. ومن هنا لكل الأغراض العملية يجب إعتبار ظروف التعادل الكهربى شبه متغير. وعموما أحد النتائج جهد دونان المباشرة للإمتصاص الإليكتروليتى "هو دفع الأيونات المصاحبة بين المبادل الأيونى " وبالتالي منع تركيز الأيون المصاحب الداخلى من مقاومة إلى ما بعد قيمة الإلتزان حيث تكون أكثر عن التركيز فى المحلول الخارجى. يأخذ الإمتزاز الإليكتروليتى المتزن شكل مشابه للإلتزان فى الأنظمة مثل:



يلاحظ أن الغشاء يسمح بنفاذية جميع الأيونات ما عدا R- الموجودة بين المحلولين AY و AY + RA فى كلا النظامين أحد العناصر الأيونية (إما المجموعات الأيونية الثابتة أو الأيونات R-) مقيدة لواحد للسطحين.

التبادل الأيونى الثابت الحرارة، عامل الفصل، معامل الإختيارية وثابت الإلتزان:

يمكن أن نميز أو نصف ثابت الإلتزان من التبادل الأيونى بالتساوى الحرارى وكذلك يمكن تقييمه من جزئية عامل الفصل ومعامل الإختيارية. وتبعاً لذلك هذه المقادير تتغير مع ظروف التجربة، ومن هنا فأى نقطة من تلك المقادير تقابل مقدار واحد فقط على السطح الحرارى الثابت " isotherm surface " لفترة زمنية واحدة محددة. كما أن الكيمىائى حر فى إختيار الكمية المناسبة الجيدة للفرض المقترح.

التبادل الأيوني الثابت الحرارة :

يبين التبادل الأيوني الحرارى تركيبية المبادل الأيوني كدالة وظيفية لظروف التجربة. ويمكن استخدام طرق مختلفة بناء على تمثيل رسم الكسر الأيوني المكافئ X_A لأيون العد A الحرفى مجموعة المبادل الأيوني الثابتة، وهى تكافئ أيضا الكسر الأيوني X_A فى المحلول، بينما المتغيرات الأخرى تعتبر ثابتة.

ويعين الكسر الأيوني المكافئ بالعلاقة :

$$X_A = \frac{Z_A m_A}{Z_A m_A + Z_B m_B} \quad - 27$$

متخذا العلاقة العامة :

$$X_A = \frac{Z_A m_A}{\sum Z_i m_i} \quad - 28$$

حيث المجموع الكلى لكل أيونات العناصر والكسر الأيوني المكافئ X_A المعتمد على تركيز الأيون فى الوسط يمكن تمثيله فى ثلاث محاور، أو بأخذ شكل ثنائى المحاور بناء X_A مقابل X_A لسلسلة من المنحنيات تقابل التراكيز الكلية المختلفة للمحاليل انظر الشكل (15)

شكل (15): الإختيارية الكهربائية للمبادل الكاتيوني . ويبين الشكل التجربة الأيزوثيرم للتبادل النحاسى / الصوديوم عند تراكيز عبارية مختلفة. كما لوحظ أن الأفضلية للعنصر الأكبر تكافئا مع تخفيف المحلول.

Separation factor

عامل الفصل :

ميل المبادل الأيوني لأحد العناصر عن الآخر هو ما نعبر عنه رياضيا بعامل الفصل. وهذه القيمة عمليا مناسبة فى التطبيق، من حساب تأدية عمود الفصل. فعامل الفصل α_B^A يعين كما يلي :

$$\alpha_B^A = \frac{\bar{m}_A \bar{m}_B}{\bar{m}_B \bar{m}_A} = \frac{\bar{C}_A \bar{C}_B}{\bar{C}_B \bar{C}_A} = \frac{\bar{X}_A \bar{X}_B}{\bar{X}_B \bar{X}_A} \quad - 29$$

وهى معادلة للتركيز النسبى لأيون العد فى المبادل الأيوني وفى الوسط (المحلول) فلو أن (A) هو المفضل عن (B) فعامل الفصل أكبر من الوحدة، والعكس. والقيمة العددية لعامل الفصل لا تتأثر بإختيار وحدات التركيز. فالمعادلة 29 والشكل القادم (16)، الذى يبين أن عامل الفصل يعين المساحة النسبية التى تقع فوق وتحت خط المنحنى الثابت الحرارى. وعامل الفصل ليس ثابتا، لكن يعتمد على التركيز الكلى للمحلول والكسر الجزئى للعنصر X_A .

Selectivity caefficient

معامل الإختيارية

يمكن أخذ معامل الإختيارية والذى يستخدم لوصف الإيزان الأيوني وهذا المعامل هو الأكثر شيوعا فى الدراسات النظرية وعامل الفصل المولالى.

$$K_B^A = \frac{\bar{m}_A Z_B \bar{m}_B Z_A}{\bar{m}_B Z_A \bar{m}_A Z_B} \quad - 30$$

ويمكن إستخدام المولارية أو مكافئ الكسر الأيوني بدلا من المولالية.

$$K_B^A = \frac{\bar{C}_A Z_A \bar{C}_A Z_A}{\bar{C}_B Z_A \bar{C}_A Z_B} \quad - 31$$

$$NK_B^A = X_B|_{Z_A} X_B Z_B \quad - 32$$

حيث الرموز K_B^A ، NK_B^A يعرفان بمعامل الإختيارية المولارى الثابت والمعادلات 30, 31, 32 يمكن إستخدامهم عند تطبيق قانون فعل الكتلة " بدون تعديل النشاطية " للمعادلة $\bar{A} + B \rightleftharpoons \bar{B} + A$. ومعامل الإختيارية غير ثابت. ويعتمد على ظروف التجربة.

وبالنسبة لتكافؤ العناصر ($Z_A = Z_B$) والقيمة العددية للمقادير الثلاثة متشابهة وتتعلق بعامل الفصل بالعلاقة.

$$K_B^A = \bar{K}_B^A = NK_B = [\alpha_B^A]^{Z_A} (Z_A = Z_B) \quad - 33$$

وعند إختلاف التكافؤ لأيونات العد، تعتمد القيمة العددية لمعامل

الإختيارية على إختيارية تركيز العناصر والعلاقة العامة إذا: -

$$(\alpha_B^A)^{|Z_A|} = K_B^A \left(\frac{m_A}{m_A} \right)^{|Z_A| |Z_B|} = K_B^A \left(\frac{C_A}{C_A} \right)^{|Z_A| |Z_B|} = N K_B^A \left(\frac{X_A}{X_A} \right)^{|Z_A| |Z_B|}$$

- 34

ويمكن تحويل المقادير من واحد لآخر باستخدام المعادلات

(29 , 28 , 24 , 23) .

$$K_B^A = K_B^A (m_C) \left| \frac{Z_A}{Z_B} \right| = K_B^A \left[W_p \left(1 + \frac{\sum m_i M_i}{1000} \right) \right]^{|Z_A| - |Z_B|}$$

- 35

حيث c, m المولالية والمولارية المكافئة الكلية على التوالى W - محتوى المذيب بوحدة النسبة المئوية للوزن، p - الكثافة، M_i - الوزن الجزيئى لأيونات وبالنسبة لأغراض محددة، نستخدم معامل الإختيار الصحيح وهو المناسب. هذه الكمية تشمل التصحيح لمعامل النشاطية فى المحلول.

وعليه بالنسبة لمعامل الإختيارية هو:-

$$K a_B^A = \frac{\bar{m}_A^{Z_B} a_B^{Z_A}}{m_B^{Z_A} a_A^{Z_B}} = K_B^A \frac{\gamma_B^{Z_A}}{\gamma_A^{Z_B}}$$

- 36

حيث γ - معامل النشاطية المولالية للأيونات

معامل التوزيع: Distribution coefficient

فى التطبيقات العملية المعينة: نعبر عن الإتران بمعامل التوزيع لأيونات العدد بالنسبة لمعامل التوزيع المولالى والمولارى بالعلاقات الآتية:

$$\lambda_i = \frac{\bar{m}_i}{m_i} = \frac{\bar{X}_i}{X_i} = \frac{\bar{m}}{m} \quad - 37$$

$$\lambda_i = \frac{\bar{C}_i}{C_i} = \frac{X_i C}{X_i C} \quad - 38$$

ومعامل التوزيع يزداد مع التخفيف، إضافة لذلك، لو أن المبادل أظهر الإختيارية (غير خطية وأن $X_i / X \neq \text{ثابت}$)، فالمعامل يعتمد على الكسر المكافئ X_i ، عند أى ظروف، معامل التوزيع يمكن حسابه بمعامل الإختيارية وعلى أى حال، لا توجد علاقة واضحة بين هذين المقدارين.

ولو العنصر مركب بسيط، فمعامل التوزيع عمليا $m_A \gg m$ ، وبالتالي $m / m \cong m_B / m$. لتلك الحالة يكون مدى التبادل فى قطاع قصير فقط لو المنحنى الثابت الحرارى Isotherm قريب من الأصل وهذا القطاع القصير عمليا خطيا، ولهذا فى مدى تلك الظروف، ولا يعتمد التوزيع على X_A والمعادلات (31,32,37,38) تعطى العلاقة:

$$\lambda_A \cong (K_B^A)^{m} \left(\frac{m}{m} \right)^{Z_A / Z_B} \quad - 39$$

$$\lambda'_A \cong (K_B^{1A})^{|1/Z_B|} \left(\frac{C}{C} \right)^{Z_A/Z_B} \quad - 40$$

فى بعض الأحيان يكون المنحنى غير خطيا لو أن المبادل يحتوى لمجاميع غير كافية أو بسيطة التأثير وقد يعطى شكل (S) - متعرج ويكون قريب من الأصل.

ثابت الإتزان التيرموديناميكى :

The thermodynamic equilibrium constant

فى الدراسات السابقة النظرية نستخدم أحيانا ثابت الإتزان التيرموديناميكى للعلاقة الآتية :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \frac{A}{B}$$

حيث G° - قيمة الطاقة الحرة القياسية للتبادل الأيونى، K - ثابت الإستقرار. وأن الإدمصاص وعدمه سواء للمذيب أو الإليكتروليت مشتمل تلك القيمة. وبالتالي ثابت الإتزان عبارة عن كمية لتكامل لكل الثوابت السابقة من معامل الإختيارية، معامل التوزيع، معامل الفصل وحقيقة أيضا يعتمد على درجة الحرارة فقط. وثابت الإتزان لا يعطى معلومات حول التوزيع لأيون العد تحت أية ظروف للتجربة، ويعتمد على معلومية النشاطية والمولالية التى تتم تحت ظروف التجربة. ولكن توجد علاقة بسيطة وهى الانتفاخ ولكن يمكن إهمالها وبالتالي فإن ثابت الإتزان يكون كالاتى :

$$K_B^A = \frac{a_A^{Z_B} | a_B^{Z_A} |}{a_B^{Z_A} | a_A^{Z_B} |} \quad - 42$$

وتبين المعادلات 41 ، 42 القيمة العددية لثابت الإتزان المعتمد على إختيار الحالة القياسية-المولالية واحد مول. ويعرف بثابت الإتزان المولالى.

وكل الحالات القياسية والمرجعية لراتج منتفخ وأن كل من BR ، AR على أنهما أحادية التكافؤ. وفى هذه الحالة يعرف بثابت الإتزان النسبى.

أثر تكافؤ أيون العد الإختيارية الكهربية :

Effect of counter ion valences

يؤثر تكافؤ أيونات العد على ثابت الإتزان الأيونى، وهو تأثير كهربية ساكنة، ويتأتى فى أنظمة مثالية بمعنى فى غياب تفاعلات داخلية خاصة، مثلا تأثير ضغط الانتفاخ... ، وتبعاً لذلك نجد أن المبادل الأيونى يفصل أيون العد المقابل الأعلى فى التكافؤ، وتزداد الإختيارية بتخفيف المحلول وأكثر مع المبادلات الأيونية العالية التركيز. هذه الجزئية يمكن تفسيرها من وجهة جهد دونان بتخفيف المحلول، وزيادة مولالية الأيونية الثابتة فى المبادل الأيونى، لأفضلية التكافؤ الأعلى، 30 ، 31 المرتبط بتلك العلاقة.

$$\alpha_B^A \left| \frac{Z_A}{Z_B} \right| = K_B^A \left(\frac{m}{m} \right)^{\left| \frac{Z_A}{Z_B} \right|} \quad - 43$$

وتبعاً لذلك: يكون تركيز أيون العد أكبر فى المبادل الأيونى عنه فى المحلول، وعليه $\alpha_B^A \propto$ أعلى من K_B^A إذا فرض أن A عالية فى التكافؤ وهو ما يعرف بالإختيارية. لمعامل الفصل. وعموماً معظم الباحثين استخدموا لفظ الإختيارية بناءً على معامل الفصل يختلف عن الوحدة. ويمكن تفسير ذلك . مبادل كاتيونى له سعة 8 مليمكافىء/جرام والمجموعات الأيونية الثابتة مساوية لكمية مكافئة من كلوريد الكالسيوم وكلوريد الصوديوم ومن العلاقة الآتية (28، 31) السابقتين.

$$\frac{Z_A / Z_B}{1 - x_A} = (K_B^A)^{1/x_A} \left(\frac{m}{m} \right)^{1 - Z_B / Z_A} \frac{Z_A / Z_B}{1 - x_A} \quad - 44$$

وللتبسيط، فإنه يمكن فرضاً أن معامل الإختيارية مساويا للوحدة والامتصاص الإليكترولتي قد يهمل وبالتالي :

$$\bar{m} = \bar{m}_R = 8 \text{ mequi} / 9H_2O \quad Z_{Ca} = 2 \quad X_{A=Ca} = 0.5$$

$$\quad \quad \quad Z_{Na} = 1 \quad X_{Na} = 0.5$$

$$m = 0.01 \text{ meq} / 9H_2O$$

$$K_{Na}^{Ca} = 1$$

$$\frac{X_{Na}^2}{1 - X_{Na}} = \frac{8^{1-2} (0.5)^2}{1 - 0.5}$$

وبالنسبة لحل الصوديوم نأخذ :

$$\bar{X}_{Na} = 0.0244 \quad k, \quad \bar{x}_{Ca} = 1 - \bar{X}_{Na} = 0.9756$$

إذا النسبة لكل من الكسر المولى للكالسيوم والصوديوم فى المبادل وهى 1 : 40، بينما الكسر المولى فى المحلول متساو.

الإماهة الأيونية وضغط الانتفاخ :

Ionie sololation & Swelling pressure

توجد عوامل أخرى لها تأثير على إتران التبادل الأيونى مثل ضغط الانتفاخ وكذلك حجم تميؤ أيون العد. فالمناقشة لضغط الانتفاخ فأيون العد العالية التميؤ تؤدي إلى شد لأربطة المبادل الأيونى، بسبب مرونة المبادل. إذا المبادل الأيونى يفضل أيون العد الأقل فى الإماهة. وهذا يعنى أنه بناء على الضغط العالى للانتفاخ يزداد الانتفاخ، ومع تخفيف المحلول، ومع النقص فى الكسر المكافىء لصغر الأيون، ومع زيادة درجات الترابط بين المجموعات الأساسية للمبادل، وبالطبع تزداد الإختيارية مع زيادة فرق الحجم فى التكافؤ لأيونات العد المنافسة.

فبالنسبة للعناصر القلوية المتساوية التكافؤ وتبعاً للإمالة الأيونية تكون الإختيارية تتبع التتابع التالي:



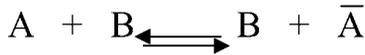
هذا التتابع مطابق النقص في نصف قطر الأيونات المهدرجة. كما أن تأثير تركيز المحلول، الكسر المكافئ الأيونى ودرجة التكريس، والعكس في المبادلات الأيونية المنخفضة الروابط بين أساسيات جزيئات المبادل.

شكل (16): اعتماد الإختيارية على التركيب الأيونية وعلى التشبيك معامل الإختيارية لكل من أيون الصوديوم والبوتاسيوم مقابل أيون الأيدروجين على المبادل الكاتيوني. الإختيارية تزداد مع زيادة درجة التشبيك، ومع النقص للكسر المكافئ... لاحظ أن معكوس الإختيارية في الراتنجات عالية التشبيك.

تكوين زوج الأيون والتجميع :

Ion – Pair formation and Association

يتأثر إتران التبادل الأيونى لأى تفاعل آخر للمركبات فى المحلول. والتفاعلات مع الأيونات المصاحبة أيضاً مهمة لأن الأيون المصاحب هو الآخر يمنع من سطح المبادل. وتأثير مثل تلك التفاعلات فى المحلول لا تكافئ مثل تلك التفاعلات المماثلة فى السطح الصلب (المبادل الأيونى. علما بأن الأيونات المصاحبة ضعيفة التجمع أو تعطى متراكبات أيونية. وتبعاً لمبدأ ليشاتيلية ، فى إتران التبادل الأيونى، العملية الإنعكاسية:



تكون واقعية لو أن A يحجز فى المبادل بواسطة المجموعة الأيونية الثابتة. فيكون الوضع مشابه لتلك الأنظمة الكيميائية الإنعكاسية من حيث أن التفاعل يتحتم تفاعله لو أن أحد النواتج تمت إزالته بإحدى الطرق الآتية إما بالتبخير أو الترسيب أو عزل أحد المكونات. هذا التفاعل قد يشبه فى الحدوث لو أن المجموعات الأيونية الثابتة تكون مشابهة فى التركيب للترسيب أو عوامل المتراكبات التى تتفاعل مع أيون العد كما عند تكوين رابطة بين أنيونات حمض الكربوكسيل وأيونات H^+ يعتبر غالبا كمثال خيار الراتنج الضعيف الكاتيوني للهيدروجين يتجمع مع المجموعة الكربوكسيلية الثابتة نتيجة لهذا التأثير.

هذه القاعدة يمكن أن تفسر بهذين المثالين: الأحماض القوية مثلا تفضل الأيونات الأحادية الكاتيونية للأيدروجين لو أن الأنيون فى المحلول ضعيف الحامضية كما ذكر سابقا. كما تفضل المبادلات الكاتيونية كاتيون أخرى مثلا لأيون الزئبق لو أن المحلول يحتوى على أنيون Cl^- ..

كما أن العناصر الكاتيونية يمكن أن تكون متراكبات موجبة، سالبة أو متعادلة مع المخلبيات الأنيونية، وليست القوة الأيونية المؤثرة بل تأثير شحنة تلك المتراكبات لها تأثير على إتران التبادل الأيونى.

وعلى ذلك نجد أن المبادلات الكاتيونية تفضل الكاتيونية الحاملة لشحنة عالية وتمنع الأنيونات.

وعليه فإن المبادلات الأنيونية تفضل الكاتيونات الحاملة لأعلى عدد أنيونى وهو ما يعرف بالأعداد المخلبية. إذا مثل هذا السلوك فى الأخير إنما يعتمد على تكوين المتراكب.

Formation of precipitates

تكوين المتراسبات :

يزداد التقاط أيونات العد بواسطة المبادلات الأيونية وذلك بسحب الأيونات المنافسة الأخرى من المحلول بواسطة الترسيب. والميكانيكية تعتبر واضحة وجلية.

إذا يؤدي المبادل الأيوني إلى سحب تلك العناصر، وعمليا نتفادى عملية الترسيب وذلك بسبب أنه ربما يسد فتحات السطح للمبادلات. فمثلا كلوريد الصوديوم يستخدم لترسيب الفضة والزنبتيك والكبريتات للباريوم.

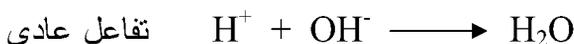
الحرارة والضغط :

إعتماد الإيزان على الحرارة عموما بالتغير فى الإنثالبي للتبادل الأيوني :



وحيث أن التبادل الأيوني ليس حدوث لتفاعل كيميائى. وهذه الحرارة حوالى أقل من 2 ك سعر حرارى وفى أغلب الأحوال ربما تكون 10 ك سعر حرارى فى حالات خاصة. وعموما التفاعلات الأيونية ربما تسير العمليات بتغير إنثالبي آخر.

والتفاعلات كما يلى فى المبادلات الأيونية:



وبالتالى فإن حرارة التبادل هى 13.6 ك سعر حرارى، طارد. وبالتالى فى هذا التفاعل يتأثر بارتفاع بالحرارة.

شكل (17): اعتماد إتران التبادل الأيوني على الحرارة. حيث المنحنيات مرتبطة بمعامل الإختيارية للتبادل لكاتيونات أحادية وثنائية التكافؤ لمخطط مقابل مقلوب الحرارة.

تأثير الضغط :

تأثير الضغط على الإتران متعلق بالتغير فى الحجم القياسى المصاحب للتفاعل. وبالتالي فإن الضغط يعزز التفاعل الذى يعطى تقلص للنظام، تأثير الضغط على الإتران التبادلى بأخذ العلاقة التيرموديناميكية التالية:

$$\left(d / n \frac{K^A}{dP} \right)_T = - \frac{\Delta V^\circ}{RT}$$

حيث ΔV° - التغير فى الحجم القياسى للنظام الكلى .

حساب معامل النشاطية فى المحلول :

يمكن إستخدام التبادل الأيوني لتعيين معامل النشاطية فى المحاليل الإليكتروليئية المختلطة. وهذه الطريقة المستخدمة مقترحة بواسطة فانسيلو Vanselow - 1932. وفى أبحاث السابقة يفترض نشاطية عناصر أيونات العد فى المبادل الأيوني وأنها تتناسب للكسر المولى للراتنج، ومع

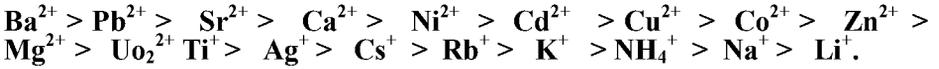
هذا الافتراض. النشاط الأيوني لأيونات العد ومتوسط معامل النشاطية للإليكتروليت فى الوسط المطلوب يمكن حسابه من قياسات إتزان التبادل الأيونى. " وعموما تلك الحسابات فى حد ذاتها غير دقيقة إلا إذا إعتبرنا حسابات خاصة ما بين المبادل الأيونى ووسط المحلول الذى يحتوى أيونات العد المقابلة ".
ويمكن تلخيص تأثير العوامل المختلفة كما يلى :

والمبادل يميل لتفضيل :

- أيونات العد الحاملة لتكافؤات عالية .
- أيونات العد بأقل عدد من الإماهة " لحجم مكافىء صغير " .
- أيونات العد التى لها إستقطابية عالية .
- الأيونات التى لها قابلية شديدة للتفاعل مع المجموعات الأيونية الثابتة فى المبادل أو مع الجسم النسيجى .
- الأيونات العد التى تساهم على الأقل فى عمل أو تكوين متراكب مع الأيونات المصاحبة .

ولهذا الغرض بالنسبة للكاتيونات فإن الإختيارية تأخذ الترتيب

لبعض الكاتيونات :



انظر الجدول (6). هذا الترتيب لأحادى التكافؤ وثنائى التكافؤ يمكن أن يتداخل فى المبادل ذو السعة العالية والمتوسطة والعالى الأربطة الداخلية (الشبكية).

وبالنسبة للراتنج القوى حيث نجد أن H^+ ربما يقع بين Li^+ ، Na^+ وبالنسبة للأحماض الضعيفة يكون وضع H^+ معتمد على القوة للحمض للمجموعة الثابتة. فمع المجموعة الكربوكسيلية يلاحظ أن H^+ مفضل عن Ti^+ .

وبالنسبة للأنيونات :

$\text{Citrate} > \text{SO}_4 > \text{Oxalate} > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{CrO}_4 > \text{Br}^- > \text{SCN}^- > \text{Cl}^- > \text{Formate} > \text{acetate} > \text{F}^-$.

فبالنسبة للراتنج القوى القاعدية ON- تقع ما بين الخلات والكلوريد، وبالنسبة للراتنج الضعيف القاعدية يلاحظ وضع OH- ربما أعلى من السترات، وهذا معتمد على المجموعة الفعالة الثابتة " Ionogenic group " بالطبع المتوالية لا تطبق بدون إستثناءات.

جدول (6): ثابت الإيزان الغير موديناميكي المنطقي . في الشكل Li - لراتج كاتيوني:

| Counter ion | Degree of crosslinking | | | Counter ion | Degree of crosslinking | | |
|--------------------|------------------------|--------|---------|------------------|------------------------|--------|---------|
| | 4% DVB | 8% DVB | 16% DVB | | 4% DVB | 8% DVB | 16% DVB |
| Li^+ | 1 | 1 | 1 | Mg^{2+} | 2.95 | 3.29 | 3.51 |
| H^+ | 1.32 | 1.27 | 1.47 | Zn^{2+} | 3.13 | 3.47 | 3.78 |
| Na^+ | 1.58 | 1.98 | 2.37 | Co^{2+} | 3.23 | 3.74 | 3.81 |
| NH_4^+ | 1.90 | 2.55 | 3.34 | Cu^{2+} | 3.29 | 3.85 | 4.46 |
| K^+ | 2.27 | 2.90 | 4.50 | Cd^{2+} | 3.37 | 3.88 | 4.95 |
| Rb^+ | 2.46 | 3.16 | 4.62 | Ni^{2+} | 3.45 | 3.93 | 4.06 |
| Cs^+ | 2.67 | 3.25 | 4.66 | Ca^{2+} | 4.15 | 5.16 | 7.27 |
| Ag^+ | 4.73 | 8.51 | 22.9 | Sr^{2+} | 4.70 | 6.51 | 10.1 |
| Ti^+ | 6.71 | 12.4 | 28.5 | Pb^{2+} | 6.56 | 9.91 | 18.0 |
| UO_2^{2+} | 2.36 | 2.45 | 3.34 | Ba^{2+} | 7.47 | 11.5 | 20.8 |

مبادلات أيونية بشكل وتركيب خاص :

من دراستنا السابقة، المبادلات الأيونية الخاصة ربما تختلف عن العامة. فمثلا المبادلات الأيونية العديدة الدوال - التي تحتوى على عدة مجاميع وكل مجموعة مستقلة بذاتها، وعملية الإختيارية تبعاً لنوع المجموعة والتي ربما تتفاعل مع عنصر دون الآخر.

فالمبادل الكاتيوني الثنائى الدالة بمجموعة سلفونية ومجموعة كربوكسيلية، فالمجموعة الضعيفة تفضل أيون الأيدروجين عن معظم العناصر الأخرى، ولكن المجموعة الأخرى القوية ربما تأخذ السلوك العكسى. وهذا يعنى أنه يوجد تضارب بين المجاميع الفعالة. فعند كسر منخفض لأيون H^+ ، نجد حيز لأيون الأيدروجين H^+ بواسطة المجموعة الكربوكسيلية. وما زالت المجموعة القوية محتفظة بأيون H^+ . والمبادل الأيوني يلاحظ أنه يفضل أيونات العد الموجودة لأقل كمية جزئية ويأخذ الشكل (S) متعرج، أنظر الشكل (18).

الشكل (18): تبادل أيون أيزوثيرم لمبادل كاتيوني ثنائى الدالة ومخلوط مبادل كاتيوني. اليسار مجموعة كربوكسيلية وسلفونية معا، والآخر اليمين - مجموعة كربوكسيلية فقط.

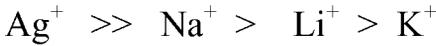
لاحظ أن منحنى الأيزوثيرم للتبادل H^+ / Ca^{2+} ، Na^+ ، على الراتنج الثنائى الدالة نجد أن الإختيارية إنعكاسية.

أنظمة منتظمة - متناسقة :

نفترض تبادل لأيون للصوديوم مقابل أيون البوتاسيوم، الليثيوم، الفضة. فالأنظمة تتبع قانون فعل الكتلة فى شكله البسيط وبدون معامل النشاطية.

$$\frac{m_A m_B}{m_B m_A} = K \frac{A}{B} = \text{constan } t$$

معامل الإختيارية ثابت، ولا يعتمد على نسبة كمية العناصر المنافسة
A، B. وتتبع الإختيارية.



$$K_{\text{Na}}^{\text{Aq}} = 335 , K_{\text{Na}}^{\text{Li}} = 0.46 , K_{\text{Na}}^{\text{K}} = 0.063$$

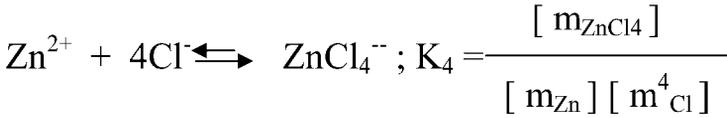
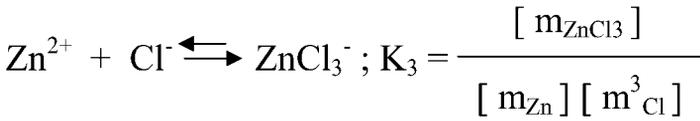
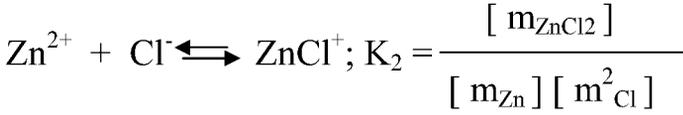
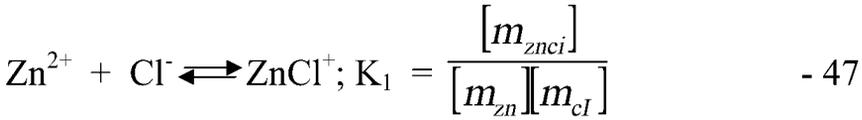
إتزانات تبادلية مشتملة عوامل متراكب :

يتأثر التبادل الأيوني والإمتزاز المتزن بشدة بواسطة تكوين المتراكب للعناصر الحرة المختلفة، أيونات العد، الأيونات المصاحبة، الجزيئات المتعادلة بواحد آخر. عملية تكوين المتراكب تعتبر عملية خاصة جدا يقرر بقوة الإختيارية للمبادلات الأيونية. مثل، فى فصل العناصر الأرضية النادرة بواسطة المبادلات الأيونية - بعمود الكروماتو جراف بناء على عوامل التراكب المتكونة...

وتوجد ثلاث حالات فى خصوصية الطريقة العملية المهمة:

- 1- تبادل لكاتيونات فى حالة إتزان مع المبادلات الكاتيونية فى وجود لمتراكبات أنيونية.
- 2- تبادل لكاتيونات متزنة لمبادلات أنيونية فى وجود لمتراكبات أنيونية.
- 3- إمتصاص متزن لجزيئات متعادلة أو أيونات مصاحبة ومكونة لمتراكبات مع أيون العد.

والمعالجة التحليلية لتبادل المتراكب الأيوني المتزن والموضوعة على تلك العلاقات معلومة لإتزان عناصر المتراكبات المختلفة فى المحاليل. تعين هذه العلاقات أولاً ثم بعد ذلك ننظر للحالة العامة والتي تبدوا من أول وهلة صعبة بناءً على ندرة التجربة. وسوف نتناول بالتفسير بعض الأمثلة، فمثلاً إتزان لمتراكب كلورو- زنك وتأثيرها على التبادل الأيوني $\text{Zn}^{2+}/\text{H}^+$ كما يلى:



كذلك خطوات تكوين المتراكب للأمونيا مع النحاس على النحو التالى:



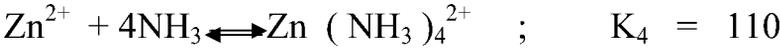
والمجموع الكلى لحساب ثوابت الإتزان تساوى 8.1×10^{12} . كذلك

من المعلوم أن النشادر متعادل NH_3 - ويحدث متراكب مع النحاس فقط بناء على الزوج الأيونى للنتروجين.

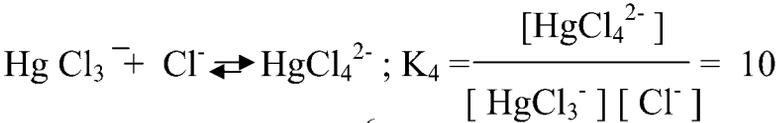
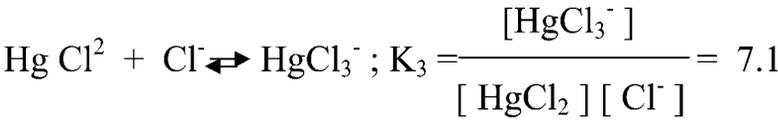
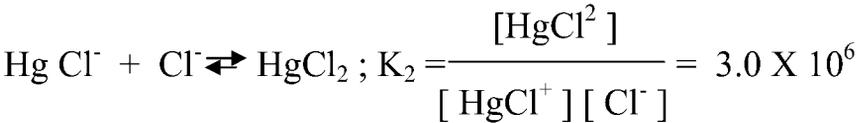
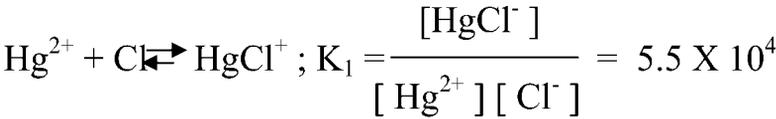
وأیضا نجد مع (Zn^{++}) ونلاحظ الإختلاف فى قيمة الثابت للإتزان

عن الأول .





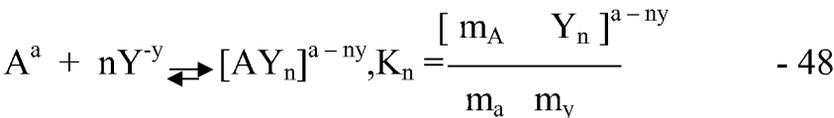
كما نلاحظ خطوات التكوين المتراكب الكلورو - زئبقيك على النحو التالي وكذلك لحساب ثابت الإتزان لكل خطوة من خطوات المتراكب.



$$K_n = 3.055 \times 10^6$$

وعموما الكميات **Kn** عبارة عن مجموع ثوابت إستقرار ييجرم **Bejerrum** للمتراكبات المختلفة. وتعتبر ثابتة عن أى فترة زمنية والمعادلة

47 يمكن أن تأخذ الشكل :



حيث الرموز الأسية تعبر عن التكافؤات. **n** - عدد موجب والعدد أقصى قيمة له كما هو واضح من المتراكبات السابقة هو 4 . والمعادلتين 47 ، 48 يمكن تطبيقها كما هو واضح بعد ذلك للعناصر الأخرى.

وتبعا للمعادلة (47) للزنك فى المحلول مساويا للمجموع الكلى لكل العناصر المحتوية للزنك لنحصل على:

$$M_{2n} = m_{Zn} + m_{ZnCl} + m_{ZnCl_2} + m_{ZnCl_3} + m_{ZnCl_4} \quad -49$$

$$= m_{Zn} [1 + m_{Cl} X K_1 + m_{Cl}^2 K_2 + m_{Cl}^3 K_3 + m_{Cl}^4 K_4]$$

$$M_A = m_A \sum_{n=0}^N (m_Y K_n) \quad - 50$$

ومن المعادلة 48 ، 50 تصبح المعادلة :

$$X_j = \frac{M_A Y_j}{M_A} = \frac{(m_Y)^j K_j}{\sum_{n=0}^N m_Y K_n} \quad - 51$$

يعتبر هذا الكسر دالة تركيز m_Y لعامل التراكب، فلو أن my صغيرة فالجزئية (my) أقل من j وهو السائد فى مقام المعادلة .

$$\bar{M}_A = \bar{m}_A = K_B^A m_A \left(\frac{\bar{m}_B}{m_B} \right)^n \quad - 52$$

وبفرض أن B - أحادية التكافؤ، وتحت تلك الظروف، تختزل المعادلة 52 إلى :

$$M_A = \frac{K_B^A (m_A / m_B)^a}{1 + m_Y K_n} \quad - 53$$

حيث هنا زيادة التركيز يزداد الكسر X_j (بالطبع هذا لا يطبق على $J=0$) ومن ناحية أخرى لو أن m_Y كبيرة، تكون الجزئية my أعلى عن J السائدة فى المقام. وهنا بزيادة فى تركيز الأنيون يعطى نقص شديد للكسر X_j وهذا لا يطبق على $J=N=4$ مرحلة التشبع. إذا يعتمد تركيز الأنيون الحر على مدى تكوين المتراكب.

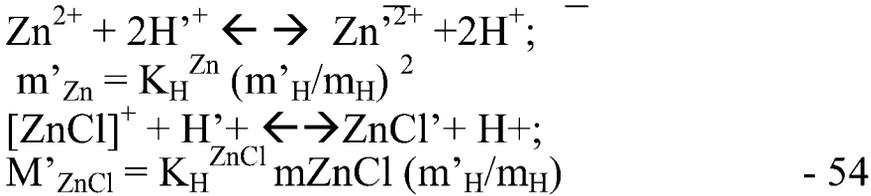
إتزانات بمعادلات كاتيونية فى وجود متراكب أنيونى :

المبادلات الكاتيونية والتي تم تناولها فى هذا الفصل لمحلول متزن مع محلول يحتوى لإثنين أو أكثر من الكاتيونات وتراكب أنيونى واحد

وهذه تمت دراستها. وأما السلوك الأكثر تعقيدا لأنظمة بتكوين متراكبات لإثنين أو أكثر. وسوف نتناولها فيما بعد.

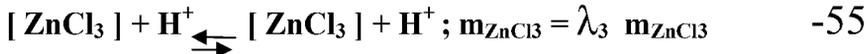
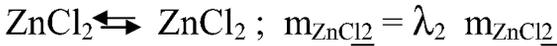
إتزان تبادلي أيوني بتكوين متراكب لواحد كاتيون :

هذه الأنظمة مثل أنظمة Zn^{2+}/HCl مبادل كاتيونى. بمعنى كاتيون واحد فقط Zn^{2+} لتكوين المتراكب. وبالطبع تأثير تكوين المتراكب واضح. فالتركيز العالى للأيونى الحر، الأكبر للكسر الكاتيون A الموجود فى الشكل للمتراكب لأدنى شحنة موجبة أو على الأقل شحنة سالبة. إذا ستختزل نسبة ميل المبادل للعنصر A وبالتالي بفضل المبادل الأيونات ذات الشحنة الموجبة العالية، وبالتالي تكون الإختيارية للعنصر B عندما يحدث تراكم قوى Y للعنصر A والعلاقات الكمية يمكن اشتقاقها على الشكل الآتى: تبادل أيونى للكاتيون Zn^{2+} والمتراكب $ZnCl^+$ لأيون عد منافس H^+ على النحو التالى:

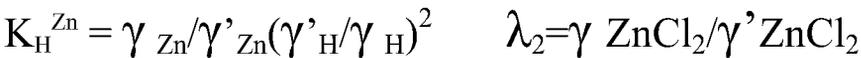


والإتزان الممتص للمتراكب المتعادل $[ZnCl_2]$

والإليكتروليت $[ZnCl_3]$ ، $H_2[ZnCl_4]$ مع أنيونات المتراكب هي:



والمقادير K_H ، K_H فى المعادلة (54) هما قيم لمعامل الإختيارية المولالية لعمليات التبادل الأيونى والمقادير λ_2 فى المعادلة (55) هى معاملات التوزيع المولالى للمتراكبات ولو أن تأثير ضغط الانتفاخ يشتمل معاملات النشاطية بإستخدام تعاريف النشاطية، فتكون الاختيارية ومعاملات التوزيع كما حسبت من المعادلات الآتية :



$$K_H^{ZnCl} = \gamma_{ZnCl} / \gamma'_{ZnCl} (\gamma'_H / \gamma_H)^2$$

$$\lambda_3 = \gamma_{ZnCl_3} / \gamma'_{ZnCl_3} (\gamma'_H / \gamma_H) m_H / m_H$$

$$\lambda_4 = \gamma_{ZnCl_4} / \gamma'_{ZnCl_4} (\gamma'_H / \gamma_H)^2 (m_H / m_H)^2 \quad - 57$$

$$b[AY_n]^{a-ny} + (a-ny) B^b \rightleftharpoons b[AY_n]' + (a-ny)B^b$$

$$(m'_{AY_n})^b = K_B^{AY_n} (m_{AY_n})^b (m'_B / m_B)^{a-ny} \quad - 58$$

وبالتالى عموما الاتزانات المعادلات 54 ، 55 يمكن كتابته :-

$$B [AY_n]^{a-ny} + (a-ny) B^b \rightleftharpoons b [AY_n]^{a-ny} + (a-ny) B^b$$

$$K_B^{AY_n} \equiv (\gamma_{AY_n} / \gamma'_{AY_n})^b (\gamma'_B / \gamma_B)^{a-ny} \quad - 59$$

حيث المعامل K_B يعين بواسطة :-

$$K_B^{AY_n} = \left(\frac{\gamma_{AY_n}}{\gamma'_{AY_n}} \right)^b \left(\frac{\gamma'_B}{\gamma_B} \right)^{a-ny} \quad - 60$$

و $Z_B \equiv b$ تكافؤ المنافس (H^+ - المنافس)، ومن المعادلة 60 والمعادلة 59 تساعد فى التبادل الأيونى للحر والكاتيونات المترابطة وكذلك للإمتصاص المتعادل والمترابكات الأنيونية، تلك إذا حقيقة، ومهما يكن تعنى معاملات الإختيارية لعمليات التبادل الأيونية.

طرق معمليه : Experimental methods

تقاس عادة الإتزانات مع المبادلات الأيونية بوسائل بسيطة. عدة عمليات قياسية لقياس الانتفاخ، الإمتصاص يمكن التعرض لها فى هذا القسم، وللتوضيح أكثر للقارىء يرجع إلى مراجع أخرى. وللكاتب له بعض من تلك المراجع.

التكيف والتخزين - الملائمة و

المبادلات الكاتيونية والأنيونية يمكن تكيفها لتلائم بواسطة عدة معالجات هيدروكسيد الصوديوم وحمض الهيدروكلوريك، بين تلك السلسلة يجب غسل المبادل بالماء، مع غسيل آخر بواسطة إيثانول، لإزالة المواد العنصرية، والأفضل حمض الهيدروكلوريك - الكحولى. خصوصا للمبادل الكاتيونى بمحلول ثيوسيانات، إدينا أو عامل مترابك آخر.

قبل إجراء التجارب يجب :

أولاً: نخل المبادلات بمناخل خاصة قياسية لإجراء تقدير السعة لكل مرحلة من مراحل النخل القياسية .

ثانياً: يخزن الراتج فى محلول مخفف من كلوريد الصوديوم. فى معظم المبادلات الأيونية ربما ينمو بعض النظريات. ويجب غسل الراتج بالفينولات أو الثايمول من وقت لآخر.

يعتبر الكاتيون أكثر ثباتا والأفضل فى الشكل الصوديومى، وبالنسبة للأنيون فى الشكل الهيدروكسيدى.

الإتزان والفصل من المحلول :

عادة لكى تجرى بعض العمليات مثل الإمتصاص، الإتزان، الانتفاخ. تضع المبادل الأيونى فى عمود، ثم يمرر المحلول على المبادل حتى الوصول إلى الإتزان. وذلك بأخذ واحد جرام راتج ثم يضاف 50 مل من المحلول، تعاد التجربة عدة مرات حتى الوصول لأن يكون المحلول بعد الإمرار مساويا فى التركيز لما قبل مروره بدون تغيير.

يجب أن تؤخذ عدة أزمنة حتى الوصول إلى حالة الإتزان، بالنسبة للراتجات القوية سواء أكانت كاتيونية أم أنيونية ونسبة ترابط %4 DVB وحتى %10. فزمن الغمر 30 دقيقة. وبالنسبة لأكثر من 25 حجم وحتى 50 حجم. وبعد الوصول إلى حالة الإتزان يفصل المبادل من المحلول إما بالترشيح أو بالكشط . والأفضل لإزالة كمية السائل المتصقة وذلك الطرد المركزى. ولتجنب فقد المذيب بالتبخير، يجب أن تغلق فوهة الأنبوبة ويجب أن تحتوى بعض نقاط المحلول. ويستمر الدوران لمدة تتراوح من 5 وحتى 30 دقيقة.

تعيين الماء أو سعة المذيب :

تؤخذ العينة من المبادل ووضعه فى ماء مقطر لمدة 24 ساعة ثم بعد ذلك تفصل العينة وتجفف فى مجفف فى وجود حمض كبريتيك مركز

أو فوق كلوريد الكالسيوم الامائى ثم يوزن المبادل مرة أخرى وإيجاد الفرق بين الوزنين لإيجاد كمية الماء الممتصة بواسطة المبادل. ثم إيجاد السعة كما ذكر سابقا. سواء للمبادل الكاتيوني أو الأنويوني.

تعيين الحجم والكثافة :

يمكن تعيين الحجم والكثافة للمبادل الأيوني عند الإتران فى المحلول بتقنيه الثقل النوعى **Specific gravity bottle** نأخذ المبادل الأيوني والمحلول فى حالة إتران، ثم نزنه وهو فى حالة الانتفاخ. ثم غلا القنينة بالمحلول، وتضع المبادل بعد ذلك فى القنينة ليستقر فى قاع القنينة. وبعد الوصول إلى حالة الإتران، تزن القنينة. حجم المبادل الأيوني V هو إذا:

$$V = V_b - \frac{Q_b - Q}{P} \quad - 61$$

V_b - حجم القنينة، Q_b - وزن إحتواء القنينة، Q - وزن المبادل المبلل
 P - كثافة المحلول، P - كثافة المبادل يمكن أن تعين بالعلاقة الآتية :

$$P = \frac{Q}{V}$$

تعيين الحجم والكثافة للمبادلات الأيونية الجافة وغير التامة الانتفاخ، فى مثل تلك الظروف يتطلب إستخدام سائل ليس له تأثير على المبادل ولا يؤدي إلى بلل أو انتفاخ للمبادل. لمثل تلك العملية تؤخذ الهيدروكربونات الطويلة السلسلة (الإليفانية) مثل أوكتان عادى وإجراء العملية تتم كما ذكر. لما مضى. وحجم المبادل الأنويوى الدائرى المنتظم يمكن قياسه مباشرة بواسطة نصف القطر بالميكروسكوب وهو ميكروسكوب يعرف بالميكروسكوب المنزلق.

