



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثالثة

المادة : كيمياء فيزيائية ٤

المحاضرة : الخامسة / نظري / د. سعود

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة 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



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

محتوى الفصل الثاني



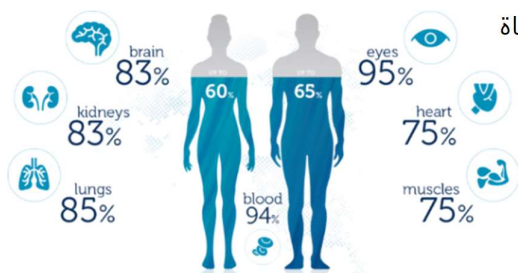
في نهاية هذا الفصل ستكون قادراً على فهم واستيعاب:

- ❖ طبيعة الكهرليات وأنواعها.
- ❖ بعض الخصائص المتعلقة بالمحاليل الكهرلية ومعادلاتها.
- ❖ الناقلية الكهرلية للكهرليات.

درسنا في المحاضرات السابقة الكيمياء الكهرلية بشيء من الإيجاز، ووجدنا الكثير من المصطلحات التي تساعدنا في فهم ماهية الكيمياء الكهرلية والأسس التي تعتمد عليها، وقد ناقشنا عدة حالات، منها كيف بإمكاننا تحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهرلية (التفاعلات التلقائية) من خلال التطبيق العملي للخلايا الغلفانية، ومجالاتها الصناعية المتمثلة بالمدخرات، كما ناقشنا طريقة تحويل الطاقة الكهرلية إلى طاقة كيميائية (التفاعلات الغير تلقائية) من خلال مفهوم التحليل الكهرلاني، وتطرقنا للعديد من التطبيقات في هذا المجال كالطلي الغلفاني.

سنتطرق في هذا الفصل لمفهوم أساسي في الكيمياء الكهرلية هو الكهرليات Electrolytes، وسنتعرف على خصائصها وبعض العلاقات الرياضية والنظريات المرتبطة بها.

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



إن التوازن بين هذه الكهرليات في الجسم هو الذي يمنحك الحياة من خلال الحفاظ على آلية عمل وظائف الجسم Body Functions.

الصفحة	المحتوى
71	طبيعة الكهرليات.
73	الكهرليات الشاردة.
74	الكهرليات التساهمية.
75	محاليل الكهرليات.
76	الكميات المتعلقة بالشاردة المفردة
81	محاليل الكهرليات المتماثلة.



@saudkeda2

يمكن متابعة المادة والاستفادة أكثر من خلال قناة Physical Chemistry IV على منصة تلغرام وفق الرابط:



الهدف التعليمي من المحاضرة الخامسة

في نهاية هذا المحاضرة ستكون قادر على:

- ✓ تعريف الكهليليات وأنواعها وبعض المصطلحات المرتبطة بها.
- ✓ التمييز بين الكهليليات القوية والكهليليات الضعيفة.
- ✓ التعرف على بعض الخصائص التي ترموديناميكية للشوارد المنفصلة في المحاليل الكهليلية.
- ✓ التعرف على الكسر المولي والمولالية من خلال فقرة (ماذا كانت؟).

جميع الحقوق محفوظة لأصحابها من حيث الاقتباس والصورة على الشبكة العنكبوتية



الكهليليات أساس الحياة

1-II - طبيعة الكهليليات The Nature of Electrolytes

تعرف الكهليليات Electrolytes في الكيمياء والفيزياء على أنها:

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

تعتبر الحموض، الأسس والأملاح من أكثر الكهليليات المألوفة، والتي تنتشر عندما تذوب في مذيبات مثل الماء أو الكحول Alcohol.

على سبيل المثال:

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

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

هل نحن متفقون على الفكرة؟؟

ماذا عن المواد التي لا تنتج شوارد؟؟

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

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

1. 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 كهليل قوي Strong Electrolyte.
2. 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 كهليل ضعيف Weak Electrolyte.

إذاً الكهليليات نوعان:

- كهليلات قوية Strong Electrolyte.
- كهليلات ضعيفة Weak Electrolyte.

هل يمكنك تحديد فيما إذا كانت أي مادة تعطى لك هي كهليل قوي أو ضعيف أو مادة غير كهليلية؟



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 بأخن، 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 يتخلى بيتر عن جنسيته الهولندية لكي يصبح مواطناً ألمانياً، رفض بيتر العرض واستغل طلب تدريس من جامعة كورنيل ليستقر في 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.



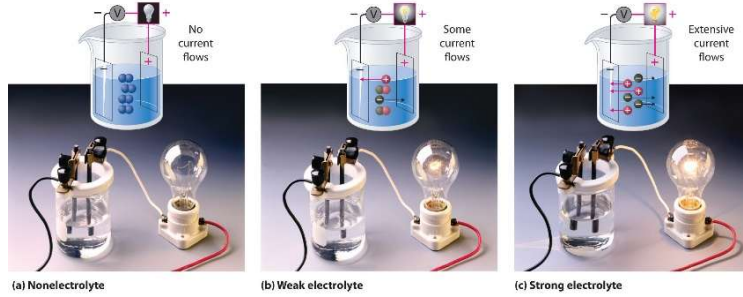
تذكر هذا

الكهليليات Electrolytes

المواد التي تنقل التيار الكهربائي نتيجة الانفصال إلى أجزاء موجبة وسالبة الشحنة تسمى الشوارد Ions، والتي تهجر باتجاه المحطات السلبية (المهبط) والإيجابية (المصعد) من الدارة الكهربائية لتنفرد عليها.

نعم، يمكنك تحديد ذلك عن طريق قياس التوصيل الكهربائي Electrical Conductance لمحلول مائي يحتوي على المادة. لتوصيل الكهرباء يجب أن تحتوي المادة على أجزاء مشحونة تتحرك بحرية، والطريقة الأكثر شيوعاً Most Familiar هي توصيل 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 الوصل الكهربائي مع ازدياد تركيز الشاردة (أي مع ازدياد قوة الكهليليت)، حيث يسمح تطبيق الجهد الكهربائي على الأقطاب الكهربائية، المغمورة في محلول، بتقييم التركيز النسبي للشوارد المنحلة (الذائبة) فيه، إما كميّاً 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 كهليلية Nonelectrolytes مثل الإيثانول Ethanol على شوارد منحلة لذلك لا يمكنها توصيل الكهرباء (a)، بينما تحتوي محاليل الكهليليات Electrolytes على شوارد تسمح بمرور التيار (b, c)، وترتبط الناقلية الكهربائية Conductivity لمحلول الكهليليت بقوة هذا الكهليليت، كما نلاحظ في التدفق الواسع للتيار Extensive Current Flows كما في الحالة (c).

يترافق انحلال الكثير من الأملاح في المحلات مع تأثيرات حرارية تعرف بحرارة الانحلال، والتي تكون عادةً صغيرة القيمة وكذلك ناشرة أو ماصة للحرارة، وقد تبدو هذه الظاهرة من الوهلة 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 تساهم طاقات عدد كبير من الأزواج الشاردية المكونة في الطاقة البلورية الكلية، والتي تعادل الحرارة المتحررة عندما تتكون البلورة من الشوارد الحرة. وحيث أن هذه الطاقة كبيرة فإن ذلك يتطلب كمية كبيرة من الطاقة لكسر البنية المنتظمة للبلورة وتحرير الشوارد.

هــام:

يمكن تفسير الانحلال السهل للمركبات البلورية وفق ما يلي:

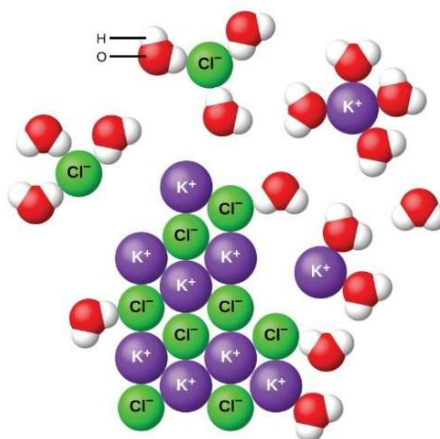
أثناء الانحلال تحدث عملية ثانية تنتج طاقة كافية لتعويض طاقة ارتباط الشبكة البلورية، وهي تفاعلات ناشرة للحرارة بين الشوارد والمحل تدعى بحرارة الانحلال، حيث تقوم هذه الحرارة بتعويض طاقة ارتباط الشبكة البلورية، ووفق المبدأ الأول في الترموديناميك تكون حرارة الانحلال مساوية للمجموع الجبري لطاقة ارتباط الشبكة 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.

كما يمكننا أيضاً تصنيف الكهرليات إلى نوعين:

1-II-1- الكهرليات الشاردة Ionic Electrolytes

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

التحاذب الشاردي ثنائي القطب lon-dipole attraction.



الشكل (II-2): عندما يذوب كلوريد البوتاسيوم Potassium Chloride في الماء، يتم حلقة الشوارد Ion are hydrated (أي إحاطتها بجزيئات الماء)، حيث تتجذب 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 انحلال Dissolutions المركبات الشاردية في الماء.

نام: _____

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

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

هل راودك السؤال حول ما يحدث على المستوى المجهرى؟

على سبيل المثال:

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

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

Don't forget:

تذكر هذا

1. 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 **كهرليت قوي**.
2. 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 **كهرليت ضعيف**.

لا تحتوي المحاليل الغير كهربيّة Nonelectrolytes مثل الإيثانول Ethanol على شوارد منحلّة لذلك لا يمكنها توصيل الكهرباء، بينما تحتوي محاليل الكهربيّات Electrolytes على شوارد تسمح بمرور التيار، وترتبط النافذة الكهربيّة المحلول الكهربيّ بقوة هذا الكهربيّ.

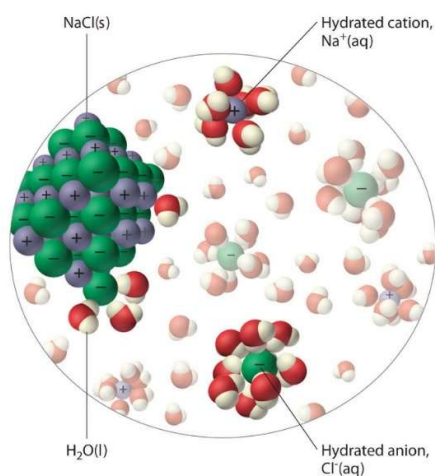
من المحاضرة سابقة

إن تشكل البatina "صدأ النحاس" يخلق طبقة واقية (Protective Layer) على السطح ويمنع المزيد من التآكل في الطبقة النحاسية (جلد النحاس (Copper Skin)).

إذا تشكل الطبقة الواقية هو شكل من أشكال التخميل (الحماية من التآكل).

من المحاضرة سابقة

تسمى المعادن الأكثر نشاطا
ذات كمونات الإرجاع
الأخفض) بـ المصاعد الضحية
(أي Sacrificial Anodes
القربان) لأنها تُستهلك عن
طريق تأكلها Corrode
خلال تأكسدها في القطب
الموجب.
المعدن الذي يجري محابته
يستخدم بمثابة المهيبة،
وهكذا لا يتأكسد (يتآكل).



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

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

الشكل (3-11): مخطط يبين مجهرياً عملية إحاطة جزيئات الماء القطبية بشوارد الكلوريد وشوارد الصوديوم.

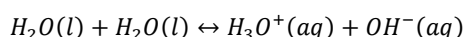


- كربونات الكالسيوم (الحجر الجيري الموضح في الشكل جانباً).
- فوسفات الكالسيوم Calcium phosphate (المكون غير العضوي للعظم).
- أكسيد الحديد (الصدأ Rust).

1-II-2- الكهرليات التساهمية Covalent Electrolytes

يُعتبر الماء النقي موصل فقير للغاية للكهرباء Extremely poor conductor of electricity لأن تشرده قليل جداً، يكفي أن تعلم أن جزيئين من الماء من كل مليار جزيء يتشرد عند درجة الحرارة 25°C.

يتشرد الماء عندما يتخلل جزيء منه عن بروتون لجزيء آخر من الماء، فينتج عن ذلك شوارد الهيدرونيوم وشوارد الهيدروكسيد وفق التفاعل التالي:



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

على سبيل المثال:

كلوريد الهيدروجين النقي **HCl** Pure Hydrogen chloride هو غاز، يتكون من جزيئات حمض كلور الماء التساهمية، هذا الغاز لا يحتوي 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 البنزن لا توصل 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^- وفق ما يلي:



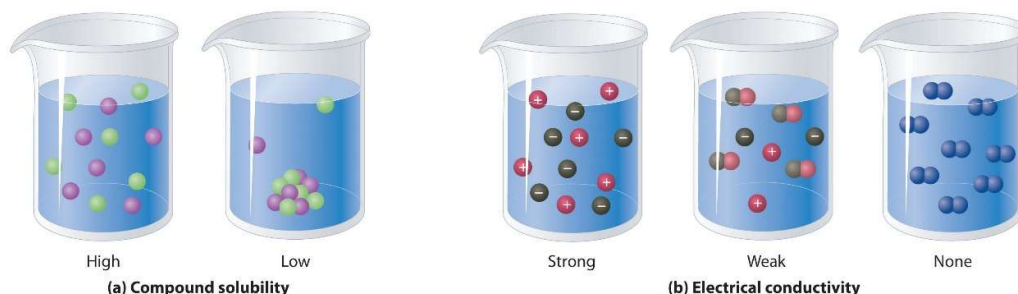
إن التفاعل السابق مكتمل بنسبة 100% لحمض كلوريد الهيدروجين (بمعنى أنه حمض قوي)، وبالتالي فهو **كهرليت قوي** Strong electrolyte.

بالمثل:

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

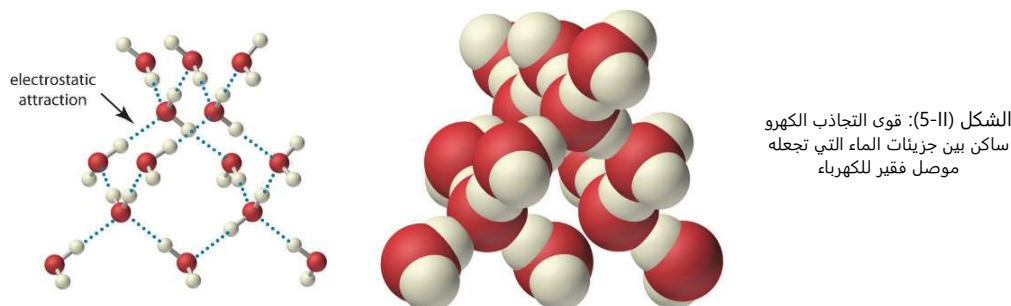
يوضح الشكل (4-II) مفهوم الانحلالية المنخفضة والعالية، والناقلية الكهربائية القوية والضعيفة والمعدومة.

كما يوضح الشكل (5-II) قوى التجاذب الكهرو ساكن Electrostatic Attraction القوية بين جزيئات الماء، التي تجعلها 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 الكهرليات القوية Strong والضعيفة Weak، والمواد الغير كهرلتيّة None.



الشكل (5-II): قوى التجاذب الكهرو ساكن بين جزيئات الماء التي تجعله موصل فقير للكهرباء

2-II - محاليل الكهرليات Solutions of Electrolytes

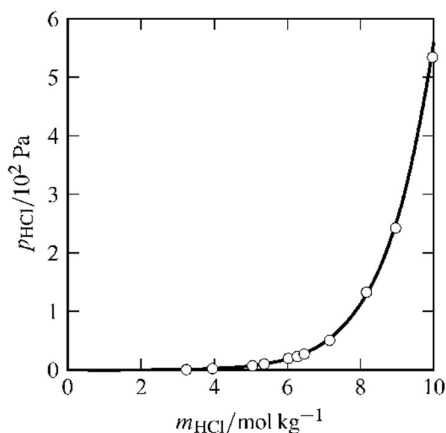
تختلف الخصائص التيرموديناميكية Thermodynamic (الديناميكية الحرارية) لمحاليل الكهرليات بطريقة مهمة عن خصائص المحاليل غير الكهرلتيّة.

على سبيل المثال:

كما نعلم فإن حمض كلور الماء النقي HCl Pure Hydrochloric acid 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 المنحني المحدد Limiting slope في حالة التمديد الغير محدود ليس محدود، ولكن قيمته 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 كهرليت، ينفصل (يتشرد) في البيئة المائية، وبالتالي لا يكون هناك أي جزء غير متشرد منه في حالة المحاليل الممددة.



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

ملاحظة هامة:

في حالة الكهرليات الضعيفة، فإنها تنتشر إلى حد ما في المحلول، ولكن تشردها يزداد مع ازدياد تمديد المحلول 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 للكهرليت الضعيف).

C_0 : التركيز الكلي للكهرليت الضعيف.

عزيزي الطالب:

تذكر هذه الملاحظات جيداً قبل أن نخوض في تفاصيل الكهرليات:

1. من المعتاد في مناقشات هذا الفصل استخدام المولالية molality كوحدة قياس للتركيز، والتي تمثل عدد المولات في 1 Kg من المحل، للإشارة للحالات القياسية Standard states للكهرليات، هذا هو التركيز الأكثر استخداماً في هذا الفصل، حتى في حالة عدم الإشارة إليه صراحةً في حالة الشوارد.

على سبيل المثال:

يشير الرمز μ_+ إلى الكمون الكيميائي لشاردة في حالة قياسية معبراً عن تراكيزها بالمولالية molality.

2. في التعامل مع الكهرليات 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.
3. يمكن فقط تقييم معامل الفعالية وفعالية المادة المذابة ككل بشكل تجريبي، ولا يمكن تقييمهما بالنسبة للشوارد المنفصلة لوحدها.

هل تعلم السبب؟؟

1-2-II- 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 ترتقي بالبناء، لذلك سنبدأ بمكون المحلول وهو الشاردة.

فما هي الكميات الكيميائية والفيزيائية التي تتعلق بها؟

لنعتبر أنه لدينا محلول كهريليتي، هذا المحلول سينفصل تماماً إلى:

- أجزاء موجبة Cations Species.
- أجزاء سالبة Anion Species.

سنستخدم المشتركات:

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

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

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



تذكر هذا

تكون قوى التجاذب الكهرو ساكن بين الشوارد في البلورة كبيرة جداً، أو قوى التجاذب الشاردي ثنائي القطب بين الشوارد وجزيئات الماء ضعيفة للغاية، بحيث لا يمكن أن تعوض الزيادة في الفوضى الطاقة اللازمة لفصل الشوارد، وبالتالي تكون البلورة Crystal غير قابلة للذوبان Insoluble. هذا ما نلاحظه بالنسبة لمركبات مثل كربونات الكالسيوم (الحجر الجيري، فوسفات الكالسيوم Calcium phosphate (المكون غير العضوي للعظم)، وأكسيد الحديد (الصدأ Rust).



هل تعلم؟



William HENRY
1774-1836

تدرب وليام هنري في توماس بيرسيفال وعمل لاحقاً مع جون فيريار وجون هويت في مستوصف مانشستر، ثم بدأ بدراسة الطب في إدنبرة عام 1795، ونال الشهادة في 1807، لكنه كان عليلًا إذ تسببت له إصابة تعرض لها في طفولته بألم متقطع على مدار حياته، فسبب ذلك توقف ممارسته للعمل كطبيب، وقال أنه كرس وقته للبحوث الكيميائية، خاصة ما يتعلق بالغازات. **أهم أبحاثه** المعروفة هو البحث الذي وصف فيه التجارب على كمية من الغازات التي يمتصها الماء عند درجات حرارة مختلفة وتحت ضغوط مختلفة. تعرف نتائج البحث اليوم **بقانون هنري**

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

هل تتذكر ما هو الكمون الكهربائي؟

يدعى الكمون الكهربائي Electrical potential ϕ في الجزء الداخلي من الطور Interior of Phase بالكمون الكهربائي الداخلي، أو كمون غلفاني Galvani potential، ويعرف بأنه:

"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 المدروس بأنها:

"ناتج الكمون الكهربائي والشحنة"

لنفكر في عملية افتراضية Hypothetical process يتم فيها نقل كمية لا حصر لها dn_+ من الشاردة الموجبة Cations إلى طور المحلول عند درجة حرارة T وضغط P ثابتين. إن كمية الشحنة المنقولة هي:

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

حيث:

z_+ رقم الشحنة ويأخذ القيم (1, 2, 3,) للشاردة الموجبة.
 F ثابت فزادي 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 (ϕ) فإن عملية النقل تغير طاقة الكمون الكهربائي بمقدار:

$$\phi \delta Q = z_+ F \phi dn_+ \quad (II-2)$$

وبالتالي، يعتمد تغير الطاقة الداخلية Internal energy change على (ϕ) وفق ما يلي:

$$dU(\phi) = dU(0) + z_+ F \phi dn_+ \quad (II-3)$$

حيث يشار إلى الكمون الكهربائي بين قوسين Parentheses.

كما تشير:

- (ϕ) لوجود الكمون الكهربائي للطور.
- (0) لغياب الكمون الكهربائي للطور.

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

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

T و P و S و V مقادير لا تتأثر بقيمة ϕ ، لذلك يعطى تغير الطاقة الحرة (طاقة جيبس) اعتماداً على الكمون الكهربائي وفق ما يلي:



تذكر هذا

تلعب جزيئات الماء دوراً أساسياً في تكوين الشوارد، فمحاليل كلوريد الهيدروجين في كثير من المذيبات الأخرى مثل البنزين لا توصل 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 الإلكتروليتية (الكهرلية) Electrolytic Cells تتسبب الطاقة الكهربائية في حدوث تفاعلات كيميائية غير عفوية (غير تلقائية) في عملية تعرف بـ التحليل الكهربائي Electrolysis.

من المحاضرة السابقة

الكمون الفائض Over-Potential

هو الفرق بين جهد الخلية النظري والجهد الفعلي اللازم للتسبب في التحليل الكهربائي.

من المحاضرة السابقة

الطلاء الغلفاني

من الاستخدامات المهمة للخلايا الإلكتروليتية (الكهرلية) هو الطلاء الكهربائي (أو ما يسمى الطلاء الغلفاني)، حيث ينتج 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:

الكاديوم والكروم والنحاس والذهب والنيكل والفضة والقصدير.

$$dG(\phi) = dG(0) + z_+ F \phi dn_+ \quad (II-5)$$

وكما درست في مقرر التيرموديناميك سابقاً، فإن طاقة جيبس الأساسية Fundamental تعطى في نظام مفتوح وفق ما يلي:

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

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

$$dG(\phi) = [\mu_+(0) + z_+ F \phi] dn_+ \quad (II-7)$$

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

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

وبالتالي:

$$\mu_+(\phi) = \mu_+(0) + z_+ F \phi \quad (II-8)$$

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

$$\mu_-(\phi) = \mu_-(0) + z_- F \phi \quad (II-9)$$

حيث تمثل $\mu_+(0)$ و $\mu_-(0)$ قيم الكمون الكيميائي للشوارد الموجبة والسالبة على الترتيب في طور يمتلك كمون كهربائي مساوياً للصفر.

F: ثابت فراداي Faraday constant.

أما z_+ و z_- فتتمثل أعداد الشحنة بالنسبة لشوارد الكهريت. يعبر عن المعادلتين السابقتين بالعموم بالشكل التالي:

$$\mu_i(\phi) = \mu_i(0) + z_i F \phi \quad (II-10)$$

كما أننا نعرف الحالة المعيارية Standard state لأي شاردة على أساس التركيز معبراً عنه بالمولية بنفس الطريقة بالنسبة للمحاليل غير الكهرلية، مع وجود شرط إضافي بوجود الشاردة في طور كمونه الكهربائي مساوياً للصفر، وهكذا فإن:

الحالة المعيارية هي حالة افتراضية Hypothetical state تكون فيها الشاردة في حالة معبراً عنها بالمولية m° ، مع سلوك مقرب من التمديد اللانهائي على أساس المولية، في طور ضمن الشروط القياسية من الضغط $P = P^\circ$ والكمون الكهربائي الصفري $\phi = 0$.

هنا لتذكر بعض التعاريف:

❖ **الكمون الكيميائي العياري** Standard chemical potential للشاردة الموجبة μ_+° والشاردة السالبة μ_-° هو الكمون الكيميائي للشاردة في الشروط العيارية (القياسية).

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

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

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

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

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

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

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 التيرموديناميك Thermodynamicists على الكمية:

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

والتي تعتمد فقط على P, T 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 الموجبة أو الشوارد السالبة بمفردها 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 بالمولالية، بنفس الشكل الذي نكتبه في حالة المحاليل غير الكهرليتيّة:

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

حيث μ_+^{ref} و μ_-^{ref} تمثل الكمونات الكيميائية للشوارد الموجبة والسالبة في الحالات المرجعية للكهرليت.

فما هي الحالة المرجعية ؟

تعريف:

الحالة المرجعية Reference state:

هي محلول افتراضي بنفس درجة الحرارة والضغط والكمونات الكهربائية للمحلول المدروس، في هذا المحلول فإن التركيز المولالي للشاردة يمتلك قيمة قياسية m^0 (عيارية).

هنا يتصرف المحلول وفق قانون هنري المعتمد على التركيز المولالي Molality. تمثل γ_+ و γ_- معاملات الفعالية الشاردية Ion activity coefficients للشوارد الموجبة والسالبة المنفصلة على أساس التركيز معبراً عنه بالمولالية.

تقترب معاملات الفعالية الشاردية المفردة (للشاردة الواحدة) من الواحد في حالة التخفيف اللانهائي للمحلول:

$$\gamma_+ \rightarrow 1, \gamma_- \rightarrow 1$$

$$m_B \rightarrow 0 \quad (II-15)$$

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

ماذا يعني ذلك؟

بمعنى آخر، نحن نفترض أنه في محلول كهرليتي مخفف (ممدد) للغاية Extremely Dilute، تتصرف كل شاردة على حدة كالأجزاء الغير كهرليتيّة المنحلة في محلول ممدد مثالي.

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

$$\mu_- - \mu_-^{ref} \text{ و } \mu_+ - \mu_+^{ref}$$

ليست لدينا طريقة لقياس هذه الكميات فعلياً بشكل تجريبي، لذلك لا يمكننا تحديد قيمة γ_+ ولا قيمة γ_- ، لكن يمكننا تحديد معاملات الضغط للشاردة المفردة Γ_+ و Γ_- وفق ما يلي:

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

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

إن التقريب Approximations في هذه المعادلات يشبه التقريبات بالنسبة إلى المحاليل غير الكهرليتيّة، وهي تستند إلى افتراض أن الحجمين الموليين الجزيئيين V_+ و V_- مستقلان عن الضغط.

من المعادلات (II-11)، (II-14)، (II-16)، (II-17)، نجد أن فعاليات الشوارد المنفردة ترتبط بتركيب المحلول وفق ما يلي:

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

من المعادلة (II-13)، نحصل على العلاقات التالية بين الكمونات الكيميائية والتركيز المولالي للشوارد:

Don't forget:

تذكر هذا

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

$$\mu_-(0) = \mu_-^0 + RT \ln a_- \quad (II-11)$$

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

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

$$\mu_- = \mu_-^{ref} + RT \ln \left(\gamma_- \frac{m_-}{m^0} \right) \quad (II-14)$$

الكمون الكيميائي العياري
Standard chemical potential
للشاردة الموجبة μ_+^0 والشاردة السالبة μ_-^0 هو الكمون الكيميائي للشاردة في الشروط العيارية (القياسية).

الحالة المرجعية Reference state

هي محلول افتراضي بنفس درجة الحرارة والضغط والكمونات الكهربائية للمحلول المدروس، في هذا المحلول فإن التركيز المولالي للشاردة يمتلك قيمة قياسية m^0 (عيارية).

كمون غلفاني 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

$$\mu_+ = \mu_+^\circ + RT \ln \left(\frac{\Gamma_+ \gamma_+ m_+}{m^0} \right) + z_+ F \phi \quad (II-19)$$

$$\mu_- = \mu_-^\circ + RT \ln \left(\frac{\Gamma_- \gamma_- m_-}{m^0} \right) + z_- F \phi \quad (II-20)$$

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 المحلول الكهرليتي، ونبدأ بالمحاليل الكهرليتيّة المتماثلة (كأبسط شكل)، على أن نكمل حالة المحاليل الكهرليتيّة بشكلها العام في المحاضرة القادمة.

II-2-2- محاليل الكهرليات المتماثلة Solutions of Symmetrical Electrolytes

دعونا نفكر في خصائص الكهرليت المذاب ككل (المحلول الكهرليتي)، أبسط الحالات هي حالة **المحلول الثنائي** Binary solution الذي يكون فيه المذاب عبارة عن كهرليت قوي متماثل Symmetrical strong electrolyte، أي: مادة تحتوي وحدة الصيغة الخاصة بها على شاردة موجبة واحدة، وشاردة سالبة واحدة تنفصلان تماماً عند انحلالهما.

سنشير لهذه الحالة بـ: $v = 2$

حيث تمثل (v) عدد الشوارد لكل وحدة صيغة.

ملاحظة هامة:

- في المحلول المائي، قد تكون المادة المذابة (الكهرليت) التي تمتلك قيمة لـ v تساوي (2)، هي عبارة عن:
- ملح 1:1 مثل كلوريد الصوديوم NaCl.
 - ملح 2:2 مثل كبريتات المغنيزيوم $MgSO_4$.
 - حمض قوي أحادي البروتون مثل حمض كلور الماء HCl.

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

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

$\stackrel{\text{def}}{=}$ تشير هذه المساواة أن المساواة حسب التعريف definition.

هذه العلاقة عند شروط ثابتة من درجة الحرارة والضغط والمحل، كما تشير لتغير الطاقة الحرة المرافق لتركيز محدد للمذاب (الكهرليت B)، أي أنهما مرتبطان ببعضهما.

ملاحظة:

على الرغم من أن μ_B في ظل ظروف معينة، يجب أن يكون لها من حيث المبدأ قيمة محددة، إلا أننا لسنا قادرين على تحديدها فعلياً، لأنه ليس لدينا طريقة لقياس الطاقة التي يمنحها المذاب (الكهرليت) للنظام (الجملة)، هذه الطاقة تساهم في الطاقة الداخلية Internal Energy وبالتالي تساهم في الطاقة الحرة G وفق العلاقة السابقة.

من التعريف السابق يمكننا كتابة طاقة جيبس 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 الكهرليات المتناظرة نجد:



تذكر هذا

الكمون الكيميائي للشاردة
الموجبة في طور يمتلك كمون كهربائي يعرف وفق طاقة جيبس المولية الجزئية $\left[\frac{\delta G(\phi)}{\delta n_+}\right]_{T,P}$ ويعطى كما يلي:

$$\mu_+(\phi) = \mu_+(0) + z_+ F \phi \quad (II-8)$$

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

$$\mu_-(\phi) = \mu_-(0) + z_- F \phi \quad (II-9)$$

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

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

$$\mu_- = \mu_-^{ref} + RT \ln \left(\gamma_- \frac{m_-}{m^0} \right) \quad (II-14)$$

1. 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 **كهرليت قوي**.

2. 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 **كهرليت ضعيف**.

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

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

وبالتالي يمكن أن نحصل على العلاقة التالية:

$$\mu_B = \mu_+ + \mu_- \quad (II-24) \quad v = 2$$

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

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

وبالتالي يمكن أن نحصل على العلاقة التالية:

$$\mu_B = \mu_+ + \mu_- \quad (II-24) \quad v = 2$$

وبما أن المحلول عبارة عن طور يمتلك كمون كهربائي (ϕ) ، وبمقارنة العلاقات (II-9, II-8) المعاد نشرها في هامش هذه الصفحة ← مع العلاقة (II-24) نجد:

$$\mu_+(\phi) + \mu_-(\phi) = \mu_+(0) + \mu_-(0) + (z_+ + z_-) F \phi \quad (II-25)$$

بالنسبة إلى الكهرليتيات المتماثلة (المتناظرة)، يكون المجموع $(z_+ + z_-)$ مساوياً للصفر (كما في حالة HCl)، بحيث تكون من أجل الكهرليت 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 $\phi = 0$ ، وباعتبار التركيز المولالي للشاردة الموجبة m_+ وللشاردة السالبة m_- يعادل التركيز المولالي للكهرليت m_B ، نحصل على:

$$\mu_B = \mu_{m,B}^{ref} + RT \ln \left[\gamma_+ \gamma_- \left(\frac{m_B}{m^0} \right)^2 \right] \quad (II-26) \quad v = 2$$

السمات المهمة لهذه العلاقة هي:

- ظهور القوة الثانية لـ $\left(\frac{m_B}{m^0}\right)$ وهذا ما لا نلاحظه في المركبات الغير كهرليتيّة، التي تكون فيها هذه النسبة مرفوعة للقوة (1).

- نلاحظ أيضاً أن μ_B لا تعتمد على ϕ ، 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 الكهرليتيات المتماثلة بالعلاقة:



تذكر هذا

من محاضرات سابقة

إن كمون الخلية المقاس هو الكمون الأعظمي الذي يمكن أن تنتجته 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، إذا سيكون هناك فرق محتمل، والذي يمكن تحديده بمساعدة معادلة نيرنست **Nernst**.

هناك ثلاث نماذج أساسية للمدخرات (البطاريات):

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

بطاريات النيكل كادميوم

يتألف هذا النوع من صفيحة نيكل تعمل كمهبط، وصفيحة كادميوم تعمل كمصعد، ومسرى Electrode من هيدروكسيد البوتاسيوم KOH. يفصل بين الصفائح الموجبة والسالبة عازل يمنعهما من التماس فيما بينهما (منع دائرة القص)، حيث يتم اللف على شكل أسطوانة (رول Roll) مع بعضهم البعض ويتم وضع هذا الرول ضمن حقيبته.

هذا الرول الجيلاتيني صمم ليسمح لخلية النيكل - كادميوم بإيصال تيار أكثر كثيراً مما توصله البطارية القلوية ذات نفس الحجم

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

$v = 2$

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

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

$v = 2$

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

تعطى 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). بتعويض قيمة μ_B في المعادلتين (II-29, II-28) والحل نجد:

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

$v = 2$

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

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

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

في المقابل، فإن فعالية المادة المذابة غير الكهرلالية 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 (II-7) في الصفحة التالية، ويتم تأكيده بواسطة البيانات الخاصة بمحلول HCl الممدد الموضحة في الحالة (a) من الشكل المذكور.

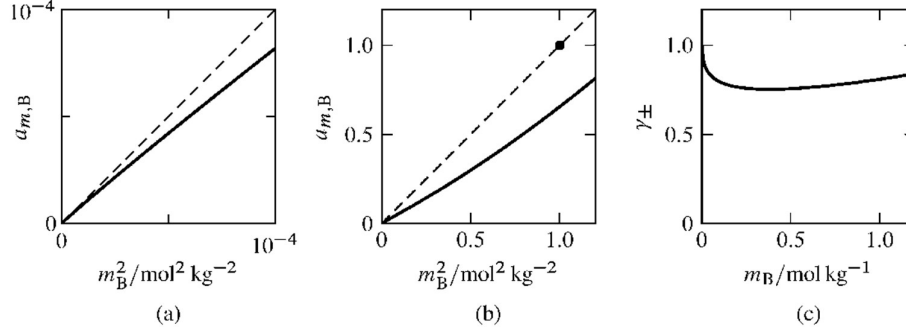
حيث أن الخط المتقطع في الحالة (a) هو استقراء Extrapolation للسلوك الممدد المثالي المعطى بالعلاقة:

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

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

ملاحظة:

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



الشكل (II-7): المحلول المائي لحمض HCl عند الدرجة 25°C والضغط 1 bar، حيث تمثل الحالة (a) فعالية حمض HCl على أساس التركيز المولي كتابع لمربع التركيز المولي، حيث يمثل الخط المتقطع استقراء للسلوك الممتد المثالي، بينما تمثل الحالة (b) ذات الذي توضحه الحالة (a) ولكن عند مقياس أكبر للتركيز المولي (مربع التركيز المولي)، حيث تشير الدائرة السوداء للحالة المرجعية للمادة المذابة (الكهرليت HCl)، بينما تمثل الحالة (c) متوسط معامل الفعالية الشاردية لحمض HCl كتابع للتركيز المولي.

أما في الحالة (c)، يوضح الخط المتصل كيفية اختلاف متوسط معامل الفعالية الشاردية لحمض كلور الماء مع التركيز المولي له، في نفس النطاق للتراكيز المولالية الموضحة في الحالة (b)، حيث نجد أنه في حدود التمديد اللانهائي، يقترب متوسط معامل الفعالية γ_{\pm} من الواحد، ونلاحظ عند هذا الحد انحدار المنحني نحو اللانهائية، على عكس السلوك المتوقع لمعامل الفعالية للمواد غير الكهرلينية.

بالنسبة للكهرليات القوية المتناظرة، فإن γ_{\pm} هو المتوسط الهندسي لمعاملات الفعالية الشاردية المفردة γ_+ و γ_- ، وكما ذكرنا سابقاً، 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_- متساويان.

فماذا لو كانت الحالة أكثر تعقيداً من حالة الكهرليت الثنائي المتماثل؟

هذا ما سنتطرق له في المحاضرة القادمة.

عزيزي الطالب:

في الكيمياء الفيزيائية أحاول قدر الإمكان تزويدك بالأمثلة المحلولة حتى تتركز الفكرة لديك، ليس المهم أن تحفظ العلاقات الرياضية وإنما الأهم أن تعلم كيف تستخدمها، وأغلب فقرات هذا المقرر تتعلق بفقرات درستها في مناهج سابقة، حاول الرجوع إلى البنود التي تشعر أنها مفيدة لك هنا وأقرأها، القليل من الجهد يجعلك تبني الكثير من 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 تجعله قصيراً

مدرس المقرر



ماذا كانت؟

(دُرستُ في كيمياء التفاعلات والكيمياء التحليلية)

الكسر المولي والمولالية Mole Fraction and Molality

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

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

ونظراً لأن أحجام المحاليل تختلف مع درجة الحرارة، فإن التراكيز المولية Molar concentrations تختلف أيضاً، عندما يُعبّر عن التراكيز بالمولالية، فإن تركيز المحلول الذي يحتوي على أعداد متطابقة من الأنواع الذائبة والمذيبات سيكون مختلفاً في درجات حرارة مختلفة، بسبب تقلص contraction أو تمدد المحلول expansion، أكثر ملائمة للحسابات التي تنطوي 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 X_B :

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

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

• المولالية m :

تمثل واحدة تركيز، وتعرف على أنها عدد مولات المادة المذابة منسوبة لكتلة المحل 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 محلولة (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 غليكول Ethylene Glycol والماء، مع كميات بسيطة من المواد المضافة الأخرى التي تمنع التآكل Corrosion. ما هو الكسر المولي ومولالية الإيثيلين غليكول $C_2H_4(OH)_2$ في محلول محضر من (g 2.22×10^3) من الإيثيلين غليكول و (g 2.00×10^3) من الماء، (أي ما يقارب 2 L من الغليكول مع 2 L من الماء)؟

الحل:

يمكن حساب الكسر المولي لإيثيلين غليكول من خلال اشتقاق الكميات المولية لكلا مكوني المحلول 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 المولي لا يمتلك واحدة، لأنه نسبة مقادير متماثلة الواحدة.
لحساب التركيز المولالي، نحن بحاجة لمعرفة عدد مولات المادة المذابة وكتلة المذيب بالكيلوغرام:
لذلك سنستخدم أولاً الكتلة المعطاة لإيثلين غليكول 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 الكيلو غرام:

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

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 المولية والكسر المولي.

زمن الحل: 5 دقائق كحد أقصى الزمن الإمتحاني: 8 دقائق كحد أقصى

ما هو الكسر المولي 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 The Chemistry of an Onion

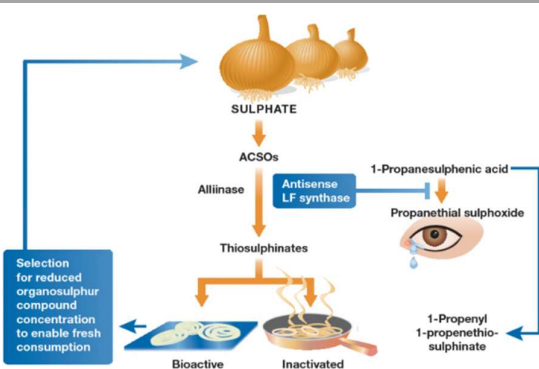
هل تساءلت يوماً لماذا تذرّف الدموع أثناء تقطيع البصل؟

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

propanethiol S-oxide

الذي يحفز إنتاج الدموع في العين.

لا شيء يولد من عدم، وكذلك المعرفة



المفاهيم الأساسية للمحاضرة والموجز

Key Concepts and Summary

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

وهي تختلف عن المركبات غير الكهليلية في كون محاليلها ناقلة للتيار الكهربي، وتختلف عن بعضها البعض في قوة النقل الكهربي، حيث نميز الكهليليات القوية التي تتميز بأنها تتشرد بنسبة 100% كأملح كلوريد الصوديوم، إلى الكهليليات الضعيفة التي تتشرد نسبياً كـ بعض أملاح الكالسيوم، ويتم التأكيد من قوتها عن طريق التوصيل الكهربي لمحاليلها (قياساً)، حيث تزداد قوة الكهليل بزيادة مقدرته على التوصيل الكهربي.

كما تطرقنا إلى الاختلاف في الخصائص التيرموديناميكية بين محاليل الكهليليات والمركبات الغير كهليلية، ووجدنا أن الكهليليات تبتعد في صفاتها عن قانون هنري بسبب تشكيلها الشوارد المشحونة.

ثم درسنا الكميات المتعلقة بالشاردة المكونة للمحلول الكهليلي بشكل مفصل، حيث درسنا العلاقة بين الكمونات الكيميائية لها والكمون الكهربي للطور الذي تتواجد فيه، وناقشنا 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 كقيم الكمونات الشاردية و الفعالية الشاردية a_+ و a_- ومعاملاتها γ_+ و γ_- ، هذه القيم غير قابلة للقياس تجريبياً بشكل مفرد بسبب عدم إمكانية تجهيز محلول يحوي على جزء معين من الشوارد، سواء كانت شوارد سالبة فقط، أو موجبة فقط.

وفي نهاية المحاضرة طبقنا الكميات المتعلقة بالشاردة على محاليل الكهليليات المتماثلة بدأنها 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 2025/05/21 ستتعرف إلى عناوين متعددة منها:

- ✓ محاليل الكهليليات المتعددة.
- ✓ القوة الشاردية.

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

د. سعود عبد الحليم كده



مكتبة
A to Z