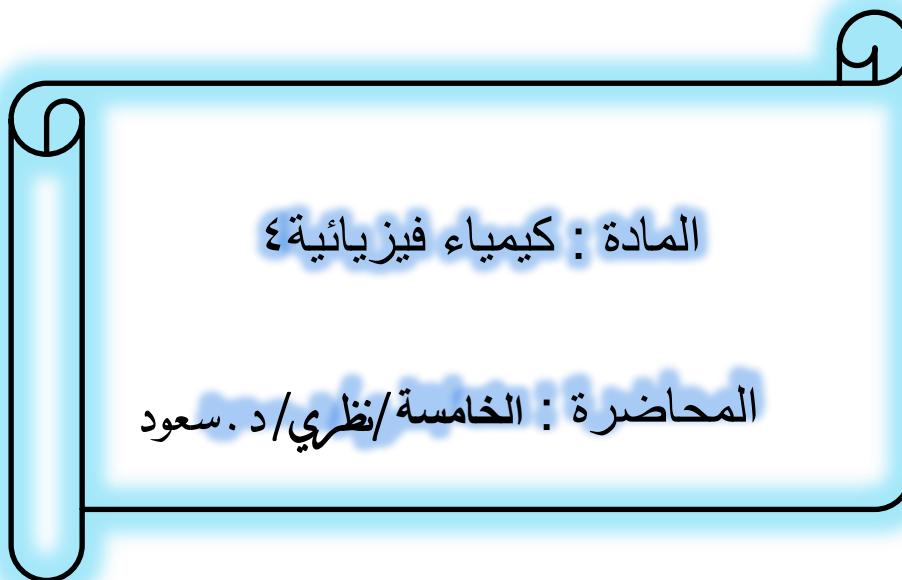




كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثالثة



المادة : كيمياء فизيائية ٤

المحاضرة : الخامسة/نظري/د. سعود

{{{ A to Z مكتبة }}}
Maktabat A to Z

Maktabat A to Z Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية



يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960



الأربعاء: 14/05/2025	الكيمياء الفيزيائية ١٧ الفصل الثاني الكهربائيات ELECTROLYTES	المحاضرة الرابعة قسم الكيمياء السنة الثالثة - الفصل الثاني 2025 - 2024
د. سعود عبد الحليم كده PHYSICAL CHEMISTRY IV 2024-2025 (Dr. Saud KEDA)	حروف موزعة ضمن: 33244 صفحة 18	تتضمن هذه المحاضرة: 6022 كلمة تشمل:

محتوى الفصل الثاني



في نهاية هذا الفصل ستكون قادرًا على فهم واستيعاب:

- ❖ طبيعة الكهربائيات وأنواعها.
- ❖ بعض الخصائص المتعلقة بالمحاليل الكهربائية ومعادلاتها.
- ❖ الناقلة الكهربائية للكهربائيات.

درستنا في المحاضرات السابقة الكيمياء الكهربائية بشيء من الإيجاز، ووجدنا الكثير من المصطلحات التي تساعدننا في فهم ماهية الكيمياء الكهربائية والأسس التي تعتمد عليها، وقد ناقشنا عدة حالات، منها كيف يامكاننا تحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية (التفاعلات التلقائية) من خلال التطبيق العملي للخلايا الغلافانية، و مجالاتها الصناعية المتمثلة بالمدخرات، كما ناقشنا طريقة تحويل الطاقة الكهربائية إلى طاقة كيميائية (التفاعلات الغير تلقائية) من خلال مفهوم التحليل الكهربائي، وتطرقنا للعديد من التطبيقات في هذا المجال كالطلي الغلفاني.

ستتطرق في هذا الفصل لمفهوم أساسى في الكيمياء الكهربائية هو **الكهربائيات** Electrolytes، وسنعرف على خصائصها وبعض العلاقات الرياضية والنظريات المرتبطة بها.

يكفى أن تعلم أن جسمك يحتوي على كمية كبيرة من السوائل التي تمدك بالحياة، وهي تعتمد في آلية عملها على الكهربائيات المنحلة فيها كالكلاسيوم، البوتاسيوم، الصوديوم، المغنيزيوم، الكلوريد، الكربونات، الأمينات، الفوسفات والكثير من الشوارد الأخرى.



يمكن متابعة المادة والاستفادة أكثر من خلال قناتنا Physical Chemistry IV على منصة Telegram وفق الرابط:



د. سعود عبد الحليم كده

جامعة طرطوس - كلية العلوم - قسم الكيمياء - السنة الثالثة - العام الدراسي 2024-2025

الهدف التعليمي من المحاضرة الخامسة

في نهاية هذا المحاضرة ستكون قادر على:

- ✓ تعرف الكهربائيات وأنواعها وبعض المصطلحات المرتبطة بها.
- ✓ التمييز بين الكهربائيات القوية والكهربائيات الضعيفة.
- ✓ التعرف على بعض الخصائص الثيرموديناميكية للشوارد المنفصلة في المحاليل الكهربائية.
- ✓ التعرف على الكسر المولي والمولالية من خلال فقرة (ماذا كانت?).



الكهربائيات أساس الحياة

جميع الحقوق محفوظة لاصحاحها من حيث الاقتباس والصور على الشبكة العنكبوتية

١-II - طبيعة الكهربائيات The Nature of Electrolytes

تعرف الكهربائيات Electrolytes في الكيمياء والفيزياء على أنها:

"المواد التي تنقل التيار الكهربائي نتيجة الانفصال إلى أجزاء موجبة وسلبية الشحنة تسمى الشوارد ions، والتي تهاجر باتجاه المحطات السلبية (المهبط) والإيجابية (المصعد) من الدارة الكهربائية لتنفرغ عليها"

تعتبر الحموض، الأسس والأملالج من أكثر الكهربائيات المألوفة، والتي تتشرد عندما تذوب في مذيبات مثل الماء أو الكحول Alcohol.

على سبيل المثال:

- العديد من الأملاح Salts مثل كلوريد الصوديوم Sodium Chloride (NaCl)، تتصرف ككهربائيات عندما تنصهر في غياب أي مذيب.
- بعض الأملاح مثل يوديد الفضة Silver Iodide (AgI) هي عبارة عن كهربائيات حتى في الحالة الصلبة.

عندما يتم إذابة بعض المواد في الماء فإنها تخضع إما للتغيير فيزيائي أو كيميائي ينتج عنه شوارد في محلول، هذه المواد هي التي تشكل هذه الفئة المهمة من المركبات التي ندعوها بالكهربائيات Electrolytes.

هل نحن متفقون على الفكرة
ماذا عن المواد التي لا تنتج شوارد؟

تسمى المواد التي لا تسفر عن شوارد عند ذوبانها بالمواد الغير كهربائية Nonelectrolytes.

ولكن السؤال هنا: هل جميع الكهربائيات على نفس الدرجة من حيث قوة النقل الكهربائي؟

١. إذا كانت العملية الفيزيائية أو الكيميائية (التي تخضع لها المادة المذابة) تولد الشوارد ions بنسبة (100)، أي عملية فعالة، عندها تكون هذه المادة عبارة عن كهرباء قوي Strong Electrolyte.
٢. إذا كان جزء صغير نسبياً من المادة المذابة يتتحول إلى شوارد (يخضع لعملية إنتاج الشوارد)، أي عملية غير فعالة بشكل كلي، عندها تكون هذه المادة عبارة عن كهرباء ضعيف Weak Electrolyte.

إذا الكهربائيات نوعان:

- كهربائيات قوية Strong Electrolyte
- كهربائيات ضعيفة Weak Electrolyte

هل يمكنك تحديد فيما إذا كانت أي مادة تعطي لك هي كهرباء قوي أو ضعيف أو مادة غير كهربائية؟



هل تعلم؟



Peter William Debye

1884-1966

فيزيائي وكيميائي هولندي، حصل على جائزة نوبل في الكيمياء سنة 1936. درس الرياضيات والفيزياء في الجامعة الراينية العليا بأياخ، تخرج منها عام 1905 حاملاً شهادة في الهندسة الكهربائية. في عام 1906 انتقل لجامعة ميونخ كمساعد، ثم حصل على الدكتوراه منها عام 1908.

في عام 1938 أرادت الحكومة الألمانية النازية أن يتخلّي بيتر عن جنسينيه الهولندية لكي يصبح مواطناً المانياً. رفض بيتر العرض واستغل طلب تدريس من جامعة كورينيل ليعود إلى الولايات المتحدة الأمريكية. أصبح محاضراً ومن ثم رئيس قسم الكيمياء وذلك لمدة عشر سنوات.

على عكس الفترة الأوروبية لم يعمل بيتر إلا في جامعة واحدة فقط خلال فترة عيشه في الولايات المتحدة.



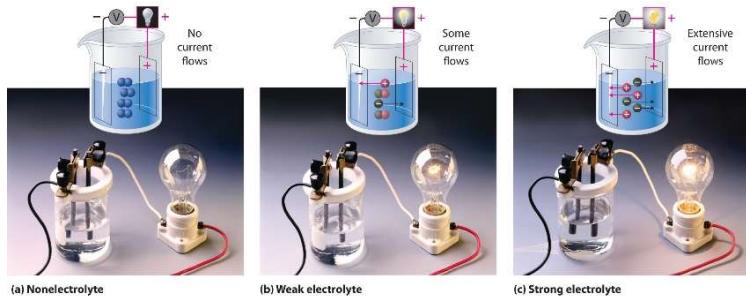
تذكر هذا

الكهربائيات **Electrolytes**

المواد التي تنقل التيار الكهربائي نتيجة الانفصال إلى أجزاء موجة وسائلية الشحنة تسمى الشوارد ions، والتي تهاجر باتجاه المقطفات السلبية (المهبيط) والإيجابية (المصعد) من الدارة الكهربائية لتفرغ عليها.

نعم، يمكنك تحديد ذلك عن طريق قياس التوصيل الكهربائي Electrical Conductance لمحلول مائي يحتوي على المادة. لتوسيع الكهرباء يجب أن تحتوي المادة على أجزاء مشحونة تتحرك بحرية، والطريقة الأكثر شيوعاً هي توسيع الكهرباء من خلال الأسلاك المعدنية، في هذه الحالة:

إن الأجزاء المشحونة المنتقلة هي الإلكترونات Electrons، وقد تقوم المحاليل أيضاً بتوصيل الكهرباء إذا كانت تحتوي على شوارد منحلة. يزداد التوصيل الكهربائي مع ارتفاع تركيز الشاردة أي مع ارتفاع كثافة الكهرباء، حيث يسمح تطبيق الجهد الكهربائي على الأقطاب الكهربائية، المغمورة في محلول، بتقييم التركيز النسبي للشوارد المنحلة (الذائبة) فيه، إما كمياً عن طريق قياس تدفق التيار الكهربائي، أو نوعياً من خلال مراقبة سطوع المصباح الكهربائي ضمن الدارة كما في [الشكل \(I-II\).](#)



الشكل (I-II):

لا تحتوي المحاليل الغير كهربائية مثل الإيثانول Ethanol على شوارد منحلة لذلك لا يمكنها توصيل الكهرباء (a)، بينما تحتوي محاليل الكهربائيات Electrolytes على شوارد تسمح بمرور التيار (b, c)، وترتبط الناتجة الكهربائية لمحول الكهرباء بقوتها هذا الكهرباء، كما نلاحظ في التدفق الواسع للتيار Extensive Current Flows في الحالة (c).

يتراافق احلال الكثير من الأملاح في محللات مع تأثيرات حرارية تعرف بحرارة الانحلال، والتي تكون عادةً صغيرة القيمة وكذلك ناشرة أو ماصة للحرارة، وقد تبدو هذه الظاهرة من الوهله الأولى صعبة التفسير.

هل تعلم لماذا؟

يعود السبب لكون البنية البلورية تمتلك طاقة ارتباط شبكة عالية، وطاقة الشبكة البلورية تكون مشابهة بقيمتها العالية لطاقة تفكك الجزيئات الشاردية، حيث تسهم طاقات عدد كبير من الأزواج الشاردية المكونة في الطاقة البلورية الكلية، والتي تعادل الحرارة المتحررة عندما تتكون البلورة من الشوارد الحرية. وحيث أن هذه الطاقة كبيرة فإن ذلك يتطلب كمية كبيرة من الطاقة لكسر البنية المنتظمة للبلورة وتحرير الشوارد.

هام:

يمكن تفسير الانحلال السهل للمركبات البلورية وفق ما يلي:

أثناء الانحلال تحدث عملية ثانية تنتج طاقة كافية لتعويض طاقة ارتباط الشبكة البلورية، وهي تفاعلات ناشرة للحرارة بين الشوارد والمحلل تدعى بحرارة الانحلال، حيث تقوم هذه الحرارة بتعويض طاقة ارتباط الشبكة البلورية، ووفق المبدأ الأول في الثيرموديناميكي تكون حرارة الانحلال متساوية للمجموع الجيري لطاقة ارتباط الشبكة البلورية وحرارة الحلحلة Solvation، لذلك تكون حرارة الانحلال غالباً منخفضة وأيضاً إما ناشرة أو ماصة للحرارة، وهذا يعتمد على كون طاقة الشبكة البلورية أخفض أم أعلى من طاقة الحلحلة.



٢-١-١ تذكر هذا

١. إذا كانت العملية الفيزيائية أو الكيميائية (التي تخضع لها المادة المذابة) تولد الشوارد، Ions بنسبة (100%) أي عملية فعالة، عندها تكون هذه المادة عبارة عن كهربيليت قوي.
٢. أما إذا كان جزء صغير نسبياً من المادة المذابة يتحول إلى شوارد (يخضع لعملية إنتاج الشوارد)، أي عملية غير فعالة بشكل كلي، عندها تكون هذه المادة عبارة عن كهربيليت ضعيف.

لا تحتوي المحاليل الغير كهربيلية Nonelectrolytes على مثل الإيثانول Ethanol على شوارد منحلة لذلك لا يمكنها توصيل الكهرباء، بينما تحتوي محاليل الكهربيليات Electrolytes على شوارد تسمح بمرور التيار، وترتبط الناقلة الكهربائية لمحلول الكهربيليت بقوتها هذا الكهربيليت.

من المحاضرة سابقة
إن تشكل الباتينا "صدا النحاس" يخلق طبقة واقية Protective Layer على السطح ويعين المزيد من التآكل في الطبقة النخاسية (جلد النحاس Copper Skin).
إذا تشكيل الطبقة الواقية هو شكل من أشكال التخمير (الحمالية من التآكل).

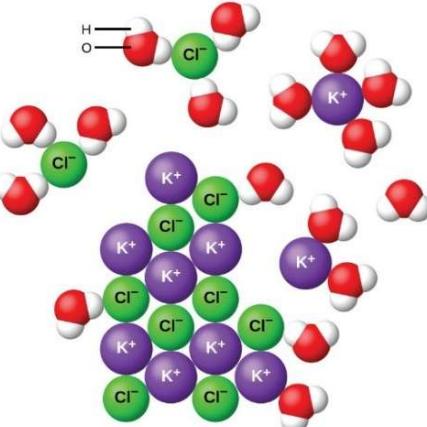
من المحاضرة سابقة
تسمى المعادن الأكثر نشاطا ذات كمونات الإرجاج الأخفض بـ المصاعد الضدية (أي Sacrificial Anodes) لأنها تُستهلك عن طريق تأكلها Corrode من خلال تأكسدها في القطب الموجب. المعدن الذي يجرى حمايته يستخدم بمثابة المهبط، وهكذا لا يتآكل (يتآكل).

كما يمكننا أيضاً تصنيف الكهربيليات إلى نوعين:

٢-١-١-١-١ الكهربيليات الشاردية Ionic Electrolytes

ينجذب الماء والجزيئات القطبية الأخرى إلى الشوارد كما هو موضح في **الشكل (II-2)**. يدعى التجاذب الكهربائي (الكهربو سakan) Electrostatic attraction بين شاردة وجزيء ثنائي القطب Dipole Molecule.

التجاذب الشاردي ثنائي القطب Ion-dipole attraction.



الشكل (2-II): عندما يذوب كلوريد البوتاسيوم Potassium Chloride في الماء، يتم حلمه الشوارد Ion are hydrated (أي إحاطتها بجزيئات الماء)، حيث تنجذب جزيئات الماء القطبية إلى الشحنات الموجودة على شاردة البوتاسيوم K+ وشاردة الكلوريد Cl-. لاحظ أنه لا تظهر جزيئات الماء خلف الشاردة أو أمامها.

تلعب عوامل الجذب هذه دوراً هاماً في احلال Dissolutions المركبات الشاردية في الماء.

٢-١-١-١-٢ التحلل Dissolve

عند إذابة Dissolve المركبات الشاردية في الماء، تنفصل الشوارد الموجودة في المادة الصلبة وتنتشر بشكل موحد Disperse uniformly في جميع أنحاء محلول، لأن جزيئات الماء تحيط بالشوارد وتخلوها Solvate (تجعلها تتحلل)، مما يقلل من القوى الكهربائية الساكنة Electrostatic Forces بينهما.

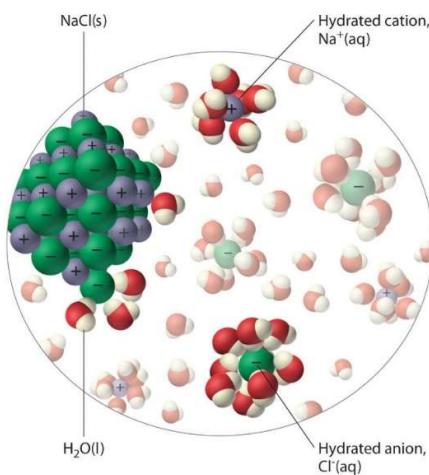
تمثل هذه العملية تغييراً فيزيائياً (ماديًّا) يعرف باسم التفكك Dissociation، في معظم الحالات تنفصل المركبات الشاردية بشكل كامل تقريباً عند ذوبانها، وبالتالي يتم تصنيفها على أنها كهربيليات قوية Strong Electrolytes.

هل راودك السؤال حول ما يحدث على المستوى المجهر؟

على سبيل المثال:

عند إضافة مادة كلوريد الصوديوم الصلب NaCl إلى الماء مثلاً، تجذب القوى الشاردية ثنائية القطب الطرف الموجب Positive end (الهيورجين) لجزيئات الماء القطبية إلى شوارد الكلوريد السالبة على سطح المادة الصلبة، بينما تنجذب الأطراف السلبية Negative ends (الأكسجين) إلى شوارد الصوديوم الموجبة.

تنغلل Penetrate جزيئات الماء بين شوارد الصوديوم Na+ وشوارد الكلوريد Cl- الفردية وتنحيط بها، هذه العملية تقلل من القوى بين الشاردية interionic القوية التي تربط شوارد معاً، مما يسمح للشوارد بالتحرك في محلول كشوارد منحلة Solvated Ions كما في **الشكل (3-II)** في الصفحة التالية.



إن عملية الحد من التجاذب الكهربائي الساكن بين الشوارد يسمح بالحركة المستقلة Independent Motion لكل شاردة خضعت للحملة Hydrated Ion في محلول ممدد، مما يؤدي إلى زيادة في اضطراب Disorder في النظام، حيث تتحرك الشوارد من مواقعها الثابتة والمنتظمة في البلورة لتصبح في حالة متقلقة وغير منتظمة في المحلول، هذا الاضطراب المتزايد هو المسؤول عن انحلال العديد من المركبات الشاردية كـ **KCl** وـ **NaCl**، التي تذوب مع امتصاص الحرارة، وبالتالي التغلب على البنية الشبكية البلورية وفق ما ذكرنا سابقاً.

في حالات أخرى، تكون قوى التجاذب الكهربائي ساكن بين الشوارد في البلورة كبيرة جداً، أو قوى التجاذب الشاردي ثانوي القطب بين الشوارد وجزيئات الماء ضعيفة للغاية. بحيث لا يمكن أن تعوض Compensate الزيادة في الفوقي الطاقة اللازمة لفصل الشوارد، وبالتالي تكون البلورة Crystal غير قابلة للذوبان Insoluble. هذا ما نلاحظه بالنسبة لمركبات مثل:

الشكل (٣-٢): مخطط يبين مجهرياً عملية إحاطة جزيئات الماء القطبية بشوارد الكلوريد وشوارد الصوديوم.

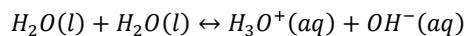


- كربونات الكالسيوم (الحجر الجيري الموضح في الشكل جانباً).
- فوسفات الكالسيوم Calcium phosphate (المكون غير العضوي للعظم).
- أكسيد الحديد (الصدأ Rust).

II-1-2- الكهربيليات التساهمية Covalent Electrolytes

يعتبر الماء النقى موصل فقير للكهرباء Extremely poor conductor of electricity لأن تشرده قليل جداً، يكفى أن تعلم أن جزيئين من الماء من كل مليار جزء يتشرد عند درجة الحرارة 25°C .

يتشرد الماء عندما يتخلّى جزء منه عن بروتون لجزء آخر من الماء، فينتج عن ذلك شوارد الهيدرونيوم وشوارد الهيدروكسيد وفق التفاعل التالي:



في بعض الحالات، نجد أن المحاليل المحضرية من مركبات تساهمية (تحوي روابط تساهمية) توصل الكهرباء، لأن جزيئات المادة المذابة تتفاعل كيميائياً مع المذيب لإنتاج الشوارد.

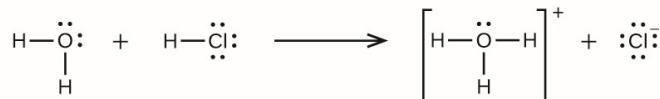
على سبيل المثال:

كلوريد الهيدروجين النقى **HCl** Pure Hydrogen chloride هو غاز، يتكون من جزيئات حمض كلور الماء التساهمية، هذا الغاز لا يحتوى على شوارد، ومع ذلك، عندما يذوب في الماء نجد أن المحلول يصبح موصل كهربائي جيد للغاية.

هل تعلم السبب؟

 تلعب جزيئات الماء دوراً أساسياً في تكوين الشوارد، فمحاليل كلوريد الهيدروجين في كثير من المذيبات الأخرى مثل البنزين لا توصل الكهرباء ولا تحتوى على شوارد.

كلوريد الهيدروجين هو حمض، وبالتالي تتفاعل جزيئاته مع الماء، فتنتقل شوارد الهيدروجين لتكوين شوارد الهيدرونيوم H_3O^+ ، وشوارد الكلوريد Cl^- وفق ما يلي:

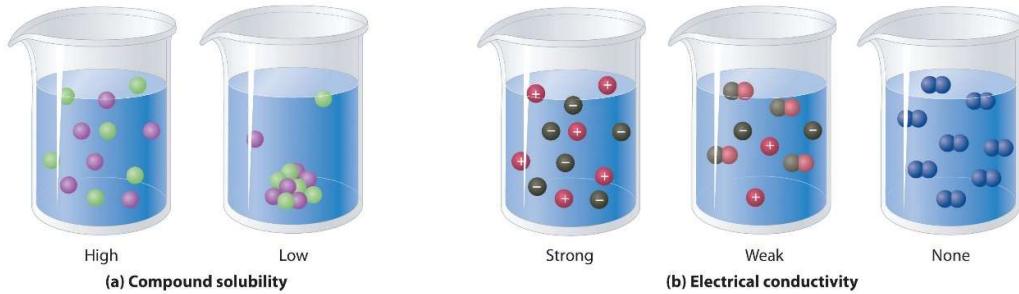


إن التفاعل السابق مكتمل بنسبة 100% لحمض كلوريد الهيدروجين (يعني أنه حمض قوي)، وبالتالي فهو كهربائي قوي Strong electrolyte.

بالمثل:

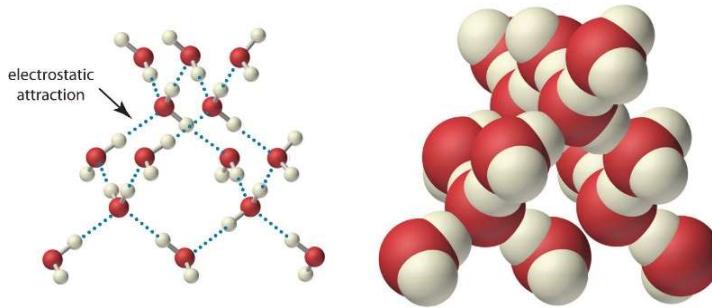
إن الحموض والأسنس الضعيفة التي تتفاعل جزئياً فقط تولّد تراكيز منخفضة نسبياً من الشوارد عندما تذوب في الماء، وتصنف على أنها كهربائيات ضعيفة Weak electrolytes.

يوضح **الشكل (4-II)** مفهوم الانحلالية المنخفضة والعالية، والناقلية الكهربائية القوية والضعيفة والمعدومة. كما يوضح **الشكل (5-II)** قوى التجاذب الكهربائي Sаkеr (Electrostatic Attraction) القوية بين جزيئات الماء، التي يجعلها موصلات ضعيفة للكهرباء.



الشكل (4-II): (a) تبين انحلالية المركبات، حيث نلاحظ الفرق بين الانحلالية العالية High والمنخفضة Low.

(b) الفرق في الناقلية الكهربائية بين الكهربائيات القوية Strong والضعيفة Weak، والمواد الغير كهربائية None.



الشكل (5-II): قوى التجاذب الكهربائي Sаkеr
ساكن بين جزيئات الماء التي يجعله
موصل فقير للكهرباء

2-II - محليلات الكهربائيات Solutions of Electrolytes

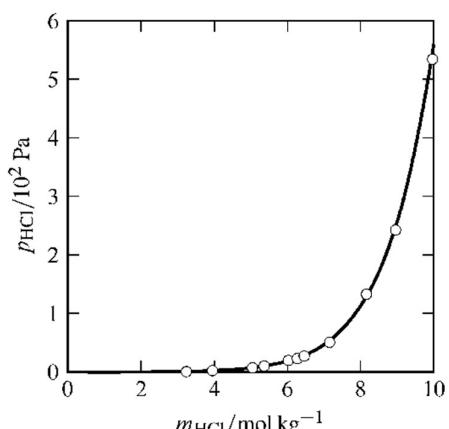
تحتفل الخصائص التhermodynamic (الديناميكية الحرارية) لمحلول الكهربائيات بطريقة مهمة عن خصائص محليلات غير الكهربائية.

على سبيل المثال:

كما نعلم فإن حمض كلور الماء النقى Pure Hydrochloric acid HCl هو غاز قابل للذوبان في الماء بشكل جيد، حيث يرتبط الضغط الجزئي للمحلول المائي لغاز كلوريد الهيدروجين في حالة توازن مع التركيز المائي المولالي للمحلول وفق **الشكل (6-II)** في الصفحة التالية، الذي يدل على أن المنحنى المحدد Limiting slope في حالة التمدد الغير محدود ليس محدود، ولكن قيمة في هذه الحالة صفر.

ما السبب وراء عدم سلوك هذا الحمض قانون هنري Henry's Law

السبب هو أن حمض كلور الماء هو عبارة عن كهربائي، ينفصل (يتشرد) في البيئة المائية، وبالتالي لا يكون هناك أي جزء غير متشرد منه في حالة محليلات الماء.



الشكل (6-II): مخطط بين العلاقة بين الضغط الجزئي لحمض كلور الماء في الطور الغازي المتوازن مع محلول الماء للحمض عند الدرجة 25°C.

ملاحظة هامة: في حالة الكهربائيات الضعيفة، فإنها تتشتت إلى حد ما في محلول، ولكن تشردتها يزداد مع ازدياد تمديد محلول وذلك حسب قانون اوستوالد Ostwald's Law، أو ما يدعى بـ

قانون الانحلالية :Law of Dilution

$$K_d = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C_0$$

حيث K_d : ثابت التفكك.

α : الفعالية (درجة التفكك degree of dissociation للكهربائي الضعيف).

C_0 : التركيز الكلي للكهربائي الضعيف.

عزيزي الطالب:

تذكر هذه الملاحظات جيداً قبل أن نخوض في تفاصيل الكهربائيات:

- من المعتاد في مناقشات هذا الفصل استخدام المولالية molality كواحدة قياس للتراكيز، والتي تمثل عدد المولات في 1 Kg من محلل، للإشارة للحالات القياسية Standard states للكهربائيات، هذا هو التركيز الأكثر استخداماً في هذا الفصل، حتى في حالة عدم الإشارة إليه صراحةً في حالة الشوارد.

على سبيل المثال:

يشير الرمز M_+ إلى الكمون الكيميائي لشاردة في حالة قياسية معبراً عن تركيزها بالمولالية molality.

- في التعامل مع الكهربائيات المذابة، يمكننا الإشارة إلى المذاب (المادة) ككل، وإلى الشوارد المشحونة الفردية individual charged ions الناتجة عن التفكك، أي أنه يمكننا تطبيق نفس التعريفات العامة للكمونات الكيميائية، ومعامل الفعالية، والفعالية على هذه الأنواع المختلفة.
- يمكن فقط تقييم معامل الفعالية وفعالية المادة المذابة بكل بشكل تجاري، ولا يمكن تقييمها بالنسبة للشوارد المنفصلة لوحدها.

هل تعلم السبب ؟؟

II-2-1-الكميات المتعلقة بالشاردة المفردة Single Ion Quantities

من المعروف أنك إن أردت مناقشة فكرة، عليك بالتفاصيل الصغيرة التي تقودك وتساعدك في مناقشتها، تماماً كما حين تبني منزلاً، عليك أولاً أن تبني الأساس ثم ترقي بالبناء، لذلك سنبدأ بمكون محلول وهو الشاردة.

فما هي الكميّات الكيميائيّة والفيزيائيّة التي تتعلّق بها؟

لنعتبر أنه لدينا محلول كهربائي، هذا محلول سينفصل تماماً إلى:

- أجزاء موجبة Cations Species
- أجزاء سالبة Anion Species

سنستخدم المترادفات:

- (+) للدلالة على الشاردة الموجبة.
- (-) للدلالة على الشاردة السالبة.

كما سنرمز لمولالية Molality المذاب (الكهربائي) بالرمز m_B ، ويعرف على أنه:

"مقدار واحدة الصيغة للمادة المذابة (الكهربائي) مقسومة على كتلة المذيب"

سنبحث أولاً في العلاقة بين الكثافة الكيميائية Chemical potential لأنواع الشاردية والكمونات الكهربائية Electric potential للطور السائل (المحلول).

هل تتذكر ما هو الكمون الكهربائي؟

تہذیب

ت تكون قوى التجاذب الكهرومغناطيسي بين الشوارد في البلاوره كبيرة جداً، أو قوى التجاذب الشاردي ثانوي القطب بين الشوارد وجزيئات الماء ضعيفة للغاية، بحيث لا يمكن أن تتعوض الزيادة في الطاقة اللازمه لفصل الشوارد، وبالتالي تكون البلاوره Insoluble.

غير قابلة للذوبان في هذا ما نلاحظه بالنسبة لمركبات مثل كربونات الالكالسيوم (الحجر الجيري)، فوسفات الالكالسيوم Calcium phosphate (المكون غير العضوي للعظام)، وأكسيد الحديد الصدأ Rust.

يُدعى الكمون الكهربائي Electrical potential في الجزء الداخلي من الطور Interior of Phase بالكمون الكهربائي الداخلي، أو كمون غالفاني Galvani potential.

"العمل اللازم لنقل شحنة اختبار متناهية الصغر بشكل عكسي إلى موقع بعيد تماماً عن الشحنات الأخرى في الطور، مقسوماً على قيمة الشحنة المختبرة"

وبما أن الشوارد هي أجزاء مشحونة، في طور يحوي كمون كهربائي، إذاً يمكننا تعريف طاقة الكمون الكهربائي The Electrical potential energy للشحنة في الطور المدرس بأنها:

"ناتج الكمون الكهربائي والشحنة"

لنظر في عملية افتراضية Hypothetical process يتم فيها نقل كمية لا حصر لها dN_+ من الشاردة الموجبة Cations إلى طور محلول عند درجة حرارة T وضغط P ثابتين. إن كمية الشحنة المنقوله هي:

$$\delta Q = z_+ F dn_+ \quad (\text{II-1})$$

حيث:

Z+ رقم الشحنة ويأخذ القيمة (1, 2, 3,) للشاردة الموجبة.
F ثابت فرادي Faraday's constant (يمثل نسبة الشحنة لكمية البروتونات).

إذا كان الطور المدروس يمتلك كمون كهربائي معدوم (أي قيمته صفر)، فإن العملية لا تسبب أي تغيير في طاقة كمونه الكهربائي، ومع ذلك:

إذا كان الطور يحوي على كمون كهربائي محدد (\emptyset) فإن عملية النقل تغير طاقة الكمون الكهربائي بمقدار:

$$\phi \delta Q = z_+ F \phi d n_+ \quad (\text{II-2})$$

وبالتالي، يعتمد تغير الطاقة الداخلية ΔE على (٤) وفق ما يلى:

$$dU(\emptyset) = dU(0) + z_+ F \emptyset dn_+ \quad (\text{II-3})$$

حيث يشار إلى الكمون الكهربائي بين قوسين Parentheses كالتالي:

- (٤) لوجود الكمون الكهربائي للطور.
 - (٥) لغياب الكمون الكهربائي للطور.

كما تعلم، فإن التغير في الطاقة الحرة (طاقة جيبيس) Gibbs Energy للطور تعطى وفقاً العلاقة التالية:

$$dG = d(U - TS + PV) \quad (\text{II-4})$$

T و P و V مقادير لا تتأثر بقيمة \emptyset . لذلك يعطى تغير الطاقة الحرة (طاقة جبيس) اعتماداً على الكمون الكهربائي وفق ما يلى:



تذكر هذا

تلعب جزيئات الماء دوراً أساسياً في تكوين الشوارد، فمحاليل كلوريد الهيدروجين في كثير من المذيبات الأخرى مثل البنز لـ توصيل الكهرباء ولا تحتوي على شوارد. كلوريد الهيدروجين هو حمض، وبالتالي تتفاعل جزيئاته مع الماء، فتنتقل شوارد الهيدروجين لتكوين شوارد الهيدرونيوم H_3O^+ . وشوارد الكلوريد Cl^- .

من المحاضرة السابقة
في الخلايا الإلكترولية (الكهربائية) **Electrolytic Cells** تتسبب الطاقة الكهربائية في حدوث تفاعلات كيميائية غير عفوية **Nonspontaneous** (غير تلقائية) في عملية تعرف بـ **التحليل الكهربائي**.

من المحاضرة السابقة

الكمون الفائض Over-Potential هو الفرق بين جهد الخلية النظري والجهد الفعلي اللازم للتنسip في التحليل الكهربائي.

من المحاضرة السابقة
الطلاء الغلفاني Conducting Surface من الاستخدامات المهمة للخلايا الإلكترولية (الكهربائية) هو الطلاء الكهربائي (أو ما يسمى الطلاء الغلفاني)، حيث ينبع الطلاء الكهربائي طبقة رقيقة من معدن فوق سطح موصل **Conducting Surface**. يستخدم الطلاء الكهربائي لعدة أسباب منها:

- جعل الجسم أكثر مقاومة للتآكل.
- تقوية السطح.
- إنتاج تشطيب أكثر جاذبية في الصناعات المعدنية.
- تنقية المعادن.

تستخدم عادة مجموعة من المعادن في الطلاء الكهربائي، تشمل:

- الكادميوم والكروم والنحاس والذهب والبنكل والفضة والقصدير.

$$dG(\emptyset) = dG(0) + z_+ F \emptyset dn_+ \quad (\text{II-5})$$

وكما درست في مقرر الثيرموديناميك سابقاً، فإن طاقة جييس الأساسية Fundamental جييس تعطي في نظام مفتوح وفق ما يلي:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{II-6})$$

لنعتبر أن الكمون الكهربائي صفر، اعتماداً على هذه المعادلة والمعادلة **(II-5)**، فإن التغير في طاقة جييس خلال عملية النقل، عند درجة حرارة وضغط ثابتين، تعتمد على الكمون الكهربائي \emptyset وفق ما يلي:

$$dG(\emptyset) = [\mu_+(0) + z_+ F \emptyset] dn_+ \quad (\text{II-7})$$

كما يجب أن ندرك (بسبب وجود الشحنات)، أن المحلول هو عبارة عن طور يمتلك كمون كهربائي (\emptyset) Electrical potential، وأن الكمون الكيميائي للشاردة الموجبة في طور يمتلك كمون كهربائي يعرف وفق طاقة جييس المولية الجزئية Partial Molar Gibbs free energy وفق ما يلي:

$$\left[\frac{\delta G(\emptyset)}{\delta n_+} \right]_{T,P}$$

وبالتالي:

$$\mu_+(\emptyset) = \mu_+(0) + z_+ F \emptyset \quad (\text{II-8})$$

كما يعطي الكمون الكيميائي للشاردة السالبة في طور يمتلك كمون كهربائي وفق ما يلي:

$$\mu_-(\emptyset) = \mu_-(0) + z_- F \emptyset \quad (\text{II-9})$$

حيث تمثل μ_+ و μ_- قيم الكمون الكيميائي للشوارد الموجبة والسالبة على الترتيب في طور يمتلك كمون كهربائي مساواً الصفر.

F: ثابت فراداي Faraday constant

أما z_- و z_+ فتمثل أعداد الشحنة بالنسبة لشوارد الكهربيليت. يعبر عن المعادلين السابقين بالعموم بالشكل التالي:

$$\mu_i(\emptyset) = \mu_i(0) + z_i F \emptyset \quad (\text{II-10})$$

كما أنشأنا نعرف **الحالة المعيارية Standard state** لأي شاردة على أساس التركيز معبراً عنه بالمولالية بنفس الطريقة بالنسبة للمحاليل غير الكهربائية، مع وجود شرط إضافي بوجود الشاردة في طور كمونه الكهربائي مساواً الصفر، وهكذا فإن:

الحالة المعيارية هي حالة افتراضية Hypothetical state تكون فيها الشاردة في حالة معبراً عنها بالمولالية m° . مع سلوك مقارب من التمديد اللانهائي على أساس المولالية، في طور ضمن الشروط القياسية من الضغط $P = P^\circ$ والكمون الكهربائي الصفر $\emptyset = 0$.

هنا لنذكر بعض التعريفات:

❖ **الكمون الكيميائي العياري μ°** Standard chemical potential هو الكمون الكيميائي للشاردة الموجبة في الشروط القياسية.

❖ **الفعالية الشاردية Ion activity**: يتم تعريف الفعالية الشاردية للشوارد المفردة في طور كمونه الكهربائي يساوي الصفر وفق العلاقة التالية:

$$\begin{aligned}\mu_+(0) &= \mu_+^0 + RT \ln a_+ \\ \mu_-(0) &= \mu_-^0 + RT \ln a_-\end{aligned}\quad (\text{II-11})$$

حيث تعتمد μ_+ و a_+ على درجة الحرارة والضغط وتركيب الطور السائل، ولا تعتمد على قيمة الكمون الكهربائي ϕ . من المعادلات (II-11, II-9, II-8) نجد أن العلاقة بين الكمون الكيميائي للشاردة الموجية أو الشاردة السالبة والفعالية الشاردية لهما والكمون الكهربائي للطور، يعطى وفق ما يلي:

$$\begin{aligned}\mu_+ &= \mu_+^0 + RT \ln a_+ + z_+ F \phi \\ \mu_- &= \mu_-^0 + RT \ln a_- + z_- F \phi\end{aligned}\quad (\text{II-12})$$

حيث تمثل هذه العلاقة تعريف الفعالية الشاردية للشاردة في طور كمونه الكهربائي ϕ . تعطى هذه العلاقة من أجل الشاردة بشكلها العام وفق ما يلي:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i + z_i F \phi \quad (\text{II-13})$$

لاحظ أنه يمكننا أيضاً تطبيق هذه المعادلة على أجزاء غير مشحونة، لأن رقم الشحنة z_i عندها يساوي الصفر، وتصبح العلاقة السابقة:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

ملاحظة هامة:

يطلق بعض علماء التHERMODYNAMICISTS على الكمية:

$$(\mu_i^0 + RT \ln a_i)$$

والتي تعتمد فقط على T , P والتركيب، اسم **الكمون الكيميائي للشاردة** (*i*). كما يطلق على الكمية:

$$(\mu_i^0 + RT \ln a_i + z_i F \phi)$$

الكمون الكهروكيميائي ويرمز له بالرمز μ_i .

بالطبع لا توجد طريقة تجريبية لتعيين μ_+ أو μ_- بالنسبة إلى الحالة المرجعية أو الحالة القياسية، لأنه من المستحيل إضافة الشوارد الموجية أو الشوارد السالبة بمفرداتها إلى محلول، ومع ذلك يمكننا كتابة بعض العلاقات النظرية التي تتضمن μ_+ و μ_- :

عند درجة حرارة وضغط معينين، يمكننا كتابة الكمونات الكيميائية للشوارد اعتماداً على تركيزها بالمоляرية، بنفس الشكل الذي نكتبه في حالة المحاليل غير الكهربائية:

$$\begin{aligned}\mu_+ &= \mu_+^{ref} + RT \ln \left(\gamma_+ \frac{m_+}{m_0^0} \right) \\ \mu_- &= \mu_-^{ref} + RT \ln \left(\gamma_- \frac{m_-}{m_0^0} \right)\end{aligned}\quad (\text{II-14})$$

حيث μ_+^{ref} و μ_-^{ref} تمثل الكمونات الكيميائية للشوارد الموجية والسائلة في الحالات المرجعية للكهرباء.

فما هي الحالة المرجعية؟



تعريف:**الحالة المرجعية Reference state:**

هي محلول افتراضي بنفس درجة الحرارة والضغط والكمونات الكهربائية للمحلول المدروس، في هذا محلول فإن التركيز المولالي للشارة يمتلك قيمة قياسية (.m⁰) عيارية.

**تذكرة هذا**

$$\mu_+(0) = \mu_+^0 + RT \ln a_+$$

$$\mu_-(0) = \mu_-^0 + RT \ln a_-$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i + z_i F \varnothing$$

$$\mu_+ = \mu_+^{ref} + RT \ln \left(\gamma_+ \frac{m_+}{m^0} \right)$$

$$\mu_- = \mu_-^{ref} + RT \ln \left(\gamma_- \frac{m_-}{m^0} \right)$$

الكمون الكيميائي العياري Standard chemical potential

للشارة الموجبة μ_+ والشارة السالبة μ_- هو الكمون الكيميائي للشارة في الشروط العيارية (القياسية).

الحالة المرجعية Reference state

هي محلول افتراضي بنفس درجة الحرارة والضغط والكمونات الكهربائية للمحلول المدروس، في هذا محلول فإن التركيز المولالي للشارة يمتلك قيمة قياسية (.m⁰) عيارية.

كون غالفياني Galvani potential

يعرف بأنه العمل اللازم لنقل شحنة اختبار متناهية الصغر بشكل عكسي إلى موقع بعيد تماماً عن الشحنات الأخرى في الطور، مقسوماً على قيمة الشحنة المختبرة.



بالإصرار تصل لهدفك
مهما كان الطريق طويلاً، الوقوف
 يجعل الطريق أطول

هنا يتصرف محلول وفق قانون هنري المعتمد على التركيز المولالي Molality.

تنتمي γ_+ و γ_- معاملات الفعالية الشاردية Ion activity coefficients لـ Shaward الموجية

والسائلة المنفصلة على أساس التركيز معبراً عنه بالمولالية.

تقرب معاملات الفعالية الشاردية المفردة (لـ Shaward الواحدة) من الواحد في حالة التخفيف اللانهائي للمحلول:

$$\begin{aligned} \gamma_+ &\rightarrow 1 & \gamma_- &\rightarrow 1 \\ m_B &\rightarrow 0 & & \end{aligned} \quad (II-15)$$

حيث تمثل m_B التركيز المولالي لـ Shaward، هذه العلاقة عند درجة حرارة وضغط وكمون كهربائي ثابت.

ماذا يعني ذلك؟

بمعنى آخر، نحن نفترض أنه في محلول كهربائي مخفف (ممدد) للغاية Extremely Dilute محلول ممدد مثلـي.

عند تركيز مولالي محدد لمادة مذابة، فإن قيم معامل الفعالية الشاردية γ_+ و γ_- هي تلك التي تسمح للعلاقة (II-14) بإعطاء القيم الصحيحة لـ Shaward:

$$\mu_- - \mu_-^{ref} = \mu_+ - \mu_+^{ref}$$

ليست لدينا طريقة لقياس هذه الكميـات فعلـياً بشكل تجـريبي، لذلك لا يمكنـنا تحـديد قيمة γ_+ ولا قيمة γ_- ، لكن يمكنـنا تحـديد معـاملات الضـغط لـ Shaward المـفردة Γ_+ و Γ_- وفق ما يـلي:

$$\Gamma_+ \stackrel{\text{def}}{=} \exp \left(\frac{\mu_+^{ref} - \mu_+^0}{RT} \right) \approx \exp \left[\frac{V_+^\infty (p - p^0)}{RT} \right] \quad (II-16)$$

$$\Gamma_- \stackrel{\text{def}}{=} \exp \left(\frac{\mu_-^{ref} - \mu_-^0}{RT} \right) \approx \exp \left[\frac{V_-^\infty (p - p^0)}{RT} \right] \quad (II-17)$$

إن التـقـرـيب Approximations في هذه المعـادـلات يـشبـه التـقـرـيبـات بـالـنـسـبـة إـلـى المـحالـيلـ الغـيرـ الكـهـرـلـيـةـ، وهـيـ تـسـتـنـدـ إـلـىـ اـقـرـاضـ أـنـ الحـجمـينـ المـولـيـنـ الجـزـيـئـيـنـ Γ_+ و Γ_- مستـقلـانـ عنـ الضـغـطـ.

من المعـادـلاتـ (II-13)، (II-14)، (II-15)، (II-16)، (II-17)، نـجـدـ أـنـ فـعـالـيـاتـ الشـوارـدـ المـنـفـرـدـ تـرـتـبـ يـتـبـعـ بـتـركـيـبـ المـحلـولـ وـفقـ ماـ يـلـيـ:

$$a_+ = \Gamma_+ \gamma_+ \frac{m_+}{m^0} \quad a_- = \Gamma_- \gamma_- \frac{m_-}{m^0} \quad (II-18)$$

من المعـادـلةـ (II-13)، نـحـصـلـ عـلـىـ عـلـاقـاتـ التـالـيـةـ بـيـنـ الـكمـوـنـاتـ الـكـيـمـيـائـيـةـ وـالـترـكـيزـ المـولـيـ لـ Shaward:

$$\mu_+ = \mu_+^\circ + RT \ln \left(\frac{\Gamma_+ \gamma_+ m_+}{m_0} \right) + z_+ F \phi \quad (II-19)$$

$$\mu_- = \mu_-^\circ + RT \ln \left(\frac{\Gamma_- \gamma_- m_-}{m_0} \right) + z_- F \phi \quad (II-20)$$

مثلاً هي الحال في قيم γ_+ و γ_- ، لا يمكن تحديد قيم كميات الشاردة المفردة a_+ و a_- و Γ_+ و Γ_- بواسطة التجربة. لنطبق ما درسناه الآن (وفق مفهوم الشاردة المفردة) على حالة محلول الكهربائي، ونبأ بالمحاليل الكهربائية المتماثلة (كأبسط شكل)، على أن نكمل حالة المحاليل الكهربائية بشكلها العام في المحاضرة القادمة.

2-II-2- محلالـ الكـهـرـلـيـتـاتـ المـتـمـاثـلـةـ

دعونا نفكـرـ في خـصـائـصـ الـكـهـرـلـيـتـ المـذـابـ كـكـلـ (ـالـمـحـلـوـلـ الـكـهـرـلـيـتـيـ)،ـ أـبـسـطـ الـحـالـاتـ هـيـ حـالـةـ الـمـحـلـوـلـ الثـنـائـيـ Binary solutionـ يـكـونـ فـيـ الـمـذـابـ عـبـارـةـ عـنـ كـهـرـلـيـتـ قـويـ مـتـمـاثـلـ Symmetrical strong electrolyteـ أيـ مـادـةـ تـحـتـويـ وـحدـةـ صـيـغـةـ خـاصـةـ بـهـاـ عـلـىـ شـارـدـةـ مـوجـةـ وـاحـدـةـ،ـ وـشـارـدـةـ سـالـبـةـ وـاحـدـةـ تـنـفـصـلـانـ تـامـاًـ عـنـ اـنـحلـلـهـماـ.

سنـشيرـ لـهـذـهـ الـحـالـةـ بـ γ

حيـثـ تمـثـلـ (ـ γ ـ)ـ عـدـدـ الـشـوارـدـ لـكـلـ وـحدـةـ صـيـغـةـ.

مـلـاحـظـةـ هـامـةـ :

في محلول المائي، قد تكون المادة المذابة (الكهربائي) التي تمتلك قيمة γ تساوي (2)، هي عبارة عن:

- محل 1:1 مثل كلوريد الصوديوم $NaCl$.
- محل 2:2 مثل كبريتات المغنيزيوم $MgSO_4$.
- حمض قوي أحادي البروتون مثل حمض كلور الماء HCl .

في محلول الثنائي، يتم تعريف **الكمون الكيميائي** Chemical Potential للمادة المذابة ككل بنفس الطريقة التي درسناها حسب التعريف، على أنها طاقة جيبيس المولية الجزئية:

$$\mu_B \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T,P,n_A} \quad (II-21)$$

تشير هذه المساواة أن المساواة حسب التعريف $\mu_B \stackrel{\text{def}}{=} \mu_A + \mu_B$

هذه العلاقة عند شروط ثابتة من درجة الحرارة والضغط والمحل، كما تشير لتغير الطاقة الحرية المرافق لتركيز محدد للمذاب (الكهربائي B)، أي أنهما مرتبطة بعضهما.

مـلـاحـظـةـ :

على الرغم من أن μ_B في ظل ظروف معينة، يجب أن يكون لها من حيث المبدأ قيمة محددة، إلا أننا لسنا قادرـينـ علىـ تحـديـدهـاـ فـعـلـياـ،ـ لأنـهـ لـيـسـ لـدـيـنـ طـرـوـفـ لـقـيـاسـ الطـاقـةـ التـيـ يـمـنـحـهاـ المـذـابـ (ـالـكـهـرـلـيـتـ)ـ لـلـنـظـامـ (ـالـجـمـلـةـ)ـ،ـ هـذـهـ الطـاقـةـ تـسـاـهـمـ فـيـ الطـاقـةـ الدـاخـلـيـةـ Internal Energyـ وبـالتـالـيـ تـسـاـهـمـ فـيـ الطـاقـةـ الحرـةـ G ـ وـفقـ العـلـاقـةـ السـابـقـةـ.

من التعريف السابق يمكننا كتابة طاقة جيبيس وفق قاعدة الإضافة:

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B \quad (II-22)$$

أو

$$G = n_A \mu_A + n_+ \mu_+ + n_- \mu_- \quad (II-23)$$

مقارنة بين المعادلتين السابقتين، ومن أجل الكهربائيات المتباينة نجد:





ذكر هذا

الكمون الكيميائي للشاردة الموجة في طور يمتلك كمون كهربائي يعرف وفق طاقة جيبيس المولالية الجزئية $\frac{\delta G(\theta)}{\delta n_+}$ وبطبي

كما يلي:

$$\mu_+(\emptyset) = \mu_+(0) + z_+ F \emptyset \quad (\text{II-8})$$

كما يعطي الكمون الكيميائي للشاردة السالبة في طور يمتلك كمون كهربائي وفق ما يلي:

$$\mu_-(\emptyset) = \mu_-(0) + z_- F \emptyset \quad (\text{II-9})$$

عند درجة حرارة وضغط معين، يمكننا كتابة المكونات الكيميائية للشاردة اعتماداً على تركيزها بالمولالية بنفس الشكل الذي نكتبه في حالة المحاليل غير الكهربائية.

$$\mu_+ = \mu_+^{ref} + RT \ln \left(\gamma_+ \frac{m_+}{m^\circ} \right)$$

$$\mu_- = \mu_-^{ref} + RT \ln \left(\gamma_- \frac{m_-}{m^\circ} \right) \quad (\text{II-14})$$

إذا كانت العملية الفيزيائية أو الكيميائية (التي تخضع لها المادة المذابة) تولد الشوارد *Ions* بنسبة (100%)، أي عملية فعالة، عندها تكون هذه المادة عبارة عن **كهربait قوي**.

أما إذا كان جزء صغير نسبياً من المادة المذابة يتتحول إلى شوارد (يخضع لعملية إنتاج الشوارد)، أي عملية غير فعالة بشكل كلي، عندها تكون هذه المادة عبارة عن **كهربait ضعيف**.

$$(n_B = n_+ = n_-)$$

$$G = n_A \mu_A + n_B (\mu_+ + \mu_-)$$

وبالتالي يمكن أن نحصل على العلاقة التالية:

$$\mu_B = \mu_+ + \mu_- \quad (\text{II-24})$$

نرى أن الكمون الكيميائي للمادة الذائبة (الكهربait) في هذه الحالة هو مجموع المكونات الكيميائية للشوارد المفردة.

$$G = n_A \mu_A + n_B (\mu_+ + \mu_-)$$

وبالتالي يمكن أن نحصل على العلاقة التالية:

$$\mu_B = \mu_+ + \mu_- \quad (\text{II-24})$$

وبما أن المحلول عبارة عن طور يمتلك كمون كهربائي (\emptyset)، وبمقارنة العلاقات $(\text{II-9}, \text{II-8})$ المعاد نشرها في هامش هذه الصفحة \leftarrow مع العلاقة (II-24) نجد:

$$\mu_+(\emptyset) + \mu_-(\emptyset) = \mu_+(0) + \mu_-(0) + (z_+ + z_-) F \emptyset \quad (\text{II-25})$$

بالنسبة إلى الكهربait المتماثلة (المتناظرة)، يكون المجموع $(z_+ + z_-)$ مساوياً الصفر (كما في حالة **HCl**)، بحيث تكون من أجل الكهربait **B**:

$$\mu_B = \mu_+(0) + \mu_-(0)$$

بالرجوع للمعادلة (II-14) المعاد نشرها في هامش هذه الصفحة وباستخدام المساواة:

$$\mu_{m,B}^{ref} = \mu_+^{ref} + \mu_-^{ref}$$

وعند الحالة المرجعية التي يكون فيها $\emptyset = 0$ ، وباعتبار التركيز المولالي للشاردة الموجة m_+ وللشاردة السالبة m_- يعادل التركيز المولالي للكهربait m_B . نحصل على:

$$\mu_B = \mu_{m,B}^{ref} + RT \ln \left[\gamma_+ \gamma_- \left(\frac{m_B}{m^\circ} \right)^2 \right] \quad (\text{II-26})$$

السمات المهمة لهذه العلاقة هي:

- ظهور القوة الثانية $L \left(\frac{m_B}{m^\circ} \right)^2$ وهذا ما لا نلاحظه في المركبات الغير كهربaitية، التي تكون فيها هذه النسبة مرفوعة للقوة (1).

- نلاحظ أيضاً أن μ_B لا تعتمد على \emptyset ، على عكس μ_+ و μ_-

على الرغم من أننا لا نستطيع تحديد قيمة γ_+ أو γ_- بشكل فردي، إلا أننا نستطيع تقييم الناتج $\gamma_+ \gamma_-$ ، هذا الناتج هو:

مربع متوسط معامل الفعالية الشاردية γ_{\pm} ، ويحدد من أجل الكهربait المتماثلة بالعلاقة:



تذكرة هذا

من محاضرات سابقة

إن كمون الخلية المقاس هو الكمون الأعظمي الذي يمكن أن تنتجه الخلية ويتحول لعمل كهربائي w_{ele}

في خلايا التركيز تكون الأقطاب الكهربائية هي نفس المادة، وأنصاف الخلايا تختلف فقط في التركيز.

وحيث أن إحدى المكونات أو كلاهما ليست قياسية، فإن كمونات الخلية لن تكون متساوية، إذًا سيكون هناك فرق محتمل، والذي يمكن تحديده بمساعدة معادلة نيرنست

.Nernst

هناك ثلاثة نماذج أساسية للمدخرات (البطاريات):

- الأولية
- (الأساسية).
- المدخرات الثانوية.
- مدخرات الوقود.

بطاريات النikel كادميوم
يتتألف هذا النوع من صفيحة نيكل تعمل كمهيط، وصفحة كادميوم تعمل كمصدع، ومarsi Electrode من هيدروكسيد البوتاسيوم KOH.
يفصل بين الصفائح الموجبة والسلبية عازل يمنعهما من التماس فيما بينهم (منع دارة القصر)، حيث يتم اللف على شكل أسطوانة (رول Roll) مع بعضهم البعض ويتم وضع هذا الرول ضمن حقيبة.

هذا الرول الجيلاتيني صمم ليسمح لخلية النيكيل - كادميوم بإتصال تيار أكثر كثيراً مما توصله البطارية القلوية ذات نفس الجم

$$\gamma_{\pm} \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\gamma_+ \gamma_-} \quad (II-27)$$

بهذا التعريف، تصبح المعادلة (II-26) بالشكل التالي:

$$\mu_B = \mu_{m,B}^{ref} + RT \ln \left[\gamma_{\pm}^2 \left(\frac{m_B}{m^\circ} \right)^2 \right] \quad (II-28)$$

حيث من الممكن حساب القيمة $\mu_{m,B}^{ref} - \mu_B$ وبالتالي من أجل محلول معلوم التركيز فإن γ كمية قابلة للقياس.

تعطي فاعلية المادة المذابة $a_{m,B}$ المعبر عن تركيزها بالمولالية وفق ما يلي:

$$\mu_B = \mu_{m,B}^\circ + RT \ln a_{m,B} \quad (II-29)$$

حيث تمثل $\mu_{m,B}^\circ$ الكمون الكيميائي للمذاب (الكهرليت) في الحالة القياسية، والتي تمثل الحالة المرجعية عند الضغط النظامي (القياسي).
بتبعويض قيمة μ_B في المعادلتين (II-29, II-28) والحل نجد:

$$a_{m,B} = \Gamma_{m,B} \gamma_{\pm}^2 \left(\frac{m_B}{m^\circ} \right)^2 \quad (II-30)$$

حيث $\Gamma_{m,B}$ معامل الضغط ويعرف وفق ما يلي:

$$\Gamma_{m,B} \stackrel{\text{def}}{=} \exp \left(\frac{\mu_{m,B}^{ref} - \mu_{m,B}^\circ}{RT} \right) \quad (II-31)$$

يمثل $\Gamma_{m,B}$ معامل الضغط الذي يمكن أن نحدد قيمته وفق المعادلة التالية:

$$\Gamma_{m,B}(P') = \exp \left(\int_{P^0}^{P'} \frac{V_B^\infty}{RT} dp \right) \approx \exp \left[\frac{V_B^\infty (P' - P^0)}{RT} \right] \quad (II-32)$$

تكون قيمة $\Gamma_{m,B}$ عند الضغط القياسي متساوية (1)، وقريبة من (1) عند الضغط المنخفض بشكل معقول، لذلك يعبر عن الفاعلية (انظر العلاقة (II-30) بعد حذف $\Gamma_{m,B}$ بالعلاقة:

$$a_{m,B} = \gamma_{\pm}^2 \left(\frac{m_B}{m^\circ} \right)^2 \quad (II-33)$$

تنبأ المعادلة (II-33) بأن فاعلية حمض كلور الماء HCl في المحاليل المائية تتناسب في حدود التمديد اللانهائي، مع مربع التركيز المولي لحمض كلور الماء (m_B).

في المقابل، فإن فاعلية المادة المذابة غير الكهرليتية تتناسب مع القوة الأولى للتركيز المولي في هذه الحدود، هذا السلوك المتنبئ به Predicted behavior لمحلول HCl المائي يتوافق مع البيانات الموضحة من خلال [الشكل \(7-II\)](#) في الصفحة التالية، ويتم تأكيده بواسطة البيانات الخاصة بمحلول HCl الممدد الموضحة في الحالة (a) من [الشكل المذكور](#).

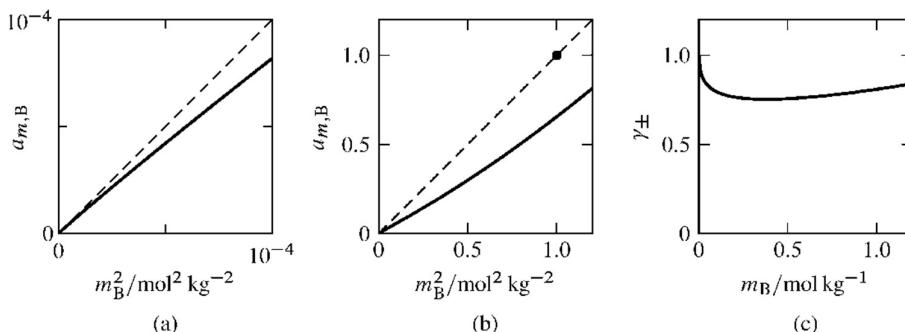
حيث أن الخط المتقطع في الحالة (a) هو استقراء Extrapolation للسلوك الممدد المثالي المعطى بالعلاقة:

$$a_{m,B} = \left(\frac{m_B}{m^\circ} \right)^2$$

يحدد امتداد الخط المقطعي في الحالة (a) إلى القيمة $m_B = m^\circ$ الحالة المرجعية الافتراضية للكهربيليت (المادة المذابة)، على أساس التركيز الموللي، والمشار إليها بواسطة الدائرة المملوءة في الحالة (b) ضمن الشكل.

ملاحظة:

(نظرًا لأن البيانات الموضحة في الشكل هي للمحلول عند الضغط القياسي 1 bar، فإن الحالة المرجعية للمادة المذابة المبينة في الشكل هي أيضًا الحالة العيارية للمادة المذابة)



الشكل (7-7): المحلول المائي لحمض HCl عند الدرجة 25°C والضغط 1 bar على أساس التركيز الموللي كتاب لمراجع التركيز الموللي، حيث يمثل الخط المقطعي استقرار للسلوك الممدد المثالي، بينما تمثل الحالة (b) ذات الذي توضحه الحالة (a) ولكن عند مقاييس أكبر لتركيز الموللي (مربع التركيز الموللي)، حيث تشير الدائرة السوداء للحالة المرجعية للمادة المذابة (الكهربيليت HCl)، بينما تمثل الحالة (c) متوسط معامل الفعالية الشاردية لحمض HCl كتاب لمراجع التركيز الموللي.

أما في الحالة (c)، يوضح الخط المتصل كيفية اختلاف متوسط معامل الفعالية الشاردية لحمض كلور الماء مع التركيز الموللي له، في نفس النطاق للتركيزات المولالية الموضحة في الحالة (b)، حيث نجد أنه في حدود التمييد الالانهائي، يقترب متوسط معامل الفعالية γ_{\pm} من الواحد، ونلاحظ عند هذا الحد انحدار المنحنى نحو الالانهاية، على عكس السلوك المتوقع لمعامل الفعالية للمواد غير الكهربيليتية.

بالنسبة للكهربيليات القوية المتناظرة، فإن γ_{\pm} هو المتوسط الهندسي لمعاملات الفعالية الشاردية المفردة γ_+ و γ_- .
وكما ذكرنا سابقًا، لا يوجد طريقة لتحديد هذين المعاملين بشكل منفرد، حتى لو كنا نعرف قيمة γ_{\pm} .

على سبيل المثال:

لا يمكننا افتراض أن γ_+ و γ_- متساويتان.

فماذا لو كانت الحالة أكثر تعميقاً من حالة الكهربيليت الثنائي المتماثل؟

هذا ما سنتطرق له في المحاضرة القادمة.

عزيزي الطالب:

في الكيمياء الفيزيائية أحياول قدر الإمكان تزويديك بالأمثلة المحلولية حتى تتركز الفكرة لديك، ليس المهم أن تحفظ العلاقات الرياضية وإنما الأهم أن تعلم كيف تستخدمنها، وأغلب فقرات هذا المقرر تتعلق بفقرات درستها في مناهج سابقة، حاول الرجوع إلى البنود التي تشعر أنها مفيدة لك هنا واقرأها، القليل من الجهد يجعلك تبني الثقة داخلك.

في المحاضرة القادمة ستتعرف على أمثلة متعددة تجعل من طريقة تفكيرك أسلوب مختلف.
أنا أثق بك، فثق أنت بنفسك.

مهما كان الدرب أمامك طويلاً وشاقاً، الخطوة الأولى تجمعه قصيراً



ماذا كانت؟

(درستُ في كيمياء التفاعلات والكيمياء التحليلية)

الكسر المولي والمولالية

هناك عدة وحدات شائعة الاستخدام للتعبير عن تراكيز مكونات محلول درستها في مقررات سابقة، وتحتاجها في هذه المحاضرة وما بعدها، كل منها يوفر فوائد معينة للاستخدام في تطبيقات مختلفة. على سبيل المثال، تعدد المولارية (M) وحدة ملائمة للاستخدام في العمليات الحسابية المتكافئة، حيث يتم تعريفها من حيث الكميات المولية لأنواع الذائبة بأنها نسبة مولات المادة المذابة لحجم محلول:

$$M = \frac{mol_B(Solute)}{L(Volume\ of\ solution)}$$

ونظراً لأن أحجام المحاليل تختلف مع درجة الحرارة، فإن التراكيز المولية Molar concentrations تختلف أيضاً عندما يُعتبر عن التراكيز بالمولارية، فإن تركيز محلول الذي يحتوي على أعداد متطابقة من الأنواع الذائية والمذيبات سيكون مختلفاً في درجات حرارة مختلفة، بسبب تقلص contraction أو تمدد محلول expansion أو تغير ملائمة للحسابات التي تتطوّر على العديد من الخصائص التجريبية هي وحدات التركيز المولية التي لا تعتمد قيمها على درجة الحرارة.

من هذه الوحدات نذكر الكسر المولي Mole fraction والمولالية Molality.

• الكسر المولي :

الكسر المولي لمكون هو نسبة كمية المولات لهذا المكون إلى إجمالي عدد المولات لجميع مكونات محلول:

$$X_B = \frac{mol\ A}{Total\ mol}$$

• المولالية :

تمثل وحدة تركيز، وتعرف على أنها عدد مولات المادة المذابة منسوبة لكتلة محل Solvent مقدرة بالكيلوغرام:

$$m = \frac{mol\ B}{Kg\ Solvent}$$

نظراً لأن هذه الوحدات يتم حسابها باستخدام الكتل والكميات المولية فقط، فإنها لا تختلف مع درجة الحرارة، وبالتالي فهي مناسبة بشكل أفضل للتطبيقات التي تتطلب تراكيز مستقلة عن درجة الحرارة، بما في ذلك العديد من الخواص التجريبية Colligative properties.

هذه الفقرة خاصة بمفردات درستها سابقاً وتحتاجها الآن ولاحقاً

مثال محلول (11)

هذا المثال يدعم فكرة التراكيز المولية والكسر المولي (غير امتحاني ولكن تحتاجه في الامتحان).

زمن الحل: 8 دقائق كحد أقصى الزمن الإمتحاني: 10 دقائق كحد أقصى

إن محلول مضاد التجمد في معظم محركات السيارات (المشعات) عبارة عن مزيج من أحجام متساوية من الإيثيلين Glycol والماء، مع كميات بسيطة من المواد مضادة الأخرى التي تمنع التآكل Corrosion. ما هو الكسر المولي ومولالية الإيثيلين Glycol $C_2H_4(OH)_2$ في محلول محضر من (9×10^3 g) 2.22 من الإيثيلين Glycol و (9 $\times 10^3$ g) 2.00 من الماء، (أي ما يقارب 2 لتر من الغليкол مع 2 لتر من الماء)؟

الحل:

يمكن حساب الكسر المولي لإيثيلين Glycol من خلال اشتقاق الكميات المولية لكلا مكوني محلول ثم استبدال هذه الكميات في تعريف الوحدة:

$$mol\ C_2H_4(OH)_2 = 2220\ g \times \frac{1\ mol\ C_2H_4(OH)_2}{62.07\ g\ C_2H_4(OH)_2} = 35.8\ mol\ C_2H_4(OH)_2$$

$$mol\ H_2O = 2000\ g \times \frac{1\ mol\ H_2O}{18.02\ g\ H_2O} = 111\ mol\ H_2O$$



$$X_{C_2H_4(OH)_2} = \frac{35.8 \text{ mol } C_2H_4(OH)_2}{(35.8 + 111) \text{ total mol}} = 0.245$$

لاحظ أن الكسر المولى لا يمتلك واحدة، لأن نسبة مقادير متماثلة الواحدة.

لحساب التركيز المولالي، نحن بحاجة لمعرفة عدد مولات المادة المذابة وكتلة المذيب بالكيلوغرام: لذلك سنستخدم أولاً الكتلة المعطاة لإيثيلين غليوكول وكتلته المولية لنحسب عدد مولاته (المادة المذابة).

$$\text{mol } C_2H_4(OH)_2 = 2220 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol } C_2H_4(OH)_2}{62.07 \text{ g } C_2H_4(OH)_2} = 35.8 \text{ mol } C_2H_4(OH)_2$$

الآن نحول كتلة الماء من الغرام إلى الكيلوغرام:

$$2000 \text{ g } H_2O \times \frac{1 \text{ Kg}}{1000 \text{ g}} = 2 \text{ Kg } H_2O$$

الآن نحسب المولالية:

$$m_{C_2H_4(OH)_2} = \frac{\text{mol } C_2H_4(OH)_2}{\text{Kg } H_2O} = \frac{35.8 \text{ mol } C_2H_4(OH)_2}{2 \text{ Kg } H_2O} = 17.9 \text{ m} ; m = \text{mol/kg}$$



مثال غير محلول (10)

هذا المثال يختبر مدى تعلمك مفهوم التراكيز المولالية والكسر المولى.

زمن الامتحاني: 8 دقائق كحد أقصى زمن الحل: 5 دقائق كحد أقصى

ما هو الكسر المولى ومولالية محلول يحتوي (g) 0.850 من الأمونيا NH_3 , المنحلة في (g) 125 من الماء؟
الحل:

$$7.14 \times 10^{-3} ; 0.399 \text{ m}$$



الكيمياء في حياتنا اليومية (مطالعة)

كيمياء البصل

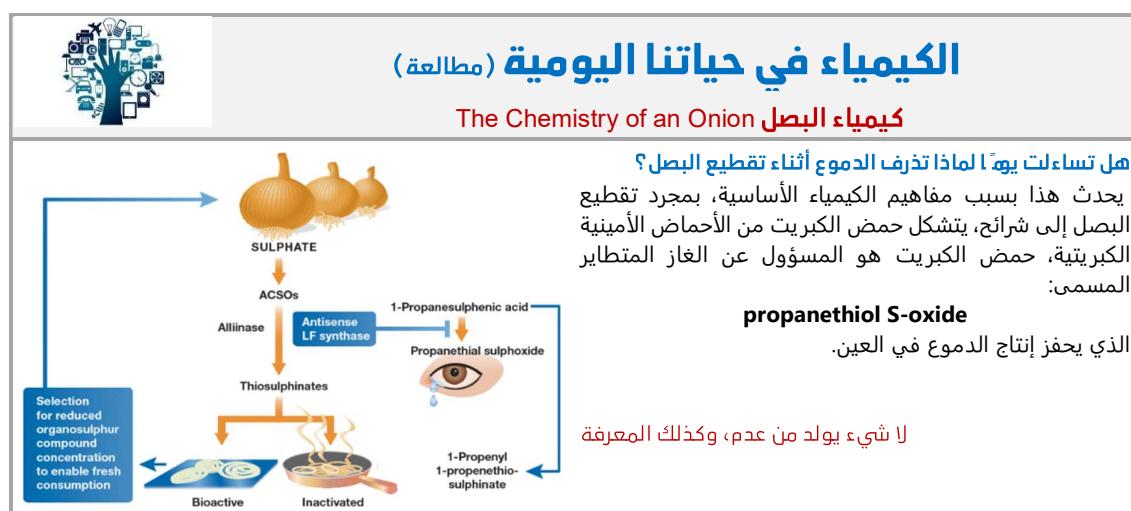
هل تساءلت يوماً لماذا تذرف الدموع أثناء تقطيع البصل؟

يحدث هذا بسبب مفاهيم الكيمياء الأساسية، بمجرد تقطيع البصل إلى شرائح، يتشكل حمض الكبريت من الأحماض الأمينية الكبريتية، حمض الكبريت هو المسئول عن الغاز المتطاير المسمى:

propanethiol S-oxide

الذي يحفز إنتاج الدموع في العين.

لا شيء يولد من عدم، وكذلك المعرفة



المفاهيم الأساسية للمحاضرة والمحاجز

Key Concepts and Summary

تعتبر الكهربائيات من المواد المهمة في الحياة، فهي حسب مفاهيم الكيمياء والفيزياء عبارة عن المواد التي تنقل التيار الكهربائي نتيجة الانفصال للأجزاء السالبة والموجبة.

وهي تختلف عن المركبات غير الكهربائية في كون محاليلها ناقلة للتيار الكهربائي، وتحتفل عن بعضها البعض في قوة النقل الكهربائي، حيث تميز الكهربائيات القوية التي تتميز بأنها تتشرد بنسبة 100% كأملأ كلوريد الصوديوم، إلى الكهربائيات الضعيفة التي تتشرد نسبياً ببعض أملاح الكالسيوم، ويتم التأكيد من قوتها عن طريق التوصيل الكهربائي لمحاليلها (قياسه)، حيث تزداد قوة الكهربائي بارتفاع مقدراته على التوصيل الكهربائي.

كما تطرقنا إلى الاختلاف في الخصائص الثيرموديناميكية بين محاليل الكهربائيات والمركبات الغير كهربائية، ووجدنا أن الكهربائيات تبتعد في صفاتها عن قانون هنري بسبب تشكيلها الشوارد المشحونة.

ثم درسنا الكميات المتعلقة بالشاردة المكونة للمحلول الكهربائي بشكل مفصل، حيث درسنا العلاقة بين الكمونات الكيميائية لها والكمون الكهربائي للطور الذي تتوارد فيه، وناقشت مفهوم الفعالية الشاردية ومعاملات الفعالية الشاردية ومعاملات الضغط المتوسطة، ووجدنا أن المقادير التي تنطبق على المحلول ككل تنطبق على الشوارد المكونة له، إلا أن القيم المتعلقة بالشاردة المفردة لا يمكن حسابها تجريبياً كقيمة الكمونات الشاردية والفعالية الشاردية a_+ و a_- ومعاملاتها a_{++} و a_{--} ، هذه القيم غير قابلة للقياس تجريبياً بشكل مفرد بسبب عدم إمكانية تجهيز محلول يحتوي على جزء معين من الشوارد، سواء كانت شوارد سالبة فقط، أو موجبة فقط.

وفي نهاية المحاضرة طبقنا الكميات المتعلقة بالشاردة على محاليل الكهربائيات المتماثلة بدأتها بالمحاليل ثنائية المكون، ووجدنا التطابق في النتائج كما في حالة الشاردة المفردة.

هذا موجز مدرس المقرر، الأهم منه هو موجزك عزيزي الطالب بعد قراءة المحاضرة ومعرفة أهم الأفكار التي وردت فيها وتطبيقاتها.

-- نهاية المحاضرة --

في المحاضرة القادمة يوم الأربعاء تاريخ 21/05/2025 ستتعرف إلى عناوين متعددة منها:

- ✓ محاليل الكهربائيات المتعددة.
- ✓ القوة الشاردية.

أعدت هذه المحاضرة وفق قواعد الجودة العالمية لمناهج التدريس، كما تم الاستعانة في إعداد هذه المحاضرة ميرلاند في الولايات المتحدة.

د. سعود عبد الحليم كده



A to Z مكتبة