

الباب السابع

الظاهرة البيئية
(الطبقة المزدوجة)

الظاهرة البيئية "الطبقة المزدوجة"

معنى السطح البيئي بين الأصناف الموصلة:

هناك فرق في الجهد في السطح البيئي لزوج من الأصناف الموصلة. وتعتمد قيمة فرق الجهد على كل من تركيب وطبيعة الأصناف. وتتعدد أنواع السطح البيئي تبعاً لطبيعة الصنفين على جانبي السطح الفاصل وذلك كما يلي:

(1) المعدن | المعدن، (2) المعدن | محلول الكتروليتي

(3) محلول الكتروليتي | محلول الكتروليتي

(4) محلول منخفض | غشاء شبه منفذ | محلول ذو تركيز عالي
التركيز

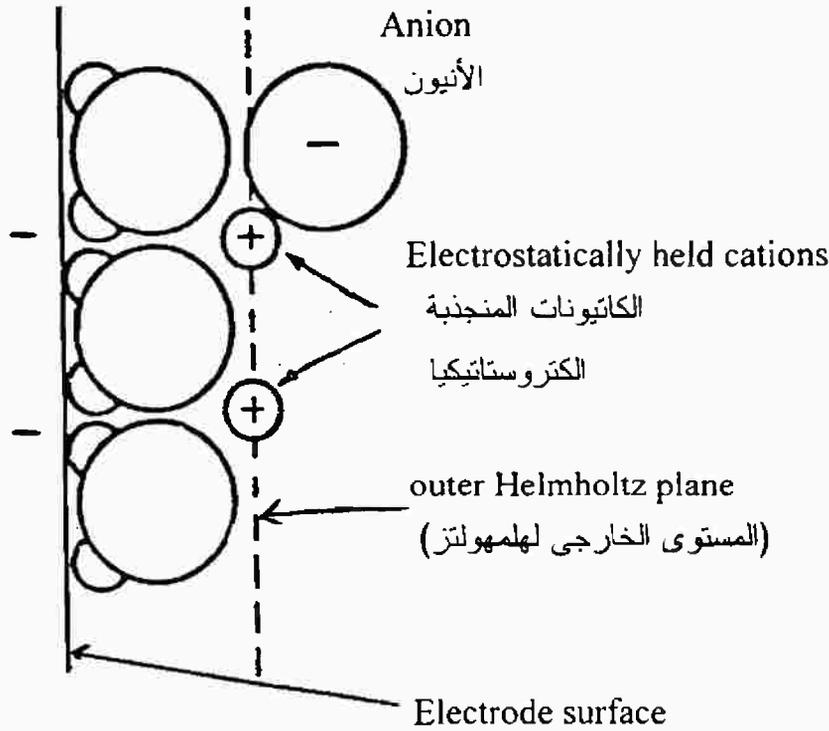
وتعتمد الجهود الناتجة عن الطبقة المزدوجة الكهربية على خواص النظام المستخدم. وتنتج الطبقة المزدوجة عن الزيادة في الشحنات على ذلك السطح البيئي. وتختلف الأصناف المشحونة فيمكن أن تكون أيونات أحادية أو إلكترونات أو أيونات ثنائية القطب.

وتتأثر حركية الأقطاب بتركيب الطبقة المزدوجة عند السطح البيئي الفاصل بين القطب والمحلول. وقد ساعدت نظرية الطبقة المزدوجة المتكونة للسطح البيئي بين القطب والمحلول الإلكتروليتي على التفسير الصحيح لظاهرة الحركية الكهربية. كما أدت إلى الفهم الصحيح للعوامل المؤثرة على ثبات المحاليل الغروية، وكذا التعرف على ما يسمى بالغشاء الخلوي وعمليات التبادل الأيوني.

الطبقة المزدوجة للقطب:

على الرغم من أن الطبقات المزدوجة تعتبر ظاهرة بيئية. سنأخذ في الاعتبار السطوح البيئية بين القطب والمحلول الإلكتروليتي وذلك لأهميتها في حركية القطب.

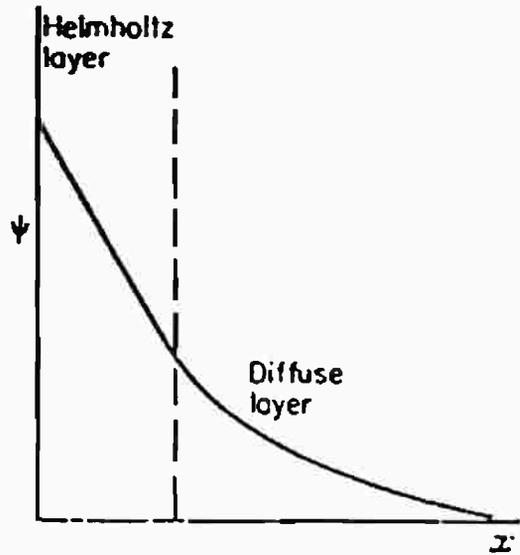
فلو أخذنا في الاعتبار قطب مغموس في محلول إلكتروليتي فلكي يتوافر شرط التعادل الكهربى تتوازن الشحنات الزيادة على سطح القطب بشحنات مكافئة ذات اشارة مخالفة على جانب المحلول. وتتضح أهمية توزيع هذه الشحنة. وعند حدوث التداخل الإلكتروستاتيكي تقترب الأيونات الآتية من وسط المحلول إلى الإلكتروود بقدر ما تسمح لها أفلاك المذابة ويكون صف الأيونات معزولا عن سطح القطب بطبقة من المذيب، والمذيب هنا هو الماء. شكل (7-1). والخط المار بمراكز هذه الأيونات وعلى مسافة قصيرة توضح الحدود وتمثل السطح الخارجى لهلمهولتز. وتعتبر المنطقة المتاخمة لهذا السطح والتي تكون الجزء الإضافى للطبقة المزدوجة أو ما يسمى بطبقة هلمهولتز.



شكل (7-1): طبقة هلمهولتز المزدوجة

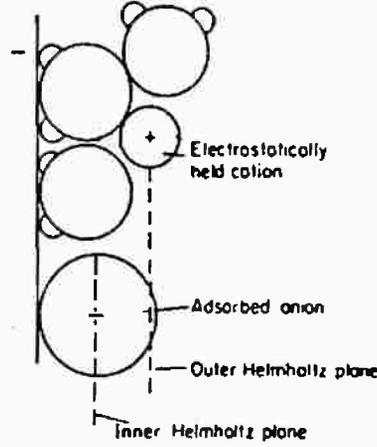
وتعتبر الأيونات المتكونة على السطح الخارجى لهلمهولتز كافية لتعادل الشحنة الموجودة على القطب، وارتباط الشحنات الباقية يكون غير منتظم ويزداد ذلك بزيادة

المسافة من سطح القطب حيث تضعف القوى الإلكتروستاتيكية. ويكون تأثير الانتشار بالحركة الحرارية واضحا. ويعتبر الترتيب غير المنتظم للشحنات المخالفة في الإشارة لتلك الموجودة على القطب هو الجزء المنتشر من الطبقة المزبوجة. وتتجمع الشحنات التي تعادل الموجودة على القطب في المنطقة بين مستوى هلمهولتز الخارجى ووسط المحلول الإلكتروليتى. ويوضح الشكل (7-2) التغيير فى الجهد ψ بالتغير فى المسافة من سطح القطب.



شكل (7-2): التغيير فى الجهد ψ بالتغير فى المسافة من سطح القطب.

وتكون هذه هي الحالة الوحيدة للتجاذب الإلكتروستاتيكي بين القطب والأيونات فى المحلول. ويحدث فى حالات أخرى امتزاز نوعى للأيونات تشارك فيها كل من قوى فان ديرفال والقوى الكيميائية. معظم الأيونات تمتز نوعيا، لذا فإنها يمكن أن تفقد معظم القشرة الداخلية للهيدرة ويقارن هذا السلوك بما يحدث فى معظم الكاتيونات التي تحتفظ بجزيئات الهيدرة. وتقترب الأصناف الممتزة كثيرا من سطح القطب شكل (7-3).



شكل (3-7): المواضع النسبية لمستويات هلمهولتز الداخلية والخارجية للطبقة المزدوجة للقطب.

ويمثل الخط المار بمراكز الأصفان الممتزة وفي محاذاة سطح القطب حازرا آخر فى طبقة هلمهولتز ويسمى مستوى هلمهولتز الداخلى. ويعتمد معدل الامتزاز النوعى على كل من طبيعة الأيونات فى المحلول وعلى مادة القطب المستخدم. وأيضاً على الجهد المستخدم.

وإذا قلت الأصفان غير المشحونة فى قطبيتها عن المذيب فإنها تتجذب إلى مادة القطب بقوى فان دارفال والقوى الكيميائية مجتمعة على السطح البينى، وهذه الأصفان تكون ذات نشاط سطحى. وحيث أن هناك امتزازاً نوعياً يتغير بتوزيع الشحنات فى الطبقات المنتشرة، وذلك للمحافظة على مايسمى بالتعادل الكهربى.

الأقطاب المستقطبة وغير المستقطبة:

القطب غير المستقطب هو ذلك القطب الذى يسمح بتبادل الأيونات والإلكترونات الحرة عبر السطح البينى للقطب والمحلول. وتشبه الأقطاب الانعكاسية (والتي سبق الكلام عنها) فى سلوكياتها هذا النوع من الأقطاب .. ويتم الوصول إلى

حالة الاتزان الترموديناميكي (والذي يعتمد أساسا على هذا التبادل السريع). وعند عبور الشحنة لقطب انعكاسي مثالي تحدث تغيرات كهروكيميائية سريعة بحيث يعود الاتزان وبسرعة ويعتبر هذا القطب غير مستقطب بمعنى أنه لتيارات صغيرة نحصل على جهد ثابت للقطب وذلك عند ثبوت كل من الحرارة والضغط ويعتمد جهد القطب على فعالية محتوياته وعلى نوع المحلول المستخدم ويعتمد جهد قطب الفضة مثلا عند ظروف خارجية ثابتة على فعالية أيونات الفضة في المحلول.

ولايسمح القطب المستقطب المثالي بتحريك الشحنات بين الأوساط وتتغير شحنة الجهد الأولى لهذا القطب عندما يتغير الجهد المستخدم وبدون أى تأثير على ظروف الاتزان عند السطح البيني. ويمثل هذا النظام المكثف المحكم بدون أى تسريب. ويمتاز هذا النوع بسهولة شحنه وذلك بتوصيله بالقطب المرجع ومصدر للقوة الدافعة الكهربائية. ويحتفظ بالجهد المسلط في غياب مصدر القوة الدافعة الكهربائية. وتقترن خصائص الزئبق في محلول كلوريد البوتاسيوم من خصائص القطب المستقطب. وفي مدى معين من الجهود لا تتعدل الأيونات عند السطح أو حتى تذوب لدرجة يمكن معها للجهد أن يتغير بدون الوصول إلى حالة الاتزان الكهروكيميائي.

وتمثل المعادلات الآتية التفاعلات عند قطب الزئبق في محلول كلوريد

البوتاسيوم:



ويحدث هذا التفاعل لدرجة أن تركيز البوتاسيوم في الملمع يكون منخفضا.



يحدث هذا التفاعل بنسبة منخفضة جدا وذلك لقلّة التركيز الممتز لأيونات Hg_2^{2+} .



ويضعف احتمال هذا التفاعل وذلك لأن الضغط الجزئي للكلور يكون منخفضا.



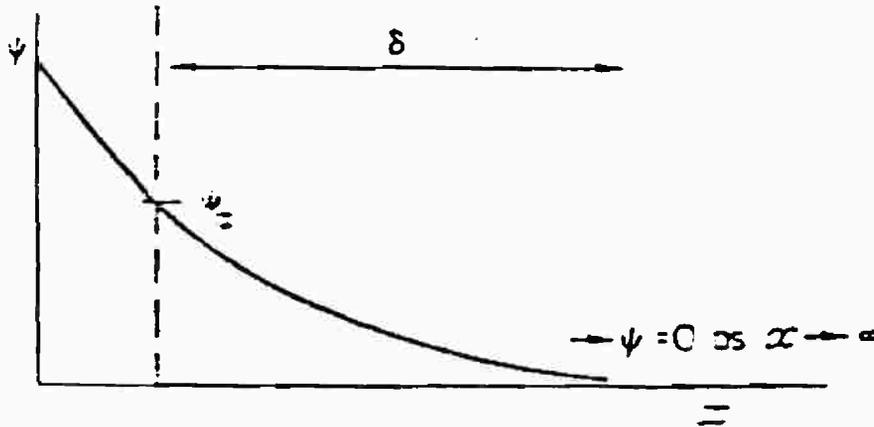
ونظرا لكبر قيمة الفولطية الزائدة للهيدروجين على الزئبق فإن احتمال مثل هذه

التفاعلات يكون ضعيفا.

لذا فإنه من الناحية العملية يمكن التعرف على القطب المستقطب والذي يقترب من الحالة المثالية وذلك بأنه في مدى الجهد المستخدم نحصل على قدر من التيار قيمته صغيرة وثابتة.

الطبقة المزدوجة الانتشارية:

يمكن التحكم في هذا الجزء بالقوى الإلكتروستاتيكية ويعتمد توزيع الأيونات على سطح القطب على الشحنات التي تحملها وتكافؤاتها. وتشبه هذه الحالة تلك التي تم معالجتها باستخدام نظرية ديباي وهيكل للتوزيع ثلاثي الأبعاد لأصناف الأيونات في المحلول. أما هنا فيتطلب الأمر اتخاذ موضعا أحادي البعد، بمعنى أن يكون التغير في الجهد في اتجاه واحد وعمودى على سطح القطب. ويمكن أن يمثل ذلك التعبير للجهد عند سطح مؤثر، أي عند مستوى هلمهولتز الخارجى شكل (7-4).



شكل (7-4): الطبقة المزدوجة الانتشارية في المنطقة من $\psi = \psi_0$ إلى $\psi = 0$.

وفى الاتجاه الفردى (x) يمكن أن نحصل على العلاقة التالية:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{\epsilon^2 \psi}{\epsilon_0 \epsilon k T} \sum N_i z_i^2 = k^2 \psi = \frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon} \quad (1)$$

حيث ترمز $1/k$ فى نظرية ديبيى وهىكل إلى نصف القطر المؤثر فى جو الأيون، δ هى سمك الطبقة المزوجة الإنتشارية وللمعادلة (1) يتبع الحل العام للعلاقة التالية:

$$\psi = Ae^{-kx} + Be^{kx} \quad (2)$$

وحيث أنه عندما تؤول x إلى ما لانهاية، أى إن: $x \rightarrow \infty$

$$B = 0 \quad , \quad \psi = 0 \quad \text{فإن}$$

لذا نحصل على الآتى:

$$\frac{-\rho}{\epsilon_0 \epsilon} = k^2 \psi$$

حيث ρ هى الشحنة لكل وحدة حجوم من المحلول الإلكتروليتى.

$$\therefore \rho = -\epsilon_0 \epsilon k^2 \psi \quad (7-3)$$

$$= -A \epsilon_0 \epsilon k^2 e^{-kx} \quad (7-4)$$

وذلك بضم المعادلتين (7-2)، (7-3)

وبما أن كثافة الشحنة على سطح القطب (عندما $x = 0$) هى وحدة المساحات

σ وهى متساومة فى القيمة ولكن بإشارة مخالفة التغير الكلى فى الحجم للمحلول:

$$\sigma = - \int_a^{\infty} \rho dx \quad (7-5)$$

حيث a هى مسافة الاقتراب الضيق للأيونات من السطح.

$$\sigma = -A \epsilon_0 \epsilon k^2 \int_a^{\infty} e^{-kx} dx \quad (7-6)$$

$$= A \epsilon_0 \epsilon k e^{-ka} \quad (7-7)$$

لذا نجد أن

$$A = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \epsilon k} e^{k(a-x)} \quad (7-8)$$

عند التعويض عن قيمة (A) فى المعادلة (2) نحصل على:

$$\psi = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \epsilon k} = \xi \quad (7-9)$$

وعندما تقترب قيمة x من a فى الحدود الخارجية لطبقة هلمهولتز $0 \rightarrow (a-x)$ ، عند هذه الظروف تأخذ الرمز ψ_0 أى أن

$$\psi_0 = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \epsilon k} = \xi \quad (7-10)$$

ويمكن التعبير عن ψ_0 بجهد زيتا وهو ما يرمز له بالرمز ξ أى هو الجهد عند النقطة التى يتوقف فيها فرق الجهد عبر المسافة البينية عن أن يكون متجانسا، وهى عند حافة الطبقة الخارجية لهلمهولتز حيث بداية الطبقة المزدوجة الانتشارية. وتعطى سعة الطبقة الانتشارية C_D (والتي تعتمد على تركيز الاكتروليت) بالعلاقة التالية:

$$C_D = \frac{\sigma}{\xi} = \epsilon_0 \epsilon k$$

لذا نحصل على جهد زيتا بالعلاقة التالية:

$$\xi = \frac{\sigma \delta}{\epsilon_0 \epsilon} \quad (11)$$

وتعتبر هذه المعادلة الأساس النظرى لتفسير وتوصيف جميع الظواهر الحركية الكهربائية، وتسهم كل من ψ_0 ، $(\psi - \psi_0)$. فى إحداث الانخفاض الكلى للجهد عبر السطح الفاصل بين الالكترود والمحلول وتعتبر القيمة (ψ_0) عن الجزء المنتشر، بينما يمثل القيمة $(\psi - \psi_0)$ الجزء الثابت.

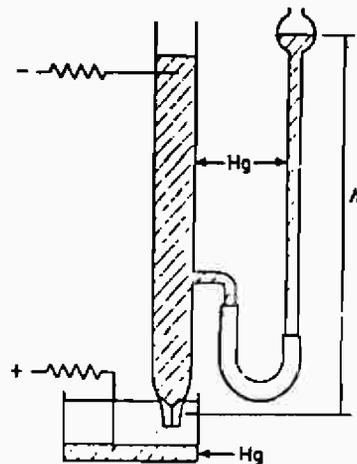
وتتكون السعة الكلية للطبقة المزدوجة C من كل من طبقة الإمتزاز الداخلية والتي يرمز لها بالرمز C_H وتلك التى تنتج من الطبقة المنتشرة C_D . وترتبط هذه السعات مع بعضها فى سلسلة على التوالى فإن:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_D}$$

$$C = \frac{C_H C_D}{C_H + C_D} \quad (12)$$

الجاذبية الشعرية الكهربائية:

تعطى القياسات الخاصة بالشد السطحي البينى على أقطاب الفلزات السائلة مثل الزئبق معلومات كافية عن تركيب الطبقة المزدوجة، وتوضح لذلك العوامل المؤثرة في الامتزاز على السطح المشحون. ويمكن تقدير الشد السطحي البينى γ للزئبق/المحلول وذلك باستخدام الكتروميتر لبيمان الموضح في شكل (5-7). ويلتقى الزئبق مع المحلول عن طريق فتحة ضيقة من الأنبوبة الشعرية ويمكن ملاحظة مستوى سطح الزئبق بالميكروسكوب. والجهد المبذول على الزئبق يتسبب في تغيير السطح الفاصل ولكنه سرعان ما يعود مرة أخرى إلى وضعه الأصلي وذلك بتغيير ارتفاع المسنود h . ويعتبر مقدار التغير في الطول h مقياساً للتغير في الشد السطحي البينى المتسبب عن الجهد المستخدم. ويحمل الزئبق شحنة موجبة بالنسبة للمحلول المائى. وعندما يستخدم جهداً سالباً صغيراً فإن جزءاً من الشحنة يمكن أن يتعادل وترتفع قيمة الشد السطحي البينى. وعندما تتعادل الشحنة الموجبة كلها، فإن المقدار γ تصل إلى النهاية العظمى.

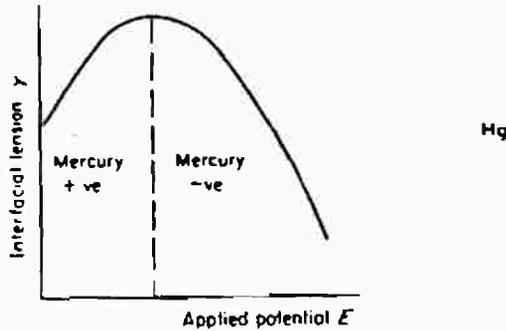


شكل (5-7): الكتروميتر لبيمان.

وعندما تزداد الشحنة السالبة عن طريق زيادة الجهد السالب فإن قيمة γ سوف تقل أيضا. ويمكن توضيح أثر الشد السطحي البيني على الجهد المستخدم (شكل 7-6). وذلك بتطبيق أيزوثيرم جيبس للإمتزاز على نظام يشتمل على أصناف في حالة اتزان في خلية كهروكيميائية تحتوى على قطب مستقطب مثالي، ويعبر عن أيزوثيرم جيبس للإمتزاز بالعلاقة التالية:

$$d\gamma + \sum \Gamma_i du_i = 0 \quad (7-13)$$

حيث أن (γ) هي الشد السطحي البيني بين الصنفين، (Γ_i) هي التركيز البيني للصنف الممتز i . ويكون الأخير متعادلا لدرجة أن جهده الكيميائي (μ_i) يعتبر دالة لكل من الضغط والحرارة وتركيز الصنف.



شكل (7-6): التغير في الشد السطحي البيني مع الجهد المستخدم (منحنى الجاذبية الشعرية الكهربائية) للسطح البيني الزئبق - المحلول الألكتروليتي.

وإذا أخذنا الأصناف المشحونة في الاعتبار. عندما تحمل شحنة يكون جهدها الكيميائي دالة للجهود الكهربى (ψ) للصف المتواجدة فيه. وللايونات التى تحمل شحنة z_i ، يمكن تقييم الجهد الكهروكيميائى μ_i بالعلاقة التالية (أنظر المعادلة 7-11).

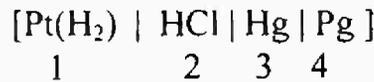
$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \psi \quad (7-14)$$

وقد أمكن التعبير عن أيزوثيرم جبس للامتزاز بالجهود الكهروكيميائى للأيونات

كالتالى:

$$d\gamma + \sum \Gamma_i du_i = 0 \quad (7-15)$$

توضح هذه العلاقة أن الشد السطحى البينى يعتمد على الفرق فى الجهد الكهربى بين الأصناف. فعلى سبيل المثال تكون γ دالة لجهود القطب فى نظام الفلز - المحلول الالكتروليتى، وبتطبيق المعادلة (15) على الخلية التالية والمكونة من أربعة أصناف محددة:



وفى هذه الخلية فإن قطب الهيدروجين يكون غير مستقطب بينما قطب الزئبق هو القطب المستقطب. من المعادلة (15) يعطى الشد السطحى البينى للصنفين (2)، (3) بالعلاقة التالية:

$$-d\gamma = \left[\Gamma_{\text{Hg}^+} d\tilde{\mu}_{\text{Hg}^+} + \Gamma_{e^-} d\tilde{\mu}_{e^-} \right] + \left[\Gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} d\tilde{\mu}_{\text{H}_3\text{O}^+} + \Gamma_{\text{Cl}^-} d\tilde{\mu}_{\text{Cl}^-} + \Gamma_{\text{H}_2\text{O}} d\tilde{\mu}_{\text{H}_2\text{O}} \right] \quad (7-16)$$

الجهود الكيميائية للكتروليت هو مجموع جهود مكوناته الأيونية.

بمعنى أن:

$$\mu = V_+ \mu_+ + V_- \mu_- \quad (7-17)$$

لذا تكون

$$\mu_{\text{Hg}} = \tilde{\mu}_{\text{Hg}^+} + \tilde{\mu}_{e^-} \quad \text{in phase 3} \quad (7-18)$$

$$\mu_{\text{HCl}} = \tilde{\mu}_{\text{H}_3\text{O}^+} + \tilde{\mu}_{\text{Cl}^-} \quad \text{in phase 2}$$

لذا فإن

$$-d\gamma = [\Gamma_{\text{Hg}^+} d\mu_{\text{Hg}} - (\Gamma_{\text{Hg}^+} - \Gamma_{\text{e}^-}) d\tilde{\mu}_{\text{e}^-} + [\Gamma_{\text{Cl}^-} - d\mu_{\text{HCl}} + (\Gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} - \Gamma_{\text{Cl}^-}) d\mu_{\text{H}_3\text{O}^+} + \Gamma_{\text{H}_2\text{O}} d\mu_{\text{H}_2\text{O}}] \quad (7-19)$$

والآن نصل إلى العلاقة التالية:

$$\Gamma_i = \frac{n_i}{A} \quad (7-20)$$

وهي تمثل النسبة بين عدد الدقائق للصف (i) إلى وحدة المساحات. وقد أمكن التعبير عن العدد الكلي للشحنات لوحدة المساحات والممتزة على السطح البيني للصفين (2)، (3) كما يلي:

$$(\Gamma_{\text{Hg}^+} - \Gamma_{\text{e}^-}) F = \sigma_3 \quad (7-21)$$

$$(\Gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} - \Gamma_{\text{Cl}^-}) F = \sigma_2$$

ولتحقيق التعادل الكهربى عند السطح البيني نصل إلى:

$$\sigma_2 + \sigma_3 = 0 \quad (7-22)$$

ولكى نحصل على اتزان عبر السطح البيني لكل من الزئبق والبلاتين (الصفين

(3)، (4)) نجد أن:

$$(d\tilde{\mu}_{\text{e}^-})_3 = (d\tilde{\mu}_{\text{e}^-})_4 \quad (7-$$

23)

وبالمثل يعبر عن الاتزان عبر السطح البيني للصفين (1)، (2) كما يلي:

$$(d\mu_{\text{H}_3\text{O}^+})_2 = - (d\mu_{\text{e}^-})_1 \quad (7-24)$$

وبالتعويض عن المعادلتين (7-21)، (7-24) فى المعادلة (7-19) نحصل

على العلاقة التالية:

$$-d\gamma = \Gamma_{\text{Hg}^+} d\mu_{\text{Hg}} - \frac{\sigma_3}{F} (d\tilde{\mu}_{\text{e}^-})_4 + \Gamma_{\text{Cl}^-} - d\mu_{\text{HCl}} + \frac{\sigma_2}{F} (d\tilde{\mu}_{\text{e}^-})_1 + \Gamma_{\text{H}_2\text{O}} d\mu_{\text{H}_2\text{O}} \quad (7-25)$$

لذا نجد أن:

$$-d\gamma = \Gamma_{\text{Hg}^+} d\mu_{\text{Hg}} - \frac{\sigma_3}{F} (d\tilde{\mu}_{e^-})_4 - (d\tilde{\mu}_{e^-})_1] + \Gamma_{\text{Cl}} - d\mu_{\text{HCl}} + \Gamma_{\text{H}_2\text{O}} d\mu_{\text{H}_2\text{O}} \quad (7-26)$$

وذلك على فرض أن كلا من σ_2, σ_3 متساويتان. وحيث أن قطب الزئبق كامل الاستقطاب. فإن الشحنات لا تنتقل عبر السطح البيني وتظل تركيبات الأصناف ثابتة وبالتالي فإن $(du = 0)$. ويتأثر جهد قطب الهيدروجين فقط بنشاطية HCl ولا يتأثر بالفولت الخارجى (E) وذلك عند درجة الحرارة والضغط المعطيتان. وعليه فإن أى تغيير فى قيم E، dE يعتبر تغيراً فى $\Delta\psi$ أو $d(\Delta\psi)$ وذلك عند السطح الفاصل بين الزئبق وحمض الهيدروكلوريك Hg/HCl. ولذا نجد أن:

$$(d\tilde{\mu}_{e^-})_1 - (d\tilde{\mu}_{e^-})_4 = F(\psi_1 - \psi_4) = F d\mu \quad (7-27)$$

وتصبح المعادلة (26) كالتالى:

$$-d\gamma = [\Gamma_{\text{Hg}^+} d\mu_{\text{Hg}} + \Gamma_{\text{Cl}} - d\mu_{\text{HCl}} + \Gamma_{\text{H}_2\text{O}} d\mu_{\text{H}_2\text{O}} + \sigma_3 dE] \quad (7-28)$$

أو

$$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial E}\right)_{P,T,\mu} = -\sigma_3 \quad (7-29)$$

وتعرف المعادلة رقم (7-29) بمعادلة لييمان.

وإذا اعتبرنا أن $(\sigma = -CE)$ حيث أن (C) هى سعة الطبقة المزدوجة، والنسبة

تعمل كأنها مكثف. لذا نجد أنه عند ثبوت كل من u, P, T فإن:

$$d\gamma = -C E dE \quad (7-30)$$

بتكامل العلاقة (30) نحصل على:

$$\gamma = -\frac{C}{2} E^2 + \text{constant} \quad (7-31)$$

وقد وجد أن هذه المعادلة هى صورة لمعادلة القطع المخروطى عند النهاية

العظمى للمنحنى.

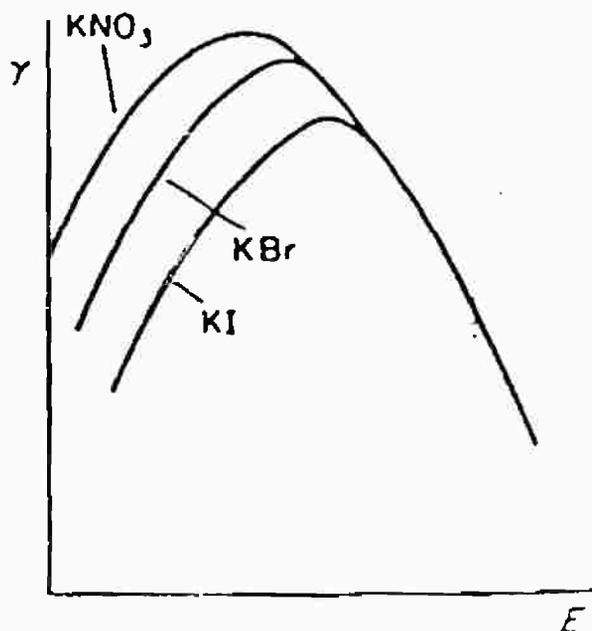
$$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial E}\right) = 0; \sigma = 0; E = 0$$

ولاعتبار منحنيات الجاذبية الشعرية الكهربائية والتي أمكن الحصول عليها باستخدام الكتروميتر ليبمان قطعاً مخروطياً في حالة محلول نترات البوتاسيوم وفي حدود تركيزات متقاربة يمكن الحصول على منحنيات القطع المخروطي وتظهر هذه المنحنيات درجات متفاوتة من الانحراف، ويبدو هذا السلوك واضحاً مع الكاتيونات والأنيونات الممتزة.

ويمكن حساب سعة الطبقة المزدوجة والتي تتكون عند السطح الفاصل وذلك من تفاضل معادلة ليبمان التالية:

$$\left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial E^2} \right)_{p,i,u} = - \frac{\partial \sigma}{\partial E} = C \quad (7-32)$$

وعند ثبوت قيمة (C) للإلكترون الواحد تتشابه منحنيات الجاذبية الشعرية الكهربائية بصرف النظر عن نوعية الألكتروليت المذاب في المحلول. فمثلاً تعطى نترات عناصر الأفلوئ نفس القطع المخروطي، أما أملاح الأفلوئ الأخرى فيعطى كلا منها منحنيات مميزة له كما هو موضح في شكل (7-7).



شكل (7-7): أثر الامتزاز النوعي للأنيونات على منحنيات الجاذبية الشعرية الكهربائية.

وقد أظهرت الاختلافات في المنحنيات للأملاح المختلفة في الجزء المقابل للشحنة الموجبة والتي يحملها قطب الزئبق. وتنشأ هذه الاختلافات من الامتزاز النوعي للأيونات المختلفة على الطبقة مزدوجة. كما تؤثر الكاتيونات ذات النشاط السطحي بالمثل على ناحية المنحنى المقابل للزئبق والذي يحمل شحنة سالبة. أما اللاكتروليتات ذات النشاط السطحي مثل الجيلاتين فتسبب في تغيير شكل المنحنيات وتتضح ذلك في تقنية البولاروجرافى والذي تتم دراسته في الفصل التالى.

ظاهرة الحركة الكهربائية: Electrokinetic phenomena

تتعلق الخواص الحركية الكهربائية بالأصناف المتواجدة مع بعضها والتي يكون لها دور هام فى الأنظمة الغروية. وتتسبب القوة الدافعة الكهربائية المستخدمة عبر هذه السطوح الفاصلة فى تحركات هذه الأصناف بالنسبة لبعضها البعض، فى حين أن الحركة الجبرية لمثل هذه الأصناف تنتج عنها قوة دافعة كهربية مميزة. وبذلك يتبادل كلا من السبب والأثر معاً. وتتلخص التأثيرات الحركية الكهربائية فى الجدول رقم (7-1):

جدول رقم (7-1): التأثيرات الحركية الكهربائية.

حركة الأصناف الناتجة عن القوة الدافعة الكهربائية	القوة الدافعة الكهربائية الناتجة عن تحركات الأصناف
(1) الانتشار الثانى الكهربى: يتحرك السائل خلال حاجز مسامى ثابت.	الجهد الدفع الشعري: جهد ناتج عن دفع السائل بقوة خلال حاجز مسامى.
(2) هجرة الجزيئات المعلقة فى مجال كهربى: تتحرك الدقائق الصلبة خلال سائل ثابت (لايتحرك).	جهد الترسيب: جهد ناتج عن الهبوط الحر للدقائق خلال السائل (تأثير دورن).

وسوف نتركز الدراسة على ثلاث قياسات وهى: الانتشار الغشائى الكهربى، وجهد الوقف الشعري، وهجرة الجزيئات المعلقة.

(1) الإنتشار الغشائي الكهربى: Electro-Osmosis

يبدو الحاجز المسامى الذى يتحرك خلاله السائل وكأنه يتكون من سلسلة من الأنابيب الشعرية حول السطح الداخلى الذى يتواجد فيه طبقة مزدوجة من الشحنات المنفصلة. شكل (7-8) يكون الانخفاض فى السرعة أثناء حركة السائل داخل هذه الأنابيب الشعرية (فى الطبقة المزدوجة) نتيجة لقوى الاحتكاك. والتدرج فى السرعة فى هذه الطبقة هو v/δ بينما التدرج فى الجهد على طول الأنبوبة هو E/l ($V m^{-1}$). فإذا كانت شحنة السطح لوحدة المساحات هي σ فإن القوة الكهربائية لوحدة المساحات هي $(V \sigma)$ وتكون قوى اللزوجة لوحدة المساحات هي $\eta(v/\delta)$ حيث η هو معامل اللزوجة للسائل. وإذا سمح للسائل بالإنسياب داخل الأنابيب الشعرية بمعدل ثابت تتوازن القوى الكهربائية مع اللزوجة بمعنى أن:

$$\eta \left(\frac{v}{\delta} \right) = V \sigma \quad (7-33)$$

لذا

$$\sigma = \left(\frac{\eta}{V} \right) \left(\frac{v}{\delta} \right) \quad (7-34)$$

والآن نجد أن:

$$\xi = \left(\frac{\delta}{\epsilon_0 \epsilon} \right) \sigma \quad (\text{أنظر المعادلة رقم 7-11})$$

لذلك

$$\xi = \frac{\eta v}{\epsilon_0 \epsilon V} = \frac{\xi \epsilon_0 \epsilon V}{\eta} \quad (7-35a)$$

يمكن تعيين قيمة (v) لتدرجا فى الجهد قدرة $(1 V m^{-1})$ وذلك باستخدام سهولة الحركة الاسموزية الكهربائية μ_0 وذلك من العلاقة التالية:

$$\xi = \frac{\eta \mu_0}{\epsilon_0 \epsilon} \quad (7-35b)$$

أو

$$\mu_0 = \frac{\xi \epsilon_0 \epsilon}{\eta} \quad (7-35c)$$

والمعادلات (35a)، (35c) هي صور لمعادلة "سمولوتشوفسكى".

وإذا كان انسياب الحجم لوحدة الزمن ومساحة مقطع كل الأنابيب الشعرية هي

على التوالي ϕ ، q . نحصل على العلاقة التالية:

$$v = \frac{\phi}{q} \quad (7-36)$$

$$\xi = \frac{\eta \phi}{\epsilon_0 \epsilon V q} \quad (7-37)$$

وتكون $q = \pi r^2$ ، وذلك لأنبوبة الشعرية الواحدة وبالتعويض عن q فى المعادلة

(37) نحصل على المعادلة التالية:

$$\phi = \frac{\xi \epsilon_0 \epsilon V \pi r^2}{\eta} \quad (7-38)$$

أو

$$\xi = \frac{\xi \epsilon_0 \epsilon V \pi r^2}{\eta} \quad (7-39)$$

ولحساب قيمة جهد زيتا ξ تستخدم المعادلة (7-39) وذلك بمعلومية كل من V ، r ، ϕ .

وحيث أن قياس V بدقة ليس أمرا سهلا، فإنه من الأفضل قياس التيار المنساب i ،

وتوصيلية السائل k . وبالتعويض عن V فى المعادلة (7-39) بالقيمة qk يمكن التعبير

عن جهد زيتا كما يلى:

$$\xi = \frac{\eta \phi}{\epsilon_0 \epsilon V q} = \frac{\eta \phi k}{\epsilon_0 \epsilon i} \quad (7-40)$$

وتقدر قيمة ξ من القياس باستخدام أنبوبة شعرية واحدة. وذلك باستخدام معادلة بواسطة

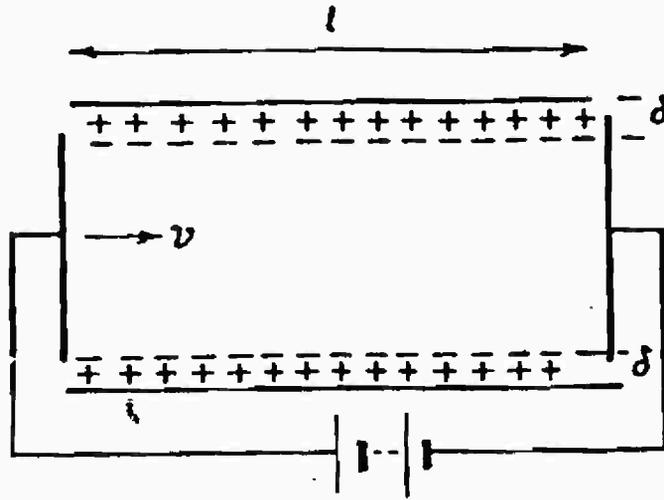
هكذا:

$$\phi = \frac{\pi P r^4}{8 \eta \ell}$$

حيث ترمز P لضغط التدوير، وبالتعويض عن هذه العلاقة في المعادلة رقم (39) تكون قيمة P هي الفرق في الضغط عند نهايات الأنبوبة الشعرية والناجمة عن الانسياب الأسموزي الكهربى. وتصير العلاقة هكذا:

$$P = \frac{8\varepsilon_0\varepsilon V\ell\xi}{r^2} \quad (7-41)$$

INTERFACIAL (DOUBLE LAYER) PHENOMENA



شكل (7-8): الطبقة المزدوجة تأخذ شكل اسطوانة متجانسة حول سطح الأنبوبة الشعرية.

(٢) جهد الدفق الشعرى أو جهد الترشيح الكهربى Streaming potential

تتغير سرعة انسياب السائل داخل الأنبوية الشعرية بتغير المسافة من مركز الأنبوية كما هو موضح فى الشكل (7-9) فيكون السائل الملامس لسطح الأنبوية ثابتاً لدرجة أن الطبقة المزدوجة على السطح الفاصل تتكون من جزأين أحدهما ثابت والآخر متحرك، والحركة النسبية للمستويين من الطبقة المزدوجة هي التى تتسبب فى تكوين مايسمى بجهد الدفق الشعرى وتعطى سرعة السائل عند أى نقطة أمامية على القطع المخروطى x من الجدار بالمعادلة التالية:

$$\mu = \frac{P(r^2 - \chi^2)}{4\eta\ell} \quad (7-42)$$

الجزء المتحرك من الطبقة المزدوجة على بعد $(r - \delta)$ من مركز الأنبوبة الشعرية وسرعته هي μ_δ وتعطى بالعلاقة التالية:

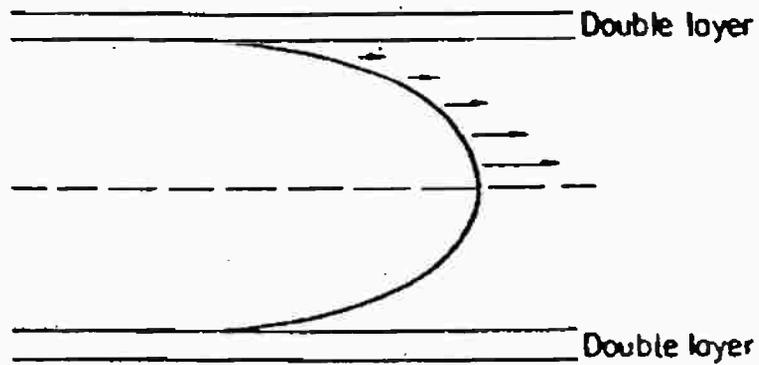
$$\begin{aligned} \mu_\delta &= \frac{P}{4\eta\ell} [r^2 - (r - \delta)^2] \\ &= \frac{P}{4\eta\ell} (2r\delta - \delta^2) \end{aligned}$$

لذا تكون

$$\mu_\delta \approx \frac{Pr\delta}{2\eta\ell} \quad (7-43)$$

حيث أن

$$\delta^2 \ll 2r\delta$$



شحن (7-9): تغير سرعة السائل خلال الأنبوبة الشعرية وعلى مسافة من مركز الأنبوية.

تتسبب حركة السائل الأمامية في انزلاق طبقة واحدة من الشحنات على الأخرى وينتج تيارا هو عبارة عن حاصل ضرب الشحنة الكلية حول وحدة الأطوال للأنبوبة في سرعة الجزء المتحرك من الطبقة بمعنى أن:

$$i = 2 \pi r \sigma \mu \delta \quad (7-44)$$

وبالتعويض عن $\mu \delta$ في المعادلة (43) نحصل على العلاقة التالية:

$$i = \frac{\pi r^2 \sigma \delta P}{\eta \ell} \quad (7-45)$$

إذا كانت توصيلية السائل هي k تكون التوصيلية في الأنبوبة الشعرية هي $\pi r^2 k / \ell$ وتكون مقاومته هي $\ell / \pi r^2 k$ وعليه فإنه بتطبيق قانون أوم نحصل على العلاقة التالية:

$$E_s = \frac{i \ell}{\pi r^2 k}$$

حيث أن E_s هي جهد الدفع الشعري

وبالتعويض عن ℓ من المعادلة (45) نصل إلى العلاقة التالية:

$$E_s = \frac{\sigma \delta P}{\eta k}$$

ونحصل على زيتا من العلاقة:

$$\xi = \frac{\sigma \delta}{\epsilon_0 \epsilon}$$

ومنها نجد أن

$$\sigma \delta = \xi \epsilon_0 \epsilon$$

وبذلك نحصل على العلاقة التالية لجهد الدفع الشعري

$$E_s = \frac{\xi \epsilon_0 \epsilon P}{\eta k} \quad (7-46)$$

وبالمقارنة بين المعادلتين (7-40)، (7-46) نحصل على المعادلة التالية والتي أمكن التحقق من صحتها عمليا.

$$\frac{E_s}{P} = \frac{\phi}{i} \quad (7-47)$$

3- هجرة الدقائق المعلقة في مجال كهربى (الالكتروفوريسيز) Electrophoresis

وتتضمن نحرك الدقائق الصلبة والتي تكون في حجم الغروى في مذيب تحت

تأثير المجال الكهربى. وتكون سرعة الالكتروفوريسيز v في مجال شدته V هي

$$v = \frac{\xi \epsilon_0 \epsilon V}{\eta}$$

أنظر المعادلة (35a)

وعلى فرض أن سمك الطبقة المزدوجة يكون صغيرا بالمقارنة بحجم الدقائق تكون

سرعة الأيون المتحرك في مجال شدته V هي:

$$v = \frac{Zi \epsilon V}{R} \quad (7-48)$$

حيث أن R هي مقاومة اللزوجة لحركة الأيون وتعطى R القيمة التالية تبعا لقانون

ستوك لدقيقة مستديرة لضعف نظرها (r):

$$R = 6\pi\eta r$$

لذا تأخذ سرعة الإلكتروفوريسيز القيمة التالية:

$$v = \frac{Zi \epsilon V}{6\pi\eta r} \quad (7-49)$$

وتعانى الدقائق المتحركة من شينين وهما: الإلكتروفورتيك والاسترخاء. ولمناقشة

التأثير الإلكتروفورتيكى نفترض أن كل دقيقة تكون محاطة بطبقة مزدوجة منتشرة،

يعتمد سمك هذه الطبقة على تركيزات الأيونات في المحلول، وأثناء انتقال هذه الدقائق

في المحلول فإنها تجر معها طبقة من السائل سمكها هو $[d(\text{say})-d]$ وهذه تكون أقل

من δ وتوجد في هذه الطبقة عدد من الأيونات، ويؤثر تواجد هذه الأيونات على الشحنة

المؤثرة على الدقيقة المتحركة.

فإذا كانت الشحنة المؤثرة هي ΔZ . تكتب المعادلة (7-49) فى الصورة

التالية:

$$v = \frac{\Delta Z V}{6\pi\eta(r+d)} \quad (7-50)$$

فللمكثف المستدير ومن المعادلة رقم (7-11) نجد أن

$$C = \frac{\Delta Z}{\xi}$$

وتكون قيمة C هي كالتالى:

$$C = (r + d) 4\pi \epsilon_0 \epsilon$$

وللمكثف المستدير والذي يكون نصف قطره $(r + d)$

نحصل على العلاقة التالية:

$$\Delta Z = 4\pi \epsilon_0 \epsilon \xi (r + d) \quad (7-51)$$

ومن المعادلتين (50)، (51) نحصل على:

$$v = \frac{\epsilon_0 \epsilon \xi V}{(3/2)\eta} \quad (7-52)$$

وتشبه المعادلة (7-52) المعادلة (7-35a) إلا أنها تحتوى على معامل حسابى مختلف $(3/2)$. وفى المحاليل ذات التركيزات الأيونية العالية وعند وجود طبقة مزدوجة دقيقة جدا فإنه من الممكن استخدام المعادلة (7-35a) أما فى حالة المحاليل المخففة جدا فإن المعادلة (7-52) تكون هى المعادلة المناسبة.

ويكون التصحيح بالنسبة للاسترخاء من الصعوبة بمكان وذلك بالنسبة للدقائق الكبيرة لأن تصحيح أونزاجر يطبق للحالات التى يكون فيها تركيز الأيون المركزى صغيرا بالمقارنة بالوسط المحيط.

ويمكن تقدير السرعات الالكتروفوريسية بطريقة عملية وذلك باستخدام طرق قياسية لقياس أعداد الحمل فالتقنية الخاصة بحركة الحدود أو التخوم المحددة تكون مناسبة، وذلك على الرغم من صعوبة اختيار أيونات الدليل. ويستفاد من الحسابات الدقيقة لسرعة الالكتروفوريسيز فى حساب جهد زيتا. وحيث أن الغروانيات تنتقل تحت تأثير المجال الكهربى بمعدل معين فإنه يستفاد أيضا من ذلك فى عمليات الفصل، وفى عمليات الدهانات أو الطلاء حيث يمكن ترسيب المطاط أو الجرافيت على أقطاب العناصر بهذه الطريقة ويمكن لأى إضافات أخرى أن تترسب بنفس الطريقة. ومن التطبيقات الهامة لهذه العملية فصل وتنقية البروتينات حيث تتحرك دقائق البروتين ذات الشحنة المزدوجة فى المجال الكهربى بسرعة معينة، وتتوقف هذه التحركات على الرقم الهيدروجينى للمحلول بجانب خواص السطح والشحنة وكذا تركيب المحلول، وذلك لأن الشحنات التى تحملها الدقائق عن طريق فقد أو اكتساب البروتونات تكون دالة للرقم

الهيدروجيني. وتتفكك البروتينات بدرجات متفاوتة عند رقم هيدروجيني محددًا كما أنها تختلف في طريقة تحركها. وينقسم الحد الفاصل بين محلول منظم (يحتوي على مختلف البروتينات)، و(المحلول المنظم الآخر والخالي من البروتينات) إلى عدد من الحدود مقابل كل صنف. ويختلف البروتين النقي في سرعات انتقاله باختلاف الرقم الهيدروجيني.

ويسمى المنحنى الناتج بمنحنى الانتقال. وتأخذ السرعة إشارات مختلفة على جانبي نقطة التعادل الكهربى. وتكون السرعة مساوية صفرا عند هذه النقطة. ويعتبر ميل المنحنى للعلاقة بين السرعة والرقم الهيدروجيني عند نقطة التعادل الكهربى من الصفات المميزة للبروتينات.

سلوكيات الأنظمة الغروانية Behaviour of colloidal systems

ثبات الغروى Stability of colloidal dispersions

يرجع ثبات الدقائق الغروية إلى طبيعة الطبقة المزدوجة المتواجدة من سطوح هذه الدقائق والمحلول المنتشرة فيه. فيرجع تحطيم الأنظمة الغروية (بالجمع أو التجلط) إلى التغيرات التى تحدث فى تركيب الطبقة المزدوجة. فالأنظمة الغروية الليوفيلية تكون أنظمة مذابوة مستقرة ثرموديناميكيا وذلك بسبب ميلها للمذيب. أما الغروانيات الليوفوبية فتكون فى حالة من الاتزان غير المستقر مع وسط الانتشار وتكون معرضة للتكسير اللانعكاس وذلك عندما يتعرض الاتزان إلى أى اضطرابات ولو خفيفة. فالغروانيات الليوفوبية تحمل دقائقها شحنات متشابهة ويستدل على ذلك من اتجاه تحركها فى مجال كهربى وتأتى هذه الشحنات من الامتزاز التفاضلى للأيونات من المحلول. فنجد على سبيل المثال أن أيونات الهيدروسلفيد السالبة HS^- تمتاز على أسطح الدقائق الغروية لكبريتيد الزرنيخ As_2S_3 وبالتالي فإن ' الطبقة المزدوجة الانتشارية والى تحيط بكل دقيقة من دقائق الغروى يجب أن تحتوى على عدد مكافئ من أيونات الهيدروجين الموجبة والمسماء الأيونات المضادة (gegen ions) وتكون قوى التنافر بين هذه الدقائق كبيرة وذلك لعدد الشحنات الكبير التى تحملها كل دقيقة ويكون مدى قوى التنافر كبيرا بالمقارنة بالمدى البسيط لقوى التجاذب. ويمنع هذا التنافر الدقائق من أن تتجمع ويشير ذلك إلى ثبات النظام الغروى. وتتغير قيمة هذه

القوى وذلك بالتغير في عدد الشحنات التي تحملها الدقائق. ويؤدي امتزاز الأيونات المخالفة في الشحنة إلى تعادل كلي أو جزئي للشحنات التي تحملها الدقائق ويتسبب ذلك في تقليل قوى التناثر فيما بينها ويكون لقوى فاندرفال دورا بارزا. وإذا حدث التعادل بدرجة كبيرة فإن الدقائق الغروية سوف تتجمع أو تتجلط، ويتفق هذا التغير مع ما يحدث عند إضافة الكتروليتات إلى الغرويات الليوغوبية. ويمكن القول بأنه إذا كثرت الشحنات التي تحملها أيونات الالكتروليت المستخدم تزداد كفاعته ويكفي تركيز قليل منه لإحداث التجمع.

الإلكتروليتات الغروية Colloidal electrolytes

تحتوي بعض الألكتروليتات على أيونات كبيرة خصوصا الصابون، الأصباغ، والكثير من المنظفات الصناعية التخليقية. وهذه المواد تتصرف كإلكتروليتات عادية فقط في المحاليل المخففة جدا ولكنها عند تركيزات عالية تظهر محاليلها انخفاضا كبيرا في الضغط الأسموزي وتظهر كذلك حيودا كبيرا في التوصيلية عن علاقة أونزاجر.

ويرجع هذا السلوك إلى تكوين مايسمى بالميسيلات التي تنتج من تجمع الأيونات المتشابهة في شحنتها. وتتكون الميسيلات عند تركيز حرج لكل نظام إلكتروليتي ويساعد على ذلك كبر حجم الأيونات. فعلى سبيل المثال يتوقف التوصيل المولاري لأملاح الستيايل بريندينوم (والتابع لعلاقة أونزاجر) على الجذر التربيعي لتركيز الإلكتروليت عند تركيزات مخففة جدا (في حدود $10^{-3} M$). وتتخفف التوصيلية بدرجة كبيرة وتصل إلى قيمة منخفضة وثابتة وذلك بزيادة التركيز عن قيمة التركيز الحرج.

تتكون الميسيلة الواحدة من تجمع حوالي (68) أيونا من أيونات ستيل بريندينوم ويؤدي ذلك إلى الانخفاض المشاهد في التوصيل. وفي هذه الميسيلات تترسب الكاتيونات بحيث تواجه المذيب بينما تتجه السلسلة الهيدروكربونية إلى الداخل. تقلل الأيونات المضادة في الطبقة المزدوجة والمحيطة بالدقائق من أثر الشحنات حول الدقائق وتتسبب أيضا في تقليل حركة الدقائق كما أنها تسبب انخفاضا في توصيل المحلول. وبمعرفة أعداد الحمل للكائون والأنيون في تركيز معين يمكن حساب التوصيلية للأيونات. وتزداد توصيلية أيونات الستيل بريندينوم بدرجة كبيرة وذلك

زيادة التركيز عن القيمة الحرجة، وذلك لزيادة حركة السلسلة الهيدروكربونية. وقد وجد أن هناك مقاومة احتكاك بسيطة لحركة الميسيلة يفوق العدد الكلى للدقائق المنفردة. وإذا زاد التركيز عن قيمة التركيز الحرج للمحلول تنخفض توصيلية الأيونات وتصل إلى الصفر ثم تتعدى ذلك إلى القيم السالبة، كما هو الحال في محلول يوديد الكاديوم. والدليل على ذلك أن الأيونات تفضل الانتقال إلى الكاثود عن الأنود، ومن الواضح أن السبب في ذلك هو التجمع الأيوني بين الأيونات والميسيلات ذات الشحنة الموجبة. وقد وجد هارتلى أنه في حالة السيثيل بريدينيوم بروميد يتجمع حوالي (53) أيون من البروميد مع كل ميسيلة تحتوى على (68) صنف كاتيوني وتكون الشحنة النهائية بذلك هي +15.

عديد الإلكتروليت Polyelectrolytes

تتميز دقائق الميسيلة بأنها كروية الشكل ويرجع ذلك إلى الحقيقة القائلة بأن الأيونات تميل إلى أن تحور نفسها بحيث أن الأجزاء الليوفوبية تتجه نحو الداخل مبتعدة عن المذيب ونتيجة لذلك فإن توزيع الشحنة يتجه إلى أن يكون كرويا متماثلا. وعديد الإلكتروليت هو عبارة عن بوليمرات ذات سلسلة طويلة وهذه السلسلة تحمل على امتدادها مجموعات أيونية. وتتداخل المجموعات المشحونة على طول هذه السلسلة مع بعضها البعض، ويتأثر مدى التداخل بالتغير في ظروف النظام. ففي محلول مخفف من بولى ميتاكريلات الصوديوم يسبب التناثر بين المجموعات الكربوكسيلية تمسدا تاما للسلسلة. أما في الحمض الأم (حمض الميتاكريليك) والذي يعتبر الكتروليت ضعيف تتأين المجموعات الحمضية بدرجة بسيطة وتلتف السلسلة حول بعضها البعض. ويمكن لهذه اللغات أن تفتح عند إضافة القلوى إلى الحمض وذلك لمعادلة المجموعات الكربوكسيلية، وبالتالي يتزايد التناثر بين الكربوكسالات. وتسبب إضافة الأملاح الأخرى إلى المحاليل عديدة الإلكتروليت في إعادة التناثر الأخيرة وذلك نتيجة لزيادة القوى الأيونية والتي تقلل من حدة التناثر بين المجموعات. وتشتهر قياسات التوصيل وأعداد الحمل تلك التي استخدمت في الميسيلات وتؤكد على أهمية تجمع الأيونات المضادة لعديد الإلكتروليت.

ومن الخصائص الهامة لتلك المركبات أنه في المجال الكهربى تظهر عديدة الأيونات كأنها ثنائية قطبية مستحثة. وقد تبدو حركة الأيونات المضادة على طول السلسلة لدرجة أن المجال يسبب الاستقطاب ويؤدى إلى تحوير في السلسلة على طول اتجاه المجال.

أيونات الأغشية: Membrane Equilibria

إذا وضعنا محلولين مختلفي التركيز أحدهما إلكتروليتي والآخر لالإلكتروليتي على جانبي غشاء مسامي. وهذا الغشاء يسمح بمرور جزيئات المذيب ومعظم الأيونات الأيونية ولايسمح بمرور صنف واحد على الأقل من الأيونات الأيونية نجد أن تركيزات الأيونات المنتشرة والتي تمر خلال الغشاء تصل إلى حالة اتزان بعد فترة زمنية معينة وتصبح تركيزاتها متزنة في المحلولين بينما تظل تركيزات الأيونات التي لاتمر خلال الغشاء ثابتة. وعند الوصول إلى حالة الاتزان يكون الفرق في الضغط الاسموزي مرتبطا بتوزيع غير متساوي للمادة المنتشرة. ويلاحظ وجود فرق في الجهد (يسمى جهد الغشاء) عبر الغشاء. نعتبر لدينا نظاما بسيطا يكون عبارة عن محلول مائي لملح يحتوي على أيونات R^+ ، X^- ويكون مفصولا عن محلول مائي لحمض بغشاء مسامي. ولايسمح هذا الغشاء بانتقال الأيون R^+ خلاله فإذا رمزنا للمحلولين بالرمز (I)، (II) يمكن تمثيل الحالة الابتدائية والحالة عند الاتزان بالشكل رقم (7-10):

(I)	(II)	(I)	(II)
H_3O^+	R^+	H_3O^+	H_3O^+
X^-	X^-	X^-	$X^- R^+$
H_2O	H_2O	H_2O	H_2O
Initial state		Equilibrium state	
الحالة الابتدائية		حالة اتزان	

شكل (7-10): الحالتين الابتدائية والنهائية عند الاتزان

الأيون R^+ لا يمر خلال الغشاء وذلك لكبر حجمه بينما يسمح الغشاء بمرور كل من أيون الهيدرونيوم H_3O^+ وأيون X^- خلال الغشاء إلى أن يتحقق الأتزان. وفي هذه الحالة نصل إلى الظروف التالية: في المحلول رقم (I) على يسار الغشاء ($H_3O^+ = X^-$)، في المحلول رقم (II) أيونات (X^-) توازن كهربائيا كل من R^+ ، H_3O^+ .

وعند الاتزان نحصل على العلاقات التالية للأصناف المنتشرة الثلاثة:

$${}^I\tilde{\mu}_{\text{H}_3\text{O}^+} = {}^{\text{II}}\tilde{\mu}_{\text{H}_3\text{O}^+}; {}^I\tilde{\mu}_{\text{X}^-} = {}^{\text{II}}\tilde{\mu}_{\text{X}^-}; {}^I\mu_{\text{H}_2\text{O}} = {}^{\text{II}}\mu_{\text{H}_2\text{O}} \quad (7-53)$$

حيث أن $\tilde{\mu}$ ، μ هي الجهد الكهروكيميائي والجهد الكيميائي على الترتيب. وبما أن الغشاء لا يسمح بمرور R^+ يختلف ضغط الصنفين ويسمح بذلك للتغير في الجهد الكيميائي مع الضغط.

$$(\partial\mu_i/\partial P) = V_i$$

ويرتبط الجهد الكيميائي للصنف i بنشاطية i (a_i) بالعلاقة التالية:

$$\mu_i = \mu_i^- + RT \ln a_i \quad (7-54)$$

ويعبر عن μ_i^- والذي يحدث في كلا الجهدين الكهروكيميائي والكيميائي

كالتالي:

$$\mu_i^- = \mu_i^* + \int_0^P V_i^- dP \quad (7-55)$$

حيث أن μ_i^* هي القيمة المقابلة للضغط $P=0$ ، V_i^- هي الحجم المولاري في الحالة القياسية. ومن الناحية التقريبية يمكن إهمال انضغاط المحلول وتكتب

هكذا $V_i^- = V_i = \text{constant}$

$$\mu_i^- = \mu_i^* + VP \quad (7-56)$$

$$\mu_i = \mu_i^* + VP + RT \ln a_i \quad (7-57)$$

وحيث أن الماء يستخدم كمذيب

$${}^I\mu_{\text{H}_2\text{O}} = {}^{\text{II}}\mu_{\text{H}_2\text{O}}^* + V_{\text{H}_2\text{O}} P^I = RT \ln {}^I a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (7-58)$$

$${}^{\text{II}}\mu_{\text{H}_2\text{O}} = {}^{\text{II}}\mu_{\text{H}_2\text{O}}^* + V_{\text{H}_2\text{O}} P^{\text{II}} = RT \ln {}^{\text{II}} a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (7-59)$$

لذا نحصل على العلاقة التالية:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} (P^I - P^{\text{II}}) = RT \ln \frac{{}^{\text{II}} a_{\text{H}_2\text{O}}}{{}^I a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (7-60)$$

باستخدام المعادلات (7-14)، (7-60) نحصل على العلاقات التالية للأصناف

الأيونية المنتشرة.

$$(P^I - P^{II}) V_{H_3O^+} = RT \ln \frac{II a_{H_3O^+}}{I a_{H_3O^+}} + F(\psi^{II} - \psi^I) \quad (7-61)$$

$$(P^I - P^{II}) V_{X^-} = RT \ln \frac{II a_{X^-}}{I a_{X^-}} + F(\psi^{II} - \psi^I) \quad (7-62)$$

حيث أن $\psi^{II} - \psi^I = \Delta\psi$ وهى جهد الغشاء.

بحذف جهد الغشاء بين المعادلات (61)، (62) نحصل على:

$$(P^I - P^{II}) = \left(\frac{RT}{V_{H_3O^+} + V_{X^-}} \right) \ln \left(\frac{II a_{H_3O^+} II a_{X^-}}{I a_{H_3O^+} I a_{X^-}} \right) \quad (7-63)$$

بحذف $(P^I - P^{II})$ بين المعادلات (60)، (63) نحصل على المعادلات التالية:

$$\left(\frac{1}{V_{H_2O}} \right) \ln \left(\frac{II a_{H_2O}}{I a_{H_2O}} \right) = \left(\frac{1}{V_{H_3O^+} + V_{X^-}} \right) \ln \left(\frac{II a_{\pm}^2}{I a_{\pm}^2} \right) \quad (7-64)$$

أو

$$\frac{(I a_{\pm})^2}{(I a_{H_2O})^X} = \frac{(II a_{\pm})^2}{(II a_{H_2O})^X} \quad (7-65)$$

حيث أن:

$$X = \frac{V_{H_3O^+} + V_{X^-}}{V_{H_2O}}$$

إذا كانت $(a_{H_2O} \sim 1)$ فى الوسطين فإن المعادلة (7-65) تصير كالتالى:

$$I a_{\pm} \sim II a_{\pm} \quad (7-66)$$

ويمكن التعبير عن جهد الغشاء بحذف القيمة $(P^I - P^{II})$ بين المعادلة (7-60)

والمعادلتين (7-61)، (7-62) هكذا:

$$\begin{aligned}\Delta\psi &= \frac{RT}{F} \ln = \left(\frac{II a_{H_3O^+}}{I a_{H_3O^+}} \right) \left[\frac{(I a_{H_2O})^{X^+}}{(II a_{H_2O})^{X^+}} \right] \\ &= \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\pm a_{X^-}}{II a_{X^-}} \right) \left[\frac{(II a_{H_2O})^{X^-}}{(I a_{H_2O})^{X^-}} \right] \quad (7-67)\end{aligned}$$

حيث أن

$$X^+ = \frac{V_{H_3O^+}}{V_{H_2O}}, \quad X^- = \frac{V_{X^-}}{V_{H_2O}}$$

وإذا كانت $a_{H_2O}^I \sim a_{H_2O}^{II}$

نحصل على المعادلة التالية:

$$\Delta\psi \approx \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{II a_{H_3O^+}}{I a_{H_3O^+}} \right) = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{I a_{X^-}}{II a_{X^-}} \right) \quad (7-68)$$

والتعبير العام لجهد الغشاء هو

$$\Delta\psi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{II a_i}{I a_i} = \frac{RT}{F} \ln \lambda \quad (7-69)$$

وهنا ترمز λ إلى معامل التوزيع لدونان ويعبر عنه بأحوال أتران الغشاء في وجود مختلف الأصناف من الأيونات بالقيم التالية:

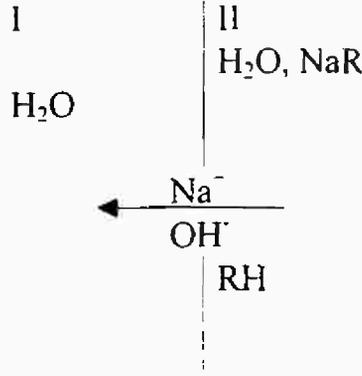
$$\left(\frac{\text{II } a_{+}}{\text{I } a_{+}} \right) = \left(\frac{\text{II } a_{2+}}{\text{I } a_{2+}} \right)^{1/2} = \left(\frac{\text{II } a_{3+}}{\text{I } a_{3+}} \right)^{1/3}$$

$$= \left(\frac{\text{I } a_{3-}}{\text{II } a_{3-}} \right) = \left(\frac{\text{II } a_{3+}}{\text{I } a_{3+}} \right)^{1/3} = \dots = \lambda \quad (7-70)$$

وذلك على الرغم من أن فعاليات الأيون والموجودة في λ لا يمكن قياسها. ويمكن أن يحل محلها (لأغراض التجربة) متوسط فعاليات الأيون وذلك على فرض أن المحاليل عند هذا التخفيف هي التي يسرى عليها قانون ديباي- هيكلم المحدود. ويتضح أهمية أتران دونان في الأنظمة البيولوجية حيث أنها تحكم حركة الماء والإلكتروليتات داخل وخارج الخلية الحية. وتتحكم العمليات الكيميائية التي تحدث داخل الخلية الحية في نفاذية أغشية تلك الخلايا للأصناف المختلفة.

الديليزة: Dialysis

تستخدم أترانات الغشاء في فصل الأيونات غير العضوية عن عديدة الإلكتروليتات البيولوجية الهامة مثل الأحماض النووية والبروتينات وذلك بعملية الديليزة وتعتمد فكرة الديليزة على أساس أن الغشاء يسمح بالمرور الحر للدقائق الصغيرة في المحلول الحقيقي خلاله بينما يحتفظ بالدقائق التي في حجم الغروي. وإذا تجدد المذيب على السطح الخارجي للغشاء بصفة مستمرة فإنه يمكن التخلص من الدقائق التي تمر عبر الغشاء وتشجع هذه العملية الانتقال المستمر خلال الغشاء وبهذه الطريقة أمكن فصل الأصناف الفردية بسهولة وبوضع المحلول المحتوي على الدقائق الكبيرة بين غشائين وعلى جانبي الغشائين يوجد مذيب نقي وتستخدم قوة دافعة كهربية بين القطبين الموضوعين في أوعية المذيب ويمكن الاستفادة في بعض الأحيان من تميؤ الغشاء وتستخدم هذه الخاصية لتحويل البروتينات إلى الصورة الحمضية بدون اللجوء للوسائل الكيميائية المعتادة والتي يمكن لها أن تتداخل مع النظام. فلنأخذ في الاعتبار عملية ديليزة تسمح بانتقال الماء النقي خلال غشاء إلى ملح صوديومي رمزه NaR. ويسمح هذا الغشاء بانتقال أيونات الصوديوم Na^+ ولايسمح بانتقال أيونات R^- .



تنتشر أيونات الصوديوم من الوسط II إلى الوسط I وذلك مع عدد مكافئ من أيونات الهيدروكسيد وتأتي أيونات الهيدروكسيد من تأين الماء والتي تعتبر ضرورية للاحتفاظ بالتعادل الكهربى للوسط I. تتحد أيونات الهيدروجين الناتجة من تفكك الماء مع الأنيونات R⁻ وذلك لتكوين حمض ضعيف RH وذلك أيضا للاحتفاظ بالتعادل الكهربى للوسط II. وتكون تركيزات الاتزان الابتدائية والنهائية للمحلولين على جانبي الغشاء كالتالى:

Initial state	(I) $[\text{Na}^+] = 0$	(II) $[\text{Na}^+] = [\text{R}^-] = C$
Equilibrium condition	$[\text{Na}^+] = X = [\text{OH}^-]$	$[\text{Na}^+] = C - X$ $[\text{R}^-] = C$ $[\text{H}^+] = X$

ويمكن أن تكتب المعادلة التالية عند الاتزان

$$({}^I a_{\text{Na}^+} \quad {}^I a_{\text{OH}^-}) = ({}^{II} a_{\text{Na}^+} \quad {}^{II} a_{\text{OH}^-})$$

$$X^2 \approx (C - X) \left(\frac{K_w}{X} \right)$$

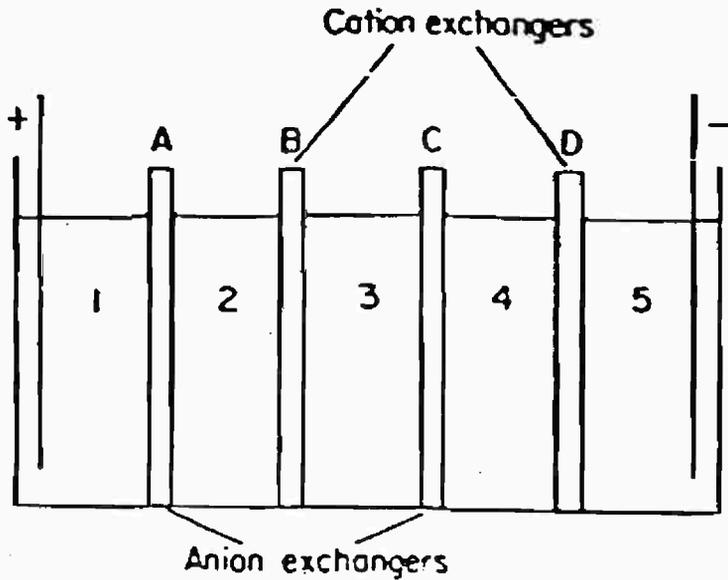
وهكذا نحصل على المعادلة

$$X = (k_w C)^{1/3} \quad (7-71)$$

وعلى الرغم من أن أيونات الصوديوم المارة إلى الوسط (I) لتوفير مناخ الاتزان ليست كبيرة فإن الإحلال المستمر للمحلول (I) بالماء النقي تدفع العملية للاستمرار وذلك بتشجيع الحركة المستمرة ناحية الاتزان. وبهذه الطريقة يتأثر تميؤ الصنف NaR بدرجة كبيرة.

راتنجات التبادل الأيوني Ion exchange resins

تتميز راتنجات التبادل الأيوني الكاتيونية بأن لها تركيب ثلاثي الأبعاد وذلك بمجموعات حمض السلفونيك والتي ترتبط بها في نسق منتظم على طول النظام الشبكي. ولتوفير مناخ التعادل الكهربى لأبد من تواجد كاتيونات في النظام الشبكي (مثل: أيونات الصوديوم وأيونات الهيدروجين). وهذه تكون مساوية في مجموعها لعدد مجموعات الحمض. وإذا وضع الراتنج في محلول حمضى أو ملحي فإن الماء يدخل في الفراغات الحرة في النظام الشبكي وتسبب انتفاخا للراتنج وتتحرك الأيونات والكاتيونات للصنف الذائب بين المحلول الخارجى والراتنج. وتكون المجموعات الحمضية مثبتة بروابط كيميائية ويظهر المحلول داخل الراتنجات ضغطا اسموزيا عاليا ويستمر الراتنج فى الانتفاخ حتى يتحقق التوازن، ويكون هناك توزيعا غير متكافئ لأيونات الإلكتروليت بين المحلول الخارجى ومحلول الراتنج.



شكل (1-7): نموذج لجهاز تحلية المياه.

فى حالة وضع راتج التبادل الأيونى (فى صورة الهيدروجين) فى محلول من حمض HA بنسبة (1:1) حيث أن نسبة أيونات الهيدروجين $[H^+]$ إلى أيونات $[A^-]$ فى محلول المحلول الخارجى هى (1:1) تصل النسبة فى الداخل إلى قيمة أكثر كثيرا من هذه النسبة بمعنى أنه يسمح لأيونات الهيدروجين بدخول الراتج من الداخل. وفى الحقيقة فإن هذه الأيونات تمر خلال الراتج بدون أية عوائق وذلك بعدد حمل يقترب من الوحدة، بينما يمثل الراتج حاجز غير منفذ للأيونات A^- . وتحدث نفس الظاهرة بالنسبة لراتجات التبادل الأيونية بالنسبة لتوزيع المجموعات الكاثودية داخل الراتج حيث المرور الحر للأيونات يكون ممكنا مع مراعاة الحظر العام لدخول أو مرور الكاتيونات داخل الراتج يستخدم خليط من راتجات التبادل الكاتيونية والأيونية معا فى مصانع التحلية وذلك لإنتاج ماء عذب من المياه المالحة.

وتوضع المياه المالحة فى سلسلة من الأوعية يفصلها عن بعضها بالتتابع راتجات تبادل أيونية وكاتيونية. ويعطى الشكل (1-7) رسما لمصنع تحلية المياه. وتستخدم قوة دافعة كهربية وذلك بتثبيت قطبين فى الخلايا الخارجية وهذا يجعل الأيونات تسير فى اتجاهات متعاكسة (متضادة) خلال المحلول وذلك فى المجال الكهربى الناتج وتفيد الحركة الحرة وذلك بالراتجات المستخدمة. فيسمح راتج التبادل الأيونى (A^-) للأيونات بالمرور خلاله من المحلول (2) إلى المحلول (1). فى حين لايسمح للكاتيونات بالمرور من الشمال إلى اليمين خلال (A) وإلى المحلول رقم (2). وبالمثل يسمح كاتيون التبادل الأيونى (B) بالمرور الحر للكاتيونات إلى المحلول رقم (3) فى حين لايسمح بمرور الأيونات خلاله من (3) إلى (2) وهكذا يصبح المحلول (1) غنيا بالأيونات بينما يصير المحلول (2) أكثر تخفيفا. وبالمثل تصبح المحاليل (3)، (5) أكثر تركيزا بينما المحلول (4) يصير أكثر تخفيفا. ويستمر هذا الفصل فى الأيونات حتى تصل إلى درجة تخليص المحاليل (2) ، (4) من الأملاح بنسبة تصل إلى (95%).

أسئلة على الباب السابع

- (1) ما معنى السطح البيني بين الأصناف.
- (2) اشرح تركيب الطبقة المزدوجة.
- (3) عرف مستوى هلمهولتز الداخلى والخارجى.
- (4) قارن بين القطب المستقطب وغير المستقطب.
- (5) اشرح الطبقة المزدوجة الانتشارية، تكلم عن جهد زيتا.
- (6) اكتب ما تعرفه عن الجاذبية الشعرية الكهربية. اشرح ارتباط الشد السطحي البيني بفرق الجهد بين الأصناف. ارسم منحنيات الجاذبية الشعرية الكهربية لإمتزاز الأيونات.
- (7) اكتب ما تعرفه عن الانتشار العشائى الكهربي. اكتب العلاقات المستخدمة فى حساب جهد زيتا.
- (8) تكلم عن جهد الدفع الشعرى. وضح بالمعادلات كيفية حساب E_s .
- (9) اشرح هجرة الجزيئات المعلقة فى مجال كهربي. كيف يمكن تقدير جهد زيتا باستخدام سرعة الإلكتروفوريسيز.
- (10) تكلم عن ثبات الغروى. ما أثر إضافة الكتروليتات على الغرويات اللبوفيلية واللبوفوبية.
- (11) ما هو المقصود بالإلكتروليتات الغروية. وضح طريقة تكوين الميسيلات.
- (12) عرف عديد الإلكتروليتات. أذكر الخصائص الهامة لعديد الألكتروليتات.
- (13) تكلم بالتفصيل عن إنزانات الأغشية. وضح كيف يمكن التعبير عن جهد إلغاء.
- (14) اشرح ما هو المقصود بالدليزة. ما هي الدليزة الكهربية.
- (15) ما هو المقصود براتجات التبادل الكاتيوني والانيوني. كيف يمكن استخدامها للتخلص من الأملاح.