



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثالثة

المادة : كيمياء فيزيائية ٤

المحاضرة : السادسة / 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

١٣

2025

الأربعاء: 04/06/2025	الكيمياء الفيزيائية IV الفصل الثاني الكهرليات ELECTROLYTES	المحاضرة السادسة قسم الكيمياء السنة الثالثة - الفصل الثاني 2025 - 2024
<p>د. سعود عبد الحليم كده PHYSICAL CHEMISTRY IV 2024-2025 (Dr. Saud KEDA)</p> <p>تتضمن هذه المحاضرة: 6145 كلمة تشمل: 35566 حرف موزعة ضمن: 24 صفحة</p>		

**الهدف التعليمي من المحاضرة السادسة**

في نهاية هذا المحاضرة ستكون قادر على:

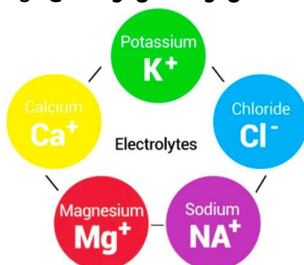
- ✓ التعرف على بعض أنواع المحاليل الكهرلية وخصائصها.
- ✓ دراسة الكميات الكهرلية لهذه المحاليل كالفعالية ومعاملاتها والقوة الشاردية.
- ✓ التعرف على قانون هنري من خلال فقرة (ماذا كانت؟).

جميع الحقوق محفوظة لأصحابها من حيث الاقتباس والصور على الشبكة العنكبوتية



تعتبر الكهرليات ناقل للكهرباء بسبب الشوارد الناتجة عن انحلالها

وجدنا أن **الكهرليات** Electrolytes في الكيمياء والفيزياء هي 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 الكهرلية لتتفرغ عليها، وأنه من أكثر الكهرليات المألوفة (المعروفة) **الأحماض والأسس والأملاح**، والتي تتشرد عندما تذوب في مذيبيات مثل الماء أو الكحول Alcohol.



هذا ما تناولناه في المحاضرة السابقة (الخامسة)، كما تناولنا دراسة بعض الكميات المتعلقة بالشوارد المكونة للكهرليت بشكل منفصل، ودرسنا مثلاً عن محلول كهرليتي ثنائي.

اليوم لنقم بدراسة هذه الكميات بشكل أعمق وفق مفهوم المحلول الكهرليتي مجتمعاً.

الصفحة	المحتوى
89	محاليل الكهرليات المفردة.
92	محاليل الكهرليات المتعددة.
94	التفكك الغير كامل للكهرليت.
95	القوة الشاردية.
96	نظرية ديبي هيوكل.
103	علاقة ديبي هيوكل والانحلالية.
103	علاقة ديبي هيوكل وال pH



@saudkeda2

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





## تذكر هذا

$$\mu_B = \mu_+ + \mu_-$$

(II-1-8)

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

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

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

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

(II-14)

### من المحاضرة الثانية

**الجسر ملحي** Salt Bridge يعمل على نقل التيار بالشوارد المتحركة، يتكون الجسر الملحي من محلول شاردي مرّكّز غير متفاعل مثل محلول نترات الصوديوم ( $\text{NaNO}_3$ ) أو محلول كلوريد الصوديوم ( $\text{NaCl}$ ).

في تدوين الخلية (الترميز)، تتم كتابة معلومات حول القطب الموجب (المصعد) إلى اليسار يتبعها محلول المصعد، ثم الجسر الملحي (إذا كان موجوداً)، ثم محلول المهبط، وأخيراً معلومات حول (المهبط) إلى اليمين.

تتضمن بعض تفاعلات الأكسدة والإرجاع أنواع تكون موصلات ضعيفة للكهرباء، ولذلك يتم استخدام أقطاب لا تشارك في التفاعلات مثل أقطاب (مساري) الذهب أو البلاتين أو الكربون.

بينما يكون من المستحيل تحديد الكمون الكهربائي لمسرى منفرد على حد، فإننا نستطيع تعيين مسرى صفري (يملك قيمة كمون تساوي الصفر) ونستخدمه عندئذ كمرجع (مسرى مرجعي)

درسنا في المحاضرة السابقة حالة المحلول الكهرليتي الثنائي، لنكمل اليوم دراستنا للكهرليات بشكل عام Electrolytes in General.

تحتوي وحدة الصيغة للكهرليت غير المتماثل Nonsymmetrical electrolyte على أكثر من شاردتين، وتكون الصيغ العامة للكهرليت (المادة المذابة) ككل هي أكثر تعقيداً من الصيغ الخاصة بالحالة الثنائية المتماثلة، التي عولجت في المحاضرة السابقة، ولكنها مشتقة من نفس المنطق. مرة أخرى، نفترض أن المذاب ينفصل تماماً إلى شوارده المكونة له (كهرليت قوي)، حيث نحدد الرموز التالية:

- $v_+$  عدد الشوارد الموجبة في وحدة الصيغة للمادة المذابة (الكهرليت).
- $v_-$  عدد الشوارد السالبة في وحدة الصيغة للمادة المذابة (الكهرليت).
- $v$  مجموع عدد الشوارد الموجبة والسالبة ( $v_- + v_+$ )

### على سبيل المثال:

إذا كانت صيغة المادة المذابة هي  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ، عندها يكون:

$$v = v_+ + v_- = 2 + 3 = 5$$

### II-2-3 محاليل الكهرليات المفردة Solutions of Single Electrolytes

في محلول من كهرليت واحد ليس بالضرورة متناظر، ترتبط التراكيز المولالية الشاردية بالتركيز المولالي الكلي للمحلول وفق ما يلي:

$$m_+ = v_+ m_B \quad m_- = v_- m_B \quad (\text{II-34})$$

وحسب قاعدة إضافة لطاقة جيبس نحصل على ما يلي:

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$

$$G = n_A \mu_A + v_+ n_B \mu_+ + v_- n_B \mu_- \quad (\text{II-35})$$

بإعادة الترتيب نجد:

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

من العلاقة المعطاة نجد أن:

$$\mu_B = v_+ \mu_+ + v_- \mu_- \quad (\text{II-36})$$

وقد وجدنا في المحاضرة السابقة وفق المعادلات (II-9, II-8) أن:

$$\mu_+(\phi) = \mu_+(0) + z_+ F \phi$$

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

الآن بتعويض هذه المعادلات في المعادلة (II-36)، حيث الشوارد الموجبة والسالبة في نفس الطور من الكمون الكهربائي  $\phi$ ، نجد:

$$v_+ \mu_+(\phi) + v_- \mu_-(\phi) =$$

$$v_+ \mu_+(0) + v_- \mu_-(0) + v_+ z_+ F \phi + v_- z_- F \phi$$

وبترتيب العلاقة نجد:

$$v_+ \mu_+(\phi) + v_- \mu_-(\phi) =$$

$$v_+ \mu_+(0) + v_- \mu_-(0) + (v_+ z_+ + v_- z_-) F \phi \quad (\text{II-37})$$



## تذكر هذا

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

تمثل الكمون الكيميائي للمادة المذابة (الكهريت) في الحالة المرجعية الافتراضية عند  $\emptyset = 0$ ، حيث أن المادة B تمتلك تركيز مولالي قياسي وتسلك سلوك المحاليل الممددة.

$$a_{m,B} = \gamma_{\pm}^2 \left( \frac{m_B}{m^0} \right)^2$$

تتنبأ هذه المعادلة بأن فعالية حمض كلور الماء HCl في المحاليل المائية تتناسب، في حدود التمدد اللانهائي، مع مربع التركيز المولي لحمض كلور الماء ( $m_B$ ).

### من المحاضرة السابقة

**الكمون الكيميائي العياري**  
Standard chemical potential للشاردة الموجبة  $\mu_+$  والشاردة السالبة  $\mu_-$  هو الكمون الكيميائي للشاردة في الشروط العياري (القياسية).

### الحالة المرجعية

Reference state  
هي محلول افتراضي بنفس درجة الحرارة والضغط والكمونات الكهربية للمحلول المدروس، في هذا المحلول فإن التركيز المولالي للشاردة يمتلك قيمة قياسية (عياري)  $m^0$ .

### 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.

كما أننا نعلم أن الاعتدال الكهربي يتطلب أن تكون القيمة:

$$(v_+ z_+ + v_- z_-) = 0$$

لذلك وبالتعويض في المعادلة (II-37) نجد:

$$\mu_B = v_+ \mu_+ (0) + v_- \mu_- (0) \quad (II-38)$$

وحسب ما ورد في العلاقة (II-14) صفحة 79 (المحاضرة السابقة):

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

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

بتعويض (II-34) في هذه المعادلات نجد:

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

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

الآن بتعويض هذه القيم في المعادلة (II-36) في الصفحة السابقة نجد:

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

بإعادة الترتيب نجد:

$$\mu_B = \mu_B^{ref} + RT \ln \left( \gamma_+ \frac{v_+ m_B}{m^0} \right)^{v_+} + RT \ln \left( \gamma_- \frac{v_- m_B}{m^0} \right)^{v_-}$$

وبالتالي:

$$\mu_B = \mu_B^{ref} + RT \ln \left[ (\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-}) \left( \frac{m_B}{m^0} \right)^{v_+ + v_-} \right] \quad (II-39)$$

حيث:

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

$$\mu_B = v_+ \mu_+ + v_- \mu_-$$

تمثل العلاقة (II-39) الكمون الكيميائي للمادة المذابة (الكهريت) في الحالة المرجعية الافتراضية عند  $\emptyset = 0$ ، حيث أن المادة B تمتلك تركيز مولالي قياسي وتسلك سلوك المحاليل الممددة.

إن هذه المعادلة هي تعميم للمعادلة (II-26) الواردة في الصفحة 90 (المحاضرة السابقة):

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

كما أن المعادلة (II-39) تظهر أن  $\mu_B$  لا يعتمد على الكمون الكهربي  $\emptyset$  على عكس كل من  $\mu_+$  و  $\mu_-$  التي تعتمد على الكمون الكهربي.



## تذكر هذا

### من المحاضرة السابقة

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)).

عندما 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 الموضح في الشكل جانباً)، فوسفات الكالسيوم Calcium phosphate (المكون غير العضوي للعظم)، وأكسيد الحديد (الصدأ Rust).



بالإصرار تصل لهدفك

مهما كان الطريق طويلاً،  
الوقوف بجعل الطريق أطول

يعرف متوسط معامل الفعالية الشاردية بشكل عام وفق العلاقة التالية:

$$\gamma_{\pm}^{\nu} = (\gamma_{+}^{\nu_{+}})(\gamma_{-}^{\nu_{-}}) \quad (II-40)$$

أو بالشكل التالي:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{+}^{\nu_{+}} \gamma_{-}^{\nu_{-}})^{1/\nu} \quad (II-41)$$

حيث  $\gamma_{\pm}$  المتوسط الهندسي لـ  $\gamma_{+}$  و  $\gamma_{-}$  مأخوذاً بعدد الشوارد الموجبة والسالبة في وحدة الصيغة للمادة المذابة.

باستبدال Substitution قيمة متوسط معامل الفعالية الشاردية وفق المعادلة (II-40) تصبح المعادلة (II-39) بالشكل التالي:

$$\mu_B = \mu_B^{ref} + RT \ln \left[ (\gamma_{+}^{\nu_{+}} \gamma_{-}^{\nu_{-}}) \gamma_{\pm}^{\nu} \left( \frac{m_B}{m^0} \right)^{\nu} \right] \quad (II-42)$$

## هـ ا م :

الكمية  $\mu_B - \mu_B^{ref}$  هي كمية قابلة للقياس، وكذلك هو الحال بالنسبة للكمية  $\gamma_{\pm}$ .

إن فعالية المادة المذابة، المعرفة وفق المعادلة (II-29) في المحاضرة السابقة:

$$\mu_B = \mu_{m,B}^{\circ} + RT \ln a_{m,B}$$

تعطى وفق ما يلي:

$$a_{m,B} = (\gamma_{+}^{\nu_{+}} \gamma_{-}^{\nu_{-}}) \Gamma_{m,B} \gamma_{\pm}^{\nu} \left( \frac{m_B}{m^0} \right)^{\nu} \quad (II-43)$$

حيث  $\Gamma_{m,B}$  معامل الضغط ويحسب من العلاقة (II-32):

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

إن المعادلة (II-43) هي تعميم للمعادلة (II-30) في حالة المحاليل الثنائية:

$$a_{m,B} = \Gamma_{m,B} \gamma_{\pm}^2 \left( \frac{m_B}{m^0} \right)^2$$

من المعادلات (II-16)، (II-17) الواردة في المحاضرة السابقة:

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

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

والمعادلة (II-31):

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

ومن العلاقات:

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

$$\mu_B^{\circ} = v_+ \mu_+^{\circ} + v_- \mu_-^{\circ}$$

نحصل على العلاقة:

$$\begin{aligned} \Gamma_{m,B} &\stackrel{\text{def}}{=} \exp\left(\frac{v_+ \mu_+^{ref} + v_- \mu_-^{ref} - v_+ \mu_+^{\circ} - v_- \mu_-^{\circ}}{RT}\right) \\ \Gamma_{m,B} &\stackrel{\text{def}}{=} \exp\left(\frac{v_+ \mu_+^{ref} - v_+ \mu_+^{\circ}}{RT} + \frac{v_- \mu_-^{ref} - v_- \mu_-^{\circ}}{RT}\right) \\ \Gamma_{m,B} &\stackrel{\text{def}}{=} \exp\left(v_+ \frac{(\mu_+^{ref} - \mu_+^{\circ})}{RT} + v_- \frac{(\mu_-^{ref} - \mu_-^{\circ})}{RT}\right) \end{aligned}$$

وبالتالي يمكن كتابة هذه المعادلة بالشكل التالي:

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

لكن لدينا:

$$\exp\left(v_+ \frac{(\mu_+^{ref} - \mu_+^{\circ})}{RT}\right) = \left(\exp\left(\frac{\mu_+^{ref} - \mu_+^{\circ}}{RT}\right)\right)^{v_+} = \Gamma_+^{v_+}$$

وبشكل مشابه:

$$\exp\left(v_- \frac{(\mu_-^{ref} - \mu_-^{\circ})}{RT}\right) = \left(\exp\left(\frac{\mu_-^{ref} - \mu_-^{\circ}}{RT}\right)\right)^{v_-} = \Gamma_-^{v_-}$$

وبالتالي بجمع النتائج والدمج بين الخطوات نحصل على:

$$\Gamma_{m,B} = \Gamma_+^{v_+} \Gamma_-^{v_-} \quad (\text{II-44})$$

## II-2-4- محاليل الكهليليات المتعددة Multi-Electrolyte Solutions

ترتبط المعادلة (II-38) الكمون الكيميائي للكهرليت B في محلول ثنائي بالكمونات الكيميائية للشوارد المنفصلة المكونة لها، ويمكن كتابتها بالشكل التالي:

$$\mu_B = v_+ \mu_+ + v_- \mu_- \quad (\text{II-45})$$

هذه العلاقة صالحة لكل كهرليت في محلول يحوي عدة كهليليات (متعدد المواد المذابة)، حتى عندما يكون لدى اثنين أو أكثر من الكهليليات نفس النوع من الشاردة مشتركة بينهم.

ولتوضيح هذا المبدأ سنناقش المثال التالي:

(هـــــــــــــــــام)

فكر في محلول تم إعداده عن طريق إذابة الكميات ( $n_B$ ) من يوديد الباريوم  $BaI_2$  و ( $n_C$ ) من يوديد السيزيوم  $CsI$  في كمية ( $n_A$ ) من الماء  $H_2O$ ، وافترض أن الأملاح الذائبة قد انفصلت تماماً إلى شوارد، مع وجود شاردة اليوديد ( $I^-$ ) المشتركة بينهما.

يمكن كتابة قاعدة الإضافة لطاقة جيبس لهذا المحلول وفق ما يلي:

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B + n_C \mu_C \quad (II-46)$$

وباستخدام الكميات الشاردية المنفصلة نحصل على:

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_{(Ba^{2+})} + 2n_B \mu_{(I^-)} + n_C \mu_{(Cs^+)} + n_C \mu_{(I^-)} \quad (II-47)$$

بمقارنة العلاقتين (II-46) و (II-47)، نحصل على العلاقات التالية بين الكمونات الكيميائية للمادة المذابة والأجزاء الشاردية:

$$\mu_B = \mu_{(Ba^{2+})} + 2\mu_{(I^-)} \quad \mu_C = \mu_{(Cs^+)} + \mu_{(I^-)} \quad (II-48)$$

وبالتالي نجد أن هذه العلاقات متوافقة مع العلاقة (II-45).

هــام:

لاحظ أن  $\mu_{(I^-)}$  الكمون الكيميائي للشاردة المشتركة لكلا الملحين تظهر في كلا العلاقتين.

كما أننا عرّفنا فعالية الكهرليت ( $a_{m,B}$ ) (المادة المذابة B) وفق العلاقة (II-29) كالتالي:

$$\mu_B = \mu_{m,B}^0 + RT \ln a_{m,B}$$

ووفق العلاقتين (II-11) و (II-18) في المحاضرة السابقة:

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

الآن بالتعويض والاستبدال نجد:

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

ووجدنا وفق العلاقة (II-18) أن:

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

بالتعويض في المعادلة السابقة نجد:

$$v_+ \mu_+(0) + v_- \mu_-(0) = v_+ \mu_+^0 + v_- \mu_-^0 + v_+ RT \ln \Gamma_+ \gamma_+ \frac{m_+}{m^0} + v_- RT \ln \Gamma_- \gamma_- \frac{m_-}{m^0}$$

بإعادة الترتيب:

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

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

وبالتالي نجد أن فعالية المادة المذابة تتعلق بالتركيز المولي للشاردة وفق ما يلي:

$$a_{m,B} = \Gamma_{m,B} \gamma_{\pm}^v \left( \frac{m_+}{m^0} \right)^{v_+} \left( \frac{m_-}{m^0} \right)^{v_-} \quad (II-49)$$

حيث يعرف (يحدد) معامل الضغط ( $\Gamma_{m,B}$ ) وفق العلاقة (II-31):

$$\Gamma_{m,B} \stackrel{\text{def}}{=} \exp \left( \frac{\mu_{m,B}^{ref} - \mu_{m,B}^0}{RT} \right)$$

بينما يشير التركيز المولالي للشاردة في العلاقة (II-49) للشوارد المكونة للمذاب **B** (الكهليليت)، الذي ليس شرطاً أن يظهر في المحلول المدروس بنفس نسبة الأمثال الظاهرة في المادة المذابة.

#### على سبيل المثال:

افترض أننا طبقنا المعادلة (II-49) على المحلول المكون من (BaI<sub>2</sub>) و (CsI) الذي استخدمناه منذ قليل كتوضيح للمحلول متعدد الكهليليت، مع ترك  $a_{m,B}$  تمثل الفعالية للكهليليت BaI<sub>2</sub>، عندها ستمثل الكميات  $m_+$  و  $m_-$  التراكيز المولية للشاردين  $\text{Ba}^{2+}$  و  $\text{I}^-$  على الترتيب، و  $\gamma_{\pm}$  معامل الفعالية الشاردي الوسطي للمذاب BaI<sub>2</sub>.

#### ماذا تلاحظ؟؟

نلاحظ في هذا المحلول أن الشاردين ( $\text{Ba}^{2+}$ ) و ( $\text{I}^-$ ) لا تظهران بالنسبة (1:2) التي يظهران بها في (BaI<sub>2</sub>)، وذلك لأن الشاردة ( $\text{I}^-$ ) هي المكونة لكلا المذابين.

رأينا أن الكميات  $m_+$  و  $m_-$  تمثل التراكيز المولالية الشاردية، والسؤال:

هل يمكن أن نعرف متوسط التركيز المولالي الشاردي؟

نعم يعرف متوسط التركيز المولالي الشاردي بشكل عام وفق العلاقة التالية:

$$m_{\pm}^v = (m_+^{v_+})(m_-^{v_-}) \quad (II-50)$$

أو بالشكل التالي:

$$m_{\pm} = (m_+^{v_+} m_-^{v_-})^{1/v} \quad (II-51)$$

ناقشنا فيما سبق أمثلة عن كهليليات تذوب بشكل كامل، أي كهليليات قوية.

فماذا لو كانت الكهليليات ضعيفة؟ أي أنها لا تتفكك بشكل كامل لشواردها وإنما بشكل جزئي.

هل تنطبق المعادلات السابقة عليها؟

سنجيب عن هذا التساؤل من خلال الفقرة التالية:

### II-2-5- التفكك الغير كامل للكهليليت Incomplete dissociation of Electrolyte

في الفقرات السابقة من هذا الفصل، تم افتراض ذوبان الكهليليت (أو المذاب) بالكامل إلى الشوارد المكونة له في كل التراكيز معبراً عنها بالمولالية، ومع ذلك تحتوي بعض المحاليل على أزواج شاردية مرتبطة ارتباطاً وثيقاً Closely associated بشحنة معاكسة.

إضافةً لذلك في محاليل بعض الكهرليات (التي تسمى غالباً الكهرليات الضعيفة)، ينشأ توازن بين الشوارد والجزيئات المعتدلة كهربائياً Electrically natural molecules. في هذه الأنواع من المحاليل، تكون العلاقة بين التركيز المولالي للكهرليت (المذاب) والتراكيز المولالية الشاردية وفق المعادلة (II-34) في الصفحة (89) غير صالحة.

عندما لا يكون التفكك كاملاً Dissociation is not complete، فإن التعبير عن  $\mu_B$  بواسطة المعادلة (II-42):

$$\mu_B = \mu_B^{ref} + RT \ln \left[ (v_+^{v_+} v_-^{v_-}) \gamma_{\pm}^v \left( \frac{m_B}{m^0} \right)^v \right]$$

يمكن أن يؤخذ، وبالتالي يمكن استخدام هذه المعادلة، ومع ذلك فإن الكمية  $\gamma_{\pm}$  التي تظهر في التعبير لن يعد لها الأهمية المادية لكونها المتوسط الهندسي لمعامل الفعالية الشاردية للشوارد المنفصلة الفعالية، حيث تدعى حينها **معامل الفعالية المكافئ للكهرليت**.

في هذه الحالة يجب استخدام العلاقات التي توصل إليها ديبي هيوكل والتي سنتعرف عليها في الفقرات القادمة من هذا الفصل.

لنوضح الآن مفهوم هام جداً وهو القوة الشاردية Ionic strength، والتي تساعدنا في فهم علاقة ديبي هيوكل.

### II-3 - القوة الشاردية Ionic Strength

قدم لويس ورنالد Lewis and Randall (1927) مصطلح **القوة الشاردية Ionic Strength** قبل عامين من نشر نظرية ديبي هيوكل، حيث وجدوا تجريبياً أنه في المحاليل المخففة Dilute solutions، يكون معامل الفعالية الشاردية المتوسط ( $\gamma_{\pm}$ ) للكهرليات القوية هو نفسه في جميع المحاليل التي لها نفس القوة الشاردية.

#### فماهي القوة الشاردية؟

إن القوة الشاردية لمحلول هي عبارة عن وظيفة تدل على تراكيز كل الشوارد الموجودة في المحلول، وتعبر عن التركيز الكلي للشحنة الكهربائية في المحلول، وتعطى وفق العلاقة:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i Z_i^2 C_i \quad (II-52)$$

تمثل  $C_i$  و  $Z_i$  التركيز المولي Molar concentration للشاردة المدروسة وشحنة الشاردة ( $i$ ) على الترتيب.

حيث يحسب المجموع من أجل جميع الشوارد في المحلول، وبسبب مربع  $Z_i$ ، تساهم الشوارد المتعددة التكافؤ بقوة في القوة الشاردية.

هنا يجب أن نلاحظ أنه قد نستخدم التراكيز بالمولالية عوضاً عن التراكيز بالمولارية، خصوصاً من أجل محاليل الكهرليات كما ذكرنا، فنؤول العلاقة السابقة بدلالة المولالية إلى الشكل:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i Z_i^2 m_i \quad (II-53)$$

تمثل  $m_i$  التركيز المولالي Molality.

#### ملاحظة:

أحياناً يعبر عن القوة الشاردية بالرمز اليوناني ( $\mu$ )، ولكن بما أننا نستخدم هذا الرمز للدلالة على الكمون الكيميائي، لذلك سنستخدم الرمز ( $I$ ) للدلالة على القوة الشاردية.

لنتوضح هذه الفكرة، دعنا نحسب القوة الشارديّة لمحلول كلوريد الكالسيوم  $CaCl_2$ ، حيث بتطبيق العلاقة السابقة نجد:

$$I = \frac{1}{2} \{Z_{Ca}^2 [Ca^{+2}] + Z_{Cl}^2 [Cl^{-1}]\}$$

$$I = \frac{1}{2} \{Z_{Ca}^2 [CaCl_2] + Z_{Cl}^2 2[CaCl_2]\}$$

$$I = \frac{1}{2} \{2^2 [CaCl_2] + (-1)^2 2[CaCl_2]\} = 3[CaCl_2]$$

ترمز الأقواس المستطيلة [...] إلى التراكيز المولية (mol/L).

لاحظ أننا ضربنا تركيز الشاردة  $Cl^-$  بـ 2 لأن كل مول من الملح يعطي 2 مول من الشاردة حسب الأمثال الستيكومترية، حاول كتابة المعادلة لتجد السبب.

بناءً على هذه المعادلة يمتلك محلول كلوريد الكالسيوم (0.5M) قوة شارديّة مقدارها:

$$I = 3 \times 0.5 \text{ M} = 1.5 \text{ M}$$

تكمّن أهمية نظرية ديبي-هيوكل في أنها تساعدنا في إيجاد العلاقة بين القوة الشارديّة ومعامل الفعالية، وتستند هذه النظرية إلى ثلاث فرضيات Assumption حول كيفية تصرف الشوارد في المحلول:

1. تتفكك الكهليليات (تنحل) بشكل كامل إلى شواردها في المحلول.
2. محاليل الكهليليات ممددة للغاية، من مرتبة (0.01M).
3. في المتوسط، كل شاردة محاطة بشوارد الشحنة المعاكسة لها بما يشبه الغلاف الشاردي.

#### 4-II - نظرية ديبي-هيوكل Debye-Huckel Theory

توفر نظرية Peter Debye وErich Huckel (1923) تعبيرات نظرية لمعاملات الفعالية للشاردة الأحادية  $\gamma_i$  Single-ion activity coefficient ومعاملات الفعالية الشارديّة المتوسطة في محلول كهليلي  $\gamma_{\pm}$ ، وتعد هذه التعبيرات بشكل أو بآخر مفيدة للغاية لاستقراء Extrapolation الكميات التي تشمل معاملات الفعالية الشارديّة المتوسطة نسبة إلى مولالية كهليلية منخفضة أو كهليلية ممدد بشكل لا نهائي.

التفاعلات الوحيدة التي تأخذها النظرية بعين الاعتبار هي **التفاعلات الكهرو ساكنة** بين الشوارد، هذه التفاعلات أقوى بكثير من تلك الموجودة بين الجزيئات غير المشحونة، وتتلاشى هذه التفاعلات ببطء أكثر مع المسافة، أي:

(تفقد التفاعلات الكهرو ساكنة بين الشوارد فاعليتها بابتعاد الشوارد عن بعضها البعض)

وهنا نميز الحالات التالية:

- إذا كانت مواقع الشوارد في محلول الكهليل عشوائية Random تماماً، فسيكون التأثير الصافي للتفاعلات الكهرو ساكنة Electrostatic الشارديّة - الشارديّة صفرياً، لأن كل تنافر بين زوج (شاردة موجبة - شاردة موجبة) (أو شاردة سالبة - شاردة سالبة) سوف يتم موازنته بواسطة التجاذب بين الشاردة الموجبة والشاردة السالبة.
- أما إذا كانت مواقع الشوارد في محلول الكهليل غير عشوائية Not random الشكل (8-II)، عندها ستمتلك كل شاردة موجبة Cations فائض من الشوارد السالبة Anions في محيطها المباشر، ولكل شاردة سالبة فائض Surplus من الشوارد الموجبة المجاورة.



## 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  $\mu_+$  والشاردة السالبة  $\mu_-$  هو الكمون الكيميائي للشاردة في الشروط العياريّة (القياسية).

### الحالة المرجعية Reference state

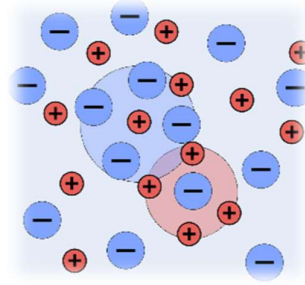
هي محلول افتراضي بنفس درجة الحرارة والضغط والكمونات الكهربائية للمحلول المدروس، في هذا المحلول فإن التركيز المولالي للشاردة يمتلك قيمة قياسية ( $m^0$  عياريّة).

### 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



الشكل (II-8): يمثل إحاطة كل شاردة بسحابة من الشوارد المعاكسة لها ضمن المحلول الكهربائي، حيث نجد التوزيع غير العشوائي Not random لمواقع الشوارد.

ماذا يعني ذلك؟؟

### هــام:

هذا يعني أن كل شاردة تمتلك تفاعل جذب صافي مع الغلاف الشاردي المحيط بها، والنتيجة هي:

إن الأجزاء الموجبة في الكهليليات التي تمتلك تراكيز منخفضة ستعاني من انخفاض في الكمون الكيميائي الخاص بها ( $\mu_+$ ) مقارنةً مع الأجزاء الموجبة عند نفس التركيز من الكهليليت بغياب تفاعلات شاردة - شاردة، وهذا يعني أن معامل الفعالية للشاردة الموجبة المفردة ( $\gamma_+$ ) يصبح أقل من (1) كلما ازداد تركيز الكهليليت خارج نطاق التمديد المثالي، وبالمثل يصبح معامل الفعالية للشاردة السالبة المفردة ( $\gamma_-$ ) أيضاً أقل من (1).

وفقاً لنظرية ديبي-هيوكل:

إن معامل الفعالية للشاردة المفردة ( $\gamma_i$ ) من أجل الشاردة ( $i$ ) في محلول يحتوي كهليليت أو أكثر يعطى وفق العلاقة:

$$\log \gamma_i = - \frac{A_{DH} z_i^2 \sqrt{I_m}}{1 + B_{DH} \alpha \sqrt{I_m}} \quad (II-54)$$

$z_i$  عدد الشحنة للشاردة ( $i$ ).

$\alpha$ : مقياس قابل للتعديل، ويساوي المسافة الفعالة المتوسطة Mean effective distance لأقرب دنو للشوارد في المحلول من الشاردة المدروسة ( $i$ ) وتقاس بوحدة المتر (meter).

$I_m$  هي القوة الشاردية للمحلول معبراً عن تركيزه بالمولالية وتعطى وفق العلاقة (II-53):

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

$A_{DH}$ ،  $B_{DH}$  وظائف محددة تتبع نوع المحل المستخدم ودرجة الحرارة، وتحدد قيمتهما وفق ما يلي:

$$A_{DH} = \left( \frac{N_A e^3}{8\pi} \right) (2\rho_A^*)^{\frac{1}{2}} (\epsilon_r \epsilon_0 RT)^{-\frac{3}{2}} \quad (II-55)$$

$$B_{DH} = N_A e (2\rho_A^*)^{1/2} (\epsilon_r \epsilon_0 RT)^{-1/2} \quad (II-56)$$

حيث:

$N_A$  هو عدد أفوكادرو.

$e$  الشحنة الأولية (شحنة البروتون).

$\rho_A^*$  كثافة المحل.



هل تعلم؟



**Erich Hückel**  
1896-1980

عالم الماني اختص في الفيزياء والكيمياء الفيزيائية، اشتهر في حياته بالعديد من المساهمات العلمية، من أشهرها:

- نظرية ديبي هيوكل للمحاليل الكهليلية.
- طريقة هيوكل في الحسابات التقريبية للمدارات الجزيئية MO.
- درس الفيزياء والرياضيات من عام 1914 لعام 1921 في جامعة غوتنغن.
- بعد حصوله على الدكتوراه أصبح مساعداً في غوتنغن، لكنه سرعان ما أصبح مساعداً لبيتر ديبي في زيورخ. هناك طور هو و Debye نظريتهما (نظرية Debye-Hückel في عام 1923) عن المحاليل الكهليلية لتوضيح سلوك الشوارد القوية من خلال النظر في القوى بين الشوارد من أجل حساب ناقليتها الكهربائية ومعاملات فعاليتها.



تذكر هذا

دائماً إذا رأيت الأقواس [...] في مسألة أو تركيز، اعلم أن التركيز داخلها معبراً عنه بالمولارية (mol/L).

$\epsilon_r$  النفوذية النسبية Relative permittivity أو ما يدعى ثابت العزل الكهربائي Dielectric constant للمحل المستخدم.

$\epsilon_0$  نفوذية الخلاء Vacuum permittivity أو ما يدعى الثابت الكهربائي Electric constant. عندما يكون المحل هو الماء، ودرجة الحرارة  $25^\circ\text{C}$ ، حيث ثابت العزل الكهربائي للماء:

$$\epsilon_r = 78.54$$

عندها يكون:

$$A_{DH} = 0.5082 \text{ mol}^{-1/2} \quad (\text{II-57})$$

$$B_{DH} = 3.281 \text{ nm}^{-1} \text{ mol}^{-1/2} \quad (\text{II-58})$$

من المعادلتين (II-41) الواردة في (الصفحة 91) و (II-54)، وعند تحقق حالة الاعتدال الكهربائي Electro-neutrality condition، حيث:

$$v_+ z_+ = v_- z_-$$

نحصل على التعبير التالي للوغاريتم معامل الفعالية للكهرليت المذاب:

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{A_{DH} |z_+ z_-| \sqrt{I_m}}{1 + B_{DH} \alpha \sqrt{I_m}} \quad (\text{II-59})$$

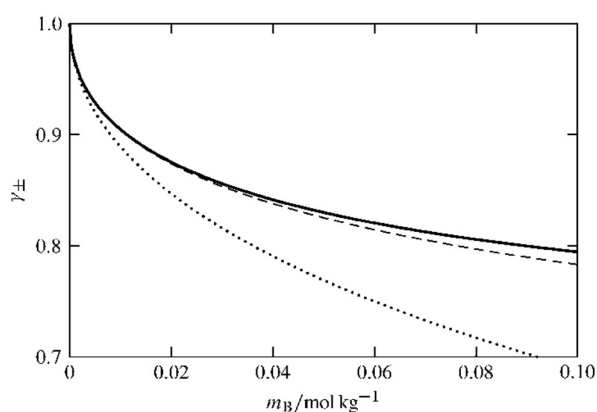
في هذه المعادلة:

$z_+$  و  $z_-$  هي أرقام الشحنة للشاردة الموجبة والسالبة للمادة المذابة (الكهرليت).

نلاحظ أن الجانب الأيمن من المعادلة (II-59) هو قيمة سالبة عند تراكيز محدودة للمادة المذابة، وتبلغ القيمة صفر عند المحاليل الممددة بشكل غير محدود.

تتنبأ هذه النظرية أن  $\gamma_{\pm}$  أقل من 1 عند تركيز محدد للكهرليت (المادة المذابة)، وتعالد الواحد من أجل المحاليل الممددة بشكل غير محدود (متناهية التمدد).

يبين الشكل (II-9) العلاقة بين متوسط معامل الفعالية لمحلول HCl المائي عند الدرجة  $25^\circ\text{C}$ .



الشكل (II-9): متوسط معامل الفعالية لمحلول مائي كهليلي لـ HCl عند الدرجة  $25^\circ\text{C}$  بدلالة التركيز المولالي للمحلول، المنحني المتقطع يمثل نظرية ديبي هيوكل عند القيمة  $\alpha = 5 \times 10^{-10} \text{ m}$ ، بينما يشير الخط المنقط لمنحني ديبي هيوكل المحدود، بينما يمثل الخط المتصل المنحني البياني التجريبي (الناتج عن التجربة)

يوضح الشكل أعلاه أنه مع الاختيار الصحيح للمعامل المتغير ( $\alpha$ )، فإن متوسط معامل الفعالية الشاردية لمحلول HCl المحسوب من العلاقة (II-59) (الخط المتقطع) يتفق بشكل وثيق مع التجربة (المنحني المتصل) عند التراكيز المنخفضة معبراً عنها بالمولالية.

كلما أصبحت مولالية Modalities الكهرليت أصغر، تصبح عندها المعادلة (II-59):

$$\log \gamma_{\pm} = -A_{DH}|z_+z_-|\sqrt{I_m} \quad (II-60)$$

محلول ممدد

وعندما يكون المحل هو الماء ودرجة الحرارة هي 25°C نحصل على:

$$\log \gamma_{\pm} = -0.5082|z_+z_-|\sqrt{I_m} \quad (II-61)$$

محلول ممدد

لاحظ أن هذا القانون لا يحتوي معاملات متغيرة Adjustable parameter، حيث يُظهر المنحنى المنقط في الشكل (II-9) أن قانون ديبي هيوكل المحدد يتوافق مع البيانات التجريبية (التجربة) فقط عند مولالية منخفضة جداً للكهرليت.

### هام:



- العلاقة (II-60) هامة جداً، ويُعرف هذا النموذج باسم قانون ديبي هيوكل المختصر (المحدد) Debye-Hückel limiting law.

$$\log \gamma_{\pm} = -A_{DH}|z_+z_-|\sqrt{I_m}$$

تستخدم هذه العلاقة في حالة المحاليل الممددة جداً.

- العلاقة (II-59) تدعى معادلة ديبي هيوكل المنشورة (الموسعة) Extended Debye-Hückel Equation.

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{A_{DH}|z_+z_-|\sqrt{I_m}}{1 + B_{DH}\alpha\sqrt{I_m}}$$

وقد يسأل أحدهم (بالنسبة لي واثق أنه لا أحد يسأل)، ماذا لو كان المحل ليس ماءً ودرجة الحرارة ليست 25°C، كيف يمكننا تحديد قيمة  $A_{DH}$  و  $B_{DH}$  في المعادلتين (II-59) و (II-60)؟ عندها تصبح قيمة  $A_{DH}$  و  $B_{DH}$  وفق ما يلي:

$$A_{DH} = \frac{1.824 \times 10^6}{(\epsilon_r T)^{\frac{3}{2}}} \quad (II-62)$$

$$B_{DH} = \frac{1.824 \times 10^6}{(\epsilon_r T)^{1/2}}$$

$\epsilon_r$  ثابت العزل الكهربائي للمحل المستخدم،  $T$  درجة حرارة المحلول. تحسب قيمة  $A_{DH}$  و  $B_{DH}$  وفق المعادلات (II-62)، وتعوض في معادلات ديبي هيوكل، مع ملاحظة أن واحدة الطول هنا مأخوذة بالنانو متر، حيث:

$$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10 \text{ \AA} \text{ Angstrom}$$

### عزيزي الطالب:

هل فكرت بالعلاقة التي تربط القوة الشاردية بالتركيز المولالي للكهرليت؟

في معادلة ديبي هيوكل (II-60)، يتم حساب القوة الشاردية (Ionic strength  $I_m$ ) وفق المعادلة (II-53):

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

ويتم حسابها بالنسبة لمولالية جميع الشوارد في المحلول، وليس فقط مولالية الشاردة أو المادة المذابة (المذاب) Solute الذي يهمننا معامل فعاليته، هل تعلم السبب؟؟

لأنه كما شرحنا سابقاً، فإن ابتعاد  $\gamma_+$  و  $\gamma_-$  عن القيمة (1) للمحاليل المثالية الممددة ناتج عن تفاعل كل شاردة مع الغلاف الشاردي الناتج عن جميع الشوارد الأخرى في المحلول والموضح في الشكل (II-9) (صفحة 98).

في **محلول ثنائي Binary solution** لكهرليت واحد، يفترض أن يكون مفصلاً تماماً، تعتمد العلاقة بين القوة الشاردية ومولالية الكهرليت على ( $v$ ) (تمثل  $v$  عدد الشوارد لكل وحدة صيغة للكهرليت) وأرقام الشحنة  $z_+$  و  $z_-$  تعطى القوة الشاردية وفقاً للعلاقة السابقة:

$$I_m = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 m_i = 1/2(v_+ z_+^2 + v_- z_-^2) m_B$$

بمساعدة شرط الاعتدال الكهربائي  $v_+ z_+ = -(v_- z_-)$  تصبح القوة الشاردية:

$$I_m = 1/2[-(v_- + z_-)z_+ - (v_+ + z_+)z_-]m_B$$

$$I_m = 1/2[-(v_- + v_+)z_+ z_-]m_B$$

$$I_m = \frac{1}{2} v |z_+ z_-| m_B \quad (II-63)$$

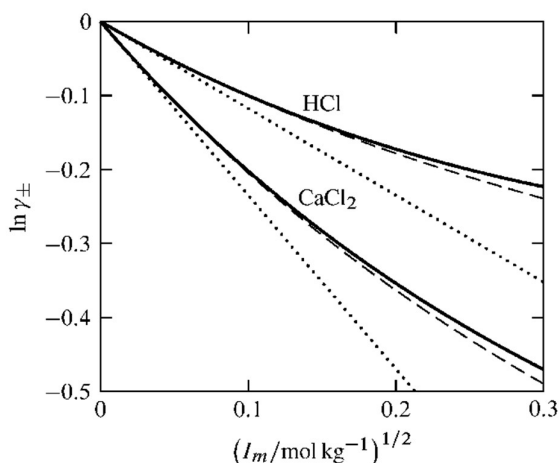
من خلال العلاقة السابقة، نجد العلاقات التالية الرابطة بين القوة الشاردية  $I_m$  والتركيز المولالي للكهرليت  $m_B$  في المحلول الثنائي اعتماداً على الأمثال الستيكومترية لوحدة الصيغة للكهرليت:

- من أجل الكهرليت 1:1 مثل NaCl أو HCl فإن:  $I_m = m_B$
- من أجل الكهرليت 1:2 أو 2:1 مثل Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> أو CaCl<sub>2</sub> فإن:  $I_m = 3m_B$
- من أجل الكهرليت 2:2 مثل MgSO<sub>4</sub> فإن:  $I_m = 4m_B$
- من أجل الكهرليت 1:3 أو 3:1 مثل AlCl<sub>3</sub> فإن:  $I_m = 6m_B$
- من أجل الكهرليت 3:2 أو 2:3 مثل Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> فإن:  $I_m = 15m_B$

العلاقات السابقة تساعدك في معرفة القوة الشاردية لمحلول كهرلتي معلوم التركيز المولالي.

الشكل (II-10) التالي يوضح علاقة  $\ln \gamma_{\pm}$  بدلالة  $\sqrt{I_m}$  للمحاليل المائية لـ **HCl** و **CaCl<sub>2</sub>**، تحتوي المنحنيات التجريبية Experimental curves على انحناءات محدّدة تنبأ بها قانون ديبي هيوكل المقيّد (المحدّد) (العلاقة II-62)، ولكن عند قوة شاردية منخفضة تبدأ المنحنيات في الانحراف Deviate بشكل كبير عن العلاقات الخطية التي تنبأ بها هذا القانون (الاتجاه نحو اليمين).

تناسب معادلة ديبي هيوكل العامة (II-59) الموضحة في (الصفحة 98) المنحنيات التجريبية في المجال الأوسع من القوة الشاردية.



**الشكل (II-10):** اعتماد  $\ln \gamma_{\pm}$  على  $\sqrt{I_m}$  للمحلول المائي لـ HCl (المنحنيات العليا) و المحلول المائي لـ  $\text{CaCl}_2$  (المنحنيات السفلية) عند الدرجة  $25^\circ\text{C}$  (المنحنيات المتصلة: تمثل القيمة التجريبية، بينما تمثل المنحنيات المنقطعة معادلة ديبي-هيوكل عند  $\alpha = 5 \times 10^{-10}\text{m}$  لـ HCl، و  $\alpha = 4.5 \times 10^{-10}\text{m}$  لـ  $\text{CaCl}_2$ ، بينما تمثل الخطوط المنقطعة قانون ديبي-هيوكل المقيد).

لكن هناك سؤال:

وجدنا أكثر من شكل لمعادلة ديبي-هيوكل، فما هي الحدود التي نستخدم فيها هذه المعادلة؟

### هـام:

- إذا كانت القوة الشاردية ( $I < 0.1\text{M}$ ) عندها نستخدم علاقة ديبي-هيوكل الموسعة "المنشورة" (II-59).
- إذا كانت القوة الشاردية ( $I < 10^{-2.3}$ )، أي في المحاليل الممددة جداً، عندها نستخدم معادلة ديبي-هيوكل المختصرة (II-60).

ما هي التطبيقات التي يمكن لمعادلة ديبي-هيوكل أن تتضمنها؟

سنتعرف الآن على بعض تطبيقاتها من خلال أمثلة محلولة توضح كيف تستخدم، ولكن قبل هذا دعونا نستذكر الانحلالية من خلال فقرة "ماذا كانت" التالية:



## ماذا كانت؟

(دُرستٌ في الكيمياء العامة)

الانحلالية Solubility

في **الكيمياء العامة 1**، درست سلسلة من قواعد الانحلالية (الذوبان) للتعليق إذا كان المركب الشاردي قابل للذوبان أم لا، باستخدام هذه القواعد نتوقع أن تكون الأملاح غير القابلة للذوبان هي التي تتشكل عن طريق ترسيب الأملاح الذائبة Salts dissolved، وقد طبقنا التوازن الكيميائي Chemical Equilibrium على مفهوم الانحلالية وأوجدنا ما يعرف بثابت الانحلالية Solubility constant الذي يساعدنا في تحديد قابلية ملح معين للذوبان (الكهرليت موضوع دراستنا في هذا الفصل)

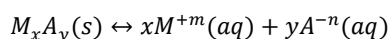
يعرّف **التوازن الانحلالي** Solubility Equilibrium بأنه التوازن الديناميكي بين الراسب Precipitate وشوارده المنحلة Ions dissolved عندما يساوي معدل الانحلال Rate of dissolution معدل التبلور Rate of Crystallization، حيث يكون المحلول الناتج عبارة عن محلول مشبع Saturated Solution يحتوي على أقصى تركيز للشوارد المنحلة التي تتعايش (تقبل التوازن) مع المذاب غير المنحل (الراسب).

فماذا نعني بالانحلالية (الذوبان) في حالة الملح؟

إذا قلت إن مول من كبريتات الصوديوم  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ينحل في الماء، فهذا يعني أن كل (1 mol) من كبريتات الصوديوم ينحل ويتم تشكيل (2 mol) من شاردة الصوديوم و(1 mol) من شاردة الكبريتات، سنستخدم مفهوم قابلية الانحلال

لوصف عدد المولات من الملح التي تنحل لتشكيل محلول مشبع، حيث يعتمد تركيز الشاردة الفعلي على الصيغة Formula.

يعطى ثابت التوازن لعملية انحلال ملح بصيغته العامة Generic Salt وفق ما يلي:



لاحظ من شرط اعتدال الشحنة أن:

$$x(+m) + y(-n) = 0$$

يعبر عن ثابت التوازن عندها وفق ما يلي:

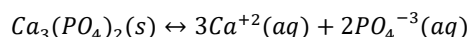
$$K_{sp} = [M^{+m}]^x [A^{-n}]^y$$

لاحظ أن المادة المتفاعلة الصلبة ليست جزءاً من التوازن، وتظهر فقط نواتج الانحلال والتي تمثل ناتج تركيز جميع الشوارد الناتجة عن تحطم (تفكك) الملح.  
من المهم أن تدرك أن هذا التوازن غير متجانس Heterogeneous equilibrium حيث يحدد المحلول المشبع والمواد الصلبة جزءاً من العملية.

في معادلة ثابت التوازن أعلاه، هل لاحظت شيء؟

المادة الصلبة الغير منحلة لا تؤثر على ثابت التوازن. أي إذا تم إذابة كل المادة الصلبة، فقد يكون لديك محلول مشبع يحدد تركيزه من خلال نواتج الانحلال (الذوبان).

لنأخذ كمثال انحلالية فوسفات الكالسيوم Calcium phosphate:



$$K_{sp}(Ca_3(PO_4)_2) = [Ca^{+2}]^3 [PO_4^{-3}]^2$$

فكيف نحسب الانحلالية؟

هناك نوعان من المسائل (المشاكل) التي قد تواجهك:

- النوع الأول يكون فيه ثابت الانحلالية معلوم  $K_{sp}$ ، ويطلب عندها منك حساب التراكيز التوازنية لشوارد محددة.
- النوع الثاني تكون فيه التراكيز التوازنية معلومة ويطلب منك حساب ثابت التوازن للانحلالية.

### انحلالية ملح Solubility of Salt

إن قابلية انحلال ملح هي "x" (تؤخذ عادة وفق طريقة الجداول التي تبين الحالات البدائية والنهائية)، لكننا في أغلب حساباتنا لن نعتمد على هذه الجداول في حساب انحلالية الأملاح.  
في المثال السابق يمكنك أن ترى أنه كل (1 mol) من فوسفات الكالسيوم الذي ينحل في لتر (قابلية انحلالية)، يكتسب المحلول ثلاثة أضعاف عدد المولات من الكالسيوم وضعفي عدد المولات من الفوسفات:

	$Ca_3(PO_4)_2(s)$	$3Ca^{+2}(aq)$	$2PO_4^{-3}(aq)$
التراكيز البدائية	صلب	0	0
التغير في التركيز	ما يزال صلب	+3x	+2x
التراكيز التوازنية	ما يزال صلب	3x	2x

حيث (x) مدى التفاعل الذي يمثل قابلية انحلال الملح، والجدول السابق يمثل مخطط الانحلالية (المراحل)، أي أننا يمكننا القول من أجل كل x مول من المادة الصلبة التي تنحل، تتشكل مولات من الشوارد تعادل مضاعفات هذه الشاردة في وحدة الصيغة، لذلك بالنسبة لفوسفات الكالسيوم:

$$[Ca^{+2}] = 3x, [PO_4^{-3}] = 2x$$

$$K_{sp}(Ca_3(PO_4)_2) = [3x]^3 [2x]^2 = 108 x^5$$

يحل هذه المعادلة مع ملاحظة أن ثابت التوازن لعملية الانحلال (ثابت جداء الانحلال) هو:

$$K_{sp} = 2.07 \times 10^{-33}$$

نجد:

$$x = \sqrt[5]{\frac{K_{sp}}{108}} = \sqrt[5]{\frac{2.07 \times 10^{-33}}{108}} = 1.14 \times 10^{-7} M$$

من هذه النتيجة تجد أنك أجبت عن ثلاثة أسئلة:

- انحلالية فوسفات الكالسيوم هي:  $1.14 \times 10^{-7} M$  وتمثل (x).
- انحلالية شاردة الكالسيوم هي:  $3.14 \times 10^{-7} M$  وتمثل (3x).
- انحلالية شاردة الفوسفات هي:  $2.28 \times 10^{-7} M$  وتمثل (2x).

سنعزز هذه المعرفة من خلال الأمثلة المحلولة في هذه المحاضرة.

هذه الفقرة خاصة بمفردات درستها سابقاً وتحتاجها الآن ولاحقاً


## II-4-1- علاقة ديبياي هيوكل والانحلالية Debye-Huckel and Solubility

درسنا فيما سبق انحلالية الكهليليات (الأملاح احدى أنواع الكهليليات)، ولكن يجب أن نذكر شيء هام وهو أن:

**القوة الشاردية تتغير مع إذابة الملح**، هذا مهم عندما يكون الملح قابل للذوبان نسبياً، هذه المشكلة صعبة لأن الشوارد الناتجة عن تفكك الملح هي المسؤولة عن زيادة القوة الشاردية في المحلول، يتم حل هذه المشكلة باستخدام طرق التكرار Iteration Methods، ولنوضح ذلك من خلال الأمثلة المحلولة في هذه المحاضرة.

## II-4-2- علاقة ديبياي هيوكل والـ pH Debye-Huckel and pH

يمكن استخدام علاقة ديبياي هيوكل في تحديد قيمة درجة حموضة الوسط، وأفضل طريقة لإيضاح ذلك هو من خلال الأمثلة المحلولة التي تعزز مقدرتكم على تطبيق العلاقات السابقة.

	مثال محلول (12)
	<p>هذا المثال يدعم مفهوم ارتباط الكمون الكيميائي للكهليليت بتركيزه</p> <p>زمن الحل: 8 دقائق كحد أقصى      الزمن الإمتحاني: 10 دقائق كحد أقصى</p>
	<p>اكتب الكمون الكيميائي لمالح كلوريد المغنيزيوم <math>MgCl_2</math> معبراً عن تركيزه بالمولالية.</p> <p><b>الحل:</b></p> $v_+ = 1, v_- = 2 \rightarrow v = 3$ <p>تعطى المولالية الشاردية المتوسطة وفق ما يلي:</p> $m_{\pm} = (m_+^{v_+} m_-^{v_-})^{1/v} = (m_+^{v_+} m_-^{v_-})^{1/v} = m(1^1 2^2)^{1/3} = 1.6m$ <p>يعطى الكمون الكيميائي بالعلاقة التالية:</p> $\mu_{MgCl_2} = \mu_{MgCl_2}^{\circ} + RT \ln(m_+^{v_+} m_-^{v_-})$ <p>وحيث أن: <math>m_{\pm} = (m_+^{v_+} m_-^{v_-})^{1/v}</math> عندها تصبح العلاقة السابقة:</p> $\mu_{MgCl_2} = \mu_{MgCl_2}^{\circ} + vRT \ln(m_{\pm})$ <p>يعبر عن الكمون الكيميائي لمحلول كلوريد المغنيزيوم <math>MgCl_2</math> بالشكل التالي:</p> $\mu_{MgCl_2} = \mu_{MgCl_2}^{\circ} + 3RT \ln 1.6m$



### مثال غير محلول (11)

هذا المثال يختبر مدى تعلمك مفهوم ارتباط الكمون الكيميائي لكهليليت بتركيزه.

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

اكتب الكمون الكيميائي لملح كلوريد الألمنيوم  $AlCl_3$  معبراً عن تركيزه بالمولالية.

**الحل:**

$$\mu_{AlCl_3} = \mu_{AlCl_3}^{\circ} + 4RT \ln 1.68m$$



### مثال محلول (13)

هذا المثال يدعم تطبيق علاقة ديبي هيوكل المختصرة ومعامل الفعالية لكل شاردة

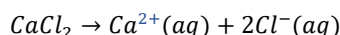
زمن الحل: 12 دقيقة كحد أقصى الزمن الإمتحاني: 15 دقيقة كحد أقصى

من أجل المحلول المائي لكلوريد الكالسيوم  $CaCl_2$  تركيزه المولالي (0.003 m)، ودرجة حرارته  $25^{\circ}C$ ، المطلوب حساب:

- القوة الشاردية للمحلول.
- معامل الفعالية لكل من شاردتي الكالسيوم والكلوريد في المحلول.
- متوسط معامل الفعالية الشاردي لهذه الشوارد.

**الحل:**

ينحل كلوريد الكالسيوم وفق التفاعل التالي:



نلاحظ أنه سيكون التركيز المولالي لشوارد الكالسيوم (0.003 m) والتركيز المولالي لشوارد الكلوريد (0.006 m).  
• نحسب القوة الشاردية للمحلول من العلاقة:

$$I_m = \frac{1}{2} \sum_i Z_i^2 m_i = \frac{1}{2} [(0.003m)(+2)^2 + (0.006m)(-1)^2] = \frac{1}{2} (0.012 + 0.006) = 0.009 m$$

- لحساب معاملات الفعالية الشاردية نستخدم علاقة ديبي هيوكل المقيدة (II-62):

$$\log \gamma_i = -0.509 Z_i^2 \sqrt{I_m}$$

من أجل شاردة الكالسيوم  $Ca^{2+}$ :

$$\log \gamma_+ = -0.509 \times (2)^2 \sqrt{0.009} = -0.193 \rightarrow \gamma_+ = 0.640985$$



من أجل شاردة الكلوريد  $Cl^{-}$ :

$$\log \gamma_- = -0.509 \times (-1)^2 \sqrt{0.009} = -0.048288 \rightarrow \gamma_- = 0.89477$$

- لحساب متوسط معامل الفعالية الشاردي نطبق العلاقة:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu}$$

$$\gamma_{\pm} = [(0.640985)^1 (0.89477)^2]^{1/3} = 0.8006$$

	<b>مثال محلول (14)</b>
	<p>هذا المثال يدعم تطبيق علاقة ديبي هيوكل المختصرة</p> <p>زمن الحل: <b>12</b> دقيقة كحد أقصى      الزمن الإمتحاني: <b>15</b> دقيقة كحد أقصى</p>
	<p>احسب القوة الشاردية <math>I_m</math> ومتوسط معامل الفعالية الشاردية <math>\gamma_{\pm}</math> ومتوسط التركيز المولالي الشاردي <math>m_{\pm}</math> للمحلول المائي لكلوريد الزنك تركيزه المولالي (0.02 m).</p> <p><b>الحل:</b></p> <p>ينحل كلوريد الزنك وفق التفاعل التالي:</p> $ZnCl_2 \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2Cl^{-}(aq)$ <p>نلاحظ أنه سيكون التركيز المولالي لشوارد الزنك (0.02) والتركيز المولالي لشوارد الكلوريد (0.04). لنقم في البداية بحساب متوسط التركيز المولالي الشاردي، ويحدد بأنه متوسط التركيز المولالي للشوارد المكونة للكهرليت:</p> <p>حسب العلاقة (II-1-50) (محاضرة 6 صفحة 95) نجد:</p> $m_{\pm}^{\nu} = (m_{+}^{\nu+})(m_{-}^{\nu-}) = [(0.02^1)(0.04^2)]^{1/3} = [(0.02)(0.0016)]^{1/3} = 1.06 \times 10^{-5}$ <p>لحساب متوسط معامل الفعالية الشاردية، نحتاج بداية لحساب القوة الشاردية للمحلول من العلاقة (II-1-53):</p> $I_m = \frac{1}{2} \sum_i Z_i^2 m_i = \frac{1}{2} [(0.02m)(+2)^2 + (0.04m)(-1)^2] = \frac{1}{2} (0.08 + 0.04) = 0.06m$ <p>الآن بتطبيق علاقة ديبي هيوكل المقيدة (II-1-62):</p> $\log \gamma_{\pm} = -0.509  z_{+} z_{-}  \sqrt{I_m} = -0.509  (2)(-1)  \sqrt{0.06} = (-0.509)(2)(0.245) = -0.250$ $\log \gamma_{\pm} = -0.250 \rightarrow \gamma_{\pm} = 10^{-0.25} = 0.1627$
	<b>مثال محلول (15)</b>
	<p>هذا المثال يدعم مفهوم الانحلالية</p> <p>زمن الحل: <b>5</b> دقائق كحد أقصى      الزمن الإمتحاني: <b>8</b> دقائق كحد أقصى</p>
	<p>أيهما أكثر انحلالية؟ ثيوسيانات الفضة (<math>K_{sp} = 1.1 \times 10^{-12}</math>) أم كبريتيت الفضة (<math>K_{sp} = 1.5 \times 10^{-14}</math>)؟</p> <p><b>الحل:</b></p> <p>عندما يكون عدد الشوارد متماثلاً في كلا المركبين عندها يمكننا مقارنة قيم ثوابت الانحلال، أما في حالتنا هذه: من أجل ثيوسيانات الفضة:</p> $K_{sp} = [Ag^{+}] [SCN^{-}] = x^2 \rightarrow x = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{1.1 \times 10^{-12}} = 1.0 \times 10^{-6}$ <p>من أجل كبريتيت الفضة:</p> $K_{sp} = [Ag^{+}]^2 [SO_3^{2-}]^1 = (2x)^2 x = 4x^3 \rightarrow x = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1.50 \times 10^{-14}}{4}} = 1.56 \times 10^{-5}$ <p>وبالتالي نلاحظ أن كبريتيت الفضة أكثر انحلالية في الماء من ثيوسيانات الفضة لأنه يمتلك ثابت انحلال أكبر.</p>

	<p><b>مثال محلول (16)</b></p>
	<p>هذا المثال يدعم مفهوم تحديد ثابت جداء الانحلال.</p> <p>زمن الحل: 5 دقائق كحد أقصى      الزمن الإمتحاني: 8 دقائق كحد أقصى</p>
	<p>إذا كان لديك محلول مشبع من لأحد أملاح اللانثانيوم <math>La(IO_3)_3</math>، فإذا كان تركيز الشق السالب منه (شاردة اليودات Iodate ion) هو (0.006 M)، احسب <math>K_{sp}</math> لهذا الملح.</p> <p><b>الحل:</b></p> $La(IO_3)_3(s) \leftrightarrow La^{+3}(aq) + 3IO_3^-(aq)$ <p>إن تركيز شاردة اللانثانيوم هو (x) وتركيز شاردة اليودات هو (3x)، فيكون لدينا:</p> $3x = 0.006 M \rightarrow x = 0.002 M$ $K_{sp} = [La^{+3}] [IO_3^-]^3 = [0.002][0.006]^3 = 4.2 \times 10^{-10}$
	<p><b>مثال محلول (17)</b></p>
	<p>هذا المثال يدعم مفهوم الانحلالية وتأثير الشاردة المشتركة</p> <p>زمن الحل: 8 دقائق كحد أقصى      الزمن الإمتحاني: 12 دقيقة كحد أقصى</p>
	<p>ما هي انحلالية فوسفات الكالسيوم في محلول من فوسفات الصوديوم تركيزه (0.100 M)؟</p> <p><b>الحل:</b></p> <p>هذه المسألة مشابهة للمسألة التي تطرقنا لها في المثال المحلول السابق، باستثناء أن هناك شاردة مشتركة وهي شاردة الفوسفات، التي تزيد انحلالية فوسفات الكالسيوم نحو اليسار مما يقلل من الانحلالية.</p> $Ca_3(PO_4)_2(s) \leftrightarrow 3Ca^{+2}(aq) + 2PO_4^{-3}(aq)$ $K_{sp}(Ca_3(PO_4)_2) = [Ca^{+2}]^3 [PO_4^{-3}]^2$ <p>نلاحظ أن تركيز شاردة الفوسفات هو:</p> $[PO_4^{-3}] = 0.001M + 2x$ <p>ويتجاهل قيمة x هنا لصغرهما نجد:</p> $K_{sp}(Ca_3(PO_4)_2) = [3x]^3 [0.100]^2 = 0.27x^3 \rightarrow$ $x = \left(\frac{K_{sp}}{0.27}\right)^{1/3} = \left(\frac{2.07 \times 10^{-33}}{0.27}\right)^{1/3} = 1.97 \times 10^{-11} M$



## مثال محلول (18)

هذا المثال يدعم تطبيق علاقة ديبي هيوكل المنشورة لحساب انحلالية ملح وفق طريقة التكرار

زمن الحل: 18 دقيقة كحد أقصى الزمن الإمتحاني: 25 دقيقة كحد أقصى

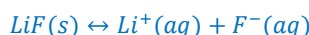
ما هي الانحلالية المولية لملاح فلوريد الليثيوم **LiF** إذا علمت أن:

$$K_{sp} = 1.7 \times 10^{-3}$$

$$\alpha_{Li} = 600 \text{ pm} \quad \& \quad \alpha_F = 350 \text{ pm}$$

**الحل:**

لنكتب أولاً المعادلة الكيميائية والجبرية المناسبة:



تعطى علاقة ثابت جداء الانحلال وفق ما يلي:

$$K_{sp} = [Li^+][F^-]\gamma_{Li^+}\gamma_{F^-}$$

لنوجد الانحلالية المولية لفلوريد الليثيوم مستخدمين طريقة التكرار. لنفرض بداية أن معامل الفعالية الشاردية لكل من شاردتي الليثيوم والفلور مساوياً الواحد بما أنه في البداية يكون المحلول ممدد جداً، ولنحسب تركيز كلا الشاردين، لذلك لنقم بذلك باستخدام طريقة الجدول التي تطرقنا لها في فقرة "ماذا كانت" لحساب الانحلالية المولية، فنجد:

	$LiF(s)$	$Li^+(aq)$	$F^-(aq)$
التركيز البدائية	صلب	0	0
التغير في التركيز	ما يزال صلب	+x	+x
التركيز التوازنية	ما يزال صلب	x	x

بالتعويض في علاقة ثابت جداء الانحلال أعلاه نجد:

$$K_{sp} = [Li^+][F^-] = (x)(x) = x^2 \rightarrow x = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{1.7 \times 10^{-3}} = 0.041M$$

الآن لنحسب معامل الفعالية الشاردية لشاردتي الليثيوم والفلور اعتماداً على تراكيزهما التي حصلنا عليهما في الخطوة السابقة:

$$I = 1/2[(0.041)(+1)^2 + (0.041)(-1)^2] = 0.041$$

ولدينا:

$$\alpha_{Li} = 600 \text{ pm} \quad \& \quad \alpha_F = 350 \text{ pm}$$

باستخدام علاقة ديبي هيوكل المنشورة نجد:

$$\log \gamma_i = -\frac{0.509 z_i^2 \sqrt{I_m}}{1 + B_{DH} \alpha_i \sqrt{I_m}}$$

من أجل شاردة الليثيوم نجد:

$$\log \gamma_{Li^+} = -\frac{0.509(+1)^2 \sqrt{0.041}}{1 + 3.28 (600 \times 10^{-3}) \sqrt{0.041}} \rightarrow \gamma_{Li^+} = 0.85$$

من أجل شاردة الفلور نجد:

$$\log \gamma_{F^-} = -\frac{0.509(-1)^2 \sqrt{0.041}}{1 + 3.28 (350 \times 10^{-3}) \sqrt{0.041}} \rightarrow \gamma_{F^-} = 0.83$$

لنحسب الآن الانحلالية الجديدة وفق معاملات الفعالية الشاردية التي حصلنا عليها:

$$\frac{K_{sp}}{\gamma_{Li^+}\gamma_{F^-}} = [Li^+][F^-] = x^2 \rightarrow x = \sqrt{\frac{1.7 \times 10^{-3}}{(0.85)(0.83)}} = 4.9 \times 10^{-2} M$$

الآن نعود ونحسب معاملات الفعالية الشاردية لكل من الليثيوم والفلور اعتماداً على التراكيز الجديدة المحسوبة أعلاه.


بعد حساب معاملات الفعالية الجديدة نقوم بحساب الانحلالية مرة ثانية وفق الطريقة أعلاه، نكرر هذه العملية حتى نحصل على قيمة ثابتة للانحلالية (4 أو 5 مرات تكرار)

باتباع طريقة التكرار هذه تتقارب معاملات الفعالية لليثيوم من القيمة (0.84) وللفلور من القيمة (0.81)، حيث نصل لانحلالية مقدارها (x=0.05 M).

أي أن الانحلالية تزداد بمقدار 25% تقريباً عن قيمتها المحسوبة في الخطوة الأولى عندما أهملنا تأثير الفعالية.

**عزيزي الطالب:**

حاول إكمال الخطوات (تكرار خمس مرات) وفق نفس الطريقة الموضحة أعلاه حتى تحصل على القيمة الثابتة للانحلالية.



**مثال محلول (19)**

هذا المثال يدعم تطبيق علاقة ديبي هيوكل المنشورة لحساب pH محلول كهليلتي

زمن الحل: 15 دقيقة كحد أقصى
الزمن الإمتحاني: 20 دقيقة كحد أقصى

استخدم الفعالية لحساب pH محلول كهليلتي لكوريد الصوديوم NaCl تركيزه (0.020 M) علماً أن:

$$\alpha_H = 900 \text{ pm}$$

**الحل:**

لنكتب أولاً المعادلة الكيميائية والجبرية المناسبة:

$$NaCl(s) \leftrightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$

بما أن الكهليلت قوي هذا يعني:

$$[Na^+] = [Cl^-] = 0.020 \text{ M}$$

لنحسب القوة الشاردية للمحلول:

$$I = 1/2[(0.02)(+1)^2 + (0.02)(-1)^2] = 0.02 \text{ M}$$

حيث تعبر القوة الشاردية عن تركيز جميع الشوارد في المحلول.

باستخدام القوة الشاردية يمكننا الآن حساب معاملات الفعالية ( $\gamma_i$ ) للشوارد الموجودة في المحلول.

الفعالية هي ناتج جداء التركيز في معامل الفعالية:

$$a_i = \gamma_i [i]$$

يتم حساب pH المحلول من العلاقة:

$$pH = -\log(a_{H^+}) = -\log(\gamma_{H^+} [H^+]) = -\log \gamma_{H^+} - \log [H^+]$$

يتم استخدام معادلة ديبي هيوكل لإيجاد تأثير القوة الشاردية على معامل الفعالية، وهي صالحة في مجال القوة الشاردية بين  $I = 0 \rightarrow 0.1 \text{ M}$  وهذا محقق، حيث تعطى المعادلة وفق ما يلي:

$$\log \gamma_i = -\frac{0.509 z_i^2 \sqrt{I_m}}{1 + B_{DH} \alpha_i \sqrt{I_m}}$$

$$\alpha_H = 900 \text{ pm}$$

من أجل شاردة الهيدروجين نجد:

$$\log \gamma_{H^+} = -\frac{0.509(+1)^2\sqrt{0.02}}{1 + 3.28(900 \times 10^{-3})\sqrt{0.02}} = -\frac{0.0720}{1.4175} = -0.0507936$$

نعوض هذه القيمة في علاقة pH أعلاه فنجد:

$$pH = -(log \gamma_{H^+} + log[H^+]) = -(-0.0508) + 7log10 = 0.0508 + 7 = 7.05$$

حيث أن تراكيز كل من شوارد الهيدروجين  $H^+$  والهيدروكسيد  $OH^-$  الناتجة عن تفكك الماء هي قليلة جداً مقارنة بتراكيز شوارد الصوديوم  $Na^+$  والكلوريد  $Cl^-$ ، لذلك تم تجاهلها في حساب القوة الشاردية.

هذه النتيجة منطقية، حيث تؤدي إضافة كلوريد الصوديوم إلى تراجع في تراكيز شوارد الهيدروجين (انخفاض معامل فعاليتها عن الواحد) وبالتالي يحصل ارتفاع طفيف في pH الوسط. لاحظ أن كلوريد الصوديوم ناتج عن تفاعل حمض قوي  $HCl$  مع أساس قوي  $NaOH$ ، لذلك من المنطقي ألا يؤثر وجوده على حموضة الوسط.



### مثال غير محلول (12)

هذا المثال يختبر مدى تعلمك إيجاد pH كهربي بتطبيق علاقة ديبي هيوكل.

زمن الحل: 15 دقيقة كحد أقصى الزمن الإمتحاني: 20 دقيقة كحد أقصى

استخدم الفعالية لحساب pH محلول كهربي لـ كلوريد الصوديوم  $NaCl$  تركيزه (0.020 M) علماً أن:  $\alpha_H = 900 pm$

الحل:

$$pH = 7.047$$



### ماذا كانت؟

(دُرست في كيمياء التيرموديناميك والمحاليل)

قانون هنري Henry's Law

قانون هنري هو أحد قوانين الغازات التي صاغها ويليام هنري في عام 1803 وينص على: عند درجة محددة من الحرارة، تتناسب كمية الغاز المغطى الذائب في نوع معين وحجم محدد من السائل مع الضغط الجزئي لذلك الغاز في التوازن مع هذا السائل.

ويعبر عنه بطريقة ثانية:

إن قابلية ذوبان الغاز في السائل تتناسب بشكل مباشر مع الضغط الجزئي للغاز فوق السائل:

$$C = kP_{gas}$$

حيث  $C$  قابلية ذوبان الغاز Solubility of gas عند درجة حرارة محددة وضمن محل (مذيب) محدد، تحدد واحدة بالمولارية M أو بوحدة ml غاز في لتر محل.

بينما يمثل  $k$  ثابت قانون هنري وغالباً ما تحدد واحدة بـ M/atm. أما  $P_{gas}$  فهو الضغط الجزئي للغاز ويقاس غالباً بوحدة atm.

### تطبيقات قانون هنري Application of Henry's law:

- يعمل قانون هنري فقط إذا كانت الجزيئات في حالة توازن.
- لا يعمل قانون هنري مع الغازات ذات الضغط العالي.

### على سبيل المثال:

يصبح غاز الآزوت  $N_2$  عند الضغط العالي قابلاً للذوبان، فيصبح ضاراً للغاية عندما يكون في مصدر الدم).  
• لا يعمل قانون هنري إذا كان هناك تفاعل كيميائي بين المذاب والمذيب.

### على سبيل المثال:

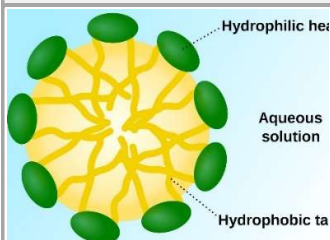
يتفاعل غاز كلور الماء  $HCl$  مع الماء عن طريق تفاعل تفكك Dissociation reaction لتوليد شوارد  $H_3O^+$  وشوارد الكلوريد  $Cl^-$ . أي لا تبتعد المحاليل الكهليلية عن تحقيق قانون هنري كما ذكرنا في مثال انحلال غاز كلور الهيدروجين.

هذه الفقرة خاصة بمفردات درستها سابقاً وتحتاجها الآن ولاحقاً



## الكيمياء في حياتنا اليومية (مطالعة)

### كيف يعمل الصابون How Soap is work



الصابون عبارة عن أملاح الصوديوم أو البوتاسيوم للأحماض الدهنية، يتم إنتاجها من التحلل المائي للدهون في تفاعل كيميائي يسمى التصبن Saponification. الصابون منظم ممتاز بسبب قدرته على العمل كعامل استحلاب emulsifying agent، حيث أن المستحلب قادر على تشتيت سائل إلى سائل آخر غير قابل للامتزاج.

يتكون الصابون من جزيئات لها "رأس" محب للماء (Hydrophilic) وسلسلة طويلة كارهة للماء (Hydrophobic).

عندما يضاف الصابون إلى الماء، تنضم سلاسل طويلة من جزيئاته الكارهة للماء إلى جزيئات الزيت (حيث أن الزيت لا يمتزج بالماء بالحالة الطبيعية)، بينما تذهب الرؤوس المحبة للماء إلى الماء بسبب قطبية الماء، مما يؤدي لتشكيل مستحلب من الزيت في الماء، وهذا يعني أن جزيئات الزيت أصبحت معلقة في الماء وتتحرك مع القماش مع الشطف حيث تتم إزالة المستحلب وبالتالي تتم إزالة الأوساخ المعلقة ضمنه لتكتمل عملية التنظيف.



لا شيء يولد من عدم، وكذلك المعرفة



## الكيمياء في حياتنا اليومية (مطالعة)

### المواد الحافظة الغذائية

#### Food Preservatives

أحياناً نقرأ المكونات الموجودة على زجاجة الكاتشب Ketchup أو المربيات Jams أو المخللات Pickles، ونتفاجأ برؤية قائمة لا تنتهي من المواد الكيميائية.

### ما هي هذه المواد؟

هذه المواد الكيميائية تسمى المواد الحافظة الغذائية Food Preservatives، والتي تعمل على تأخير نمو الكائنات الحية الدقيقة في الأطعمة.

لا تحظر المواد الحافظة الكيميائية للأغذية نمو البكتيريا والفيروسات والفطريات فحسب، بل تمنع أيضاً أكسدة الدهون المسؤولة عن جعل الأطعمة فاسدة. المواد الحافظة الكيميائية الأكثر شيوعاً هي بنزوات الصوديوم وحمض السوربيك sorbic acid وأملاح البوتاسيوم والكالسيوم والصوديوم، إضافة لأملاح النيتروز التي تلعب دوراً حافطاً أيضاً.



لا شيء يولد من عدم، وكذلك المعرفة

## المفاهيم الأساسية للمحاضرة والموجز

### Key Concepts and Summary

في محاضرة اليوم تناولنا المحاليل الكهرليتيّة بتراكيبها الشاردية مجتمعة، وتعرفنا على المحاليل الكهرليتيّة التي تحتوي على كهرليت واحد أو المحاليل التي تحوي على أكثر من كهرليت، وقمنا بدراسة أهم الكميات الكهربائية لها انطلاقاً من الكمون الكيمائي والكهربائي، مروراً بمعاملات الفعالية الشاردية المتوسطة، وحسبنا أيضاً التراكيز المولية الشاردية المتوسطة.

كما تعرفنا على القوة الشاردية للمحاليل الكهرليتيّة، ووجدنا أن أغلب العلاقات في دراسة المحاليل الكهرليتيّة تعتمد على التراكيز المولالية سواء للمحلول أو للشوارد المكونة له، ووجدنا أن المقادير التي تتعلق بالشوارد المنفصلة مثل معامل الفعالية الشاردي لا يمكن قياسها تجريبياً، هل تذكر لماذا؟

وتطرقنا لنظرية ديبي هيوكل وأهم أشكالها، وحددنا المجالات التي تستخدم فيها (حدود القوة الشاردية)، وأعطينا تطبيقات عملية عليها، حيث في هذه التطبيقات يمكن استخدام علاقة ديبي هيوكل، فشرحنا بدايةً من خلال فقرة "ماذا كانت" انحلالية الأملاح وتطرقنا للطرق المستخدمة في تحديدها، وكيف تؤثر الشاردة المشتركة على الانحلالية، ثم انتقلنا بعد ذلك لأمثلة محلولة توضح كيفية تطبيق ديبي هيوكل من أجل حساب انحلالية ملح كتطبيق أولي لهذه النظرية، ثم بينا بمثال توضيحي كيف يمكن حساب pH محلول من خلال حساب معامل الفعالية الشاردية وفق ديبي هيوكل بعد إيجاد القوة الشاردية للمحلول كتطبيق ثان لها.

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 2025/06/11 ستتعرف إلى عناوين متعددة منها:

✓ تعريف الناقلية الكهربائية وطرائق قياسها.

أعدت هذه المحاضرة وفق قواعد الجودة العالمية لمناهج التدريس، كما تم الاستعانة في إعداد هذه المحاضرة بميراند وجامعة كاليفورنيا (California Univ) وجامعة اوتاه (Utah Univ) وجامعة DePaw في الولايات المتحدة.

د. سعود عبد الحليم كده



مكتبة  
A to Z