

الباب السادس :

علاقة الانتقال الكهربائي الأيوني بالانتشار واللزوجة

The relation of electric ionic mobility with the Diffusion & the Viscosity

مقدمة

أعداد انتقال الأيونات

طرق قياس بأعداد الانتقال

أولاً: طريقة هيتورف

ثانياً : طريقة الحد الفاصل المتحرك

تغير التوصيل مع التركيز

تغير التوصيل المولاري مع درجة الحرارة

تطبيقات على قياسات التوصيل

أولاً: تعيين قابلية الذوبان للأملاح الشحيحة الذوبان

ثانياً : تعيين الحاصل الأيوني للماء

ثالثاً: المعايير بواسطة قياس التوصيل الكهربائي

أ- معايير الحامض - القاعدة

ب- معايرة تفاعلات الترسيب

رابعاً : تطبيقات أخرى

الالكتروليتات الغروية

- 1- الامتزاز التفضيلي للأيونات
 - 2- طريقة التآين أو التفاعلات الكيميائية
 - 3- طريقة امتزاز المذيب أو أية مادة قطبية أخرى في المحلول
- الأسئلة

الباب السادس :

علاقة الانتقال الكهربائي الأيوني بالانتشار واللزوجة

The relation of electric ionic mobility with the Diffusion & the Viscosity

مقدمة :

لقد بينا أن السرعة الانتقالية S لأيون في مجال كهربائي E ترتبط بالانتقال الكهربائي U لذلك الأيون بواسطة المعادلة $S = UE$ وإن القوة المحركة لمثل هذا الأيون هو المجال الكهربائي والذي يساوي التغير في الجهد الكهربائي (بإشارة سالبة). أي: $E = -\frac{\partial \phi}{\partial x}$ وبغياب المجال الكهربائي الخارجي. فإن الأيونات يمكنها الانتقال إذا كان موجودًا تغيرًا واختلاف في الجهد الكيميائي μ , Chemical Potential, بين أجزاء مختلفة من المحلول حيث أن انتقال مادة تحت تأثير الاختلاف في الجهد الكيميائي أسمنه سابقًا بالانتشار. فإذا رمزنا للقوة المحركة لانتشار جسيم بـ F_D يمكننا أن نكتب (على المحور x):

$$F_D = - \frac{1}{N} \left[\frac{d\mu}{dx} \right] \quad \dots\dots (1)$$

حيث μ تعود إلى مول واحد من الجسيمات ولذلك قسمنا على عدد أفوجادرو N وبما أن الجهد الكيميائي μ للمحلول مخفف :

$$\mu + \mu^* + RT \ln (c \text{ mol dm}^{-3}) \quad \dots\dots (2)$$

التي عند تفاضلها نسبة إلى \times تكون :

$$\frac{d\mu}{dx} = RT \frac{1}{N} \frac{dc}{dx} \quad \dots\dots (3)$$

(حيث μ مستقلة لا تتغير مع \times)

عندئذ نربط معادلتين (1) و (3) لنحصل على :

$$F_D = - \frac{RT}{cN} \frac{dc}{dx} = - \frac{kT}{c} \frac{dc}{dx} \quad \dots\dots (4)$$

أما قانون فـك الأول فنعيد كتابته هنا :

$$J = - D \frac{dc}{dx}$$

وبما أن الفيض J تساوي حاصل ضرب سرعة الجسيم للانتشار (v) في تركيزه c

$$vc = - D \frac{dc}{dx} \quad \text{ونكتب المعادلة السابقة كما يلي :}$$

$$v = - \frac{D}{c} \frac{dc}{dx} \quad \dots\dots (5)$$

وعند مقارنة معادلتين (4) و (5) نحصل على :

$$v = - \frac{D}{c} \frac{dc}{dx} = \left[\frac{D}{kT} \right] F_D \quad \dots\dots (6)$$

وهكذا فإذا كانت الحركة للانتشار هي وحدة قوة فإن الجسيمات ستنتشر بسرعة مقدارها

$$\left(\frac{D}{kT} \right) . \text{والآن لننظر في الأيونات الواقعة تحت المجال الكهربائي :}$$

تكون القوة المسرعة F_a Accelerated Force لهذا الأيونات هي :

$$F_a = ez E \quad \dots\dots (7)$$

ويمكن الحصول على المعادلة التالية :

$$S = ulE = \frac{u}{ez} F_a \quad \dots\dots (8)$$

ومنها يتضح أن السرعة لانتقالات الأيونات تحت تأثير وحدة قوة تكون $\left(\frac{u}{ez}\right)$ وعند توحيد معادلتين (6) و (8) يمكننا أن نكتب :

$$\frac{u}{ez} = \frac{D}{kT} \quad \text{..... (9)}$$

أو بالصيغة التالية :

$$D = \frac{ukT}{ez} \quad \text{..... (10)}$$

وهذه المعادلة تعرف بعلاقة اينشتاين Einstein Relation وهي تربط معامل الانتشار D مع الانتقال الكهربائي الأيوني (u) . وبالاستعانة بمعادلة اينشتاين (10) نحصل على ما يلي :

$$\Lambda = \left[\frac{ezD_+}{kT} + \frac{ezD_-}{kT} \right] zF = \frac{z^2 eF}{kT} (D_+ + D_-) \quad \text{..... (11)}$$

$$\Lambda = \frac{z^2 eNF}{RT} (D_+ + D_-) = \frac{z^2 F^2}{RT} (D_+ + D_-) \quad \text{..... (12) أو :}$$

$$\left(\text{حيث أن } \frac{R}{N} = \text{ ثابت بولتزمان } k \text{ وأن } F = eN \right)$$

وتسمى المعادلة السابقة بعلاقة نرنست - اينشتاين Nernst-Einstein Relation

أما علاقة الانتقال الكهربائي الأيوني مع اللزوجة (أو معامل اللزوجة) فهي كالآتي : لقد ذكرنا بأن القوة المسرعة F_e للأيونات الواقعة تحت تأثير مجال كهربائي تساوي $E \cdot ez$. وتصل الأيونات إلى سرعتها النهائية (S) عندما تتعادل القوة المسرعة مع قوة الاحتكاك F_r التي تساوي fS حيث f هي معامل الاحتكاك وتساوي حسب قانون ستوك $6\pi r\mu$ وأن r هنا تمثل نصف القطر الفعال للأيون .

$$ezE = 6\pi r\mu S \quad \text{أي أن : (13)}$$

ومنها نحصل على :

$$S = \frac{ezE}{6\pi r\mu} \quad \text{..... (14)}$$

وبما أن $S = UE$ لذا نكتب :

$$u = \frac{ez}{6\pi\eta\mu} \quad \dots\dots (15)$$

هذه المعادلة عند التخفيف اللانهائي تعرف الاختلاف في قيم الانتقالات الكهربائية للأيونات إلى الاختلافات في قيم أنصاف أقطارها وهذا لا ينطبق هذا بالطبع على أيوني OH^- و H_3O^+ . فقيم u المنخفضة للأيونات الموجبة مقارنة بما للأيونات السالبة تشير إلى أن الأولى تكون أكثر قابلية على التميؤ من الأيونات السالبة .

والحجم الأصغر للأيونات الموجبة سيساعد على أحاطتها بمجال كهربائي أكثر شدة وبالتالي سيزيد من عدد جزيئات الماء المشدودة معها مقارنة لما يحدث مع الأيونات السالبة. وإن عدد جزيئات الماء التي تتحرك مع الأيون في المحلول تدعي بعدد التميؤ الأولى **Primary Hydration Number** للأيون وندون أدناه في الجدول التالي بعض قيم عدد التميؤ الأولى لبعض الأيونات الموجبة والسالبة :

بعض من أعداد التميؤ الأولية للأيونات

الأيون	Li^+	Na^+	K^+	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
n_h	5	4	3	4	2	2	1

ويمكن الآن استخدام علاقة اينشتاين (معادلة (10) لربط معامل الانتشار باللزوجة: حيث نعوض مباشرة معادلة (10) في (15) لنحصل على :

$$\frac{ezD}{kT} = \frac{ez}{6\pi\eta\mu}$$

ومنها نحصل على :

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta\mu} \quad \dots\dots (16)$$

وهذه المعادلة تسمى بعلاقة اينشتاين - ستوكس Stokes- Einstein Relation ومنها يتضح أنها لا تعتمد على شحنة الجسيمات المنتشرة ولذلك يمكن استخدامها للجزيئات

المتعادلة وهذا يعني أننا نستطيع استخدام هذه المعادلة لتعيين معامل الانتشار من قياسات اللزوجة مباشرة .

مثال (1) :

أوجد كل من معامل الانتشار والتوصيل المولاري ونصف القطر الفعال لأيون الكبريتات SO_4^{2-} في محلول مائي مخفف جدًا عند درجة حرارة 25°C .

علماً أن : n (لزوجة الماء) $= 1.0 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$

الحل :

$$U (\text{SO}_4^{2-}) = 8.29 \times 10^{-4} \text{ V}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

والآن نستخدم معادلة (10) التالية لإيجاد معامل الانتشار :

$$\begin{aligned} D_- &= \frac{U_- kT}{ez} \\ &= \frac{(8.29 \times 10^{-4} \text{ V}^{-1} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1})(1.3807 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1})(298 \text{ K})}{(1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}) \times 2} \\ &= 1.065 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

والآن نأخذ الجزء الخاص بالتوصيل المولاري للأيون السالب من معادلة (12) كما يلي :

$$\begin{aligned} \lambda (\text{SO}_4^{2-}) &= \frac{z^2 F^2}{RT} (D) \\ &= \frac{(2)^2 (96493 \text{ C mol}^{-1})^2 (1.065 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1})}{(8.3144 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298 \text{ K})} \\ &= 1.6 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

وأخيراً نستخدم معادلة (16) لإيجاد نصف القطر الفعال لأيون SO_4^{2-}

$$r = \frac{kT}{6\pi\eta D} = \frac{(1.3807 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1})(298 \text{ K})}{6\pi(1.0 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1})(1.065 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1})}$$

مثال (2) :

أحسب نصف القطر الفعال لأيوني الليثيوم والصوديوم $[r(\text{Li}^+), r(\text{Na}^+)]$ في محلول مائي مخفف عند درجة حرارة 25°C وقارن بين النتيجةين .

الحل :

نأخذ قيم $u(\text{Li}^+)$ ، $u(\text{Na}^+)$ ، $u(\text{Li}^+)$ ، $u(\text{Li}^+) = 4.01 \times 10^{-4} \text{ V}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ، أما لزوجة الماء فهي $1.0 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (من

$$r = \frac{ez}{6\pi\eta u} \text{ . (المثال السابق) والآن نطبق معادلة (15) .}$$

$$r(\text{Li}^+) = \frac{(1.6022 \times 10^{19} \text{ C})(1)}{6\pi(1.0 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1})(4.01 \times 10^{-4} \text{ V}^{-1} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1})}$$

$$= 2.4 \times 10^{-10} \text{ m} = 2.4 \text{ \AA}$$

$$r(\text{Na}^+) = \frac{(1.6022 \times 10^{19} \text{ C})(1)}{6\pi(1.0 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1})(5.19 \times 10^{-4} \text{ V}^{-1} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1})}$$

$$= 1.8 \times 10^{-10} \text{ m} = 1.8 \text{ \AA}$$

(حيث أن الكولوم $1 \text{ C} = 1 \text{ J V}^{-1} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ V}^{-1}$) .

إن الحجم الأكبر لأيون الليثيوم يعزي إلى عدد جزيئات الماء المصاحبة له وهي خمسة مقارنة بما لأيون الصوديوم حيث تصاحبه أربع جزيئات ماء .

أعداد انتقال الأيونات : Transference numbers of ions :

يعرف عدد انتقال أيون بأنه الجزء من التيار الذي ينقله ذلك الأيون فإذا رمزنا لعدد انتقال أيون A بالرمز t_A فإنه سيعطي كالتالي:

$$t_A = \frac{j_A}{j} \text{ (17)}$$

حيث z_A تمثل كثافة تيار أيون A أما j فتشير إلى كثافة التيار الكلي ومكتب معادلة (17)

بالصيغة التالية :

$$t_A = \frac{|z_A| FS_A c_A}{j} \quad \text{..... (18)}$$

والآن نعوض عن j ب kE كما يلي :

$$t_A = \frac{|z_A| FS_A c_A}{kE} \quad \text{..... (19)}$$

حيث $S_A = U_A E$ يمكننا إعادة كتابة معادلة (19) بالصيغة التالية :

$$t_A = \frac{|z_A| F U_A c_A}{k} \quad \text{..... (20)}$$

وإذا كان عندنا محلول الكتروليت قوي متكون من نوعين من الأيونات (كان يكون ذا الصيغة $M^{z-} X^{z-}$ حيث لمثل هذا النوع تكون $z_+ c_+ = |z_-| c_-$ فإن عدد انتقال الأيون الموجب (ونرمز له t_+) يعطي بالمعادلة التالية :

$$\begin{aligned} t_+ - \frac{j}{j_+ + j_-} &= \frac{(z_+ FS_+ c_+)}{(z_+ FS_+ c_+ + |z_-| FS_- c_-)} = \frac{S_+}{S_+ + S_-} \\ &= \frac{U_+ E}{U_+ E + U_- E} = \frac{U_+}{U_+ + U_-} \quad \text{..... (21)} \end{aligned}$$

وبنفس الطريقة فإن عدد انتقال الأيون السالب (ونرمز له t_-) يعطي كالآتي :

$$t_- = \frac{U_-}{U_+ + U_-} \quad \text{..... (22)}$$

وسيكون عندنا :

$$t_+ + t_- = 1 \quad \text{..... (23)}$$

ويمكن التعبير عن أعداد الانتقال بدلالة التوصيل المولاري الأيوني حيث $\lambda_+ = |z_+| U_+ F$ (علمًا أن لهذا النوع من الكتروليت يكون $z_+ = |z_-| = z$) يمكننا كتابة معادلتنا (21) و (23) بالأشكال التالية :

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{\lambda_+}{\Lambda} \quad \dots\dots (24)$$

وكذلك :

$$t_- = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{\lambda_-}{\Lambda} \quad \dots\dots(25)$$

أو بمعادلة واحدة نكتب :

$$\lambda_+ = \Lambda t_+ \quad \dots\dots (26)$$

وهكذا إذا كانت أعداد الانتقال معلومة فإنه يمكن حساب قيم التوصيل الأيوني وبالتالي الانتقال الكهربائي الأيوني من التوصيل المولاري للمحلول وندون قيمًا لأعداد انتقال الأيونات الموجبة عند درجة حرارة 25° C لبعض الألكتروليتات عند تراكيز مختلفة في الجدول التالي :

أعداد انتقال الأيونات الموجبة عند درجة حرارة

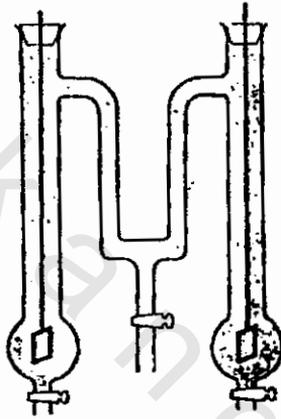
Normality	HCl	NaCl	KCl	LiCl	BaCl ₂	NaOH
0	0.821	(0.394)	0.491	0.336	0.443	0.290
0.01	0.825	0.392	0.490	0.329	0.440	0.203
0.05	0.829	0.388	0.490	0.321	0.432	0.189
0.10	0.831	0.385	0.490	0.317	0.425	0.183
0.50	0.489	0.300	0.399	0.169
1.00	0.488	0.287	0.379	0.163

وتوجد عدة طرق لقياس أعداد الانتقال. نشير إليها باختصار وهي :-

طرق قياس بأعداد الانتقال :

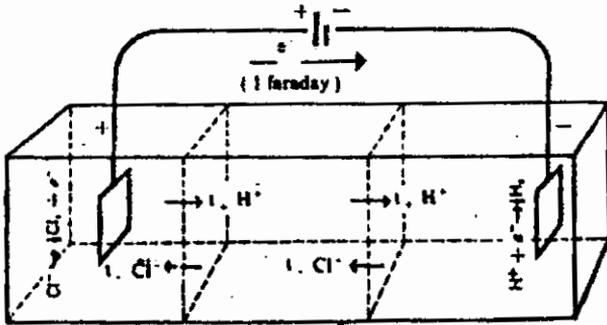
أولاً : طريقة هيتورف : Hittorf Method :

استخدم هيتورف خلية كما بالشكل التالي مكونة من ثلاث حجيرات كل منها يحتوي على صنوبر للمساعدة في تنزيل المحلول بعد مرور التيار من أجل تحليل المحلول وبالتالي إيجاد أعداد الانتقال :



أجهزة أعداد الانتقال لهتورف

ولتوضيح ما يجري في هذه الخلية ننظر في الشكل التالي الذي يوضح الحجيرات الثلاثة بخطوط متقطعة . أما المحلول الألكتروليتي المستخدم هو محلول HCl .



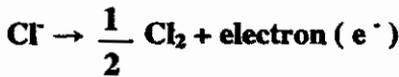
إيجاد أعداد الانتقال وفقاً لطريقة هتورف

وإذا كانت Q تمثل كمية الشحنة الكلية أو كمية الكهرباء وهي تساوي التيار \times الزمن ،
المارة خلال التجربة. فإن كمية تساوي $\frac{Q}{z_+ F}$ من الأيونات الموجبة مستطرد عند الكاثود
وبنفس الوقت تنتقل كمية تساوي $t_+ \left[\frac{Q}{z_+ F} \right]$ من الأيونات الموجبة إلى منطقة الكاثود.
وبذلك فإن التغير النهائي Δn_L في كمية الأيونات الموجبة (أيونات H^+ التي لها $z_+ = 1$)
بالقرب من الكاثود تكون :

$$\begin{aligned} \Delta n_L (H^+) &= - \left(\frac{Q}{z_+ F} \right) + t_+ \frac{Q}{z_+ F} = (-1 + t_+) \left(\frac{Q}{F} \right) \\ &= -t_- \left(\frac{Q}{F} \right) \quad \dots\dots (27) \end{aligned}$$

وهكذا يمكننا بعد قياس التغير في مولات أيونات الهيدروجين قبل وبعد التحلل
الكهربائي في حجيرة الكاثود من الحصول على قيمة t_- .

وبنفس الطريقة أعلاه نتبع الأيونات السالبة (Cl^-) في حجيرة الأنود ، حيث نتوقع طرد
 $\frac{Q}{|z_-|F}$ (وهنا $|z_-| = 1$) من الأيونات السالبة كما هو موضح في تفاعل القطب الآتي :



ونتوقع أيضًا انتقال $t_- \left[\frac{Q}{|z_-|F} \right]$ من هذه الأيونات إلى منطقة الأنود وبذلك سيكون
التغير النهائي Δn_R في كمية الأيونات السالبة في حجيرة الأنود كالتالي:

$$\begin{aligned} \Delta n_R (Cl^-) &= - \left(\frac{Q}{F} \right) + t_- \left(\frac{Q}{F} \right) = -(-1 + t_-) \left(\frac{Q}{F} \right) \\ \Delta n_R (Cl^-) &= -t_+ \left(\frac{Q}{F} \right) \quad \dots\dots (28) \end{aligned}$$

وهذا يعني أنه عندما نقيس التغير النهائي في مولات أيونات الكلوريد في حجيرة الأنود
ستمكن عندئذ من الحصول على t_+ . وبالإضافة إلى ما ذكر أعلاه ، نود أن نشير إلى أنه لا

يوجد أي تغير في عدد مولات H^+ أو Cl^- في الحجيرة الوسطي . أما مقدار الشحنة Q فيمكن قياسها بواسطة كولوميتر Coulometer .

ثانياً : طريقة الحد الفاصل المتحرك : Moving – Boundary Method :

نفترض أن الحد الفاصل يتحرك مسافة x عند مرور كهربائية مقدارها Q كولوم عندئذ ستكون عدد مولات الأيونات المتقلة (نتيجة لمرور $\frac{Q}{F}$ من الكهرباء) مساوياً إلى $\frac{Q}{z_+ F} + t_+$ حيث z_+ تمثل شحنة الأيونات الموجبة وإذا كانت هذه الأيونات الموجبة عند تركيز c ، عندئذ سيكون حجم المحلول المتحرك بواسطة الحد الفاصل مساوياً إلى عدد مولات الأيونات الموجبة $\frac{Q}{z_+ c F} = t_+$ هذا الحجم يكفي المسافة x التي قطعها الحد الفاصل مضروباً في المساحة A للمقطع العرضي للأنبوبة : أي أن

$$t_+ \left(\frac{Q}{z_+ c F} \right) = xA$$

$$t_+ = \frac{x A F e z_+}{Q} \quad \text{أو بعد ترتيبها :}$$

مثال (1) :

إذا كان التوصيل المولاري لمحلول $0.05 M$ من KCl هو $0.013337 \Omega^{-1} m^2 mol^{-1}$ عند درجة حرارة $25^\circ c$ فأوجد التوصيل المولاري والانتقالات الكهربائية لأيوني K^+ , Cl^- علماً أن عدد انتقال أيون K^+ يساوي 0.4899 عند هذا التركيز .

الحل :

$t_+ = 0.5101 = 1 - t_-$ (عدد انتقال Cl^-) نستخدم معادلة (26) لحساب التوصيل المولاري لأيوني K^+ (λ_+) , Cl^- (λ_-) .

$$\lambda_+ = \Lambda t_+ = (0.013337 \Omega^{-1})(0.49599) = 0.0653 \Omega^{-1} m^2 mol^{-1}$$

$$\lambda_+ = \Lambda t_- = (0.013337 \Omega^{-1})(0.5101) = 0.0680 \Omega^{-1} m^2 mol^{-1}$$

والآن نستخدم المعادلة التالية :

$$\lambda_+ = u_+ |z_+| F$$

وهنا تكون $z_+ = |z_-| = 1$ عندئذ نكتب :

$$u_+ = \frac{\lambda_+}{F} = \frac{(0.0653 \Omega^{-1} \text{m}^2 \text{mol}^{-1})}{(96493 \text{Cmol}^{-1})} = 0.677 \times 10^{-6} \text{V}^{-1} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$$

$$u_- = \frac{\lambda_-}{F} = \frac{(0.0680 \Omega^{-1})}{(96493 \text{Cmol}^{-1})} = 0.704 \times 10^{-6} \text{V}^{-1} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$$

$$(\Omega^{-1} = \frac{\text{C.s}^{-1}}{\text{V}} \text{ حيث أن :})$$

مثال (2) :

تم تحليل محلول حامض HCl كهربائياً في خلية هتورف المحتوية على قطبين بلاتين. وقد وجد أن حجيرة الكاثود تحتوي على 0.177 g من أيونات الكلوريد قبل عملية التحليل الكهربائي و 0.163 g بعد هذه العملية. وكان مربوطاً بهذه الخلية كولومتر الفضة الذي حدث فيه ترسيب 0.2508 g من الفضة. فما هي أعداد الانتقال لأيونات Cl^- , H^+ .

الحل :

نجد أولاً التغير في عدد المولات Δn لأيونات Cl^- وكما يلي :

$$\Delta n = \frac{(0.177 - 0.163) \text{g}}{35.5 \text{g mol}^{-1}} = 0.4 \times 10^{-3} \text{mol}$$

ثم نجد مقدار الشحنة Q المارة في الخلية وذلك باستخدام قانون فردي العام كالآتي :

$$\frac{w_{(\text{Ag})}}{e_{(\text{Ag})}} = \frac{Q}{F}$$

$$\frac{0.2508}{107.9} = 0.2 \times 10^{-2} \text{equiv.} = 0.2 \times 10^{-2} \text{mol} = \frac{Q}{F}$$

عند الكاثود تنتقل كمية تساوي $t_- \left(\frac{Q}{F} \right)$ من أيونات Cl^- من منطقة الكاثود إلى منطقة الأنود. وسيكون التغير النهائي Δn_L في كمية (مولات) الأيونات السالبة بالقرب من الكاثود كالآتي :

$$\Delta n_L (\text{Cl}^-) = -t_- \left(\frac{Q}{F} \right)$$

والإشارة السالبة الموجودة قبل عدد الانتقال في هذه المعادلة تشير إلى نقصان في أيونات Cl^- في منطقة الكاثود . والآن نعوض في هذه المعادلة لإيجاد t_- وكما يلي :

$$t_- = \frac{\Delta n_L}{Q/F} = \frac{0.4 \times 10^3}{0.2 \times 10^2} = 0.2$$

$$t_+ = t_- = 1$$

$$t_+ = 1 - 0.2 = 0.8$$

مثال (3) :

طبقت طريقة الحد الفاصل المتحرك على المحلول المائي $33.27 \text{ m mol dm}^{-3}$ من GdCl_3 عند درجة حرارة 25°C باستخدام LiCl كمحلول تابع. وعند إمرار تيار ثابت مقداره 5.594 mA تحرك الحد الفاصل بين علامتين على الأنبوبة في زمن مقداره 4406 s . أما حجم المحلول بين هاتين العلامتين فقد وجد بأنه يساوي 1.11 cm^3 أوجد أعداد الانتقال للأيونات الموجبة والسالبة في محلول GdCl_3 .

الحل :

$$c = 33.27 \frac{\text{m mol (ملي مول)}}{\text{dm}^3} = 33.27 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

التركيز c هو

نستخدم معادلة (29)

$$t_+ = \frac{F(xA)cz_+}{Q} = \frac{F(V)cz_+}{Ixt(\text{الزمن})}$$

حيث أن $xA = V = 1.11 \text{ cm}^3$. أما Q فتساوي الزمن (t) في التيار I .

$$t_+ = \frac{(96496 \text{ cmol}^{-1})(1.11 \times 10^6 \text{ m}^3)(33.27 \text{ mol m}^{-3})(3)}{(5.594 \times 10^3 \text{ Amp.})(4406 \text{ s})} = 0.4337$$

$$t_+ + t_- = 1$$

$$t_- = 1 - 0.4337 = 0.5663$$

تغير التوصيل مع التركيز:

Variation of Conductance with Concentration :

إن الزيادة الحادة في التوصيل المولاري لالكتروليت ضعيف التي تحصل كلما اقترب التركيز من الصفر يعود بالأساس إلى الزيادة العالية في درجة تفكك تلك الالكتروليت كلما اقترب التركيز من الصفر .

أما بالنسبة للالكتروليبات القوية (غير تلك ذي الصيغة $M^{z+} X^{z-}$) فإن جزءاً من النقصان في Λ عند زيادة c يعود إلى تكوين الأزواج الأيونية Electrolyte $\text{Ion} - \text{Pairs}$ التي من شأنها تخفيض التراكيز الأيونية وبصورة عامة تظهر الالكتروليبات القوية جميعاً نقصاناً في Λ كلما ازداد التركيز c . هذا الانخفاض ينشأ من القوى الموجودة بين الأيونات .

من المعادلة التالية: $u = z_+ |F| \lambda_+ \pm$ يتضح أن التوصيل المولاري الأيوني $\lambda_+ \pm$ يعتمد على الانتقال الكهربائي الأيوني $U \pm$ (الذي يعبر عنه: $S \pm = U \pm E$) فهذا يعني (فرضاً) أنه إذا كان الانتقال الكهربائي الأيوني لا يعتمد على التركيز فإن التوصيل المولاري الأيوني لا يعتمد على التركيز أيضاً . وعلى أية حال فإن السرعة النهائية الأيونية S تعتمد على التركيز للسببين التاليين :

أولاً: إن كل أيون في محلول يكون محاطاً بعدد كبير من الأيونات المعاكسة له بالشحنة، هذا التجمع في الأيونات يدعى الجو الأيوني Ion Atmosphere الذي يحيط الأيون المركزي المعاكس له بالشحنة . ولنفترض أن الأيون المركزي هو موجب . والآن ما هو تأثير المجال الكهربائي المسلط على هذه الأيونات ؟

ونجد أن الأيون الموجب يتحرك في اتجاه والأيونات السالبة في الجو الأيوني تتحرك بالاتجاه المعاكس. أي أن الأيون المركزي يحاول التخلص من الجو الأيوني المحيط به. أن تحرك الأيون المركزي هذا خلال المحلول سيصاحبه باستمرار إعادة بناء الجو الأيوني المعاكس له بالشحنة ولكن هذا يتطلب وقت من الزمن ، هذا يعني أن الأيون المركزي خلال حركته يكون دائماً محاط بجو أيوني غير كامل التكوين يدعي جو عد التناظر

. Asymmetric Ion Atmosphere

وإن التجاذب الكهربائي بين هذا النوع من الجو الأيوني والأيون المركزي سيخفض من سرعة الأخير، وإن هذا التأثير يدعي تأثير عدم التناظر Asymmetric Effect ويدعي أحياناً بتأثير الاسترخاء Relaxation .

وعندما يزداد التركيز فإن كثافة الأيونات في الجو الأيوني ستزداد، وهذا سيؤدي إلى نقصان أكثر في الانتقال الكهربائي الأيوني من قبل هذا التأثير .

ثانياً: إن أيونات الجو الأيوني المتحركة في اتجاه معاكس لحركة الأيون المركزي ستقوم بنقل جزيئات التميؤ المرتبطة بها. وهو الأمر الذي سيسبب في ظهور حركة للمذيب في المنطقة القريبة من الأيون المركزي معاكسة في الاتجاه لحركة الأيون المركزي هذه الظاهرة التي تعرف بالتأثير الكهروفوريتي Electrophoretic Effect ستعمل على إبطاء أو إعاقه حركة الأيون المركزي .

وهكذا يتضح أن تأثير عدم التناظر يقوم بتخفيض القوة الكهربائية على الأيون وإن التأثير الكهروفوريتي يزيد من مقاومة المذيب لحركة الأيون المركزي وكلا التأثيرين يخفضان السرعة النهائية S والانتقال الكهربائي الأيوني U . وعندئذ فإن λ سيتناقصان كلما ازداد التركيز .

إن أول محاولة لتفسير هذه النتيجة نظرياً زودتنا بها نظرية ديبي - هيكل - Debye Huckel Theory التي تطورت فيما بعد من قبل أونساكر Onsager لتعطي تقديراً كمياً للتأثيرين المشار إليهما أعلاه وهذا يقودنا إلى قانون أونساكر المحدد Onsager limiting Law .

$$\Lambda = \Lambda^\circ - (A + B\Lambda^\circ) I^{1/2} \quad \text{..... (30)}$$

حيث A , B كميات ثابتة تعتمد على الخواص الكهربائية ودرجة حرارة المحلول (وتدعي بمعاملات ديبي- هيكل - أونساكر . أما I فتمثل القوة الأيونية Ionic Strength للمحلول وهي تعطي بالمعادلة التالية :

$$I = \frac{1}{2} = \sum_i m_i z_i^2 \quad \text{..... (31)}$$

فمثلاً نحسب I لمحلول 0.01 molal من KCl كما يلي :

$$I = \frac{1}{2} [0.01 (+1)^2 + 0.01 (-1)^2] = 0.01 \text{ mol kg}^{-1}$$

إما إذا كان التركيز معطي بشكل تركيز مولاري c (وليس مولالي m) عندئذ يمكننا أن نكتب المعادلة التالية (للمحاليل المخففة) :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \approx \frac{1}{2\rho_0} \sum_i c_i z_i^2 \quad \text{..... (32)}$$

حيث ρ_0 هي كثافة المذيب .

ومن هذا يتضح أنه لا لكتروليت من نوع $M^{z+} X^{z-}$ تكون القوة الأيونية مساوية للتركيز. وبذا لهذا النوع من الالكتروليكات تصبح معادلة (30) كما يلي:

$$\Lambda = \Lambda^\circ - (A + B\Lambda^\circ) c^{1/2}$$

وتنطبق هذه المعادلة على المحاليل المخففة جداً . أما A , B فهنا تعطي كالآتي :

$$A = \frac{82.5}{\eta(\epsilon_r T)^{1/2}} \quad B = \frac{8.204 \times 10^5}{(\epsilon_r T)^{3/2}}$$

حيث η, ϵ_r يمثلان ثابت العزل الكهربائي Dielectric Constant ولزوجة المذيب على التوالي T ، هي درجة الحرارة المطلقة . وفي الجدول التالي ندون قيميا للمعاملات A , B عند درجة حرارة 25°C ولمذيبات متنوعة .

معاملات ديبياي هيكل – أونساكر لكتروليات

Solvent	A	B	Solvent	A	B
Water	60.20	0.229	Acetone	32.8	1.63
Methanol	156.1	0.923	Nitromethane	125.1	0.708
Ethanol	89.7	1.83	Nitrobenzene	44.2	0.776
Acetonitrile	22.9	22.9			

مثال (4):

في دراسة للالكتروليات القوية في محاليلها المخففة عبر عن التغير بين التوصيل المولاري مع التركيز بالعلاقة التالية :

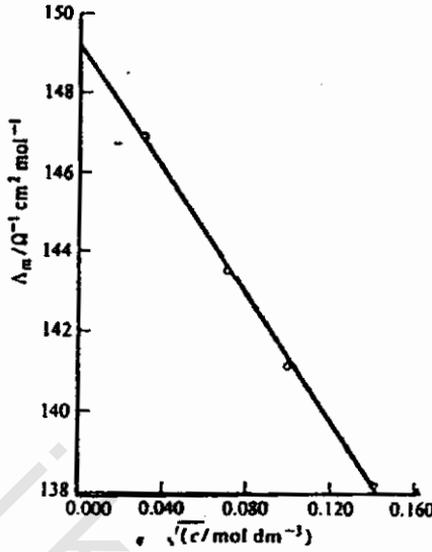
$$\Lambda = \Lambda^{\circ} - Lc^{\frac{1}{2}}$$

حيث L يسمى معامل كولراوش . فإذا كانت النتائج المدونة أدناه قد تم الحصول عليها للمحلول المائي من KCl أوجد قيمة L التجريبية ثم أوجد قيمته النظرية التي يمكن أن تعطىها معادلة أونساكر (33) .

$c \text{ (mol dm}^{-3} \text{)}$	0.001	0.005	0.010	0.020
$\Lambda \text{ (} \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{)}$	146.9	143.5	141.2	138.2

الحل :

نرسم قيم التوصيل المولاري مقابل الجذر التربيعي لقيم التراكيز ماذا نحصل من هذا الرسم البياني ؟ الجواب نحصل على



(1) Λ° (التوصيل المولاري عند التركيز صفر وذلك بعد مد الخط البياني ليقطع محور

التوصيل المولاري ووجد أن: $\Lambda^\circ = 149.3 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$.

(2) L (معامل كولراوش) وذلك لأن ميل الخط البياني (الذي وجد أنه يساوي -79.14)

يساوي $-L$.

أي أن: $L = 79.14 (\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}) / \text{mol dm}^{-3})^{1/2}$

والآن عند مقارنة معادلة كولراوش مع معادلة أونساكر (3 - 165) يتبين أي

$$L = A + B\Lambda^\circ$$

لذ سنرى صحة ذلك، نأخذ قيم A , B من الجدول (13)، Λ° من الجدول (5) وهي:

$$A = 60.2 (\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}) / (\text{mol dm}^{-3})^{1/2}$$

$$B = 0.229 (\text{mol dm}^{-3})^{-1/2}, \quad \Lambda^\circ = 149.8 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$$

وإذن سيكون:

$$A + B\Lambda^\circ = 60.2 + (0.229) (149.8)$$

$$= 94.4 (\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}) / (\text{mol dm}^{-3})^{1/2}$$

وعندئذ فإن القيمة النظرية لمعامل كولراوش حسب ما تعطيه معادلة أونساكر هي $L = 94.0 (\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}) / (\text{mol dm}^{-3})^{1/2}$ وهذه النتيجة لا أس بها إذا أخذنا بنظر الاعتبار الصعوبات النظرية التي يمكن مواجهتها عند التعامل مع أنظمة في غاية التعقيد نظراً لتعدد التأثيرات المتبادلة بين الأيونات .

تغير التوصيل المولاري مع درجة الحرارة :

The Variation of molar conductivity with temperature :

بصورة عامة تزداد التوصيلات المولارية للالكتروليتات والأيونات بازدياد درجة الحرارة. ويمكن تقدير اعتمادية التوصيل المولاري الأيوني λ_i (للأيون i) على درجة الحرارة وذلك بتعويض في المعادلة :

$$u_i = \frac{e|z_i|}{6\pi r_i \eta}$$

$$\lambda_i = u_i |z_i| F \quad \text{والمعادلة التالية :}$$

لنحصل على :

$$\lambda_i = \frac{e z_i^2 F}{6\pi r_i \eta} \quad \dots\dots (34)$$

وبأخذ لوغاريتم الطرفين نكتب :

$$\ln \lambda_i = \ln \frac{e z_i^2 F}{6\pi r_i \eta} - \ln \eta \quad \dots\dots (35)$$

وبأخذ التفاضل لطرفي المعادلة (65) نسبة إلى درجة الحرارة T يتبع لنا:

$$\frac{d \ln \lambda_i}{dT} = - \frac{d \ln \eta}{dT} = - \frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dT} \quad \dots\dots (36)$$

ولتأخذ قيم معامل اللزوجة للماء (عند 1 atm) المدونة أدناه :

Temp درجة الحرارة	297 K	298 K	299 K
$\eta (10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1})$	0.9111	0.8904	0.8705

لنرى ما تعطيه معادلة (36) للماء عند درجة حرارة 25°C أي :

$$\frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dT} = \frac{1}{(0.8904)} \frac{(0.8705 - 0.9111)}{2K} = -0.023 \text{ K}^{-1}$$

وهكذا تتنبأ معادلة (3 - 168) بأن $\frac{d \ln \lambda_i}{dT} = 0.023 \text{ K}^{-1}$ في الماء عند درجة حرارة 25°C وهذه القيمة مقبولة عند مقارنتها مع القيم العملية التي تتراوح من 0.018 K^{-1} إلى 0.022 K^{-1} لمعظم الأيونات في الماء عند 25°C (باستثناء أيوني H_3O^+ , OH^- التي تكون القيم لها 0.014 K^{-1} و 0.016 K^{-1} على التوالي .

تطبيقات على قياسات التوصيل :

Application of Conductance measurements :

حالياً تركزت استخداماتنا لقياسات التوصيل من أجل دراسة طبيعة الالكتروليتات في المحلول . وستتطرق هنا إلى عدد من التطبيقات على قياسات التوصيل لبعض من المسائل الكيميائية .

أولاً: تعيين قابلية الذوبان للأملاح الشحيحة الذوبان :

Determination of Solubilities of Sparingly Soluble Salts :

هناك العديد من الأملاح التي يكون ذوبانها في الماء شحيحاً مثل AgCl و PbS والنخ . وهو الأمر الذي يجعل من استخدام طريقة التحلل الكيميائي لإيجاد قابليات ذوبانها ليس أمراً سهلاً . وفي الوقت نفسه تساعدنا قياسات التوصيل لمحلول مشبع من هذا النوع من الأملاح من الحصول على معلومات عن تركيز الأيونات المكونة للملح . فلنأخذ AgCl مثلاً لنا :

وجدت k (التوصيلية) عند درجة حرارة 25°C للملح بأنها تساوي $2.28 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ (هذه التوصيلية يحصل عليها من من توصيلية المحلول K_{Soln} مطروحاً منها توصيلية الماء K_{Water} أي أن : $K_{\text{AgCl}} = K_{\text{Soln}} - K_{\text{Water}}$.

أما التوصيل المولاري عند التخفيف اللانهائي Λ° فيتم الحصول عليه من قياسات تجري على الالكتروليتات لها قابلية على الذوبان: وهكذا فإن :

$$\Lambda^\circ = \lambda^\circ_{\text{Ag}} + \lambda^\circ_{\text{Cl}^-}$$

$$= 6.192 \times 10^{-3} + 7.635 \times 10^{-3} = 13.827 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

وبما أن قابلية الذوبان لـ AgCl شحيحة لذا يكون التوصيل المولاري Λ لمحلول مشبع من هذا الملح لا يختلف كثيراً عن التوصيل المولاري له عند التخفيف اللانهائي أي :

$$\Lambda = \frac{10^3 k}{c} = \Lambda^\circ$$

أو أن :

$$c = \frac{10^3 k}{\Lambda^\circ} = \frac{10^3 (2.28 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1})}{(13.827 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1})} = 1.65 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

وعندئذ يمكننا أن نحسب ثابت حاصل الإذابة الكلاسيكي K_3 كما يلي :

$$K_3 = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = c^2$$

$$= (1.65 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})^2 = 2.72 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

أما ثابت حاصل الإذابة الترموديناميكي K_{th} فيعطي بالمعادلة التالية :

$$K_{th} = a(\text{Ag}^+) a(\text{Cl}^-) = \gamma_+^2 [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

وهنا يمكن اعتبار الثابت الكلاسيكي عملياً مساوياً للثابت الترموديناميكي لأنه عندما يكون المحلول مخفف جداً فإن معدل معامل الفعالية الأيونية γ_+ يمكن اعتبارها مساوية لوحد .

ثانياً : تعيين الحاصل الأيوني للماء : Determination of ionic product water :

وجد أن أقل توصيلية (عند درجة حرارة 25°C) يمكن الحصول عليها مع الماء النقي جيداً هي $5.5 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ وهي تعزي لتركيز التوازن الأيوني H_3O^+ , OH^- . أم

التوصيل المولاري عند التخفيف اللانهائي Λ° فتعطي كالاتي :

$$\Lambda^\circ = \lambda^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda^\circ_{\text{OH}^-}$$

$$= (34.96 \times 10^{-3}) + (19.91 \times 10^{-3}) = 54.87 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

وعلى اعتبار الماء محلولاً مخففاً جداً للأيونات H_3O^+ و OH^- يمكننا عندئذ نكتب :

$$\Lambda = \frac{\Lambda^\circ}{c} = \frac{10^{-3} k}{c}$$

$$c = \frac{10^{-3} (5.5 \times 10^6 \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1})}{(54.87 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1})} \cdot 1.002 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

وعندئذ يتعين الحصول الأيوني K_w للماء كالاتي :

$$k_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = c^2$$

$$= (1.002 \times 10^{-7})^2 = 1.004 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

ويمكن استخدام قيم الانتقال الكهربائي الأيوني لكل من OH^- , H_3O^+ لتعيين الحاصل

الأيوني للماء وكالاتي : نستخدم معادلة 3 - 128

$$k = (z_+ u_+ v_+ + |z_-| u_- v_-) cF$$

وبالنسبة لأيوني OH^- , H_3O^+ يكون : $v_+ = v_- = 1$, $z_+ = |z_-| = 1$

ولذا نختزل المعادلة أعلاه إلى الصيغة التالية :

$$k = (u_+ + u_-) cF$$

نحصل على قيم u_{OH^-} , $u_{\text{H}_3\text{O}^+}$ وعندئذ يكون :

$$5.5 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1} = [(36.23 \times 10^{-8} + 20.64 \times 10^{-8}) v^{-1} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}]$$

$$(c) (96493 \text{ Coulomb mol}^{-1})$$

ومنها نحصل على :

$$c = 1.002 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-3} = 1.002 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

وسيكون الحاصل الأيوني (مثلها هو مذكور أعلاه) :

$$k_{\omega} = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = (1.002 \times 10^{-7})^2 \\ = 1.004 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

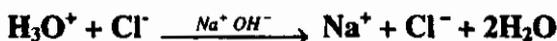
ثالثاً : المعايرات بواسطة قياس التوصيل الكهربائي : Conductometric Titrations

تمتاز هذه الطريقة عن طرق المعايرة التي تستخدم دلائل يكون الأخيرة تعتمد على تغير اللون لذا فإن وجود أي مؤثر يعمل على حجب هذا اللون كما هو الحال في المحاليل الغروية أو المحاليل الشديدة التلون سيؤدي إلى ظهور خطأ في نتيجة التحليل إضافة إلى ذلك قد يأتي الخطأ من الشخص المحلل نفسه الذي يعتمد على بصره في تمييز اللون .

إن التغير الحاصل في قيم التوصيلية الكهربائية k عند إضافة المادة المعايرة يعتبر طريقة جيدة لمتابعة عمليات المعايرة . وبصورة عامة تظهر نقطة التعادل عندما يحصل تغير مفاجئ في انحدار المنحني المرسوم بين قيم التوصيلية الكهربائية وبين حجم المادة المعايرة . وبصورة عامة تعتمد الخطوط البيانية على طبيعة المواد المتفاعلة في عمليات المعايرة . ولنأخذ بعض الأمثلة :

(أ) معايرات الحامض - القاعدة :

نأخذ معايرة حامض قوي كحامض الهيدروكلوريك مقابل قاعدة قوية مثل هيدروكسيد الصوديوم فعند إضافة القاعدة وهي المادة المعايرة من السحاحة إلى محلول الحامض فسوف نلاحظ انخفاضاً في التوصيلية الكهربائية للمحلول الحامضي وذلك بسبب استبدال أيونات H_3O^+ العالية التوصيلية الموجودة في المحلول في البداية بأيونات Na^+ ذات التوصيلية المنخفضة في حين يبقى تركيز أيونات Cl^- ثابتاً حسب المعادلة التالية :



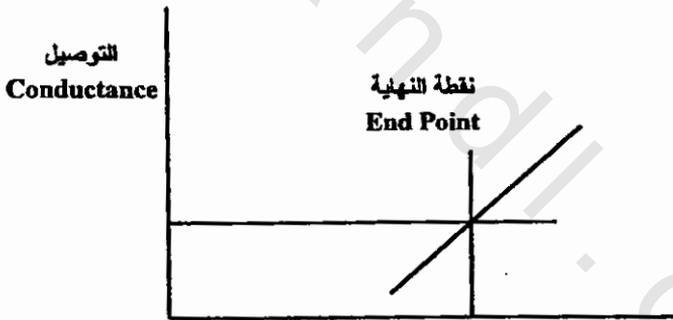
وباستمرار المعايرة تنخفض توصيلية المحلول حتى تصل إلى أقل وذلك عندما يتم التخلص من جميع أيونات H_3O^+ في المحلول . وبعد ذلك فإن إضافة أخرى من القاعدة ستؤدي إلى زيادة التوصيلية وذلك بسبب وجود زيادة في أيونات OH^- العالية التوصيلية .

(ب) معايرة تفاعلات الترسيب :

يمكن متابعة هذا النوع من التفاعلات بنجاح عن طريق قياس التوصيلية الكهربائية ولتأخذ مثال معايرة نترات الفضة مقابل كلوريد البوتاسيوم والذي يعبر عنه بالمعادلة التالية :



وكما هو واضح من المعادلة ، تبقى التوصيلية الكهربائية للمحلول في المراحل المبكرة من التفاعل تقريباً ثابتة ، حيث أن التوصيلية لأيونات Cl^- مقارنة لتوصيلية أيونات NO_3^- إضافة إلى ذلك تعتبر توصيلية الراسب الشحيح الذويان $AgCl$ صغيرة يمكن إهمالها ، وبعد نقطة النهاية وعند إضافة زيادة من محلول نترات الفضة التي تعتبر الكتروليتياً قوياً تظهر زيادة حادة في التوصيلية الكهربائية . وبصورة مشابهة يمكن إنجاز المعايرات بين كبريتات المغنيسيوم ونترات الفضة وكذلك بين كبريتات الفضة وكلوريد الباريوم .



الشكل معايرة التوصيل لتفاعل الترسيب

رابعاً : تطبيقات أخرى :

استخدمت قياسات التوصيل في مجالات أخرى مثل دراسة تكوين المعقدات حيث حاول فرنر Werner بالاعتماد على قياسات التوصيل المولاري عند التخفيف اللانهائي أن يقدم صورة عن تراكيب العديد من الأيونات المعقدة ، حيث اعتبر هذا النوع من التوصيل خاصية مميزة لعدد الأيونات المشتركة في بناء الالكتروليت .

الالكتروليتات الغروية : Colloidal Electrolytes :

تعرف المحاليل بصورة عامة بأنها تتكون من الحالة المشتتة Dispersed Phase ويقصد

بها الدقائق الغروية ووسط التشتت **Dispersion Medium** وهو الحالة أو الطور الذي فيه تشتت الدقائق الغروية وندون أدناه التصنيف الشائع للمحاليل الغروية ويوجد أيضًا تعابير مستخدمة في هذا المجال لوصف ميل الدقائق الغروية للمذيب وهي :

1- غرويات محبة أو ميالة للمذيب **Lyophilic**

2- غرويات كارهة (أو باعدة للمذيب) **Lyophobic** .

فإذا كان المذيب هو الماء فالتسمية تصبح للأول غروي محب للماء **Hydrophilic** ولثاني غروي كاره للماء **Hydrophobic** . ومما ينبغي الإشارة إليه هنا هو أن هذا التمييز في ميل الدقائق الغروية للمذيب لا يمكن اعتباره تصنيف حاد بين الغرويات لأن معظم الغرويات لها جزء محب للمذيب وآخر كاره له .

وإن العديد من الخواص الفريدة للغرويات تأتي من كون الغرويات تمتلك سطح مشحون **Charged Surface** فبالمقارنة مع المواد الكيميائية العادية التي يمكن أن تمتلك من الشحنات إلى ثلاث أو أربع شحنات .

في حين يمكن أن يكون هناك مئات الشحنات في الغرويات. إن هذا السطح المشحون سيكون له التأثير الكبير في سلوك الدقائق الغروية في المحلول العالق. وخاصة عندما يكون هناك مجال كهربائي. وإن السطح في الغرويات يكتسب شحنة بأحد الطرق الثلاث التالية :

أنواع الأنظمة الغروية

الطور المتشتت	وسط التشتت	الاسم	أمثلة
سائل	غاز	ايروسول سائل	الضباب، والرذاذ السائل
صلب	غاز	ايروسول صلب	الدخان، والغبار
صلب	سائل	رغوة (Foam)	الرغوة فوق محلول الصابون، الرغوة فوق البيرة
سائل	سائل	مستحلب	الحليب، الصبغ

الطور المتشتت	وسط التشتت	الاسم	أمثلة
صلب	سائل	الصول (Sol) والغرويات العالقة أو العجينة (Paste)	صول AgI معجون الأسنان
غاز	صلب	الرغوة الصلبة	البوليستايرون أو البولي يورثان المتمد
سائل	صلب	جل (Gel) (مستحلب صلب)	اللؤلؤ، الأوبال (حجر كريم) والهلام (أو الجلي Jelly)
صلب	صلب	العالق الصلب	اللدائن الملونة (Pigmented Plastics)

(1) الامتزاز التفضيلي للأيونات : Preferential adsorption of ions :

يمكن توضيح هذه الطريقة بوضع الغروي مثل AgI يوديد الفضة في محلول يحوي HI وهنا سيفضل الغروي AgI على امتزاز أيونات I⁻ ليعطي سطحًا مشحونًا بشحنة أما إذا وضعنا الغروي AgI في محلول AgNO₃ فإن الغروي سيقوم بامتزاز أيونات Ag⁺ ليؤدي إلى سطح موجب الشحنة .

(2) طريقة التآين أو التفاعلات الكيميائية :

Ionization Method or Chemical Reactions :

توضح هذه الطريقة بواسطة البروتينات التي تمتلك مجاميع كربوكسيلية (-COOH) أو أمينية -NH₂ ، فإذا كان البروتون يحوي مجموعة كربوكسيلية في تركيبه. فإن هذه المجموعة ستأين عند محلول ذي pH عالية لتعطي (-COO) وبذلك يتج عن ذلك سطح مشحون .

وبنفس الطريقة إذا كانت المجموعة الموجودة هي أمينية فإنه في محلول عند pH منخفضة حيث هناك زيادة في البروتونات H⁺ الحامضية تتفاعل أيونات H⁺ مع المجموعة الأمينية

ليتكون (NH_3^+) - الذي سيكسب الغروي سطحًا مشحونًا. والمهم في هذا المثال أن البروتينات تحوي المجموعتين (أي الكربوكسيلية والأمينية). فعند pH واطئة ستظهر المجموعة الأمينية بشكل NH_3^+ - فإن مجموعة الأمين تبقى على حالها وتظهر مجموعة الكربوكسيل بشكل (COO^-).

(3) طريقة امتزاز المذيب أو أية مادة قطبية أخرى في المحلول :

فمثلاً لو افترضنا غروياً متشتت في وسط مائي وأيضاً افترضنا أن هذا الغروي يمتاز بعض من المذيب الماء نتيجة لجذبة النهايات الموجبة من جزئته الماء والنهايات الموجبة هنا تكون الهيدروجين على اعتبار إنها جزئياً موجبة الشحنة لأن الأوكسجين له ساليه كهربائية أعلى وبذا فهي جزئياً سالبة الشحنة . وهنا سؤال يطرح نفسه هو : ما هو تأثير هذه الشحنة على توزيع الأيونات المجاورة لهذا السطح ؟ والجواب : على ذلك هو أنه إذا كان السطح سالب الشحنة فإنه يوجد ميل للأيونات الموجبة من وسط التشتت لتنظيم نفسها قريباً من السطح في حين تبعد عنه الأيونات السالبة. وهذا التنظيم سيؤدي إلى تكوين الطبقة المزدوجة الكهربائية **Electric Double Layer** ويمكن تصور هذه الطبقة المزدوجة على أساس أنها تتكون من طبقة من أيونات أكثر ارتباطاً بسطح غروي (وتدعى بالطبقة الارتباطية **Bound Layer**) ومن منطقة الأيونات المتشرة (**Diffuse Region of Ions**) خارج الطبقة الارتباطية .

إن وجود الشحنات على أو بالقرب من السطح الغروي سيؤدي إلى نشوء جهد كهربائي بين سطح الدقائق الغروية ومادة وسط التشتت. أما تشخيص التغير في هذا الجهد الكهربائي فليس بالأمر اليسير .

الأسئلة

- 1- اكتب مقالاً علمياً تفصيلياً عن علاقة الانتقال الكهربائي الأيوني بالانتشار واللزوجة .
- 2- أشرح شرحاً وافياً إعداد انتقال الأيونات .
- 3- تكلم بالتفصيل عن طرق قياس أعداد الانتقال .
- 4- وضح بالشرح الوافي تغير التوصيل مع التركيز .
- 5- بين بالشرح كيفية تغيير التوصيل المولاري مع درجة الحرارة .
- 6- اكتب مذكرات علمية عن كل مما يأتي:
 - أ- تعيين قابلية الذوبان للأملاح الشحيحة الذوبان .
 - ب- تعيين الحاصل الأيوني للماء .
 - ج- المعايير بواسطة قياس التوصيل الكهربائي .
 - د - الالكتروليتات الغروية .