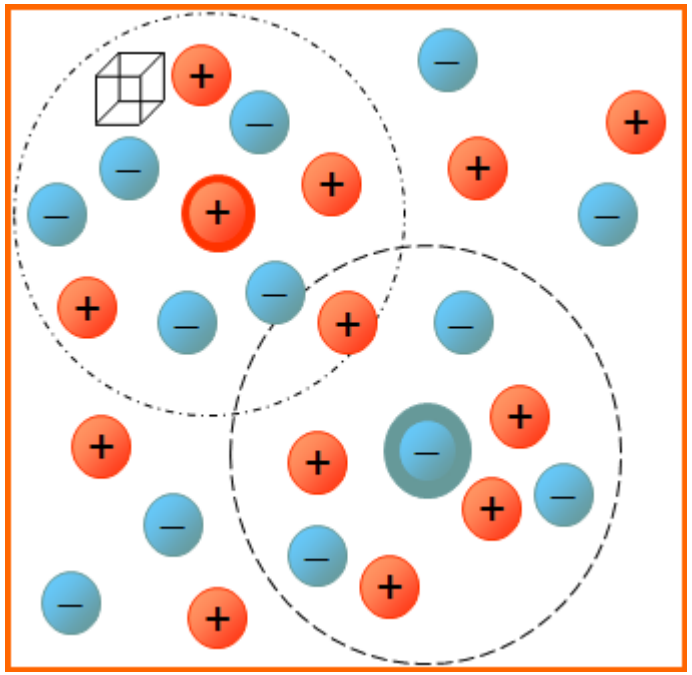
التوصيل الالكتروليتى
ELECTROLYTE CONDUCTANCE

نظرية التجاذب الايونى



سبق القول أن توصيلية المحلول تعتمد على عدد الايونات وعدد الشحنات التى يحملها كل أيون بلاضافة الى سرعة الايونات

العلاقة بين التوصيل المولى والحركة الايونب لاى إلكتروليت عند تركيز معين

$$\Lambda = F(z_+ u_+^o + z_- u_-^o)$$

معادلة كهلراوش هى

$$\Lambda = \Lambda^\circ - \beta\sqrt{C}$$

ولكن Λ لالكتروليت أحادى التكافؤ

$$\Lambda = F(u_+^o + u_-^o)$$

مما سبق يمكن كتابة

$$(\mu_+ + \mu_-) = (\mu^\circ_+ + \mu^\circ_-) - \beta\sqrt{C}$$

$$(\mu_+ + \mu_-) = (\mu^\circ_+ - \beta\sqrt{C_+}) + (\mu^\circ_- - \beta\sqrt{C_-})$$

$$\mu_+ = \mu^\circ_+ - \beta\sqrt{C_+}$$

$$\mu_- = \mu^\circ_- - \beta\sqrt{C_-}$$

- مما سبق يتضح أنه كلما زاد تركيز الايون كلما قلت حركته عن μ^o
- حركة الايونات عند تراكيز أعلى من التخفيف الانهائى لاتكون مستقلة عن بعضها البعض وأنه كلما زاد عدد الايونات فى وحدة الحجوم كلما كان التلاشى فى حركة الايون
- عندما تكون الايونات بعيدة عن بعضها البعض (مقارنة بأحجامها) عند التخفيف الانهائى فإن تلك التأثيرات تكون ضعيفة جدا
- عند زيادة التركيز فإن نقص المسافة بين الايونات ينشىء قوى تجازب بين الايونات المختلفة وقوى تنافر بين الايونات المتشابهة حسب قانون كولوم

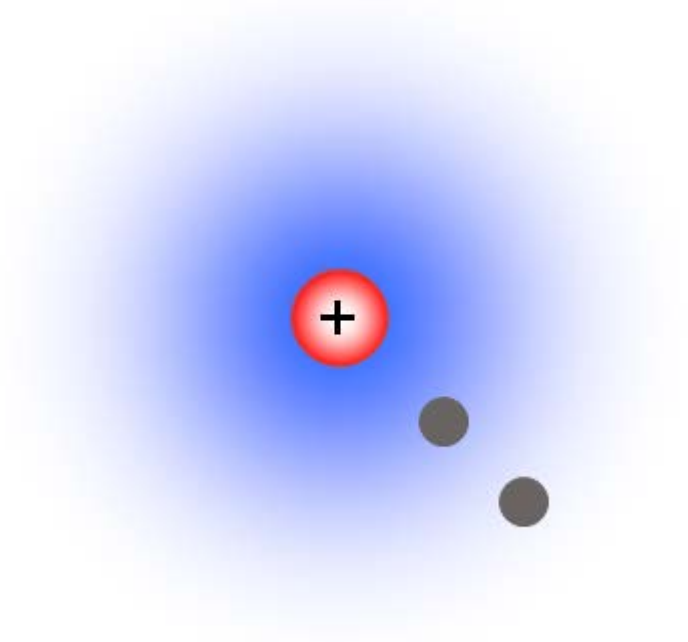
قانون كولوم: قوى التجازب أو التنافر بين شحنتين (ze) , (-ze) تتناسب طرديا مع حاصل ضرب مقدرا الشحنتين وعكسيا مع مربع المسافة الفاصلة بينهما r فى وسط له نفاذية ε_r

$$F = \left(\frac{z^2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon_r r^2} \right)$$

حيث ε_o هو نفاذية الفراغ

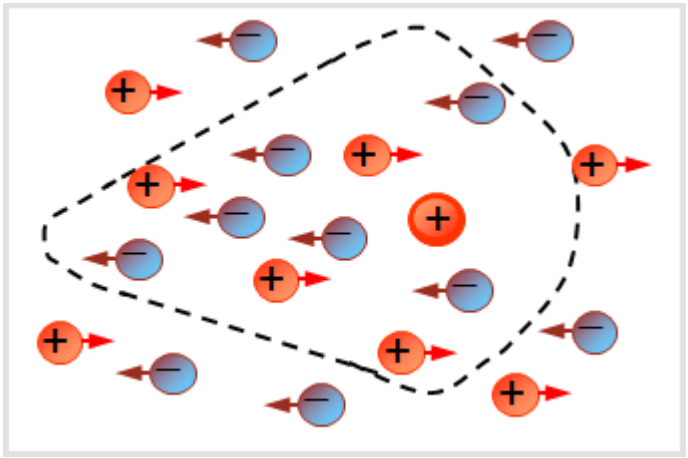
نظرية ديباى وهوكل

- إذا فرضنا أنه لدينا أيون مركزى وسمى بلايون المرجعى وكانت شحنته موجبة
- هذاالايون المرجعى سوف يكون محاطا بعدد من الايونات المختلفة معه فى الشحنة وتكون مايسمى بالجو الايونى



- محصلة الشحنات فى الجو الايونى ستكون مساوية فى القيمة ومختلفة فى الاشارة عن الايون المرجعى
- فى حين أن كثافة الشحنة سوف تكون أعلى مايمكن بالقرب من الايون المرجعى وتتناقص كلما إبتعدنا عنه
- فى حالة عدم وجود مجال كهربى مؤثر فإن الجو الايونى سوف يكون متماثلا وكروى الشكل حول الايون المرجعى
- محصلة شحنة الايون المركزى وجوه الايونى سوف تساوى صفر

- عنما يؤثر مجال كهربى خارجى على الايون المرجعى فإنه يتحرك مسافة معينة مما يؤدى الى تشوه الجو الايونى حوله
- يستطيع الجو الايونى العودة الى تماثله حول الايون المرجعى إذا
  - كانت محتوياته أن تستطيع أن تغير وضعها فى الحال
  - أو إذا لم يستمر الايون المرجعى فى الحركة



- لذلك يلزم وقت حتى يستطيع الجو الايونى العودة الى تماثله حول الايون المرجعى هذا الوقت يسمى زمن الاسترخاء

- ولكن نظرا لعدم توقف الايون المرجعى ولان المجال الكعربى سوف يجذب الجو الايونى فى إتجاه عكس إتجاه حركة الايون المركزى لذلك فإن الجو الايونى يبدو كأنه لايتحرك فى اتجاه حركة الايون المرجعى مما يجعله يأخذ الشكل البيضاوى

- لذلك سوف تكون كشافة الشحنة السلبة خلف الايون المرجعى أكبر منه أمامه ولذلك لن تكون محصلة الشحنة الكهربية تساوى الصفر

- هذا سوف يعمل على نشؤ قوة تجاذب كهربى بين الجو الايونى والايون المرجعى تعمل فى إتجاه معاكس لاتجاه المجال الكهربى الخارجى مما ينتج عنه إعاقة لحركة الايون المرجعى ويقلل سرعته

- يسمى هذا التأثير بتأثير الاسترخاء

- الجو الايونى سوف يحاول الابقاء على محتوياته التى تشمل الايونات وجزيئات المذيب وكذلك الايون المرجعى بواسطة قوة تسمى التأثير الكهروفوريتى Electrophoretic effect الذى سوف يعيق بدوره حركة الايون المركزى

معادلة ديباى وهوكل واونساجر

$$\Lambda = \Lambda^o - \left(\frac{82.4}{(DT)^{1/2}\eta} + \frac{82.0\text{x}10^5}{(DT)^{3/2}} \Lambda^o \right) \sqrt{C}$$

- الحد الال بين الاقواس يعطى التأثير الكهروفوريتى والحد الثانى يعطى تأثير الاسترخاء
- هذه المعادلة يمكن كتابتها كالاتى: $\Lambda = \Lambda^o - \left(A + B\Lambda^o\right) \sqrt{C}$
- وهى معادلة خط مستقيم ميله $\left(A + B\Lambda^o\right)$ والجزء المقطوع Λ^o

- معادلة ديباى وهوكل واونساجر صالحة للالكتروليتات احادية التكافؤ فى مدى تركيزات 0.001 M فى حين عند تركيزات أعلى فإن الحيود عنها يكون كبيرا

- فى الالكتروليتات متعددة التكافؤ فإن الحيود عن هذه المعادلة يكون عند تركيزات اقل من تلك للالكتروليتات أحادية التكافؤ

$$\Lambda = \Lambda^o - \left(A + B\Lambda^o\right)\sqrt{C}$$

الفاعلية والفاعلية الايونية

تركيز الالكتروليت لايعد مقياسا لقدرة الايونات على تحديد خاصية ما أو الدخول فى تفاعل ما متى كان هذا التركيز كان عند قيمة تجعل المحلول يحيد عن سلوكه المثالى

الفاعلية a: هى التركيز الفعال الذى يساوى كسرا من التركيز المستخدم الا عند التخفيف النهائى فهو يساويه

$$a = \gamma . C$$

حيث γ معامل الفاعلية وهو مقياس لحيود المحلول عن الحالة المثالية C التركيز

$$\text{when} \quad C \to 0$$

$$\therefore \gamma \to 1,$$

$$\therefore \mathrm{a} \to \mathrm{C}$$

$$a = f.X$$

$$a = \gamma_m.m$$

حيث f معامل الفاعلية بدلالة الكسر المولى و m التركيز المولى و X الكسر المولى

متوسط الفاعلية ومتوسط الفاعلية الايونية

للالكتروليت M_pX_q

$$M_pX_q \Leftrightarrow pM^{q+}(aq) + qX^{p+}(aq)$$

متوسط الفاعلية يرتبط بفاعلية الكاتيون a_+ وفاعلية الانيون a_-

$$a_{\pm} = [(a_+)^p (a_-)^q]^{\frac{1}{p+q}}$$

ويرتبط متوسط معامل الفاعلية بمعامل فاعلية الكاتيون γ_+ ومعامل فاعلية الانيون γ_- كالاتى

$$\gamma_{\pm} = [(\gamma_+)^p (\gamma_-)^q]^{\frac{1}{p+q}}$$

أما العلاقة بين الفاعلية ومعامل الفاعلية والتركيز فهى:

$$M_pX_q = p^p.q^q g_{\pm}^{\,p+q}.C^{p+q}$$

فمثلا لكلوريد البوتاسيوم KCl p=1, q=1

$$a_{\pm} = [(a_+)^1(a_-)^1]^{\frac{1}{2}}$$

$$\gamma_{\pm} = [(\gamma_+)^1(\gamma_-)^1]^{\frac{1}{2}}$$

$$a = \gamma^{1+1}_{\pm}.C^{1+1}$$

$$a = \gamma^{2}_{\pm}.C^{2}$$

ولكلوريد الحديديك $FeCl_3$: p=1, q=3

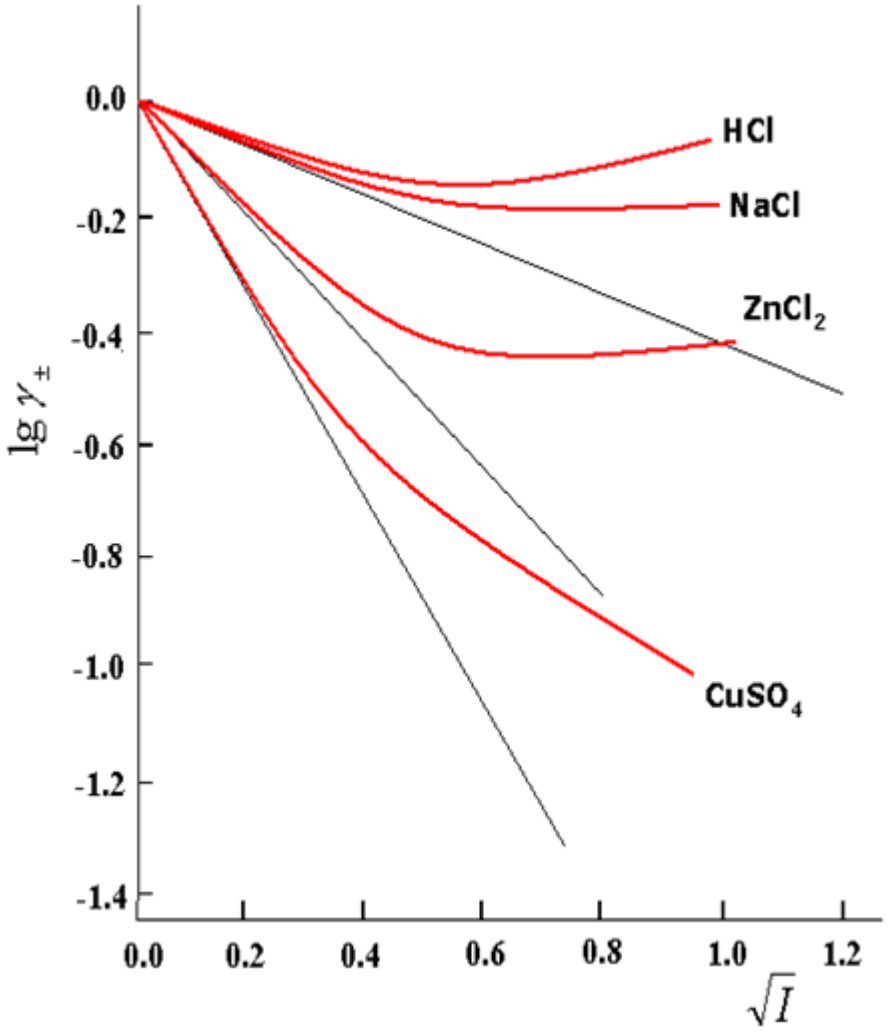
$$a_{\pm} = [(a_{+})^{1}(a_{-})^{3}]^{\frac{1}{4}}$$

$$\gamma_{\pm} = [(\gamma_{+})^{1}(\gamma_{-})^{3}]^{\frac{1}{4}}$$

$$a = (1)^{1}.(3)^{3}.\gamma^{1+3}_{\pm}.C^{1+3}$$

$$a = 27\gamma^{4}_{\pm}.C^{4}$$

نموزج ديباى وهوكل المحدود



$$\log \gamma_{\pm} = A.z_{+}.z_{-}\sqrt{I}$$

حيث A ثابت يعتمد على درجة الحرارة والتركيز

$$A = 0.509 \quad mol^{-1/2}dm^{3/2}$$

حيث I الشدة الايونية

$$\text{when} \quad I \to 0$$

$$\therefore \log \gamma_{\pm} \to 1,$$

$$\therefore \gamma_{\pm} \to 1$$

قانون ديباى وهوكل المحدود يكون قابلا للتطبق للمحاليل المخففة ,(*I*< 0.01 m)
ولكن يجب أن يعدل للصيغ التالية للمحاليل المركزة

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-A|Z_+ Z_-|\sqrt{I}}{1+\alpha\beta\sqrt{I}} = \frac{-A|Z_+ Z_-|\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$$

Valid for $c < 0.1$ mol·kg^{-1}

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-A|Z_+ Z_-|\sqrt{I}}{1+\alpha\beta\sqrt{I}} + bI$$

Valid for $c < 1$ mol·kg^{-1}