

الباب السادس

أثر القوى في حركة الأجسام

Kinetics

obeikandi.com

النظرية الحركية التبادلية الأيونية ليست متقدمة بقدر ما هو في تبادل الاتزان الأيوني والأكثر حداثة هي التقريبات لكمية الاتزان الأيوني المشتمل التأثيرات مثل ضغط الانتفاخ، والتفاعلات الخاصة. وعلى أية حال، نظرية التبادل الأيوني ما زالت في المرحلة الأولى التقريبية بينما مثل هذا التأثير لا يؤخذ في الاعتبار كمياً أو كيفاً. هذه الصعوبات في الغالب هي رياضية وليست مبهمة الملامح الأساسية للعمليات والشكل العملي والنظري في الآونة الأخيرة أدى إلى تصور واضح ربما يمكن اعتباره لأي مشكلة حركية تطرح لعدد من الأسئلة.

وعلى العموم أربع أمور هم الأكثر أهمية:

- 1- ما هي ميكانيكية تلك العملية؟
- 2- ما هي خطوة تعيين المعدل؟
- 3- ما هو القانون المستخدم لكل نوع من أنواع سير التفاعل؟
- 4- كيف يمكن تنبؤ معدل التفاعل نظرياً؟

لمثل هذا السلوك بالنسبة لتفاعل التبادل الأيوني الخطوتين 1، 2 تم تقييمهما، وبعض البحوث للآن ما زالت تجرى على الخطوة رقم 3، وبرغم ذلك حدث تقدم في هذا المجال وأما البند الرابع هو الصعب ولم تتم إجابة عليه للآن. وللآن ما زال الباحث معتمداً على الاستنتاج العشوائي بالتشابه لنتائج قياساته والقياسات الحسية لفكر الباحث. والمناقشة على هذا الباب " أثر القوى في حركة الأجسام " على التبادل الأيوني بين الجسيمات المستقلة ورج وسط التفاعل.

ميكانيكية التبادل الأيوني :

يمكن لنا اعتبار نظام معين عند ظروف ثابتة كما يلي: مبادل أيوني دائري الشكل منتظم محتوي على أيون عد (A)، موضوع في قنينة بها محلول مزودة بمقلب كهربى لتقليب المحلول الإليكتروليتى (BY) حيث B أيون آخر في وسط المحلول. شكل (1).

وللوصول إلى حالة الاتزان فسوف يتم أولاً انتشار الأيون (A) خارج الجسم الصلب إلى وسط التفاعل، وبالتالي يتبعه الأيون الآخر B في الانتشار من المحلول إلى داخل الجسيمات الصلبة (المبادل) لحدوث التبادل. هذا الانتشار لداخل أيونات العد تعرف بالتبادل الأيوني. وفي كل الحالات التي تمت دراستها لمعدل خطوة التعيين للتبادل هو عبارة عن انتشار لأيونات العد إلى حد ما، وهذا يبين أن التبادل الأيوني تبعاً لتلك الخلفية هي ظاهرة انتشار. ومعدل التفاعل الثابت يعين ككل ولكن في التفسيرات الفيزيائية والتي ربما تفسيرها واستخدامها ضعيفاً لمعدل ثابت التفاعلات الكلية.

وفي حقيقة الأمر: يتبع التبادل الأيوني العمليات المحددة الكيميائية، بمعنى أن أيون عد يمكن له أن يترك المبادل الأيوني فسوف يتبعه استبدال بأيون آخر مكافئ له في المقدار وبنسبة التكافؤ وهذا التابع هو أصل متطلبات التعادل.

وعموماً يحدث انحراف عن هذا السلوك، وهذا بسبب الامتزاز الإليكترولتي وعدم الامتزاز الذي ربما يصاحب التبادل الأيوني وهو ما يعبر عنه بمحتوى الأيون المصاحب للمبادل الأيوني. وتحت ظروف عادية حاجز دوان يحفظ مستوى أيون العد عند أدنى مستوى قليل جداً، لذا فالانحراف عن التبادل المقيد بالقوانين ضئيل. فيما عدا لو أن حاجز دوان ضعيف. هذه حقيقة لو أن النظام متضمن محاليل مركزة، سعة منخفضة للمبادل، وتجميع أو تكوين زوج أيوني في المبادل الأيوني، أو تبادل أيوني لمحاليل إليكترولتيية ضعيفة - أحماض عضوية... وهكذا، ولغرض التبسيط سوف نناقش فيما بعد .

وحقيقة الأمر فإن حاجز دوان يحفظ أيونات العد لكميات معلومة من دخول المبادل الأيوني خلال كل عملية للتفاعل، ولكن هذا لا يعوق أيونات التبادل، بمعنى وجود عمليات تعادل كهربية خلال النظام تظل

ثابتة، وعندما يكون انتشار أو انتقال الشحنة بواسطة أيون العد A. ولا يحدث انتقال بعد الوصول إلى الاتزان.

خطوة تعيين المعدل :

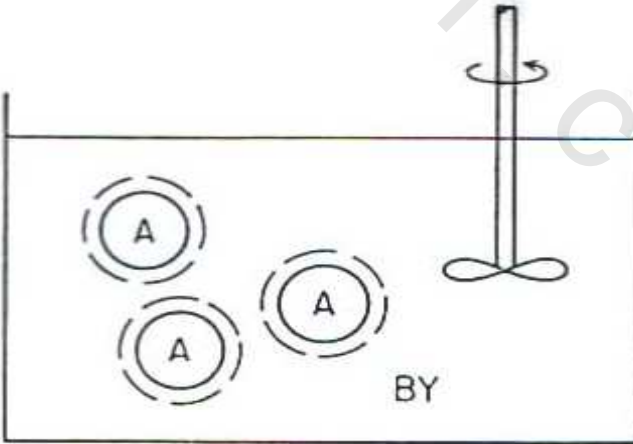
لقد أشرنا سابقا أن خطوة المعدل للتعيين في التبادل الأيوني هو الانتشار لأيونات العد (A) في المبادل. وهذا ما تم تعريفه بواسطة G. schulze - شولز. والمعلومات الموضوعية على دراسات Boyed G. E. وهو أول من وظف التحليل خلال حركية التبادل الأيوني ثم طبق نظرية أو تصور نيرنست Nernst لأسطح انتشار السائل. أنظر الشكل (1): حيث أيون العد (A) يجب أن يهجر مكانه خلال التبادل الأيوني إلى المحلول وبالمثل أو بالتبعية أيون العد B المقابل يهاجر إلى المكان الآخر - مكان A، فأى فرق في التركيز يجب أن يظل ثابت، خلال الجسم الصلب، وخلال هذا السائل المعروف " بالفيلم أو بالغشاء " والانتقال يمكن حدوثه بواسطة الانتشار فقط. وبالتالي هنا سوف نواجه خطوتين محتملتين لتعيين المعدل، وعموما أيا كان وجود فيلم من عدمه فإنه يتلاشى بواسطة التقلب.

- 1- انتشار أيونات العد خلال المبادل الأيوني ذاته وهو ما يعرف بالانتشار الحبيبي.
- 2- انتشار أيونات العد بجانب الفيلم. وعمليا أي الطرق هنا هي المتحكمة في المعدل.

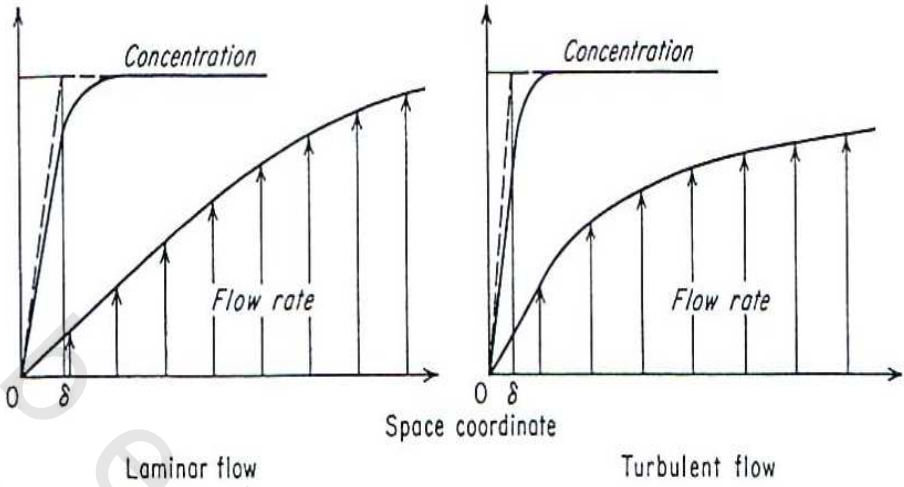
وفي الحالات المتوسطة من التفاعل، فمعدل التفاعل ربما يتأثر بكليهما. فالتصور لانتشار السطح: وضح بواسطة نيرنست 190، حقيقة عملية حمل المحلول بواسطة الاضطراب أو تحريك سحب فيلم الصفائح المستمرة من قلب الوسط إلى سطح الصلب. وتصور الفيلم قد يستبدل الوضع بواسطة منطقة محددة السمك بدون أي حمل وكذلك بإطار فصل حاد لفصل هذا الجزء كاملا من منطقة الاضطراب (أعنى المنطقة التي لا توجد فيها نظام لحركة الأيونات) شكل (2). وبرغم هذا السياق البسيط وطبقا للقاعدة فقد وصف نيرنست نموذج ظاهرة

الانتشار على السطح الصلب بدقة. وعموما سماكة الفيلم عبارة عن مسافة وهمية ولا تقاس مباشرة، وهذه المنطقة يمكن أن تعين بواسطة قياسات هيدروديناميكية وهذه المناطق تتراوح مسافتها من 10^{-2} إلى 10^{-3} سم. اعتبارات بسيطة لحدود الحالتين (تحكم انتشار جسيم مثالي، تحكم انتشار فيلم مثالي) يمكن أن تساعدنا لتوضيح كيف نعين شرط العمل طبيعيا.

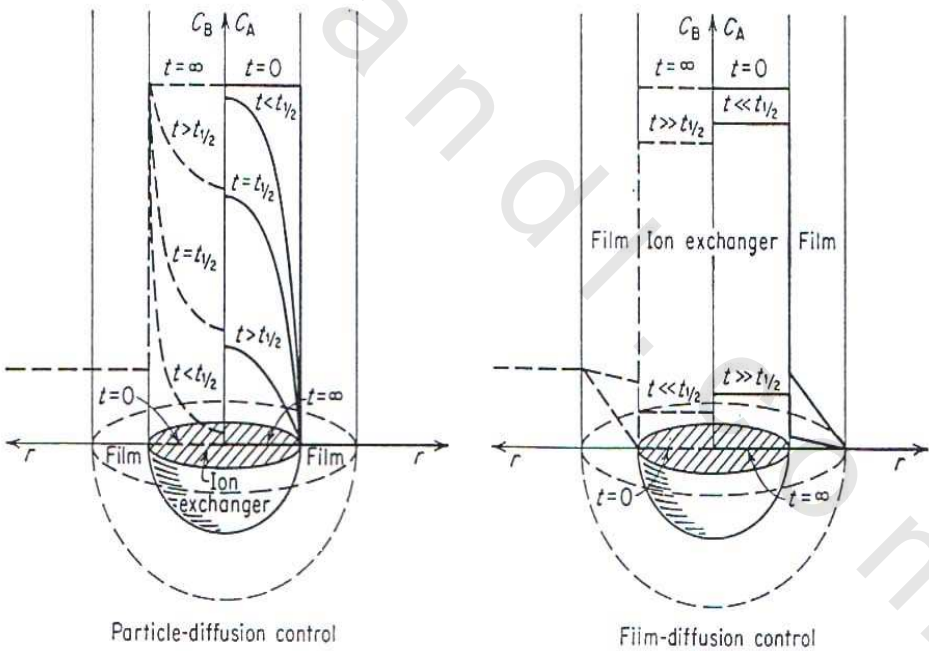
وخطوة تحكم التجربة العملية. أولا: فلنتناول عملية فحص تحكم انتشار الجسيم. فبواسطة التعريف، انتشار الفيلم ليس بأسرع كثيرا عن الانتشار بالجسيم، لأن فرق التركيز في الفيلم يزاح أولا بأول وهذا على وجه الخصوص مع التقليب المستمر. وعموما تدرج التركيز، يوجد فقط على سطح الصلب (المبادل) شكل (3) من اليسار، حيث يعطينا المنظر الجانبي لنصف قطر الجزيء - تركيز عناصر التبادل، ومن الشكل نلاحظ أن فيض الانتشار الموضعي يتناسب لانحدار المنظر الجانبي ولمعامل الانتشار الداخلي وفيض التبادل يتناسب تقريبا لتركيز الشحنات الثابتة، ولمعامل الانتشار الداخلي لأيونات العد (حبيبات الراتنج) وعكسيا مع نصف قطر الحبيبة. ومن ناحية أخرى لا يعتمد الفيض على سماكة الفيلم وتركيز المحلول ومعامل الانتشار في الفيلم.



شكل (1) تبادل أيوني بين الحبيبات في الشكل (A) واغلول للملح BY والسائل المتصلق للحبيبات المين بالخط المتقطع (الفيلم).



شكل (2): طبقة انتشار نيرنست. وبين الشكل منظر التركيز المثالي والفعلي (على التوالي الخط المتواصل والمنقط) لعناصر مذابة تتفاعل تلقائياً على السطح الصلب.



شكل (3): صورة جانبية نصف قطرية لتحكم انتشار مثالي لجسيم وفيلم مثالي يلاحظ اليمين العناصر (A) مبدئياً في المبادل الأيوني، والجانب الآخر اليسار العناصر في المحلول. منحنيات عديدة لعدة أزمنة مختلفة متصلة.

والشكل (3) اليمين يبين منظر جانبي تحكم تركيز الفيلم الميثالي. ومن هذا التعريف يلاحظ انتشار الجسيم أسرع بكثير عن انتشار الفيلم لأن تدرج التركيز موجود فقط في الفيلم. ونرى أنه يتناسب (الفيض - التيار) لتركيز المحلول وإلى معامل الانتشار الداخلي في الفيلم وعكسيا لسماكة الفيلم ولا يعتمد لتركيز الشحنة الثابتة، ومعامل الانتشار الداخلي للحيبية ونصف قطر الحيبية.

"وبناءً على ذلك فإن عملية تعيين المعدل تعتبر معتمدة على الخطوة البطيئة في كليهما. فكل العوامل التي تؤدي إلى زيادة في الانتشار الداخلي في الجسيم الصلب، أو "تتخفف في معدل الفيلم نجدها هي المعدل تحكم انتشار فيلم".

وأيضاً كل العوامل التي تعاكس تعزيز ميل تحكم انتشار الجسيم، إذا تحكم انتشار الفيلم ربما يكون هو السائد في الأنظمة للمبادلات الأيونية للتراكيز العالية للمجموعات الأيونية الثابتة، ومع التقليل هنا غير مؤثر، بمعنى يعتبر المحلول ساكناً. وارتفاع معامل الانتشار الداخلي في الحيبية. وحركة ساكنة ستؤدي إلى زيادة في سماكة الفيلم.

وعموماً خطوة المعدل يمكن الإشارة إليها بواسطة حدود بسيطة

كما يلي :

$$\frac{X \overline{DS}}{CD_{ro}} (5 + 2 \alpha_B^A) \ll 1 \quad \text{تحكم انتشار جسيم}$$

$$\frac{X \overline{DS}}{CD_{ro}} (5 + 2 \alpha_B^A) \gg 1 \quad \text{تحكم انتشار فيلم}$$

X تركيز المجموعات الأيونية الثابتة، C تركيز المحلول بالمكافئ، D معامل الانتشار في المبادل الأيوني، D⁻ معامل الانتشار للفيلم، r₀ نصف قطر الحيبية، وسمك الفيلم، $\alpha_B^A = C_A C_B / C_A C_B$ عامل الفصل

في المدى المتوسط نلاحظ من المعادلة (1) أن المقدار من اليسار تقريبا مساويا الوحدة والانتشار الداخلي حوالي مساويا السرعة في الحبيبة وفي الفيلم، وكلاهما يؤثران في معدل التبادل الأيوني.

وحدود المعادلة (1) عبارة عن تعبير كمي لمؤثرات العوامل المختلفة التي ذكرت سابقا، بالإضافة إلى اشتغال تأثير الاختيارية. واستخدام هذا الحد تقريبي وغير دقيق، والمقادير α_B^A ، r_0 ، C ، X ، D ، \bar{D} وسائل متوسطة لمعامل الانتشار المستقلة لأيونات العد A ، B المتورطة في التبادل، وبالنسبة لسماكة الفيلم نأخذ المقدار 10^{-3} ، 10^{-2} سم، معتمداً على الرج والتقليب. إذا التقييم يعتبر بسيطاً.

مثال: تبادل بين مبادل كاتيون في الصورة الصوديومية - 10% DVB

حجم حبيبي 40، محلول 1.0 عياري من حمض الهيدروكلوريك،

$X = 2.8$ ملليمكافىء/سم³، $C =$ واحد ملليمكافىء/سم³، $r = 0.2$

سم، $\frac{D}{\bar{D}} \approx 10$ ، $\alpha_H^{Na} = 1.8$ ، $\delta = 10^{-3}$ سم مع التقليب.

وبإدخال تلك البيانات في المعادلة (1) على النحو التالي :

$$(5 + 2 \times 1.8) \frac{2.8 \times 10^{-3}}{1.0 \times 10 \times 0.02} = 0.2$$

نلاحظ أن القيمة أقل من الوحدة. وفي هذه الحالة التحكم بانتشار

الجسيم، ولو كان التركيز أقل أو بالمقدار 0.1N مول.

تجربة عملية للتمييز ما بين معدل الانتشار الحبيبي والانتشار بالغشاء هذه التجربة تجرى على النحو التالي: تفصل حبيبات المبادل من وسط التفاعل لفترة زمنية وجيزة من الزمن، وبعد ذلك يعاد غمره مرة أخرى، فالوقت يعطى زمن لتدرج التركيز في الحبيبة إلى أقصى مستوى، وبالتالي مع تحكم الانتشار الحبيبي، المعدل في الحال بعد إعادة الغمر يكون أكبر عن نقطة الفصل السابقة، ومع تحكم الانتشار بالفيلم، حيث لا يوجد تدرج في التركيز موجود على الحبيبة. والمعدل في هذه الحالة يعتمد على فرق التركيز خلال عبور الفيلم. والقطع أو الاضطراب

ليس له تأثيراً على الفرق في التركيز، وبالتالي ليس له تأثيراً على المعدل. شكل (4).

برهنة أخرى يمكن تناولها ولكن أقل وثوقاً. نلاحظ من الشكل (5) اختلاف معدل التبادل في حالتي الانتشار بالفيلم أو الانتشار بالجسيم. وفي حالة اعتماد المعدل على الانتشار بالجسيم، تركيز المحلول ودرجات الاهتزاز، أنظر جدول (1).

نلاحظ أن الاهتزاز للمحلول ربما يحقق كفاءة هيدروديناميكية محدودة وبالتالي التغيير في درجات الاهتزاز ربما يظل بدون تأثير على معدل التبادل وذلك في هذه الأنظمة.

جدول (1): اعتماد معدل التبادل الأيوني على عوامل التجربة.

	Particle diffusion control	Film diffusion control
Counter ion mobility:		
In particle.....	$\propto \bar{D}^*$	No effect
In aqueous phase.....	No effect	$\propto D$
Co-ion mobility.....	No effect	No effect
Particle size.....	$\propto 1/r_0^2$	$\propto 1/r_0$
Capacity of ion exchanger.....	No effect	$\propto 1/X$
Nature of fixed ionic groups.....	Slow when fixed ionic groups associate with counter ions†	No effect
Degree of crosslinking.....	Decreases with increasing crosslinking†	No effect
Selectivity of ion exchanger.....	The preferred counter ion is taken up at higher rate and released at lower rate, except under boundary condition (6-8)	
Concentration of solution.....	No effect	$\propto C$
Solution volume.....	Decreases with increasing solution volume	
Temperature.....	Increases with temperature, ca. 4 to 8% per degree centigrade†	Increases with temperature; ca. 3 to 5% per degree centigrade†
Rate of agitation or flow.....	No effect	Increases with agitation rate‡

النظريات الشكلية في هذا الجسم بالتالي تكون قد تحققت، مع الاستثناء لعدة تبادلات في الراتجات الشبكية. وعموماً التبادل الأيوني دائماً يحكم المعدل إما بواسطة الانتشار بالجسيم أو بالفيلم. ونتأجه مطابقة للمعادلة (1).

قوانين معدل التبادل الأيوني :

يمكن تعيين معدل التبادل الأيوني لعمليات الانتشار وذلك بتطبيق معادلات الانتشار المعلومة جيدا والمطبقة على التبادل الأيوني. وهذا الاشتقاق ليس من البداهة السهولة بإمكان، والمشكلة يمكن حلها فقط لحالات محدودة. وتنشأ التعقيدات من عملية الانتشار المسبب للقوى الكهربائية من الاختيارية، ومن المعادلات التفاضلية والظروف المحيطة وغير المعلومة. والدراسة على قوانين المعدل قد تستهل أولا بمناقشة مختصرة للمعادلات الأساسية لوصف التبادل وحركية الامتصاص.

الأساسيات :

توصف عملية الانتشار من مصطلح قانون فيكس :

$$J_i = - D_{grad} C_i$$

حيث J_i - فيض انتشار العناصر (i) - الوحدة: مول لكل وحدة زمن، C_i - التركيز بالمول لكل وحدة حجم، D - معامل الانتشار. نفترض أن الوسط محلول ميثالي أى لا يوجد تداخل لعمليات جانبية أخرى. وعليه يتناسب الفيض مع تدرج التركيز ويمكن مشاهدته بالمعالجة النظامية البسيطة. نموذج - خاص بانتشار نظير في نظام عند حالة الاتزان ومعامل الانتشار للنظير لهذا النظام والذي يعرف بمعامل الانتشار الذاتي (معامل الانتشار المستقل) للعناصر، وقيمة معامل الانتشار ثابتة خلال أي سطح منفرد لنظام موجودة فيه، ولكن يعتمد على عدة أشياء منها طبيعة وتركيبه السطح، درجة حرارة النظام، كما أن المعدل يعتمد على حجم وشكل الحبيبات.

وعلى أي حال لا يمكن أن نعتمد على أساس هذا الوضع البسيط، حيث نفترض أن عملية الانتشار لشكل أحادي العنصر بل أنها قد تتراوح لعمليات أخرى، ونفترض عمليات لعناصر أخرى. وبالتالي فإن معامل

الانتشار ليس ثابتا. وبتطبيق قانون فيكس وذلك بأخذ معامل التوزيع في الاعتبار.

ومع أخذ الاعتبارات والاختيارات الصعبة للكيميائي في معامل الانتشار واتخاذ عناصر استكشافية أو اتخاذ قيم مدونة أو أنه بنفسه تطبيق ميكانيكية جزيئية للانتشار، ومع ذلك فقانون فيكس هو المستخدم لإيجاد معامل التوزيع أو الانتشار.

كما أن معدل التبادل يعتمد على حجم وشكل الحبيبات، وعموماً وفي كل الحالات تؤخذ الحبيبات في شكل كروي واحد وموحدة الشكل. والمعالجة الصعبة للتبادل الأيوني هي مع حبيبات عديمة الشكل الموحد عديمة الانتظام. والأفضل في مثل تلك الحالات أخذ مناخل خاصة لتحديد كل من أنصاف أقطار الحبيبات.

والمشكلة هنا أيضا هي لاشتقاق قانون معدل التبادل الأيوني الذي يمكن تلخيصه كما يلي: حل معادلة التفاضل للشكل الهندسي الدائري تحت ظروف ملائمة، والمعادلة المطبقة على كل من داخل الحبيبة والفيلم، فمعامل الانتشار لهما مختلف. حيث أنهما يعتمدان على متغيرات النظام.

تبادل النظير :

تبادل النظير لعنصري عد A ، B لنظام عند حالة الاتزان :

لنفترض أن كل النظير (A) مبدئياً في المبادل الأيوني. وهناك شروط أخرى سوف ندرسها فيما بعد. وعلى العموم الحالة الوسطية تؤخذ كل حالة لذاتها. تحكم معدل الانتشار بالجسيم :

يعين فيض النظير A في المبادل الأيوني كما يلي :

$$J_A = \bar{D}_{grad} \bar{C}_A \quad -3$$

\bar{D} - معامل الانتشار الذاتي للنظر A - والعلامة (-) تعنى أنه داخل المبادل الأيوني .

والتغير الزمني للتركيز المتعلق بواسطة عملية الفيض يعين بواسطة الاتزان للمواد قانون فيكس الثاني Fick's Second law الذي يعرف شرط الاستمرارية.

$$d \bar{C}_A / dt = \text{div } J_A \quad - 4$$

حيث t - الزمن، وعموما (A) - اعتباره لنظير واحد فقط. وبالنسبة للفيض المعاكس تلقائياً مساوياً في الحجم ومعاكساً له في الإشارة. وربط المعادلة 3 ، 4 لأنظمة كرية الشكل الهندسي ومع معامل انتشار ثابت يعطى :

$$d \frac{\bar{C}_A}{dt} = \bar{D} \left(\frac{d^2 \bar{C}_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\bar{C}_A}{dr} \right) \quad - 5$$

حيث نصف قطر الحبيبة الفراغي = من مركز الحبيبة، بفرض أن الحبيبات موحدة القطر. هذه المعادلة يجب أن تحل تحت ظروف ابتدائية مناسبة: فعند تركيز ابتدائي $C_A -$ لا يوجد العنصر A في المحلول B غير موجود في المبادل والسعة للمبادل محسوبة، والمحلول الخارجي - العنصر B .

$$r > r_0, t=0 \quad \bar{C}_A(r)=0$$

$$0 \leq r \leq r_0, t=0 \quad \bar{C}_A(r)=\bar{C}_A = \text{Cons} \quad - 6$$

حيث r_0 - نصف قطر الحبيبة، r = نصف قطر الحبيبة من مركز الحبيبة كذلك يجب الأخذ في الاعتبار شرطين آخرين: الشرط الأول يطبق عندما نهمل تركيز العنصر A في المحلول خلال العملية. بمعنى فلو أن حجم المحلول كبير. إذا:

$$\bar{C}_V \ll C_V$$

حيث C- التركيز الإجمالي لأيونات العد، V- إجمالي حجم مواد التبادل الأيوني، V - حجم المحلول.

هذا الشرط يعرف "بحجم المحلول اللانهائي" والشرط الثاني وهو الأكثر شيوعاً- وهو يعرف بشرط حجم المحلول المحدود.

فمع الشرط الأول ومع تحكم الانتشار بالجسيم، فيكون التركيز على سطح الحبيبة مساو لها في المحلول. إذا حالة حجم المحلول النهائي هي :

$$\bar{C}_A(r, t) = \bar{C}_A(t) = 0 \quad , t > 0 \quad r = r_0$$

وهذه الحالة تعتبر الاتزان عند السطح الفاصل (البيني). وهذا يعني إهمال مقاومة الانتشار خلال أو داخل السطح.

وحل المعادلة (5) عند حالة المعادلة (6)، (8) تعطى الدالة $\bar{C}_A(r, t)$ التكاملي لهذه الدالة خلال الحبيبة، متضمنة المعادلة (9).

$$U_{(t)} = \frac{\bar{Q}_A(t)}{Q_A^0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp - \frac{x \bar{D} t \pi^2 n^2}{r_0^2} \quad -9$$

حيث أن $\bar{Q}_A t$ - كمية العنصر (A) في المبادل الأيوني عند زمن $\bar{Q}_A^0 t$ - كمية العنصر A - الابتدائي في المبادل الأيوني، U_t - عبارة عن الكسر من الكمية عند الاتزان عند أي فترة زمنية من بدء التفاعل وتعين كما يلي :

$$U_t = \bar{Q}_A^0 - \bar{Q}_A(t) / \bar{Q}_A^0 - \bar{Q}_A^{\infty} = A \quad -10$$

حيث الكمية المتبقية في المبادل الأيوني عند الوصول إلى حالة الاتزان، القيمة الكسرية عند الاتزان. وكما هو ملاحظ تعتمد على الزمن اللامحدود $\bar{D} t / r_0^2$. فبرسم الدالة (9) في الشكل (5).

فعندما $\bar{D}t/r_o^2$ تصبح صغيرة، فالمعادلة (9) لا تتقارب بسرعة، وعند $U_{(t)} < 0.5$ حيث التقريب في المعادلة (11) على النحو:

$$\mu_{(t)} \cong \frac{6}{ro} \left(\frac{\bar{D}t}{\Pi} \right)^{1/2} - \frac{3\bar{D}t}{ro^2}, u_{(t)} < 0.5 \quad -11$$

والمبادلة (11) هي الأفضل في الاستخدام .

$$\mu_{(t)} = 1 - \exp\left(\frac{3\bar{D}C_t}{ro\delta C}\right) \quad -12$$

وعند $U_t > 0.8$ يلاحظ أن الأجزاء أكبر من الرتبة الأولى في المعادلة (9) ويمكن لنا تجاهلها. وهي أقل دقة عن المعادلة (9). ولكنها أكثر مناسبة في الاستخدام العملي وتعرف بتقريب فيرميولين Vermulen's approximation وتطبيق في المدى.

$$\bar{O} \Delta V_t \leq 1 \quad -13$$

$$\mu_t \cong \left[1 - \exp\left(\frac{-\bar{D}t \pi^2}{ro^2}\right) \right]^{1/2}$$

والمعادلة الأكثر دقة ولكن التقريب معقد للتبادل الأيوني هو :

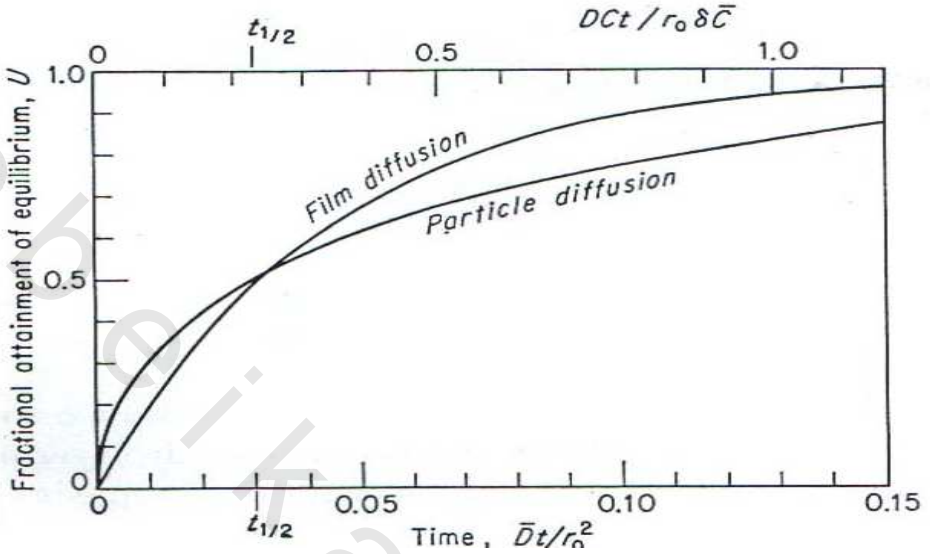
$$\mu_t = 1 - \exp\left[-\pi^2 \left(f_1(\alpha) + f_2(\alpha)^2 + f_3(\alpha)t^3 \right)^{1/2} \right] \quad -14$$

$$V_j = 1 - \exp$$

وهذا التقريب يحتوى على تبادل أيوني ويمكن حسابه من المعادلة (r_o^2) وباستبدال $\mu_t = 0.5$ تعطى :

$$t_{1/2} = 0.03 \frac{ro^2}{D} \quad -15$$

يلاحظ أن المعدل يتناسب مع معامل الانتشار في المبادل الأيوني وعكسيا مع مربع نصف قطر الحبيبة.



شكل (4): تحقيق الكسرى الجزئي للاتزان كدالة مع الزمن لانتشار جسيم وفيلم لتبادل نظير، المعادلات (9 ، 23)

والكمية المطلقة لتبادل النظائر أيضا تتناسب مع الكمية الابتدائية للعنصر A الموجودة في الحبيبات، فبالنسبة للحمض القوي والقاعدة القوية لراتجات التبادل الأيوني لأيون عد أحادي التكافؤ عند القيم $(r = 0.01$ وحتى 0.1 سم و $D = 10^{-7}$ وحتى 10^{-5} سم² / ثانية) وبالنسبة لمبادلات أيونية ضعيفة راتجية أو مبادلات معدنية وأيونات عديدة التكافؤ نجد أن D أصغر بكثير وفترة عمر النصف ربما تكون أكبر بكثير عن القيم السابقة.

حجم المحلول المحدد:

عند حالة الاتزان $-d\bar{Q}_A = dQ_A$ وهذا الاتزان عند حدود السطح

فرضا. أي أن :

$$r = r_0 ; t > 0 ; \bar{C}_A(t) = \frac{3v\bar{c}}{rov\bar{c}} \int_0^t J_A(t) dt \quad -16$$

وحل المعادلة (5) عند حالتى (6)، (14) والتي أجريت بواسطة باترسون S.Paterson 1947 . ولمشكلة الانتقال الحرارى.

$$v_{(t)} = 1 - \frac{2}{3w} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp -S_n^2 \mathfrak{S}}{1 + S_n^2 / 9w(w+1)} \quad -17$$

حيث $\omega = \overline{CV} / CV$ ، $\mathfrak{S} = \overline{D}_t / r_o^2$ والمقادير $-S_n$ عبارة عن جذور

$$S_n \cot S_n = 1 + S_n^2 / 3\omega$$

والمعادلة (17) تميل إلى الالتقاء عند نقطة واحدة ببطء في المدى $J <$

0.1 (هذا المدى يمتد بعيدا إلى ما وراء فترة عمر النصف للتبادل). وهنا

أعطى باترسون العلاقة المقربة الآتية :

$$\mu_{(t)} = \frac{\omega+1}{\omega} \left(1 + \frac{1}{\alpha-\beta} \alpha \exp^{\alpha 2\mathfrak{S}} (1 + \operatorname{erf} \alpha t^{1/2}) \right)$$

$$\beta \exp^{(B2T)} (1 + \operatorname{erf} \beta t^{1/2}) \quad - 18$$

حيث α ، β هما جذور المعادلة $X^2 + 3\omega X + 3\omega = 0$ والمعادلة (16)

قيمة جداولها وسنأتي بها فيما بعد بجداول خاصة.

تحكم الانتشار بالفيلم :

قوانين المعدل في تبادل النظائر للتحكم بالانتشار بالفيلم يمكن

اشتقاقها تحت شروط مبسطة كما يلي :

1- تقضى عملية الانتشار عند حدود الفيلم شبه ثابتة ، حيث يفترض

عملية الانتشار عبر الفيلم سريعة مقارنة بتغير التركيز عند حدود الفيلم.

2- نأخذ الفيلم على أنه سطح خطى (بمعنى الانتشار لبعده واحد)

هذا التصور يعتبر مقبول لو أن سماكة الفيلم أصغر بكثير عن نصف قطر الحبيبة.

3- زمن التباطؤ - زمن الانقضاء عندما تصل ظروف حالة الثبات

لمستوى فاصل ثابت محدود التركيز وهو حوالي $0.5 \mathfrak{S}^2 / D$ وحيث $\mathfrak{S} >$

سماكة السطح الفاصل في المعادلة (11). فعند $D = 10^{-5}$ ، $\delta \approx 10^{-3}$ Cm ، فيكون زمن التباطؤ في الفيلم برتبة قدرها 0.1. وهذه عادة أدنى عدة مرات للقيمة عن فترة النصف لتحكم الانتشار الفيلم في حالة التبادل الأيوني.

وهنا قد توصلنا إلى مناقشة الافتراض. والافتراض الثاني غالبا نادر وجودة، ويشتق القانون المعدل على النحو التالي :

أولا: يمكن حساب شبه الحالة الثابتة - كدالة لتركيز الحد، واعتماد الزمن قد يدخل فيما بعد بحساب التغير في تركيز الحد من بدء لحظة الفيض. وتبعاً للمعادلة (2) تعطى بالمعادلة (19)

$$JA = D \frac{\Delta C_A}{\delta} \quad -19$$

حيث أن $C_A - C_A = \Delta C_A$ فرق التركيز بين حدي الفيلم، الكميات الأولية تشير إلى التداخل ما بين التبادل الأيوني والفيلم، بدون تدخل المحلول الابتدائي وأن $\delta =$ سمك الفيلم. ويمكن إيجاد الزمن من اتزان المواد :

$$- \frac{d\bar{Q}_A}{dt} = FJ_A \quad -20$$

حيث F- إجمالي السطح الكلي للتبادل الأيوني، السعة. وظروف الاتزان على السطح .

$$C_A / C_A^1 = C / C \quad -21$$

حيث $C_B + C_A = C$ التركيز الإجمالي لأیوني التبادل، C مساوية \bar{C} قربها في الشكل عندما النظام عند حالة الاتزان ماعدا توزيع النظير. يربط المعادلة 20 ، 21 بعد الاستبدال :

$$-\frac{d\bar{C}_A}{dt} = \frac{3C}{ro\bar{C}} J_A \quad -22$$

المعادلة 20 ، 22 يجب أن يحلا تحت حدود ظروف مناسبة ابتدائية. فأول حالة بسيطة ابتدائية لتركيز ابتدائي منتظم \bar{C}_A^o في المبادل، ولا يوجد A في المحلول هو :

$$\begin{aligned} r = ro, t = 0 & \quad C_A = \frac{\bar{C}_A^o C}{\bar{C}} \\ r \geq ro + \mathfrak{S}, t = 0 & \quad C_A(\mathfrak{S}) = 0 \end{aligned} \quad -23$$

وسوف نناقش توزيعات أخرى فيما بعد .

-A حجم المحلول اللانهائي: هنا أيضا التركيز للعنصر (A) في المحلول يظل صفر والشروط عند حدود الفيلم / المحلول هي :

$$r \geq ro + \mathfrak{S} \quad , \quad t \geq 0 \quad C_A(r, t) = 0 \quad -24$$

وحدود الحالة عند سطح المبادل الأيوني / فيلم في المعادلة 24 والحل للمعادلة 22 ، تحت ظروف من 22 وحتى (24) هو 17 .

$$U_{(t)} = 1 - \exp \frac{3DCt}{ro\mathfrak{S}\bar{C}} \quad -25$$

وقيمة الكسر عند الاتزان U_1 تعتمد على قيمة دالة الزمن اللامحدود $CD\mathfrak{S}t/ro\mathfrak{S}\bar{C}$ ، ويرسم الدالة في المعادلة (25) انظر الشكل (4). هذا الشكل الذي يشتمل الدالة 9 والذي يبين الفرق في سلوك الحركية بين تبادل الجسيم والفيلم في تحكم الانتشار وبالتالي فإنه لإيجاد فترة عمر النصف من العلاقة (25) هي :

$$t_{1/2} = 0.23 \frac{ro\mathfrak{S}\bar{C}}{DC} \quad -26$$

إذا علاقة المعدل تتناسب مع معامل الانتشار في الفيلم وتركيز المحلول وعكسيا مع نصف قطر الحبيبة، سماكة الفيلم، وتركيز أيونات العد في التبادل الأيوني. كما أن فترة العمر تعتمد على ظروف التجربة. فمثلا باتخاذ تبادل أيوني نموذجي ، وتقليب متوسط

$D= 10^{-5} \text{ Cm} / \text{Sec}$, $S = 5 \times 10^{-5}$, $C= 2 \text{ meq} / \text{Cm}^3$, $r_0 = 0.1 \text{ Cm}$
 Cm وفترة نصف العمر للتبادل مع محلول $0.0/N$ حوالي 40 min ، ومع محلول $0.001N$ احسب $t_{1/2}$ لكل تركيز.

$$t_{1/2} = 0.23 \frac{0.1 \times 10^{-5} \times 2}{10^{-5} \times 0.01} = 23 \text{ min}$$

-B- حجم المحلول المحدود:

حالة الشروط (24) وهو حد الفيلم/المحلول يجب أن يستبدل بالعلاقة:

$$r \geq r_0 \quad \text{for } t > 0, C_A(r, t) = \frac{\bar{V}}{V} (C_A^0 - \bar{C}_A(t)) \quad - 27$$

هذه العلاقة تتأتى من حالة الاتزان $dQ_A = dQ_A$ والحل للمعادلة 17 ، تحت شروط المعادلات 20 ، 21 ، 25 هو :

$$U(t) = -\exp\left(-\frac{3D(VC + VC)}{r_0^2 CV} t\right) \quad - 28$$

والمرحلة الوسطية بين حدود الجسيم والفيلم في الانتشار المحكم، لا توجد تلك المرحلة الوسطية عموما. والصعوبة الرياضية هي نشأة إطار غير خطي. وتصبح المسألة بسيطة عندما يكون التركيز في الفيلم مدون أو معلوم. وعند حالة حجم محلول محدد، فإننا نستخدم حلول متطابقة لمشكلة انتقال الحرارة بالإشعاع. هذا الحل يشتق من المعادلات 23 ، 24 ، 5 ، 19 ، 20 ، 21 والتي تناولها (Ingersoll 1948). وأول من طبقها Grossman (1952).

$$U(t) = \frac{6\Theta^2}{r_o^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{A \sin^2(m_n r_o)}{m_n^4} \exp^{(-Dm_n^2 t)}$$

حيث Θ

$$\Theta = \frac{CD}{CDS} 0$$

$$A_n = \frac{m_k^2 r_o^2 (+\Theta o - 1)^2}{m_n^2 r_o^2 (+\Theta - 1)\Theta r_o}$$

والكميات m_n - جذر المعادلة :

$$m_n r_o = (1 - \Theta r_o) \tan m_n r_o$$

شروط مبدئية أخرى :

مبدئياً فرض فى الاشتقاق أن العناصر (A) المعالجة بسهولة تشمل

إلى التبادل الأيونى للمحلول المحتوى لأيونات A عند تركيز ابتدائى C_A^o .

وفى هذه الحالة الشروط المبدئية لتحكم الانتشار بالجسيم وهى :

$$r = r_o, \quad t = 0, \quad \bar{C}_A(r) = \frac{C_A^o \bar{C}}{C} \quad - 30$$

$$0 \leq r < r_o, \quad t = 0, \quad \bar{C}_A(r) = C_A^o = Const$$

وبالنسبة لتحكم الانتشار بالفيلم إذا :

$$r = r_o, \quad t = 0, \quad \bar{C}_A(r) = \frac{\bar{C}_A^o C}{C}$$

$$r \geq r_o + \delta, \quad t = 0, \quad C_A(r) = C_A^o \quad - 31$$

متغيرات جديدة \bar{A} ، A يمكن إيجادها وهى $\bar{A} \equiv \bar{C}_A - C_A^o \bar{C} / C$ يستخدم للتحكم للانتشار بالجسيم و $A \equiv C_A - C_A^o$ تحكم انتشار فيلم. والمعادلات المشتقة للكسور الجزئية للإتزان وفترة نصف العمر لا تدخل الفيلم \bar{C}_A ، C_A على نحو ظاهر.

والتوزيع المبدئي من حيث احتواء المبادل الأيوني للنظير B بالإضافة إلى A وتم تغطيتها بالمعالجة السابقة، ثم بعد ذلك التركيز المبدئي للعنصر A ، C_A^0 لا تعين مع التركيز الإجمالي C .

فترة استهلاك المحلول المطلوبة :

فترة عمر النصف تبادل المعادلات (13 , 26) يبينان استهلاك المحلول تستخدم خصيصا لتصميم أعمدة التبادل الأيوني، في عمليات النقع (الدفعة الواحدة). والزمن اللازم لاختزال التركيز للعنصر B إلى الكسر X_B من التركيز الابتدائي يمكن حسابه :

$$X_B(t) = 1 - \frac{\overline{CV}}{\overline{CV} - CV} \mu_{(t)} \quad -32$$

ومن المعلوم بأن المعدل قيمت من المعادلات 16 ، 26 وبالنسبة لانتشار الفيلم - تحكم، فالزمن المطلوب يمكن إيجاده بوضوح من العلاقة :

$$t_{(xB)} = \frac{r_o \delta \overline{CV}}{3D(\overline{CV} - CV)} \ln \left(X_B \frac{\overline{CV} + CV}{\overline{CV}} - \frac{CV}{\overline{CV}} \right) \quad -33$$

ولو أن :

($\overline{CV} \gg CV$) فالمعادلة (33) تختزل إلى الصورة :

$$t_{(xB)} = \frac{r_o \delta V}{3VD} m X_B \quad -34$$

مثال :

99% من أيون العد B ($X_B = 0.01$) تمت إزاحتها من 100 سم³ من محلول مخفف لتيار نهر مستمر ($\delta = 5 \times 10^{-3}$ cm) باستخدام (خمسة سم³) لمبادل أيوني - حجم الحبيبة $r_o = 0.01$ cm خلال زمن 2.5 min .

برهنة عملية :

أثبتت نظرية التبادل الأيوني بشكل من دراسات معملية، تلك الحقيقة أن كل هذه الدراسات لا تتضمن مقارنة مباشرة للمعدلات الملحوظة مع الحسابات الموضوعية على قياسات مستقلة باستخدام معامل الانتشار التجريبي. وقيم تلك المعاملات عبارة عن قيمة لرتبة متوقعة ومتوافقة مع القيم المدونة.

التبادل الأيوني :

المعالجة الدقيقة لعملية التبادل الأيوني، هي أكثر تعقيدا عن نظيرتها في الأنظمة المتزنة. ففي التبادل الأيوني، عملية الفيض على الأقل لعنصرين أيونين مختلفين، ومثل تلك العمليات لا يمكن وصفهما في جزئية معامل الانتشار الذي أحدهما ثابت. كما تنشأ تعقيدات أخرى من الاختيارية للتبادل الأيوني، تفاعلات خاصة، امتصاص إليكتروليتي، فقد امتصاص والتغير في الانتفاخ للمبادل وضغط الانتفاخ. والمعالجة القوية هي التي تأخذ وسائل رياضية مناسبة. وقد ظهرت حلول لبعض الحالات المهمة المحدودة، وغالبا بعض من تلك الوسائل تم حلها فقط باستخدام الحاسوب الإليكتروني. وعلى أي حال الصورة الكلية تم تسجيلها و اشتقت العديد من الأساسيات .

قوانين ميثالية محددة: معادلة نيرنست - بلانك - 1904 :

في المحاليل الإليكتروليتيية يحدث إنتاج مجال كهربى من انتقال الإليكترونات. ففي المحلول الموجود (المنتظم) التركيب، يتناسب انتقال $(J_i)_{ele}$ لأيونات عناصر محددة (I) في اتجاه التيار ليعطى تدرج فرق جهد كهربى -لتركيز C_i وتكافؤ كيميائى كهربى Z_i للعنصر. لهذه المعادلة :

$$(J_i)_{ele} = - U_i Z_i C_i \text{ grad } \phi$$

- 35

ويعين عامل التناسب (U_i) التحركية الكهروكيميائية للعناصر. وتتعلق التحركية الكهروكيميائية بمعامل الانتشار المستقل للعناصر بواسطة معادلة نيرنست - بلانك.

$$U_i = \frac{D_i \tau}{RT} \quad -36$$

حيث τ ثابت كاراداي، R - ثابت الغازات، T - الحرارة المطلقة. هذه العلاقة للمحاليل الميثالية، استخدامها تقريب جيد غالبا في المبادلات الأيونية، والسبب هو وجود مسامات صغيرة جدا تمنع تكوين سحابات أيونية. وعدم تكوين سحابة أيونية يعتبر معلوم بواسطة المجال الكهربائي للمساعدة في الأنظمة الحقيقية (غير الميثالية). فدرجة التركيز والانتقالات الكهربائية في المحاليل يعتبر موضوع على الانتشار الإحصائي، $(J_i)_{diff}$ والتي تأتي بالمعادلة (35).

$$(J_i)_{diff} = -D_i \text{grad}C_i \quad - 37$$

إذا حاصل ناتج الفيض للعناصر هو :

$$J_i = (J_i)_{Niff} + (J_i)_{ele} = D_i \left(\text{grad}C_i + Z_i C_i \frac{\partial}{\partial R} \text{grad}\phi \right) \quad - 38$$

هذه المعادلة (38) تعرف بمعادلة نيرنست - بلانك، وتتضمن الأنظمة المثالية لكل العناصر المتحركة في المحلول.

وتطبق المعادلة في وجود منبع للمجال الكهربائي أو بواسطة الانتشار خلال مجال متولد من وسائل خارجية معلومة لأصل المجال الكهربائي.

تحكم الانتشار بالجسيم :

يمكن حل معادلة نيرنست في حالة انتشار تحكم الجسيم وذلك بإضافة افتراضات. وهو إهمال وجود الأيونات المصاحبة في المبادل الأيوني وثبات كل من مولارية المجموعات الثابتة ومعامل الانتشار. والفرص الأول محقق تقريبا لو استثنى دونان للأيونات المصاحبة وفي هذه الحالة

على الأقل حيث يكون تركيز المحلول فيها عال ويكون المبادل الأيوني ضعيف التفكك ويكون الافتراض الآخر تقريبا مقبولا لو تغير الانتفاخ والتفاعلات ليست تحت تلك الفروض، ويتم وضع تحت تلك القيود :

$$Z_A C_A + Z_B C_B = \omega C = \text{const.} \quad \text{تعادل كهربى} \quad - 39$$

$$Z_A J_A + Z_B J_B = 0 \quad \text{وعند عدم تيار كهربى} \quad - 40$$

ω إشارة إلى المجموعات الأيونية الثابتة (-1) للمبادل الكاتيوني (+1) للمبادل الأنيوني. المعادلة (38) - أيون العد يمكن ربطها بإزاحة الجهد الكهربى للمعادلات (39, 40) .

$$J_A = \frac{\bar{D}_A \bar{D}_B (Z_A^2 \bar{C}_A + Z_B^2 \bar{C}_B)}{Z_A^2 \bar{C}_A \bar{D}_A + Z_B^2 \bar{C}_B \bar{D}_B} \text{grad } \bar{C}_A \quad - 41$$

هذه المعادلة تعتبر حالة خاصة لقانون فيكس الأول (2) وهى تصف الانتشار الداخلى في حدود معامل انتشار لواحد. وهو ثابت بدون أي تأثير، وتعتمد قيمته على علاقة التركيز لكل من (B,A) - على التركيب الأيوني للمبادل فلو أن $\bar{C}_B \ll \bar{C}_A$ معامل الانتشار الداخلى D_A وبالنسبة للمقدار D_B . أي الأيون الموجود بتركيز صغير له تأثير قوى على معدل الانتشار الداخلى، هذه القاعدة العامة يمكن اشتقاقها من المعادلة (38)، وجزء الانتقال يتناسب مع تركيز العناصر، وهو يعمل على تأثير المجال الكهربى لكل أيون مستقل. وبالتالي يؤدي لانتقال لأغلبية المكونات وتأثيره بسيط على المكونات الأقلية وربط العلاقة (41) بالمواد المتزنة بالعلاقة (4) لتعطى الشكل الهندسى الكروي للعلاقة التالية :

$$\frac{d\bar{C}}{dt} = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 \bar{D}_{AB} \frac{d\bar{C}_A}{d\mathcal{S}}) \quad - 42$$

حيث \bar{D}_{AB} من المعادلة (42) . كما أن هذه المعادلة تشبه المعادلة (5) عندما تختزل عند ثبوت معامل الانتشار، والمعادلة (42) ليست معادلة خطية كما أنها لا تحل، وعلى أي حال حلول عديدة تناولت حساب القيم المختلفة للمعدل النسبي \bar{D}_A / \bar{D}_B وبلاستبدال التام من A إلى B في المبادل الأيوني (باستخدام الحاسوب الالكتروني) فالنتائج عديدة ويمكن التعبير عنها بالتقريب .

$$\mu_{(+)} = \{1 - \exp[-\alpha^2 (f_1(\alpha) + \alpha \tau f_2(\alpha) + f_3(\alpha) \tau^2)]\}^{1/2} \quad - 43$$

حيث $\bar{D}_A / \bar{D}_B = \alpha$ ، $\bar{D}_A \tau / r_o^2 = \tau$ لتبادل أيونات العد للتكافؤ المتساوي التكافؤ، ومعامل المعادلات بالعلاقة الآتية :

$$\int_1(\alpha) = \frac{1}{0.570 + 0.430 \alpha^{0.775}}$$

مدى السماحية :

$$\int_2(\alpha) = \frac{1}{0.260 + 0.782 \alpha} \quad 1 \leq \alpha \leq 10$$

$$\int_3(\alpha) = \frac{1}{0.165 + 0.177 \alpha}$$

بالنسبة لأحادية - ثنائية التكافؤ :

$$Z_A / Z_B = \frac{1}{2}, \int_1(\alpha) = \frac{1}{0.64 + 0.36 \alpha^{0.668}}$$

$$\int_2(\alpha) = \frac{1}{0.96 - 2.0 \alpha^{0.4635}} \quad 1 \leq \alpha \leq 20 \quad \text{مدى السماحية :}$$

$$\int_3(\alpha) = \frac{1}{0.27 + 0.09 \alpha^{1.14}}$$

$$Z_A / Z_B = 2, \int_1(\alpha) = \frac{1}{0.03 + 0.65 \alpha^{0.86}}$$

$$J_2(\alpha) = -\frac{1}{0.003+1.012\alpha^{2.06}}$$

$$J_3(\alpha) = -\frac{1}{0.00265+0.354\alpha^{2.671}} \quad 0.5 \leq \alpha \leq 1 \quad \text{مدى السماحية :}$$

$$J_1(\alpha) = -\frac{1}{0.438+0.562\alpha^{0.777}}$$

$$J_2(\alpha) = -\frac{1}{0.127+0.915\alpha^{1.057}} \quad \tau \geq 0.04 \quad \text{مدى السماحية :}$$

$$J_3(\alpha) = -\frac{1}{0.008+0.365\alpha^{0.453}}$$

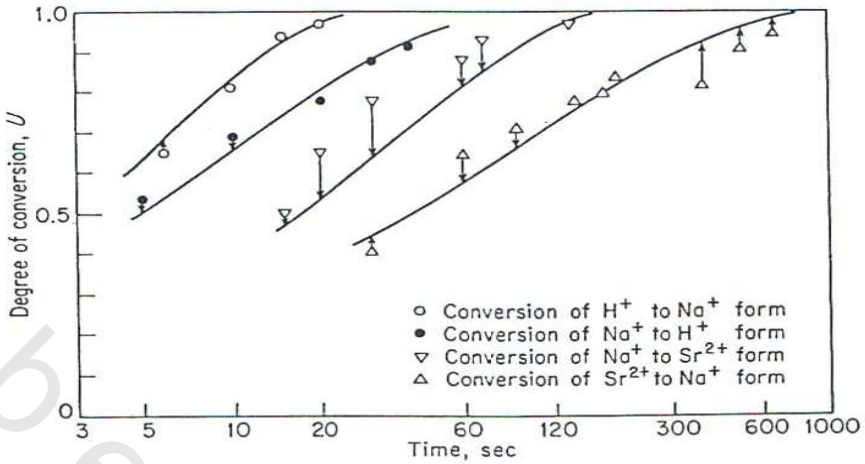
ولو أن $Z_A = Z_B$ ، بالتالي يمكن استخدام المعادلة (44) وهو التحويل الكامل للشكل (B) والمعادلة مقيدة بالمقدار $\alpha = \bar{X}_A^o (\bar{D}_A / \bar{D}_B - 1) + 1$ حيث $\bar{X}_A^o -$ هو الكسر الابتدائي للعنصر A في المبادل الأيوني، كما توجد حالات أخرى لا تحسب، وعموماً يمكن عمل برنامج الحاسوب أن يعد بدون صعوبات وقيم لدوال أخرى.

قواعد عامة :

اعتماد معدل التبادل الأيوني على عوامل مختلفة يمكن تلخيصها في جدول (1) السابق. فهي عموماً علاقات وليست مطلقة، بمعنى عملية الوصول للاتزان، هو لكل وحدة زمن للتبادل الأيوني. المرجع المناسب، القوانين الميسرة لعملية التبادل أنظر جدول (2) لاحظ أن الحل للتبادل الأيوني وقوانينه محدودة ومشتقة من فروض ميسرة. (أنظر: جدول قوانين معدل النظر والتبادل الأيوني في نهاية الكتاب).

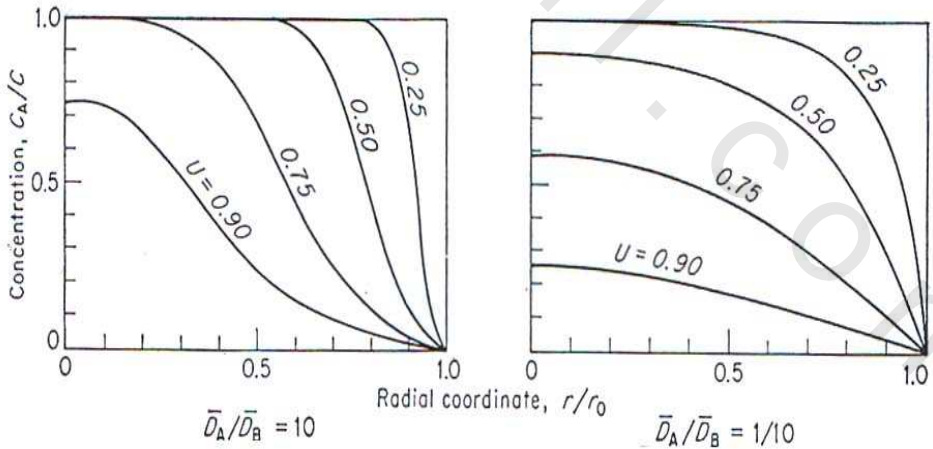
لاحظ أن لو A ليست في المحلول (أو أن الوسط بقي، هنا يجب أن نأخذ اختيارية المبادل في التقدير. وهذا يعني (B) هي اختيارية لا انعكاسية وهو الوحيد الموجود على السطح.

ومن المهم أن نقارن معدل تبادل الأمامي والانعكاسي لكلا أيوني العد. فرضاً H⁺ لأيون Na⁺، وأيون Na⁺ لأيون H⁺ وتعني DH في حالة واحد DNa في الحالة الأخرى، شكل (5).



شكل (5): مقارنة بين معدلات في الاتجاه الطردى والانعكاسي. التبادل يكون سريعاً عندما يكون التبادل سريعاً (أيون H^+ لتبادل H^+ / Na^+ ، Na^+ في Na^+ / Sr^{2+}) مبدئياً في الناتج .

ففي التبادل $H^+ / Na^+ \approx 7$ لفترة نصف عمر حوالي بقيمة 1.7 وزمن الوصول إلى 90% بقيمة قدره 2.5 وفي حالة ($D_{Na} / D_{Sr^{2+}} \approx 15$) تلاحظ وجود فرق كبير جداً. شكل آخر ملفت للنظر ألا وهو سلوك التركيز في الحبيبات. أنظر شكل (6). وهذا ما تراه بشكل واضح للنسبة التحركية ($D_A / D_B = 10$) ، ($D_A / D_B = 0.1$) .



شكل (6) منظر جانبي لتركيز في التبادل المحكم بالجسيم، مستخدماً

المعادلة 43 لمعدل نسبي 1.10 ، $DA / DB = 10$

تحكم انتشار بالفيلم :

وهنا يجب حل معادلات نيرنست - بلانك لأيونات العد B, A للأيون المصاحب ($co - ion Y$) والحدود في الفيلم لأيونات أحادية متساوية.

$$C_A + C_B = C_Y \quad \text{متعادل الكهربية} \quad - 45$$

$$J_A + J_B = J_Y = 0 \quad \text{لا وجود لتيار} \quad - 46$$

وتشير $J_Y = 0$ حالة شبه ثابتة - الشرط الابتدائي (A ليست في المحلول، B - ليست في المبادل).

$$\begin{aligned} r=r_c, t=0 \quad \bar{C}_A = C'(t=0) \\ r \geq r_o + \delta, t=0 \quad C_A(r) = 0 \end{aligned} \quad - 47$$

وبفرض أن المبادل الأيوني ليست له اختيارية وهذا يعنى $\alpha_B^A = 1$ إذا الظروف على سطح المبادل الأيوني / فيلم هي إذا:

$$r = r_o, t \geq 0, \quad C'_A(t) = \frac{\bar{C}_A(t) C'(t)}{C} \quad - 48$$

وظروف الحالة عند تداخل الفيلم / محلول والتي تتضمنها المعادلة (24) واعتماد \bar{C}_A على الزمن والفيض من المعادلة (22) و $C^1(t)$ - عبارة دالة ذاتية لمجموعة المعادلات وليست معلومة مسبقا. وحل المعادلات الثلاث (38) للعناصر A, B and Y تحت الظروف السابقة الذكر هي :

$$U(t) = \frac{D_B y^2(t) - D_A}{D_B - D_A}$$

$$m \left\{ \frac{y(t)-1}{\sqrt{D_A/D_B}-1} + \frac{1}{2} (y^2(t) - \frac{D_A}{D_B}) + y(t) - \left(\frac{D_A}{D_B}\right)^{1/2} \right\} = \frac{-3D_A C}{r_o \delta C} t$$

حيث :

$$y(t) = \frac{C't}{C} = \frac{D_A C'_A(t) + D_B D'_B(t)}{D_B C} \quad -49$$

وجزاء الوصول للاتزان $U(t)$ والزمن (t) يعتبرا متعلقين خلال التبادل على الحدود الحسابية.

وتختلف المعالجة من حساب التبادل المناظر فقط في التداخل ما بين سطح الراتنج والفيلم. ويكون تأثير الاختيارية على الاتزان إذا :

$$\frac{\bar{C}_A \bar{C}_B}{C'_A - C'_B} = \alpha_B^A$$

ويلاحظ أن عامل الفصل α_B^A ثابت - وعليه تصبح حدود التداخل

هو :

$$r \neq 0, t \geq 0 \quad C'_A(t) = \frac{\bar{C}_A(t)C}{Z_A \bar{C}_A(t) + \alpha_B^A (C - Z_A \bar{C}_A(t))} \quad -50$$

واعتماد الزمن يمكن الحصول عليه من أتزان المواد (21) عند ظروف حجم المحلول النهائي (28) المعادلة تصبح إذا :

$$(1 - a \bar{X}_B^\infty) \ln(1 - U(t)) + (1 - a \bar{X}_B^\infty - ab)m \left(1 - \frac{Ut}{1 + b/\bar{X}_B^\infty}\right) = ct \quad -51$$

حيث :

$$a \equiv -\alpha_B^A, b \equiv \left[\left(\frac{1+\omega}{a \omega} \right)^2 - \frac{4}{a \omega} \right]^{1/2} \quad C \equiv \frac{3ab\bar{V}D}{\delta r_o V}, \omega \equiv \frac{\bar{C}\bar{V}}{CV}$$

$$D = DA = DB =$$

معامل الانتشار في الفيلم

$$\bar{X}_B^\infty \equiv \frac{Z_B \bar{Q}_B^\infty}{\delta r_o V} = \frac{1 + \omega}{2a\omega} - \frac{b}{2}$$

\bar{X}_B^∞ العلاقة النسبية للفصل B عند الوصول إلى الاتزان وعند المحلول النهائي.

$$\ln [1 - U(t)] + \left(1 - \frac{1}{\alpha_B^A}\right) U(t) = \frac{3DC}{r_o \bar{C} \alpha_B^A} t \quad -52$$

وفترة نصف العمر يمكن حسابها من المعادلة (49).

$$t_{1/2} = (0.167 + 0.064 \alpha_B^A) \frac{r_o \bar{C}}{DC} \quad -53$$

والعلاقات 49، 51، 53 يمكن أن تشتق من التوزيع الابتدائي عند كل A، B في المبادل الأيوني والمحلول على التوالي. لو أن المبادل الأيوني جزئياً مشبع مسبقاً بالعنصر B، والجزئية عند الاتزان يمكن حسابه من الشكل.

$$U(t) = \frac{U'(t + t_o) - \bar{X}_B^o}{1 - \bar{X}_B^A} \quad -54$$

حيث $U'(t)$ هي الجانب الأيمن للمعادلة، \bar{X}_B^o درجة التشبع المسبقة، t_o - الزمن المطلوب للوصول إلى التشبع النصفى المسبق.

حركة الامتزاز والانتفاخ :

الملاحظ أن المبادلات الأيونية تستطيع تشرب المذاب والمذيب معا من الوسط - وعند حالة الاتزان تم مناقشة تلك الظروف ولكن حركية تلك العمليات سوف نتناولها فيما بعد.

الامتزاز وعدم الامتزاز للمذاب : Sorption and desorption of solutes

يلاحظ وجود فرق في امتصاص المحلول الإليكتروليتي، مما يشير إلى حركة الامتزاز.

الامتزاز وعدمه للمحاليل الإليكتروليتيية : Sorption and desorption

لقد رأينا في السابق سبب فيض الأنواع الأيونية، وهذا يعود إلى انتقال الشحنة الكهربائية - ولا بد من حدوث اتزان كهربى - وأن

الفيض الإليكتروليتي لا يدخل شحنة منتقلة ولا توجد ازدواجية كهربية مقارنة مع أي فيض آخر. لذا فإن الامتزاز هنا مستقل، ولا يحدث مجال كهربى، ولا يتأثر بالمجال الكهربى مباشرة أو تشأ عمليات تلقائية.

ففي هذه الحالة، يجب حدوث هجره خلال الفيلم، داخل الجسم للمبادل الأيونى. وخطوة المعدل هي الانتشار- الفيلم، الانتشار- الجسم وعموما يمكن اتخاذ نفس المعادلات التفاضلية في التبادل الأيونى ومعامل الانتشار المستقل للمحلول غير الإليكتروليتى وتعتبر ثابت. وبالتالي لا يحدث ازدواج كهربى في معادلة نيرنست - بلانك. كما أن جزئية الانتقال الكهربى غير موجودة وأيضا التكافؤ الكهروكيميائى هنا بصفى. وعليه فإن التبادل يتبع قوانين المعدل البسيطة، ولكن ربما يصاحب تغير في الانتفاخ ومعامل النشاطية مما يكون له تأثيرا. كل تلك المؤثرات لا وجود لها في المحلول الإليكتروليتى. والمعادلات (15, 27) التي تعطى زمن النصف للجسيم والفيلم للانتشار لاشتقاق مماثل للمعادلة (1) :

$$\frac{\bar{C}_i \bar{D}_i \delta}{C_i D_i r_o} \ll 0.13 \quad \text{الانتشار بالجسيم}$$

$$\frac{\bar{C}_i \bar{D}_i \delta}{C_i D_i r_o} \gg 0.13 \quad \text{الانتشار بالفيلم} \quad - 55$$

حيث (I) الأنواع المنتشرة ويمكن تطبيقه على المحاليل غير الإليكتروليتى وأنه يختلف عن المعادلة (1) في المقدار α_B^A - المأخوذة بالوحدة. وأن المعدل النسبى \bar{C}_i / C_1 لا تستبدل بواسطة X / C . ولو طبقت على المعادلة (43) تكون عالية عن الوحدة، وخصوصا لو أن سعة التبادل الأيونى بواسطة انتشار الفيلم، ولو تم التطبيق على اللا إليكتروليتى فالنسبة \bar{C}_i / C_1 - توزيع مولارى لا يحدث اختلاف كثيرا عن الوحدة، واعتماده على التركيز ضعيف. وهنا التحكم بانتشار

الفيلم نادر حدوثه. وتركيز المحلول تأثيره ضعيفا على معدل خطوة التعيين.

مثال: راتنجات التبادل الأيوني تحتفظ بماء حر عال في الشكل (K^+) عن Na^+ برغم أن حجم المكافئ والمحتوى الماء الإجمالي عالية في الشكل Na^+ قوانين المعدل البسيطة تفيد عدم امتزاز محلول اليكتروليتي.

امتزاز وعدم امتزاز – إلكتروليت :

Sorption and desorption of electrolights

والحالة الثانية هي امتصاص الإليكتروليت AY بواسطة المبادل الأيوني في الشكل A وتتاولها كما يلي :

الميكانيكية لحدوث امتزاز هي حدوث انتشار للعناصر الحرة. وخطوة المعدل إما بانتشار جسيم أو انتشار فيلم. وبتفصيل أكثر يبين لنا لو أن معدل التحكم أو التعيين – فيلم، عند حالات خاصة فإنه يتطلب تعادل كهربى لكمية مكافئة من أيون العد A ، ويحجز الأيون المصاحب Y .

إذا الفيض للأيونين Y, A كلاهما يزدوجا كهربيا مثل الانتشار للإليكتروليت في الوسط السائل، وسط متجانس. وعموما يوجد فرق واضح بين الانتشار في المتجانس وفي التبادل الأيوني الصلب. ففي وسط المحلول يكون التركيز لكل من الكاتيون والأنيون من الضروري متكافئ كيميائيا، ولكن في المبادل يختلفا بناء على التركيز للشحنات الثابتة، وسوف نلاحظ أن هذا الفرق له تأثيرا واضحا على الحركية. فقوانين المعدل للامتزاز يمكن حسابها من معادلة نيرنست – بلانك المطبقة على كل أيونات العناصر، " على الأيونات (A) والمصاحبة Y " كما أن الاحتياطات كما هي في التبادل الأيوني وجود التعادل الكهربى وغياب التيار الكهربى :

ففي الانتشار - بالجسيم. الاحتياطات هي :

$$z_A \bar{C}_A + z_y \bar{C}_y = -\omega X = \text{constant} \quad \text{تبادل كهربى} \quad - 56$$

$$z_A J_A + z_y J_y = 0 \quad \text{عدم تيار كهربى} \quad - 57$$

حيث X - تمثل مولارية المجموعات الأيونية الثابتة، w - إشارة الشحنة الثابتة، لاحظ أن تكافؤ الكيمياء الكهربى سالبة Z_A - الإشارة.

والمعادلات 38 ، 55 ، 56 من الشكل مشابهة لتلك الموجودة في التبادل الأيونى للمعادلات (38 - 40) والفرق الوحيد هو أن Y ظهرت بدلا من B ، والثابت X بدلا من \bar{C} . والربط بين جميع المعادلات في معادلة تفاضلية واحدة نصف الفيض المزدوج، وبالتالي سيؤدى إلى تعبير مشابه تماما للمعادلة (42) وهذه المعادلة ليست خطية. ونحاول لإيجاد صورة عامة لسوف تقابلنا بعض الصعوبات كما في التبادل الأيونى.

فمع الامتزاز الإليكترولى تصبح المعادلة خطية وستحل ببسر. وهذا بسبب تأثير دونان. وهو أن تركيز الأيون المصاحب في المبادل الأيون تقريبا ودائما أقل بكثير عن أيون العد ($\bar{C}_Y \ll \bar{C}_A$) وبالتالي فإن المعادلة تختزل إلى :

$$J_A = \bar{D}_Y \text{grad } \bar{C}_A, (\bar{C}_Y \ll \bar{C}_A) \quad - 58$$

وتدخل العلاقة فقط معامل الانتشار لأيون العد فقط، وهذا يعنى أن معدل الانتشار للإليكترولى في المبادلات الأيونية يحكمه الانتشار بواسطة الأيونات المصاحبة.

ومعامل الانتشار في المعادل (58) هو معامل الانتشار للأيون المصاحب وهو ثابت عمليا. إذا نطبق الحلول لتبادل المقدر بانتشار الجسيم. لو أن الشرط ($\bar{C}_Y \ll \bar{C}_A$) موجود وهذا يعنى استثناء تأثير دونان.

وبالنسبة للانتشار بالفيلم: فيكون شرط التبادل الكهربائي هو :

$$z_A C_A - z_Y C_Y = 0 \quad - 59$$

يربط المعادلة (39) لكل من A, Y والمعادلة (54, 56) ليعطيا:

$$J_A = - D_{AY} \text{grad } C_A \quad - 60$$

حيث D_{AY} - ثابتة لمعامل الانتشار لنيرنست - الإليكتروليت.

$$D_{AY} = \frac{D_A D_Y (z_A - z_Y)}{z_A D_A - z_Y D_Y} \quad - 60$$

هذه القوانين تخضع من حيث معامل الانتشار ثابت بأخذ قوانين المعدل الثابتة التحكم بالانتشار بالجسيم والفيلم يمكن أن نصل كما ظهر في الحالات السابقة.

$$\frac{\bar{C}_Y \bar{D}_Y \delta}{C_Y D_A r_o} \ll 0.13 \quad \text{انتشار بالجسيم}$$

$$\frac{\bar{C}_Y \bar{D}_Y \delta}{C_Y D_A r_o} \gg 0.13 \quad - 61 \quad \text{انتشار بالفيلم}$$

وهذه المعادلة تشبه مثلما سبق ذكرها في المعادلة (55). وأيضا يدخل المعدل النسبي للتركيز للأيون المصاحب. وهو عادة صغير جدا عن الوحدة، وخصوصا لو أن سعة التبادل عالية، فقيمة منخفضة، تؤكد تحكم بانتشار جسيم. لاحظ أن تحكم الانتشار بالفيلم قد يؤكد بواسطة التركيز العالي ومجموعات أيونات ثابتة ذات تركيز قليل في المبادل الأيوني. وهذا يعتبر العكس في حالة الأيونات العد - عدم الامتزاز للإليكتروليت يتبع أيضا القواعد والمعدل.

Swelling and shrinking : الانتفاخ والانكماش :

تعتبر حركية الانتفاخ عملية تشرب امتزاز مذيب، وعملية الانكماش عملية الفقد للمذيب مسألة مهمة، والانتباه إليها قليل، والوصف للانتفاخ

والانكماش في جزئية امتزاز المذيب، وحيث أن العملية هي امتزاز جزيئات، لذا لا توجد ازدواجية كهربية حيث الجزيئات ليست حاملة لشحنات. وفي هذا الشكل، يشبه الانتفاخ امتزاز لمحلول غير إلكتروليت وعموما عمليات الانتفاخ والانكماش مرتبطة بتغير في الشكل الحجمي للحبيبة، وربما يؤدي إلى تمدد في الشبكة، وتصبح جزيئات المذيب حرة داخل المسامات، معامل الانتشار للعناصر المنتشرة تزداد مع زيادة التركيز للعناصر، وبالنسبة للامتصاص غير الإليكتروليت سوف نميزه من منطلق معامل الانتشار الثابت واعتماد معامل الانتشار للمذيب على تركيز المذيب، أي على مدى الانتفاخ، والصورة لتلك العملية ليست مفهومة تماما. وعموما بعض الاستنتاجات الوصفية يمكن وصفها كما يلي: عملية الانتفاخ تبدأ من الإطار الخارجي لجسم المبادل متجها إلى مركز المبادل وحركة المذيب عالية في الخارج - وبسرعة تنتفخ المدارات الخارجية للجسيم، ويصل الانتفاخ إلى الاتزان بسرعة. بينما يأخذ المذيب زمنا صانعا اتجاه رأسي إلى مركز الجسيم الساكن. والنتائج تقدم المذيب نسبيا. وهنا سيحدث فرق بين الأطارات المجاورة للجسيم - انظر الشكل (7).



شكل (7): انتفاخ جسيمات (حبيبات) تحت ضوء مستقطب في وجود مذيب ثلاثي كلوروايثان

وحركة الانكماش ليست ببساطة عكس الانتفاخ، حيث يفقد المبادل المذيب من الخارج. إذا المقاومة العالية لانتشار المذيب بالقرب من

سطح الجسيم. كما يوجد إجهاد ميكانيكي بسيط. وكذلك يعتمد على تركيز المذيب فقط. والانكماش بطيء عن الانتقال في المراحل الأخيرة حيث أن جزيئات المذيب المتبقية في الحبيبات تتحرك لمسافة طويلة خلال شبكة المبادل الضيقة جدا.

تجربة توضيحية :

حركة الامتزاز غير الإليكتروليت تكرر دراستها كثيرا، والنتائج العملية تؤكد النظري جيدا لتلك القياسات لمعدلات الامتزاز مثل الطرق المستخدمة لتعيين ثوابت الانتشار لغير الإليكتروليت في المبادلات الأيونية.

وحركة امتزاز الإليكتروليت الموجودة قليلة والنتائج الموجودة صعبة المنال. كما أن وجود كمية ضئيلة للمحلول على السطح من شأنها أن تؤدي إلى خطأ كبير في حساب تحليل المعدل للمبادل الأيوني. وتلك الأخطاء صعبة تفاديها في قياسات الاتزان، والجداول لتلك البيانات ليست كافية لاختبارات نظرية، وعليه قليل من تناولوا هذا الموضوع. ولكن توجد ملاحظات للمبادلات ربما تكون متطابقة مع الصور العامة المشار إليها.

مثال: قدر الزمن اللازم للتفكك التام للعلاقات الدقيقة لكلوريد الفضة بواسطة الزيادة في موجة الكاتيونات والأنيونية الراتنجية في الشكل الأيدروجيني والشكل الهيدروكسيلى على التوالي (لا يترسب أكسيد الفضة بسبب حاصل إذابية أكبر بكثير عن الكلوريد).

سوف تستخدم الرموز البسيطة الآتية: التحويلات التقديرية للحالة الثابتة في المحلول يتم افتراضها - اختيارية المبادلات الأيونية لا يشار إليها، ويوصف فيلم الانتشار في جزئية معامل الانتشار الداخلي. فمع تلك الرموز، إذا معدل الفضة المأخوذ بواسطة المبادل الكاتيوني هو:

$$d\bar{Q}_{Ag}/dt = J_{Ag} F_{cat} = \frac{3V_{cat} D_{AgH}}{r_{cat} \delta_{cat}} (C_{Ag} - \bar{C}_{Ag}) \quad -62$$

حيث \bar{Q}_{Ag} - كمية العنصر (i) مول في المبادل، J_1 - فيض الفيلم للعنصر i - مجموع مساحة السطح، r - نصف قطر الحبيبة، \bar{V} - الحجم الكلي للمبادل الأيوني، D_{ij} - معامل الانتشار للعناصر J ، i في الفيلم، δ سماكة الفيلم، cat - المبادل الكاتيوني، C_{Ag} - التركيز عند الثبات، C_{Ag+} - التركيز في المحلول الخارجي، \bar{C}_{Ag} - التركيز على سطح الراتنج .

$$\bar{C}_{Ag} = \frac{C\bar{Q}_{Ag}}{Q_{cat}} \quad -63$$

C - التركيز الكلي للمحلول، \bar{Q}_{cat} - كمية المبادل الكاتيوني بالمليمكافىء والمعادلات 60 ، 61 يعطيا بعد التكامل.

$$\bar{Q}_{Ag}(t) = \frac{C_{Ag} \bar{Q}_{cat}}{C} \left[1 - \exp\left(\frac{-3D_{AgH} C \bar{V}_{cat}}{r_{cat} \delta_{cat} \bar{Q}_{cat}} t\right) \right] \quad -65$$

or

$$t(\bar{Q}_{Ag}) = \frac{r_{cat} \delta_{cat} \bar{Q}_{cat}}{3D_{AgH} C \bar{V}_{cat}} m \left[1 - \left(\frac{\bar{Q}_{cat} C}{\bar{Q}_{cat} C_{Ag}} \right) \right] \quad -66$$

وحيث بالنسبة $\bar{Q}_{Ag} \ll \bar{Q}_{cat} C_{Ag} / C$ فإنها تختزل إلى :

$$t(\bar{Q}_{Ag}) = \frac{r_{cat} \delta_{cat} \bar{Q}_{cat}}{3D_{AgH} C \bar{V}_{cat}} \quad -67$$

تحدث علاقات مشابهة أيضا للكلوريد والمبادلات الأنيونية وذلك بإضافة عدة حالات :

$$C = C_{Ag} + C_H = C_{Cl} + C_{OH} \quad \text{تعادل كهربى} \quad -68$$

$$d \bar{Q}_{Ag} = d \bar{Q}_{Cl} \quad \text{- 69} \quad \text{حالة ثبات}$$

$$C_{AgCl} C_{Cl} = K_{Sp} = \text{Constant solubility product} \quad \text{- 70} \quad \text{حاصل الإذابة}$$

$$C_H C_{OH} = K_W \text{ constant} \quad \text{- 71} \quad \text{حاصل التفكك}$$

وبالتالي يمكن حساب حالة ثبات الفضة C_{Ag} من المعادلة (65) والمعادلة (69) ، (70) للكلوريد.

$$C_{Ag} = K_{sp} \frac{r_{cat} \delta_{cat} D_{ClOH} \bar{V}_{an}}{r_{cat} \delta_{cat} D_{AgH} \bar{V}_{cat}}$$

ويمكن حساب [C] مجموع التراكيز عند حالة الثبات من المعادلة 71 ، 67 ، 69 ، 70 لو أن المادة تفككها أكبر عن الماء ، ومن المؤكد من المعادلة 65 فقط أن :

$$C_{Cl} \leq C_{Ag} \quad \text{فإن} \quad C \cong C_{Ag}$$

$$K_w \ll K_{sp}$$

$$C \cong C_{Cl} \quad \text{فإن} \quad C_{Ag} \leq C_{Cl} \quad \text{ولو :}$$

وعليه فإن زمن التفكك يحسب كما يلي : أولاً : (C_{Ag}) ، (C) حسبنا من البيانات من المعادلات 67 ، 69 ، 70 ، وعليه فمن المعادلة (63) التي تعطى زمن التحلل.

لنفترض أن 0.1 جرام من كلوريد الفضة (0.7 m mole) أذيت بواسطة الرج مع 1 جرام (لراتنج كاتيوني وأنيوني).

وصفات كل من المبادل الكاتيوني والأنيوني على النحو التالي :

$$\bar{V}_{an} = \bar{V}_{cat} = 1.5 \text{ Cm}^3 \quad \text{حجم الببل} \quad 0.01 \text{ Cm} \quad \text{نصف قطر الحبيبة}$$

$$S_{catg} , D_{ClOH} = 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{sec} , D_{Ag} = -2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{sec} \quad \text{بفرض أن}$$

$$K_{SP} = 1.6 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 / \text{l}^2 \quad \text{وحاصل الإذابة} \quad S_{ani} = 10^{-3} \text{ cm} , K_w = 10^{-14} \text{ mol}^2 / \text{l}^2$$

$$10 \text{ mol}^2 / \text{l}^2 \quad \text{AgCl} \quad \text{وهذا يؤدي إلى :}$$

$$C_{Ag} = (K_{SP} / 2)^{1/2} = 0.9 \times 10^{-5} \text{ mole / l}$$

$$C = C_{Cl} = K_{SP} / C_{Ag} = 1.5 \times 10^{-5} \text{ mole / l}$$

$$t = \frac{0.01 \times 10^{-3} \times 4}{3 \times 2 \times 10^{-5} \times 8 \times 10^{-5} \times 1.5} \ln \left(1 - \frac{0.7 \times 1.8 \times 10^{-5}}{4 \times 0.9 \times 10^{-5}} \right) = 1.1 \times 10^4 \text{ Sec}$$

يلاحظ أن المادة الصلبة أذيت بعد حوالي 3 سنوات.

إثباتات مماثلة يمكن إجراؤه لمواد صلبة غير التكافؤ الأحادي 1:1

بواسطة مبادلات كاتيونية وأنيونية في المحلول. ولكن يجب إثبات أن المعادلة (63) تتضمن النسبة C / C_{Ag} في دالة اللوغاريتم. كذلك فإن زمن الانحلال يصبح طويل. وهذا يتم لو أن تركيز الحالة الثابتة للأيونات للصلب صغير جدا عن أيوني H^+ ، OH^- وهذا يوضح أن حدود التقنية، هو استخدام احتياطات للصلب مع الإذابة التي تعتبر كبيرة بكفاية لإعطاء تركيزات أيونية على الأقل لرتبة قدرها 10^{-7} مول لكل لتر في الماء النقي

$$K_{sp}^{1/2} \gg 10^{-7} \text{ mol/l}$$

معامل الانتشار داخل المبادلات الأيونية :

يلاحظ أن قوانين المعدل للتبادل الأيوني والامتزاز المتعلق بمعامل الانتشار في المبادلات الأيونية. في الوقت الحاضر، لا توجد تنبؤات موثوقة عن تلك المعاملات في الوقت الحاضر للافتقار للنظرية الملائمة، وعلى أي حال اشتقاق لقواعد عديدة من اعتبارات نظرية بسيطة ونتائج عملية سوف نتناولها.

Theoretical Consideration

نظريات اعتبارية :

قبل الخوض في المناقشة لمعامل الانتشار داخل المبادلات الأيونية من الأفضل شرح المشكلة العامة للانتشار في الأوساط المسامية المتلاصقة بشدة. قد يستخدم الوسط المسامي بشكل عريض، وتلك الجزئية ستطبق على كل الأنواع للأنظمة المتكون منها التلاصق، وليست من الضروري أن تكون متلاصقة. فالإطار الخارجي بمساهمات كافية للسماح للانتشار وانتقال كتل أخرى ستأخذ مكان في الوسط. وانتقال الكتل معتمدة على تركيبية المسامات، وأن تكون متصلة داخليا

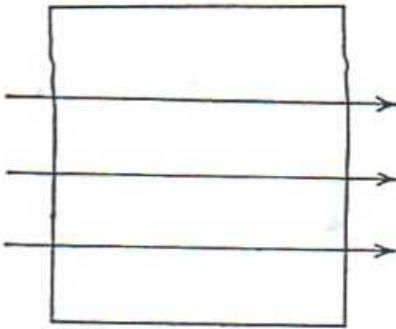
شريطة عدم إعاقة للانتشار فى الطريق الداخلى. هذا التعريف يمكن تطبيقه على جسم جيلاتينى مثل راتنجات التبادل - سلسلة هيدرو كربونية مرنة الهيكل. ومشكلة الانتشار فى تلك المسامات يمكن الوصول إلى حلها وذلك بأخذ عدة نماذج مختلفة الأنواع. فمثلا الوسط نعتبره مكون من سطحين وهما السطح الصلب بمسامات بفواصل. حيث يأخذ الانتشار فراغات المسامات. وهنا الانتشار بطيء مقابلة للأنظمة المتجانسة التي ربما يكون لها نفس التركيب .

وهذا يعود إلى ثلاثة أسباب :

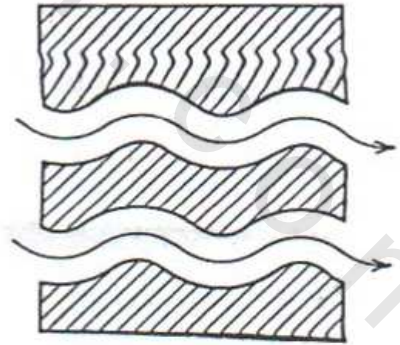
أولاً: وهو كسر المجموع الكلى للمقطع العرضي الذي لا يمثل وهو موجود و متاح للانتشار. وهذا يعنى أن المسامات فقط هي المسئولة عن عملية الانتشار وليست كل الحبيبة ، وأن تلك المسامات هي جزء من الحبيبة.

ثانياً: طريق الانتشار قد يعترض من الهيكل نفسه وربما يكون متعرج وليس بخط مستقيم ، شكل (8).

ثالثاً: يمكن لكمية انتشار أن تختزل بناء على وجود احتكاك ميكانيكي أو أي تفاعل آخر جانبي داخل المسام. أو مع حائط المسام.



Homogeneous medium



Porous medium

شكل (8): انتشار داخل المسام لوسط متجانس (اليمن) والانتشار منخفض بسبب تعرج الطريق وحتى العبور المتاح صغير.

النموذج الثاني: يعتبر الوسط سطح منفرد متجانس، بفرض لا فرق في المحاليل اللا إلكتروليتيّة العضوية وبين المستخدم كنموذج إلكتروليتي مثل "Benzyl trimethyl ammonium CL" - (BTMACL) للمبادل الأنيوني (Dowex - 1) في الشكل الكلوريدى. وبالتأكيد الانتشار لأيون العد قد يعاق، والإعاقة ترجع إلى تأثير " حجم - المنع " ومن ناحية أخرى التعرج والاحتكاك الميكانيكي لا يدخل في هذه الجزئية.

وبالنسبة للمخطط المتشابك الكبير المتماصك **Macroreticuler**، فالنوع الأول يعتبر مناسب. وبالنسبة للمتشابك الجيلاتيني بشبكة مرنة جزئية. فنموذج النوع الثاني يعتبر أكثر مقاومة بالرغم من الشكل العام الأكثر خداعا عن الحقيقة وهو أن الشبكة كبيرة ومتماصكة وبالتالي أكثر تقييدا لحرته عن الأيونات العضوية المذابة.

ويلاحظ أن السلوك للأشكال المختلفة للمبادلات الأيونية معتمدا على درجة التجانس وتماصك الشبكة، هي وسطية بين الحالتين المبينة بالنماذج. وقوانين المعدل المشتقة سابقا بفرض أن المبادل الأيوني هو شبه متجانس، بمعنى أن ظاهرة الانتشار داخل المبادل الأيوني بعلاقات للأسطح المتجانسة. والمعادلات (2) ، (37) تفيد الفيض وتدرج التركيز معبرا عنهما في مجموع المقطع العرضي وطريق الانتشار الخطى، متجاهلا النموذج الخاص. وتأثير المنع للشبكة يمكن أخذه في الاعتبار باستخدام تأثير معامل الانتشار للجزيئات الداخلية D_i التي هي في المقابل أقل عن معامل الانتشار D_i للعناصر في المحلول. وعموما العلاقات بين D_i ، D_i تعتبر مهمة عمليا والأخير معلوم. ومعدل الامتصاص يمكن أن يختزل إلى شكل بسيط للتبؤ النسبي \bar{D}_i / D_i بمعنى أن المنع حادث بواسطة الشبكة.

علاقات معامل الانتشار بين الجسيم الداخلي و سطح الماء :

استخدمت نماذج عديدة ومختلفة لربط العلاقات بين معامل الانتشار للجسيم الداخلي D_i ومعامل الانتشار D_i في المحلول. ومعظم المبادلات المستخدمة كانت بواسطة ويلر - مكاي - Wheeler and Mackie .

$$\bar{D}_i = \frac{D_i \epsilon}{2} \quad \text{Whecler}$$

$$\bar{D}_i = D_i \left(\frac{\epsilon}{2 - \epsilon} \right)^2 \quad \text{Mackie} \quad -73$$

حيث ϵ - حجم المسام الجزئي للمبادل الأيوني. وهنا نلاحظ وجود اختلاف في العلاقات من حيث نموذج ويلر الذي يؤدي إلى زيادة في التعرجات لطريق الانتشار مع النقص في حجم المسام الجزئي. وتمت دراسة تفصيلية بواسطة براجر (Prager) حديثة للمعالجة الإحصائية، ومعادله أكثر تعقيدا وليست منطبقة تماما بنسبة انحراف 15% .

وحدينا: محاولة لتصحيح تلك الانحرافات أجريت بواسطة فاكسن-

Faxen وتناولت حساب الاختزال في حركة الجسيم الدائري في المسام الإسطوانى الناتج من احتكاك الجدار. تلك التحركية المختزلة عبر عنها بمعامل القرص " drag factor " - F وهو:

$$F = 2104 \frac{d_i}{d_p} - 209 \left(\frac{d_i}{d_p} \right)^3 - 095 \left(\frac{d_i}{d_p} \right)^5 \quad -74$$

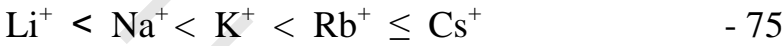
d_i - قطر عناصر الانتشار، d_p - قطر المسام.

تجربة للبرهنة :

التجارب التي أجريت على تأثير معامل الانتشار في المبادلات الأيونية يمكن تلخيصها كما يلي: المعطيات على الدراسة الموضوعية إما من قياسات الانتشار الذاتي بواسطة مكشاف نشط إشعاعيا في الحبيبة الكروية أو من اتصالات كهربية.

ويعتمد معامل الانتشار في المبادل الأيوني على الحجم، التكافؤ، الطبيعة الكيميائية للعنصر، درجة التشبع، كثافة الشحنة، الطبيعة الكيميائية للشبكة، تركيبة المسام - للسائل ودرجة الحرارة. كل هذه العوامل المختلفة سوف نقدمها للشرح.

حجم العنصر: من المعلوم بأن العناصر الصغيرة أكثر سرعة في حالة عدم وجود مؤثرات جانبية. فمعظم المبادلات الأيونية تحتجر العناصر الأقل إطار إماهة. وبالتالي فإن حجم إماهة العنصر يعتبر مسئول عن تحرك العنصر. فمثلا تحركية أيونات المعادن - القلوية في المبادلات الأيونية الضعيفة والمتوسطة التشبيك يكون على النحو التالي :



ولكن في المبادلات العالية التشابك، حيث غرف الإماهة قليلة. وبالتالي حجم العناصر اللإماهية تعين التحركية، وطبقا للتتابعية المعادلة (72) تكون العكس .

تكافؤ وطبيعة كيميائية العناصر :

ربما تختزل تحركية العناصر في المسام بواسطة مؤثرات أخرى عن الشكل الهندسي المذكور سابقا. ولقد وجد أن الإعاقة قوية لأيونات العد عن ما هو بالنسبة لأيونات المصاحبة، وشديدة لعدد التكافؤ عن أحادي التكافؤ لأيونات العد. ويلاحظ هذا التأثير في الراتنجات العالية السعة، وفي المبادلات الكاتيونية عن الأنيونية. والفرق في الإعاقة بين أيونات العد المتعددة والأحادية التكافؤ قد تظهر غالبا عندما تكون الظروف واحدة. مثلا: في الانتشار الذاتي التلقائي في الراتنجات غير المتجانسة. انظر الشكل (11). والذي لا نستطيع تفسير ذلك بالفرق في الانتفاخ لوحده، وإنما التفسير يعود إلى أبعد حد في التجاذب الكهرو إستاتيكي لأيونات العد بواسطة مجموعات الأيونات الثابتة. هذا التجاذب هو بالطبع قوى لأيونات العد العديدة التكافؤ ولا تؤثر على

الأيونات المصاحبة. وتفاعلات الإعاقه مع الهيكل ربما تكون غير الكهربائية الساكنة والتفاعل الكيميائي أيضا ناتج في التحركية البطيئة للعناصر الداخلة. فمثلا الراتنج Skogseid- محب لأيون البوتاسيوم، من حيث أن معامل انتشار أيون (K^+) قليل جدا.

الانتفاخ واتساع شبكة المبادل الأيوني :

تأثير كل من الانتفاخ واتساع شبكة المبادل الأيوني على عملية الانتشار هذه عملية مؤكدة. حيث تزداد الإعاقه مع زيادة إطار الإمائه ومع النقص في نصف قطر المسام: والتأثير يعتبر أكثر عندما يتساوى كل منهما.

واعتماد الانتفاخ على التركيب والهيكل للمبادل الأيون وكذلك على الظروف الخارجية نوقشت قبل ذلك. وأحد هذه المؤثرات المهمة هي درجة التشابك كما هو مبين في الشكل (9).

والتحريك مواكبة لمحتوى الماء الحر للراتنج. مثل معامل الانتشار لأحادي الإليكتروليت الممتص الذي عادة يكون أكبر في الراتنج للشكل البوتاسيومى عنه في الشكل الصوديومى.

شكل (9) : اعتماد معامل الانتشار الذاتي على درجة التشبيك

تركيز المجموعات الأيونية الثابتة والطبيعة الكيميائية للشبكية :

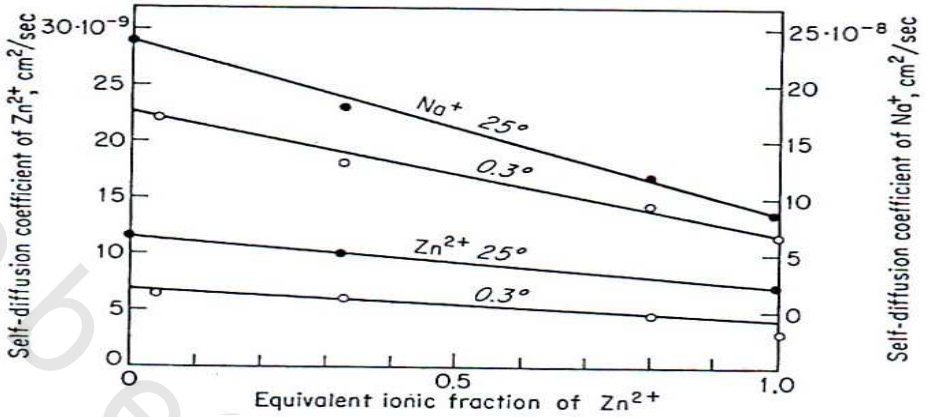
لم توضح للآن اعتماد معامل الانتشار على تركيز المجموعات الأيونية الثابتة. وأدرجت نتائج بواسطة بويد (Boyd). أنظر شكل (12) يلاحظ أن معامل الانتشار أكبر ما يمكن عند ساعات متوسطة للراتنج وأجريت تجارب تحت تأثير درجات تشابك مختلفة. حيث لوحظ أن تحركية أيونات العد تزداد مع النقص للسعة.

شكل (10): اعتماد معامل الانتشار الذاتي على التركيبة الأيونية للمبادل الأيوني

كما أن الطبيعة الكيميائية للشبكية لها تأثير على معامل الانتشار بواسطة تفاعلات خاصة مثل قوى لندن. وقد سبق ذكر هذا التأثير.

تركيبة مسام السائل :

يمكن اعتبار مسام السائل الوسط الذي يأخذ الانتشار فيه أمكنة. لذا فإن تركيبته له تأثير على تحركية العناصر، فطبيعة المذيب أعنى للزوجة ومدى الإماهة الأيونية. هذه التأثيرات واضحة ويوجد تبادل للتفاعل بين أيونات العد المختلفة. وأجريت تجارب بواسطة سولدانو وبويد (Soldano and Boyd). انظر الشكل (12). وتبعاً لذلك معامل الانتشار الذاتي للعناصر يزداد الوجود لأسرع واحد ويقل بوجود أدنى واحد.



شكل (11): اعتماد معامل الانتشار الذاتي على التركيبة الأيونية للمبادل الأيوني

معامل التوزيع (الانتشار) للصدويوم والزنك عند حرارة مختلفة :

ظاهرة أخرى مهمة وهى اعتماد الانتشار في المبادلات الأيونية على تركيز المحلول الخارجي عند الاتزان والراتنج. فمع تركيز المحلول يلاحظ أن محتوى الماء يقل. وفى المقابل النقص في معامل الانتشار وربما يكون هو المتوقع، هذه حقيقة مثل الأيون المصاحب، ولكن يزداد معامل الانتشار لأيون العد - شكل (12). هذه الزيادة الواضحة تحدث بسبب الزيادة في تركيز الأيون المصاحب في المسام.

شكل (12): اعتماد معامل الانتشار الذاتي لأيون العد والأيون المصاحب على التركيز للوسط الخارجي، مبادل كاتيونى وآخر أنيونى.

الحرارة :

كما هو واضح في المحاليل المتجانسة يزداد معامل الانتشار في المبادلات الأيونية مع زيادة الحرارة، وتبعاً لذلك الزيادة في التحركية مع الحرارة تكون عالية في المبادلات الأيونية عنها في المحاليل العادية.

حيث طاقة التنشيط في راتجات التبادل الأيوني حوالي (3) وحتى (6) ك. سعر حراري. وتوجد تفسيرات مماثلة وهي أن مع زيادة الحرارة وأن التفاعلات الكهربائية الساكنة ستصبح ضعيفة. وفي تلك الحالة تصبح الشبكية أكثر مرونة والأيونات صغيرة بسبب إختزال الإمالة. " وأن طاقة التنشيط في المحاليل من 6 وحتى 12 كيلو سعر حراري ".

وقيم مطلقة لمعامل الانتشار لكاتيونات أحادية التكافؤ في الأحماض القوية، راتجات متوسطة التشبيك حوالي $1/5$ وحتى $1/20$ لمعامل التشابه في الماء. وبالنسبة للكاتيونات ثنائية وثلاثية التكافؤ حوالي النسبة تكون $1/10$ إلى $1/100$ ، وحتى $1/1000$ على التوالي. وفي المبادلات الأيونية القياسية فالنسبة حوالي $1/2$ وحتى $1/10$ وتعتبر على الأقل على تكافؤ أيون العد. ومعامل الانتشار في الأحماض الضعيفة والقواعد وفي الزيوليت عادة صغيرة بعده رتب للقيمة.

والتبادل الأيوني حقيقة هو عملية انتشار، والميكانيكية تعتبر إعادة توزيع لأيونات العد بواسطة الانتشار. وكما أن الأيونات المصاصة لها تأثيراً ضعيفاً على حركة ومعدل التبادل.

فإن خطوة المعدل في التبادل هو الانتشار الداخلي لتبادل الأيونات العد، إما من خلال المبادل الصلب (انتشار جسيم) أو من خلال السائل الملاصق وانتشار فيلم. وتحكم انتشار الفيلم قد يؤكد بواسطة السعة العالية، ودرجة التشابك بسيطة لجسيم صغير الحجم، تراكيز مخففة، اهتزاز ضعيف للوسط بسيط. وعموماً قياس يمكن لنا استخدامه

للكشف وهو إما بالانتشار بواسطة الجسيم أو بالفيلم، على أنه خطوة التحكم تحت ظروف معملية خاصة.

والمعالجة النظرية للحركية، هي اعتبار أن المبادل الأيوني شبه لسطح متجانس، والمشكلة تقع في حل المعادلات الرياضية التفاضلية لانتشار السطح المتجانس في الحبيبة الكروية، وفي الفيلم تحت ظروف محددة مناسبة. عملية التبادل لأيونات العد تتطلب تعادل كهربائي وهذا يعنى أن الفيض لأيونات العد المتبادلة متكافئة. بحيث لا محصلة لحدوث انتقال لشحنات. تعقيدات أخرى تنشأ من الاختيارية، التغير في الانتفاخ، معامل النشاطية، التجميع لتكوين الأيون المزدوج. وأما عملية التبادل الطردي والانعكاس الحادث عند معدلات مختلفة فيمكن اشتقاقها.

فعملية التبادل عند بداية التبادل هي تغير مرحلة سريعة في المبادل الأيوني، ولكن بالنسبة للفيلم يكون العكس. فأيون العد المفضل بواسطة المبادل الأيوني له معدل عال وبالتالي عملية الإزاحة العكسية تكون بطيئة. وتعتبر النظريات الحالية غير ملائمة لأيونات التي تتجمع مع المجموعة الأيونية الثابتة (H^+) أو (OH^-) في الحمض والقاعدة الضعيفة على التوالي .

