الباب الأول

أساسيات أولية
Elementary Principles

obeikandl.com

obeikandl.com

تعريف المبادلات الأيونية:

عبارة عن مواد صلبة لا تذوب في المذيبات العضوية أو الماء، وهذه المبادلات حاملة لمجاميع نشطه إما مجموعات كاتيونية أو أنيونية. هذه المجاميع تتبادل بكميات مكافئة افتراضية حاملة لنوع الشحنة عندما يكون المبادل في حالة اتصال مع المحلول الوسط.

والنوع الأول من المبادلات وهى المبادلات الكاتيونية: وهى التى : وهى التى تبحث عن أيون عد موجب الشحنة فى المحلول وتأخذ إجراء عملية التبادل مع أيونات حاملة لنفس الشحنة تتبع علم قياس الإتحاد العنصري كما يلي:

1- $2\,Na\,X\,(solid) + Ca\,Cl_2\,(aq) \rightleftharpoons Ca\,X_2\,(solid) + 2Na\,Cl_2\,(aq)$

والنوع الثانى من المبادلات وهى المبادلات الأنيونية: وهى التى تبحث عن أيون عد سالب الشحنة فى المحلول كما يلي:-

2- $\underset{solid}{2\,X\,Cl} + Na_2\,SO_4\,(aq) \rightleftharpoons \underset{solid}{X_2\,SO_4} + \underset{(aq)}{2\,Na\,Cl}$

حيث (X)- تدل على وحدة التركيب للمبادل (السطح الصلب) (aq)- المحلول الإليكتروليتى.

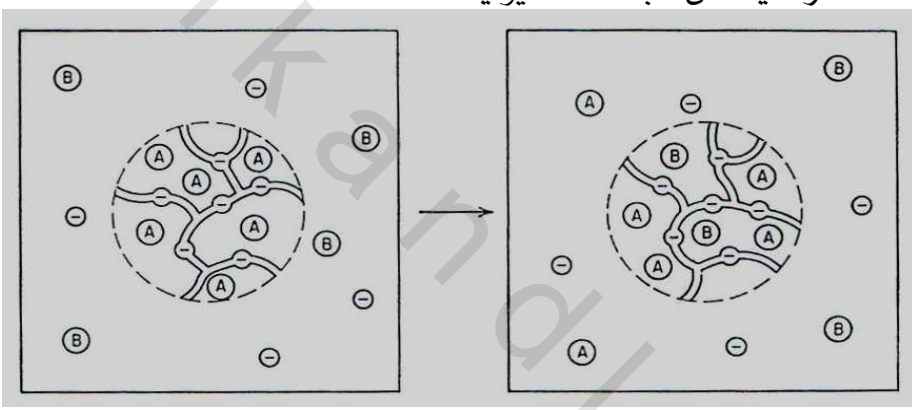
فالمعادلة الأولى تدل مثلا كما إزالة عسر الماء بواسطة المبادل الكاتيونى، حيث ينتزع أيون الكالسيوم من المحلول ويحل بغيره من الأيونات وهى أيونات الصوديوم. ويتحول المبادل إلى الشكل الكالسيومى.

وعملية التبادل الأيوني مع استثناء بسيط عملية انعكاسية بمعنى أن المبادل الكاتيونى يفقد كل أيوناته في الصورة الصوديومية ويمكن إعادة نشاطه مرة آخري وكذلك بواسطة محلول من كلوريد الصوديوم. وتلك العملية لإعادة التنشيط تعتبر عملية انعكاسية.

والتبادل الأيوني يماثل الإمتزاز في كلا الحالتين، حيث الأيونات المذابة تمتز بواسطة المبادل الأيوني (الصلب). والفرق بين الظاهرتين

مقارنة بالامتصاص أو الإمتزاز، حيث تعتبر العمليات التبادلية الأيونية خاضعة لعملية حسابية منظمة، بمعنى أن كل أيون أزيح أو أزيل من المحلول ويستبدل بكمية مكافئة بأيون آخر له نفس الإشارة **Stoichiometrically**

وبالنسبة للامتصاص أو الإمتزاز حيث المحلول الإليكتروليتى سوف يلتقط أيوناته بدون أي استبدال بعناصر أخرى. فهذا الاختلاف يعتبر واضحا. ففي بعض الأحيان يمكن تطبيق هذا عمليا فكل عملية مصحوبة بامتزازية إليكتروليتية أو لا امتزازية، وأن معظم المواد الماصة الشائعة مثل الألومينا **Alumina**، الكربون النشط، نستطيع عمل مثل تلك الحركية مثل المبادلات الأيونية.



شكل (1) يوضح المبادل الأيوني مع المحلول، المبادل بأيون العدد (A) الموضوع في المحلول المحتوى لأيونات عد مقابله (B). حيث حدوث عملية التبادل وإعادة التوزيع

فمبادلات التبادل الأيونى لها خصوصية- ففى صورة التركيب – أو دولاب العمل (**framework**) حيث ترتبط مع بعضها بأربطة كيميائية شبكية، وهذا النظام حامل لشحنات موجبة أو سالبة فائضة **(Surplus)** والتي تكافأ بواسطة أيونات أخرى مختلفة الشحنة، والتي تعرف بأيون العد المقابلة. هذه الأيونات المقابلة تعتبر حرة للتحرك خلال مسام دولاب العمل.

ولإعطاء صورة مبسطة عن المبادل الأيوني، أنه يمكن تصوره بالإسفنج فى داخلة أيونات مقابلة عائمة حرة في الممرات. فعندما يغمس الإسفنج في المحلول فالأيونات المقابلة تترك تلك الممرات وتنطلق خارجا. ومهما يكن يحدث التعادل الكهربي إتزانيا، وهذا يعنى أن الشحنات الفائضة **Surplus** في الإسفنج تعوض بأيونات على الأقل عند أي فترة زمنية، بتكافؤ محسوب وبعدد مكافئ من أيونات مقابلة خلال الممرات. إذا يمكن لأيون الإسفنج ترك الممرات عندما توحد أيونات أخرى مقابلة في الوسط الخارجي ومماثلة لها في إشارة الشحنة وتبعا لهذا النموذج البسيط للأيون المقابل للمبادل الأيوني وهو ما يعرف بسعة التبادل الأيوني وهو (مقدار ثابت) ولا يعتمد على الأيون المقابل والوضع الحقيقي والثابت والذى يعتبر أكثر تعقيدا بسبب حدوث امتصاص إليكتروليتى عند وضع المبادل الأيوني في المحلول، وهو ما يعرف بالانتفاخية **Swelling** للمادة الصلبة.

ففي الشكل (1): يعتبر المبادل الأيوني في الشكل (A)، مغمور في محلول إليكتروليتى (BY). فالأيون (A) يهجر المبادل متجها نحو الوسط الخارجي، وبالتالي أيون المحلول (B)- المقابل سيهاجر المحلول متجها ناحية المبادل. وبعد فترة زمنية يحدث الاتزان. وفى هذه الحالة كل من المحلول (الوسط) والسطح الصلب المبادل يحتويان على عناصر (B, A) معا. ولا يمكن أن تكون نسبة التركيز متساوية في نفس السطح الواحد.

وكقاعدة عامة، تكون الممرات محتلة بواسطة أيونات مقابلة فقط ولكن أيضا بواسطة أيونات المذيب والمذاب معا عندما غمس المبادل فى المحلول الإليكتروليتى وهو ما يعرف بالانتفاخ، وامتصاص المبادل للإليكتروليت يزيد من كمية الأيون المقابل **Counterion** للمبادل الأيوني. هذه الأيونات حرة بالإضافة للأيونات لنفس نوع الإشارة لشحنة

دولاب العمل. يعتمد إذا المحتوى الأيوني للمبادل على قيمة شحنة المبادل ولكن أيضا على الأيون المشارك **co – ions**.

ويلاحظ أن المبادلات الأيونية تحتوى على ممرات غير منتظمة، لتعطى شكل بنائي ثلاثي الأبعاد، حيث تشبه التركيب البنائي الصلب لبعض العناصر أو الأبراج، تلك القنوات – المسامات - الفراغات خالية من العوارض.

ويعطى النموذج البسيط المشار إليه غالباً الصفات المهمة للمبادلات الأيونية بمعنى لماذا تعتبر عمليات المبادل الأيوني منظمة؟ ولماذا لا تعتمد السعة على طبيعة الأيون المقابل؟

تؤدى الكيمياء الفيزيائية إلى حقائق– منها التعادل الكهربي، بالإضافة إلى أن التبادل الأيوني هو عملية توزيع إحصائية للأيونات المقابلة بين ممرات المبادل والوسط.

والمعادلتين السابقتين (1 , 2) يمكن كتابتهما كما يلي:-

3- $\overline{Na}^{+} + Ca^{2+} \rightleftharpoons \overline{Ca}^{2+} + 2Na^{+}$

4- $\overline{Cl}^{-} + So_4^{-2} \rightleftharpoons \overline{So_4}^{-2} + 2Cl^{-}$

والإشارة (–) تشير إلى داخل المبادل، وتشير أيضا إلى كيناتيكية التبادل الأيوني، التي تعتبر عملية انتشار، ومعدل التبادل يعتمد أيضا على حركية الأيونات المقابلة وعلى خصوصية المجموعة الأيونية. إذا حركية التبادل الأيوني لا تأخذ أي شكل إتزانى للتفاعل الكيميائي في الظروف العادية، ومع ذلك تعرف قوانين المعدل للانتشار التي تعتبر حالات خاصة. وتبعا لذلك تؤثر القوى الكهربية على مرور الأيونات وتؤدى إلى الانحراف عن التفاعل الكيميائى فى المحاليل الإليكتروليتية

ويلاحظ أن الاتزان الأيوني لنسبة التراكيز للأيونات المنافسة في المبادل أو في المحلول ليست متساوية. والقاعدة هنا تبين أفضلية أحد العناصر عن الآخر، مما يبين أن عملية إعادة التوزيع للأيونات المقابلة ليست إحصائية بصورة صحيحة. وعملية المفاضلة لأحد العناصر عن الآخر تأخذ الصور الآتية:-

1- التفاعلات بين شحنات دولاب العمل (الراتنج) والأيونات المقابلة تعتمد على الحجم وخصوصا على تكافؤ الأيون المقابل مثلا.
2- بالإضافة إلى ما سبق في (1)، حيث توجد تفاعلات أخرى بين الأيونات وكذلك الوسط المحيط والذي يبين وجود تأثير إضافي آخر.
3- الأيونات الكبيرة الحجم – تتأثر مباشرة من الممرات التي لها نصف قطر أقل من قطر المبادلات الأيونية.

كل هذه المؤثرات تعتمد على طبيعة الأيون المقابل، والذي بدوره يؤدى إلى أفضلية العناصر للمبادل الأيوني، والتي تعرف بالإختيارية. والإختبارية لا تفسر تماماً بواسطة النموذج البسيط " الإسفنج ".

وقد فسرت الصفات الكهربية للمبادلات الأيونية جزئية النموذج الإسفنجى. فالمبادل الأيوني المنتفخ له اتصالية عالية كهربية والتي تعود إلى الأيونات الحرة المتواجدة فى الممرات.

ويرينا النموذج أيضا أن المبادل الأيوني يحتوى على العديد من الأيونات. ويعطى تفسيرات لنشاطية العامل الحفاز للمبادلات الأيونية.

وعموماً: تتكون المبادلات الأيونية من شكل بنائي (دولاب عمل) حامل لشحنات زائدة كهربية موجبة أو سالبة، تلك الشحنات تتبادل بواسطة أيونات مقابلة حرة للأيون المعاكس الشحنة ... وتعرف المبادلات الأيونية الحاملة للكاتيونات– بالمبادلات الكاتيونية والأنيونية بالمبادلات الأنيونية.

كما أن مادة المبادل الكاتيونى والمبادل الأنيونى تبعا للأيونات المضادة سواء أكانت كاتيونية أو أنيونية يمكن وصفها بالجدول التالي:

نوع المبادل	الشحنة الثابتة	الأيون المقابل	الأيون المصاحب
كاتيونى أنيونى	⊖ أنيونية ⊕ كاتيونية	⊕ كاتيون ⊖ أنيون	⊖ أنيون ⊕ كاتيون

وتركيز الشحنات الثابتة للمبادل مشابهة لتركيز المحلول الإليكتروليتى والتي تعرف بسعة التبادل الأيوني. وهذا يمكن قياسه بوحدات مختلفة، والمعروف منها والشائع بالمليمكافىء لكل ملى لتر راتنج مبلل. إذا الحجم المنتفخ للراتنج يعتبر متغير تبعا لنوع الأيون المقابل (العد). والذي يعرف بالسعة المعملية. يعود لمكافئ الشحنة الثابتة لكل جرام للمبادل.

❖❖❖ ❖❖❖ ❖❖❖

obeikandl.com