

الباب الثامن

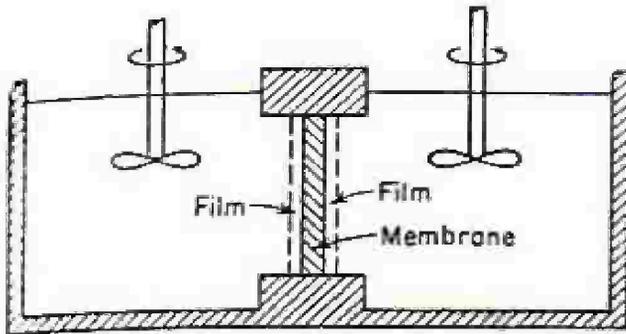
أغشية المبادلات الأيونية

Ion Exchanger Membranes

منشأ المبادلات الأيونية حديثا: هو التحضير لتلك الأغشية في المنتصف الآخر من القرن العشرين. وبالرغم من ذلك، نظريات الأغشية متقدمة عن أي نظام تبادل لأيوني آخر ويمكن احتوائها لأسباب جيدة لمعظم الظواهر المعقدة. والمعالجات الوصفية الدقيقة هنا أساسا موضوعة على الأبحاث الأولية المتقدمة. وخصوصا الصفات الكهروكيميائية، ومحاولات عديدة أجريت على الأغشية الحيوية كنماذج، وفي التقنية الكيميائية، التحضيرات الكيميائية والمقاومة الميكانيكية لأغشية المبادل الأيوني قد فتحت أفقا جديدة لأعمال أو لعمليات جديدة، والتي كانت بعد ذلك جيدة، وعلى العموم ما زالت التطبيقات العملية توافق النظريات.

والأساس في هذا الفصل هو إعطاء صورة تفصيلية عن كل النظريات المختلفة لوصف السلوك لأنظمة الأغشية. والمعالجة هنا أساسا مفيدة لتقريب بسيط. وكل الظواهر الموصوفة في هذا الفصل ما هو إلا غشاء فاصل بين محلولين - شكل (1). فلو كان المحلول موجود بكمية كبيرة، فالنظام سيصل إلى حالة اتزان شبه ثابتة، وتصبح العمليات في الأغشية مستقلة عن الزمن. . .

والمناقشة في هذا الفصل عن مواضيع هذا الباب محددة.

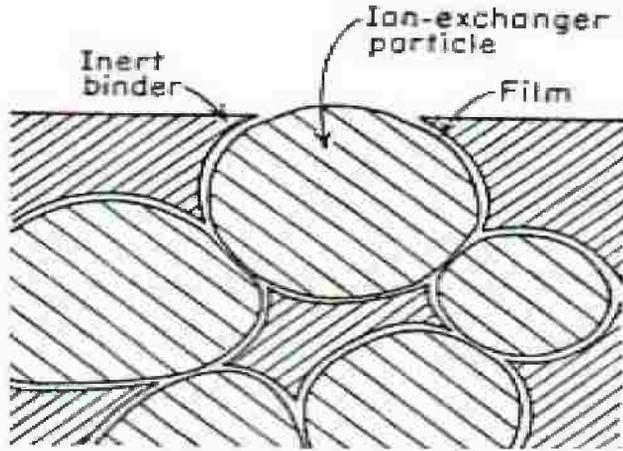


شكل (1): خلية غشاء مزودة بغشاء بين محلولين لهما مقلب. والتقليب لا يؤثر على التصاق فيلم نيرنست على سطح الأغشية.

الصفات الخاصة لأغشية المبادلات الأيونية:

Characteristic properties of ion- exchanger membrane

الغشاء: طبقا للتعريف، هو فيلم صلب أو سائل أو سطح بسمك صغير. ففي أغشية المبادلات الأيونية. تعاريف كثيرة تناولت للاستخدام. وهى تشتمل لأي مواد تمتلك صفة تبادل أيونى، بصرف النظر عن الشكل الهندسي، التي يمكن استخدامها كفاصل بين محلولين. والعديد من المبادلات الأيونية الشائعة من الأغشية هى قرص - سطح بسمك 1 مم. وعلى أي حال حبيبات أحادية يدفع إلى الإطار، تعرف بالأغشية، وفى بعض المواد للتجارب تستخدم شرائح لتبادل أيونى متصلة بالمحلول فقط عند نهايتي المحلول وتعمل مبادلات الأغشية كحائط فاصل بين محلولين بصفات كيميائية وكهروكيميائية للمبادل. والمهم لتلك الصفات المعلومة هي الفرق في السماحية الاختيارية لأيونات العد، والأيونات المصاحبة والجزئيات المتعادلة والاتصالية الكهربائية العالية لها. وعند الاتصال مع المحاليل الإليكترولتيية لتراكيز مخففة أو متوسطة، حيث تحتوى الأغشية على العديد من أيونات العد ولكن بأيونات مصاحبة منخفضة نسبيا (استثناء دونان)، أيونات العد تجد صعوبة جزئية في المرور خلال الغشاء من جانب لجانب آخر. ولكن تستثنى الأيونات المصاحبة التي تجد صعوبة للمرور خلال الغشاء بشدة، وبالتالي فإن الأغشية تسمح لاختيارية أيون العد. يستخدم نوعين مختلفين من أنواع المبادلات الأيونية للأغشية أحدهما متجانس والآخر غير متجانس. فالمتجانس أيون متبادل جل ملتصق في شكل قرص أو شريحة، وتركيبته لراتج تبادل أيونى عادى، وهذا يعنى أن المبادل من هذا النوع عبارة عن الغشاء. والأغشية غير متجانسة التي تتكون من حبيبات لتبادل أيونى محمولة ومغموسة في حامل (خامل) مثل عديد الإستايرين، عديد فينيل الكحول وعديد إيثيلين - شكل (2).



شكل (2): تركيبة أغشية المبادلات الأيونية غير المتجانسة يلاحظ أن جسيم المبادل معلق في حامل حامل.

ومقاومته الميكانيكية عالية، ولكن صفاته الكيميائية مثل الاتصالية أو فعل الحمل ليست جيدة كما في النوع الآخر. ومع التحضيرات الحديثة للأغشية المتجانسة أبدت بصفات محسنة. وبالنسبة في الأبحاث العلمية تستخدم المتجانسة وهي المفضلة بسبب التركيبة الموحدة في الشكل.

نماذج ووسائل نظرية : Models and Theoretical Approaches

نظرية التيار لأنظمة الأغشية يمكن أن تنقسم إلى ثلاثة أو أكثر لمجاميع محددة، كل مجموعة مختلفة عن الأخرى وعلى أي منهما. نظريات المجموعة الأولى التي تعتبر الغشاء كسطح فاصل قاطع لسطحين متجاورين ويضع بعالية مقاومات مختلفة لمرور الجزيئات المختلفة والأيونات، والقوة المؤثرة لنقل الجسيم عبر الغشاء هي الفرق بين الجهد الكيميائي بين السطحين الملامسين.

النظرية الثانية :

هي اعتبار الغشاء شبه متجانس لسماكة متناهية، وهذه القوة الناقلة هي التدرج الموجود لفرق الجهد الكيميائي العام في الطبقة. وربما أيضا الحمل الذي يساعد نقل الجسيم خلال الغشاء.

النظرية الثالثة :

وهنا نعتبر الغشاء لسلسلة من حواجز لفرق الجهد، و سطح الغشاء متوسط التجانس ويتكون من شبكية خاصة غير منتظمة، وبسبب احتمالية عالية لوجود الجسيم في مواضع بين بدايات الأنشطة. وينشأ ناقل الطاقة من الفرق بين احتمالية الانتقال في الاتجاه الانعكاسي العادي إلى الغشاء. هذه النظرية تعطى نفس النتيجة كما في النظرية الثانية.

نظرية المجموعة الأولى: كما هو ملاحظ تكتسب صفة متقدمة خاصة بسبب بساطتها نسبيا. وعلى أي حال بالنسبة لأغشية التبادل الأيوني في أغلب الأحيان تكون غير ملائمة. وتتناول المعالجة في هذا الجزء خصوصا وهو حدوث عمليات خلال الغشاء، ولهذا الغرض تعتبر نظرية المجموعة الثانية هي الاختيار المناسب.

وأهم ما في المجموعة الثانية أنها موضوعة على شبه ديناميكا حرارية أو على عمليات انعكاسية للديناميكا الحرارية. والفرق الأساسي بين هذين التقريبيين فيما بعد تتم مناقشته. ولكن هنا يكفي لنذكر شبه الديناميكا الحرارية التي يمكن أن تستخدم فقط لحساب جهد الغشاء للعمليات الانعكاسية. وأيضا إيجاد فيض العناصر المختلفة، وزيادة على ذلك أن شبه الديناميكا الحرارية هي محددة لأنظمة أيزو حرارية، بينما الديناميكا الحرارية اللانعكاسية ليست كذلك.

والديناميكا الحرارية اللانعكاسية تستخدم فقط لوصف ظاهرة الغشاء بطول الخطوط إما بنظرية المجموعة الأولى أو الثانية. ونظام المعادلات الخاصة لفيض العناصر المختلفة، والتيار الكهربائي والحرارة المطبقة وبعض من معاملات هذه المجموعة من المعادلات يمكن إهمالها باستخدام علاقات أونساجر Onsager، إذا من الممكن التنبؤ لكل ظواهر الغشاء من عدد محدد من القياسات فقط.

ويمكن تلخيص المعادلات والمعادلات كما يلي: الفيض الكلي J_i للعناصر (i) يمكن تقييدها لثلاث أجزاء إضافية. فيض الانتشار $(J_i)_{diff}$ المستتجة بواسطة تدرج الجهد الكيميائي للعناصر، انتقال التيار $(J_i)_{ele}$ ومن تدرج الجهد الكهربائي، وفيض التحول $(J_i)_{con}$ بواسطة الحمل. وفيض الانتشار إذا :

$$(J_i)_{diff} = - D_i C_i \text{ grad } U_i = - D_i (\text{ grad } C_i + C_i \text{ grad in } f_i)$$

حيث u_i - الجهد الكيميائي للعناصر (i) ، f_i - معامل النشاطية المولارية للعناصر (i) هذه العلاقة مختلفة عن العلاقات السابقة في تأثير معامل النشاطية حيث تؤخذ صراحة في الحسبان. والنشاطية تعين من المعادلة :

$$U_i (P, m) = U_i^\circ + RT \ln a_i$$

(تشتمل على تأثير الضغط أيضا)

ويكون الانتقال الكهربائي هو :

$$(J_i)_{ele} = -U_i Z_i C_i \text{ grad } \phi = D_i Z_i C_i \frac{\mathcal{J}}{RT} \text{ grad } \phi$$

ويكون إذا الانتقال بالحمل هو :

$$(J_i)_{con} = C_i b$$

حيث (b) - معدل الحركة لنقل مركز السائل، وبالتالي يكون

المجموع الكلي للفيض هو:-

$$J_i = (J_i)_{diff} + (J_i)_{el} + (J_i)_{con}$$

وبالجمع :

$$J_i = -D_i (\text{ grad } C_i + Z_i C_i \frac{\mathcal{J}}{RT} \text{ grad } \phi + C_i \text{ grad in } f_i) + C_i b \quad - 2$$

هذه المعادلة تعتبر محددة عن معادلة نيرنست - بلانك (38) في الباب

السادس المستخدمة للحركة في التبادل الأيوني، حيث أنها تشتمل على

معامل النشاطية والحمل. والحالة المحدودة لهذه المعادلة هي المعادلة (3)

في الباب السابع والمستخدم لأنظمة بدون تدرج في التركيز، حيث الأجزاء واحد، وثلاثة مختلفان.

والمعادلة هنا مستخدمة لكل العناصر المتحركة في النظام لمجموعة الفيض، ومعادلة واحدة لكل العناصر المقيدة للتعاقد الكهربى هي:-

$$\sum Z_i \bar{C}_i + \omega X = 0$$

علاوة على ذلك: يلاحظ أن الفيض متعلق بكثافة التيار بالعلاقة :

$$I = \mathfrak{S} \sum_i Z_i J_i$$

وهاتين العلاقتين تم معرفتهما مسبقا.

عمليا: يصل النظام لحالة شبه مستقرة لو أن حجم المحلول كثيرا من حيث أن التغير في التركيز لا يذكر مع الزمن ومع عبور الأيون لداخل الغشاء. وعليه فإن الحالة مستقرة أو شبه مستقرة، والتركيز حينئذ مستقل عن الزمن. وتبعاً للمعادلة (4) الباب السادس.

$$D_i U J_i = 0$$

الانتشار خلال الأغشية : Diffusion across membranes

الصورة الواضحة لأغشية التبادل الأيونى هو الفرق الكبير في نفاذية أيونات العد والأيونات المصاحبة، النفاذية الاختيارية **Permsselectivity** - وإضافة لذلك، يوجد فرق كبير في مقاومة الغشاء للانتشار الإليكترولىتى وغير الإليكترولىتى.

وعملية الانتشار للعناصر الأيونية خلال الغشاء ليست ظاهرة مستقلة فأى فيض أيونى يعطى شحنة كهربية. وفى غياب التيار الكهربى تلك الشحنة الكهربية المنتقلة يجب أن تتزن بواحد لفيض أيونى آخر. وهذا التعويض للفيض يحمل تقريبا بواسطة تدرج الجهد الكهربى (جهد الانتشار) المبنى على عمليات الانتشار. وبالتباين، لا يدخل الانتشار لغير الإليكترولىت عملية نقل لشحنة وعليه يتم تزواج مع فيض آخر. هذه الصفات أثر لفيض جهد الانتشار على الغشاء وعلى النفاذية الاختيارية لأيونات العد وهي المفتاح لفهم ظاهرة الانتشار في أنظمة الغشاء.

و سلوك النظام في بعض الحالات، فالتعيين ليس محصورا بواسطة الحدوث خلال الغشاء. وفى وسط المحلول، علما أن مستوى التركيز

سيظل موحد (ثابت) بناء على التقليل، فعملية الرج للمحلول لا يؤثر على سطح انتشار سائل نيرنست " الفيلم الملاصق للغشاء". فمعدل الانتشار الكلى من وسط المحلول على أحد الجوانب لوسط المحلول على الجانب الآخر قد يحكمه الانتشار بواسطة الغشاء أو بالفيلم "تحكم انتشار غشاء أو تحكم انتشار فيلم على التوالي". وليس فقط ميل الانتشار، بل أيضا فرق الجهد الكهربائي بين المحاليل، كما أن الاهتزاز ليس كافيا بشدة للتغلب على تحكم انتشار الفيلم. والمعالجات النظرية لتلك الحالات يجب أن تشمل تأثير الفيلم أيضا .

ومن ثم نفترض أن سطح الغشاء يحتوى على عدة أسطح ومتوازية واحد مع الآخر والمقطع العرضي موحد الشكل، وهذه هي الحقيقة للأقراص، للفائف والأسطوانيات وكل الألياف تعتبر لأسطح الغشاء (انتشار أحادي الأبعاد) وثابت عند حالة الثبات. إذا يمكن استخدام قيمة مطلقة بدلا من الناقلات أو الحمل والمعادلة التفاضلية d / dx (حيث $d -$ متغير فراغ عادي لسطح الغشاء) بدلا من التدرج.

الانتشار الذاتي والانتشار الأوتوبيك: " Isotopic " النظائر

المتساوية الخواص:

أولا: لتفسير الانتشار الذاتي للعناصر الثابتة (أيون العد، أيون المصاحب، غير الإليكتروليت) خلال الغشاء لنظام عند الاتزان. والانتشار الذاتي لهذا النظام يعين الانتشار لجزيئات العناصر من وسط المحلول على أحد جانبي الأغشية إلى وسط المحلول للجانب الآخر، وبالطبع، الانتشار الذاتي يحدث بتلقائية، وفي كلا الاتجاهين.

نعتبر فيض جزيئات (ترمز لها A) من اليسار إلى اليمين على جانبي الغشاء، حيث النظام في حالة اتزان، ولا يوجد تدرج لمعامل النشاطية، الجهد الكهربائي، الضغط، ولا حدوث حمل. لذا فإن معادلة الفيض للجزيئات (A) تختزل إلى :

$$J_A = -D \frac{dC_A}{dx} \quad - 4$$

حيث D - معامل الانتشار الذاتي للعناصر في المعادلة، هذه المعادلة تربط كلا من الغشاء والفيلم. وأيضا في حالة الثبات للمعادلة (3)، والفيض يعتبر متساو في الغشاء والفيلم. وبتكامل المعادلة (4) ومساواة الفيض في الغشاء والفيلم لتعطى :

$$J_A = -D \frac{C - \bar{C}_A}{\delta} = D \frac{\bar{C}_A - \bar{\bar{C}}_A}{\delta} = D \frac{C''}{\delta} \quad - 5$$

حيث تشير الرموز الفوقية⁽¹⁾،⁽¹¹⁾ جانبي الغشاء يسارا ويمينا والفيلم على التوالي. والكميات التي تأخذ شرطة تمثل أسطح الغشاء، δ - سماكة الفيلم، d - سماكة الغشاء، C - تركيز العناصر في المسألة. أنظر الشكل (3).

وشرط الاتزان عند خطى السطح (لا توجد مقاومة داخلية للانتشار) هي :

$$\bar{C}_A / C = \bar{\bar{C}}_A / C \quad C''_A / C = \frac{\bar{C}''}{C} \quad - 6$$

وعموما بالنسبة لسماكة الفيلم، وجدت دراسة مفصلة حققت بواسطة ماكاي Mackay 1959 .

ومن المعادلات (5، 6) نحصل على فيض الانتشار الذاتي :

$$J_A = \frac{\bar{D} \bar{C}}{d (1 + 2 \bar{D} \bar{C} \delta / DCd)} \quad - 7$$

والمعادلة الأخيرة (7) تطبق على كل العناصر المتحركة، ولا يوجد أي شيء إما أيونات عد، أيونات مصاحبة، غير إليكتروليت. وبالنسبة لتصور الفيلم ففي العملي يقاس الانتشار الذاتي بتمييز العناصر في المسألة بمكشاف نظائر يضاف إلى المحلول على أحد جانبي الغشاء.

ويمكن أن نرى من المعادلة (7) أنها تطبق لانتشار العنصر الإستكشافي في الأنظمة المتزنة، عندما C في المقام وقد تؤخذ لتركيز عنصر الاستكشاف في حيث الغشاء مميز عند الاتزان مع المحلول المميز.

شكل (3)

خطوة معدل التعيين :

يمكن أن يحكم معدل الانتشار الذاتي بواسطة الانتشار إما خلال عبور الغشاء أو عبور الفيلم، والمعيار الذي يبين طبيعة خطوة معدل التعيين يمكن أن تشتق من المعادلة (7) وهى :

$$\frac{D C d}{D C \delta} \gg 2$$

$$J_A = \frac{\overline{D C}}{d}$$

- 8

$$\frac{D C d}{D C \delta} \ll 2$$

$$J_A = \frac{\overline{D C}}{2 \delta}$$

الحالة الأولى يرى تماما بأنه تحكم انتشار غشائي. والحالة الثانية يرى على أنه تحكم انتشار فيلم. وفى ذلك نجد أن خطوة معدل التعيين معتمدة على قيمة أبعاد النموذج $DCd / \overline{D C} \delta$ كما نلاحظ تحكم بالفيلم يعزز بمعامل انتشار عال في الغشاء، وسماكة صغيرة للغشاء وتقليب المحلول غير فعال (في سماكة الفيلم) وقيمة منخفضة للمعدل C / \overline{C} لتركيز العناصر في المحلول والغشاء. هذا الوضع مشابه كما في حركية التبادل الأيوني وامتزاز الحبيبات.

وفى نموذج نظام أغشية التبادل الأيوني

$$\delta = 0.003 \text{ Cm}, \quad d = 0.1 \text{ Cm}, \quad D/\bar{D} \approx 5$$

فيكون الحاصل $\delta = 3 \times 10^{-3} \text{ Cm}$ تأخذ الرتبة من 100 وحتى

200. هذه النتيجة تقريبا موحدة لكل العناصر. ونسبة القيمة لتلك النسبة تعتمد بشدة على طبيعة العناصر المختلفة الموجودة. فبالنسبة للعناصر الأيونية المصاحبة يكون التركيز في المبادل الأيوني صغير عنها في المحلول، والنسب C/\bar{C} دائما أقل عن الوحدة وتصبح كبيرة جدا مع تخفيف المحلول. ومن هنا لو أن المحلول تم تقليله باستمرار فيكون انتشار الفيلم هو المحكم للمعدل فقط، تحت شروط قوية، وبالنسبة لمحلول غير الإليكتروليت، تكون C/\bar{C} غير بعيدة عن الوحدة، واعتمادها ضعيف على التركيز C/\bar{C} صغيرة عن الوحدة، وصغيرة جدا عندما يكون المحلول مخففا. وهنا الانتشار بالفيلم هو المحكم تماما. كما في تبادل أيونات العد مع الحبيبات، ولنفس الأسباب الفيزيائية، حيث يكون الانتشار بالفيلم معزز بالتركيز العالي للمجموعات الأيونية الثابتة وبمحلول مخفف التركيز. فلو أن (x) في الغشاء حوالي 5N أو أكثر فالتحكم بالانتشار عند تركيز يساوى 10^{-2} N (في المدى $\bar{C} \approx X$).

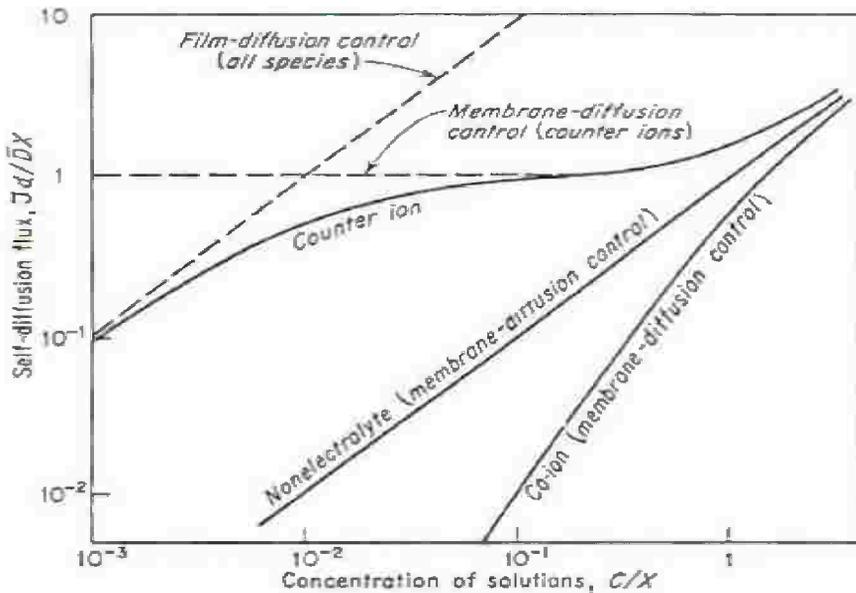
فيض الانتشار الذاتي والنفادية الاختيارية :

عندما يكون تركيز المحلول مخفف جدا وتركيز المجموعات عالية فتكون النفادية للأغشية، لأيونات العد، والأيونات المصاحبة لغير الإليكتروليت مختلفة وواضحة، فطبقا للمعادلة (8)، يكون فيض الانتشار الذاتي خلال انتشار غشاء - غشاء يصبح هو معدل التحكم ويتناسب مع معدل الانتشار الذاتي وتركيز العناصر في الغشاء وعكسيا مع سماكة الغشاء. ولو اعتبرنا أن التركيز لأيونات في الغشاء

عالية عن المحلول، فيكون فيض الانتشار الذاتي لأيون العد كبير
 ومستقل عمليا عن التركيز للمحلول. ففي هذا النطاق من التركيز:
 يكون الفيض خلال أغشية التبادل الأيوني بالشروط الآتية:

$$D = 2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Sec} , \quad 5 \times 10^{-3} = x = 5N, 0.1 \text{ cm} \approx d$$

برتبة 10^{-7} مكافئ لكل ثانية وغشاء سم² " المقطع العرضي". ويكون
 فيض الانتشار الذاتي لأيون المصاحب صغيرا وينخفض مع تخفيف
 المحلول - شكل (4) عندما يكون تركيزه صغيرا في الغشاء، وأيضا
 استثناء دونان أيضا صغير جدا. ومع أغشية مماثلة بصفات سابقة،
 يكون تركيز الأيون المصاحب في الغشاء عند الاتزان بتركيز $0.1N$
 لمحلول برتبة قدرها $10^{-3}N$ إلى $10^{-2}N$.



شكل (4): انتشار ذاتي لأيونات عدة وأيونات مصاحبة والإليكتروليت خلال الغشاء وتم حساب المنحنيات
 بالنسبة $200 = Dd / \bar{D}$ أيونات أحادي التكافؤ، مساوية لحرية كل الأيونات، معامل النشاطية مساويا
 للوحدة وفيض الأيونات المصاحبة، واللا إليكتروليت محكم بالانتشار الغشائي تماما، بينما يتغير فيض أيون
 العد من انتشار الفيليم إلى تحكم انتشار الغشاء

وهنا يكون فيض الأيون المصاحب تقديريا بقيمة أقل عن أيون العد
 بثلاثة أضعاف تقريبا. وعلى العموم تركيز أيون غير الإليكتروليت له

نفس قيمة الرتبة في المبادل وفي المحلول، فيما عدا حدوث تأثير خاص يؤدي إلى امتزاز أو عدم امتزاز.

ويكون فيض الانتشار الذاتي إذا لغير الإليكتروليت يتناسب مع تركيز المحلول تقريبا شكل (4).

فمثلا في غشاء بصفات معلومة. عند تركيز 0.1m في المحلول فيكون فيض الانتشار الذاتي بقيمة 10^{-9} وحتى 10^{-8} مول لكل ثانية و سم² مقطع عرضي .

ويعتبر الوضع معقد بالنسبة لمبادلات ذات غشاء تبادل أيوني ضعيفة الحمضية والقاعدية. أنظر الشكل (4) حيث يلاحظ أن فيض الانتشار الذاتي دالة لتركيز المحلول.

معامل النفاذية p_i هو كمية ظاهرية للعناصر (i) ويعين بهذه العلاقة :

$$J_i = P_i \frac{\Delta C_i}{d} \quad - 9$$

حيث أن ΔC_i الفرق بين التركيزين على جانبي الغشاء لأيون العد والأيون المصاحب والذي يعرف بالاختيارية النفاذية، والنفاذية الاختيارية للغشاء هي :

$$\pi_A = \frac{Z_A(t_A^o - t)}{1 - Z_A t_A} \quad - 10$$

حيث π_A - النفاذية الاختيارية، $-Z_A$ تكافؤ العناصر، $-t_A$ عدد الانتقال لأيون العد. والنفاذية تعتمد على طبيعة كل من أيون العد، الأيون المصاحب وتركيز المحلول، والنفاذية الميثالية تعنى عدم وجود أيون مصاحب، وعليه $-\pi_A$ تساوى الوحدة.

Time lag

زمن التباطؤ:

هو الزمن المنقضي الذي تستغرقه العناصر المنتشرة للوصول إلى حالة الثبات خلال السطح. والقيمة المنتهية لحالة الثبات للفيض هي حوالي 3% من الزمن.

$$t_a = 0.42 \frac{d^2}{D} \quad - 11$$

والقيمة العددية في المعادلة (11) تعتمد على الممر الخاص الموصل إلى حالة الثبات. وبرسم الكمية المنتشرة مقابل الزمن شكل (5) فالزمن المقابل هو: الجزء المقطوع الممتد لحالة الثبات مع محور الزمن. والزمن هو:

$$t_e = \frac{d^2}{6D} \quad -12$$

فزمن التباطؤ: يتناسب مباشرة لمربع سماكة الغشاء وعكسيا مع معامل الانتشار الذاتي في الغشاء، ولا يعتمد على مساحة المقطع العرضي والتركيز. وبالتالي فإن الزمن له نفس النسبة للقيمة العددية لأيون العد والأيونات المصاحبة.

فمثلا إذا كانت: $d = 0.1 \text{ cm}$ ، $D \approx 2 \times 10^6 \text{ Cm}^2 / \text{Sec}$ ، فيكون زمن التراخي ($1/2 \text{ hr}$) .

شكل (5) : زمن التباطؤ في الانتشار

والمعادلات (11 , 12) اشتقا بمعامل انتشار ثابت ومحصورة للانتشار الذاتي وانتشار المكشاف. والعلاقات أيضا تستخدم لحالات أخرى، ويمكن تطبيقها على الفيليم والغشاء.

انتشار الإليكتروليت: Diffusion of an electrolyte

لنتصور نظام لغشاء بين محلولين لهما نفس الإليكتروليت، فالانتشار الإليكترولتي من الأكثر تركيزا خلال الغشاء إلى المحلول المخفف. وبالتالي يمكن حساب الفيض عن حالة الثبات. كما يحسب انتشار المنشار كاملا من حيث انتشار الفيليم هو معدل التحكم عند ظروف بالغة الأهمية فقط .

ومن المعلوم بأن الكاتيون والأنيون عنصرين متحركين موجودان فقط في المحلول وبالتالي تأثير تدرج معامل النشاطية له أهمية. وفي هذا نفترض أن الحمل ليس له أهمية، وتحت تلك الظروف معادلات النظام هي :

$$J_+ = -\bar{D}_+ \left(\frac{d\bar{C}_+}{dx} + z_+ \bar{C}_+ \frac{\mathfrak{J}}{RT} \frac{d\phi}{dx} + \bar{C}_+ \frac{d \ln \bar{f}_+}{dx} \right)$$

$$J_- = -\bar{D}_- \left(\frac{d\bar{C}_-}{dx} + z_- \bar{C}_- \frac{\mathfrak{J}}{RT} \frac{d\phi}{dx} + \bar{C}_- \frac{d \ln \bar{f}_-}{dx} \right) \quad - 13$$

$$z_+ \bar{C}_+ + z_- \bar{C}_- + wX = 0 \quad \text{تعادل كهربى} \quad -14$$

$$z_+ J_+ + z_- J_- = 0 \quad \text{عدم مرور تيار} \quad -15$$

$$J_+ , J_- = \text{constant} \quad \text{شبه حالة ثبات} \quad -16$$

الإشارات (+)، (-) تعنى الكاتيون والأنيون على التوالي :
والمعادلة (15) مهمة لفهم سلوك النظام. هذه الحالات الثلاث تبين أن فيض كلا من الكاتيون والأنيون لابد من التساوي في التكافؤ. وباستخدام تلك العلاقة:

$$f^{z+} f^{z-} = f_{\pm}^{z+z-} \quad - 17$$

معامل النشاطية الفردي والمتوسط \bar{F}_{\pm} للإليكتروليت يتم إدخال علاقة التركيز \bar{X}_{+} ، \bar{X}_{-} ويعين بالعلاقة:

$$\bar{X}_{+} \equiv \frac{z_{+} \bar{C}_{+}}{x} , \quad \bar{X}_{-} \equiv \frac{z_{-} \bar{C}_{-}}{x} \quad - 18$$

ومن المعادلات (13) وحتى (16) نحصل على:

$$z_{+} J_{+} = -\bar{D}_{+} \times \frac{\bar{a}\bar{X}_{+} - 1 + \bar{a}\bar{X}_{+} (\bar{X}_{+} + \omega) \frac{d \ln \bar{f}_{\pm} / d\bar{X}_{+}}{b\bar{X}_{+}^x - 1}}{\frac{d\bar{X}_{+}}{dx}} \quad - 19$$

حيث الرموز (a) تمثل $\frac{z_{+} - z_{-}}{\omega z_{-}}$ ، $\frac{z_{+} \bar{D}_{+} - z_{-} \bar{D}_{-}}{\omega z_{-} \bar{D}_{-}} \equiv b$ ، والدالة F تعين من المعادلة (19) وبتكامل المعادلة (19) خلال الغشاء تعين فيض الغشاء بواسطة.

$$z_{+} J_{+} = -\frac{1}{d} \int F(x_{+}) dx_{+} \quad - 20$$

والشكل العام للتركيز x_{+} لا نستطيع التعبير عنه بوضوح، ويمكن حسابه كالاتي :

$$x(x_{+}) = \frac{\int_{\bar{X}_{+}(x)=0}^{\bar{X}_{+}(x)} F(\bar{X}_{+}) d\bar{X}_{+}}{F(\bar{X}_{-}) d\bar{X}_{+}} \quad - 21$$

والفيض والتركيز في المعادلتين (20) ، (21) الموجودين هما دالة لحدود التركيز $x_{+} (x = d)$ ، $x_{+} (x = 0)$ ، ويمكن حسابهما من تراكيز المحلول باستخدام ائزان دونان الذي يمكن كتابته على هذا النحو :

$$\bar{X}_+^{-Z_-} (\bar{y}_+ + \omega)^{Z_+} = \left(\frac{CF_{\pm}}{\bar{X}F_{\pm}} \right)^{Z_+ + Z_-} \quad - 22$$

حيث $C = C_+ = -C_- = Z_+ C_- = -Z_- C_+$ التركيز المكافئ للمحلول .

تكامل المعادلات 20 ، 21 يجب أن يقيم بالرسم باستثناء اعتماد الكميات $-D$ ، $-D_+$ ، $-X$ ، \bar{F}_{\pm} على التراكيز المتغيرة X_+ التي يمكن التعبير عنها من العلاقات التحليلية. ولو أن تلك القيم ثابتة فإن المعادلة (19) يمكن أن تتكامل بوضوح. وشكل التكامل استخدامه عمليا قليل. والظروف غير مواتية باستثناء تركيز المحلول صغير جدا عن تركيز المجموعات الأيونية الثابتة. وفي هذه الحالة يمكن معالجة ذلك بشكل جيد.

ولو أن تركيز المحلول أقل عن تركيز المجموعات الأيونية الثابتة، ويعتبر استثناء دونان قوى للأيونات المصاحبة. ففي المبادلات الكاتيونية X_+ تصل الوحدة، وللأنيونية بصفر والمعادلة (19) تختزل إلى :

$$Z_+ J_+ (\lim \bar{X}_+ \rightarrow \text{ل}) = \bar{D}_- \frac{Xd\bar{X}_+}{dX} \quad - 23$$

الكاتيوني

$$Z_+ J_+ (\lim \bar{X}_+ \rightarrow \text{و}) = \bar{D}_+ \frac{Xd\bar{X}_+}{dX}$$

لأغشية التبادل الأنيوني .

هذه العلاقات تتضمن معامل الانتشار للأيونات المصاحبة فقط وليست لأيونات العد. وفي ذلك يحكم معدل الانتشار بواسطة انتشار الأيونات المصاحبة (المعادلة 2)، وهي تعتبر قاعدة عامة وهي أن معدل الانتشار يحكم بواسطة العناصر في المرحلة المخففة لتركيز العنصر. والتتابع المهم مثلا في انتشار حمض الهيدروكلوريك وكلوريد الصوديوم خلال غشاء التبادل الأيوني (الكاتيوني)، بشرط وجود معدل متساو

تقريبا، ومحلول مخفف، والانتفاخ لا يتأثر بأيون العد، وأيضا بمعامل النشاطية.

والمعادلة (23) والمعادلة (25) يعبران عن حدود التطبيق وهو اعتماد فيض الإليكتروليت على تركيز المحلول وتركيز المجموعات الثابتة، والتكافؤ الأيوني، وسوف نناقش فيما بعد تركيز المجموعات الأيونية الثابتة التركيز وسطح السائل على أحد جوانب الغشاء مذيب نقي ($C'' = 0$) في الحالة النهائية $x \ll C''$ وحينئذ المعادلة (22) تختزل إلى:

$$x_- = \left(\frac{CF_{\pm}}{xF_{\pm}} \right)^{(Z_+ - Z_-)/Z_+} \quad \text{كاتيوني} \quad -24$$

$$x_+ = \left(\frac{CF_{\pm}}{xF_{\pm}} \right)^{(Z_- - Z_+)/Z_-} \quad \text{أنيوني}$$

وبتوظيف (24) في (25) لتعطي العلاقة البعد التكامل:

$$Z_+ J_+ = \frac{\bar{D}_-}{d} \frac{CF'_{\pm}}{XF_{\pm}} (x_-)^{Z_-/Z_+} \quad \text{أغشية كاتيونية} \quad - 25$$

$$Z_+ J_+ = \frac{\bar{D}_+}{d} \frac{CF'_{\pm}}{F_{\pm}} (x_+)^{Z_+/Z_-} \quad \text{أغشية أنيونية} \quad - 26$$

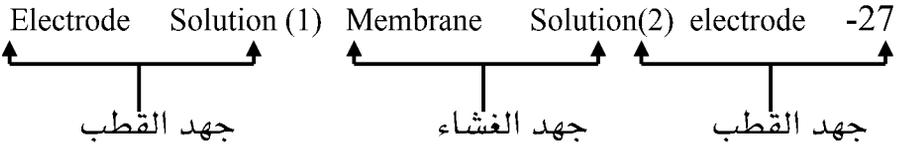
هذه العلاقات تبين أن فيض الإليكتروليت يصبح صغير عندما تكون النسبة C''/X صغيرة- وأغشية المبادلات الأيونية عالية السعة تعمل كحاجز لمحاليل مخففة تمنع الانتشار الإليكترولتي تماما، والمعادلة (26) تظهر تأثير التكافؤ وتصف الانتشار الذاتي لأيونات العد خلال الغشاء، بشرط أن يكون المحلول مخفف جدا.

جهد الأغشية (القوة الدافعة الكهربية) :

عندما يفصل غشاء محلول إليكترولتي مختلف التركيز أو الجهد الكهربي، ويكون الجهد الكهربي بينهما يعرف بجهد الأغشية، ويمكن قياسه بغمس أقطاب مناسبة في المحلول. فوجود فرق جهد

كهربي بين اثنين من المحاليل الإليكترولنتية وهذا يعود إلى تطلب تعادل كهربي. وعند عدم مرور تيار كهربي، سيؤدى إلى أتران واحد بالآخر. والهجرة الأيونية معتمدة على عدة صفات، الأيونات والغشاء. وإذا وجد فرق جهد فإنه يلزمه عمل شغل، وعندما يوجد انتشار خلال الغشاء فإنه يعطى جهد كهربي.

كما لا يمكن قياس الجهد الكهربي للغشاء، مباشرة. ومن الضروري فأى قياسات تعطى قوة دافعة كهربية فقط (emf) لكل خلية.



بالإضافة إلى جهد الغشاء، نضيف جهدي قطبين، وعليه فإن القوة الدافعة الكهربية يمكن حسابها نظريا باستخدام ديناميكية حرارية ما أو عمليات بترموديناميكية حرارية لا انعكاسية. ومعادلات الفيض يمكن استخدامها لحساب جهود الأغشية من خلايا التركيز.

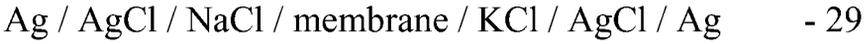
جهود الأغشية، جهود الأقطاب والقوة الدافعة الكهربية :

جهد الأغشية يعرف كما يلي: بأنه الفرق في الجهد الكهربي بين محلولين منفصلين، وأنه يتكون من جهدي الانتشار خلال الغشاء، خطوط السطح (جهد دونان) وفى أى نظام جهد الانتشار بالفيلم سواء تحكم جزئى أم كاملا. والإجراء القياسي في الكيمياء الكهربية هو استخدام أقطاب كالوميل في القياسات الجهدية.

-28 Hg/Hg₂Cl₂/KCl مشبع/Soln.1/membrane/Soln.2/KCl مشبع/Hg₂Cl₂/Hg.

ونفترض أن هناك أتران بين القطبين. لذا فإن جهد الغشاء والقوة الدافعة الكهربية للخلية المتساوية. ومن ثم نرى الفرض يعتبر مكافئا لتعريف معامل نشاطية لأيون منفرد، ولو أن المحلول يحتوى على أيونات عديدة التكافؤ أو عديدة الإليكترولنت فالعنى الفيزيائى لتعيين معامل نشاطية لأيون يصبح موضع شك، بسبب القنطرة الملحية لكلوريد

البوتاسيوم في الخلية 28 والتعبير النظري الدقيق للقوة الدافعة الكهربائية هو إدخال معامل نشاطية مخاليط إلكتروليتيية حيث من الصعب تقييمها. وجهد انتشار قنطرة كلوريد البوتاسيوم، مشكلة مبدئية للكيمياء الكهربائية ويمكن تلاشيها باستخدام أقطاب عاكسة، حيث أنها تغمس مباشرة في المحاليل مثل :



هذه الأقطاب انعكاسية مع الاحتفاظ لأيون الكلور الموجود في كلا الحجرتين، وبالتالي جهد القطب الانعكاسي يعتبر دالة النشاطية الأيون الداخل (Ci) في حالة أقطاب فضة/ كلوريد الفضة الازدواجى وعموما التعبير النظري للقوة الدافعة يدخل فقط متوسط النشاطية الإليكتروليتيية، وتعطى الأقطاب الانعكاسية تحسينات عالية. إذا الجهد E_{el} يعطى بالعلاقة :

$$E_{el} = E_o + \frac{RT}{ziF} \ln a_i \quad - 30$$

حيث a - النشاطية، T - الحرارة المطلقة، R - ثابت الغازات، zi - تكافؤ، F - فاراداي.

والجهد للخلية إذا يعطى بين الفرق بين جهدي قطبين.

$$\Delta E_{el} = \frac{RT}{ziF} \ln \frac{a_i''}{a_i'} \quad - 31$$

و يعرف جهد الخلية بجهد حدود السطح، أو بجهد دونان. وجهد دونان ينشأ من توزيع غير متزن لأيونات متحركة، ويتطلب التعادل الكهربى في التبادل الأيونى. فالأيونات الثابتة متزنة كهربيا بأيونات عد في وجود أيونات مصاحبة زائدة، هذه المجموعات الثابتة لا تستطيع الانتشار وناتج الشحنة المتحركة تخلق فرق جهد كهربى، وجهد دونان يدفعها للخلف.

ويمكن أن تفسر ميكانيكية جهد دونان بواسطة الاشتقاق الموضوع على معادلات الفيض، بمعنى بواسطة الحركية للديناميكا الحرارية التقريبية. لهذا الفرض، تكتب معادلات الفيض كما يلي :

$$J_i = -D_i C_i (\text{grad } m a_i + \frac{z_i F}{RT} \text{grad } \phi) + C_i b \quad - 32$$

وعند السطح الفاصل بين المبادل والمحلول، يصبح تدرج النشاطية والجهد الكهربائي عاليا جدا عن الفيض، وحينئذ تختزل المعادلة 32 إلى :

$$\frac{z_i F}{RT} \text{grad } \phi = \text{grad } m a_i \quad - 33$$

وتبين هذه العلاقة بوضوح الاتزان عند السطح، وبتكامل المعادلة (33) خلال السطح تعطى :

$$E_{Don} = \bar{\phi} - \phi = -\frac{RT}{z_i f} m \frac{a'_i}{a_i} = -\frac{RT}{z_i f} m \frac{\bar{C}_i f_i}{C_i f_i} \quad - 34$$

جهد التركيز (القوة الدافعة الكهربائية لخلايا التركيز) :

ففي خلايا التركيز، حيث يكون الغشاء بين محلولين من نفس النوع مختلفي التركيز. وهو ما يعرف الجهد بجهد التركيز. ويمكن قياس الجهد من المعادلة (18، 21) والمستخدم لقياس الفيض الإليكتروليتي.. وبحل تلك المعادلات لتدرج الجهد الكهربائي والتكامل خلال الغشاء نحصل على :

$$E'_{dif} = \bar{\phi} - \phi = \frac{RT}{z_i F} \left[\left(m \frac{a''_A}{a'_A} - \right) z_y - z_A \int_1^{\prime\prime} \bar{t}_Y d \ln a_{\pm} \right] \quad - 35$$

حيث A- أيون العد، Y- الأيون المصاحب، t_i - أعداد الحمل للأيونات (i) في الغشاء، لاحظ في غياب الحمل.

$$\bar{t}_i = z_i \bar{C}_i \bar{D}_i / (z_A \bar{C}_A \bar{D}_A + z_Y \bar{C}_Y \bar{D}_Y)$$

وتعطى المعادلة (35) جهد الانتشار خلال الغشاء، وجهد الغشاء هو مجموع هذا الجهد وجهد دونان المعادلة (34).

$$E_m = \phi'' - \phi' = E'_{dif} + E'_{Don} + E''_{Don}$$

$$E_m = -\frac{RT}{z_A f} \left[m \frac{a''_A}{a'_A} - (z_y - z_A) \int_1^{\prime\prime} \bar{t}_Y d \ln a_{\pm} \right] \quad - 36$$

ويمكن تقييم التكامل بالرسم .

والجزء الأيمن من المعادلة (36) يمكن تقسيمها إلى قسمين، الجزء الأول يعطى قيمة الديناميكا الحرارية لجهد التركيز، والجزء الثاني يؤدي الانحراف إلى فيض الأيون المصاحب. وعند نفاذية اختيارية ميثالية للغشاء ($t_v = 0$) فالجزء الثاني يتلاشى وتختزل المعادلة (36) إذا إلى معادلة نيرنست.

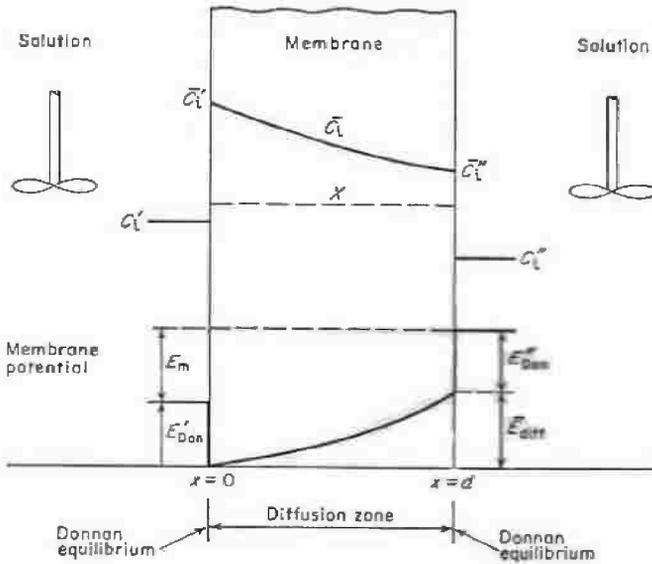
$$E_m = -\frac{RT}{z_+ \mathcal{F}} m \frac{a_+''}{a_+'}$$

أغشية ميثالية كاتيونية

$$E_m = \frac{RT}{-z_- \mathcal{F}} m \frac{a_-''}{a_-'}$$

-37 أغشية ميثالية أنيونية

لاحظ أن جهد دونان، يدخل بإشارة مخالفة الشكل (5)، والمعادلة (36) أيضا تدخل الوضع $a_{\pm}' = a_{\pm}''$ تبعا للمعادلة عند الاتزان. هذا الاستبدال يوضح أن الغشاء موحد السماكة. بمعنى أن أسطح الغشاء المتباينة تسلك مسلك واحد.



شكل(5): شكل تخطيطي لتركيز أيون العد والجهد الكهربائي في أغشية المبادل الكاتيوني. النظام هو خلية التركيز

انتقال التيار الكهربائي خلال الأغشية :

والمناقشة هنا تتناول تأثير التيار الكهربائي المار خلال أغشية الخلية.
Cathode / soln. 1 / membrane / soln. 2 / anode. – 38

الأغشية بتراكيز عالية للمجموعات الأيونية الثابتة لها اتصالية كهربائية عالية. والتيار محمول بواسطة الأيونات، وفي الخلية (38) حيث يوجد انتقال أيوني موضوع على الانتشار الأيوني. والانتقال الأيوني أيضا يسبب حمل لمسام سائل (إليكتروأزموزية) كما أن التيار الكهربائي ينقل العديد من أيونات العد عن الأيونات المصاحبة، هذا التأثير يمكن أن يفيد لإزاحة إليكتروليتية من محلول بواسطة الدياليز الكهربائي (فصل المواد من مواد أخرى بطريقة كهربائية).

الشرعية لمعادلات الفيض ليست مقصورة على أنظمة بدون تيار كهربائي. والأيونات المنقلة ليست لديها وسائل للتعري، أي من المجال الكهربائي في الغشاء يتضمن حدوثه بواسطة عمليات انتشار خلال النظام أو بواسطة منبع لجهد خارجي. والتكامل العام معادلة (5) يشتمل التيار الكهربائي بصفر عند حالة محدودة فقط، ويمكن تطبيق ذلك على الخلية (38) أيضا. وفي هذا التكامل نفترض عدم حدوث حمل. ولكن عند شدة تيار عالية وأغشية ذات مقاومة قليلة فتأثير الحمل لا يمكن تجاهله. وعموما المعالجة تشتمل الحمل.

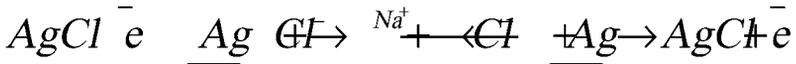
الانتقال الأيوني والإليكترودياليز :

خلايا مزودة بأقطاب انعكاسية مباشرة :

(-)Ag / AgCl / NaCl / Cation membrane / NaCl / AgCl / Ag +

الأقطاب هنا انعكاسية مع التحفظ لأيون المصاحب Cl⁻، وتنقل الأيونات بواسطة التيار الكهربائي خلال الغشاء، هذه العملية تعرف الدياليز الكهربائي. فمع أغشية ميثالية النفاذية " الاختيارية "، يوجد انتقال لأيون العد (Na⁺) والتفاعل الناتج بواسطة التيار الكهربائي :

cathode Membrane anode



حيث ينقل واحد فاراداي خلال الخلية لتعطي واحد مكافئ لأيون الكلور (Cl) عند الكاثود، وانتقال واحد مكافئ لأيون الصوديوم (Na⁺) خلال الغشاء، ليحدث استهلاك واحد مكافئ لأيون الكلور عند المصعد. إذا محتوى كلوريد عند حجرة المهبط تزداد بواحد مكافئ. وكفاءة التيار حينئذ تعرف بالتغير في محتوى المكافئ لكل واحد فاراداي.

وعموما عمل الغشاء الميثالي يشبه الغشاء غير الميثالي ولكن التيار الكهربائي ينقل أيون الكلور من المهبط إلى المصعد. فمع المحاليل المتساوية التركيز على جانبي الغشاء، إذا فعدد المكافئ الأيوني للصوديوم Na⁺ المنتقلة بواحد فاراداي هو بالتعريف t_{Na}^+ . وتكون كفاءة التيار مساوية للمقدار t_{Na}^+ وتكون أقل من الوحدة. ولمحاليل محددة إليكتروليتيية فكفاءة التيار تعتبر عامة تماما.

$$qI = \sum z_i \bar{t}_i \quad - 41$$

حيث علامة الجمع تحوى جميع الأيونات العد. وبالتالي عملية انتقال أيون العد تقل مع زيادة تركيز المحلول ومع كفاءة التيار.

