

الباب الثالث

التوصيل الكهربى للمحاليل الإلكتروليتية وتطبيقاته

obeykandi.com

المواصلة والمواصلة النوعية

Conductance and specific conductance

تعتبر المحاليل المائية للإلكتروليتات (الأحماض والقواعد والأملاح) موصلات للكهربية. فإذا تم غمر شريحتين من البلاتين (كقطبين) في كأس يحتوى على محلول إلكتروليتي، وتم إيصالهما بمصدر للكهربية، نجد أن التيار الكهربى يمر خلال هذا المحلول، وأن شدة هذا التيار تحدد بواسطة "قانون أوم".

قانون أوم:

ينص قانون أوم على : "تناسب شدة التيار المار في محلول إلكتروليتي في خلية التوصيل تناسباً طردياً مع الجهد المؤثر عبر الخلية". أى إن:

$$I = \frac{E}{R} \quad (3-1)$$

حيث I هي شدة التيار المار في المحلول (الأمبير)

E فرق الجهد (الفولت)

R مقاومة المحلول (أوم)

حيث يمكن تقدير مقاومة مثل هذه الخلية (أوم).

وفي الحقيقة، فإن مقلوب المقاومة " $1/R$ " يعرف بـ "المواصلة" "Conductance"، أى مواصلة المحلول الإلكتروليتي. ويرمز للمواصلة بالرمز " L ".

$$L = \frac{1}{R} \quad (3-2)$$

R هي مقاومة المحلول وتأخذ الوحدة (أوم Ω).

L هي المواصلة وتأخذ الوحدة (أوم⁻¹ Ω^{-1}).

وتعتمد مقاومة المحلول على مساحة مقطع القطب " a "، والمسافة التي تفصل بين قطبي الخلية (l). فهي تتناسب عكسياً مع مساحة المقطع للقطب، وطردياً مع المسافة الفاصلة بين قطبي الخلية:

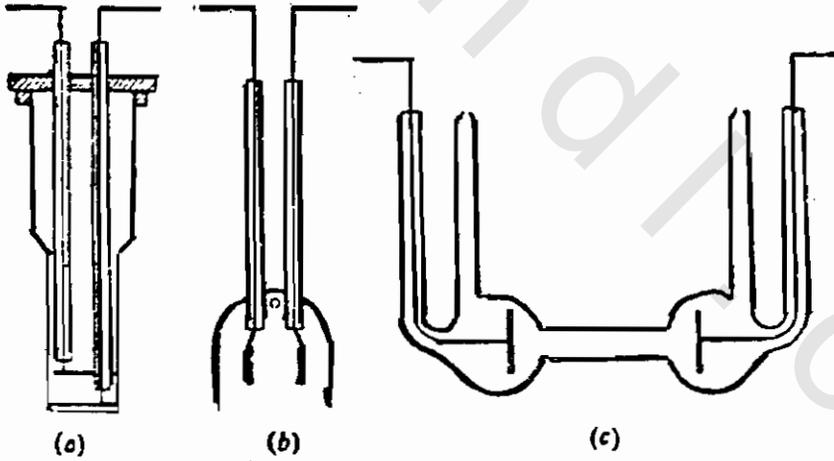
$$R \propto \frac{l}{a} \quad (3-3)$$

$$R = \rho \frac{\ell}{a} \quad (3-4)$$

حيث "ρ" هي ثابت التناسب وتسمى المقاومة النوعية "specific resistance" أو resistivity، ووحدتها هي (أوم.سم).

وتعرف المقاومة النوعية بأنها: مقاومة المحلول الموضوع في خلية التوصيل حيث تكون مساحة مقطع القطب (a) هي 1 سم²، والمسافة بين القطبين (ℓ) تساوي 1 سم.

ويمكن قياس مقاومة المحلول الإلكتروليتي وذلك بوضعه في إناء خاص يسمى خلية التوصيل (Conductivity Cell). وتتكون خلية التوصيل - كما هو موضح بالشكل (3-1) - من إناء زجاجي، معلق به قطبين من البلاتين ومثبتين بحيث تكون المسافة الفاصلة بينهما "ℓ" ثابتة، كما أن مساحة مقطع كل قطب "a" ثابتة.



شكل (3-1): أنواع خلايا التوصيل

وتعتبر القيمة ℓ/a ثابتة للخلية الواحدة (ذات الأبعاد الثابتة)، وتسمى ثابت الخلية (cell constant)، ونرمز لهذا الثابت بالرمز "κ":

$$i = \frac{\ell}{a} \quad (3-5)$$

وهكذا، تؤول المعادلة رقم (3-4) إلى الصورة التالية:

$$R = \rho i \quad (3-6)$$

وحيث أن مقلوب المقاومة (1/R) هو "الموصلية (conductance) وتأخذ الرمز "L"، فإن مقلوب المقاومة النوعية (1/ρ) تسمى "الموصلية النوعية" (specific conductance) أو الموصلية (conductivity)، وتأخذ الرمز "K".

$$K = \frac{1}{\rho} \quad (3-7)$$

وتعرف الموصلية النوعية "K" بأنها: توصيل محلول إلكتروليتي مقياس بواسطة قطبين المسافة بينهما 1 سم. ووحدة الموصلية النوعية هي: (أوم⁻¹ سم⁻¹) (ohm⁻¹ cm⁻¹). والموصلية النوعية يمكن تصورهما على أنها الموصلية الفعلية لمحلول الإلكترونيتي مكعب الشكل أبعاده الوحدة.

وبأخذ مقلوب المعادلة رقم (3-6)، فإن:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{1}{i} \quad (3-8)$$

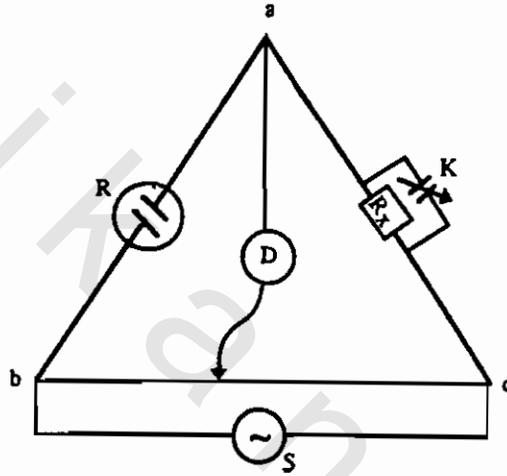
وحيث أن $L = 1/R$, $K = 1/\rho$ ، فإن المعادلة (3-8) تصبح:

$$L = K \cdot \frac{1}{i} \quad (3-9)$$

$$i = \frac{K}{L} \quad (3-10)$$

ويمكن تعيين قيمة ثابت الخلية (i)، وذلك عن طريق قياس قيمة الموصلية "L" عمليا (عن طريق قياس مقاومة المحلول، حيث $L = 1/R$)، وذلك لمحلول إلكتروليتي معلوم موصلته النوعية (K) بدقة.

ويمكن قياس الموصلية "L" لأي محلول إلكتروليتي، وذلك بوضع المحلول في خلية التوصيل، وتوصيلها بالدائرة الموضحة بالشكل (3-2) حيث يتم تعيين مقاومة ذلك المحلول (R)، ومنها يتم حساب "L".



شكل (3-2): خلية توصيل إلكتروني

وهكذا، وبمعلومية ثابت الخلية (i) الذي يتم تعيينه، يمكن حساب قيم K لأي محلول غير معلوم، وذلك من قيمة (L) المقاسة عملياً، وباستخدام المعادلة رقم (3-10).
ويعين دائماً ثابت الخلية باستخدام محلول من كلوريد البوتاسيوم (KCl).
ويتضمن جدول (3-1) قيم الموصلات النوعية لهذه المحاليل المرجعية والتي قيسَت باستخدام أقطاب وخلايا غاية في الدقة من حيث تصميمها، لكي يتم تجنب الصعوبات وعدم التأكد من مساحة المقطع الحامل للتيار والذي يحدث في الخلايا العادية. ونظراً لاعتماد هذه القيم على درجة الحرارة كما يتضح من الجدول (3-1)، وهى خاصية مميزة لقيم الموصلة، لذلك فإنه من الضروري إجراء قياسات الموصلة فى خلايا خاصة تضبط بداخلها الحرارة بدقة.

جدول (3-1): قيم الموصلية النوعية لمحلل كلوريد البوتاسيوم عند درجات حرارة مختلفة.

Concentration (eq. Litre ⁻¹)	K ($\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$)		
	0°C	18°C	25°C
1.00	6.453	9.820	11.173
0.10	0.7154	1.1192	1.2886
0.01	0.07751	0.12227	0.14114

وعلى الرغم من أن الموصلية النوعية (K) تعتبر مقياسا لسهولة سريان التيار الكهربى خلال مكعب أبعاده الوحدة، إلا أنها ليست كمية مناسبة لاستخدامها فى مناقشة عملية التوصيل الكهربى للمحاليل الإلكتروليتية. فالمحاليل ذات درجات التركيز المختلفة يكون لها موصلات نوعية مختلفة جدا، حيث أن حجما معلوما من المحاليل المختلفة يحتوى على كميات مختلفة من الإلكتروليت.

ونظرا لأنه من الأمور الهامة أن نقارن مقدرة حمل التيار بعدد معلوم من شحنات الإلكتروليت عند درجات تركيز مختلفة. لذلك يكون مفيدا أن ندخل مقياسا آخر للتوصيل الكهربى، وهو الموصلية المكافئة.

الموصلية المكافئة (Equivalent conductance)

الكتلة المكافئة لإلكتروليت هى تلك الكمية التى تؤدى عند التفكك الكامل إلى أيونات ذات شحنات كلية موجبة وسالبة مقدارهما $(+e\pi)$ و $(-e\pi)$ ، حيث "e" هى شحنة الإلكترون.

فالكتلة المكافئة للإلكتروليت (NaCl) تعطى عدد أفوجادرو من أيونات الصوديوم (Na^+)، وعدد أفوجادرو من أيونات الكلوريد (Cl^-). كما أن مكافئ من إلكتروليت (MgSO_4) يعطى نصف عدد أفوجادرو من كل من أيونات (Mg^{2+}) وأيونات (SO_4^{2-}).

ويعطى مكافئ أى إلكتروليت عند التفكك الكامل نفس العدد الفعلى للشحنات التى تحملها الجسيمات، ولذلك تكون الموصلية المناسب مناقشتها هى الموصلية التى يجب أن تعطى من خلية توصيل لها قطبين متقابلين المسافة بينهما الوحدة، وتكون مساحة مقطع

كل قطب كبيرة بالقدر الكافي لكي تتمكن الخلية من احتواء الحجم الكلي للمحلول الذي يحتوى على مكافئ واحد من الألكتروليت بين قطبيها. وتعرف هذه الموصلة بـ "الموصلة المكافئة" (Equivalent conductance). ويرمز لها بالرمز (Λ) . وتعتبر "الموصلة المكافئة" (Λ) مقياس لقدرة حمل التيار الكهربى بواسطة مكافئ واحد من الإلكتروليت.

وحجم المحلول الذى له درجة تركيز (10^{-3} m^3) أى (C) مكافئ فى (10^{-3} m^3) ، والذى يحتوى على مكافئ واحد هو $(1/C)$ من الليترات أو $(10^{-3}/C \text{ m}^3)$. والخلية التى تكون بهذا الحجم، وقطبيها تفصلهما مسافة مقدارها (1 m) تكون مكافئة لعدد $(10^{-3}/C)$ خلايا الوحدة المتراسة جنباً إلى جنباً. وبذلك تكون الموصلة الكهربية- والتى هى فى الحقيقة الموصلة المكافئة تحت هذه الظروف- تعطى بالعلاقة التالية:

$$\Lambda = \frac{10^{-3}}{C} K \quad (3-11)$$

وتعرف هذه العلاقة بالموصلة المكافئة بدلالة الموصلة النوعية (K). ومن الناحية العملية، يمكن استخدام أى خلية توصيل مناسبة الحجم ثم تقاس قيمة (R)، ومنها تحسب قيم (L)، ومن هذه المعلومة نحصل على قيمة الموصلة النوعية (K)، من العلاقة:

$$K = i \cdot L \quad (3-12)$$

وبمعلومية قيمة (K)، وباستخدام المعادلة رقم (3-11) يمكن حساب قيمة الموصلة المكافئة (Λ) .

وكما هو واضح، فإنه يمكن تعيين قيمة الموصلة المكافئة "Λ" لتركيز (C) معين من المحلول الإلكتروليتى.

وقد أجرى كولراوش (Friderick Kohlrausch) ومساعديه فى الفترة ما بين عامى (1860) و (1880). قياسات دقيقة ومستفيضة للموصلات المكافئة لبعض الإلكتروليتات والتى تجد قيمها مسجلة فى الجدول رقم (3-2).

جدول (3-2): قيم الموصلات المكافئة (Λ) $[\Omega^{-1} m^2]$ لبعض الإلكتروليتات في المحاليل المائية عند درجة الحرارة (25°C).

C	$\Lambda^{\circ} (\Omega^{-1} m^2)$					
	NaCl	KCl	HCl	NaAc	CuSO ₄	H ₂ SO ₄
0.0000	0.012645	0.014986	0.042616	0.009100	0.0133	0.04296
0.0005	0.012450	0.014781	0.042274	0.008920	-----	0.04131
0.0010	0.012374	0.014695	0.042136	0.008850	0.01152	0.03995
0.0100	0.011851	0.014127	0.041200	0.008376	0.00833	0.03364
0.1000	0.010674	0.012896	0.034132	0.007280	0.00505	0.02508
1.0000	-----	0.01119	0.03328	0.004910	0.00293	----

* D.A. MacInnes, "The principles of Electrochemistry". Reinhold Publishing Corporation, New York, 1939.

وعلى أساس تلك البيانات، وبدون النظر إلى طبيعة التوصيل في هذه المحاليل، يمكن استنتاج بعض العلاقات التجريبية الهامة.

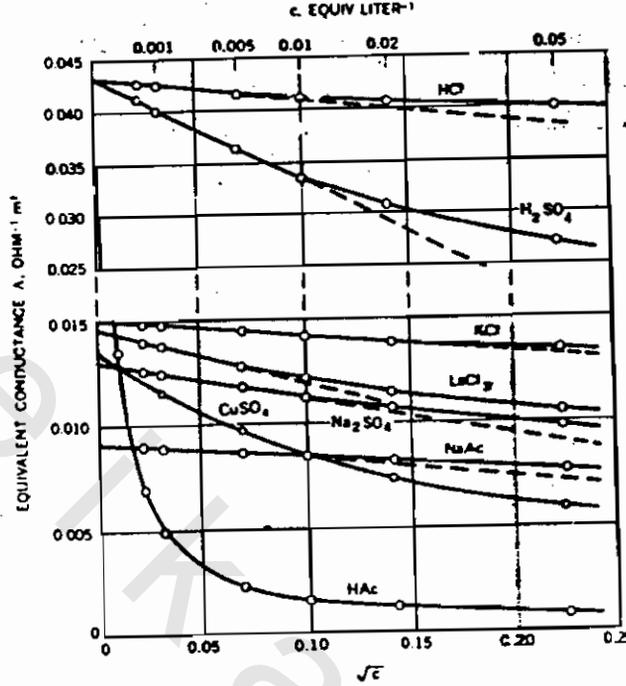
فقد أدرك أنه في حالة بعض الإلكتروليتات، وإذا ما رسمت قيم الموصلة المكافئة (Λ) لإلكتروليت - عند درجة حرارة ثابتة - مع قيم الجذر التربيعي للتركيز المقابل (\sqrt{C})، فإن الرسوم البيانية الناتجة تطابق إلى حد كبير - وبخاصة عند التركيزات المنخفضة - الخطوط المستقيمة. ويوضح الشكل (3-3) العلاقة بين الموصلة المكافئة (Λ) والجذر التربيعي للتركيز المقابل (\sqrt{C}) لبعض الإلكتروليتات.

ويتضح من الشكل (3-3) أنه يوجد نوعان مختلفان من السلوك لتلك

الإلكتروليتات:

1- إلكتروليتات تعطي رسومات بيانية خطية (مستقيمة)، وقد صنفت على أنها إلكتروليتات قوية، مثل: حمض الهيدروكلوريك (HCl)، وحمض الكبريتيك (H₂SO₄)، وكلوريد البوتاسيوم (KCl)، وخبلات الصوديوم [NaAc](CH₃COONa).

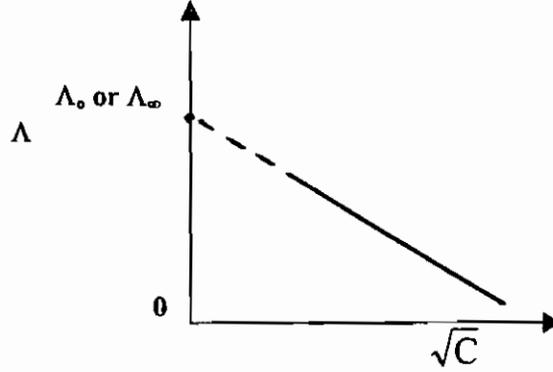
2- إلكتروليتات تعطي رسومات بيانية منحنية (مماسية)، وقد صنفت على أنها إلكتروليتات ضعيفة، مثل: حمض الخليك (HAC) (CH₃COOH).



شكل (3-3): العلاقة بين الموصلية المكافئة (Λ) والجذر التربيعي للتركيز المائلي (\sqrt{C}) لبعض الإلكتروليتات في الماء عند درجة (25°C).

الموصلية المكافئة عند تخفيف لانهاى (Λ):

وقد أمكن الاستفادة من العلاقة بين (Λ) و (\sqrt{C}) لمحاليل الإلكتروليتات، وذلك عن طريق استنباط قيمة جديدة ودالة جديدة هي " الموصلية المكافئة عند تخفيف لا نهائى" (أى عندما يتلاشى التركيز $C=0$)، والتي يرمز لها بالرمز Λ_∞ أو Λ_0 . وقد أمكن تعيين هذه القيمة Λ_∞ أو Λ_0 عن طريق رسم العلاقة بين قيم كل من (Λ) و (\sqrt{C}) لمحلول الإلكتروليت، حيث نحصل على خط مستقيم (علاقة خطية)، وبعمل امتداد (Extrapolation) لهذا الخط المستقيم حتى يتقاطع مع المحور الرأسى (Λ) عند نقطة يؤول عندها تركيز المحلول إلى القيمة صفر ($C=0$)، فتكون هذه النقطة هي قيمة (Λ_∞) أو (Λ_0) لهذا الإلكتروليت، كما هو موضح بالشكل (3-4):



شكل (3-4): العلاقة بين Λ و \sqrt{C} لحساب Λ_0 .

تعيين قيمة Λ_∞ لإلكتروليت

يمكن تعيين قيمة Λ_0 أو Λ_∞ لإلكتروليت ما عن طريق اتباع الخطوات التالية:

1- تحضير عدة محاليل ذات تركيزات مختلفة من الإلكتروليت المراد تعيين قيمة Λ_∞ له [تتراوح التركيزات ما بين $(10^{-5}-10^{-4} M)$].

2- قياس قيمة المقاومة (R) لكل محلول (نو تركيز معين) باستخدام خلية التوصيل ودائرة التوصيل السابق ذكرها (أو يمكن قياس قيم الموصلية " L " مباشرة). (علما بأن $L = 1/R$).

3- باستخدام قيم الموصلية (L) وبمعلومية ثابت الخلية (i)، فإنه يمكن حساب قيم الموصلية النوعية (K) للمحاليل المختلفة من العلاقة:

$$K = i.L$$

4- يمكن حساب قيم الموصلية المكافئة (Λ)، وذلك باستخدام قيم (K)، وبالتعويض في المعادلة:

$$\Lambda = \frac{10^{-3}}{C} K$$

5- يتم تصميم جدول تدون به القيم التالية:

C	L	K	Λ	\sqrt{C}

6- ترسم العلاقة بين قيم (Λ) و \sqrt{C} ، وهي علاقة خطية نحصل منها على خط مستقيم.

7- يتم عمل امتداد لهذا الخط المستقيم بحيث يقطع المحور الرأسي (Λ) فى نقطة، حيث يتلاشى عند هذه النقطة التركيز $(C=0)$ (وهى النقطة التى يصبح عند المحلول مخففا تخفيفا لا نهائيا). وهذه النقطة تعادل قيمة Λ_{∞} أو Λ_0 لهذا الإلكتروليت.

ومن المهم ملاحظة أن قياسات التوصيل (L) تتأثر تماما بدرجة الحرارة. ولذلك، فإنه يجب مراعاة ضبط الحرارة عند إجراء القياسات بأن تكون عند درجة حرارة معينة وثابتة. وهكذا تكون قيمة Λ_0 المميزة لكل إلكتروليت هى قيمة ثابتة عند درجة الحرارة الثابتة.

ومن المهم - أيضا- ملاحظة أن قيمة Λ_0 هى قيمة وحيدة ومحددة وثابتة لكل إلكتروليت. فلكل إلكتروليت قيم مختلفة من Λ عند تركيزات محددة لمحاليله. ولكن، توجد لكل إلكتروليت قيمة واحدة لـ (Λ_{∞}) . وهى محددة وثابتة عند درجة الحرارة الثابتة.

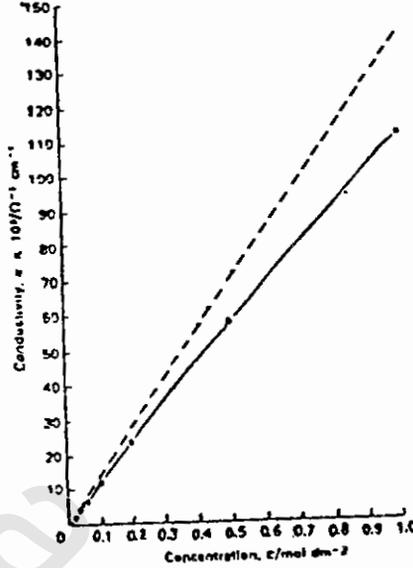
تأثير التركيز والحرارة والضغط على المواسلة للمحاليل الإلكتروليتية:

بالنسبة للمحاليل (وبخاصة المحاليل غير المائية)، فإنه كلما زاد تركيز المحلول، فإن المواسلة النوعية (K) للإلكتروليت تزيد أولا لتصل إلى حد أعلى معين (نهاية عظمى)، ثم تقل مع زيادة تركيز المحلول. وفى الحقيقة، فإن قيمة الحد الأعلى تتوقف على طبيعة الإلكتروليت ودرجة حرارته. ويوضح الشكل (3-5) اعتماد المواسلة النوعية على التركيز لبعض الإلكتروليتات.

كذلك، فإن قيمة المواسلة المكافئة عند تركيز يساوى صفرا (Λ_0) هى نفسها

قيمة المواسلة المكافئة عند تخفيف لا نهائى (Λ_{∞}) . أى إن:

$$\Lambda_{\infty} = \Lambda_0 \quad (3-13)$$



شكل (3-5): تغير الموصلية النوعية (K) مع التركيز لمحاليل كلوريد البوتاسيوم عند 25°C .

ولقد وجد العالم فرديريك كولراوش، أنه في منطقة التركيزات المنخفضة، فإن الموصلية المكافئة للإلكتروليت القوي تتغير مع التركيز طبقاً للمعادلة التجريبية التالية:

$$\Lambda = \Lambda_0 - A \sqrt{C} \quad (3-14)$$

حيث "A" ثابت.

وتسمى المعادلة السابقة "قانون الجذر التربيعي".

أما في حالة التركيزات العالية للإلكتروليتات القوية، فإن الموصلية المكافئة

تتغير مع التركيز طبقاً للمعادلة التالية:

$$\Lambda = \Lambda_0 - A^3 \sqrt{C} \quad (3-15)$$

وتسمى هذه المعادلة "قانون الجذر التكعيبي".

أما في حالة التركيزات المنخفضة (المحاليل المخففة) للإلكتروليتات الضعيفة،

فإن المعادلة التالية تصبح أكثر توافقاً.

$$\log \Lambda = \text{const.} - \frac{1}{2} \log C \quad (3-16)$$

تأثير الحرارة على الموصلية المكافئة:

تؤثر درجة الحرارة على الموصلية المكافئة في مدى صغير من درجة الحرارة

طبقاً للعلاقة التالية:

$$\Lambda_t = \Lambda_{t=0}(1 - \alpha t) \quad (3-17)$$

أما إذا كان مدى تغير الحرارة كبيراً، فإن العلاقة التالية تكون محققة، وهي:

$$\Lambda_t = \Lambda_{t=0}(1 - \alpha t - \beta t^2) \quad (3-18)$$

حيث: Λ_t هي الموصلية المكافئة عند درجة الحرارة "t".

و $\Lambda_{t=0}$ هي الموصلية المكافئة عند درجة الحرارة صفر

و α و β هي معاملات (ثوابت) تجريبية.

وتعتمد الموصلية النوعية للمحاليل المخففة على درجة الحرارة طبقاً لصيغة

كولراوش التالية:

$$K_t = K_{t=25}[1 - \alpha'(t - 25) + \beta'(t - 25)^2] \quad (3-19)$$

حيث α' و β' هي ثوابت تجريبية

K_t هي الموصلية النوعية عند درجة الحرارة ($t^\circ\text{C}$).

$K_{t=25}$ هي الموصلية النوعية عند درجة الحرارة 25°C .

حيث أن المعامل α' يعتمد على طبيعة الإلكتروليت، فنجد أن $\alpha' = 0.0164$

بالنسبة للأحماض القوية، في حين أن $\alpha' = 0.0190$ بالنسبة للقواعد القوية، وتكون

$\alpha' = 0.0220$ بالنسبة للأملاح.

وفي حالة الإلكتروليتات الضعيفة، فإن قيم المعامل (α') تكون أكبر منها في

حالة الإلكتروليتات القوية.

كذلك، فإن قيم المعامل (β') تزداد بانتظام مع زيادة قيم (α'). والعلاقة بين

المعاملين (α') و (β') تحددها المعادلة التجريبية التالية:

$$\beta' = 0.0163 (\alpha' - 0.0174) \quad (3-20)$$

قانون كولراوش للهجرة المستقلة للأيونات:

ينص القانون على أن: "الموصلية المكافئة عند تخفيف لا نهائي (Λ_0) لأي

إلكتروليت تساوي المجموع الجبري للموصلات المكافئة اللانهائية للأيونات الناتجة عن

تفكك ذلك الإلكتروليت".

$$\Lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^- \quad (3-21)$$

حيث λ_0^+ هي الموصلة المكافئة للكاتيون عند تخفيف لا نهائى.

λ_0^- هي الموصلة المكافئة للأنيون عند تخفيف لا نهائى.

ويقترح قانون كولراوش أنه عند التخفيف اللانهائى تعتمد الموصلة المكافئة (Λ_0) للإلكتروليت (مثل: NaCl) على الإسهامات المستقلة للموصلة المكافئة للأيونات Na^+ و Cl^- . ويمكن الحكم على مدى استقلالية تلك الإسهامات من مقارنة أزواج من الإلكتروليتات المحتوية على أيون مشترك. فمثلا الفرق بين قيمتى الموصلة عند تخفيف لا نهائى لمحلولى LiCl و KCl يساوى الفرق بين قيمتى موصلة محلولى LiClO_4 و KClO_4 .

كذلك، فإن الفرق بين مواصلتى محلولى LiCl و LiNO_3 يساوى الفرق بين مواصلتى محلولى KCl و KNO_3 . وهكذا يمكن تفسير كل فرق على أنه قيمة $\lambda_{\text{O}K^+} - \lambda_{\text{O}Li^+}$ و $\lambda_{\text{O}Cl^-} - \lambda_{\text{O}NO_3^-}$ ، على الترتيب. وأن هذه الفروق مستقلة ولا تعتمد على النوعية الأيونية الأخرى. ويلاحظ أن قانون كولراوش لا يعطى طريق لاستنتاج إسهامات الأيونات المستقلة.

Λ_0 for KCl	149.9;	Λ_0 for NaCl	126.4;	difference =	23.5
Λ_0 for KNO_3	144.9;	Λ_0 for NaNO_3	121.5;	difference =	23.4
difference	5.0,	difference =	4.9		

وفى الحقيقة، فإنه من المستحيل تعيين قيمة " Λ_0 " للإلكتروليتات الضعيفة بطريقة عملية. ولكن يمكن بواسطة قانون كولراوش استنتاج قيم التوصيل المكافئ اللانهائى للإلكتروليتات الضعيفة. فمثلا، نجد أن التوصيل المكافئ اللانهائى لحمض الخليك يمكن كتابته على الصورة التالية:

$$\Lambda_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = \Lambda_0(\text{CH}_3\text{COONa}) + \Lambda_0(\text{HCl}) - \Lambda_0(\text{NaCl})$$

فيمكن حساب قيمة (Λ_0) لحمض الخليك على النحو التالى:

$$\Lambda_o(\text{CH}_3\text{COOH}) = [\lambda_{(\text{CH}_3\text{COO}^-)} + \lambda_{(\text{Na}^+)}] + [\lambda_{(\text{H}^+)} + \lambda_{(\text{Cl}^-)}] - [\lambda_{(\text{Na}^+)} + \lambda_{(\text{Cl}^-)}]$$

$$\Lambda_o(\text{CH}_3\text{COOH}) = \Lambda_o(\text{CH}_3\text{COONa}) + \Lambda_o(\text{HCl}) - \Lambda_o(\text{NaCl})$$

$$\Lambda_o(\text{CH}_3\text{COOH}) = 91.0 + 426.2 - 126.5$$

$$\Lambda_o(\text{CH}_3\text{COOH}) = 390.6$$

وبنفس الطريقة يمكن حساب التوصيل المكافئ عند تخفيف لا نهائي لملاح شحيح الذوبان، مثل كلوريد الفضة، حيث يكون من الصعب قياس التغير فى قيم (Λ) مع التركيز (C).

$$\Lambda_o(\text{AgCl}) = \lambda_{(\text{Ag}^+)} + \lambda_{(\text{Cl}^-)}$$

$$\Lambda_o(\text{AgCl}) = (\lambda_{\text{Ag}^+} + \lambda_{\text{NO}_3^-}) + (\lambda_{\text{Cl}^-} + \lambda_{\text{Na}^+}) - (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{NO}_3^-})$$

$$\Lambda_o(\text{AgCl}) = \Lambda_o(\text{AgNO}_3) + \Lambda_o(\text{NaCl}) - \Lambda_o(\text{NaNO}_3)$$

$$\Lambda_o(\text{AgCl}) = 133.3 + 126.5 - 121.5$$

$$\Lambda_o(\text{AgCl}) = 138.3$$

أما قيم " Λ_o " للإلكتروليتات القوية فإنه يمكن تعيينها من رسم العلاقة بين قيم Λ و \sqrt{C} ، وامتداد الخط المستقيم للتركيز = صفر.

أعداد النقل (Transport (Transference) numbers

إن مرور التيار الكهربى خلال المحلول الإلكتروليتى ينشأ عن حركة الأيونات تحت تأثير المجال الكهربى، حيث أن الأيونات الموجبة والسالبة تتحرك فى اتجاهين متضادتين، وعلى ذلك فإن:

$$I = I_+ + I_- \quad (3-22)$$

حيث I هو التيار الكلى المار خلال المحلول.

I_+ هو الجزء من التيار المحمول بواسطة الكاتيونات (الأيونات الموجبة).

I_- هو الجزء من التيار المحمول بواسطة الأنيونات (الأيونات السالبة).

وكما ذكرنا فإن سريان الأيونات الموجبة أو السالبة أو كليهما هو المسئول عن

عمليات التوصيل الكهربى خلال المحلول الإلكتروليتى. وحتى يمكن تحديد الجزء من

التيار الكهربى الذى يحمل بواسطة كل أيون (لإلكتروليت ما)، فإنه من الضرورى إدخال مصطلح جديد يعبر عن ذلك، وهو "عدد النقل" (transport number)، ويرمز له بالرمز "t"، حيث:

$$t = t_+ + t_- \quad (3-23)$$

t_+ هو عدد النقل للأيون الموجب (الكاتيون).

t_- هو عدد النقل للأيون السالب (الأنيون).

ويعرف عدد النقل للأيون " t_i " بأنه الجزء (الكسر) من كمية الكهرباء الكلية المحمول بواسطة أيون معين خلال المحلول الإلكتروليتى. أو هو النسبة بين كمية الكهرباء المحمولة بواسطة الأيونات خلال مساحة المقطع من إلكتروليت وكمية الكهرباء الكلية والتي تمر خلال هذا المقطع من الإلكتروليت.

فإذا كانت كمية الكهرباء المحمولة بواسطة الأيون الموجب هي " I_+ "، فإن عدد النقل لهذا الأيون " t_+ "، تعطى بالعلاقة التالية:

$$t_+ = \frac{I_+}{I} \quad (3-24)$$

وبالمثل، فإن عدد النقل للأيون السالب، يعطى بالعلاقة:

$$t_- = \frac{I_-}{I} \quad (3-25)$$

وبناء على ذلك، فإن:

$$t_+ + t_- = \frac{I_+}{I} + \frac{I_-}{I} = \frac{I_+ + I_-}{I} = 1 \quad (3-26)$$

أى إن

$$\sum t_i = 1$$

وحيث أن كمية الكهرباء المحمولة بواسطة الأيون تتناسب مع سرعة الأيون أو مع الحركة الأيونية، فإنه من الممكن التعبير عن "عدد النقل" بواسطة السرعة أو الحركة الأيونية (المواصلة الأيونية). أى إن:

"عدد النقل للأيون هو النسبة بين سرعة (المواصلة الأيونية) للأيون ومجموع السرعات الكلية (مجموع المواصلات الأيونية) فى المحلول الإلكتروليتى".

وبناء على ذلك، فإن:

$$t_+ = \frac{\lambda_+^0}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0} \quad (3-27)$$

$$t_- = \frac{\lambda_-^0}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0} \quad (3-28)$$

وفي حالة الموصلات الفلزية، مثل: سلك نحاس، فإن التيار الكهربى ينقل كلية بواسطة الإلكترونات. وفي مثل هذا النوع من الموصلات تكون أعداد النقل للأيونات على النحو التالى:

$$t_- = 1, \quad t_+ = 0$$

أما فى محاليل الإلكتروليتات فإنه من الصعب التعرف على مقدار الجزء من التيار الذى تحمله الأيونات الموجبة أو الجزء الذى تحمله الأيونات السالبة عبر مقطع معين من محلول الإلكتروليت.

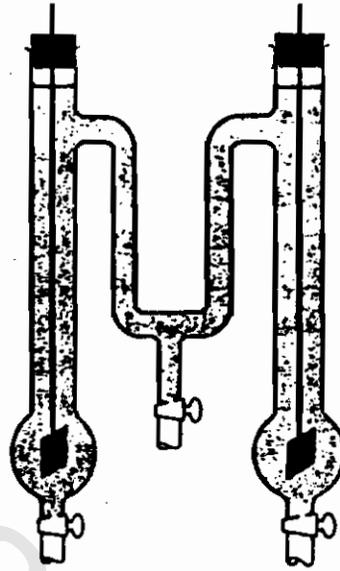
ولذلك، فهناك العديد من الطرق المستخدمة لقياس (لتعيين) أعداد النقل. ومن أهم هذه الطرق: طريقة هيتورف "Hittorf".

طريقة هيتورف Hittorf Method

تستخدم طريقة هيتورف لتعيين أعداد النقل لإلكتروليت ما. وتستخدم لهذا الغرض الخلية الموضحة فى الشكل (3-6)، وهى تتكون من ثلاث مناطق بحيث يمكن تفريغ هذه المناطق كل على انفراد.

والمناطق الثلاث تقابل الأقسام الثلاثة فى الشكل (3-7)، والمميزة بخطوط المقاطع المستعرضة.

وتعتمد الفكرة الأساسية لهذه الطريقة على أنه يمكن استنتاج أعداد النقل من التحليل الكيمائى لكميات الإلكتروليت (دراسة التغير الذى يحدث فى درجة التركيز) فى مناطق الخلية الثلاث بعد سريان كمية مقاسة من التيار الكهربائى خلال الخلية. وفى هذه الطريقة يتم ملء الخلية الموضحة فى الشكل (3-6) بمحلول من حمض الهيدروكلوريك (HCl).

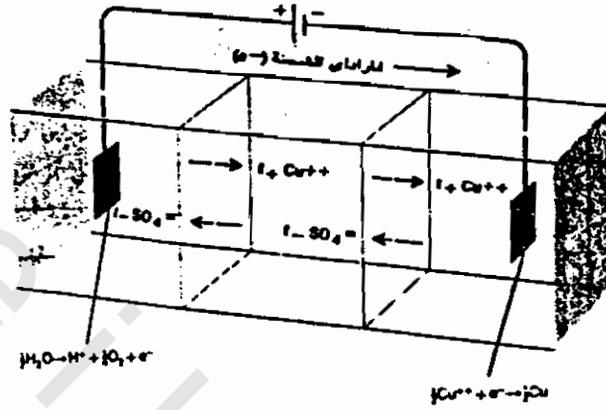


شكل (3-6): جهاز هيتورف لتقدير أعداد النقل

وفي البداية، وبدون إمرار أى تيار كهربى، تفرغ المناطق المختلفة، ويتم تحليل كل منها كيميائياً لتحديد عدد مكافئات (HCl) الابتدائية فى كل منطقة. ويمكن حساب عدد المكافئات من درجات التركيز وحجوم المناطق.

يعاد ملء الخلية مرة ثانية بنفس المحلول (HCl)، ويمرر عدد مقاس (محدد) من الكولومات من التيار الكهربى خلال المحلول. ثم تفرغ المناطق الثلاث، وتحلل كيميائياً لتحديد مكافئات (HCl) فى كل منطقة. ومن ذلك، يمكن حساب التغير الحادث فى عدد المكافئات فى كل منطقة على حدة.

وإذا لم تمرر كميات كبيرة من التيار الكهربى، وإذا لم يحدث مزج بين محاليل المناطق المختلفة، فسند طبقاً للمعالجة السابقة أن عدد المكافئات فى المنطقة الوسطى لم يتغير، وأن التغيرات الحادثة فى عدد المكافئات فى أى من منطقتى القطبين تسمح بتقدير أعداد النقل لكل من (H^+) و (Cl^-) .



شكل (3-7): أعداد النقل لـ HCl بطريقة هيتورف

وفي الطريقة العملية يجب استخدام كمية من الكهرباء أقل من (1F)، ومع ذلك فإن التغييرات المشاهدة في مناطق الأقطاب يمكن استخدامها لحساب التغير المتوقع لكل (1F) من الشحنة التي تمر خلال الخلية. وعندئذ يمكن استخدام هذه البيانات مباشرة، مع نوع التحليل (المذكور في التجربة التالية) لحساب قيم (t_+) و (t_-) .

تعيين أعداد النقل لحمض الهيدروكلوريك بطريقة هيتورف

تملأ الخلية الموضحة في الشكل (3-6) أو في الشكل (3-7) بمحلول حمض الهيدروكلوريك (HCl)، ويمرر خلال المحلول كمية من الشحنة الكهربية مقدارها (1F)، فتحدث عمليات الأقطاب المبينة في الشكل (3-7)، حيث يحمل التيار الكهربائي عبر المقاطع المستعرضة بواسطة الأيونات.

وفي ضوء تعريف كل من (t_+) و (t_-) فإن سريان (1F) من الشحنة الكهربية عبر القطاعات المستعرضة يتم بواسطة سريان t_+ مكافئ من أيون (H^+) إلى جهة اليمين و t_- مكافئ من أيون (Cl^-) إلى جهة اليسار.

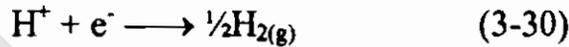
وبالتالى يكون السريان المحصل عبر هذه القطاعات المستعرضة..

$$t_+ + t_- = 1 \quad (3-29)$$

ويتضح من الشكل (3-29) أنه لا يحدث أى تغير فى عدد المكافئات من (HCl) فى المنطقة الوسطى كنتيجة لسريان التيار الكهربى.

التغيرات الحادثة فى منطقة الكاثود (القطب السالب):

يحدد التغير فى عدد مكافئات (H^+) و (Cl^-) الناشئ عن هجرات أيونية من الانتقالات عبر خط المقطع المستعرض. وبالإضافة إلى تلك الهجرات يحدث - أيضا - إزالة المكافئ من (H^+) عند القطب نتيجة التفاعل التالى:



وبناء على ذلك، تحسب التغيرات النهائية الحادثة فى منطقة الكاثود الناتجة عن سريان (IF) من الكهربية على النحو التالى:

التغير فى عدد مكافئات (H^+) = تفاعل القطب + تأثير هجرة أيونية

$$\begin{aligned} t_+ + (-1) &= \\ t_+ - 1 &= \\ -t_- &= \end{aligned}$$

التغير فى عدد مكافئات (Cl^-) = تفاعل القطب + تأثير هجرة أيونية

$$\begin{aligned} (-t_-) + 0 &= \\ -t_- &= \end{aligned}$$

وبالتالى، فإن سريان شحنة كهربى مقدارها (IF) تحدث إزالة (t) مكافئ من (HCl) من منطقة القطب الموجب (الكاثود).

التغيرات الحادثة فى منطقة الأنود (القطب الموجب):

بطريقة مماثلة يمكن حساب التغيرات الناشئة فى منطقة الأنود الناشئة عن

سريان فارادى واحد (IF) من الكهرباء، كما يلى:

التغير فى عدد مكافئات (H^+) = تفاعل القطب + تأثير هجرة أيونية

$$\begin{aligned} (-t_+) + 0 &= \\ -t_+ &= \end{aligned}$$

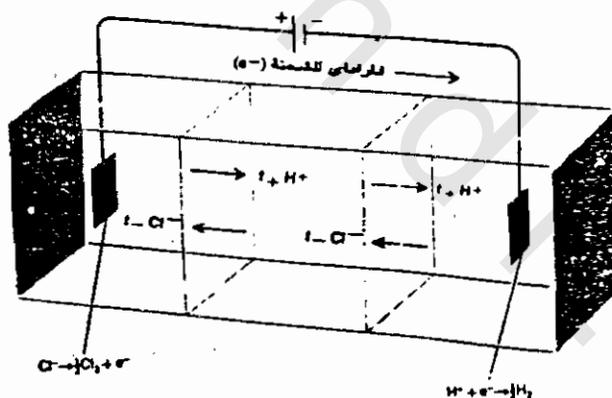
التغير في عدد مكافئات (Cl⁻) = تفاعل القطب + تأثير هجرة أيونية

$$\begin{aligned} t &+ -1 = \\ t &- 1 = \\ -t_+ &= \end{aligned}$$

وبالتالى، فإن النتيجة النهائية لسريان شحنة كهربية مقدارها (IF) هى إزالة (t₊) مكافئ من (HCl) من منطقة القطب الموجب (الأنود).

ويلاحظ أن هذا التحليل قد تم على أساس التغيرات فى أعداد المكافئات وليس درجة التركيز، فحجم المناطق ليس ذات أهمية.

ويمكن استخدام نفس المعالجة فى حالة حدوث عمليات قطبية أخرى. ونأخذ مثالا لذلك، التحليل الكهربى لمحلول مائى من كبريتات النحاس، بواسطة خلية هيتورف، وذلك بإمرار كمية من الكهرباء قدرها فارادى واحد (IF). ويوضح الشكل (3-8) التفاعلات القطبية والانتقالات الحادثة بين المناطق. والتأثير النهائى على منطقتى القطبين كنتيجة للعمليات المبينة فى الشكل (3-8)، يمكن توضيحه كما فى الجدول (3-3).



شكل (3-8): تعيين أعداد النقل لإلكتروليت كبريتات النحاس بطريقة هيتورف.

والنتيجة الكلية لسريان فارادى من الشحنة فى محلول الخلية الكلى هى زيادة مكافئ واحد من (H⁺)، وفقدان مكافئ واحد من (Cu²⁺)، أو بدلالة الإلكتروليتات زيادة مكافئ واحد من (H₂SO₄) وفقدان مكافئ واحد من (CuSO₄). وعلى ذلك فإن

التغيرات في منطقتي القطبين، وبالتالي فإن تحاليل تلك المناطق يسمح بالحصول على قيم أعداد النقل، كما هي موضح بالجدول (3-3).

جدول (3-3): التغيرات الحادثة في منطقتي القطبين في خلية هتورف لتقدير أعداد النقل بالنسبة لسريان (1F) من الشحنة الكهربائية خلال محلول كبريتات النحاس كما هو مبين في الشكل (3-7).

نوع التغير	منطقة الأنود	منطقة الكاثود
التغيرات الحادثة نتيجة تفاعلات الأقطاب	مكافئ واحد من (H^+)	مكافئ واحد من (Cu^{2+})
التغير الحادث نتيجة هجرة أيونية	$-t_+$ مكافئ من (Cu^{2+}) $+t_-$ مكافئ من (SO_4^{2-})	$+t_+$ مكافئ من (Cu^{2+}) $-t_-$ مكافئ من (SO_4^{2-})
التغيرات النهائية عند الأقطاب	اكتساب مكافئ واحد من H_2SO_4 وفقدان مكافئ واحد من $CuSO_4$	فقدان t_- مكافئ من $CuSO_4$
التغير النهائي للخلية	اكتساب مكافئ واحد من (H_2SO_4) وفقدان مكافئ واحد من $(CuSO_4)$.	

ويتضمن الجدول (3-4) أعداد النقل "t" لبعض الإلكترونات عند درجات تركيز مختلفة. فأعداد النقل للكاثيونات (t_+) هي المدرجة بالجدول. ويمكن حساب أعداد النقل للأنيونات (t_-) المناظرة، وذلك باستخدام العلاقة:

$$t_+ + t_- = 1$$

كما يوضح الجدول أن كلا من الأيونات الموجبة والسالبة تحمل التيار الكهربى خلال المحلول، وأنها تعمل ذلك تقريبا بنفس الدرجة.

جدول (3-4): أعداد النقل للأيونات الموجبة عند درجة 25°C، والقيم التي تم الحصول عليها بالاستكمال إلى درجة التخفيف اللانهائية.

C eq./L	t ₊ *				
	HCl	NaCl	KCl	CaCl ₂	LaCl ₃
0.00	0.821	0.396	0.491	0.438	0.477
0.01	0.825	0.392	0.490	0.426	0.462
0.02	0.827	0.390	0.490	0.422	0.458
0.05	0.829	0.388	0.490	0.414	0.448
0.1	0.831	0.385	0.490	0.406	0.438
0.2	0.834	0.382	0.489	0.395	0.423

*

- 1) L.G. Longworth, J. Am. Chem. Soc., 54 : 2741 (1932).
- 2) L.G. Longworth, J. Am. Chem. Soc., 57 : 1185 (1935).
- 3) L.G. Longworth and D.A. MacInnes, J. Am. Chem. Soc., 60: 3070 (1938).

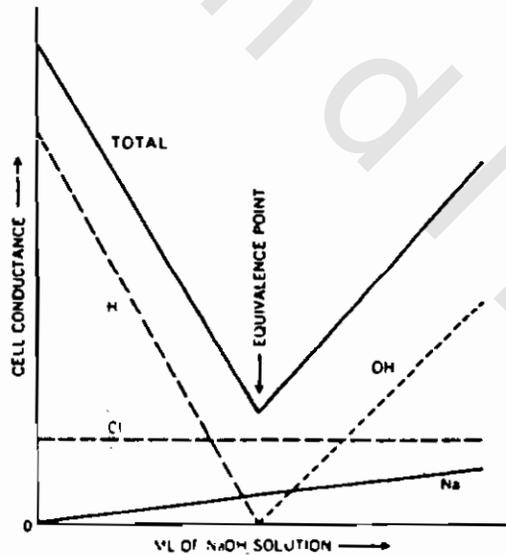
ويلاحظ أن أعداد النقل - كما هو واضح من القيم المدرجة بالجدول السابق - تعتمد بعض الشيء على درجة التركيز، وخاصة في حالة الأيونات ذات الشحنة العالية. لذلك، فإن إسهامات التوصيل الكهربى بالنسبة للأيونات تكون دالة لدرجة التركيز. وفى الحقيقة، فإن معرفة أعداد النقل تساعد فى متابعة مناقشة بعض الخواص الأيونية الأخرى للمحاليل الإلكتروليتية.

بعض التطبيقات العملية لقياسات الموصلية الكهربائية

تستخدم قياسات الموصلية الكهربائية في دراسة طبيعة الإلكتروليتات في المحاليل. وتوجد أيضا العديد من التطبيقات المباشرة لقياسات الموصلية الكهربائية في المسائل الكيميائية. وترجع فائدة قياسات الموصلية من واقع أنها تعتمد على درجة التركيز الأيونية وعلى حساسيتها الخاصة بالنسبة للأيونين H^+ و OH^- . ومن أهم التطبيقات العملية في هذا المجال ما يأتي:

1- المعايير بقياس الموصلية الكهربائية:

يمكن إجراء عملية معايرة (حمض - قاعدة)، مثل : معايرة (HCl مع NaOH) في خلية توصيل، حيث يتم متابعة التغير في الموصلية الكهربائية أثناء عملية إضافة القاعدة إلى الحمض، والذي يمكن توضيح نتائجها بيانيا كما هو مبين في الشكل (3-9). ويلاحظ أن السلوك النهائي يعتمد على المواصلات الأيونية العالية للأيونين H^+ و OH^- بمقارنتهما بالنسبة للأيونين Na^+ و Cl^- ، ويمكن تعيين نقطة انتهاء التعادل من نقطة تقاطع الخطين المستقيمين اللذين يمكن رسمهما.



شكل (3-9): الموصلية الكهربائية والإسهامات الأيونية في معايرة حمض قوي (HCl) مع قاعدة قوية (NaOH).

وفي حالة عمليات المعايرة المتضمنة حمضا ضعيفا أو قاعدة ضعيفة، فإن السلوك لا يكون بسيطا كما حدث في الحالة السابقة. ومع ذلك، فإن قياسات الموصلية الكهربائية مازالت تعطى طريقة مفيدة لمتابعة المعايرة.

وقياسات الموصلية الكهربائية لها أهمية وفائدة خاصة ترجع إلى أن قيم الموصلية تستنتج من قياس مقاومة الخلية. لذلك، في التجارب العملية، يمكن استخدام قيم المقاومة مباشرة لتتبع إجراء المعايرة، كما يمكن أيضا استخدام طريقة آلية لمتابعة عملية المعايرة أتماتيكيًا.

2- تعيين درجة تأين الإلكتروليتات الضعيفة:

في حالة الإلكتروليتات الضعيفة، التي لها درجات تركيز أيونية صغيرة جدًا، يكون التأثير المهيمن على التوصيل الكهربائي هو اتحاد أيونات الإلكتروليت الضعيف معطيا جزيئات غير متفككة. وفي مثل هذه الحالات يمكن استخدام علاقة أرهينيوس:

$$\alpha = \Lambda / \Lambda_0 \quad (3-31)$$

لاستنتاج درجة التأين.

وهناك مثال جيد، وإن كان يشير إلى حالة خاصة لاستخدام قياسات الموصلية

وذلك في تعيين ثابت التفكك للماء:



عند درجة 25°C، فإن أقل موصلية نوعية لأنقى أنواع المياه، هي: ($K = 58 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$). ويجب أن تتسب هذه الموصلية إلى درجة التركيز المتزنة لأيوني H^+ و OH^- .

فإذا كانت مولارية (تركيز) الماء النقي هي:

$$C = \frac{1000 \times 0.997}{18.02} = 55.3 \text{ mol. Liter}^{-1}$$

وحيث أن الموصلية المكافئة (Λ) تعطى بالعلاقة:

$$\Lambda = \frac{10^{-3} K}{C} \quad (3-33)$$

وبالتعويض عن قيمتي K و C في المعادلة السابقة، يمكن حساب قيمة الموصلية المكافئة للماء عند تركيز $55.3 \text{ mol liter}^{-1}$ للماء:

$$\Lambda = \frac{10^{-3} \text{ K}}{\text{C}} = 1.05 \times 10^{-10} \Omega^{-1} \text{ m}^2$$

ويمكن حساب الموصلية المكافئة اللانهائية للماء المتوقعة بفرض أن التآين كاملا من البيانات المعطاة في الجدول (3-5)، والذي يتبين منه أنها مساوية (0.05478 $\Omega^{-1} \text{ m}^2$). ولذلك، فإن درجة التفكك للماء عند درجة حرارة 25°C، تكون:

$$\alpha = \Lambda/\Lambda_0 = 1.05 \times 10^{-10}/0.05478$$

$$\alpha = 1.9 \times 10^{-9}$$

وتكون درجات التركيز الأيونية، هي:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \alpha C = 1.05 \times 10^{-7}$$

ويكون الحاصل الأيوني للماء عند درجة الحرارة 25°C، هو:

$$K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = (1.05 \times 10^{-7})^2 = 1.1 \times 10^{-14}$$

ونظرا لأن درجات التركيز الأيونية صغيرة جدا، فإن ذلك يجعل علاقة

أرهينيوس $\alpha = \Lambda/\Lambda_0$ صحيحة تماما، وبالتالي تعتبر قيمة K_w صحيحة أيضا.

جدول (3-5): الموصلات الأيونية المكافئة عند التخفيف اللانهائي وعند درجة الحرارة 25°C لبعض الأيونات.

Ion	$(\lambda_+)_0, \Omega^{-1} \text{ m}^2$	Ion	$(\lambda_-)_0, \Omega^{-1} \text{ m}^2$
H ⁺	0.034982	OH ⁻	0.019800
Li ⁺	0.003869	Cl ⁻	0.007634
Na ⁺	0.005011	I ⁻	0.007680
K ⁺	0.007352	CH ₃ COO ⁻	0.004090
Ag ⁺	0.006192	NO ₃ ⁻	0.007114
NH ₄ ⁺	0.007340		
		SO ₄ ²⁻	0.007980
Ca ²⁺	0.005950		
Ba ²⁺	0.006364		
La ³⁺	0.006960		

3- أيجاد ذوبانية الأملاح شحيحة الذوبان:

تستخدم قياسات الموصلية الكهربائية لتعيين ذوبانية أملاح شحيحة الذوبان فى المحاليل. ومن أمثلة ذلك تعيين ذوبانية ملح كلوريد الفضة (AgCl) شحيح الذوبان فى الماء.

ويتم ذلك، بأخذ محلول مشبع من كلوريد الفضة فى ماء توصيل، معلوم التوصيل النوعى له (K). ثم نقيس قيمة الموصلية "L" لهذا المحلول. يجب مراعاة أن قيم التوصيل النوعى المقاس L تشمل قيمة التوصيل النوعى لكل من ماء التوصيل والملح. وتكون قيمة التوصيل النوعى للملح $L_{(salt)}$ هى ناتج طرح قيمة التوصيل النوعى لمحلول $L_{(sol.)}$ مطروحا منها قيمة التوصيل النوعى لماء التوصيل L_{H_2O} ، طبقا للمعادلة:

$$L_{(salt)} = L_{solution} - L_{H_2O} \quad (3-34)$$

ويمكن حساب التوصيل المكافئ "Λ" من معلومية L_{salt} باستخدام العلاقة التالية:

$$\Lambda = \frac{10^{-3} L_{(salt)}}{C}$$

وفى حالة المحاليل المخففة جدا، تكون $\Lambda = \Lambda_0$

$$\Lambda_0 = \frac{10^{-3} L_{(salt)}}{C}$$

$$C = \frac{10^{-3} L_{(salt)}}{\Lambda_0}$$

حيث يمكن حساب التركيز (C)، ومن التركيز يمكن حساب ذوبانية الملح (S)

باستخدام العلاقة:

$$S = C \times \text{eq. wt} \quad (3.35)$$

حيث eq.wt هو الوزن المكافئ للملح المراد حساب ذوبانيته مع العلم، بأن Λ_0 يمكن حسابها من معرفة التوصيل الأيونى للأيونات المكونة للملح.

مثال:

في تجربة وجد أن التوصيل النوعي لمحلول مشبع من كلوريد الفضة عند 25°C هو $3.88 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ، وكان للماء المستخدم هو $1.6 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$. فإذا علمت أن التوصيل الأيوني لأيونات الفضة والكلوريد عند درجة الحرارة المعطاة هو $0.006192 \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$ و $0.07638 \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ، على الترتيب.

احسب ذوبانية كلوريد الفضة في الماء (بالجرام/ لتر) عند درجة الحرارة المعطاة.

الحل:

يمكن حساب التوصيل النوعي لمخ كلوريد الفضة L_{AgCl} باستخدام العلاقة:

$$\begin{aligned} L_{\text{AgCl}} &= L_{\text{solution}} - L_{\text{H}_2\text{O}} \\ &= 3.88 \times 10^{-4} - 1.6 \times 10^{-4} \\ &= 2.28 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^{-1} = 2.28 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

وبمعلومية التوصيل الأيوني لأيونات المكونة لمخ كلوريد الفضة، يمكن حساب Λ_0 . لهذا المخ طبقا للمعادلة:

$$\begin{aligned} \Lambda_0(\text{AgCl}) &= \lambda_0(\text{Ag}^+) + \lambda_0(\text{Cl}^-) \\ &= 0.006192 + 0.07638 \\ &= 0.013830 \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^2 \text{ eq.}^{-1} \\ \Lambda_0(\text{AgCl}) &= 0.01383 \times 10^4 \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^2 \end{aligned}$$

ولكن

$$\begin{aligned} C &= \frac{1000}{\Lambda_0} \times L \\ C &= \frac{1000 \times 2.28 \times 10^{-6}}{0.01383 \times 10^4} \end{aligned}$$

$$C = 16.4859 \times 10^{-6}$$

$$C = 1.65 \times 10^{-5} \text{ eq./L}$$

وحيث أن الوزن المكافئ لملاح كلوريد الفضة هو 143.42، فإنه يمكن حساب نوبانية الملح، باستخدام العلاقة:

$$S = C \times \text{الوزن المكافئ}$$

$$S = 1.65 \times 10^{-5} \times 143.42$$

$$S = 2.36 \times 10^{-3} \text{ gm/L}$$

معاملات الفاعلية الأيونية واعتمادها على الشدة الأيونية للمحلول:

تعالج الخواص الديناميكية الحرارية لمحاليل الإلكتروليتات القوية على أساس أيونات الإلكتروليت، أما في حالة الإلكتروليتات الضعيفة فيدخل الجزئ الأصلي (غير المتفكك) بالإضافة إلى الأيونات. وتظهر درجات التركيز الأيونية دائما في المجموعة المقابلة للإلكتروليت الأصلي غير المشحون. فمثلا، إذا تعاملنا مع ثوابت التفكك نحصل في حالة السلوك المثالي على تعبير لثابت الأتزان بدلالة درجات التركيز على الصورة: $[H^+][Ac^-]/[HAc]$ لحمض الخليك، و $[H^+]^2[SO_4^{2-}]/[H_2SO_4]$ لحمض الكبريتيك.

وبسبب التفاعلات المتبادلة الكبيرة بين الأيونات، وحتى في حالة المحاليل المخففة تماما يظهر السلوك غير المثالي، وعندئذ تحتاج المعالجات الديناميكية الحرارية إلى استعمال مصطلح الفاعلية؛ أي التركيزات الفعالة (a) بدلا من درجات التركيز المعينة بالطرق التحليلية (C). وبصفة عامة، فإنه في حالة المحاليل المائية للإلكتروليتات تكون هذه المعالجة ضرورية فقط في حالة وجود النوعيات ذات الشحن الكهربائية.

فمثلا، في معالجة أتزان حمض الخليك والذي يتطلب الحصول على ثابت أتزان

يكون له مقدار ثابت لا يعتمد على درجة التركيز، يمكن كتابة:

$$\frac{(a_{H^+})(a_{Ac^-})}{a_{HAc}} \approx K_{th} \quad (3-36)$$

حيث K_{th} هو ثابت الاتزان الحقيقي، وكتب بالرمز السفلى (th) للدلالة على أنه تعبير ديناميكي حرارى صحيح أو قريب من الصحيح.

وهكذا، فإنه من الملائم أن ندخل مصطلحا جديدا هو معامل الفاعلية (a) ليبيّن

بوضوح الحيود الظاهر عن السلوك المثالي، فنجد أن:

$$a_{H^+} = \gamma_{H^+} [H^+] \quad , \quad a_{Ac^-} = \gamma_{Ac^-} [Ac^-] \quad (3-37)$$

وفى هذه الحالة، فإنه يمكن التعبير عن K_{th} ، كما يلي:

$$K_{th} = \gamma_{H^+} \gamma_{Ac^-} \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} \quad (3-38)$$

حيث γ_{H^+} و γ_{Ac^-} هما معامل الفاعلية لكل من أيون الهيدروجين وأيون الخلات.

متوسط معامل الفاعلية γ_{\pm}

هو مصطلح جديد، وهو متوسط معامل الفاعلية، حيث يعتمد التعبير عنه على

نوعية الإلكتروليت.

فمثلا، فى حالة إلكتروليت (1-1) أو AB، يعرف مصطلح متوسط معامل

الفاعلية للإلكتروليت، كما يلي:

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \gamma_-} \quad (3-39)$$

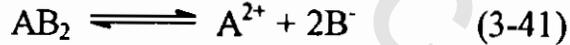
وبنفس الطريقة يمكن تعريف متوسط الفاعلية (a_{\pm}) بدلالة فاعلية الأيونين فى

حالة الإلكتروليتات (1-1)، كما يلي:

$$a_{\pm} = \sqrt{a_+ a_-} \quad (3-40)$$

وبنفس الأسلوب يمكن تعريف الفاعلية ومعامل الفاعلية فى حالة الإلكتروليتات

الأخرى من النوع AB_2 ، والذي يتكك طبقا للمعادلة:



ويكون حد الفاعلية الذى يظهر فى أى معالجة ديناميكية حرارية فى هذه الحالة

على الصورة:

$$(a_{A^{2+}}) (a_{B^-})^2 \quad (3-42)$$

ويكون متوسط الفاعلية (a_{\pm}) المقابل له هو:

$$a_{\pm} = [(a_{A^{2+}}) (a_{B^-})^2]^{1/3}$$

أو

$$(a_{\pm})^3 = (a_{A^{2+}}) (a_{B^-})^2 \quad (3-43)$$

وبالمثل، تكون العلاقة بين متوسط معامل الفاعلية وبين الفاعلية الأيونية على

الصورة:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{A^{2+}}) (\gamma_{B^-})^{1/3} \quad (3-44)$$

وفي الحالة العامة، في حالة الألكتروليت على الصورة $A_x B_y$ ، فإن:

$$a_{\pm} = \left(a_{A^+}^x a_{B^-}^y \right)^{1/(x+y)} \quad (3-45)$$

و

$$\gamma_{\pm} = \left(\gamma_{A^+}^x \gamma_{B^-}^y \right)^{1/(x+y)} \quad (3-46)$$

القوة الأيونية (μ) Ionic strength

أدخل "لويس و راندل" مصطلحا جديدا هو القوة الأيونية (ionic strength)

كمقياس للاعتالية التي يفرضها المحلول على أى إلكتروليت متفكك فى المحلول.

وتعتبر القوة الأيونية (μ) خاصية مميزة للمحلول، وتعرف كما يلى:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (3-47)$$

حيث C_i هى درجة تركيز الأيون i

Z_i هى شحنة الأيون i .

ويجب ملاحظة أن عملية الجمع تتم بحيث تشمل جميع الأيونات الموجودة فى المحلول.

ولقد تمكن "لويس - راندل" من تعميم تقديراتهما لمعاملات فاعلية أيونات

الإلكتروليتات فى العبارة الآتية: "أنه فى المحاليل المخففة يكون معامل الفاعلية

لإلكتروليت قوى معلوم هى نفسها فى جميع المحاليل التى لها نفس القوة الأيونية بغض

النظر عن نوع الإلكتروليتات المضافة".

وفى الحقيقة، فإن النتائج الديناميكية الحرارية لمعاملات الفاعلية قد أكدت صحة

العبارة السابقة.

ولقد أدركت نظرية (ديباى - هاىكل) وجود تأثير استقرارى على أيون ما فى

المحلول نتيجة إحاطة نفسه تفصيليا بجو أيونى فيه وفرة من الأيونات ذات الشحنة

المضادة على الرغم من الحركة العشوائية للأيونات.

وقد توصلت نظرية (ديباى- هاكيل)، فى حالة المحاليل التى تقل عن (0.01 M)، إلى تعبير هام لمتوسط معامل الفاعلية الأيونية عند درجة (25°C) لإلكتروليت له شحنة أنيون (z₋)، وشحنة كاتيون (z₊)، توضحه المعادلة:

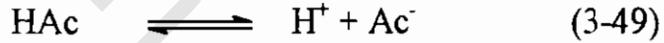
$$\log \gamma_{\pm} = 0.5091 z_+ z_- \sqrt{\mu} \quad (3-48)$$

وبالتالى، فقد تنبأت نظرية (ديباى- هاكيل) بأن قيمة γ_{\pm} هى مقداراً سالباً، وبالتالى فإن γ_{\pm} تكون لها قيمة أقل من الواحد الصحيح.

معاملات الفاعلية فى حالة تفكك إلكتروليت ضعيف:

يمكن استخدام الدراسات عن الاتزانات الكيميائية فى استنتاج الخواص الديناميكية الحرارية للنظم غير المثالية، وتعطى اتزانات حمض - قاعدة العديد من الأمثلة على ذلك.

ومن الأمثلة التى تستخدم دائماً لهذا الغرض حالة الاتزان الأيونى الناتجة عن تفكك حمض الخليك (CH₃COOH)، والذى يكتب مختصراً على الصورة (HAc)، والذى يتفكك حسب المعادلة:



ويكون ثابت الاتزان الديناميكي الحرارى K_{th} فى هذه الحالة، هو:

$$K_{th} = \frac{(a_{\text{H}^+})(a_{\text{Ac}^-})}{a_{\text{HAc}}} \quad (3-50)$$

والذى يمكن كتابته على الصورة:

$$K_{th} = \frac{(\gamma_{\text{H}^+})(\gamma_{\text{Ac}^-})[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{\gamma_{\text{HAc}}[\text{HAc}]} \quad (3-51)$$

ويمكن تبسيط هذا التعبير عندما ندرك أن التفاعلات المتبادلة الكهروستاتيكية بين الأيونات هى المسئولة الأولى عن اللامثالية التى أوجدت معاملات فاعلية مختلفة عن الواحد. لذلك، يمكن اعتبار أن الجزيئات (HAc) غير المشحونة يكون لها سلوكاً - نسبياً- مثالياً. ولذلك، يمكن وبصورة مرضية، وضع (γ_{HAc} = 1). وباستخدام متوسط

معامل الفاعلية الأيونية $\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \gamma_-}$ ، وبإعادة ترتيب الحدود يمكن كتابة هذه المعادلة على الصورة الآتية:

$$\log \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} = \log K_{th} - 2 \log \gamma_{\pm} \quad (3-52)$$

ويكون حد التعبير عن درجة التركيز في هذه المعادلة هو ثابت الاتزان بدلالة درجات التركيز، والذي يمكن كتابته على أساس درجة التفكك. وبالتالي، يمكن كتابة المعادلة السابقة على النحو التالي:

$$\log \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} = \log K_{th} - 2 \log \gamma_{\pm} \quad (3-53)$$

وفي حالة المحاليل المخففة جدا، يمكن استخدام علاقة أرهينيوس:

$$\alpha = \Lambda/\Lambda_0$$

للحصول على درجة التفكك من قياس التوصيل.

وفي حالة محلول حمض الخليك (HAc)، فإن المحلول يكون محتويا على

الأيونين H^+ و Ac^- فقط الناتجين من تفكك (HAc)، فإن:

$$\mu = \frac{1}{2}[C\alpha](1)^2 + (C\alpha)(-1)^2 = C\alpha \quad (3-54)$$

وتقترح نظرية "ديباي-هايكل" أنه في مدى من الشدة الأيونية المنخفضة يكون

$\log \gamma_{\pm}$ متناسبا مع $\sqrt{\mu}$ أى مع $\sqrt{C\alpha}$. وبالتالي فإنه يمكن رسم علاقة بين

$\log C\alpha^2/1-\alpha$ مقابل $\sqrt{C\alpha}$ ، كما هو موضح من الشكل (3-10). والذي يتبين منه:

أنه عند درجات التركيز المنخفضة تقع جميع النقاط على خط مستقيم متفق مع تنبؤ

نظرية (ديباي-هايكل).

أسئلة ومسائل عامة

- (1) عرف ما يأتي:
المواصلة - المواصلة النوعية - المواصلة المكافئة.
- (2) أشرح كيف يمكن تعيين المواصلة النوعية لمحلول إلكتروليتي.
- (3) أذكر نص قانون كولراوش لهجرة الأيونات.
- (4) وضح كيف يمكن تعيين أعداد النقل لإلكتروليت باستخدام طريقة هيتورف.
- (5) عرف ما يأتي:
قانون أوم - ثابت الخلية - عدد النقل.
- (6) وضح كيف يمكن تعيين درجة تأين إلكتروليت ضعيف باستخدام المواصلة المكافئة للإلكتروليت.
- (7) اشرح كيف يمكن إيجاد ذوبانية الأملاح شحيحة الذوبان باستخدام المواصلة المكافئة.
- (8) ماذا نعني بـ "الجمل الأيوني للأيون".
- (9) اشرح كيف يساعد قانون كولراوش على تحديد المواصلة المكافئة عند تخفيف لا نهائي لإلكتروليت ضعيف.
- (10) إذا كانت المواصلة النوعية عند 25°C لمحلول مشبع من SrSO_4 يساوي $(1.482 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1})$ ، وللماء النقي المستعمل هي $(1.5 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1})$. أحسب ذوبانية SrO_4 بالجرام/ لتر في الماء.
- (11) إذا كانت المواصلة النوعية لمحلول مشبع من كلوريد الفضة عند 25°C بعد طرح المواصلة النوعية للماء هي $2.28 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1}$. أحسب ذوبانية كلوريد الفضة عند نفس درجة الحرارة. علما بأن: $(\Lambda_{\text{AgCl}} = 138.3 \text{ ohm}^{-1})$.