الباب الخامس :

التوصيل الكهربائي في الالكتروليتات
Electric Conductance in Electrolytes

مقدمـــة

التحـلل الكهربائي

قياس التوصيلية للالكتروليت

التوصيل المكافئ والمولاري

التوصيل المولاري للأيونات

الحصول علي A° لالكتروليت ضعيف

درجة تفكك الالكتروليتات في المحلول

الانتقالات الكهربائية للأيونات

الانتقال الكهربائي للأيونات وعلاقته بالخواص الانتقالية للالكتروليت

التوصيلية والانتقال الكهربائي الأيوني

الأسئلـــة

الباب الخامس :

التوصيل الكهربائي في الالكتروليتات
Electric Conductance in Electrolytes

مقدمة :

يعتبر التوصيل الكهربائي ظاهرة انتقالية فيها تنتقل الشحنة الكهربائية (الموجودة بشكل الكترونات أو أيونات) خلال النظام .

ويعرف التيار الكهربائي (I) على أساس أنه سرعة جريان الشحنة خلال مادة موصلة أي أن :-

$$I \equiv dQ / dt \qquad \ldots\ldots (1)$$

حيث dQ تمثل الشحنة المارة خلال مقطع عرضي لموصل في زمن dt أما كثافة أو تركيز التيار الكهربائي (j) فتعرف بأنها تمثل التيار الكهربائي بوحدة المساحة أي أن :-

$$j = I / A \qquad \ldots\ldots (2)$$

حيث أن A مساحة المقطع العرضي للموصل .

ويعود جريان الشحنة هنا إلى وجود مجال كهربائي في الموصل الناقل للتيار ويمكن عندئذ تحديد التوصيلية Conductivity (أو ما تعرف بالتوصيل النوعي Specific Conductance) لمادة كما يلي :-

$$k \equiv j / E \qquad \ldots\ldots (3)$$

حيث E تمثل مقدار المجال الكهربائي Electric Field وإن مقلوب التوصيلية يعطي المقاومة Resistivity (r) وتعرف أيضًا بالمقاومة النوعية Specific Resistance) أي أن :-

$$r \equiv 1 / k \qquad \ldots\ldots (4)$$

والآن إذا أخذنا اتجاه المجال الكهربائي للموصل على طول الاحداثي x فيمكننا كتابة مقدار المجال الكهربائي كما يلي :-

$$E = - d\Ø / dx \qquad \ldots\ldots (5)$$

حيث ø تمثل الجهد الكهربائي Electric Potential عند نقطة ما من الموصل. وإذا عوضنا في معادلة (3) عن E في معادلة (5) وعن j في معادلة (2) فسوف نحصل على :

$$K = \frac{(I / A)}{(- d\Ø / dx)} \qquad \ldots\ldots (6)$$

والآن نعوض في هذه المعادلة عن التيار الكهربائي (I) من معادلة (1) ومن ثم نقوم بترتيب النتيجة لنصل إلى :-

$$\frac{d\Ø}{dt} = - k A \frac{d\Ø}{dx} \qquad \ldots\ldots (7)$$

وهذه المعادلة تسمى معادلة انتقال الشحنة الكهربائية ، تبين وجود جريان للتيار في الموصل فقط عندما يكون هناك تغير في الجهد الكهربائي في الموصل مثل هذا التغير يمكن الحصول عليه بربط كل من نهايتي الموصل إلى أحد قطبي بطارية كهربائية . والآن إذا كان الموصل متجانس التركيب ومنتظمًا أي له مقطع عرضي ثابت مساحته A عندئذ ستكون كثافة التيار j ثابتة عند أية نقطة من الموصل .

وستكون شدة المجال E ثابتة أيضًا عند أية نقطة وأن المعادلة (4) تتكامل لتعطي :-

$$k = \int_{\phi 1}^{\phi 2} d\phi = - E \int_{x1}^{x2} dx \qquad , \qquad \phi_2 - \phi_1 = - E (x_2 - x_1)$$

$$\Delta ø = - E (\Delta x) \quad , \quad E = - \frac{\Delta \phi}{\Delta x}$$

وعندئذ يمكن كتابة معادلة (6) بالصيغة التالية :-

$$k = \frac{I / A}{(- \Delta \phi) / \Delta x} \qquad \ldots\ldots (8)$$

وإذا جعلنا Δx مساوية إلى l أي طول الموصل عندئذ بعد ترتيب معادلة (8) نحصل على مقدار فرق الجهد ($| \Delta ø |$) كما يلي :-

$$| \Delta ø | = \frac{I \ l}{k \ A} \qquad \ldots\ldots (9)$$

أو باستخدام معادلة (4) تصبح معادلة (9) كالآتي :-

$$| \Delta ø | = \left(r \frac{l}{A} \right) I \qquad \ldots\ldots (10)$$

أما المقاومة (R) للموصل فتحدد بالمعادلة الرياضية التالية :-

$$R = \frac{\Delta \phi}{I} \qquad \ldots\ldots (11)$$

وباستخدام معادلتي (9) , (10) تصبح معادلة (11) بالشكل التالي :-

$$R = r \quad \frac{I}{A} \qquad \ldots\ldots (12)$$

$$R = \frac{I}{k} \quad \frac{l}{A} \qquad \ldots\ldots (13)$$

أما مقلوب المقاومة فتمثل التوصيل (L) أي أن :-

$$L = \frac{1}{R} = k \ \frac{A}{l} \qquad \ldots\ldots (14)$$

أما الوحدات الدولية للمقاومة (R) هي أوم Ohm (يرمز لها " أوميجا " Ω , Omega) أما للمقاومة النوعية (r) فهي Ω m وللتوصيلية k (التوصيل النوعي) تكون $\Omega^{-1} m^{-1}$ (تكتب الوحدة Ω^{-1} أحيانًا بالشكل Mho (معكوس أوم Ohm) وأحيانًا تدعي

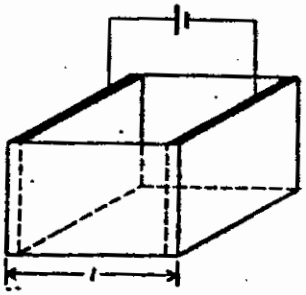
سيمنس (Siemens, (S)). والتوصلية k تعتمد على تركيب الموصل وليس على أبعاده .

في حين تعتمد المقاومة R (ومقلوبها التوصيل L) على أبعاد الموصل والمادة المكونة له حيث تزداد R مع زيادة طول الموصل وتقل مع زيادة مساحة المقطع العرضي للموصل وللعديد من المواد تكون التوصيلية k (في معادلة (3)) غير معتمدة على مقدار المجال الكهربائي E المسلط وبالتالي فهي لا تعتمد على مقدار كثافة التيار j . ويقال عن مثل هذه المواد بأنها تخضع لقانون أوم الذي ينص على أن التوصيلية k تبقى ثابتة عند تغير E .

وتبين أن المعادن تخضع لقانون أوم وكذلك محاليل الالكتروليتات شريطة أن لا يكون E عالية جدًا . ومما يؤسف له أن بعض الكتب تؤكد . أن قانون أوم هو معادلة (11) والحقيقة أن هذه المعادلة هي ببساطة تعريفًا للمقاومة R وهذا التعريف يطبق على كل المواد. في حين أن قانون أوم هو النص الذي فيه تكون R غير معتمدة على ا Δø ا (أو على I) ولا يطبق على جميع المواد. فأشباه الموصلات والعوازل لا تخضع بصورة عامة لقانون أوم والتوصيلية لمثل هذه المواد تزداد مع زيادة فرق الجهد المسلط (ا Δø ا) .

التحلل الكهربائي: Electrolysis :

يبين الشكل التالي. وجود قطبين معدنيين عند نهايتي خلية مملؤة بمحلول الكتروليتي ويسلط فرق جهد على القطبين وذلك بعد ربطها إلى بطارية بواسطة أسلاك معدنية .



خلية التحليل الكهربائي

تقوم الالكترونات بنقل التيار خلال الأسلاك والأقطاب المعدنية. في حين تقوم الأيونات بنقل التيار خلال المحلول. ويحدث تفاعل كيميائي كهربائي عند منقطة تلامس

قطب بالمحلول. هذا التفاعل ينقل الالكترونات أما من أو إلى القطب. وبذا يسمح للشحنة بالجريان كليًا ضمن الدائرة الكهربائية. فإذا كان القطبان المعدنيان هنا نحاسًا والمحلول الالكتروليتي هو كبريتات النحاس. فتفاعلات القطبين هما :

$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu$$

$$Cu \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2e^-$$

ومنها يتضح أنه لترسيب مكافئ واحد من النحاس من المحلول يتطلب جريان 2N من الالكترونات خلال الدائرة الكهربائية حيث N هو عدد أفوجادروا من الالكترونات .

وعند بقاء التيار I ثابتًا فإن الشحنة المارة Q تساوي التيار في الزمن ومن القياسات العملية وجد أنه يتطلب مرور شحنة مقدارها 192.986 كولوم من أجل ترسيب مكافئ واحد من النحاس لذا فإن مقدار الشحنة الكلية لعدد أفوجادروا من الالكترونات يكون 96.493 كولوم وهذه القيمة تسمى بثابت (أو عدد) فراداي (F).

وبصورة عامة. من أجل ترسيب مكافئ واحد من معدن B من محلول يحتوي على الأيون B^{a+} يتطلب جريان aN من الالكترونات وهكذا فإن الوزن المترسب ω لمعدن بواسطة الشحنة المارة Q يساوي .

$$w = (Q / aF)\ e \qquad \ldots\ldots (15)$$

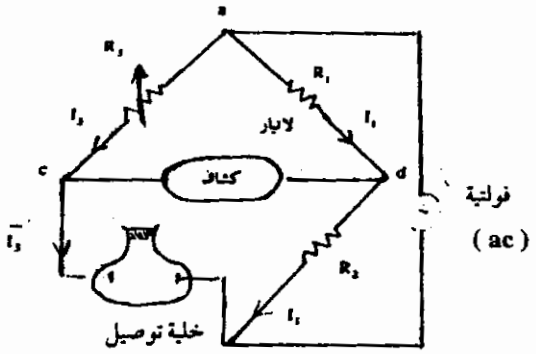
حيث e يمثل الوزن المكافئ للمعدن. وهذه المعادلة تتضمن قوانين فرداي في التحلل الكهربائي :

قياس التوصيلية للالكتروليت :

Measurements of Conductivity of Electrolyte :-

يمكن الحصول على التوصيلية أي التوصيل النوعي لمحلول الكتروليتي بواسطة معادلة (13) من المقاومة R لموصل الكتروليتي معلوم الأبعاد (معلوم A, l) . أما المقاومة لمحلول الكتروليتي فيمكن قياسها باستخدام قنطرة ويستن Wheatstone Bridge الموضحة

في الشكل التالي :



قياس التوصيلية لمحلول الكتروليتي

والقياس هنا يتضمن تنظيم مقاومة متغيرة (R_3) حتى نضمن عدم مرور التيار خلال الكشاف Detector بين النقطتين c , d. هذا يعني أن الجهد عند هاتين النقطتين يكون متساويًا. وحسب معادلة (13) يكون عندنا :

$$I \Delta\phi I_{ad} = I_1 R_1 \quad , \quad I \Delta\phi I_{ac} = I_3 R_3 \quad , \quad I \Delta\phi I_{db} = I_1 R_2 \quad , \quad I \Delta\phi I_{cb} = I_3 R$$

وبما أن $\phi_d = \phi_c$ فيكون عندنا :

$$I \Delta\phi I_{ac} = I \Delta\phi I_{ad} \qquad , \qquad I \Delta\phi I_{cb} = I \Delta\phi I_{db}$$

وبذلك نحصل على :

$$I_3 R_3 = I_1 R_1 \qquad \ldots\ldots (16)$$

$$I_3 R = I_1 R_2 \qquad \ldots\ldots (17)$$

وبقسمة معادلة (17) على معادلة (16) ينتج لنا :

$$\frac{R}{R_3} = \frac{R_2}{R_1} \qquad \ldots\ldots (18)$$

والتي نحصل منها على المقاومة (R) للمحلول الالكتروليتي ثم نستخدم معادلة (13) لإيجاد التوصيلية (k) .

$$k = \frac{1}{R} \cdot \frac{1}{A}$$

حيث l تمثل المسافة بين القطبين أما A فهي مساحة القطب .

ويعرف ثابت خلية التوصيل والذي نرمز له K_{cell} على أساس أنه يساوي $\frac{1}{A}$ وهكذا نكتب معادلة (13) لخلية التوصيل بالشكل التالي :

$$k = K_{Cell} / R \qquad \ldots\ldots (19)$$

وبما أن التوصيل L هو مقلوب المقاومة R عندئذ يمكننا كتابة معادلة (19) بالصيغة التالية :-

$$k = K_{cell} L \qquad \ldots\ldots (20)$$

ومن الشيء المهم والضروري ذكره هنا هو وجوب استخدام مذيب نقي جدًا في قياسات التوصيل لأن وجود كميات صغيرة جدًا من الشوائب ستسبب تأثيرًا كبيرًا في التوصيلية. وإضافة إلى ذلك. من أجل الحصول على k لاكتروليت يجب طرح توصيلية المذيب النقي من توصيلية المحلول .

مثال (1) :

تيار مقداره أمبير واحد يمر في سلك معدني. ما هو عدد الالكترونات المارة خلال مقطع عرضي من السلك في زمن قدرة ثانية واحدة ..

الحل :-

مقدار الشحنة المارة (أو كمية الكهربائية) = التيار × الزمن

= (1 أمبير) × (1 ثانية) = 1 كولوم

وبما أن الشحنة التي مقدارها 96.493 كولوم تسبب في جريان N من الالكترونات عندئذ من عدد الالكترونات المارة نتيجة لمرور شحنة لكهربائية مقدارها كولوم واحد هي :

$$\frac{(1 \text{ كولوم})\,(6.023 \times 10^{23} \text{ الكترون})}{(96493 \text{ كولوم})} = 6.2 \times 10^{18} \text{ الكترون}$$

مثـــال (2) :

كم هو الزمن اللازم لطلاء صفيحة ذات مساحة $25\ cm^2$ بطبقة من النحاس بسمك $0.0\ mm$ مستخدمين تيار ثابت مقداره ($0.5\ Amp$). علمًا أن كثافة النحاس تساوي $8.96\ g\ cm^{-3}$.

الحـــل :

كتلة النحاس (ω) يمكن إيجادها من حجم وكثافة النحاس أي :

$$\omega = (25\ cm^2 \times 0.01\ cm)(8.96\ g\ cm^{-3}) = 2.24\ g .$$

والآن نستخدم معادلة (15) :

$$\omega = \frac{Q \times e}{aF} = \frac{I \times t \times e}{aF} \qquad \therefore 2.24 = \frac{0.5 \times t \times 63.5}{2 \times 96493}$$

$$t = 13616\ s = 3\ hr \text{ and } 47\ min$$

مثـــال (3) :

محلول $0.1\ M$ من كلوريد البوتاسيوم يمتلك توصيل نوعي مقداره $0.01289\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ ما هو التوصيل والمقاومة لخلية توصيل التي تكون فيها المساحة الفعالة للأقطاب تساوي $2.037\ cm^2$ والمسافة الفاصلة بين الأقطاب هي $0.531\ cm$.

الحـــل :

$$\text{ثابت الخلية } K_{cell} = \frac{\text{المسافة بين القطبين}}{\text{المساحة الفعالة للأقطاب}} = \frac{0.531}{2.037} = 0.62\ cm^{-1}$$

والآن نستخدم المعادلة (19) :-

$$k = \frac{K_{cell}}{R} \qquad \therefore 0.01289\ \Omega^{-1}\ cm^{-1} = \frac{0.26\ cm^{-1}}{R} \qquad \therefore R = 20.17\ \Omega$$

$$L\ (\text{التوصيل}) = \frac{1}{R} = \frac{1}{20.17} = 0.0495\ \Omega^{-1}$$

التوصيل المكافئ والمولاري : Equivalent and Molar Conductances

يعرف التوصيل المكافئ لاكتروليت والذي يرمز له عادة بالرمز Λ_{eq} لامدا Lambda ، بأنه توصيل حجم محلول حاوٍ على مكافئ غرامي واحد من الالكتروليت ويعبر عنه بالمعادلة التالية :

$$\Lambda_{eq} = 10^{-3} \; K / C \qquad \ldots\ldots (21)$$

حيث تشير c إلى التركيز بوحدات مكافئات بالديسيمتر المكعب ($Equiv.\ dm^{-3}$) أما وحدات التوصيلية k فهي $\Omega^{-1}\ m^{-1}$ أما الرقم 10^{-3} فهو يحول الديسيمتر (dm) المكعب إلى متر (m) مكعب. وعندئذ تكون وحدات Λ_{eq} بـ $\Omega^{-1}\ m^2\ Equiv.^{-1}$ (أما إذا التركيز معطي بوحدات $Equiv.\ m^{-3}$ والتوصيلية بـ $\Omega^{-1}\ m^{-1}$ فلا حاجة إذن لرقم التحويل (10^{-3}) في المعادلة (25) .

ما المقصود بالمكافيء (Equivalent) ؟ المكافيء هو تلك الكمية من المادة التي تعطي أو تستخدم عدد أفوجادروا من الالكترونات في تفاعل. أو التي تعطي أو تستخدم عدد أفوجادروا من البروتونات أو أيونات الهيدروكسيل في تفاعلات التعادل .

مثال (4) :

إذا كانت توصيلية محلول 0.1 M من HCl عند 298 K تساوي $0.4112\ \Omega^{-1}\ m^{-1}$ احسب Λ_{eq} .

الحل :

إن مولارية محلول HCl تساوي عياراته (واحد عيارية تساوي مكافيء واحد مذاب في الديسيمتر المكعب من المحلول) والآن نستخدم معادلة (25) .

$$\Lambda_{eq} = \frac{(10^{-3}\ m^3\ dm^{-3})(0.4112 \Omega^{-1}\ m^{-1})}{(0.1 equiv.dm^{-3})} = 0.04112\ \Omega^{-1}\ m^2\ equiv.^{-1}$$

وأوضحت القياسات العلمية بأن Λ_{eq} تزداد كلما أقل التركيز. وتصل إلى قيمتها العظمى

عندما يقترب التركيز من الصفر. ويرمز للتوصيل المكافي عندما يقترب التركيز من الصفر (أي عند التخفيف اللانهائي للمحلول)بالرمز Λ_{eq} .

والآن إذا كان التركيز c مقاسًا بوحدات مول باللتر (أو مول بالديسيمتر المكعب حيث أن $1\ liter = dm^3$) .

فإن التوصيل المحصل عليه من معادلة (21) يدعي بالتوصيل المولاري ويرمز له بـ Λ أي أن :

$$\Lambda = \frac{(10^{-3}\ m^3\ dm^{-3})(k\ \Omega^{-1}\ m^{-1})}{(c\ mol\ dm^{-3})} \qquad \ldots\ldots (22)$$

أما وحدات A فتكون $\Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$

ويرمز للتوصيل المولاري عند التخفيف اللانهائي (عندما يقترب التركيز من الصفر) بالرمز Λ° .

مثـال (5) :

خلية تحوي محلول لكلوريد البوتاسيوم ذو تركيز $0.1\ mol\ dm^{-3}$ ويمتلك توصيل مولاري مقداره $129\ \Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$. وقد تم قياس المقاومة وكانت تساوي $28.44\ \Omega$. وبعد ذلك تم ملئ نفس الخلية بمحلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم ذي تركيز $0.05\ mol\ dm^{-3}$ وكانت المقاومة تساوي $31.6\ \Omega$ احسب التوصيل المولاري لمحلول هيدروكسيد الصوديوم .

الحـل :

نستخدم معادلة (22)

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

$$(129 \times 10^{-4}\ \Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}) = \frac{(10^{-3}\ m^3\ dm^{-3})(k)}{(0.1\ mol\ dm^{-3})}$$

$$k = 129 \times 10^{-2}\ \Omega^{-1}\ m^{-1}$$

نستخدم معادلة (19)

$$k = K_{Cell} / R$$

$$(129 \times 10^{-2}\ \Omega^{-1}\ m^{-1}) = \frac{K_{cell}}{(28.44\Omega} \qquad \therefore\ K_{cell} = 36.7\ m^{-1}$$

والآن بالنسبة لمحلول NaOH نحاول أولاً إيجاد التوصيلية k

$$k = \frac{K_{cell}}{R} = \frac{36.7\,m^{-1}}{31.4\Omega} = 1.16\ \Omega^{-1}\ m^{-1}$$

$$\Lambda = \frac{(10^{-3}\ m^3\ dm^{-3})(1.16\ \Omega^{-1}\ m^{-1})}{(0.05\ mol\ dm^{-3})} = 2.32 \times 10^{-2}\ \Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$$

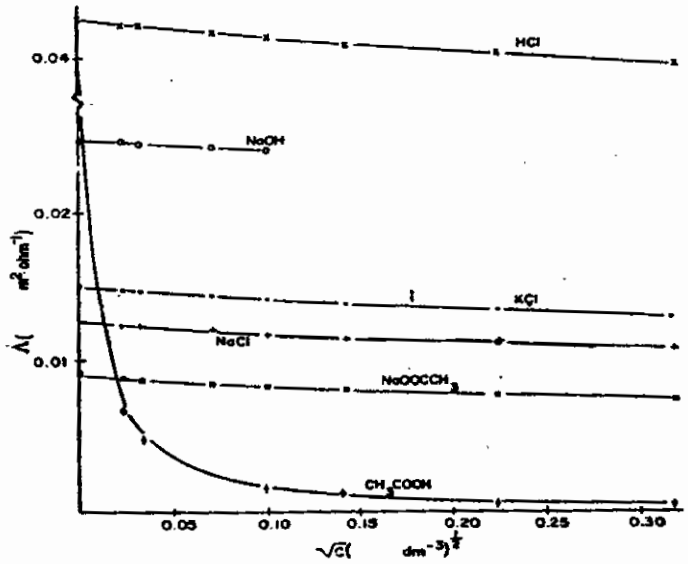
وإذا كان عندنا الكتروليت ذو الصيغة $M_{v_+} X_{v_-}$ عند تأينه تأينًا تامًا يعطي الأيونات M^{z+}, X^{z-} في المحلول. لهذا الالكتروليت نكتب ما يلي :

$$\Lambda_{eq} = \Lambda / (v_+)(z_+) \qquad \ldots\ldots (23)$$

فمثلاً إذا كان عندنا $Cu_3(PO_4)_2$ يكون هنا $v_+ = 3$, $z_+ = 2$ وعندئذ فإن :

$$\Lambda_{eg} = \Lambda / 6$$

ونقوم الآن برسم قيم التوصيل المولاري لبعض من الالكتروليتات (القوية والضعيفة) مقابل الجذر التربيعي لتراكيزها ($\sqrt{c}$) كما هو مبين في الشكل التالي . ولقد استخدمنا $\sqrt{c}$ بدلاً من c وذلك لجعل الخطوط البيانية خطية تقريبًا . إن امتداد الخطوط البيانية ليقطع المحور العمودي (محور التوصيل المولاري) أي عندما يكون التركيز مساويًا لصفر فإنه سيعطينا قيم مضبوطة لـ Λ^o للالكتروليتات القوية في حين لا تكون النتيجة دقيقة تمامًا مع الالكتروليتات الضعيفة وذلك يرجع إلى سرعة التغير المفاجئ للتوصيل المولاري مقابل التركيز عندما يقترب التركيز من الصفر كما هو واضح من الشكل السابق لذا يجب إيجاد طرق أخرى لتعيين Λ^o للالكتروليتات الضعيفة.



التوصيل المولاري للأيونات : Molar Conductance of Ions :

المعروف إن الالكتروليتات تقسم إلى نصفين: الكتروليتات قوية وأخرى ضعيفة فالاكتروليتات القوية يكون لها توصيلات عالية ويزداد بمقدار صغير عند التخفيف مثل المحاليل المائية للأملاح والأحماض والقواعد المعدنية .

أما الالكتروليتات الضعيفة يكون لها توصيلات منخفضة ويزداد زيادة كبيرة نسبيًا عند التخفيف مثل حامض الخليك والأمونيا أو المحاليل الأمينية . حيث استطاع العالم كولراوش **Kohlrausch** بعد دراسة وقياسات واسعة على الالكتروليتات القوية أن يؤكد ما يلي :

عند التخفيف اللانهائي فإن كل أيون سيساهم بمقدار محدد يسمي التوصيل الأيوني ، إلى التوصيل المولاري للالكتروليت الذي يضم الأيون في تركيبه وبغض النظر عن طبيعة الأيون الآخر أو الأيونات المصاحب له قبل تأين الالكتروليت .

وإذا رمزنا للتوصيل المولاري للأيون الموجب عند التخفيف اللانهائي بالرمز A_+ وللأيون السالب بالرمز A_- عندئذ وفقًا لقانون كولراوش نكتب A لاكتروليت ذو صيغة $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$ كما يلي :

$$\Lambda = (\nu_+)\lambda_+ + (\nu_-)\lambda_- \qquad \ldots\ldots (24)$$

حيث ν_+ , ν_- تمثل أعداد الأيونات الموجبة والسالبة الداخلة في تركيب جزيئة من الالكتروليت (حيث تكون $\nu_+ = \nu_- = 1$ لكل من $NaCl$, $CuSO_4$ في حيث تكون $\nu_+ = 1 , \nu_- = 2$ لملح $MgCl_2$) .

مثـال (6) :

أوجد التوصيل المولاري لمحاليل $LiCl$, $MgCl_2$ المائية عند التخفيف اللانهائي وعند درجة حرارة 25^oc

الحـل :

1- بالنسبة لمحلول $LiCl$

$\lambda_+ = 38.7\ \Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$, $\lambda_- = 76.3\ \Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$

$\Lambda^o = \lambda^o_+ + \lambda^o_-$

$= 38.7 + 76.3 = 115.0\ \Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1} = 1.15 \times 10^{-2}\ \Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$

2- بالنسبة لمحلول $MgCl_2$:-

$\lambda^o_2 = 106.0\ \Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$, $\lambda^o_- = 76.3\ \Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$

$\Lambda^o = \lambda^o_+ + 2\lambda^o_-$

الحصول علي Λ^o لالكتروليت ضعيف :

لكي يتم الحصول علي قيمة Λ^o لالكتروليت ضعيف مثل حمض الخليك نقيس التوصيل المولاري لالكتروليت قوية معينة ثم نرسم هذا التوصيل مقابل $\sqrt{c}$ لكي نحصل على قيم Λ^o لهذه الالكتروليتات وبعد ذلك نطبق قانون كولراوش الاص بالتوصيل الأيوني المستقل .

فلو فرضنا أننا نريد حساب Λ^o لحامض الخليك. نختار الالكتروليتات قوية معينة. هنا مثلاً تكون محاليل حامض الهيدروكلوريك وكلوريد الصوديوم وخلات الصوديوم ونقيس

التوصيل المولاري لكل منها عند تراكيز مختلفة ثم نرسم هذه القيم أي قيم Λ مقابل $\sqrt{c}$ وامتداد الخط البياني لكل الكتروليت حتى يقطع المحور العمودي أي محور التوصيل سيعطينا قيمة Λ° لكل الكتروليت . والآن نستعين بالشكل السابق الذي يتضمن هذه الالكتروليتات لنكتب :

$$\Lambda^\circ_{HCl} = 426.16 \times 10^{-4}\ \Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$$

$$\Lambda^\circ_{NaCl} = 126.45 \times 10^{-4}\ \Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$$

$$\Lambda^\circ_{NaOAC} = 91.0 \times 10^{-4}\ \Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$$

الخطوة الثانية ، نطبق قانون كولراوش وكما يلي :

$$\Lambda^\circ_{HCl} = \lambda^\circ_{H^+_3O} + \lambda^\circ_{Cl^-} = 426.16 \times 10^{-4} \qquad (أ)$$

$$\Lambda^\circ_{NaCl} = \lambda^\circ_{Na^+} + \lambda^\circ_{Cl} = 126.45 \times 10^{-4} \qquad (ب)$$

$$\Lambda^\circ_{NaOAC} = \lambda^\circ_{Na^+} + \lambda^\circ_{OAC} = 91.0 \times 10^{-4} \qquad (ج)$$

وبطرح معادلة (ب) من معادلة (ج) ينتج لنا :

$$\lambda^\circ_{OAC^-} - \lambda^\circ_{Cl^-} = -35.45 \times 10^{-4}$$

وعند إضافة معادلة (د) إلى معادلة (أ) نحصل على :

$$\lambda^\circ_{H3O^+} + \lambda^\circ_{OAC^-} = \Lambda^\circ_{HOAC} = 390.71 \times 10^{-4}\ \Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$$

درجة تفكك الالكتروليتات في المحلول :

The Degree of Dissociation of Electrolytes in Solution :

استطاع العالم أرهينوس Arrhenius أن يضع علاقة لإيجاد درجة تأين الالكتروليتات الضعيفة والقوية أيضًا. وقد توصل أرينيوس إلى هذه العلاقة بالاعتماد على الحقيقتين التاليتين :

1- التوصيل المولاري Λ يعتمد على عدد الأيونات الموجودة لتحمل التيار الكهربائي .

2- عند التخفيف اللانهائي فإن جميع الالكتروليتات تكون متأينه تأينًا تامًا لأيوناتها وهكذا اقترح أرينيوس أنه عند مقارنة Λ عند تركيز معين مع Λ° عند التخفيف اللانهائي سيعطي مقياس لدرجة التأين (يرمز لها بالرمز α) عند ذلك التركيز .

أي أن : $$A = \frac{\Lambda}{\Lambda^\circ} \qquad \ldots\ldots (25)$$

مثـــال (7) :

احسب α لكل من HOAC , HCl (حيث لكل منهما يكون التوصيل المولاري مساويًا التوصيل المكافي) عند التراكيز المعطاة سابقاً .

الحـــل :

1- بالنسبة لـ HCl $\quad \Lambda^\circ_{HCl} = 426.16 \times 10^{-4}\ \Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$

وعند التركيز $0.5 \times 10^{-2}\ mol\ dm^{-3}$ يكون التوصيل المولاري :

$$\Lambda = 422.74 \times 10^{-4}\ \Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$$

وعندئذ فإن α له ستكون :

$$\alpha = \frac{422.74 \times 10^{-4}}{426.16 \times 10^{-4}} = 0.993$$

2- بالنسبة لحامض الخليك HOAC

$$\Lambda^\circ = 390.7 \times 10^{-4}\ \Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$$

وعند تركيز $0.5 \times 10^{-2}\ mol\ dm^{-3}$ يظهر التوصيل المولاري :

$$\Lambda = 67.7 \times 10^{-4}\ \Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^\circ} = \frac{67.7 \times 10^{-4}}{390.7 \times 10^{-4}} = 0.173$$

ونتبع نفس الطريقة مع التراكيز الأخرى لكل من HOAC , HCl .

هذا وإن قيم α تتغير من صفر بالنسبة لمحاليل غير الكتروليتية إلى واحد بالنسبة للالكتروليتات القوية التي تتأين تأينًا تامًا. ويمكن استخدام درجة التأين في تعيين ثابت التوازن لتفكك الكتروليت في محلول. ولنأخذ معادلة التأين التي تتضمن حالة توازن بين الأيونات الناتجة والالكتروليت. وكما يلي :

$$A_x B_y \rightleftharpoons XA^{Z+} + YB^{Z-} \qquad \ldots\ldots (26)$$

C	0	0	(التراكيز البدائية)
C – Cα	Xcα	Ycα	(التراكيز بعد تفكك مقداره Cα)

ونكتب ثابت التوازن لتفكك الالكتروليت كالآتي :

$$K = \frac{[A^{z+}]^x [B^{z-}]^y}{[A_x B_y]} \qquad \ldots\ldots (27)$$

حيث تشير الأقواس المحددة ([ ]) إلى التراكيز . والآن نعوض عن هذه التراكيز من معادلة (26) وكما يلي :

$$K = \frac{(XC\alpha)^x (YC\alpha)^y}{C(1-\alpha)} \qquad \ldots\ldots (28A)$$

أو :
$$K = \frac{(C\alpha)^{x+y} X^x Y^y}{C(1-\alpha)} \qquad \ldots\ldots (28B)$$

وإذا كانت الالكتروليت من نوع AB (أي أن X = Y = 1) فإن معادلة (28)

$$K = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \qquad \ldots\ldots (29)$$

وإذا عوضنا عن α بـ $\frac{\Lambda}{\Lambda^\circ}$ عندئذ نكتب معادلة (29) كالتالي :

$$K = \frac{C\left(\frac{\Lambda}{\Lambda^\circ}\right)^2}{1 - \frac{\Lambda}{\Lambda^\circ}} = \frac{C\Lambda^2}{\Lambda^\circ(\Lambda^\circ - \Lambda)} \quad \ldots\ldots (30)$$

أو بعد ترتيبها بالصيغة الآتية :

$$C\Lambda = K(\Lambda^\circ)^2\left(\frac{1}{A}\right) - K\Lambda^\circ \quad \ldots\ldots (31)$$

وإذا رسمنا البياني بين $C\Lambda$ مقابل $\frac{1}{A}$ سنحصل على خط مستقيم ومنه نحصل على :

1- نقطة التقاطع مع محور $C\Lambda$ يعطينا $-K\Lambda^\circ$

2- نقطة التقاطع مع محور $\frac{1}{A}$ يعطينا $\frac{1}{\Lambda^\circ}$ وبذا نوجد قيمة كل من K , Λ° .

مثـــال (8) :

لقد تم قياس مقاومة المحلول المائي $0.01\ mol\ dm^{-3}$ لحامض الخليك بواسطة خلية توصيل (ثابت الخلية يساوي $0.367\ cm^{-1}$) وكانت 2220Ω ما هي ثابت التفكك K ثم احسب مقدار PK ودرجة التفكك للحامض عند ذلك التركيز .

الحـــل :

$$\Lambda^\circ_{(HOAC)} = \lambda^\circ_{H_3O^+} + \lambda^\circ_{OAC^-}$$

$$= (349.6 + 40.9) = 390\ \Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1} = 3.9 \times 10^{-2}\ \Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$$

أما التوصيلية k فتعطي كالآتي :-

$$k = \frac{K_{cell}}{R} = \frac{0.367\ cm^{-1}}{2220\ \Omega} = 1.653 \times 10^{-4}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$$

$$= 1.653 \times 10^{-2}\ \Omega^{-1}\ m^{-1}$$

وعندئذ فإن التوصيل المولاري للحامض عند تركيز $0.01\ mol\ dm^{-3}$ يعطي كما يلي :

$$\Lambda = \frac{10^{-3}(1.653 \times 10^{-2}\ \Omega^{-1}\ m^{-1})}{(0.01\ mol\ dm^{-3})} = 0.165 \times 10^{-2}\ \Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$$

وتحسب درجة التفكك للحامض من المعادلة التالية :

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^{\circ}} = \frac{0.165\times10^{-2}}{3.9\times10^{-2}} = 0.0423$$

إن الالكتروليت المستخدم في هذا المثال هو من نوع AB (أي أن X = Y = 1) سنستخدم معادلة (29) وكما يلي :

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1\ \alpha} = \frac{(0.0423)^2\,(0.01 \text{mol dm}^{-3})}{(1\ \ 0.0423)} = 1.86\times10^{-5}\ \text{mol dm}^{-3}$$

$$PK = -\log K = -\log(1.86\times10^{-5}) = 4.73\ .$$

مثـــال (9) :

استخدم قيم α والتراكيز المحصل عليها سابقًا والمدونة في الجدول لحساب ثابت التفكك لكل من HOAC , HCl عند كل تركيز معطي في الجدول .

الحـــل :

الالكتروليتان هنا من نوع AB لذا يمكن استخدام معادلة (29) مباشرة :

1- بالنسبة لـ HCl: عند تركيز $c = 0.005\ \text{mol dm}^{-3}$ كانت α 0.993 عندئذ ستكون قيمة ثابت التفكك كما يلي :

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} = \frac{(0.993)^2\,(0.005 \text{mol dm}^{-3})}{(1-0.993)} = 0.07\ \text{mol dm}^{-3}$$

2- بالنسبة لـ HOAC :

عند تركيز $c = 0.005\ \text{mol dm}^{-3}$ كانت $\alpha = 0.173$

وبذا تصبح قيمة K كالآتي :

$$K = \frac{(0.173)^2 (0.005 \text{ mol dm}^{-3})}{(1 - 0.173)} = 1.82 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

مثـــال (10) :

احسب درجة التفكك وثابت التفكك عند تركيز $0.1 \text{ mol}^{\text{ dm-s}}$ للمعادلة التالية :

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons 2H^+ + SO_4$$

الحـــل :

من الجدول نحصل على :

$$\Lambda^\circ = 0.04296 \ \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1} \quad , \quad \Lambda = 0.0250 \ \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

ومنها نحصل :

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^\circ} = \frac{0.0250}{0.04296} = 0.5819$$

والآن نستخدم معادلة (28B) حيث هنا تكون $x = 2 , y = 1$:

$$K = \frac{(XC\alpha)^x (YC\alpha)^y}{C(1-\alpha)} = \frac{(2C\alpha)^2 (C^\alpha)}{C(1-\alpha)} = \frac{4C^2\alpha^3}{(1-\alpha)}$$

$$= \frac{4(0.1 \text{mol dm}^{-3})^2 (0.5819)^3}{(1 \quad 0.5819)} = 0.02 \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

الانتقـــالات الكهربائيـــة للأيونـــات Electric Mobilities of Ions :

عندما يسلط فرق جهد بين قطبي خلية تحوي محلول الكتروليتي فإن الأيونات في المحلول ستقع تحت تأثير مجال كهربائي شدته E ،يعمل على تسريعها باتجاه الأقطاب المناسبة لها. هذه الأيونات ستواجه قوة احتكاكية مسلطة عليها من قبل المذيب وتزداد القوة الاحتكاكية كلما زاد تسريع الأيونات .

وعندما تتساوى قوة المجال الكهربائي مع قوة الاحتكاك فإن الأيونات ستنطلق بسرعة

نهائية ثابتة أي لها مقدار واتجاه أي أنها سرعة اتجاهية ، وسنطلق على مقدراها بالسرعة الانتقالية **Drift Speed** (نرمز لها **S**) .

وإن السرعة الانتقالية تتناسب مع شدة المجال الكهربائي الأيوني يمثل سرعة الأيون في مجال كهربائي شدته 1 فولت بالمتر. ويمكن قياس الانتقالات الكهربائية للأيونات باستخدام طريقة الحد الفاصل المتحرك **Moving- Boundary Method** .

ويتضمن أنبوبة تحلل كهربائي منتظمة حيث مساحة مقطعها العرضي هي **A** ، وضع فيها محلول الالكتروليت **KCl** فوق محلول الكتروليت آخر $CdCl_2$ ويجب استخدام محاليل تمتلك أيون مشترك . وعندما يمر التيار الكهربائي. تنتقل أيونات البوتاسيوم (K^+) إلىالأعلى نحو القطب السالب ومثلها تنتقل أيونات الكادميوم (Cd^{2+}). ومن أجل استمرارية عمل هذه التجربة. يجب أن تمتلك الأيونات الموجبة في المحلول السفلي انتقال كهربائي أقل مما للأيونات الموجبة في المحلول العلوي . أي يجب أن يكون $U(Cd^{2+}) < U(K^+)$

ووجد أن سرعة الانتقالات لأيونات البوتاسيوم $S(K^+)$ يمكن إيجادها وذلك بقياس المسافة **x** التي يقطعها الحد الفاصل في زمن **t**. أي أن الحد الفاصل بين المحلولين هو مرئي وذلك بسبب الفرق في معامل الانكسار للمحلولين . وهكذا فإن :

$$S(K^+) = x / t \qquad \ldots\ldots (33)$$

(وهي تقاس بوحدات ms^{-1} وفقًا لنظام الوحدات القياسية الدولية)

أما الانتقال الكهربائي لأيونات البوتاسيوم فتعطي (من معادلة (23) كالآتي :

$$U(K^+) = S(K^+) / E \qquad \ldots\ldots (34)$$

(ووفقًا لنظام الوحدات القياسية الدولية تكون وحدات الانتقال الكهربائي للأيونات $V^{-1}\ m^2\ s^{-1}$ ولشدة المجال الكهربائي $V\ m^{-1}$) .أما مقدار المجال الكهربائي في محلول **KCl** فيمكن إيجادها كما يلي تعطي شدة المجال الكهربائي **E** كما يلي : $E = \frac{|\Delta \varphi|}{l}$

حيث تمثل $|\Delta\phi|$ الفرق في الجهد خلال مسافة l من محلول KCl وهذا الفرق في الجهد يعطي كما يلي :-

$$|\Delta\phi| = I\,l / l$$

حيث I التيار و k هي التوصيلية لمحلول KCl أما A فهي مساحة مقطع العرضي لأنبوبة التحلل الكهربائي. وبتعويض معادلة (9) في (7) نحصل على :

$$E = I / KA \qquad \ldots\ldots (35)$$

وعندئذ تصبح معادلة (34) بالصيغة التالية :

$$U(K^+) = S(K^+) / E = \frac{xkA}{tI} \qquad \ldots\ldots (36)$$

إن حاصل ضرب التيار بالزمن (It) يساوي الشحنة الكهربائية (Q) المارة ويمكن قياسها بواسطة كولوميتر **Coulometer** . لنكتب بالاعتماد على معادلة (32) ما يلي :

$$S(Cd^{2+}) = U(Cd^{2+})\,E(CdCl_2)$$
$$S(K^+) = U(K^+)\,E(KCl) \qquad \ldots\ldots (37)$$

ومن معادلة (35) يتضح أن E تتناسب عكسيًا مع التوصيلية k وبالتالي فإن S تتناسب عكسيًا مع التوصيلية k أيضًا (حيث k لكل محلول تعتمد على تركيز KCl أو $CdCl_2$) . وإذا تصورنا أن k لمحلول ($CdCl_2$) تكون منخفضة ما فيه الكفاية لأن نجعل :

$$S(Cd^{2+}) > S(K^+) \qquad (أ)$$
$$U(Cd^{2+}) < U(K^+) \qquad (ب)$$
$$E(CdCl_2) > E(KCl) \qquad (ج)$$

وبسبب كون S لأيونات الكادميوم أكبر مما لأيونات البوتاسيوم (علاقة أ) فإن أيونات Cd^{2+} ستبدأ في دخول محلول KCl وهي بذلك ستقع في منطقة المجال الكهربائي الواطئ (علاقة ج) وستكون S لها في هذه المنطقة كالآتي :-

$$S(Cd^{2+}) = U(Cd^{2+})\,E(KCl) \qquad (د)$$

وبما أن (K^+) S أي أن أيونات الكادميوم ستتراجع لتقع خلف أيونات البوتاسيوم. أن تخلف أيونات الكادميوم هذا سيزيد من تركيز محلول $CdCl_2$ الذي يقع تحت الحد الفاصل مباشرة وبالتالي فإن التوصيلية k ستزداد في حين يتناقص المجال الكهربائي E في هذه المنطقة . كما إن زيادة تركيز محلول $CdCl_2$ الذي يقع تحت الحد الفاصل مباشرة سيستمر إلى أن تكون (Cd^{2+}) S قد انخفضت في هذه المنطقة إلى درجة أصبحت عندها مساوية إلى السرعة الانتقالية لأيونات البوتاسيوم (K^+) S فوق الحد الفاصل.

وهكذا فإن أيونات K^+ فوق الحد الفاصل وأيونات Cd^{2+} في المنطقة تحت الحد الفاصل مباشرة ستتحرك بنفس السرعة ويبقى الحد الفاصل محظوظًا وواضحًا. إضافة إلى ذلك فظهور التغير في تركيز محلول $CdCl_2$ عند المنطقة تحت الحد الفاصل مباشرة سيجعله غير معروف في هذه المنطقة وبالتالي ستكون التوصيلية k له غير معلومة أيضًا وبذلك لا نتمكن من قياس (Cd^+) U وإنما نستطيع تحديد قيمة (K^+) U فقط من هذه التجربة أما إذا أردنا قياس (Cl^-) U فيمكننا استخدام محلولي KCl , KNO_3 والجدول التالي يبين بعض القيم العملية للانتقالات الكهربائي لكل من أيوني K^+ , Cl^- وعند تراكيز مختلفة ويتضح من الجدول أن قيم U لكل أيون تنخفض كلما زاد التركيز والسبب يعود الي أن الأيون يحاط بجو من الأيونات المعاكسة له في الشحنة . هذا الجو المعاكس بالشحنة سيقلل من حركة الأيون المعني

الانتقالات الكهربائية لبعض الأيونات الموجبة والسالبة

c/ (mol dm^{-3})	0	0.01	0.10	0.20	1.0
10^5u (K^+)/($cm^2 V^{-1} s^{-1}$)	(76.2)	71.8	65.4	62.9	56.6
10^5u (Cl^-)/($cm^2 V^{-1} s^{-1}$)	(79.1)	74.6	68.2	65.6	59.3

ونجد إن كثافة هذا الجو تزداد كلما زاد التركيز. والجدول التالي يبين بعض القيم للانتقالات الكهربائية للأيونات في المحاليل المائية عند درجة الحرارة

الانتقالات الكهربائية للأيونات في المحاليل المائية وعند درجة حرارة

Cations		Anions	
H^+	36.23	OH^-	20.64
Li^+	4.01	F^-	5.70
Na^+	5.19	Cl^-	7.91
K^+	7.62	Br^-	8.09
Rb^+	7.92	I^-	7.96
Ag^+	6.42	NO^{-3}	7.40
NH_4^+	7.63	CO_3^{2-}	7.46
Ca^{2+}	6.17	SO_4^{2-}	8.29
Cu^{2+}	5.56	$CH_3CO_2^-$	4.24
La^{3+}	7.21		

وبما أن القوى بين الأيونات تختفي عند التخفيف اللانهائي. لذا تكون مثلاً قيمة (U^o (Na^+ نفسها لمحاليل NaCl , Na_2SO_4 والخ في حين وجد أنه عند تركيز $0.2\ mol\ dm^{-3}$ لمحلول NaCl المائي عند ضغط 1 atm ودرجة حرارة 25°C بأن :

$$U(Cl^-) = 65.1 \times 10^{-5}\ V^{-1}\ cm^2\ s^{-1}$$

وهذه القيمة تختلف قليلاً من القيمة المدونة وعند نفس التركيز لمحلول KCl هذا يعود إلى الاختلاف البسيط في مقدار القوى بين $Na^+ Cl^-$ مقارنة بتلك الموجودة بين $K^+ Cl^-$.

وعند النظر في الجدول السابق نرى قيم U^o تقع ضمن المدى $40 \times 10^{-5}\ V^{-1}\ cm^2\ s^{-1}$ إلى $80 \times 10^{-5}\ V^{-1}\ cm^2\ s^{-1}$ ولكن أيونا H^+_3O , OH^- يشذان بوضوح. حيث يمتلكان انتقال كهربائي أيوني عالٍ بشكل غير اعتيادي وقد عزيت القيم العالية هنا إلى ميكانيكية القفز Jumping Mechanism التي اقترحها جروتس Grotthuss والتي تتضمن انتقال بروتون من H^+_3O إلى سلسلة من جزيئات الماء المجاورة أما بالنسبة لأيونات OH^- فميكانيكا القفز تتضمن انتقال بروتون من جزيئات ماء إلى أيون OH^-.

أما عند استخدام مذيبات أخري غير الماء فإن هذه الأيونات لا تخضع لميكانيكية كروتس ويتوقع أن تظهر هذه الأيونات في مذيبات أخرى انتقالات كهربائية أيونية تقع ضمن المدى الذي تظهره الأيونات الأخرى .

ونجد أن أهمية السرع والانتقالات الكهربائية للأيونات تكمن في حقيقية ربط الخواص الأيونية هذه إلى الخواص الانتقالية للالكتروليت مثل التوصيلية والانتشار واللزوجة وستطرق إليها بعد هذه الأمثلة :-

مثال (11) :

طبقت طريقة الحد الفاصل المتحرك على محلول $0.2\ mol\ dm^{-3}$ المائي لكلوريد الصوديوم الموجود فوق محلول كلوريد الكادميوم عند درجة حرارة $25^{o}C$ وقد وجد عند إمرار تيار ثابت مقداره $1.6\ mA$ أن الحد الفاصل تحرك مسافة $10cm$ في $3453s$ في أنبوبة التحلل الكهربائي مساحة مقطعها $0.1115\ cm^2$. أما توصيلية محلول NaCl عند درجة $25^{o}C$ هي $2.313 \times 10^{-3}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ احسب الانتقال الكهربائي لأيون الصوديوم .

الحل :

نستخدم معادلة (33) لإيجاد

$$S(Na^+) = \frac{\text{المسافة}}{\text{الزمن}} = \frac{10.0\times10^{-2}\ m}{3453s} = 2.9\times10^{-5}\ ms^{-1}$$

ثم نستخدم معادلة (35) لإيجاد

$$E = \frac{I}{kA} = \frac{(1.6\times10^{-3}\ Amp.)}{(2.313\times10^{-1}\ \Omega^{-1}\ m^{-1})(0.1115\times10^{-4}\ m^2)}$$

$$= 6.204\times10^{2}\ V\ m^{-1}$$

والآن نستخدم معادلة (34) لإيجاد

$$U(Na^+) = = \frac{S(Na^+)}{E} = \frac{2.9\times10^{-5}\ ms^{-1}}{6.204\times10^{2}\ Vm^{-1}} = 0.46\times10^{-7}\ V^{-1}\ m^2\ s^{-1}$$

مثـــال (12) :

استخدم مجـال كهربـائي شـدته $10V\ cm^{-1}$ في تجربـة تحلـل كهربـائي احـسب الـسرعة الانتقالية لأيونات المغنيسيوم ($S\ (Mg^{2+})$) في الماء تحت تأثير هذا المجال وعند درجة حـرارة $25°C$ وضغط $1\ atm$. ثم قارن النتيجة مع سرعة هذه الأيونات في غياب المجال الكهربائي. علمًا أن الانتقال الكهربائي لأيونات المغنسيوم هي :

$$55 \times 10^{-5}\ V^{-1}\ cm^2\ s^{-1}$$

الحـــل :

نستخدم معادلة (34) لإيجاد

$$S\ (Mg^{2+}) = U\ (Mg^{2+})\ E$$

$$= (55 \times 10^{-9}\ V^{-1}\ m^2 s^{-1})(10 \times 10^{2}\ V\ m^{-1}) = 0.55 \times 10^{-5}\ V^{-1}\ m^2\ s^{-1}$$

وعند غياب المجال الكهربائي فإن أيونـات المغنيـسيوم سـتمتلك معـدل طاقـة حركيـة انتقالية تعطي كالآتي :

$$\frac{3}{2}\ kT = \frac{1}{2}\ mv^2$$

ومنها نكتب :

$$V_{rms} = \left[\frac{3\,kT}{m}\right]^{1/2} = \left[\frac{3\,RT}{m}\right]^{1/2}$$

$$= \left[\frac{3(8.14\,J\,mol^{-1}\,K^{-1})(298\,K)}{(0.012\,kg\,mol^{-1})}\right]^{1/2} = 5 \times 10^{2}\ ms^{-1}$$

ومن هذه النتائج يتضح أن سرعة انتقال الأيونات إلى القطب هي أقل بكثير من سرعتها الناشئة نتيجة لحركتها العشوائية .

الانتقال الكهربائي للأيونات وعلاقته بالخواص الانتقالية للالكتروليت :

Relation between U+ and the transport properties of Electrolyte :

إن الخواص الانتقالية للالكتروليتات التي مرت علينا سابقًا هي التوصيلية والانتشار واللزوجة وسنتطرق هنا إلى علاقة كل منهما بالانتقال الكهربائي للأيونات .

التوصيلية والانتقال الكهربائي الأيوني :

إن التيار في محلول الكتروليتي ينشأ من مجموع ما يحمله كل أيون من تيار في المحلول ولنأخذ خلية توصيل فيها محلول الكتروليتي يحتوي على نوعين من الأيونات : أيونات موجبة ذات شحنة $z_+ e$ وأيونات سالبة ذات شحنة $z_- e$ (حيث e تمثل شحنة البروتون). فعندما يسلط فرق جهد بين قطبي الخلية فإن الأيونات ستقع تحت تأثير مجال كهربائي (شدته E) يعمل على تسريعها باتجاه الأقطاب المناسبة لها. فالأيونات الموجبة تتسرع باتجاه الكاثود وهذه الأيونات ستواجه قوة احتكاكية مسلطة عليه من قبل المذيب. هذه القوة تزداد كلما زاد تسريع هذه الأيونات .

وعندما تتساوي قوة المجال الكهربائي(قوة التسريع **Ccelerating Force**) مع قوة الاحتكاك أي قوة التباطؤ **Retarding Force** فإن الأيونات ستنطلق بسرعة ثابتة يرمز لمقدارها بالرمز S_+. وبفترة زمنية **dt** ستقطع هذه الأيونات مسافة مقدارها $S_+ dr$. وإن جميع الأيونات الموجبة الواقعة ضمن هذه المسافة من القطب السالب ستصل ذلك القطب. فإذا كان عدد الأيونات الموجبة هو N_+ في المحلول فإن عدد الأيونات الموجبة الواقعة ضمن هذه المسافة تساوي $N_+ \left(\frac{S_+ dt}{l}\right)$ حيث l هي المسافة بين القطبين. وبما أن الأيونات الموجبة تمتلك شحنة $z_+ e$ لذا تكون كمية الشحنة الموجبة dQ_+ المارة خلال مستو (مساحته A) موازٍ للقطب في زمن dt كالآتي :

$$dQ_+ = (z_+ e) \left(\frac{S_+ N_+}{l}\right) dt \qquad \ldots\ldots (38)$$

ويكون التيار المحمول (يرمز له I_+) معطي كالأتي :

$$I_+ = \frac{dQ_+}{dt} = (z_+ e)\left(\frac{S_+ N_+}{l}\right) \quad \ldots\ldots (39)$$

أما كثافة التيار المحمول من قبل الأيونات الموجبة (ويرمز له j_+) هو كما يلي :

$$j_+ = \frac{I_+}{A} = (z_+ e)\left(\frac{S_+ N_+}{lA}\right) = (z_+ e)\left(\frac{S_+ N_+}{V}\right) \quad \ldots\ldots (40)$$

وبما أن :

$$\frac{eN_+}{V} = \frac{e(n_+ N)}{V} = \frac{(n_+)F}{V} = (c_+)F \quad \ldots\ldots (41)$$

حيث أن : (N هي عدد أفوجادروا و n_+ عدد مولات الأيونات الموجبة) $N_+ = n_+ N$

(F ثابت فراداي) $F = eN$

(C_+ تركيز الأيونات الموجبة) $c_+ = \frac{n_+}{V}$

ونكتب معادلة (40) بالصيغة التالية :

$$j_+ = z_+ FS_+ c_+ \quad \ldots\ldots (42)$$

وبنفس الطريقة نكتب للأيونات السالبة :

$$j_- = |z_-| FS_- c_- \quad \ldots\ldots (43)$$

وتعطي كثافة التيار الكلي j بالمعادلة التالية :

$$j = j_+ + j_-$$

$$= z_+ FS_+ c_+ + |z_-| FS_- c_- \quad \ldots\ldots (44)$$

وباستخدام معادلة (32) يمكن كتابة المعادلة (44) كالآتي :

$$j = z_+ F(U_+ E)C_+ + |z_-| F(U_- E)c_-$$

$$= (z_+ u_+ c_+ + |z_-| u_- c_-)FE \quad \ldots\ldots (45)$$

وباستخدام معادلة (82) : $J = k E$ فإن معادلة (45) تصبح بالشكل التالي :

$$k = (z_+ u_+ c_+ + | z_- | u_- c_-) F \qquad \ldots\ldots (46A)$$

وبصورة عامة لأيون B تكون التوصيلية k_B : $k_B = z_B u_B c_B F_B$

أما التوصيل المولاري لهذا الأيون Λ_B فتعطي كالآتي :

$$\lambda_B = \frac{k_B}{c_B} = \frac{z_B u_B C_B F}{c_B} = z_B u_B F \qquad \ldots\ldots (46B)$$

فإذا كان عندنا الكتروليت قوي بصيغة $M_{\nu_+} X_{\nu_-}$ وذو تركيز c فإننا سنكتب :

$$e_+ = \nu_+ c , c_- = \nu_- c \qquad \ldots\ldots (47)$$

ومعادلة التوصيلية (46) تكون :

$$k = (z_+ u_+ \nu_+ + | z_- | u_- \nu_-) cF \qquad \ldots\ldots (48)$$

وعند قسمة معادلة (48) على c نحصل على معادلة التوصيل المولاري أي :

$$\frac{k}{c} - = \Lambda = (z_+ u_+ \nu_+ + | z_- | u_- \nu_-) F \qquad \ldots\ldots (49)$$

وبعد الاستعانة بمعادلة (46) يمكن كتابة المعادلة أعلاه كما يلي :

$$\Lambda = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_- \qquad \ldots\ldots (50)$$

أما إذا كان عندنا الكتروليت ضعيف (كحامض HX ضعيف التأين) درجة تفككه هي α ففي هذه الحالة نكتب معادلة (50) بالشكل التالي :

$$\Lambda = (\alpha\lambda_+ + \alpha\lambda_-) = \alpha (\lambda_+ + \lambda_-) \qquad \ldots\ldots (51)$$

مثـــال (13) :

احسب التوصيلية k لمحلول كلوريد الصوديوم ذي التركيز $0.1\ mol\ dm^{-3}$ عند درجة حرارة 25°C علمًا أن الانتقال الكهربائي لأيونات Na^+ , Cl^- عند هذا التركيز هي :

$$u_+ = u(Na^+) = 42.6 \times 10^{-5} \quad V^{-1}\ cm^2\ s^{-1}$$

$$u_- = u(Cl^-) = 68.0 \times 10^{-5} \quad V^{-1}\ cm^2\ s^{-1}$$

الحـــل :

نستخدم معادلة (3 – 128) التالية :

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

للالكتروليت NaCl يكون :

$$z_+ = |z_-| = 1 \qquad , \qquad v_+ = v_- = 1$$

وعندئذ تختزل المعادلة أعلاه إلى الشكل التالي :

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

$$k = (0.1 \times 10^{-3}\ mol\ cm^{-3})(96493\ Coulomb\ mol^{-1})$$

$$[(42.6 \times 10^{-5} + 68.0 \times 10^{-5})\ V^{-1}\ cm^2\ s^{-1}]$$

$$= 0.01067\ \Omega^{-1}\ cm^{-1} = 0.1067\ \Omega^{-1}\ m^{-1}$$

حيث أن

$$\Omega^{-1} = \frac{(Coulomb)(s^{-1})}{(Volt)}$$

مثـــال (14) :

التوصيل المولاري لأيون Li^+ عند درجة حرارة 25°C هي $38.7\ \Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$ احسب الانتقال الكهربائي (Li^+) U ثم ما هي السرعة الانتقالية لهذا الأيون (Li^+) S عندما يسلط فرق جهد مقداره 10V لقطبي خلية توصيل طولها 1 cm. كم سيستغرق أيون الليثيوم للانتقال من قطب إلى آخر ؟

الحـــل :

نستخدم أولاً المعادلة (46 B) لإيجاد $U_+ \equiv u(Li^+)$ وكما يلي :

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

$$(38.7\ \Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}) = (1)\ u_+)\ (96493\ C.\ mol^{-1})$$

$$U_+ = 4.01 \times 10^{-4}\ V^{-1}\ cm^2\ s^{-1} = 4.01 \times 10^{-8}\ V^{-1}\ m^2\ s^{-1}$$

والآن نستخدم معادلة (8) :

$$E = \frac{|\Delta\varphi|}{l} = \frac{10\,V}{1\,cm} = 10\ V\ cm^{-1}$$

ولإيجاد $S_+ \equiv S(Li^+)$ تطبق معادلة (32) :

$$S_+ U_+ E = (4.01 \times 10^{-4}\ V^{-1}\ cm^2\ s^{-1})\ (10V\ cm^{-1}) = 4.01 \times 10^{-3}\ cm\ s^{-1}$$

وأخيرًا فإن الزمن t اللازم لأيون الليثيوم أن يستغرقه لقطع المسافة بين القطبين يساوي $\frac{المسافة}{السرعة}$ أي :

$$t = \frac{1\,cm}{4.01 \times 10^{-3}\ cm\,s^{-1}} = 0.25 \times 10^3 s = 4.17\ min$$

الأسئلـــة

1- اشرح مع الرسم كيفية قياس التوصيلية للالكتروليت .

2- تكلم بالتفصيل عن التوصيل المكافئ والمولاري .

3- اكتب مذكرة علمية وافية عن التوصيل الأيوني .

4- بين بالشرح ماذا يحدث للالكتروليتات في المحلول .

5- وضح بالتفصيل الحركة الأيونية أي الانتقالات الكهربائية للأيونات .

6- بين بالتفصيل العلاقة بين التوصيلية والانتقال الكهربائي الأيوني .