
الباب السابع :

الظواهر الكهروحركية

Electrokinetic phenomena

ظاهرة الالكتروفوريز

الظاهرة الأزموزية الكهربائية

ظاهرة تكون جهد الركود الكهربائي

توازن دونان

ثباتية الغرويات

أمثلة محلولة

الأسئلة

الباب السابع :

الظواهر الكهروحركية Electrokinetic phenomena

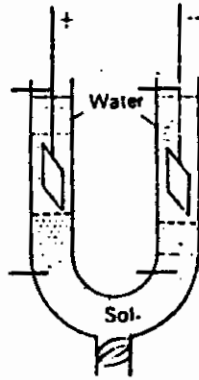
وهي تشمل الظواهر التالية :

- ظاهرة هجرة الدقائق الغروية في مجال كهربائي أي الالكتروفوريزر Electrophoresis
- ظاهرة الانتشار الغشائي الكهربائي أو الظاهرة الأوزموزية الكهربائية -Electr-Osmosis
- ظاهرة تكون جهد الانسياب الكهربائي Streaming Potential
- ظاهرة تكون جهد الركود أو الترسيب الكهربائي Sedimentation Potential

ظاهرة الالكتروفوريزر:

تشير هذه الظاهرة إلى حركة دقيقة مشحونة بصحبة أية أيونات أو جزيئات مذبية ملتصقة إلى سطحها خلال سائل ساكن. تحدث الحركة نتيجة لتسليط جهد كهربائي خلال السائل. فلنأخذ محلول عالق لدقائق غروي مستحلب Emulsion أو صل Sol ، وهذه الدقائق كبيرة لدرجة أنه يمكن رؤيتها خلال جهاز المجهر. وعندما نضع هذا المحلول العالق في خلية الالكتروفوريزر الميينة في الشكل التالي . ومن ثم تسليط مجال كهربائي خلال قطبي الخلية فإننا سنلاحظ بأن دقائق الغروي تتجه نحو الكاثود إذا كانت الدقائق موجبة الشحنة وتتجه نحو الأنود عندما تكون سالبة الشحنة وتبقى من دون حركة عندما تكون متعادلة الشحنة. وهكذا فملاحظة سلوك الدقائق الغروية بوجود المجال الكهربائي تساعدنا على

معرفة نوع الشحنة الموجودة على الدقائق الغروية . كما أن دراسة سرعة الدقائق الغروية كدالة لحجمها ولشدة المجال الكهربائي المسلط سيساعدنا في تقدير جهد زيتا ζ .



جهاز الالكتروفوريزز

ويلاحظ أن المعادلة التي تربط سرعة الدقائق الغروية المشحونة (نرمز لها S) بالمجال الكهربائي المسلط هي :

$$S = \frac{\epsilon \zeta |\Delta \phi|}{L \eta} = \frac{\epsilon \zeta E}{\eta} \quad \dots\dots (1)$$

فرق الجهد المسلط $|\Delta \phi|$

حيث أن E هي شدة المجال وتساوي

المسافة بين القطبين أو طول الأنبوبة (L)

أما ζ فهي تمثل سماحية أو نفاذية المذيب وهي تساوي $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ حيث ϵ_r تمثل السماحية النسبية وتسمى ثابت العزل أما ϵ_0 فهي السماحية في الفراغ ومقدارها : $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ kg}^{-1} \text{ s}^2 \text{ A}^2$ أما η فهي لزوجة المذاب .

وهكذا يكون عندنا متغيرات (L, η) وكهربائية ($\epsilon_r, \epsilon_0, \zeta, E$) وإن تبسيط المجال الكهربائي سييسط في حركة الدقائق الغروية بسرعة مقدارها S. هذه المتغيرات قياسها باستثناء جهد زيتا الذي يمكن تعيينه من قياساتنا للمتغيرات الأخرى .

والآن نعرف الانتقال الكهروفوريتري للدقائق الغروية بأنه سرعة الدقائق تحت تأثير

وحدة المجال الكهربائي أي رياضياً :

$$u = \frac{SL}{\Delta\phi} = \frac{S}{E} \quad \dots\dots (2)$$

ويمكن كتابة هذه المعادلة كما يلي :

$$u = \frac{\varepsilon \xi}{\eta} = \frac{\varepsilon_x \varepsilon_o \zeta}{\eta} \quad \dots\dots (3)$$

مثال (1) :

إذا كان الانتقال الكهروفوريتري لدقائق كروية (نصف قطرها O.S.S.M) هو $3.0 \times 10^{-8} \text{ N}^{-1} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

عين جهد زيتا إذا كان معامل لزوجة الماء عند درجة حرارة 25°C هي $8.9 \times 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$

وأن ثابت العزل يساوي 78.5 .

الحل :

نستخدم معادلة (3)

$$\zeta = \frac{u \eta}{\varepsilon_r \varepsilon_o} = \frac{(3.0 \times 10^{-8} \text{ V}^{-1} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1})(8.9 \times 10^{-4} \text{ Kg m}^{-1} \text{ s}^{-1})}{(78.5)(8.85 \times 10^{-12} \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ s}^4 \text{ A}^2)}$$

$$= 3.84 \times 10^{-2} \frac{\text{kg}^2 \text{ m}^4}{\text{VA}^2 \text{ s}^6}$$

$$\text{As} = 1\text{C} = 1\text{JV}^{-1} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ V}^{-1}$$

وبما أن :

$$\frac{\text{kg}^2 \text{ m}^4}{\text{Vs}^4 \text{ A}^2 \text{ s}^2} = \frac{\text{kg}^2 \text{ m}^4}{\text{Vs}^4 (\text{kg}^2 \text{ m}^4 \text{ s}^{-4} \text{ V}^{-2})}$$

وعليه فإن الوحدات أعلاه تصبح :

$$\zeta = 3.84 \times 10^{-2} \text{ V (فولت)}$$

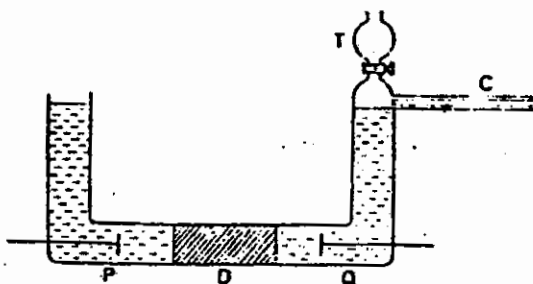
وهكذا تمكنا من حساب ζ بهذه الطريقة وهي بالتأكيد لها أهمية كبيرة في المجال النظري

في كيمياء الغرويات. لكن مع ذلك تبقى القيمة الكبيرة لعملية الالكتروفوريز في استخدامها

لفصل وتشخيص المواد الغروية .

الظاهرة الأزموزية الكهربائية :

وهي حركة السائل نسبة إلى سطح مشحون ساكن خلال حاجز مسامي نتيجة لتسليط مجال كهربائي ويدعي الضغط اللازم لمنع حركة السائل بضغط الانتشار الغشائي الكهربائي (أو الضغط الأزموزي الكهربائي Electro-Osmotic Pressure). وقد درست هذه الظاهرة بواسطة خلية شكلها التخطيطي موضح في الشكل التالي .



الجهاز المستخدم للالكتروازموز

في هذه الظاهرة يكون الغروي ثابتاً أي غير متحرك وبذا ستكون الطبقة الارتباطية وهي الجزء من الطبقة المزدوجة الكهربائية الملاصق لسطح الغروي المشحون غير قادرة على الحركة. وعندما نسلط مجال كهربائي فإن أيونات المنطقة المنتشرة وهي الجزء الثاني من المنطقة المزدوجة الكهربائية . وجزيئات المذيب كالماء المحيطة لها ستتحرك باتجاه أحد القطبين. أما اتجاه الحركة الأزموزية الكهربائية فهي تعتمد على محصلة شحنة أيونات المنطقة المنتشرة .

إن المجال الكهربائي يكون مسلطاً خلال الحاجز أو الغشاء المسامي المثبت في الخلية هذا الغشاء يمكن أن يكون من مادة خاملة مثل الكوارتز، حيث عند سطح مسامات هذا الحاجز ستنشأ طبقة مزدوجة كهربائية فيها تكون الطبقة الارتباطية سالبة الشحنة. وبذا فإن منطقة الأيونات المنتشرة تمتلك محصلة شحنة موجبة وهذا سيؤدي إلى أن أيونات المنطقة المنتشرة وجزيئات الماء المحيطة بها ستجذب إلى الكاثود أما سرعة هذه الحركة فيمكن قياسها بدلالة سرعة حركة السائل في الأنوبة الشعرية .

كما أن حركة المذيب نحو الكاثود ستولد ضغط معاكس. وهذا الضغط سيزداد باستمرار إلى أن تتساوي القوة الناتجة من التأثير الأسموزي الكهربائي. والقوة الناشئة من الضغط المعاكس لحركة السائل تحت تأثير المجال الكهربائي المسلط فإذا رمزنا لنصف قطر الأنبوبة الشعرية بالرمز r فإن مساحة المقطع العرضي لهذه الأنبوبة الشعرية سيكون πr^2 وإذا رمزنا للسرعة النهائية للسائل بالرمز S فإنه في زمن مقداره t سيقطع السائل مسافة مقدارها St وعندئذ سيكون حجم السائل المتقل (نرمل له V) مساويًا إلى مساحة مقطع الأنبوبة الشعرية مضروبًا بالمسافة (الارتفاع) الذي قد قطعها السائل في الأنبوبة أي أن :

$$V = (\pi r^2) (St) = \pi r^2 t \quad \dots\dots (4)$$

أما الضغط المعاكس فيسبب جريان معاكس يعطي بواسطة معادلة بوازيلي :

$$V = \frac{\pi r^4 t p}{8L\eta} \quad \dots\dots (4)$$

وعند حالة التوازن. فإن مقدار الحجم المتقل تحت تأثير الكهربائي يساوي الحجم المتقل (بالاتجاه المعاكس) نتيجة للضغط المعاكس، أي أن :

$$S \pi r^2 t = \frac{\pi r^4 t \bar{p}}{8L\eta} \quad \therefore \bar{p} = \frac{8L\eta S}{r^2} \quad \dots\dots (5)$$

$$= S \frac{\epsilon_r \epsilon_0 \zeta \Delta\phi}{L\eta}$$

وبما أن السرعة النهائية S للسائل تحت تأثير المجال تساوي

لذا يمكن كتابة معادلة (5) كما يلي :

$$\bar{p} = \frac{8\epsilon_r \epsilon_0 \zeta \Delta\phi}{r^2} \quad \dots\dots (6)$$

أي أن المتغيرات الموجودة في هذه المعادلة يمكن قياسها باستثناء جهد زيتا لذا يعتبر استخدام معادلة (6) طريقة أخرى لقياس جهد زيتا .

مثال (2) :

إذا كانت سرعة الجريان الأزموزي الكهربائي للماء خلال أنبوب شعري زجاجي طوله 10 cm وقطره 1 mm هي $6.22 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$ تحت تأثير فوق جهد مقداره 200 V . أحسب :

(1) جهد زيتا الناشئ بين سطحي الماء - الزجاج .

(2) الضغط الأزموزي الكهربائي الذي يظهره النظام عند حالة التوازن .

علماً أن لزوجة الماء $\eta = 8.9 \times 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ، وثابت العزل له $\epsilon_r = 78.5$

الحل : (1)

$$\zeta = \frac{SL\eta}{\epsilon_r \epsilon_0 \Delta\phi} = \frac{(6.22 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-1})(10 \times 10^{-2} \text{ m})(8.9 \times 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1})}{(78.5)(8.85 \times 10^{-12} \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ s}^4 \text{ A}^2)(200 \text{ V})}$$

$$= 3.98 \times 10^{-2} \text{ V}$$

$$\bar{p} = \frac{8 \epsilon_r \epsilon_0 \zeta \Delta\phi}{r^2} \quad (2) \text{ نستخدم معادلة التالية :}$$

$$= \frac{(8)(78.5)(8.85 \times 10^{-12} \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ s}^4 \text{ A}^2)(3.98 \times 10^{-2} \text{ V})(200 \text{ V})}{\left(\frac{1}{2} \times 10^{-3} \text{ m}\right)^2}$$

$$= 17.7 \times 10^{-12} \frac{\text{kg}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ s}^4 \text{ A}^2 \text{ V}^2}{\text{m}^2}$$

وكما هو الحال في المثال السابق نعالج هذه الوحدات بالاعتماد على :

$$1 \text{ As} = 1 \text{ C} = 1 \text{ J V}^{-1} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ V}^{-1}$$

وعندئذ تصبح الوحدات أعلاه :

$$\frac{\text{kg}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ s}^4 \text{ A}^2 \text{ V}^2}{\text{m}^2} = \frac{\text{kg}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ s}^2 (\text{kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ V}^{-1})^2 \text{ V}^2}{\text{m}^2} = \frac{\text{kg m s}^2}{\text{m}^2} = \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \equiv \text{Nm}^{-2}$$

ويكون الضغط كما يلي :

$$\bar{P} = 17.7 \times 10^{-2} \text{ Nm}^{-2} = 1.74 \times 10^{-6} \text{ atm (جو)}$$

(حيث أن $1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$) .

مثال (3) :

إذا كانت توصيلية الماء المدفوع خلال أنبوبة شعرية من قبل ضغط مقداره 1 atm تساوي $\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ ، 7.0×10^{-5} وجهد زيتا له يساوي $3.98 \times 10^{-2} \text{ V}$ أوجد جهد الانسياب الكهربائي .

الحل :

نحول وحدات الضغط من (جو) إلى Nm^{-2} كما يلي :

$$P = 1 \text{ atm} = 10 \times (1.01325 \times 10^5) = 1.01325 \times 10^6 \text{ Nm}^{-2} = 1.01325 \times 10^6 \text{ Kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$$

والآن نستخدم معادلة التالية :-

$$\Delta\phi_s = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 P \zeta}{\eta k_s}$$

$$\frac{(78.5)(8.85 \times 10^{-12} \text{ kg}^{-1} \text{ m}^3 \text{ s}^4 \text{ A}^2)(1.01325 \times 10^6 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2})(3.98 \times 10^{-2} \text{ V})}{(8.9 \times 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1})(7.0 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1})}$$

$$= 4.5 \times 10^2 \frac{\text{m}^{-2} \text{s}^3 \text{VA}^2}{\Omega^{-1} \text{kg}}$$

والآن نعالج هذه الوحدات كالآتي :

$$1 \Omega^{-1} = \frac{1 \text{ A}}{1 \text{ V}}$$

أولاً : نستخدم العلاقة

$$1 \text{ As} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ V}^{-1}$$

ثانياً : نستخدم العلاقة

$$\frac{\text{m}^{-2} \text{s}^3 \text{VA}^2}{\Omega^{-1} \text{kg}} = \frac{\text{m}^{-2} \text{s}^3 \text{VA}^2}{(\text{A/V}) \text{kg}} = \frac{\text{m}^{-2} \text{s}^3 \text{V}^2 \text{A}}{\text{kg}} = \frac{\text{m}^{-2} \text{s}^3 \text{V}^2 \text{As}}{\text{kg}}$$

$$= \frac{\text{m}^{-2} \text{s}^2 \text{V}^2 (\text{kg m}^2 \text{s}^{-2} \text{V}^{-1})}{\text{kg}} = \text{V (فولت)}$$

وعندئذ فإن جهد الانسياب الكهربائي : $\Delta\phi_s = 4.5 \times 10^2 \text{ V}$

ومن هذا يتضح كم سيكون جهد الانسياب الكهربائي لمواد كالهيدروكربونات التي تمتلك توصيلية أقل من توصيلية الماء. بالتأكيد ستكون $\Delta\theta$ له أعلى وتبقى خطورة حدوث شرارات كهربائية عند تفريغ السائل خلال أنبوب خرطومي غير موصل أرضيًا عالية الاحتمالية .

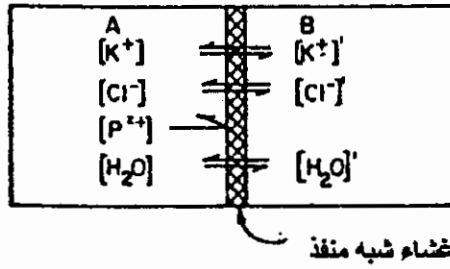
ظاهرة تكون جهد الركود الكهربائي :

وهي الظاهرة الأخيرة من الظواهر الكهروحرارية. وينشأ هذا الجهد الكهربائي عندما ترسب دقائق مشحونة في مذيب، وقد افترض هنا بأن الدقائق في حركة والسائل في سكون، هذه الظاهرة عكس ظاهرة الكهروفريريز (أو الالكتروفوريز) التي فيها يسلط مجال كهربائي كي يدفع الدقائق المشحونة على الحركة. ولذا فالمعادلات التي ينبغي استخدامها في هذه الظاهرة هي نفسها التي استعملت في ظاهرة الالكتروفوريز .

ولقد تبين ان الاختلاف بين سرعة الترسيب للدقائق المشحونة وغير المشحونة هو : عند نزول الدقائق المشحونة خلال المذيب فإنها ستزيد بعض الأيونات التي تمتلك شحنة معاكسة لشحنة السطح الموجودة في منطقة الأيونات المتشرة مؤدية بذلك إلى حدوث انفصال في الشحنة والذي بدوره يعطي جهد كهربائي وفي الوقت نفسه تحاول هذه الأيونات المزالة على جذب الدقائق التي فقدتها الدقائق التي فقدت بعض من أيونات المنطقة المتشرة. وهي ذات شحنة معاكسة لشحنة الأيونات المزالة وبالتالي يؤدي هذا الفقدان إلى تجاذب الاثنين . إن هذا التجاذب الذي يظهر في حالة الدقائق المشحونة هو بمثابة قوة تباطؤ تجعل سرعة ترسيب الدقائق المشحونة أقل مما لو كانت غير مشحونة .

توازن دونان : Donnan Equilibrium :

يظهر توازن دونان بوضوح عندما يفصل محلول غروي فيه الدقائق الغروية تكون مشحونة عن محلول آخر من دون الدقائق الغروية بواسطة غشاء شبه نفاذ Semipermeable Membrane كما هو واضح في الشكل التالي :



حيث يبين أن المحلول على الجانب الأيسر من الغشاء يحتوي على أيونات موجبة من P^{2+} التي لا تستطيع النفاذ خلال الغشاء وهي يمكن أن تكون مادة ذات وزن جزيئي عال مثل البروتين في حين تنفذ أيونات K^+ , Cl^- وجزيئات الماء خلال هذا الغشاء. وإن وجود أيونات غير قادرة على النفاذ سيسبب في توزيع غير متساو للأيونات الأخرى على جانبي الغشاء .
ويعطي شرط توازن دونان بالمعادلة التالية :

$$a(K^+) a(Cl^-) = a(K^+)' a(Cl^-)' \quad \dots\dots (7)$$

حيث يشير الرمز a إلى الفعالية Activity وهي تساوي حاصل ضرب معامل الفعالية γ بالتركيز c . وفي حالة استخدامنا لمحاليل مخففة نستطيع استخدام التركيز c بدلاً من الفعالية a لأن معامل الفعالية سيكون مساوياً إلى واحد تقريباً وبذا نكتب المعادلة أعلاه بالصيغة التالية :

$$c(K^+) c(Cl^-) = c(K^+)' c(Cl^-)' \quad \dots\dots (8)$$

وحتى يكون المحلول في كل جانب من الغشاء متعادلاً كهربائياً يجب أن يكون :
أ- محلول الطرف الأيسر:

$$c(K^+) + z^+ c(P^{2+}) = c(Cl^-) \quad \dots\dots (9)$$

ب- محلول الطرف الأيمن:

$$c(K^+)' c(Cl^-)' = c' \quad \dots\dots (10)$$

وعند تعويض معادلتنا (9) , (10) في معادلة (8) نحصل على :

$$c(K^+) [c(K^+) + z^+ c(P^{2+})] = (c')^2 \quad \dots\dots (11)$$

وعند قسمة طرفي معادلة (8) على $[c(K^+)]^2$ ثم نأخذ الجذر التربيعي نجد :

$$\frac{c'}{c(K^+)} = \left[1 + \frac{z^+ c(P^{z+})}{c(K^+)} \right]^{1/2} \quad \dots\dots (12)$$

وهذه المعادلة تساعدنا في حساب النسب لتركيز الأيونات على جانبي الغشاء إذا كان تركيز وشحنة الأيون الغير قابل للنفاذ خلال الغشاء (ولأجل التعرف على كيفية اشتقاق شرط توازن دونان بإمكانك الإطلاع على ملحق III).

مثال (4):

أوجد النسبة $\frac{c(Cl^-)'}{c(Cl^-)}$ ، $\frac{c'}{c(K^+)}$ لمحلول يمتلك $c(K^+) = 0.001 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ وإن $c(P^{z+}) = z^+ c$ تساوي $0.002 \text{ mol dm}^{-3}$.

الحل:

نجد أولاً $C(K^+)$ وذلك باستخدام معادلة (3-184) حيث تظهر $c(K^+)$ على طرفي المعادلة :

$$\frac{c'}{c(K^+)} = \left[1 + \frac{z^+ c(P^{z+})}{c(K^+)} \right]^{1/2}$$

وكنقطة بداية نعتبر $c(K^+) = c'$ وتبرير ذلك يرجع إلى كون الغشاء يسمح بنفاذ أيونات K^+ :-

$$\frac{c'}{c(K^+)} \approx \left[1 + \frac{0.002}{0.001} \right]^{1/2} = 1.73$$

$$c(K^+) = \frac{c'}{1.73} = \frac{0.001}{1.73} = 0.00058$$

ثم نستخدم هذه القيمة ونعيد تطبيق معادلة (12). أي نستخدم طريقة التكرار لحين

الحصول على أحسن قيمة وهي القيمة التي تظهر تغير قليلاً عن القيم التي تأتي قبلها وبعدها :

$$\frac{c'}{c(K^+)} = \left[1 + \frac{0.002}{0.00058} \right]^{\frac{1}{2}} = 2.1 \quad c(K^+) = \frac{c'}{2.1} = \frac{0.001}{2.1} = 0.00047$$

ومرة أخرى :

$$\frac{c'}{c(K^+)} = \left[1 + \frac{0.002}{0.00047} \right]^{\frac{1}{2}} = 2.3 \quad c(K^+) = \frac{c'}{2.3} = \frac{0.001}{2.3} = 0.00043$$

وأخرى :

$$\frac{c'}{c(K^+)} = \left[1 + \frac{0.002}{0.00043} \right]^{\frac{1}{2}} = 2.38 \quad c(K^+) = \frac{0.001}{2.38} = 0.00042$$

وهكذا فإن النسبة المقبولة $\frac{c'}{c(K^+)}$ مساوية إلى $2.38 >$

والآن لإيجاد النسبة $\frac{c(Cl^-)'}{c(Cl^-)}$ يجب أن يكون عندنا $c(Cl^-)$ وللحصول عليها نستخدم

معادلة (9) :

$$c(Cl^-) = c(K^+) + z^+ c(P^{z+}) = 0.00042 + 0.002 = 0.00242$$

$$\frac{c(Cl^-)'}{c(Cl^-)} = \frac{0.001}{0.00242} = 0.41 \quad \text{وعندئذ فالنسبة هي: -}$$

مثال (5) :

وضع غشاء شبه نفاذ بين حجمين متساويين من محلولين مائين بتركيز 0.2 mol dm^{-3} من NaCl. وقد أضيفت جزيئة كبيرة وزنها الجزيئي يساوي 5500 g mol^{-1} بشكل ملح صوديوم Na₂P بتركيز 50 g dm^{-3} إلى الجهة اليسرى من الخلية أوجد التراكيز عند التوازن لكل من الأيونات Na⁺, Cl⁻ في كل جانب من الغشاء .

الحل:

نكتب أولاً شرط دونان لهذه الخلية كالاتي :

$$c(\text{K}^+) c(\text{Cl}^-) = c(\text{Na}^+) c(\text{Cl}^-)' \quad - (أ)$$

وحتى يكون المحلول متعادل كهربائياً في كل جانب من الغشاء نكتب ما يلي :

$$-1 \text{ محلول الجانب الأيسر : } (ب) \dots c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-) + 6c(\text{P}^{6-})$$

$$-2 \text{ محلول الجانب الأيمن : } (ج) \dots c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-)' = c'$$

وعند تعويض معادلتنا (ج) و (ب) في معادلة (أ) نحصل على :

$$[c(\text{Cl}^-) + 6c(\text{P}^{6-})] c(\text{Cl}^-) = (c')^2$$

وبالقسمة على $[c(\text{Cl}^-)]^2$ وأخذ الجذر التربيعي يكون عندنا :

$$\frac{c'}{c(\text{Cl}^-)} = \left[1 + \frac{6c(\text{P}^{6-})}{c(\text{Cl}^-)} \right]^{1/2}$$

أما $c(\text{P}^{6-})$ فهي :

$$c(\text{P}^{6-}) = (50 \text{ g dm}^{-3}) / (5500 \text{ g mol}^{-1}) = 9.0909 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

وكتقريب أولى نعتبر $c(\text{Cl}^-) = c(\text{Cl}^-)' = 0.2 \text{ mol dm}^{-3}$ أي أن :

$$\frac{c'}{c(\text{Cl}^-)} = \left[1 + \frac{6(9.0909 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3})}{(0.2 \text{ mol dm}^{-3})} \right]^{1/2} = 1.0135$$

$$c(\text{Cl}^-) = \frac{c'}{1.0135} = \frac{0.2}{1.0135} = 0.1973$$

ثم نكرر العملية مرة أخرى :

$$\frac{c'}{c(\text{Cl}^-)} = \left[1 + \frac{6(9.0909 \times 10^{-4})}{(0.1973)} \right]^{1/2} = 1.0137$$

$$c(\text{Cl}^-) = \frac{c'}{1.0137} = \frac{0.2}{1.0137} = 0.19729 \text{ mol dm}^{-3}$$

وهي قيمة مقبولة لـ $c(\text{Cl}^-)$ مقارنة بالقيمة السابقة :

$$\begin{aligned} c(\text{Na}^+) &= c(\text{Cl}^-) + 6c(\text{P}^{6-}) \\ &= 0.19729 + 6(9.0909 \times 10^{-4}) = 0.20274 \text{ mol dm}^{-3} \end{aligned}$$

ثباتية الغرويات : The Stability of Colloids :

إذا كان عندنا نظام فيه دقائق غروية متخاللة الشحنة فإن هذه الدقائق ستبقى معلقة في المحلول ، أما إذا كانت مختلفة الشحنة فسوف يحدث اندماج هذه الدقائق وبالتالي تكون احتمالية ترسيبها عالية . وتعتبر الغرويات الكارهة للمذيب **Iyophobic Colloids** حساسة جداً لإضافة كمية صغيرة من الكتروليت. وقد فسر هذا التأثير على أساس أن الالكتروليت المضاف يسبب انضغاطاً لطبقة الأيونات المنتشرة. فإذا كان هذا الاقتراب ما فيه الكفاية فسوف تكون قوى التجاذب نتيجة لتداخلات فاندرنالز كبيرة لدرجة تسبب إلى اندماج الدقائق وبالتالي سرعة ترسيبها. وهناك ثمة تأثير آخر يتعلق بامتزاز **Adsorption** . أيونات من قبل طبقة ستيرن أي الارتباطية حيث ستخفص قيمة الجهد السطح. وهذا بدوره يسهل اقتراب الدقائق إلى بعضها البعض.

ومما سبق نستنتج أن إضافة الكتروليتات ذات شحنات أيونية عالية تكون أكثر فعالية من الالكتروليتات. ذات الشحنات الأيونية الأقل في أحداث اندماج الدقائق الغروية. وقد وجد أن الأيونات الأحادية التكافؤ تمتلك نفس التأثير تقريباً على اندماج الدقائق الغروية فمثلاً نحتاج نفس الكميات من أيونات K^+ , Na^+ من أجل حدوث اندماج الغرويات السالبة ، ولكن عند استخدام أيونات ثنائية متشابهة الشحنة لترسيب هذه الدقائق فقد وجد أننا نحتاج تقريباً إلى $\frac{1}{100}$ نسبة إلى حاجتنا من الأيونات الأحادية التكافؤ . أما إضافة

كميات صغيرة من الالكتروليتات إلى غرويات محبة للمذيب فتأثيرها على درجة التشتت يكون قليل جدًا .

ولكن إضافة كميات كبيرة من الالكتروليتات سيؤدي إلى اندماج الدقائق ومن ثم سهولة ترسيبها. أما عند إضافة غروي محب للمذيب إلى آخر كارة للمذيب فإنه سيقوم بتكوين طلاء حول الغروي الكارة للمذيب. وبالتالي سيسلك الأخير سلوك غروي محب للمذيب وستكون إمكانية ترسيبه من قبل الأيونات ضعيفة.

وثمة تأثير آخر على الدقائق الغروية يأتي في عملية التميؤ **Salvation** فإذا كانت الدقائق متميئة بقوة فإنه من الصعب عليها الاقتراب إلى بعضها البعض بدرجة تساعد على الاندماج فمثلاً إن الجيلاتين له قوة جذب كافية نحو المذيب باقياً معلقاً في المجال حتى في حالة تعادل جميع شحنات السطح من قبل الأيونات المضافة .

أمثلة محلولة

مثال (1) :

جسيم غروي قطره 0.2μ وكثافة 1.15 g m^{-3} فكم يتطلب من الوقت لهذا الجسيم أن يتحرك مسافة 0.2 mm إذا كان هناك: (أ) انتشاراً فقط . (ب) ركود تحت تأثير الجاذبية أما الوسط السائل فهو الماء وعند درجة حرارة 25°C .

الحل :

نفترض أن الجسيم الغروي يمتلك شكلاً كروياً. قطره 0.2μ (أو نصف قطره r يساوي 0.1μ .

(أ)

$$D = \frac{kT}{6\pi \eta r} = \frac{(1.381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1})(298\text{K})}{6(3.14)(8.95 \times 10^{-4} \text{ kgm}^{-1} \text{ s}^{-1})(0.1 \times 10^{-6} \text{ m})}$$

$$= 2.17 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

والآن نستخدم معادلة اينشتين في حركة الجسيمات الغروية :

$$D \frac{(\overline{\Delta x})^2}{2t} \quad \text{or } t = \frac{(\overline{\Delta x})^2}{2D} \quad t = \frac{(0.2 \times 10^{-3} \text{ m})^2}{2(2.17 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1})} = 9.3 \times 10^3 \text{ s}$$

$$v(\rho - \rho_f)g = f u_{\text{sed}} \quad \text{(ب) نستخدم المعادلة التالية :}$$

$$u_{\text{sed}} = \frac{v(\rho - \rho_f)g}{f} \quad \text{أو تكتب بالصيغة الآتية :}$$

حيث v هو حجم الجسيم ويساوي $\frac{4}{3}\pi r^3$ و ρ كثافته، أما f فهي معامل الاحتكاك وتساوي $6\mu n.r$ في حين ρr تمثل كثافة المذيب وأخيرًا فإن g التعميل الأرضي ويساوي 980 cm s^{-2} .

$$u_{\text{sed}} = \frac{(\frac{4}{3}) (3.14) (0.1 \times 10^{-4} \text{ cm})^3 (1.15^{-1}) \text{ g cm}^{-3}}{6(3.14)(0.01 \text{ poise})(0.1 \times 10^{-4} \text{ cm})} = 3.25 \times 10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$$

وهكذا فالزمن الذي يستغرقه الجسيم لتحرك مسافة 0.2 mm هو :

$$t = \frac{0.2 \times 10^{-1} \text{ cm}}{3.25 \times 10^{-7} \text{ cm s}^{-1}} = 6.2 \times 10^4 \text{ s}$$

مثال (2) :

وجد عند 25°C بأن مقاومة خلية التوصيل تساوي 220000Ω عندما ملئت بالماء، وتساوي 100Ω عندما ملئت بـ 0.02 M KCl وتساوي 102000Ω عندما ملئت بالماء المشبع بـ AgCl . وإذا كان التوصيل المولاري لـ AgCl هو $126.8 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ وللـ KCl يساوي $138.3 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ (وافترض أن المحاليل قد حضرت بالماء ذي المقاومة نفسها المذكورة أعلاه وأيضًا أهمل التغير في التوصيل المولاري مع التركيز) والمطلوب هو : أولاً: حساب ثابت الخلية .

ثانيًا: التوصيل النوعية (أو التوصيلية) لمحلول AgCl المشبع .

ثالثًا: قابلية الإذابة لـ AgCl عند 25°C .

الحل:

$$\Lambda (\Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}) = \frac{(10^{-3} \text{ m}^2 \text{ dm}^{-3})(k \Omega^{-1} \text{ m}^{-1})}{(c \text{ mol dm}^{-3})} \quad \text{أولاً:}$$

ولمحلول KCl نكتب:

$$\Lambda_{\text{KCl}} = 138.3 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1} = \frac{10^{-3} k}{(0.2 \text{ mol dm}^{-3})}$$

$$k = 2.77 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1} \quad \text{ومنها نحصل على التوصيلية } k:$$

$$k (\text{ثابت الخلية}) = k \times R = (0.277 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1})(100 \Omega) = 27.7 \text{ m}^{-1}$$

ثانياً: ونجد التوصيلية لمحلول AgCl المشبع كالآتي:

$$k = \frac{k}{R} = \frac{27.7 \text{ m}^{-1}}{102000 \Omega} = 2.71 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$$

ثالثاً: ونجد توصيلية الماء K_{∞} كما يلي:

$$K_{\infty} = \frac{k}{R} = \frac{27.7 \text{ m}^{-1}}{220000} = 1.26 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$$

وهكذا فإن توصيلية AgCl لوحدة هي:

$$K_{\text{AgCl}} = k - k_{\infty} = (2.71 - 1.26) \times 10^{-4} = 1.45 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$$

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

$$126.8 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1} = \frac{10^{-3}(1.45 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1})}{c (\text{mol dm}^{-3})}$$

$$c = 1.15 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \quad \text{ومنها نحصل على:}$$

مثال (3):

احسب $\Lambda^{\circ}_{\frac{1}{2} \text{YHSO}_4} \text{ A}^{\circ}_{\text{XCl}}$ (حيث أن X, Y هي أيونين أحادي التكافؤ) من القيم المدونة فقط في الجدول التالي علماً أن جميع الالكتروليتات المدونة هنا تتفكك كلياً.

XOH	$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$	HCl	$\frac{1}{2} \text{Y}_2\text{SO}_4$	YOH		لاالكتروليت YCl
278	430	426	136	254	126	Λ° ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{equiv}^{-1}$)

الحل:

وفقاً لقانون كولراوش نكتب الآتي:

$$\Lambda^\circ_{\text{XCl}} = \Lambda^\circ_{\text{XOH}} + \Lambda^\circ_{\text{YCl}} - \Lambda^\circ_{\text{YOH}}$$

$$= 278 + 126 - 254 = 150 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{equiv}^{-1}$$

$$\Lambda^\circ_{\frac{1}{2} \text{YHSO}_4} = \frac{1}{2} (\Lambda^\circ_{\frac{1}{2} \text{Y}_2\text{SO}_4} + \Lambda^\circ_{\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4})$$

$$= \frac{1}{2} (136 + 430) = 283 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{equiv}^{-1}$$

مثال (4):

يتكون محلول A من 50 cm^3 من 0.02 M NaOH ومحلول B يتكون من 50 cm^3 من 0.0466 M HCl . وإن قيم التوصيل المولاري لأيونات Cl^- , OH^- , Na^+ , H^+ هي 350×10^{-4} و 50×10^{-4} , 200×10^{-4} , 75×10^{-4} ($\Omega^{-1} \text{m}^2 \text{mol}^{-1}$) على التوالي. مزجنا بعدئذ المحلولين والمطلوب هو حساب التوصيل النوعي للمزيج $0.0056 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

الحل:

إن التوصيلية الكلية k للمزيج تمثل حاصل جمع توصيلية k_i كل أيون في المزيج، أي:

$$k = \sum k_i = \sum 10^3 (c_i \lambda_i)$$

حيث c_i هو تركيز الأيون (بوحدة mol dm^{-3})، λ_i هو التوصيل المولاري للأيون (بوحدة $\Omega^{-1} \text{m}^2 \text{mol}^{-1}$). أما التوصيلية k_i فهي بوحدة $\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$. وبعد مزج المحلولين A, B نتج لنا محلول يحوي NaCl والفائض من الحامض HCl.



$$0.02 \text{ M} \quad 0.0466 \text{ M} \quad 0.01 \text{ M} \quad 0.0133 \text{ M}$$

$$(\text{in } 50 \text{cm}^3) \quad (\text{in } 50 \text{cm}^3) \quad (\text{in } 50 \text{cm}^3) \quad (\text{in } 50 \text{cm}^3)$$

والآن نحسب التوصيلية الكلية كالتالي :

$$k = \sum k_i = K^+_{Na} + k^-_{Cl} + k^-_{Cl}$$

(يوجد حديد من k^-_{Cl} الأول من NaCl والثاني من HCl)

$$= 10^3 [(0.01 \times 50 \times 10^{-4}) + (0.01 \times 75 \times 10^{-4}) + (0.0133 \times 350 \times 10^{-4}) + (0.0133 \times 75 \times 10^{-4})]$$

$$= 0.69 \times 10^{-2} \Omega^{-1} m^{-1}$$

مثال (5) :

إن التوصيلية لمحلول 0.1 M NaOH هي $0.0221 \Omega^{-1} cm^{-1}$ وعندما أضيف إليه حجم مماثل من 0.1 M HCl فإن التوصيلية قد انخفضت إلى $0.006 \Omega^{-1} cm^{-1}$ ومن ثم أضفنا حجم آخر من محلول HCl مماثل للحجم الأول المضاف . وهذه الإضافة الأخيرة سببت في ارتفاع التوصيلية إلى $0.0170 \Omega^{-1} cm^{-1}$.

والمطلوب :

أولاً: إيجاد التوصيل المولاري Λ لهيدروكسيد الصوديوم .

ثانياً: إيجاد التوصيل المولاري لكلووريد الصوديوم . ثالثاً: إيجاد التوصيل المولاري لـ HCl .

رابعاً: إيجاد التوصيل المولاري لـ $(H^+ + OH^-)$.

الحل :

$$\Lambda_{NaOH} = \frac{10^{-3} k (\Omega^{-1} m^{-1})}{c (\text{mol dm}^{-3})}$$

أولاً:

$$= \frac{10^{-3} (0.0221 \times 10^2 \Omega^{-1} m^{-1})}{(0.1 \text{ mol dm}^{-3})} = 22.1 \times 10^{-4} \Omega^{-1} m^2 \text{ mol}^{-1}$$

ثانياً: عند التعادل مع حامض HCl يتنج لنا محلول من 0.05 M NaCl

$$\Lambda_{NaCl} = \frac{10^{-3} k}{c} = \frac{10^{-3} (0.0056 \times 10^2 \Omega^{-1} m^{-1})}{(0.05 \text{ mol dm}^{-3})} = 112 \times 10^{-4} \Omega^{-1} m^2 \text{ mol}^{-1}$$

ثالثاً: عند هذه المرحلة . مزجنا ثلاث هجومات (حجم واحد من 0.1 M NaOH وحجمين من 0.1 M HCl) والمحللول الناتج سيحتوي على $\frac{0.1}{3}$ M NaCl وحامض فائض $\frac{0.1}{3}$ M HCl عندئذ نكتب التوصيلية الكلية k للمزيج كالآتي :

$$k_{\text{NaCl}} = \frac{(\Lambda_{\text{NaCl}})(C)}{10^{-3}} = \frac{(112 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1})(0.033 \text{ mol dm}^{-3})}{10^{-3} \text{ m}^3 \text{ dm}^{-3}}$$

$$= 0.369 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$$

$$k_{\text{HCl}} = \frac{(\Lambda_{\text{HCl}})(0.033)}{10^{-3}} = 33 (\Lambda_{\text{HCl}}) \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$$

$$k \text{ الكلية} = 0.017 \times 10^2 = 33 \Lambda_{\text{HCl}} + 0.369 \quad (\text{الكلية})$$

$$\Lambda_{\text{HCl}} = 403 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1} \quad \text{ومنها نحصل على :}$$

رابعاً: (على افتراض أن التوصيل المولاري لا يتغير مع التركيز) نكتب :

$$\Lambda_{\text{H}^+ + \text{OH}^-} = \Lambda_{\text{HCl}} + \Lambda_{\text{NaOH}} - \Lambda_{\text{NaCl}}$$

$$= (403 + 221 - 112) \times 10^{-4} = 512 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

مثال (6) :

احسب سرعة أيونات Na^+ في محلول 0.1M NaNO_3 وذلك عند إمرار تيار مقداره أمبير واحد خلال أنبوبة تحوي هذا المجال. علمًا أنه عندما استخدمنا نفس الأنبوبة والجهد المسلط وجدنا أن سرعة أيونات K^+ في محلول 0.2M KCl تساوي $3 \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ (الانتقال الكهربائي لأيون البوتاسيوم $76 \times 10^{-5} \text{ V}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ولأيون الصوديوم $50 \times 10^{-5} \text{ V}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

الحل :

بإنا استخدمنا نفس الأنبوبة والجهد المسلط فهذا يعني أن التغير في الجهد $\frac{|\Delta\phi|}{l}$ هو

نفسه في الحالتين . أي أن E هي نفسها أيضًا. (حيث أن $E = \frac{|\Delta\phi|}{l}$. والآن بما أن :

$$U_{Na^+} = \frac{S_{Na^+}}{E}, \quad U_{K^+} = \frac{S_{K^+}}{E}$$

$$\frac{U_{Na^+}}{U_{K^+}} = \frac{S_{Na^+}}{S_{K^+}} \quad \text{لذا نكتب :}$$

أي سرعتي (S) الأيونين تتناسب مع الانتقاليين الكهربائيين (U) لهما .

$$\frac{S_{Na^+}}{310^{-2} \text{ cm s}^{-1}} = \frac{50 \times 10^{-5} \text{ V}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}}{76 \times 10^{-5} \text{ V}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}}$$

$$S_{Na^+} = 2.05 \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1} = 2.05 \times 10^{-4} \text{ ms}^{-1}$$

مثال (7) :

عند عملية التحلل الكهربائي لمحلول 0.1 m NaBr في خلية هتورف الحاوية على قطب فضة - بروميد الفضة (موجب وقطب (بلاتين) سالب، وجد أنه تحتاج 20 cm^3 من 0.15 N HCl لمعادلة (Neutralize) محلول القطب السالب . وإن محلول القطب يزن 85 g ويحوي على 0.74 g (أو 7.3×10^{-3} مول من NaBr) والمطلوب :

أولاً : كتابة تفاعل القطب الموجب ومقدار الزيادة أو الخسارة نتيجة للانتقال لمنقطة القطب الموجب .

ثانياً : حساب عدد انتقال أيون Br^- في 0.1 m Na Br .

الحل :

أولاً : تفاعل الأنود (القطب الموجب) هو : $\text{Ag} + \text{Br}^- = \text{AgBr} + e^-$

بالانتقال تحدث زيادة t_- مكافئات من Br^- وخسارة t_+ مكافئات من Na^+ . أما التغير النهائي هنا فسيكون خسارة $(1 - t_-)$ مكافئات من Br^- (أو t_+ مكافئات من Br^-) وخسارة t_+ من Na^+ وبصورة عامة سيكون التغير النهائي t_+ مكافئات من NaBr .

ثانيًا: تفاعل الكاثود (القطب السالب) هو : $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{OH}^-$

وهنا يتطلب 0.15×0.020 (أو 0.003) مكافئات من HCl لمعادلة OH^- وبالتالي فإن الكهرباتية Q (أو $0.003 F$ حيث F هو ثابت فردي) ستمر خلال خلية هتورف. كما أن كمية الماء في منطقة الأنود هي 84.26 g (حيث وزن المحلول هو 85 g مطروحًا منه وزن NaBr وهو 0.74).

ونجد أن المحلول الأصلي في الخلية هو 0.1 m NaBr (m هي مولالية وبالتالي عندنا هنا 0.1 مول من NaBr مذابة في 1000 g من الماء). لذا فإن عدد مولات NaBr الموجودة في 84.26 g ستكون $84.26 \times \frac{0.1}{1000}$ أو 8.43×10^{-3} مول.

والآن فالتغير في عدد المولات Δn هنا سيكون :

$$\Delta n = (8.43 \times 10^{-3}) - (7.3 \times 10^{-3} \text{ mol})$$

وعندئذ :

$$t_+ = \frac{\Delta n}{O/F} = \frac{1.13 \times 10^{-3}}{0.003} = 0.377$$

عدد انتقال Na^+

$$t_+ + t_- = 1$$

$$t_- = 1 - 0.377 = 0.623$$

عدد انتقال Br^-

مثال (8) :

إن التوصيل لأيون Na^+ في محلول NaCl المخفف هو 0.4 وإن التوصيل المولاري لأيون Cl^- يساوي $75 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ وإضافة إلى ذلك تم قياس المقاومة لخلية التوصيل التي ملئت بالتعاقب بالمحاليل التالية :

- 0.1 M KCl له وجدت المقاومة تساوي 7000Ω .

- مزيج من 0.1 M KCl و 0.2 M NaCl قيست مقاومته وكانت 2600Ω والمطلوب إيجاد قيمة التوصيل المولاري لمحلول كلوريد البوتاسيوم (Λ_{KCl}).

الحل :

إن عدد انتقال أيون Cl^- في محلول NaCl المخفف يساوي : $t_- = 1 - t_+ = 0.6$

وبما أن :

$$t_- = \frac{\lambda_-}{\Lambda} \text{ or } \Lambda_{\text{NaCl}} = \frac{75 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}}{0.6} = 125 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

والآن للمحلول الأول 0.1 M KCl نكتب التوصيلية k_1

$$k_1 (\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}) = 10^3 (\Lambda_{\text{KCl}} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}) (c \text{ mol dm}^{-3})$$

$$k_1 = 10^2 \Lambda_{\text{KCl}}$$

وللمحلول الثاني (المزيج) نكتب التوصيلية k_2 :

$$k_2 = 10^3 [(\Lambda_{\text{KCl}}) (0.1) + (\Lambda_{\text{NaCl}}) (0.2)] \\ = 10^3 [\Lambda_{\text{KCl}} (0.1) + 125 \times 0.2]$$

وبما أن التوصيلية k (التوصيل النوعي) تتناسب عكسيًا مع المقاومة R .

أي أن :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{R_2}{R_1}$$

$$\frac{102(\Lambda_{\text{KCl}})}{103[(\Lambda_{\text{KCl}})(0.1) + (125)(0.2)]} = \frac{2600}{7000}$$

ومنها نحصل على :

$$\Lambda_{\text{KCl}} = 147 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

مثال (9) :

وضح مزيج (متكون من 0.02 M KCl , 0.01 M LiNO_3) في خلية توصيل المسافة بين قطبها تساوي 3 cm وأبقى فرق جهد مقداره 6 V بين القطبين. احسب التيار المحمول من قبل أيونات Li^+ . علِّمًا أن المقاومة المقاسة في هذه التجربة كانت 200Ω وأن :

$$\lambda_{Li} = 38.7 \times 10^{-4} \Omega^{-1} m^2 mol^{-1}$$

$$\lambda_K = 73.5 \times 10^{-4} \Omega^{-1} m^2 mol^{-1}$$

$$\lambda_{NO_3} = 71.4 \times 10^{-4} \Omega^{-1} m^2 mol^{-1}$$

$$\lambda_{Cl} = 76.3 \times 10^{-4} \Omega^{-1} m^2 mol^{-1}$$

الحل :

وفقاً لقانون أوم نحسب التيار المار كالآتي :

$$I = \Delta V / R = 6/100 = 0.03 \text{ A}$$

أما التوصيلية الكلية k للمزيج فتحسب كما يلي :

$$= 10^3 [(38.7 \times 10^{-4} + 71.4 \times 10^{-4}) (0.01) +$$

$$(73.5 \times 10^{-4} + 76.3 \times 10^{-4}) (0.02)] = 0.41 \Omega^{-1} m^{-1}$$

أما التوصيلية k_{Li^+} لأيون الليثيوم فهي :

$$k_{Li^+} = 10^3 (38.7 \times 10^{-4}) (0.01) = 0.0387 \Omega^{-1} m^{-1}$$

أما عدد الانتقال لأيون فيمكن اعتباره على أساس أنه الجزء من التيار الكلي الذي يحمله

ذلك الأيون . وإذا كان عندنا الكتروليت بسيط مكون من أيونين عندئذ نكتب $t_+ = \frac{\lambda_+}{\Lambda}$ ،

$$t_- = \frac{\lambda_-}{\Lambda}$$

وبصورة عامة عندئذ نكتب : $t_i = \frac{k_i^* (i \text{ أيون } i)}{k} (\text{عدد انتقال أيون } i)$

$$t_{Li^+} = \frac{k_{Li^+}}{k} = \frac{0.0387}{0.41} = 0.094 \quad \text{وهكذا فعدد انتقال أيون الليثيوم هو :}$$

أما التيار المحمول من قبل أيونات الليثيوم فيساوي التيار الكلي (0.03 A) مضروباً

$$\text{بعدد انتقال هذا الأيون (0.094) وسوف يساوي } 0.03 \times 0.094 = 0.00283 \text{ A}$$

مثال (10) :

احسب سرعة أيونات Li^+ في محلول 0.1 M LiCl عندما يمر تيار مقداره أمبير (1A) خلال أنبوبة (مساحة مقطعها 2 cm^2) تحوي هذا المحلول علمًا أن التوصيل المولاري لأيوني Li^+ هو $40 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ و Cl^- هو $75 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ على التوالي :

الحل :

عدد انتقال أيون الليثيوم Li^+ يعطي كالآتي :

$$t_{\text{Li}^+} = \frac{\lambda_{\text{Li}^+}}{\Lambda_{\text{LiCl}}} = \frac{40}{40 + 75} = 0.148$$

أما التيار الكلي المار خلال الخلية هو 1A أو $1.03 \times 10^{-5} \text{ equiv, s}^{-1}$ $\frac{1}{96500}$ ويقوم أيون الليثيوم بحمل الجزء 0.348 من هذا التيار الكلي أو ما يعادل $0.348 \times 1.03 \times 10^{-5} \text{ equiv, s}^{-1}$ إن هذا الجزء المحمول يساوي أيضًا (السرعة) (المساحة) (المكافئات بالستيمتر مكعب) .

أي نكتب :

$$(0.1 \times 10^{-3} \text{ equiv.cm}^{-3}) (2 \text{ cm}^2) (v) = 0.348 \times 1.03 \times 10^{-5} \text{ equiv.s}^{-1}$$

ومنها نحصل على السرعة v وقد كانت مساوية لـ $1.8 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$

الأسئلة

1 - إن معامل الانتشار لصل الكبريت هو $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ومعامل ركوده هو 10^{-7} s (كلاهما عند درجة حرارة 25°C) والمطلوب :

(أ) ما هي مسافة انتشار جسيم الكبريت في زمن 10 s (أهمل الركود بسبب الجذب الأرضي) .

(ب) ما هي المسافة التي يقطعها للركود بسبب الجذب الأرضي في نفس الزمن .
(أهمل الحركة الانتشارية هنا) .

2 - تمتلك خلية توصيل مقاومة مقدارها 22Ω عندما ملئت بمحلول A (وهو محلول $0.1 \text{ M CH}_3\text{COO Na}$) وكانت المقاومة تساوي 7.3Ω عندما الخلية مملوءة بمحلول B (وهو مزيج من حجمين متساويين من 0.2 M HCl و $0.1 \text{ M CH}_3\text{COO Na}$) ووجد أن المقاومة تساوي 16Ω عندما كانت الخلية مملوءة بمحلول C (وهو محلول 0.1 M NaCl) علماً أن Λ_{NaCl} تساوي $126 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ وأن λ_{Na^+} تساوي $50 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ وعلى افتراض أن التوصيل المولاري لا يتغير مع التركيز أوجد :

أولاً : ثابت الخلية k

ثانياً : التوصيلية k والتوصيل المولاري Λ لمحلول $0.1 \text{ M CH}_3\text{COO Na}$

ثالثاً : التوصيلية k لمحلول B

رابعاً : $\Lambda_{\text{HCH}_3\text{COO}}^+$ (أي أيجاد $\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$)

3 - تيار مقداره 0.1 A انتقل خلال أنبوبة (مساحة مقطعها 10 cm^2) مملوءة

بـ 0.1 N من الكتروليت قوي AB (وهو يعطي أيوني A^+ و B^-) .

احسب التغير في الجهد إذا كان التوصيل المولاري للالكتروليت AB يساوي

$120 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \Omega^{-1}$.

4 - إذا كان :

$$\Lambda_{\text{NaCl}} = 126 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda_{\text{KNO}_3} = 145 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda_{\text{NaNO}_3} = 121 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$(t_+)_{\text{KCl}} = 0.50$$

وعلى افتراض أن المعلومات المعطاة أعلاه لا تتغير مع التراكيز احسب

أولاً: التوصيل المولاري لكل أيون مذكور أعلاه .

ثانياً: Λ_{HCl} إذا كانت مقاومة محلول 0.1 M HCl تساوي $\frac{1}{35}$ مقاومة محلول 0.01 M

NaCl عندما يتم القياس في نفس خلية التوصيل .

5- ملئت خلية هتورف بمحلول 0.1 m من NSO_4 (الكتروليت قوي) إما قطبي الخلية

فمصنوعة من مادة المعدن M . وعند إمرار كمية معلومة من الكهرباء خلال خلية

وجد أن محلول منطقة القطب الموجب قد حقق زيادة في الوزن ضعف خسارة القطب

الموجب .

والمطلوب :

أولاً: كتابة تفاعل القطب الموجب والزيادة والخسارة الناتجة من الانتقال لمحلول

القطب الموجب .

ثانياً: إذا كان الوزن الذري لـ M هو 44 (ولـ SO_4^{2-} هو 96) احسب عدد انتقال M^{2+}

في هذا المحلول .