AL-Muthanna University
College of Science
Dep. Of Chem\ physical chemistry III

By

م. م. ارتقاء حميد فليح

نظريات التوصيل الالكتروليتي Theory of electrolytic conductance

اولا\ نظرية ارينوس Arrhenius theory

$$\lambda eq = \frac{1000k}{c}$$

التوصيل المكافئ لمحلول الكتروليتي يقل بزيادة التركيز المكافئ للمحلول حيث اعتقد العالم ارينوس ١٨٨٧ ان ذلك يعود الى تناقص في درجة التاين للالكتروليت في المحاليل المركزة ولم يقدم تفسير مقبول لدرجة التاين التي اشار اليها والذي جذب انتباه العالم ارينوس هو عدد الايونات الموجودة في المحلول دون ان يعير اي اهمية لسرعة تلك الايونات ان ما جاء به ارينوس يمكن ان يطبق على الالكتروليتات الضعيفة فقط ولكن يصعب تعميمه على الالكتروليتات القوية حيث اثبتت تجارب الاشعة السينية التي اجريت على KCl انه متاين وهو في الحالة السالبة وهذا يثبت بشكل قاطع ان الالكتروليتات القوية تتفكك تفكك تام وهذا يبطل قول ارينوس السابق.

يعتبر ملح الطعام Nacl الكتروليت قوي وانه يتكون في الحالة الصلبة من ايونات موجبة (ايونات الصوديوم) وايونات سالبة (ايونات الكلورايد) تحتل المواقع تحتل المواقع المخصصة لها في الهيكل البلوري للملح حيث ترتبط الايونات المخالفة في الشحنة بقوة التجاذب الكهربائي فالملح يكون في حالة تاين تام حتى في الحالة الصلبة اما عند اذابة الملح في الماء فان الهيكل البلوري يبدا بالتحطيم بفعل جزيئات المذيب وتحرر الايونات فتنطلق في المحلول بااتجاه المجال الكهربائي المسلط عليها حاملة بذلك التيار الكهربائي داخل المحلول حيث

ان عدد ايونات الملح لم تتغير بـعد الذوبان (لان ذات تفكك تام) اما فعل المجال الكهربائي المسلط فانه ينحصر بتوجيه الايونات وتحريكها باتجاه المجال

اذا يتضح ان درجة تاين ملح كلوريد الصوديوم هي واحدة قبل وبعد الذوبان اذا ان درجة التاين لاتعني شي باللنسبة للالكتروليت القوي ولايمكن الاعتماد عليها في تفسير تقصان التوصيل المكافئ بزيادة التركيز ولهذا لايمكن قبول تفسير ارينوس بالنسبة لهذا النوع من الالكتروليتات .

ان ايونات Na^+ وايونات Cl^- الموجودة في المحلول المخفف جدا تكاد ان تكون حرة الحركة ويكاد ان يكون كل ايون بعيد عن تاثير الايونات الاخرى الموجودة في المحلول وبزيادة تركيز الملح تزداد عدد الايونات في وحدة الحجم من المحلول وبالتالي تتقارب هذه الايونات من بعضها البعض وتشتد قوى التجاذب الكهربائي بين الايونات المتخالفة بالشحنة لذلك تقل سرعة الايونات وقدرتها على ايصال التيار الكهربائي وتبعا لذلك يقل التوصيل المكافئ للمحلول

ثانيا\ نظرية ديباي هيكل- اونسكار debye huckel onsager

قام العالمان بدراسة سلوك الايونات في المحاليل الالكتروليتية وتدل استنتاجاتهم على انه نتيجة التجاذب الكهربائي بين الايونات الموجبة والسالبة بالإضافة الى عدد من جزيئات المذيب المستقطبة يبدو ان كل ايون كما لو كان موجود في مركز كرة تحيط به من جميع الجهات مختلف الايونات الموجبة والسالبة وجزيئات المذيب ضمن غلاف او اطار كروي محيط بالايون يسمى الايون الموجود بالمركز بالأيون المركزي central ion بينما الايونات والجزيئات المذيب ضمن الغلاف المحيط بالأيون المركزي الجو الايوني ion atmosphere حيث تكون محصلة الشحنة الموجودة في الجو الايوني مساوية في المقدار لشحنة الايون المركزي ومخالفة لها

بالإشارة بمعنى ذلك اذا كان الايون المركزي يحمل شحنة واحدة سوف تكون محصلة الجو الايوني شحنة سالبة واحدة

الجو الايوني في الحالة الاعتيادية يكون بشكل كرة متناسقة على هيئة كرة منتظمة.

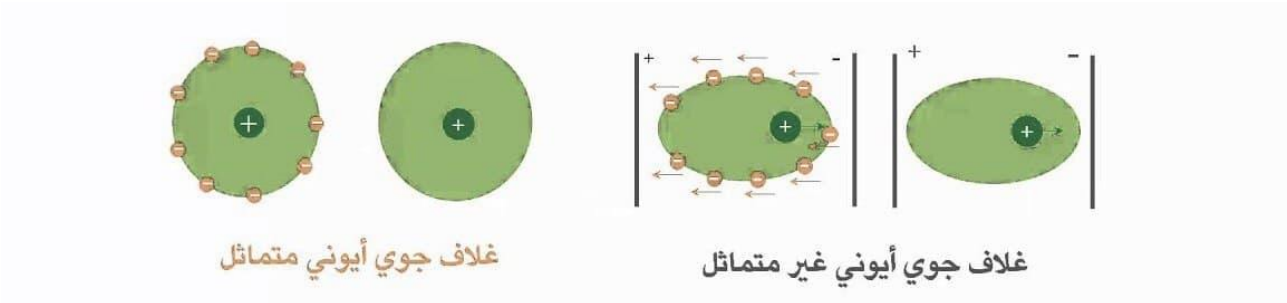
١) تأثير عدم التناسق Asymmetry effect

ان امرار تيار متناوب في محلول الكتروليتي يحدث تشوه في الجو الايوني ويصبح غير متناسق

فالايون المركزي يحول الحركة باتجاه احد القطبين المغمورين في المحلول الالكتروليتي بينما يحاول الجو الايوني التحرك بالاتجاه المخالف نتيجة لذلك تصبح كثافة شحنات احد طرفي الجو الايوني اعلى مما في الطرف الاخر وينجم عن ذلك اكتساب احد طرفي الجو الايوني شحنة معينة بينما يصبح الطرف الاخر مشحون بشحنة مخالفة ويبدو الايون المركزي والجو الايوني المحيط به شبيه بجزيئة مستقطبة ويؤدي هذا الاستقطاب الى حدوث تجاذب كهربائي بين طرفين متخالفين بالشحنة ويؤدي بالتالي الى اعاقة حركة الايون المركزي باتجاه احد القطبين ولا يلبث الجو الايوني ان يلحق بالأيون المركزي مستعيد بذلك حالة التناسق والانتظام من جديد يسمى الزمن بين حالتي التناسق وعدم التناسق بزمن الاسترخاء relaxation time

وهكذا ان حركة الايون المركزي في محلول الكتروليتي تحت تأثير تيار متناوب تشمل على تغيرات متعاقبة في تناسق الجو الايوني المحيط به اذا يتغير الجو من وضع متناسق الى غير متناسق ثم يعود متناسق وهكذا

تتغير فترة الاسترخاء تبعا لتردد التيار المار في الدائرة ان تسرب حالة عدم التناسق الى الجو الايوني وما ينشا عن ذلك من تجاذب كهربائي بين طرفية المتخالفين بالشحنة يؤدي الى اعاقة حركة الايون المركزي نحو احد القطبين ويسمى هذا العامل المعيق لحركة الايون المركزي تاثير عدم التناسق اوتاثير الاسترخاء



٢) تأثير الكتروفوريتي electrophoretic effect

التجاذب الكهربائي مع القطبين المغمورين في محلول الكتروليت يألف قوة معيقة اخرى اضافية بالنسبة لحركة الايون المركزي

المعروف ان الجو الايوني يشتمل على عدد من جزيئات المذيب بالإضافة الى الايونات وان حركة الايون المركزي بالاتجاه المخالف لاتجاه حركة الجو الايوني يؤدي الى سحب جزيئات الماء او المذيب بعكس مسار الايون المركزي

وتنشا من ذلك قوة تعيق حركة الايون المركزي بسبب احتكاك الايون مع جزيئات المذيب او جزيئات الماء ويسمى هذا العامل المعيق لحركة الايون بالتأثير الكتر وفوريتي.

$$\wedge = \wedge_0 - [\frac{82.4}{(DT)^{1\backslash 2}\ \eta} + \frac{8.2\ X\ 10^5}{(DT)^{3\backslash 2}}]$$

هذه المعادلة توضح تأثيرين هما تأثير الكتروفورتي والاخر تأثير عدم التناسق

من قبل اونسكار وديباي وهوكل تبين ان الجو الايوني يتوقف على الجذر التربيعي لتركيز المحلول الالكتروليتي ومن ثم تاثير سرعة الايونات وتوصيل الالكتروليتات بتغير التركيز

$$\wedge = \wedge_0 - (\propto + \beta \wedge_0)\sqrt{C}$$

$\alpha = \frac{82.4}{(DT)^{(1\backslash 2)}\ \eta}$ $\beta = \frac{8.2\ X\ 10^5}{(DT)^{3\backslash 2}}$ ثوابت اونسكار عند 25 c° A , B

$\wedge = \wedge_0 - (60.2 + 0.229\ \wedge_0)\ \sqrt{C}$

في المحاليل المائية للالكتروليتات احادية التكافؤ

س\ ماهو تاثير الجو الايوني في حالة استخدام الكتروليت قوي والكتروليت ضعيف من ناحية ١- قوى التجاذب الايوني ٢- درجة التاين