

الباب الثاني

نظريات المحاليل الإليكترولتيية

Theories of Electrolytes

الأساس النظري للتفكك الإليكترولتيي: يعتبر الانخفاض في نقطة التجمد والضغط الأزموزي أقل بكثير من الكميات المقابلة للمحاليل غير الإليكترولتيية، ففي عام (1988) جي. فان ت هوف J.Vant Hoff أدخل المعامل التجريبي ($i > 1$)؛ وهي عبارة عن معاملات فيزيائية سوف نتناولها فيما بعد وبإدخالها إلى المعادلة الخاصة بالضغط الأزموزي.

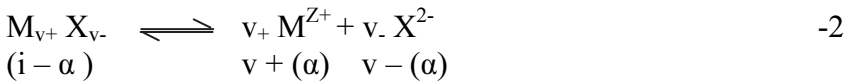
$$\pi = ic RT$$

ونظرية التفكك الإليكترولتيي والتي اقترحت بواسطة أرهينوس S.Arrhenius (1884)، الذي أدخل عدة مقترحات أخرى على المقترحات التي قدمت مسبقا بواسطة آر كلاوسيس، س. وليامز وغيرهم (R. Clausius, C. Williams and others).

حيث تتفكك الأملاح، الأحماض، القواعد إما جزئيا أو كليا إلى أيونات عند إذابتها في الماء أو في بعض المذيبات القطبية، هذه الأيونات موجودة في المحلول غير مبال سواء بإمرار تيار كهربائي خلال المحلول أم لا، بناءً على هذه النتيجة يتحرك عدد من جسيمات المحلول المستقلة أكثر منها في حالة عدم تفكك المحلول، وعملية الانخفاض في نقطة التجمد، الضغط الأزموزي، قيم لبعض الصفات الخاصة التجميعية للمحلول تتناسب طرديا مع عدد الجسيمات، ومع التخفيف في التركيز، عملية التفكك إلى أيونات طبقا لقانون فعل الكتلة، يقترب لقيمة محددة، وعمليا تصبح تامة وهي عملية التفكك.

وبتطبيق قانون فعل الكتلة على أي تفاعل انعكاسي للمحاليل الإليكترولتيية المتفككة

هو:



والوصول لحالة الاتزان هو:

$$K_{eq} = \frac{m_{v+} m_{v-}}{m_{(M_{v+} X_{v-})}}$$

حيث (K_{eq}) ثابت الاتزان للتفكك m - مولالية الأيونات والجزئيات غير المتفككة.

وكما هو ملاحظ أن عملية التفكك متساوية للأيونات السالبة والأيونات الموجبة.

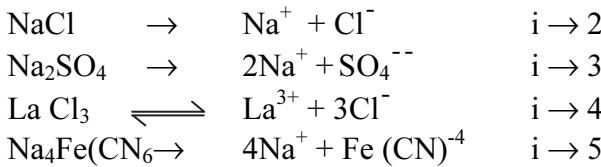
وأيضاً تأخذ تركيز الحجم المولاري [C] ، ولكن في مثل هذه الحالة فإن ثابت التفكك سوف يأخذ عدة قيم مختلفة. ولندع الأمر في إدخال مقياس للتفكك الإلكتروليتي وهي درجة التفكك (α) التي تمثل جزئية الجزئيات المتفككة إلى أيونات، إذاً كمية الأيونات بالجرام المتكونة من تفكك مول واحد لمادة والتي يعبر عنها بواسطة الكميات المدونة في صيغة التفاعل من المعادلة (2) ، وعليه يصبح ثابت التفكك كالتالي، ومن الجدير بالذكر أن $v_+ = v_- = 1$ وبالتالي:

$$K_{eq} = \frac{m \alpha^2}{i - \alpha} \quad -3$$

ومن المعلوم أن مجموع v_+ ، v_- هو عبارة عن العدد الكلي للأيونات المتكونة في المحلول عند إذابة مول واحد فيه. وهنا يجب أن نتعرف على متوسط العدد الكلي للجسيمات (سواء أكانت أيونات أو جزئيات) المتكونة بناءً على عملية التفكك لواحد مول والتي تضاهي لمعامل فانت هوف i ! :

$$i = 1 + (v_+ + v_- - 1) \alpha = 1 + (v - 1) \alpha \quad -4$$

وللحصول على معامل فانت هوف (i) . فإنه يجب أن نحسب درجة التفكك (α) . وبمواصلة التخفيف، فإن معامل فانت هوف يقترب للقيم العددية 2 ، 3 ، 4 معتمداً على عدد الأيونات المتكونة من المحلول لجزئيات المادة. كما يتضح ما يلي:



هذا الأساس لنظرية التفكك الإلكتروليتي المقترح بواسطة أرهينيوس. هذه النظرية قوبلت من كثير من الكيميائيين (منهم. مندليف) [D. Mendeleev] بالرفض؛ حيث اعتبروا أن مثل هذه المواد النشطة من الكلور النشط والصوديوم النشط لا يوجد في السائل في حالة منفردة أو لا يوجد في الماء، هذه الاعتراضات علي أي حال مرتبطة مع

الانتقال غير الملائم لصفات المعادن إلى الأيونية، في الوقت نفسه أيد بعض العلماء فكرة وجود مثل هذه الأيونات غير العادية، وعلى العموم هذه الاعتراضات اختفت في الحال، ولكن بدأت تظهر ثانية بعد مرور وقت قصير في أصل نظرية أرهينوس، ففي عام (1912-1925) اعتبرت ضرورية لإدراك إعادة النظر في النظرية الإلكتروليتية، وحتى في عدم وجود نقاط الأصل في النظرية، إلا أنها إلى الآن مازالت قائمة وحقيقة واقعة.

ودواعي التفكك الإلكتروليتي، فالصلب الذي يكون محلولاً إلكتروليتي هو الذي عند إذابته في الماء أو مذيب قطبي يكون طبقاً للقاعدة الأجسام البللورية التي لها شبكية أيونية أو شبكية متشابهة لبعضها، «المادة الجزيئية من حيث المبدأ لا توجد في حالة شبكية أيونية نقية»، وأي حجم من بللورة يمكن اعتبارها جزيئاً واحداً كبير الحجم، فالأيونات المضادة العلامة تكون شبكة مرتبطة مع بعضها بواحد بالآخر بقوة إلكتروليتية (كهربية ساكنة) electrostatic شديدة. فعندما تنتقل الأيونات تنتقل إلى المحلول، فإن الطاقة الداخلية للأيونات مع الأيونات القطبية للمذيب تتفرع أيونات الشبكية إلى المحلول، وتقاوم الطاقة الكهربية الساكنة الداخلية للأيونات في الشبكية. بعد ذلك تلتف جزيئات المذيب حول الأيونات والتي تكون الصولفاي Solvation، أو الماء أو ما يشبهه بالغلاف حول كل أيون، أو ما يشبهه بالرؤوس حول الأيون (hydration). وطاقة الأيونات الداخلية المضادة سوف ترحل إلى المحلول وتلف بواسطة الأغلفة الماهية وتقلل بالمقارنة بطاقتها الداخلية في الشبكة (بمسافة مساوية r - بين الأيونات) بتناسب عكسي للنفاذية النسبية للمذيب (ϵ_r)، وفقاً لقانون كولومب (Coulomb's law).

$$E = \frac{Z_A Z_B e^2}{\epsilon_r r} \quad -5$$

حيث Z_B ، Z_A عدد الشحنات الابتدائية (الأولية) للكاتيونات والأيونات، r - المسافة بين الكاتيون والأيون، ϵ_r - النفاذية النسبية للمذيب، ولو أن الطاقة الداخلية للأيونات تصبح مع المذيب مناسبة مع طاقة الأيونات الاهتزازية حول حالة الاتزان في البللورة الشبكية، سيحدث تفككاً بمصاحبة المحلول، ولنا أن نتذكر أنه في عملية التفكك، سيحدث انخفاضاً في الطاقة الحرة G للنظام، في حين أن الطاقة الداخلية (E) والإنتالبي الحراري (H) ربما يحدث لها زيادة أو نقصاً خلال عملية التكوين، وهذا ما يعزى إلى عملية التنافر أو التجاذب بين الأيونات والمذيب، مما يؤدي إلى خروج حرارة أو

امتصاص حرارة عند عملية الذوبان، وعملية التغير في الطاقة عند الإذابة لأيونات الغاز تصبح كمياتها سالبة عالية، ويلاحظ أن نظرية أرهينوس بنيت على أساس نظرية فانت هوف في المحاليل المخففة والتي اعتبرت أن المحاليل تشبه الغازات المثالية، ثم طورت بعد ذلك.

ومن الواضح مما ذكر سابقاً أن الجزء المقرر في التفكك الإليكتروليتي وهو أن الأيونات لها دور مهم مع المذيب كما في مثل تكون الرؤوس في المحاليل المائية، الماء في المذيبات العامة (hydration in aqueous solution or Solvation in the nonaqueous solution).
وأول من قدم عملية التفكك الإليكتروليتي بالماء (الرؤوس) للأيونات في عام (1888-1890) هو (في . كيستيا كوفسكي – V.Kistyakovsky) ، (كابلو كوف (I.Kablukov) (1891) وضعا أساس تطوير النظرية الإليكتروليتيية في الوضع الصحيح المينة بواسطة مندليف، وحدا بالتسمية بنظرية الماء (salvation theory) والنظرية الفيزيائية لفانت هوف وأرهينوس.

كما أن العلاقة بين النفاذية النسبية (ϵ_r) للمذيب وقابليته لتكوين محلول موصل للتيار الكهربائي قد لوحظت منذ مدة بعيدة، حيث إن الماء له ثابت عزم $(DC)=81$ عند $18^\circ C$ وحمض السيانيد $HCN - 107$ عند $25^\circ C$ ، حمض الفورميك $HCOOH-57$ عند $25^\circ C$ ، وهذه المحاليل أقوى المذيبات في عملية التفكك، بينما الكحولات، الكتيونات، حمض الخليك والبيريدين لهم قيم نفاذية نسبية تتراوح ما بين 20 , 35 وأيضا يعدوا من المذيبات الإليكتروليتيية؛ بالرغم من أن نطاقها صغير عن الماء.

بالإضافة إلى قيمة النفاذية النسبية، ولأعظم مغزى وهو التفاعل الحادث بين جزيئات المذيب مع المذاب. وهذا التفاعل الداخلي يؤدي غالباً لتكوين جزيئات جديدة، أو متراكبات جزيئية التي تكون قابلة للتفكك إلى أيونات في المذيب.

وكما أشير سابقاً؛ عندما تذوب المواد الأيونية أو الشبكات القطبية القوية، لا تتكون أيونات جديدة غير الموجودة تماماً في الشبكة ففي هذه الحالة المذيب الذي يقع على عاتق تقسيم الأيونات المشحونة بالعكس وفصلها عن بعضها. وهذه العملية تختلف عند عملية التأين في الغازات حيث إن الصدمات لجزيئات الغاز مع السرعة العالية للجسيمات تسبب لتلك الإلكترونات التخبيط خارج الجزيئات، والنتيجة هو تكوين أيونات لشحنات

موجبة، إذاً مصطلح التفكك الإليكتروليتي، كما هو متبع لعمليات المحاليل للبلورات الأيونية في المذيبات القطبية المقررة بعالية، فخصائص هذه العملية هي تكسير المواد البللورية إلى أيونات، وعليه التحرك المستقل في المحاليل، وفي النهاية يتكون محلول موصل للكهرباء، أي محلول إلكتروليتي، يكون صحة مصطلح التأين أقل؛ وبناء على هذه العملية على العموم لا تذكر مع التأين في الغازات، ويجب أن نتذكر أن التفكك الإليكتروليتي هو ناتج لفعل الجزيئات القطبية للمذيب على البللورة الأيونية (أو على جزيء غير القطبي)، ولهذا السبب الأيونات المتكونة مجبرة للدخول بالقرب للدخل مع جزيئات المذيب (الصلولفاي)، وفي هذا الشعور يكون بعيداً عن الاستقلال الحر.

مواطن الضعف لنظرية أرهينيوس

حقيقة إمكانية التوزيع للأيونات في المحلول مهمة للنظرية الإليكتروليتيّة، وتبعاً للنظرية الأساسية للتفكك الإليكتروليتي بناءً على نظرية فانت هوف الفيزيائية للمحاليل، فالأيونات في المحلول في حالة حركة عشوائية، وبالتالي في حالة تشبه الغاز الميثلي. وإمكانية تطبيق قوانين حالة الغازات للمحاليل الإليكتروليتيّة شرحت هذه التفاصيل.

وفكرة عملية التوزيع العشوائية للأيونات في المحلول، لا تتطابق أو توافق العوامل الكلية، حيث الكهربائية الساكنة بين الأيونات مهملة، والقوة الكهربائية المؤثرة على الجانب الآخر بعيدة نسبياً، ففي المحاليل الإليكتروليتيّة القوية حيث يلاحظ تفكك عال جداً وتركيز الأيونات عال والمسافة بينهما صغيرة، والكهربية الساكنة بين الأيونات كذلك عالية؛ ولهذا لا يضعف تأثيرها في طبيعة التوزيع، ويظهر ميل طبيعة التوزيع في مدى معين مثلما حدث في عملية توزيع الأيونات في البللورة الأيونية، حيث إن كل أيون مماه أو محاط بأيونات أخرى معاكسة في الشحنة.

وبالتالي تتعين عملية التوزيع للأيونات بواسطة النسبة بين الطاقة الكهربائية الساكنة وطاقة الحركة العشوائية للأيونات، وهذه الطاقات قابلة للمناقشة في القيمة، وهكذا التوزيع الكلي للأيونات في المحاليل الإليكتروليتيّة تكون حالة وسط بين التوزيع العشوائي والتوزيع المنتظم، هذا الشكل خاص لخصوصية طبيعة المحاليل الإليكتروليتيّة وتؤدي إلى صعوبة واضحة في تفهم النظرية الإليكتروليتيّة، وهي أولى الأساسيات في إيجاد طبيعة التوزيع الأيوني فيما بعد.

وبما أن القوة الكهربائية الساكنة تميل لخلق مثل هذه التوزيعات عندما يحاط كل أيون بواسطة أيونات مختلفة الشحنة، ولكن هذه الشكلية تبطل بواسطة الحركة العشوائية للأيونات التي تؤدي بالتالي إلى توزيع عشوائي، هذا الاختلاف يؤدي إلى تكوين إطار أيوني خاص حول كل أيون دائم.

كما أن نظرية أرهينيوس لا تحوي هذه الحقائق ولا تأخذها في الحسبان واستنتاجات عديدة لهذه النظرية تخالف النتائج العملية، حيث إن أرهينيوس افترض أن التفاعل الداخلي للأيونات في المحلول لا يتأثر بعملية التوزيع والحركة الأيونية في المحلول، والتي تظل عشوائية كما في مخاليط الغازات المثالية، وعلى هذا الأساس كان النص لأرهينيوس أن صفات الأيونات المنفردة في المحلول لا تعتمد على التركيز، وأن بعض صفات المحاليل كلية تتناسب مع عدد الأيونات أو على العدد الكلي لعدد أيونات المذاب. وعليه فطبقاً لأرهينيوس إن الاتصالية الكهربائية للمحلول يجب أن تتناسب مع عدد الأيونات والتي يمكن أن تساعدنا لقياس درجة التفكك.

فمع اعتبار تركيز الأيونات على أي حال تفاعل الكهربائية الساكنة لهم شيء طبيعي كما أشرنا ويكون ناتجاً عن التجاذب المتبادل (وهذا يعني انخفاض في العشوائية لحركة الأيونات)، إذا سرعة الأيونات في المجال الكهربائي عند أي فرق جهد سوف تقل مع زيادة التركيز، وبناءً على التجاذب المتبادل بين الأيونات لمخالفة الشحنة. وهذا التجاذب أيضاً يعمل على إضافة احتكاك، ولهذا السبب فإن التوصيل الكهربائي بواسطة لا يستطيع المساعدة للقياسات المبهمة لدرجات التفكك. وبالنسبة للتفكك العالي للمحاليل الإلكتروليتية، وخصوصاً عند تركيز عال، حيث يكون الخطأ واضحاً وملاحظاً، فطبقاً لنظرية أرهينيوس فإن درجة التفكك لمحلول إلكتروليتي قوي (α) تتراوح بين 0.75 وحتى 0.95 لتركييز 0.1 وحتى 0.01 مولار على التوالي، وأن ثابت التفكك الحسابية من هذه القيم تتغير بشدة مع التركيز، وهذا يعني عدم ثباتها. كما أن درجة التفكك الحسابية تبعا للاتصالية الكهربائية تختلف واضحة من التي وجدت للمحاليل الإلكتروليتية العالية التركيز (المركزة) من المعادلة (4)، وحقائق أخرى أيضاً تشير إلى أن درجة التفكك لمحاليل الإلكتروليتية كما هو متوقع أعلى من القيمة الحسابية طبقاً لنظرية أرهينيوس، من هنا التأثير الحفزي لأيون الهيدرونيوم (H_3^+O) - الأيون المائي في المحاليل الإلكتروليتية

القوية يتغير تدريجياً إلى التركيز الكلي للمذاب، حيث تضاف ميزة إلى استقلال درجة التفكك على التركيز.

كما أن الامتصاص الطيفي المصاحب لتشتت الملح في المحلول (طيف رامان) عند تركيز وحيد، لا يوجد خطوطاً طفيفة أو حزمياً، وأنها توصف بعدم تفكك جزيئات، بالرغم من تركيز الأخير، وتبعاً لقانون فعل الكتلة، يجب أن يكون كافياً للكشف عنها صفات أخرى عديدة للمحلول المخفف للمحلول الإليكتروليتي القوي مثل السعة الحرارية، انكسار الضوء (الانحراف)، حرارة المحلول يمكن أن تكون حساسياً صحيحة أكثر أو أقل كصفات إضافية على أساس الكميات المناسبة للأيونات والمذيب، بدون الأخذ في حساب الجزيئات غير المتفككة.

هذه الحقائق تكشف بوضوح تناقض أصل النظرية الإليكتروليتيية الكلاسيكية للتفكك، بناءً على ذلك يمكن تطبيقها فقط للمحاليل الإليكتروليتيية الضعيفة، والمعادلة (3) بعملية تصحيح مناسبة لاعتماد (α) على نشاطية الأيونات يمكن تطبيقها، المحاليل الإليكتروليتيية يعتبر أحد ثابت التفكك $\alpha \leq 0.05$ ، ونقاط الضعف لنظرية أرهينيوس أخذت كبحث علمي للأحجار الأرضية الجديدة لنظرية المحاليل الإليكتروليتيية القوية، ففي عام (1849). فان لير (Van Lear) أوضح ما هو المطلوب بالأخذ في الاعتبار وهو القوة الإليكترو الساكنة في المحاليل الإليكتروليتيية وفي (1906) - بجيرم أدخل تحسينات افتراض للتفكك الكامل (التأين) للمحلول الإليكتروليتيي، وفي عام (1916) غوش (Ghosch) حاول خلق نظرية جديدة للمحاليل الإليكتروليتيية القوية على أساس هذه الاقتراحات؛ ولكن بدون نجاح يذكر، كما أن الأساس للنظرية الكهروإستاتيكية للإليكتروليت طرحت أخيراً في عمل بواسطة ديبياي هيكل P. Debye and E. Hückel.

النشاطية ومعامل النشاطية للإليكتروليتيات:

يمكن إيجاد نشاطية الملح المذاب بناءً على الضغط البخاري، نقطة التجمد، وطبقاً لقيم إذابته، وخصوصاً الطريقة المناسبة لإيجاد النشاطية ومعامل النشاطية للإليكتروليت وهي طريقة القوة الدافعة الكهربية (e.m.f)، كل الطرق لإيجاد النشاطية للملح والمعادلات السابقة تؤدي كماً وصف الصفات الثيرموديناميكية الحقيقية للمذاب في المحمول كلية، بدون الإشارة أو إهمال سواء حدث تفكك أم لا، وعلى العموم، صفات

الأيونات المختلفة ليست متساوية، وفي الأساس من الممكن إدخال واعتبار دوال ثيرموديناميكية منفصلة للأيونات المختلفة الأنواع، وهذا الفرض يستخدم معامل النشاطية العملي γ^- .

$$\mu_+ = \mu_+^o + RT \ln a_+ = \mu_+^o + RT \ln m_+ + RT \ln \gamma_+$$

-6

$$\mu_- = \mu_-^o + RT \ln a_- = \mu_-^o + RT \ln m_- + RT \ln \gamma_-$$

حيث إن كلا من γ_+ ، γ_- هما معامل النشاطية عند تركيز مساو للمولالية m . ولهذا تسمى بمعامل النشاطية العملي.

ولكن الصفات الثيرموديناميكية للأيونات المختلفة لا يمكن إيجادها منفصلة من القيم التجريبية بدون إضافة افتراضات باستخدام أي طريقة، التغيرات المدروسة للصفات الثيرموديناميكية تتعلق دائما بعدد كبير للجسيمات، يعني لكل الأيونات المكونة للمادة، كل هذا يمكن أن نستطيع قياسه فقط بمتوسط قيم الثيرموديناميكي لكل الأيونات ولكل الجزيئات هذه المواد المتحللة.

وهنا نوجد بواسطة المعادلة (6) العلاقة بين متوسط قيم للجهد الكيميائي (C.P) والنشاطية للملح وقيم الجهد والنشاطية للأيون للأجسام المختلفة، ولندع التفكك الإليكتروليتي للملح تبعا لهذه المعادلة:

$$A_{v+} X_{v-} = v_+ A^{z_1+} + v_- X^{z_1-}$$

حيث إن كلا من v_+ ، v_- عدد الكاتيونات والأيونات، Z_{1+} ، Z_{1-} عدد الشحنات، والتغير في الجهد الكيميائي لمكون المحلول مع التغير في تركيبته عند ضغط ودرجة حرارة ثابتة يتعلق بمعادلة جيبس - دوهم Gibbs - Duhem، ولنأخذ الافتراضات على عملية التفكك الكلي للإليكتروليت القوي. وبناءً عليه نستطيع تطبيق اشتقاق علاقة الإليكتروليت الضعيف مع الأخذ في الاعتبار عدم التفكك كاملا للأخير، والآن نعتبر محلول لواحده ملح يتكون من مادتين مذيب (1)، ملح مذاب (2) وتكتب هكذا.

$$n_1 du_1 + n_2 du_2 = 0 \quad \text{-a}$$

$$n_1 d \ln a_1 + n_2 d \ln a_2 = 0 \quad \text{-b}$$

حيث إن (n_2, n_1) عدد المولات للمكون وهذا يعني المذيب والمذاب على التوالي. فلو أخذنا (1000 g) مذيب، إذا $n_1 = 1000/M_1$ ، $n_2 = m$ المولالية. إذا المعادلة (6)

تصبح:

$$1000/M_1 d \ln a_1 + m d \ln a_2 = 0 \quad -7$$

وبمعنى آخر المحلول يحتوي المذيب، الكاتيون والأيون، للمحلول في 1000 g

للمذيب ونحصل على:

$$1000/M_1 d \ln a_1 + m_+ d \ln a_+ + m_- d \ln a_- = 0 \quad -8$$

فالتغير في (M_1) للمذيب لا يعتمد على كون الملح مكوناً واحداً للمحلول أو كون

مكونات الكاتيونات والأيونات منفصلة، هذه برهنة للاقتراح، فمن المعادلة:

$$\Delta\mu_1 = Rt \ln P_i / P_i^o$$

وكما هو واضح من المعادلة أن P_i تعتمد على التركيز لمحلول، لكن ليس على كيفية

اعتبار المذاب، إذا المكون الأول للمعادلة (7) والمعادلة (6) متساويان، وبعد عملية الطرح

بينهما نحصل على:

$$m_+ d \ln a_+ + m_- d \ln a_- - m d \ln a_2 = 0 \quad -9$$

وبناءً على عملية التفكك كاملاً للملح

$$m_+ = v_+ m \quad \& \quad m_- = v_- m \quad -10$$

وبإدخال المعادلة 10 في المعادلة (9) نحصل على

$$v_+ d \ln a_+ + v_- d \ln a_- - d \ln a_2 = 0$$

$$\text{or } d \ln \frac{a_+^{v_+} a_-^{v_-}}{a_2} = 0 = \text{constant} \quad -11$$

النشاطية (a_2) للملح المذاب كمكون للمحلول يمكن إيجادها بواسطة المعادلة (7)

بدون اعتبارات لتفككه. والحالة القياسية للنشاطية (a_2) يمكن اختبارها من المعادلة (11)

وتكون مساوية للواحدة. إذا:

$$a_+^{v_+} a_-^{v_-} = a_2 \quad -12$$

ولا توجد طريقة عملية لإيجاد قيم a_+ ، a_- منفصلة، ولهذا ندخل معامل وهو

متوسط الأيونية a_{\pm} ، الذي يعين كما يلي:

$$a_{\pm} \equiv \left(a_+^{v_+} a_-^{v_-} \right)^{1/v} \quad -13$$

حيث $v = v_+ + v_-$ ومن المعادلة (12) والمعادلة (13) نحصل على:

$$a_{\pm}^v = a_2 \quad -14$$

إذا نحن نحصل على كميتين كل منهما تميز نشاطية الملح المذاب، أولهما النشاطية المولارية بمعنى نشاطية الملح المعينة المستقلة للتفكك، التي وجدت بنفس الطرق التجريبية وبفس المعادلات مثل نشاطية المكونات في المحاليل غير الإليكتروليتيية، والجزء الثاني وهو متوسط النشاطية الأيونية (a_{\pm})، كلا الكميتين لهما علاقة بالمعادلة (14).

ونحن الآن نستخدم متوسط النشاطية الأيونية a_{\pm} وبالانخفاض في نقطة التجمد، وبطريقة موضوعة على التعيين من الضغط البخاري من الممكن إيجاد قيمة (a_2)، والقيمة a_{\pm} الموجودة في المعادلة (14). والآن دعنا ندخل معادل النشاطية للأيونات v_-, v_+ ومتوسط المولارية الأيونية m_{\pm} ومتوسط معامل الأيونية النشاطية v_{\pm} كما يلي:

$$a_+ = v_+^+ m_+, \quad a_- = v_-^- m_-, \quad m_{\pm} = (v_+^+ v_-^-)^{1/v} = (v_+^+ v_-^-)^{1/v} m \dots \quad -15$$

بالاستبدال (a_+)، (a_-) في المعادلة (13) من المعادلة (15) بالنسبة للتغيير الخاص بهم مع الاعتبار أن

$$\lim a_+ \rightarrow m_+ = v_+ m$$

$$\text{when } m \rightarrow 0$$

$$\lim a_- \rightarrow m_- = v_- m$$

نحصل على

$$a_{\pm} \equiv (v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{1/v} (v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{1/v} m = \gamma_{\pm}^{\prime} m_{\pm} \quad -16$$

بوضوح

$$\gamma_{\pm}^{\prime} \equiv (v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{1/v} \quad -A$$

والقيمة γ_{\pm} تكون مهمة تميز انحراف ملح المحلول عن الحالة المثالية ويمكن أخذ

هذه الرموز

$$a_{\pm}^{\prime} = L \gamma_{\pm}^{\prime} m$$

حيث (L) ثابت ويساوي المقدار $(v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{1/v}$ لأي أملاح لكل نوع محدد من التكافؤ.

وبأخذ هذه العلاقات كما يلي:

$$\gamma_{\pm}^{\prime} = \frac{a_{\pm}^{\prime}}{m_{\pm}} = \text{activity coefficient (meanmolar)}$$

$$f_{\pm} = \frac{a_{\pm}^{\prime}}{c_{\pm}} = \text{mean molar activity coefficient}$$

وكما هو ملاحظ آخر معاملين متصلان بهذه العلاقة

$$\ln \gamma_{\pm} = \ln f_{\pm} + \ln \left(\frac{\rho}{\rho_o} - \frac{c M_2}{1000 \rho_o} \right)$$

$$\ln f_{\pm} = \ln \gamma'_{\pm} + \ln \frac{\rho_o [M_1 + (M_2 - M_1)x]}{\rho M_1 (1-x)}$$

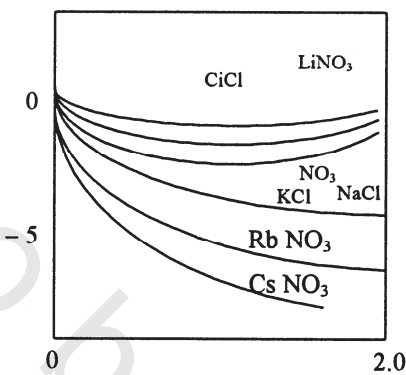
حيث إن M_2, M_1 هما الكتل الجزيئية .

v - عدد الأيونات المتكونة بواسطة تفكك الجزيء ρ, ρ_o - هما كثافتا المحلول والمذيب على التوالي، والفرق بين الرموز يتطلب دراسة المحلول في عدة مذيبات مختلفة، وأيضا مختلطة، حيث M_1, ρ متغيرات.

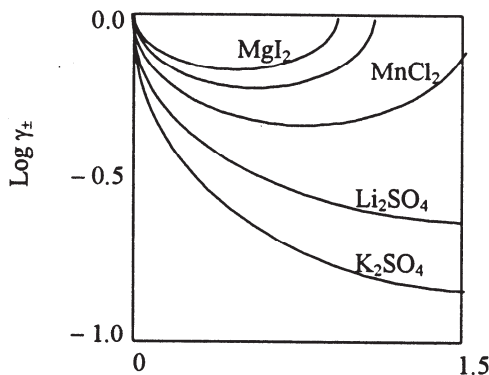
والجدول (1) يبين قيم لبعض المواد المتأينة

Valences (cat.anion)	Salt,	v_{\pm}	$(v_+^{v+} v_-^{v-})^{1/v}$
1 - 1 , 2 - 2 , 3 - 3	NaCl, CuSO ₄ LaFe(CN) ₆	$(v_+ v_-)^{1/2}$	1
2 - 1	CuCl ₂	$(v_+ v_-^2)^{1/3}$	1.588
1 - 2	K ₂ SO ₄	$(v_+^2 v_-^1)^{1/3}$	1.588
3 - 1	AlCl ₃	$(v_+ v_-^3)^{1/4}$	2.279
1 - 3	Na ₃ Fe(CN) ₆	$(v_+^3 v_-^1)^{1/4}$	2.279
4 - 1	Tn(NO ₃) ₄	$(v_+ v_-^4)^{1/5}$	3.031
1 - 4	Na ₄ Fe(CN) ₆	$(v_+^4 v_-^1)^{1/5}$	3.031
3 - 2	al ₂ (SO ₄) ₃	$(v_+^4 v_-^2)^{1/5}$	3.561

العديد من الأبحاث رأت أن منحنى متوسط معامل النشاطية يعتمد على التركيز (المولالية) وبأخذ قيمة أدنى، ويلاحظ من الدراسة لو رسمنا علاقة بين γ_{\pm} مقابل $(m^{1/2})$ نجد أن المنحنى في بادئ الأمر (أي عند المحاليل المخففة) يأخذ خطأً مستقيماً وذلك بالنسبة للمواد أحادية - أحادية الملح، ثنائية - أحادية الملح شكل (1, 2) .



شكل (1)



شكل (2)

ومن الملاحظ من الأشكال أن المركبات العالية الشحنة الأيونية للمواد المضافة لها تأثير على متوسط معامل النشاطية للملح الآخر، ويمكن تلخيص تأثير مخلوط الأملاح في المحاليل على معامل النشاطية لكل منهما بالقانون العام، فلو أن المجموع الكلي للتركيز لكل الأملاح في المحلول يمكن التعبير عنه بالقوة الأيونية، والقوة الأيونية هي عبارة عن نصف مجموع نتائج التركيز لكل أيون ومربع عدد الشحنات (التكافؤ) (z) المأخوذة لكل أيون في المحلول.

فلو أخذنا المولالية كمقياس للتركيز. إذا القوة الأيونية (I) للمحلول يمكن التعبير عنها كما يلي:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$$

لكل أيون $m_k = (m_i) v_i$ حيث m_k مولالية الملح. وبالنسبة للملح

$$m_+ z_+^2 + m_- z_-^2 = (v_+ z_+^2 + v_- z_-^2) m_k = 2_{sk} m_k$$

أي أن (I) تشتمل مولالية كل ملح مضروبة بالمعامل $S_k = \frac{1}{2} (v_+ z_+^2 + v_- z_-^2)$ ويعتبر ثابت لأي مادة لنوع معين من التكافؤ، وبالتالي يمكن حساب القوة الأيونية وتعيين بواسطة هذه العلاقة.

$$I = \frac{1}{2} \sum_k 2 S_k m_k = \sum_k S_k m_k$$

وقيم المعامل (S_k) للأملاح المختلفة التكافؤ كما في الجدول (2).

وقد اكتشف كل من العالم لويس و راندال G. Lewis and M. Randal القانون التجريبي للقوة الأيونية. فطبقاً لمتوسط معامل النشاطية الأيونية (v_{\pm}) للمادة المتفككة إلى

جدول (2)

Valences	Salt	S_k
1-1	KCl	1
2-2	$CuCO_4$	4
3-3	$LaFe(CN)_6$	9
1-2, 2-1	$K_2SO_4, CaCl_2$	3
3-1, 1-3	$LaCl_3, Na_3Fe(CN)_6$	6
4-1, 1-4	$ThCl_4; Na_4Fe(CN)_6$	10
3-2	$Al_2(SO_4)_3$	15

أيونات تغير دوال عامة للقوة الأيونية (I) في المحلول، بمعنى أن المحلول الذي يحتوي على قوة أيونية، كل المواد تتحلل إلى أيونات تأخذ معامل نشاطية لا يعتمد على طبيعة ولا على تركيز المادة، ولكن يعتمد فقط على عدد التكافؤ للأيون الموجود المتفكك في المحلول كما هو واضح من تعبير القانون، هذا القانون صحيح عند تركيزات مخففة وأقل أو تساوي 0.02 .

النظرية الإحصائية للإليكترولويات (نظرية ديبي- هيكل)

هذه النظرية وضعت على عدة افتراضات أولية: وهي باعتبار الأيونات تتوزع في المحلول عند أي لحظة ممكنة بشرط ألا تكون عشوائية، ولكن بتطبيق قانون التفاعل الكولومبي لها، وعلى هذا الأساس عملية توزيع الأيونات المختلفة الشحنة حول كل أيون التي استخدمت فيها قوانين بطريقة الإحصائية الفيزيائية، وهذا يعني وجود غلاف أيوني أو سحابة أيونية ملتفة حول كل أيون، ولقد وجد أن كل أيون يتكون من شحنة مخالفة لكل مركز أيون، هذه الإحصائية غير مستوية التوزيع للشحنة الكهربائية للإشارة المختلفة في الفراغ وهذا يعود إلى طاقة الوضع المتجاذب المتبادل لهذه الأيونات حيث يعتبر مكوناً في طاقة جيبس للمحلول، ولهذا، فبحساب طاقة التجاذب المتبادلة للأيونات، يجب من الأفضل أن نتفهم كل الصفات الثيرموديناميكية وحساب عدد صفات الإليكتروليت المخفف، من الطبيعي أن الطاقة الكهروإستاتيكية للتجاذب المتبادل للأيونات أن تكون مهمة للصفات الكيناتيكية للأيونات مثل الاتصالية الكهربائية للإليكتروليت.

في هذا الملخص لأساس النظرية الإحصائية للإليكتروليت، أولاً يجب أن نشق المعادلة للجهد الكهربائي للسحابة الأيونية، ثم نبدأ في تناول المعادلة الخاصة بمتوسط

معامل النشاطية للإليكتروليت بعد ذلك، ويعين الجهد الكلي (φ_t) للمجال الكهربائي حول مكون الأيون للجهد (φ) بواسطة الشحنة لمركز الأيون وجهد الأيون المحيط حوله (φ_a).

$$\varphi_t = \varphi + \varphi_a$$

مهمتنا هي إيجاد قيم كل من φ , φ_t بمساعدة معادلات الكهربائية الساكنة ثم بعد ذلك تعيين جهد الأيون المحيط (φ_a).

ولنعتبر التوزيع الإحصائي للأيونات في المحلول مع العلاقة النفاذية ϵ_r حول الأيون المختار لمركز واحد، ولنعتبر كاتيون له شحنة (q)؛ حيث يوجد مجال كهربائي مع مدار دائري منتظم حول هذا الأيون.

وجهد المجال عند أي نقطة عبارة عن دالة للمسافة (r) من النقطة إلى مركز الأيون، وتبعاً لقانون كولومب؛ الجهد (φ_r) - وهو الطاقة المتطلبة حول وحدة شحنة موجبة إلى نقطة (r) من مالا نهاية هي:

$$\varphi_r = - \int_{\infty}^r E dr = - \int_{\infty}^r \frac{q}{\epsilon_r r} dr = \frac{q}{\epsilon_r r} \quad -17$$

حيث E - تمثل شدة المجال وتساوي $\left(-\frac{d\varphi_r}{dr}\right)$ فعندما تتحرك الشحنة الموجبة (q) مما لا نهاية إلى نقطة (r) هذه الطاقة تزداد بواسطة العلاقة $q\varphi_r = \frac{q^2}{\epsilon_r r}$ وبالنسبة للشحنة السالبة ($-q$) التغير في الطاقة هو $\left(\frac{-q^2}{\epsilon_r r}\right)$.

ودعنا نعين الجهد الكلي (φ_t) عند أي نقطة في الفراغ حول مركز الأيون، هذا الجهد يعين بواسطة شدة الشحنة عند أي نقطة والتي تعتبر ثابتة أو ساكنة، وهي المتخلفة بواسطة مركز الأيون وبواسطة الأيونات المتبقية والتي تتحرك عشوائية، ولو أن توزيع الشحنات الكهربائية في الفراغ يتغير باستمرار من نقطة إلى نقطة أخرى، وعليه فاعتماد جهد المجال على محاور النقطة يمكن التعبير عنها بواسطة هذه العلاقة معادلة بويسون.

$$\Delta\varphi_t = \frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2} = -\pi \frac{\rho}{\epsilon_r} \quad -18$$

حيث ρ - كثافة الشحنات الموزعة في الفراغ، Δ - معامل لابلاس ولكي نعين كثافة الشحنة الموزعة ρ في حجم المحلول حول مركز الأيون، والمتعلقة بقيمة الجهد الكلي للمجال (ϕ_t) عند كل نقطة في المحلول.

وعدد الأيونات الموجبة والسالبة في العنصر للحجم (dv) عند المسافة (ρ) من الأيون المسبب للمجال طبقاً لقانون بولتزمان للتوزيع

$$\begin{aligned} N_A n_+ dv &= N_A \bar{n}_+ + e^{-q\phi_t/kt} dV \text{ and} \\ N_A n_- dv &= N_A \bar{n}_- - e^{+q\phi_t/kt} dV \end{aligned} \quad -19$$

حيث إن \bar{n}_+ ، \bar{n}_- متوسط تركيزات الأيونات في المحلول وهذا يعني متوسط عدد الجرامات لكل 1 سم³. n_+ ، n_- . التركيز الكلي لكل الأيونات في المعدل للحجم، N_A - عدد افوجادرو، ϕ_t - جهد المجال الكلي في المعدل للحجم dv ، k - ثابت بولتزمان. والكثافة الشحنية، مساوية لمجموع الشحنات المنشأة بواسطة كل الأيونات الموجودة في الحجم الكلي، ويمكن تعيينها بمساعدة العلاقة (19).

$$\rho = \sum_i Z_i q_e \bar{n}_i N_A e^{-q_e \phi_t / kt} dV \quad -20$$

حيث إن الرمز qe - الشحنة الإلكترونية والتي يمكن أن تكون موجبة أو سالبة، Z_i - عدد شحنات الأيون (i)، فلو كانت المكونات الموجودة أحادية التكافؤ أي أيونات موجبة وسالبة فإننا نحصل على $n_+ = n_- = n$ وتكون

$$\begin{aligned} \rho &= N_A \bar{n} q_e (e^{-q_e \phi_t / kt} - e^{q_e \phi_t / kt}) \\ &= 2N_A \bar{n} q \sin h \frac{q_e \phi_t}{KT} \end{aligned}$$

وبأخذ المعادلة 20 والخاصة بالرمز r في معادلة بويسون نحصل على

$$\Delta \phi_t = \frac{4\pi q_e}{\epsilon_r} \sum_i Z_i n_i N_A e^{-Z_i q_e \phi_t / kt} \quad -21$$

المجال المحيط للأيون يعتبر له كروي منتظم، لهذا السبب فإنه يمكننا استبدال الإحداثيات x, y, z في المعادلة (18) بإحداثي واحد فقط وهو (r)، ولنا أن نتذكر أن ϕ_t يعتمد فقط على نصف القطر (r) ولا يعتمد على الإحداثيات الزاوية، وبعد الانتقال إلى إحداثيات كروية:

$$\Delta\varphi_i = \frac{1}{r^2} + \frac{d}{dr} + \left(r^2 \frac{d\varphi_i}{dr} \right) = -\frac{4\pi q_e}{\epsilon_r} \sum_i z_i \bar{n}_i N_A e^{-z_i q_e \varphi_i / kt}$$

وبفك الدالة الأسية في المعادلة من الشق الأيمن ليعطي هذه السلسلة

$$e^{-q_e \varphi_i z_i / kt} = 1 - \frac{q_e \varphi_i z_i}{kt} + \frac{q_e^2 \varphi_i^2 z_i^2}{2k^2 T^2} \quad -22$$

وعلى العموم لو اعتبرنا $KT \geq q_e \varphi_i z_i$ ، وعليه فإن السلسلة تقتارب عند نقطة واحدة إلى المقدارين الأوليين، وهذا من الواضح يكون صحيحاً لدرجات حرارة عالية وعند محلول مخفف؛ حيث القيمة (φ_i) للأيونات الموزعة حول مركز الأيون ليست كبيرة حيث تعود إلى قيمة عالية للمسافة (r) ، وعليه نأخذ المعادلة (22) إلى المعادلة (21) كما يلي:

$$q_e \sum z_i \bar{n}_i N_A e^{-q_e z_i \varphi_i / KT} = N_A \sum z_i \bar{n}_i q_e \left(1 - \frac{q_e \varphi_i z_i}{kt} \right) \quad -23$$

ولو كان المحلول متعادلاً فإن المقدار المجموعي وهو $O = \sum z_i \bar{n}_i q_e$ وبالتالي يتلاشى هذا المقدار من المعادلة (23) وتصبح المعادلة (21) كما يلي:

$$\Delta\varphi_i = \frac{4\pi q_e^2 N_A}{\epsilon_r kt} \sum_i z_i^2 \bar{n}_i \varphi_i \quad -24$$

وللاختصار $\Delta\varphi_i = x^2 \varphi_i$

علماً بأن (x^2) تعتمد على التركيز وعلى الحرارة للمحلول ولا تعتمد على الجهد. والمقدار (x) وهو وحدات مقلوب الطول L^{-1} .

وبتكامل المعادلة التفاضلية للرتبة الثانية للمعادلة المختصرة.

$$\Delta\varphi_i = C_1 \frac{e^{-kt}}{r} + C_2 \frac{e^{kt}}{r} \quad -25$$

فعند $r = \infty$ القيمة $\varphi = 0$ تصبح صفراً، ونحصل على $C_2 = 0$. والآن لإيجاد C_1 ، فلنعتبر المحلول مخففاً جداً، وتكون المسافة بين الأيونات كبيرة بالمقارنة مع أنصاف أقطارها، حيث يعتبر التفكير الأخير مرحلة للإيجاد، وعليه بالنسبة للأيون المنعزل من الأيونات الأخرى إلى التخفيف اللامحدود يكون له الجهد $\varphi = \frac{q_e z}{\epsilon_r r}$. وعند قيمة

صغيرة جدًا للمسافة (r) يقرب الأيون فيكون الجهد في المعادلة $\varphi_t = C_1 \frac{e^{-kt}}{r}$ سوف تصبح مختصرة وعندها تكون $r \rightarrow 0$ وتصبح المعادلة.

$$\varphi_t = C_1 \frac{e^{-kt}}{r} = \frac{qe^z}{\epsilon_r r}$$

ومن المعادلة يلاحظ أن الثابت C_1 هو المقدار $\frac{qe^z}{\epsilon_r r}$. وتكون المعادلة كالتالي:

$$\varphi_t = \frac{qe^z}{\epsilon_r} \frac{e^{-kt}}{r} \quad -26$$

وعندما تكون $r > 0$ فإن المجموع الكلي φ_t للجهد φ للأيون نفسه والجهد φ_a للغلاف المحيط للأيون وهو

$$\varphi_a = \varphi_t - \varphi = \frac{qe^z}{\epsilon_r r} \frac{e^{-kt}}{r} - \frac{qe^z}{\epsilon_r r} = -\frac{qe^z}{\epsilon_r} \left(\frac{1 - e^{-kt}}{r} \right) \quad -27$$

والآن نعود لإيجاد كثافة الشحنة ρ من خلال $\Delta\varphi_t$ باستخدام المعادلات الآتية:

$$\rho = -\frac{\epsilon_r \Delta\varphi_t}{4\pi} = -\frac{\epsilon_r x^2 \varphi_t}{4\pi} = -\frac{x^2 q_e z e^{-kt}}{4\pi r} \quad -28$$

وبالتكامل (ρ) (المسافة r من مركز الأيون المتغير من صفر وحتى ∞) فإننا نحصل على الشحنة الكلية للمجال حول أيون واحد.

$$\int_0^{\infty} \rho 4\pi r^2 dr = -x^2 q_e z \int_0^{\infty} r e^{-k} dr = -q_e z$$

إذا الشحنة الأيونية للغلاف المحيط حول الأيون يصبح مساويًا لشحنة مركز الأيون المخالفة العلامة، ولنكتب التعبير $1/x$ على أساس المعادلة المختصرة في المعادلة (24) وإدخالها بدلا من (n_i) - التركيز:

$$\left(n_i = \frac{C_i}{1000} \right) \text{ والتعبير عنها كما يلي جرام أيون لكل} \quad -29$$

$$1/x = \sqrt{\frac{\epsilon_r kt}{4\pi q_e^2}} \frac{\sqrt{\frac{1000}{N_A}}}{\sqrt{1/2 \sum_i Z_i^2 C_i}}$$

حيث المقدار $\frac{1}{2} \sum Z_i^2 C_i$ يعرف القوة الأيونية (I)، وهذه القيمة عبارة عن التركيز الكلي لكل الأيونات في المحلول باعتبار الفرق بين الطاقات للتفاعلات الداخلية، حيث تتناسب مع مربع الشحنة العددية Z_i . إذا

$$1/x = K \sqrt{\frac{1000}{4\pi q_e^2 N_A}} \sqrt{\frac{\epsilon_r T}{r}} \quad -30$$

$$1/x = K \sqrt{\frac{\epsilon_r T}{I}} = 1.988 \times 10^{-10} \sqrt{\frac{\epsilon_r T}{I}} \quad -31$$

فلو اعتبرنا (ϵ_r) - (DC) - ثابت العزل الكهربائي - النفاذية النسبية للماء هي 81.3 عند 18°C . بفرض أن $C = 0.01$ ، فإننا نحصل للقيمة $(1/x)$ للمدى $(25 \times 10^{-8} \text{ to } 100 \times 10^{-8} \text{ cm})$ معتمدة على عدد شحنات الأيون.

الشغل المبذول لثبات الغلاف (المحيط) الأيوني:

دعنا لإيجاد طاقة الجهد للتفاعل الداخلي للأيونات في المحلول، والتي تعين بواسطة الكهربائية الإستاتيكية التبادلية التجاذبية للأيونات، حيث إن هذه الطاقة تضاف إلى تعبير طاقة جيبس للمحلول، ولتبسيط المعادلة $= -\frac{q_e z}{\epsilon_r} \left(\frac{1 - e^{-kt}}{r} \right)$ والخاصة لجهد الغلاف المحيط (ϕ_a) - وبحل الدالة الأسية إلى سلسلة واختصارها إلى شكل واحد.

$$\phi_a = \frac{q_e z}{\epsilon_r} x \quad -32$$

ومن الشحنة لكل أيون $q_e z$ المتكونة بواسطة الزيادة في تغير الشحنة من صفر وحتى $q_e z$.

ومن المعادلة $x^2 = \frac{4\pi q_e^2 N_A}{\epsilon_r kt} \sum z_i^2 i n_i$ عندما $q^- = q_e^{oz}$ فالقيمة x تكون أقل من x وتعين بواسطة هذه المعادلة:

$$x' = \sqrt{\frac{4\pi q_e^2 N_A}{\epsilon_r kt}} \sqrt{\sum z_i^2 \alpha^2 n_i} = A \alpha \sqrt{\sum z_i^2 n_i} = \alpha x$$

إذا القيمة (x') أيضا تزداد مع الزيادة في α ، وبأخذ المعادلة (32)، للتعبير عن الجهد للغلاف المحيط الأيوني ϕ_a عند المتغير q .

$$\varphi_a = -\frac{q_e \alpha_z}{\epsilon_r} x = -\frac{q_e \alpha^2 z}{\epsilon_r} x \quad -33$$

التغير في الطاقة حينئذ للتفاعل الداخلي للغلاف المحيط الأيوني مع مركز الأيون للجسيمات (i) مع تغير الشحنة الأخيرة، وهذا يعني شكل التكوين للغلاف المحيط الأيوني (ثبات الغلاف المحيط الأيوني) يمكن كتابته كما يلي:

$$dE = \varphi_a dq = -\frac{\alpha^2 q_e^2 z_1^2}{\epsilon_r} x d\alpha \quad -34$$

وبتكامل هذه المعادلة (34) لتعطي طاقة تكوين الغلاف المحيط الأيوني.

$$E_i = -\int_0^1 \frac{q_e^2 z_1 x \alpha^2}{\epsilon_r} d\alpha = \frac{q_e^2 z_1^2 x}{3\epsilon_r} \quad -35$$

والقيمة (E) تتعلق بأيون واحد وغلافه المحيط الأيوني. وبضرب المقدار $n_i N_A$ - حيث n_i تركيز أو عدد الجرامات في لتر واحد في المعادلة (35) نحصل على كل الأيونات في المحلول.

$$E_e = \sum \bar{n}_i N_A E_i = -\frac{q_e^2 N_A}{3\epsilon_r} \sum \bar{n}_i z_i^2 x$$

وبإدخال $n_i = \frac{Ci}{1000}$ ومع معادلة القوة الأيونية I. نحصل على:

$$E_e = \frac{q_e z 2N_A}{3\epsilon_r} \sum \frac{C_i Z_1^2 z}{2 \times 1000} = -\frac{2}{3} \frac{q_e^2 N_A}{\epsilon_r \times 1000} I x \quad -36$$

والمعادلة (35, 36) (E_e) وهي الكهربائية الساكنة في طاقة جيبس الحسابية لمحلول اسم² يحتوي على $n_i N_A$.

حيث إن طاقة الغلاف المحيط الأيوني المتكون عبارة عن دالة معقدة للتركيز في المحلول وحيث إن كل من x , I تعتمد أو داخله في الحسابان. كما أن طاقة الشحنة للأيون المركزي عبارة عن جزء من طاقة جيبس للمحلول، ولكن يتناسب مباشرة لشحنة الأيون، وكذلك عند حساب حجم محدد للمحلول يتناسب مباشرة لعدد الأيونات.

معامل النشاطية للإليكتروليت:

مبدئياً تتميز المحاليل الإليكترولينية المخففة بالحقيقة وهي أن حرارة المحلول للملح مساوية للصفر، ومعامل النشاطية لها مساوية للوحدة، إن إضافة المذيب لا يغير في الطاقة

للمحاليل المخففة جداً، أي أن كل الأيونات بعيدة عن بعضها بمسافات كبيرة والطاقة التفاعلية عملياً ثابتة ولا تعتمد على التخفيف، وعلى الجانب الآخر كل الأيونات في المحلول مماهة كاملاً وطاقة التفاعل الداخلية للأيونات مع المذيب أيضاً ثابتة ومثل هذه الأيونات في المحاليل المخففة نذكر القانون التالي:

$$\mu_{i,id} = f(T) + RT \ln m_i = \mu_i^\infty m + RT \ln m_i \quad -37$$

وبالتالي في المحلول المخفف النهائي فإن القيمة μ_i تتناسب خطياً مع لوغاريتم m_i ، ولو حصل أن وجدنا اختلافاً عن المعادلة (37) وذلك بسبب التركيز العالي والنتائج عن التفاعل الكهربائي الساكن للأيونات بناءً على التقارب الحادث بينهما؛ فهذا الافتراض هو فقط للمحاليل المخففة. والقيمة γ_i لمثل هذا المحلول ليست مساوية للوحدة، والمعادلة (37) تصبح:

$$\mu_i = \mu_i^\infty + RT \ln a_i = \mu_i^\infty m + RT \ln m_i + RT \ln \gamma_i \quad -38$$

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_{i,id} + RT \ln \gamma_i \\ RT \ln \gamma_i &= \mu_i - \mu_{i,id} \end{aligned}$$

الرمز $\mu_{i,id}$ يطابق تصور المحلول المخفف الذي له نفس المولالية m_i مثل المحلول الحقيقي بمعامل نشاطية أيونية γ_i موجودة. والمقدار $\mu_i - \mu_{i,id}$ يكون مساوياً للفرق للطاقة الداخلية الكهروإستاتيكية E_{ei} التي تعود لواحد مول I . وطبقاً مع تعريف μ كما في اشتقاق طاقة جيبس (G) مع الصلة بالكتلة لإيجاد $\mu_i - \mu_{i,id}$ والمعادلة 36 للطاقة الكهربائية الساكنة يجب تفاضلها مع العلاقة بعدد المولات للمتكون I .

ومبدئياً يجب أن نوجد العلاقة بين x ، \bar{n}_i ، ولنفاضل المعادلة

$$x^2 = \frac{4\pi q_e^2 N_A}{\epsilon_r KT} \sum z_i^2 \bar{n}_i$$

بالعلاقة \bar{n}_i

$$2x \frac{\partial x}{\partial \bar{n}_i} = \frac{4\pi q_e^2 N_A z_i^2}{\epsilon_r KT} = \frac{x^2 z_i^2}{\sum n_i z_i^2}$$

Hence

$$\frac{\partial x}{\partial \bar{n}_i} = \frac{z_i^2}{2 \sum n_i z_i^2} x$$

وبتفاضل المعادلة $E_{ei} = \frac{q_e^2 N_A}{3\epsilon_r} \sum \bar{n}_i z_i^2 x$ ليكون

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E_{ei}}{\partial n_i} \right)_v &= -\frac{q_e^2 z_i^2 N_A}{3\epsilon_r} = x - \frac{q_e^2 z_i^2 N_A x}{6\epsilon_r} \\ &= -\frac{q_e^2 z_i^2 N_A}{2\epsilon_r} x \end{aligned} \quad -39$$

من المعادلة $1/x = \sqrt{\frac{1000k}{4\pi q_e^2 N_A}} - \sqrt{\frac{\epsilon_r T}{r}}$ للتعبير عن (x) في المعادلة (39) نحصل

على:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E_{ei}}{\partial n_i} \right)_v &= -\frac{q_e^2 z_i^2 N_A}{2\epsilon_r} \sqrt{\frac{8\pi q_e^2 N_A}{1000k}} \sqrt{\frac{\Gamma}{\epsilon_r T}} \\ \left(\frac{\partial E_{ei}}{\partial n_i} \right)_v &= -\frac{q_e^2 z_i^2 N_A}{\epsilon_r^{\frac{2}{3}} T^{\frac{1}{2}}} \sqrt{\frac{2\pi N_A}{1000k}} \sqrt{\Gamma} \end{aligned} \quad -40$$

حيث الشق الأيسر من المعادلة عبارة عن اشتقاق الطاقة الكهروإستاتيكية لوحد سم³ لمحلول بغض النظر لعدد الجرامات الأيونية للجسيمات (I) وهذا يعني الشق الكهروإستاتيكي للجهد الكيميائي للتركيبية (i). ولقياس التركيز m_i - المولالية - المعادلة الخاصة بالقوة الأيونية (I) يجب أن تتحول لتعطي التعبير:

$$C_i = \frac{m_i 1000\rho}{1000 + m_i M_i}$$

حيث (ρ) كثافة المحلول g/cm^3 ، وبالنسبة للتخفيف عند $m_i M_i \ll 1000$ نحصل

على:

$$C_i = m_i \rho_0$$

حيث ρ_0 كثافة المذيب النقي، وبإدخال هذا التعبير في معادلة القوة الأيونية I

$$\Gamma = \frac{1}{2} \sum m_i Z_i^2 \rho_0 = I \rho_0$$

والرمز I يشير للقوة الأيونية للتعبير من خلال المولالية (m_i)، حيث

$\Gamma = \frac{1}{2} \sum m_i Z_i^2$. ونحن نرى عند تخفيف مخفف، تكون $\rho = \rho_0 = 1$ وتكون $\Gamma = I$.

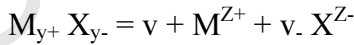
ولنتذكر أنه بالنسبة للقيمة (I), (I) تكون غير متساوية في المحاليل الفيزيائية. ولقارنة

المعادلة (40)، بفرض أن $\Gamma = I$ بالمعادلة $u_i = u_i^\infty + RT \ln a_i = u_i^\infty + RT \ln(m_i + \gamma_i)$ فالقسمة على RT : إذا

$$\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial E_1}{\partial n_i} \right) = \ln \gamma_i = \frac{q_e^2 Z_1^2}{\epsilon^{3/2} T^{3/2} K^{3/2}} \sqrt{\frac{4\pi N_A}{1000}} \sqrt{I^-}$$

$$\text{where } \log \gamma_i = \frac{1.823 \times 10^6 z_i^2}{(\epsilon_r T)^{3/2}} \sqrt{\frac{4\pi N_A}{1000}} \sqrt{I^-} \quad -41$$

فالمادة $M_{v+} X_{v-}$ عندما تتفكك لتعطي :



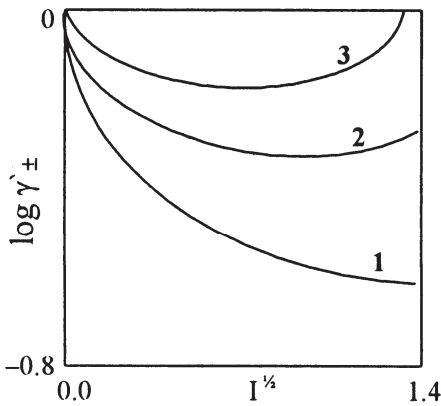
وبالتعريف لمتوسط معامل القوة الأيونية نحصل على :

$$\log \gamma^{\pm} = -\frac{1.823 \times 10^6}{(\epsilon_r T)^{3/2}} \left(\frac{v_+ Z_+^2 + v_- Z_-^2}{(v_+ + v_-)} \right) \sqrt{I}$$

$$= -\frac{1.823 \times 10^6}{(\epsilon_r T)^{3/2}} z_A z_B \sqrt{I} = -A z_A z_B \sqrt{I} \quad -42$$

فلو أن $T = 298^\circ\text{C}$ ، تكون (ϵ_r) مساوية 78.25 فيكون الثابت مساوياً 0.5117 .

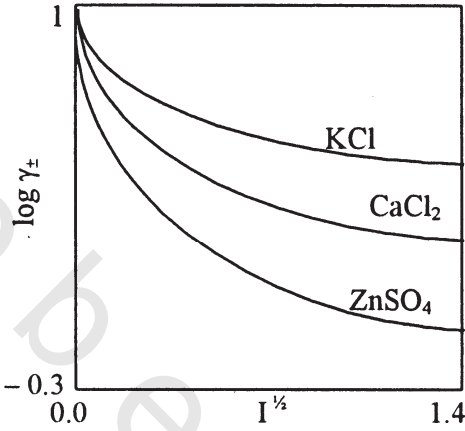
والمعادلة (42) المعادلة النهائية لقانون ديبي - هيكل أول نظرية تقريبية لمعامل القوة الأيونية γ_{\pm} والمعامل (A) يعتمد على الحرارة بناءً على ثابت العزل الكهربائي أو النفاذية النسبية (ϵ_r) ، وباختبار معادلة أو قانون ديبي - هيكل عند تركيزات مخففة نرى أن نصف علاقة الميل للخط المستقيم $\log \gamma_{\pm} = \rho (I)^{1/2}$ للناتج $z_1 z_2$ لألاح مختلفة التكافؤ وكذلك علاقة الميل بعلاقة النفاذية النسبية لمذيبات مختلفة.



شكل (3)

ولاشتقاق معادلة أكثر دقة للطاقة الكهروإستاتيكية للأيونات نستخدم المعادلة $\phi_a = -\frac{q_e z_m}{\epsilon_r} x \frac{1}{1+ax}$ بدلاً من المعادلة $\phi_a = -\frac{q_e z_m}{\epsilon_r}$ وبالتالي لإيجاد تعبير للمقدار $\log \gamma_{\pm}$ وما أكثر دقة فتعطي هذا التغير:

$$\text{Log } \gamma_{\pm} = \frac{A_{z_1 z_2} \sqrt{r}}{1 + Ba\sqrt{r}}$$



شكل (4)

حيث B تتغير تغيراً طفيفاً مع درجة الحرارة، بالنسبة للمحاليل المائية تساوي $(0.32-0.33) \times 10^8$ متوسط قطر الأيون $(3.4) \times 10^{-8} \text{ cm}$ و ناتج (Ba) في المقام يؤخذ بالوحدة وبالنسبة للمحاليل المائية $I = \Gamma$ ولهذا

$$\text{Log } \gamma'_{\pm} = \frac{A_{z_1 z_2} \sqrt{r}}{1 + \sqrt{r}}$$

ولحساب الاستقطابية للجزيئات القطبية للمذيب حول المذاب (تصحیحات أخرى للشق (Cl) يدخل في المعادلة لديباي - هيكل). وناتج المعادلة

$$\text{Log } \gamma'_{\pm} = \frac{A_{z_1 z_2} \sqrt{r}}{1 + Ba\sqrt{r}} + Cl \quad -45$$

حيث الثابت C يختار تجريبياً شكل (3) يبين اعتماد لوغاريتم متوسط معامل النشاطية على $I^{1/2}$ بناءً على عدة معاملات مختلفة لديباي هيكل وهم

$$1 = -A_{z_1 z_2} \sqrt{I} = \lg o \gamma'_{\pm}$$

$$2 = \frac{A_{z_1 z_2} \sqrt{I}}{1 + BaI} = \lg o \gamma'_{\pm}$$

$$3 = \frac{A_{z_1 z_2} \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + Cl = \lg o \gamma'_{\pm}$$

وذلك للثوابت A, Ba, C والشكل (4) والذي يبين طبيعة الخط لاعتماد $\log \gamma'_{\pm}$ على $I^{1/2}$ عند تركيزات مختلفة، وميل الخط عند $(I \rightarrow 0)$ لأملح مختلفة التكافؤ.

الأزواج الأيونية والثلاثية

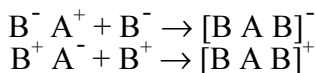
اشتقت المعادلات الخاصة بالنظرية الكهروإستاتيكية ومعامل النشاطية وأيضاً الكهربية الاتصالية بناءً على افتراض أن المحاليل الإليكترولتيية تتفكك كاملاً باستخدام الافتراضات الأساسية للنظرية الكهروإستاتيكية وتستطيع إدخال تصور الأيونات الزوجية (ionic pairs)، التي في بعض الأحيان تشبه الجزيئات التي لم تتفكك، هذا التصور المرئي أول من تناوله سيمنشينكو Semmenchenko 1922 مستقلاً عن برونستد

Brönsted 1926 حيث تتكون الأزواج الأيونية عندما يقترب كاتيون وأنيون مع بعضها حتى المسافة بينها تكون أقل من المسافة الحرجة (L_{Cr}) وتعين بهذه المعادلة الآتية:

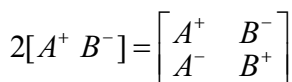
$$L_{Cr} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{3 \epsilon_r K T}$$

الطاقة الوضعية لأيونين مختلفين في الشحنة عند مسافة معينة ولتكن المسافة الحرجة مساوية للمقدار $2kt$ ، والطاقة الحركية ليست كافية للتغلب على التجاذب المتبادل، كما أن الأيونات تظل مقيدة في حالة زوجية وبالتالي لا تشارك في التوصيل الكهربائي، على الرغم من أنها ليست جزئيات حقيقية، ومن الممكن حساب عدد الأيونات حول مركز الأيون الحاملة للشحنة المضادة بين تلك المسافة الحرجة L_{Cr} وكذلك بين أقل مسافة ممكنة بين مركزي الأنوية (أنصاف أقطار التصادم)، وعلى هذا الطريق نعين عدد الأزواج الأيونية، درجة التفكك وثابت التفكك لها طبقاً لقانون فعل الكتلة، المسافة الحرجة للسواء عند $25^\circ C$ لأحادي التكافؤ ليست أكبر من (3.57 \AA) ، وهذا يعني أن الأزواج الأيونية صغيرة جداً، كما يوجد تفكك في المحلول، وبالنسبة لأيونات حاملة لشحنات كبيرة وفي مذيبات لها نفاذية نسبية صغيرة، تكون (L_{Cr}) لها قيمة عالية، وعملية التجميع تكون أكبر. كما أن التجمع أيضاً يعتمد على نصف القطر للأيون ويزداد مع النقص في أنصاف الأقطار وهذا يكون مع زيادة المسافة التقريبية لأيونات فمثلاً في محاليل $[LaFe(CN)_2]$ مختلطة له ثابت عزل كهربائي ($\epsilon < 57$) فإن ثابت التفكك لأيونات الزوجية تقل مع الانخفاض في النفاذية النسبية وهذا مطابق مع النظرية، وهذا النقص في ثابت التفكك يتراوح ما بين 10^{-3} ، وفي محلول تركيزه $m = 0.1$ ، درجة التفكك للزوج الأيوني يتغير من 0.3 وحتى 0.03 مع الانخفاض في النفاذية النسبية ϵ_r في المحاليل المائية والتي لها نفاذية نسبية $\epsilon_r = 81$ محتوى الأزواج الأيونية عند تركيز صغير يعتبر جزءاً من المائة.

فلو اعتبرنا تكوين أيونات ثلاثية أو رباعية؛ فالثلاثية تتكون عندما الزوج الأيوني يقترب من الثالث كما يلي:



فإمكانية تعيين تكوين الثلاثية الأيونية ليس فقط من عوامل الطاقة ولكن أيضاً من التوزيع التبادلي من تقارب الأنوية بينما الرباعية الأنوية من زوج من الأنوية الزوجية كما يلي:



فالتصور الثلاثي ونظرية ثابت الثلاثي قد يستخدمان لتفسير المنحنيات الشاذة

للاتصالات الكهربائية، فبالنسبة للمحلول مع نفاذية نسبية قليلة مثل مخلوط (الماء - ديوكسان) تعمل قيم الاتصالية الكهربائية إلى إمكانية الوصول لترسيخ وجود أزواج أيونية وثلاثية، والتركيز وثابت التفكك، مثل هذه القلويات LiCl_2^- , AgCl_2^- , BaCl^+ توجد في المحاليل المائية على هذه الصورة، بمعنى تكوين مترابطات.

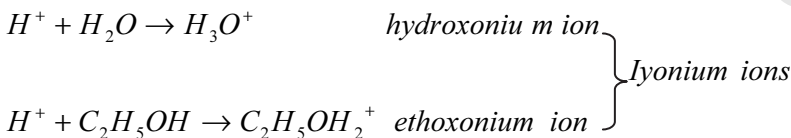
تفاعل الأيونات مع جزيئات المذيب

الجزيئات وتركيباتها في المحاليل الإليكترولينية قد فسرت على شكل مرضٍ، لإيجاد فكرة للحالة الموجودة لهذه المشكلة، والآن نعتبر بعض هذا النقاط. عندما تكون مادة على هيئة بللورة شبكية أيونية وأذيت في سائل له نفاذية نسبية عالية، فإن الأيونات المكونة لسطح البللورة والجزيئات الثنائية القطبية للمذيب يحدث بينهما تجاذباً تبادلياً الواحد مع الآخر. وهذا التجاذب المتبادل ناتج عن قوى تجاذب وهذه يمكن التعبير عنها كما يلي:

$$F = -\frac{\mu_i e_2}{r^3}$$

حيث μ_i - العزم القطبي لجزيء المذيب، e_2 - الشحنة على الأيون r .. المسافة بين الأيون وأطراف الأقطاب المتصلة به، وهذه المعادلة من السهولة اشتقاقها بناءً على قانون كولومب مع طول الأقطاب الزوجية.

وفي عمليات المحاليل، ترتحل الأيونات وتقترب بجانب جزيئات المذيب بناءً على ناتج تجاذب، الطاقة الوضعية والحرارة تقل وتنطلق، والمحلول يصاحبه انضغاط، والتي تعتبر عملية اندماج للمذيب حول الأيونات، ثم يتكون حول كل نواة أو أيون سطح من الجزيئات ومرتبطة حول الأيون، هذه العملية تعرف بـ (الصولفاي) Solvation. الماه بروتون الصولفاي له طبيعة خاصة - الخطوة الأولى لتفاعل البروتون مع المذيب يمكن اعتباره على أنه تفاعل كيميائي. الأيونات المتكونة تعرف بالأيونيوم الأيون . Iyoniumions



والمترابك الناتج عن ارتباط الأيون المتكون يشبه للأيونات الأخرى. ولنعتبر بعض الظواهر المصاحبة لأيونات المحلول، فالتغير في صفات المحلول

مقارنة بصفات المترابك للمركب النقي (الماء - الملح) عندما يحتزل لكتلة ثابتة للمحلول أو المذيب طبيعياً يزداد مع الزيادة في أيون التركيز، ولكن عند حساب التغير الكلي في خصوصية كل وحدة كتلة للمذاب (لكل مول)، فصفات المحلول المخفف جداً تتغير بوضوح، وهذا من السهل فهمه إذاً في مثل هذه الظروف تكون المسافة بين الأيونات كبيرة بقدر كاف، و لا تتأثر الأيونات الأخرى بفعل الأيونات في المذيب، حيث إنها واضحة تماماً، فتبدأ الأيونات المنفصلة في التقارب بزيادة التركيز على أي كمية لمذيب وتبدأ الجزيئات تتعادل ويزداد تنافس أيونات المذيب ويقل تأثير المذاب لكل مول.

التأثير الحجمي للمحلول

يمكن حساب الحجم الظاهري ϕ_2 للمذاب عند إذابة مول واحد على افتراض أن المذيب لا ينضغط على محلول الملح، أي إن:

$$V = n_1 v_1^0 + n_2 \phi_2$$

حيث (n_2 , n_1) عدد المولات للمذيب والمذاب على التوالي، V - حجم المحلول - v_1^0 حجم مول واحد للمذيب النقي، والحجم لمول واحد للمذاب في الواقع الأيونات لا تنضغط عملياً أو غير قابلة للانضغاط، بمقارنة حجم لمول واحد من ملح في البلورة مع الحجم الظاهري لمول واحد من أيونات لهذا الملح في المحلول. ويمكن أن نعين انضغاط المذيب المختزل لمول واحد من ملح مذاب، وكما نرى بعض الشواهد في الانخفاض في الحجم لبعض الأملاح في الجدول (4). الحجم الظاهري للأملاح المذابة والتمدد المولاري في الإذابة.

جدول (4)

Salts	Volumes, $\text{Cm}^3 \times \text{mol}^{-1}$		
	v_1^0	v_2	$v_1^0 - v_1^0$
CuSO_4	44.27	- 4.9	- 49.2
MgSO_4	45.12	- 1.7	- 46.8
K_2CO_3	56.93	8.55	- 48.38
NaOH	18.78	- 3.75	- 22.53
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	109.30	92.45	- 16.38
NaCl	27.02	16.28	- 10.74
LiCl	20.50	17.02	- 3.48

السعة الحرارية للإليكتروليت

السعة الحرارية للمحاليل الإليكترولينية مثلها مثل الحجم، وأقل من القيمة المضافة بمعنى أن السعة الحرارية للمذيب تقل بإذابة المذاب، هذا النقص يطابق الذي يحدث في

عدم تأثير الماء للأيونات على المذيب، ولكن في وجود تدرج الضغط حول الأيونات كما أشير إليه سابقاً وهذه معلومات عامة أن الزيادة في الضغط عند درجة حرارة الغرفة تعطي انخفاضاً مناسباً للسعة الحرارية للماء.

حرارة الماء

يمكن حساب الطاقة أو الحرارة بمقارنة طاقة الحجم المولاري للشبكة الأيونية وحرارة المحلول للملح (u), (Q_{so}) على الترتيب، والفرق بين القيمتين هي حرارة المحلول للأيونات الحرة لمول واحد للمادة (حرارة الصولفاي - Q_{solv}).

$$Q_{\text{solv}} = -u + Q_{\text{solv}}$$

هذه القيمة ربما تكون موجبة أو سالبة بناءً على نوع المحلول، كما أن هذه القيمة دائماً سالبة؛ بمعنى حرارة طاردة. جدول (5)

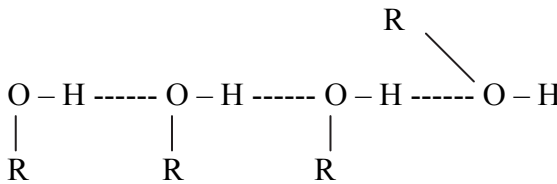
جدول (5)

Salts	Q _{solv} , KCl mol ⁻¹		
	in water	In CH ₃ OH	In C ₂ H ₅ OH
LiCl	- 213	- 216	- 217
NaCl	- 186	- 189	- 190
NaBr	- 175	- 179	- 178
NaI	- 134	- 170	- 169
KI	- 144	- 146	- 148

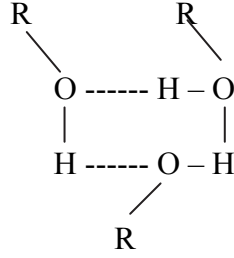
التركيب الجزيئي للمحاليل المائية

كل جزيء ماء يرتبط بأربع جزيئات أخرى بترتيب رباعي السطوح، بواسطة رابطة هيدروجينية، كما يوجد مسافة شاغرة على شكل قنوات عظيمة القطر، ليست فقط على حلقة تشبه ما تم نشره سابقاً ولكن أيضاً على هيئة جزيئات ثنائية القطبية.

وأيضاً الكحولات بوضوح تحتوي على كل من السلسلة الجزيئية لهذا النوع وهي:



وأيضاً الشكل المغلق المترابك



فالنوع الأول قطبية التجميع (polar association) وأما الثاني العزم يعتبر صغيراً
 (غير قطبي التجميع) nonpolar association .
