كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثالثة**

المادة : كيمياء فيزيائية٤

المحاضرة : السابعة/نظري/ د. سعود

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

2025

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

المحاضرة السابعة **قســـــم الكيمياء** السنة الثالثة - الفصل الثاني 2025 - 2024	**الكيمياء الفيزيائية IV** **الفصل الثالث** **الناقلية الكهربائية** Electrical Conductivity	**الأربعاء: 11/06/2025** د. سعود عبد الحليم كده PHYSICAL CHEMISTRY IV 2024-2025 (Dr. Saud KEDA)

تتضمن هذه المحاضرة:
4672 كلمة تشمل: *26957* حرف موزعة ضمن: *17* صفحة

محتوى الفصل الثالث

في نهاية هذا الفصل ستكون قادراً على فهم واستيعاب:

- الناقلية الكهربائية مفهومها وطرائق القياس.
- فهم طبيعة العلاقة بين الناقلية الكهربائية ومعاملات التوزع ولزوجة الماء
- التعرف على الأقطاب المرجعية والمساعدة.

في المحاضرة الماضية تطرقنا لبعض التطبيقات الهامة لعلاقة ديباي هيوكل في حساب انحلالية ملح، وفي حساب pH محلول عن طريق معرفة معاملات الفعالية، واليوم سنكمل في خاصة مهمة للمحاليل الكهرليتية ضمن فصل جديد وهي خاصية **الناقلية الكهربائية**.

تعتبر خاصية النقل الكهربائي من أهم خصائص المحاليل الكهرليتية التي تعطيها دوراً هاماً في العديد من العمليات الحيوية.

الصفحة	المحتوى
113	**الناقلية الكهربائية.**
113	الشوارد في المحاليل المائية.
115	الكهرليتات، التشرد والناقلية.
115	**طرق قياس الناقلية الكهربائية.**
116	الطريقة الخطية.
117	الطريقة شبه الخطية.
118	طريقة معامل الانتشار.
118	**تعويض درجة الحرارة.**
119	طريقة التعويض غير الخطي لدرجة الحرارة.
119	طريقة التقريب الخطي.
119	**الناقلية المولية.**
120	قانون كولراوش للكهرليتات القوية (الناقلية المقيدة).
121	قانون كولراوش للهجرة المستقلة للشوارد.
121	**الناقلية الكهربائية اعتماداً على معامل الانتشار.**

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

Telegram @saudkeda2

الهدف التعليمي من المحاضرة السابعة

في نهاية هذا المحاضرة ستكون قادر على:

- ✓ تعريف الناقلية الكهربائية وطرائق قياسها.
- ✓ استخدام معاملات الانتشار في حساب الناقلية من خلال معادلة نيرنست -أينشتاين.
- ✓ تعريف الناقلية المولية والناقلية المكافئة.
- ✓ استخدام معاملات الانتشار في حساب الناقلية من خلال معادلة نيرنست - أينشتاين.
- ✓ فهم طبيعة العلاقة بين الناقلية الكهربائية ومعاملات التوزع ولزوجة الماء
- ✓ استخدام العلاقة الخطية والغير خطية في تعويض درجة الحرارة واللزوجة وكيفية الانتقال بينهم.

جميع الحقوق محفوظة لأصحابها من حيث الاقتباس والصور على الشبكة العنكبوتية

تختلف الناقلية الكهربائية باختلاف الكهرليت المستخدم

III-1 - الناقلية الكهربائية Electrical Conductivity

المقاومة الكهربائية Electrical resistivity والناقلية الكهربائية Electrical conductivity (التوصيل)، هي خواص مهمة للمواد، فهناك مواد مختلفة تمتلك مقاومات وناقلية كهربائية مختلفة فيما بينها.

تعتمد الناقلية الكهربائية على خصائص النقل الكهربائي Electrical transport، حيث يمكن قياسها بتقنيات متعددة باستخدام مجموعة متنوعة من الأدوات، فإذا كانت الكهرباء تتدفق بسهولة من خلال مادة ما، فإن تلك المواد لها قدرة عالية على التوصيل الكهربائي، بعض المواد ذات الموصلية العالية تشمل النحاس Cu والألومنيوم *Al*.

بالمختصر:

"الناقلية الكهربائية هي مقياس لمدى سهولة تدفق الكهرباء عبر المادة"

هل هناك علاقة بين الناقلية الكهربائية والمقاومة الكهربائية؟

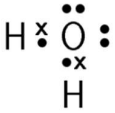
نعم، هناك علاقة تناسب عكسي بين الناقلية الكهربائية والمقاومة الكهربائية، فعندما تكون الناقلية الكهربائية منخفضة، تكون المقاومة الكهربائية عالية والعكس صحيح.

تحدث العديد من التفاعلات في الكيمياء وجميع التفاعلات البيولوجية (التفاعلات في النظم الحية Living systems) في الماء، فنقول إن هذه التفاعلات تحدث في محلول مائي Aqueous solution، حيث أن الماء له العديد من الخصائص الفريدة والوفيرة على الأرض، لهذه الأسباب تحدث التفاعلات في المحاليل المائية بشكل متكرر Frequently.

دعونا في بداية هذه المحاضرة نلقي النظر على الشوارد في المحاليل المائية والناقلية الكهربائية.

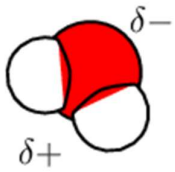
III-1 -1- الشوارد في المحاليل المائية Ions in Aqueous Solutions

لنبدأ من مفهوم التفكك في الماء Dissociation in Water، كما تعلم فإن الماء عبارة عن جزيء قطبي، فلو مثلنا جزيئة الماء حسب لويس نجد الشكل المرفق المجاور:



ستلاحظ أن هناك الكترونين من أزواج الإلكترون التي لا تشارك في الترابط (يشار لها بـ **x**).

أحد جوانب جزيء الماء لديه كثافة إلكترون أعلى من الجانب الآخر الذي يتم فيه ربط ذرات الهيدروجين، وبالتالي هذا الجانب أكثر سلبية، نقول إن هذا الجانب هو الجانب السلبي ويرمز له بدلتا سالب $\delta-$ والجانب الهيدروجيني هو الجانب الإيجابي ويرمز له بدلتا موجب $\delta+$.

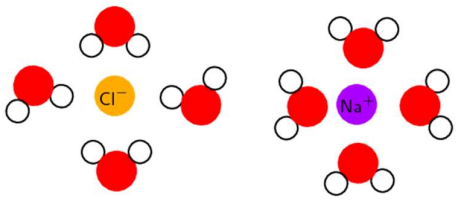


هذا يعني أن أحد أجزاء الجزيء له شحنة موجبة قليلاً (القطب الموجب) والجزء الآخر له شحنة سالبة قليلاً (القطب السالب).
يدعى مثل هذا الجزيء بـ ثنائي القطب Dipole، أي جزيء يملك قطبين كما هو موضح في المخطط المرفق أعلاه.

لنأخذ مثالاً ذكرناه سابقاً عن كهرليت يتفكك في الماء وهو كلوريد الصوديوم NaCl:

بسبب الطبيعة القطبية للماء Polar Nature of water كما ذكرنا والتي تسمح للمركبات الشاردية بالانحلال (الذوبان) فيه، وفي حالة كلوريد الصوديوم (NaCl) في مثالنا هذا، تنجذب شوارد الصوديوم الموجبة Na^+ إلى القطب السالب لجزيء الماء، في حين تنجذب شوارد الكلوريد السالبة Cl^- إلى القطب الموجب لجزيء الماء.

عندما يتم إذابة كلوريد الصوديوم في الماء، تكون جزيئات الماء القطبية قادرة على العمل بين الشوارد الفردية في الشبكة البلورية Crystal lattice للملح، حيث تحيط جزيئات الماء بشوارد الكلوريد السالبة وشوارد الصوديوم الموجبة وتسحبها بعيداً إلى المحلول، تسمى هذه العملية **التفكك أو الانحلال**.
لاحظ أن الجانب الموجب لجزيء الماء سوف ينجذب إلى شاردة الكلور السالبة والجانب السالب لجزيء الماء إلى شاردة الصوديوم الموجبة، حيث تتوضح هذه العملية وفق المخطط البسيط التالي:



نقول إن عملية انحلال المادة حصلت عندما تتفكك المادة أو تذوب، إذاً يمكن تعريف الذوبان Dissolving بأنهُ:

"تغيير فيزيائي يحدث ويمكن عكسه Reversed عن طريق تبخير الماء Evaporating"

يعبر عن انحلالية كلوريد الصوديوم وفق المعادلة التالية:

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

تذكر أن بعض المركبات الجزيئية Molecular substances مثل المركبات التساهمية، يمكن أن تذوب أيضاً ولكن لا تتفكك إلى شوارد، وكمثال عليها الغلوكوز الذي درستهُ في التجربة العملية السابقة:

$$C_6H_{12}O_6\ (s) \rightarrow C_6H_{12}O_6\ (aq)$$

هناك بعض الاستثناءات Exceptions للمركبات التساهمية، مثل جزيء كلور الهيدروجين الغازي الذي أشرنا له بمحاضرة سابقة، حيث ينحل في الماء إلى الشوارد المكونة له، والسبب في ذلك أن هذا الجزيء يمتلك روابط تساهمية مع صفة قطبية، لذلك يصنف ضمن المركبات التساهمية القطبية Polar covalent substances، حيث يتفكك وفق ما يلي:

هل تعلم؟

الماء Water

نادراً ما يكون الماء نقياً. وبسبب بنية جزيء الماء يمكن أن تذوب المواد فيه بسهولة.
هذا مهم للغاية لأنه إذا لم يكن الماء قادراً على القيام بذلك فلن تكون الحياة ممكنة على الأرض.
في الأنهار والمحيطات على سبيل المثال، إن الأكسجين المنحل يعني أن الكائنات الحية (مثل الأسماك) قادرة على التنفس Breath.
أما بالنسبة للنباتات، تتوفر العناصر الغذائية المنحلة في شكل يمكن أن تمتصه هذه النباتات وتتغذى عليه.
أما في جسم الإنسان، الماء قادر على نقل المواد المذابة من جزء من الجسم إلى آخر والحفاظ على جميع الوظائف بحالة عمل جيدة، حيث تصل نسبة الماء في جسم الإنسان حتى **70%**.

تذكر هذا

التفكك Dissociation:
التفكك هو عملية عامة يتم فيها فصل المركبات الشاردية إلى شوارد أصغر، وتكون عادةً هذه العملية قابلة للعكس Reversible manner.

$$HCl(g) + H_2O\ (l) \rightarrow\ H_3O^+(aq) +\ Cl^-(aq)$$

III-1 -2- الكهرليتات، التشرد والناقلية

Electrolytes, ionization and conductivity

علمنا أن الماء هو جزيء قطبي وأنه يمكن إذابة المواد الشاردية في الماء، عندما تكون الشوارد موجودة في الماء يكون الماء قادراً على توصيل الكهرباء، هذا المحلول يعرف باسم **الكهرليت**.

نظراً لأن الكهرليتات تتكون عموماً من الشوارد في المحلول، لذلك تعرف أيضاً باسم **المحاليل الشاردية** Ionic solutions.

وكما ذكرنا في محاضرات سابقة، فإن الكهرليت القوي هو الذي توجد فيه الكثير من الشوارد في المحلول، على عكس الكهرليت الضعيف الذي تتواجد فيه كمية محددة من الشوارد في المحلول، لذلك:

- الكهرليتات القوية هي موصلات جيدة للكهرباء Good Conductors.
- الكهرليتات الضعيفة هي موصلات ضعيفة للكهرباء Weak Conductors.
- بالنسبة للمحاليل الغير كهرليتية Non-Electrolytes فإنها لا توصل الكهرباء على الإطلاق.

الناقلية الكهربائية Electrical conductivity **في المحاليل المائية**

هي مقياس لقدرة الماء على نقل التيار الكهربائي، فكلما زاد عدد الشوارد في المحلول ازدادت الناقلية وكلما كان المحلول كهرليت أقوى Strong Electrolyte.

ما هي العوامل التي تؤثر على الناقلية الكهربائية؟

تتأثر الناقلية الكهربائية بالعوامل التالية:

- **تركيز الشوارد في المحلول:** حيث كلما زاد تركيز الشوارد في المحلول ازدادت الناقلية الكهربائية.

- **نوع المادة المنحلة في الماء:** فالكهرليتات القوية (مثل نترات البوتاسيوم KNO_3)، أو الكهرليتات الضعيفة (مثل حمض الخل CH_3COOH) أو الغير كهرليتات (مثل السكر أو الكحول أو الزيت)، ستؤثر على الناقلية الكهربائية للماء، لأن تركيز الشوارد في كل حالة سيكون مختلف، حيث تشكل الكهرليتات القوية الشوارد بسهولة، بينما تتشكل الشوارد من الكهرليتات الضعيفة بصعوبة، فيما لا تستطيع الغير كهرليتات تشكيل الشوارد في الماء.

- **درجة الحرارة**: تؤثر درجة الحرارة في الناقلية الكهربائية للكهرليت، فكلما كان الكهرليت أكثر دفئاً كلما ارتفعت قابلية ذوبان المادة (انحلالها)، وبالتالي ارتفعت الناقلية الكهربائية للمحلول.

سننتقل الآن للدراسة الرياضية للناقلية الكهربائية للكهرليتات، من خلال التعرف على أهم طرق قياس الناقلية الكهربائية.

III-2 - طرق قياس الناقلية الكهربائية

Methods of Electrical conductivity calculation

تعد الناقلية الكهربائية (**EC**) أو ما يسمى النقل المحدد Specific conductance في بعض المراجع، علامة مفيدة لجودة الماء، وهناك العديد من الطرق المستخدمة لقياس الناقلية الكهربائية:

تذكر هذا

الانحلال Dissolution:
الانحلال أو الذوبان Dissolving هي العملية التي تنقسم فيها البلورات الشاردية Ionic Crystals إلى شوارد في الماء.

الحلمهة Hydration:
الحلمهة أو الترطيب هي العملية التي تصبح الشوارد فيها محاطة بجزيئات الماء.

الكهرليت Electrolyte:
هو المادة التي تحتوي على شوارد حرة وتتصرف كوسط ناقل للكهرباء Electrically-conductive medium.

الراسب Precipitate:
هو المادة التي تتشكل في المحلول خلال تفاعل كيميائي.

الناقلية الكهربائية في المحاليل المائية
Electrical Conductivity
هي مقياس لقدرة الماء على نقل التيار الكهربائي، فكلما زاد عدد الشوارد في المحلول ازدادت الناقلية وكلما كان المحلول كهرليت أقوى Strong Electrolyte.

من المحاضرة السابقة
ملاحظات هامة حول نظرية ديباي هيوكل
تستند نظرية ديباي هيوكل إلى ثلاث فرضيات Assumption حول كيفية تصرف الشوارد في المحلول:

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

---

1. الطريقة الخطية Linear Method
2. الطريقة الشبه خطية Pseudo linear Method
3. الطريقة المعتمدة على معامل الانتشار Diffusion Coefficient(وهي الطريقة الافتراضية)

تعد أول طريقتين طرقاً تجريبية بسيطة تعتمد على القوة الشاردية، فيما تعد الطريقة الثالثة طريقة أكثر تقدماً More advanced وتعتمد على معاملات الانتشار.

دعونا نتطرق لهذه الطرق الآن بشيء من التفصيل:

III-2 -1- الطريقة الخطية Linear Method

تعتبر أبسط طريقة تجريبية، وتعتمد على العلاقة الخطية بين الناقلية الكهربائية والقوة الشاردية لمحلول الكهرليت(I)، حيث يعبر عن العلاقة بينهما وفق ما يلي:

$$EC\ \ (\mu s/cm) = 6.2 \times 10^4 \times I\ (mol/L) \qquad \text{(III-1)}$$

ويمكن أن تكتب بالشكل التالي كمعكوس للمعادلة أعلاه:

$$I\ (mol/L) = 1.6 \times 10^{-5} \times EC\ \ (\mu s/cm) \qquad \text{(III-2)}$$

تستخدم هذه الطريقة للحصول على رقم تقريبي Rough number للقوة الشاردية، من معرفة قيم الناقلية الكهربائية (EC) التي تعتبر سهلة القياس، لكننا سنمضي في الاتجاه المعاكس:

إن القوة الشاردية(I) التي تدخل في المعادلتين أعلاه، تتحدد بدقة من تكوين المحلول الكهرليتي وفق المعادلة (II-53) التي تطرقنا لها في المحاضرة السادسة:

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

حيث تمثل مجموع كل الشوارد باستخدام التركيز المولري M أو المولالي m (التركيزين نفس القيمة لأن المحل هو الماء).

في كل الأحوال نحن نقوم بحساب القوة الشاردية، لأنها تدخل في حساب معامل الفعالية والفعالية كما وجدنا في المحاضرة السابقة، نتيجة تفاعل شاردة –شاردة (كما وجدنا في تطبيق ديباي هيوكل).

هناك أيضاً علاقة خطية بسيطة بين الناقلية الكهربائية والـ (TDS).

فهل تعلم ماذا يعني هذا المصطلح؟

TDS:

هو اختصار الجملة Total dissolved Salts وتعني الأملاح الكلية المنحلة، وهي تقيس كل المواد المنحلة في الماء التي يمكنها عبور فلتر صغير Small Filter من قياس ($2\mu m$).

أي يمكن التعبير عنها بالعلاقة:

$$TDS = \sum Cations + \sum Anions \qquad \text{(III-3)}$$

يتم عرض قيم TDS في أجهزة القياس بواحدة mg/L أو (ppm)، وبما أن TDS تعبر عن الأملاح غير العضوية، لذلك غالباً ما تكون مؤشر عن الملوحة Salinity.

ماذا تلاحظ؟

تعتمد كل من المقادير الثلاث: الناقلية الكهربائية، TDS، والقوة الشاردية على تركيز جميع الشوارد المنحلة في المحلول المائي، ووفقاً لذلك فهي ترتبط فيما بينها.

على سبيل المثال:

ترتبط الناقلية الكهربائية EC وTDS فيما بينهما بالعلاقة الخطية التجريبية التالية:

$$TDS\ \left(\frac{mg}{l}\right) = CF \times EC\ \ (\mu s/cm) \qquad \text{(III-4)}$$

حيث **CF** اختصار conversion factor وتعني معامل تحويل، وتكون قيمتهُ بين (0.55) و (0.70).

من ناحية أخرى هناك قاعدة بسيطة تربط الواحدة هي:

$$2\mu s/cm \approx 1ppm\ \ (mg/L) \qquad \text{(III-5)}$$

كما أن هناك علاقة تجريبية Empirical formula أخرى تربط القوة الشاردية بالملوحة TDS:

$$I\ (mol/L) = 2.5 \times 10^{-5}\ \times\ TDS\ (mg/L) \qquad \text{(III-6)}$$

أخيراً وليس آخراً، تعتبر الـ TDS مؤشراً جيداً للتحقق من صحة تحليل عينة الماء.

III-2 -2- الطريقة شبه الخطية Pseudo Linear Method

تعتمد الطريقة شبه الخطية أيضاً على القوة الشاردية لمحلول الكهرليت ***I***، فوفقاً لسبوسيتو Garrison SPOSITO الذي انتهج نتائج ماريون وبوبكوك Marion and Babcock، فإن العلاقة بين الناقلية الكهربائية **EC** والقوة الشاردية ليست خطية Non-linear:

$$logI\ = 1.159 + 1.009\ logEC \qquad \text{(III-7)}$$

وذلك من أجل القوة الشاردية:

$$\boldsymbol{I} \leq 0.3\ mol/L$$

في هذه المعادلة (III-7) يعبر عن واحدة القوة الشاردية بـ (mmol/L=mM) وواحدة الناقلية الكهربائية **EC** بـ (dS/m) والتي تختلف بشكل كبير عن الوحدات في المعادلة (III-1) في الصفحة 116، حيث يمكن إعادة ترتيب المعادلة (III-7) بشكل مشابه للمعادلة (III-2) وذلك خطوة بخطوة:

بقسمة طرفي المعادلة (III-7) على 1.009 نجد:

$$\frac{logI}{1.009} = \frac{1.159}{1.009} + \frac{1.009\ logEC}{1.009}\ \rightarrow 0.991\log(I\ mM) = 1.149 + \log\left(EC.\frac{dS}{m}\right)$$

بإعادة الترتيب نجد:

$$\log\left(EC.\frac{dS}{m}\right)\ = 0.991\log(I\ mM) - 1.149$$

وبما أن المعادلة تحتوي على واحدات للقوة الشاردية والناقلية تختلف عن الواحدات في المعادلة (III-2)، لذلك نقوم بتحويل الواحدات وفق ما يلي:

$$\log(10^{-3}EC.\frac{\mu S}{cm})\ = 0.991\log(10^{3}I\ M) - 1.149$$

$$\log\left(EC.\frac{\mu S}{cm}\right) + log10^{-3} = 0.991[log10^{3} + \log(I\ M)] - 1.149$$

$$\log\left(EC.\frac{\mu S}{cm}\right) - 3 = 0.991[3 + \log(I\ M)] - 1.149$$

$$\log\left(EC.\frac{\mu S}{cm}\right) = 4.824 + \log(I\ M)^{0.991}$$

حيث ينتج عن ذلك المعادلة التالية:

$$EC_{(\mu S/cm)} = 6.67 \times 10^{4} \times [I_{(mol/L)}]^{0.991} \qquad \text{(III-8)}$$

وبما أن:

$$(I^{0.991} \approx I)$$

لذلك فإن هذه المعادلة مشابهة للمعادلة (III-1)، وهذا هو السبب في تسمية هذه الطريقة بالطريقة شبه الخطية.

هـــــــــــام:
نظراً لأن المعامل ($6.67x10^4$) في المعادلة (III-8) أكبر قليلاً من المعامل ($6.2x10^4$) في المعادلة (III-1)، فإن الناقلية الكهربائية وفق الطريقة الشبه خطية تزيد قليلاً عن الناقلية الكهربائية المحسوبة وفق الطريقة الخطية.

III-2 -3- طريقة معامل الانتشار Method based on Diffusion coefficient

تؤسس علاقة نيرنست أينشتاين للعلاقة الفيزيائية بين الناقلية المولية المحددة ($\Lambda^{\circ}_{m,i}$) Molar limiting conductivity ومعامل التوزع(D_i) للشاردة المعطاة (i)، وقد اعتمد ابيلو Appelo هذه الفكرة للاستخدام العملي Practical use:

$$EC = (\frac{F^2}{RT}) \sum_i D_i Z_i^2 (\gamma_i)^{\alpha} C_i \qquad \text{(III-9)}$$

Z_i عدد الشحنة للشاردةi.

T درجة الحرارة المطلقة وتقاس بالكالفن.

F ثابت فراداي وتساوي قيمته F=9.6485x10^4 C/mol.

D_i معامل التوزع للشاردةi ويقاس بواحدة الـ m^2/s.

وسنتطرق لها ثانيةً بعد التعرف على بعض المفردات.

ذكرنا سابقاً أن الناقلية الكهربائية تتأثر بدرجة الحرارة، السؤال هنا:

كيف تصبح قيمة هذه الناقلية وفق درجة الحرارة؟

إن معظم الأجهزة التي تتعامل بالناقلية الكهربائية تقيس الناقلية الكهربائية وفق الدرجة 25°C، فكيف يحول البرنامج ضمنها الناقلية المأخوذة عند درجة الحرارة التي تقوم بالقياس أنت عندها (درجة حرارة المحلول) إلى قيمة الناقلية الموافقة للدرجة 25°C والتي تقرأها على الشاشة؟

في هذه الفقرة ستتعلم كيف يحصل ذلك.

III-3 - تعويض درجة الحرارة Temperature compensations $EC \Rightarrow EC_{25}$

إن الناقلية الكهربائية لمعظم المياه الطبيعية Natural water بما فيها مياه المحيطات تزداد بنسبة (**1-3**%) مع كل ازدياد في درجة الحرارة مقدارها درجة سيليزيوس مئوية واحدة (**1**°C)، وإن قيم الناقلية الكهربائية المقاسة في الأجهزة

تشير في العادة للدرجة (25°C)، ويتم غالباً الإشارة لها بـ($\boldsymbol{EC_{25}}$)، لهذا الغرض، يحول البرنامج الناقلية الكهربائية المقاسة$\boldsymbol{EC}$ (من أجل درجة حرارة محددة **T**) إلى القيمة$\boldsymbol{EC_{25}}$، وذلك وفق إحدى الطريقتين التاليتين:

III-3 -1- طريقة التعويض الغير خطي لدرجة الحرارة Non-linear T Compensation

تعتمد هذه الطريقة على العلاقة الفيزيائية بين الناقلية الكهربائية ومعامل الانتشار ولزوجة الماء Viscosity of water، وذلك وفق العلاقة التالية:

$$EC_{25} = 1.125 \times 10^{-A/B} \times EC \qquad \text{(III-10)}$$

حيث تحتوي هذه المعادلة على متغيرين A وB ويعبر عنهما وفق ما يلي:

$$\boldsymbol{A} = 1.37023(T-20) + 8.36 \times 10^{-4}(T-20)^2 \qquad \text{(III-10-a)}$$
$$\boldsymbol{B} = 109 + T \;\; ; \;\; T(^0C) \qquad \text{(III-10-b)}$$

III-3 -2- طريقة التقريب الخطي Linear Approximation

بدلاً من النهج العام في المعادلة (III-10)، تستخدم الصيغ الخطية على نطاق واسع، حيث يتم الحصول على أكثر أنواع التعبير الخطي شيوعاً من المعادلة (III-10) عن طريق توسيع سلسلة تايلور.

$$EC_{25} = EC/[1 + a(T-25)] \qquad \text{(III-11)}$$

حيث: $a = 0.020^{\circ}C^{-1}$

ملاحظـــــــة هامة:

وردت خلال مناقشتنا بعض الواحدات المعبرة عن الناقلية، وفيما يلي طرق التحويل بينها:

$$1\ mS/m = 10\mu S/cm$$
$$1\ dS/m = 1000\mu S/cm$$
$$1\ dS/m = 1mS/cm$$

III-4 - الناقلية المولية Molar Conductivity

الناقلية الكهربائية($\boldsymbol{EC}$) هي متغير سهل القياس بشكل دقيق، يوجد مجموعة متنوعة من الطرق لقياس الناقلية الكهربائية، ولكن أغلبها هي تقريبية بحدها العام.

لنتعرف في هذه الفقرة على بعض المفاهيم الأساسية:

❖ **الناقلية الكهربائية** Electrical conductivity:

يرمز لها بـ(EC) وتقاس بواحدة (S/m) أو ($\mu S/cm$).

❖ **الناقلية المولية** Molar conductivity:

يرمز لها بـ(Λ_m) وتعرف بأنها ناقلية محلول مائي تركيزه (1M) موضوع بين مسريين المسافة بينهما (1 cm)، وتعطى بالعلاقة التالية:

$$\Lambda_m = EC/c \qquad \text{(III-12)}$$

وتقاس بواحدة ($S.cm^2.mol^{-1}$)، حيث تشير($\boldsymbol{c}$) للتركيز المولي للكهرليت.

❖ **الناقلية المكافئة** Equivalent conductivity:

يرمز لها بـ($\boldsymbol{\Lambda_{eq}}$) وتشير للتركيز النظامي للمحلول (بدلاً من التركيز المولي)، وتوضح الحقيقة المتمثلة في أن الشوارد ذات الشحنة الأكبر تكون قادرة على نقل المزيد من الشحنات (ناقلية أكبر)، وتعطى بالعلاقة التالية:

$$\Lambda_{eq} = \Lambda_m/|Z| \qquad \text{(III-13)}$$

تقاس الناقلية المكافئة بواحدة ($S.cm^2.eq^{-1}$)، حيث تشير Z للشحنة الكهربائية.

وهذا ينتج أن النظامية (التركيز النظامي) Equivalent concentration يساوي:

$$c_{eq} = |Z|c \qquad \text{(III-14)}$$

فتصبح الناقلية المكافئة في المعادلة (III-13):

$$\Lambda_{eq} = EC/c_{eq} \qquad \text{(III-15)}$$

لنناقش الآن بعض القوانين المتعلقة بهذه المفاهيم.

III-4 -1- قانون كولراوش للكهرليتات القوية (الناقلية المقيدة)

Kohlrauch's law for strong electrolyte (Limiting conductivity)

كما ذكرنا فإن الكهرليتات القوية (على عكس الكهرليتات الضعيفة) هي الأملاح والأحماض والأسس التي تنفصل تماماً إلى شواردها، بالنسبة للكهرليتات القوية، قد يتوقع المرء وجود علاقة خطية بين الناقلية الكهربائية($\boldsymbol{EC}$) والتركيز Concentration.

على سبيل المثال:

$$\boldsymbol{EC} = constant \times c$$

حيث تعمل الناقلية المولية($\boldsymbol{\Lambda_m}$) كثابت تناسبي Proportionality constant، لكن الأمر أن الطبيعة ليست بهذه البساطة، و($\boldsymbol{\Lambda_m}$) ليست ثابتة، وإنما تتناقص Diminishes عندما تزداد (**c**).

منذ ما يقرب من 100 عام، استنتج كولراوش من البيانات التجريبية "قانون الجذر التربيعي":

$$\Lambda_{eq} = \Lambda^{\circ}_{eq} - K\sqrt{c_{eq}} \qquad \text{(III-16-a)}$$

حيث K ثابت كولراوش، وفي حالة الناقلية المولية:

$$\Lambda_m = \Lambda^{\circ}_m - K'\sqrt{c} \qquad \text{(III-16-b)}$$

حيث: $K' = K/|Z|^{1.5}$

هذه العلاقة صالحة للكهرليتات القوية عند تراكيز منخفضةLow concentrations، أي في المجال ($c \leq 0.1M$).

حيث تعتمد قيمة **K** على نوع الكهرليت، وقد تم تقديم شرح نظري لاعتماد الجذر التربيعي لـ **c** بواسطة ديباي وهيوكل واونسيجر Onsager بعد حوالي 50 عام.

دعونا نتعرف على مصطلح الناقليات المقيدة (المحددة):

الناقليات المقيدة Limiting Conductivities:

في الحالة الخاصة جداً من التركيز الصفري، أي عندما يتناهى التركيز للصفر ($c \to 0$)، أي التمديد اللانهائي، تنطوي المعادلات السابقة على الشكل:

Λ°_{eq} $(S.cm^2.eq^{-1})$ الناقلية المكافئة المقيدة (III-17-a)

Λ°_{m} $(S.cm^2.mol^{-1})$ الناقلية المولية المقيدة (III-17-b)

هذه هي خصائص النقل الكهربائي الأساسية Basic Electro transport properties الوحيدة التي يمكن الوصول إليها تجريبياً لشاردة محددة.

III-4 -2- قانون كولراوش للهجرة المستقلة للشوارد
Kohlrauch's law of independent migration of ion

وفقاً لقانون الهجرة المستقلة هذا، يمكن التعبير عن الناقلية المولية المقيدة كمجموع مساهمات الشوارد الموجبة والشوارد السالبة:

$$\Lambda^{\circ}_{m} = v_{+}\Lambda^{+}_{m} + v_{-}\Lambda^{-}_{m} \quad \text{(III-18)}$$

حيث تمثل v_{+} وv_{+} المعاملات الستيكومترية (يمثل مجموعها عدد الشوارد في وحدة الصيغة).

بالنظر إلى تكوين المحلول المائي (المحلول الكهرليتي)، فإن المعادلة (III-18) تسمح لنا بحساب الناقلية الكهربائية EC كمجموع لجميع الشوارد المنحلة (i).

من أجل المحلول المثالي ($c \to 0$):

$$EC^{\circ} = \sum_i \Lambda^0_{m,i} c_i = \sum_i \Lambda^0_{eq,i} |z_i| c_i \quad \text{(III-19-a)}$$

من أجل المحلول الحقيقي:

$$EC = \sum_i \Lambda_{m,i} c_i = \sum_i \Lambda_{eq,i} |z_i| c_i \quad \text{(III-19-b)}$$

دعونا الآن نناقش طريقة قياس الناقلية الكهربائية اعتماداً على معاملات الانتشار.

III-5 - الناقلية الكهربائية اعتماداً على معامل الانتشار
Electrical conductivity based on Diffusion coefficient

قبل أن نخوض في التفاصيل:

هل تعلم ما هو معامل الانتشار؟

الانتشار Diffusion:

هو الحركة العشوائية للجسيمات عبر فضاء يحيط بها، وعادة ما يكون ذلك بسبب تدرج التركيز Concentration gradient، والانتشار عملية عفوية Spontaneous نتيجة الحركة الحرارية العشوائية Random بين جزيئين، ويعبر عنهُ بمعامل الانتشار (D).

تذكر هذا

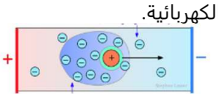
هل تتناقص الناقلية مع زيادة التراكيز؟

الناقلية تتناقص مع زيادة التراكيز نظرًا لأن الشوارد هي حاملات الشحن، فقد نتوقع أن تكون ناقلية الكهرليت متناسبة بشكل مباشر مع تركيزها في المحلول. لذلك إذا تم فصل الكهرليت تماماً فيجب أن تكون الناقلية متناسبة بشكل مباشر مع تركيز الكهرليت، لكن هذا السلوك المثالي لم يلاحظ أبداً، بدلاً من ذلك، تتناقص ناقلية الأنواع المختلفة من الكهرليتات مع زيادة التراكيز، **فلماذا يحصل هذا؟**

ينشأ تأثير ثانوي يعود إلى أن الشاردة عندما تهاجر عبر المحل، فإنه لا ترافقها سحابة مكافئة من الشاردة ذاتها.

بدلاً من ذلك، يتم الحصول على شوارد مضادة جديدة باستمرار على الحافة الأمامية للحركة Motion، في حين يتم ترك الشوارد المماثلة على الجانب الآخر. يستغرق تبديد الشوارد المعاكسة بعض الوقت.

لذلك يوجد دائماً المزيد من الشوارد المعاكسة على الحافة الخلفية. إن عدم تناسق المجال المعاكس الناتج ينتج تأثيراً مؤخراً على الشاردة المركزية (أي يلعب دور الإعاقة)، مما يقلل من معدل هجرة الشاردة وبالتالي يقلل من مساهمتها في الناقلية الكهربائية.



الناقلية المولية
Molar conductivity

ويرمز لها بـΛ_m وتعرف بأنها ناقلية محلول مائي تركيزه (1M) موضوع بين مسريين المسافة بينهما هي 1 cm.

وتعطى بالعلاقة التالية:

$$\Lambda_m = EC/c$$

III-5 -1- معادلة نيرنست أينشتاين Nernst-Einstein Equation

إن علاقة نيرنست أينشتاين تؤسس للعلاقة بين الناقلية المقيدة المولية $\Lambda^0_{m,i}$ ومعامل الانتشار D_i لأي شاردة معطاة (i).

$$D_i = \frac{RT}{Z_i^2 F^2}\Lambda^0_{m,i} \quad or \quad \Lambda^0_{m,i} = Z_i^2 D_i(\frac{F^2}{RT}) \qquad \text{(III-20)}$$

حيث D_i معامل الانتشار (التوزع) للشاردة i ويقاس بواحدة (m^2/s).

الهدف الآن هو استغلال هذه الطريقة لحساب الناقلية الكهربائية للمحاليل ذات التركيب القسري (الغير متحكم به).

III-5 -2- الناقلية الكهربائية للمحاليل المائية المثالية
Electro-conductivity of Ideal Aqueous Solutions

في حدود التخفيف اللانهائي (حيث يكون التفاعل بين الشوارد معدوماً) نحصل من المعادلة (III-19-a) على صيغة بسيطة تعتمد على معاملات الانتشار:

$$EC^\circ = \sum_i \Lambda^0_{m,i} c_i = (\frac{F^2}{RT})\sum_i D_i Z_i^2\, c_i \qquad \text{(III-21)}$$

في الحالة الواقعية للمحاليل غير المثالية تصبح الطريقة أكثر تفصيلاً لحدٍ ما، دعونا ندرس الفقرة التالية:

III-5 -3- الناقلية الكهربائية للمحاليل المائية الحقيقية (الغير مثالية)
Electro-conductivity of Real Aqueous Solutions (Non-Ideal)

معادلة نيرنست أينشتاين Nernst-Einstein مقيدة وصالحة فقط للناقليات المولية المقيدة($\Lambda^0_{m,i}$)، في المقابل تعتمد الناقلية الكهربائية للمحاليل المائية الحقيقية على الناقلية المولية $\Lambda_{m,i}$ حسب المعادلة التي ذكرناها فيما سبق (III-19-b):

$$EC = \sum_i \Lambda_{m,i} c_i \qquad \text{(III-19-b)}$$

ترتبط كلتا الكميتين في المعادلة بقانون الجذر التربيعي لـ كولراوش، لكن هذا القانون يتطلب معرفة الثابت **K** الذي يعتمد بشكل ما على نوع الكهرليت (وهو بالكاد متوفر في الجداول).

تم اقتراح بديل من قبل آبيلو Appelo الذي قام بإعادة ترتيب المعادلة السابقة إلى:

$$EC = \sum_i \Lambda^0_{m,i}\gamma_{corr} c_i \qquad \text{(III-22)}$$

حيث يتم وضع جميع الجوانب المتعلقة بالتفاعل الشاردي (تفاعل شاردة – شادرة) ضمن عامل التصحيح(γ_{corr}).

$$ln\gamma_{corr} \approx -K(/\Lambda^0_{m,i})|Z_i|^{1.5}\sqrt{I} \qquad \text{(III-23)}$$

حيث I القوة الشاردية.

هلا تلاحظ شيء؟

تذكر هذا

من المحاضرة السابقة TDS

هو اختصار الجملة: Total dissolved Salts وتعني الأملاح الكلية المنحلة، وهي تقيس كل المواد المنحلة في الماء التي يمكنها عبور فلتر صغير Small Filter من قياس ($2\mu m$).

من المحاضرات السابقة

ملاحظات هامة حول نظرية ديباي هيوكل

تستند نظرية ديباي هيوكل إلى ثلاث فرضيات Assumption حول كيفية تصرف الشوارد في المحلول:

4. تتفكك الكهرليتات (تنحل) بشكل كامل إلى شواردها في المحلول.
5. محاليل الكهرليتات ممددة للغاية، من مرتبة (0.01M).
6. في المتوسط، كل شاردة محاطة بشوارد الشحنة المعاكسة لها بما يشبه الغلاف الشاردي.

الناقلية المولية
Molar conductivity

ويرمز لها بـΛ_m وتعرف بأنها ناقلية محلول مائي تركيزه (1M) موضوع بين مسريين المسافة بينهما (1 cm)، وتعطى بالعلاقة التالية:

$$\Lambda_m = EC/c$$

وتقاس بواحدة: ($S.cm^2.mol^{-1}$)، حيث تشير c للتركيز المولي للكهرليت.

الناقلية الكهربائية
Electrical conductivity

ويرمز لها بـEC وتقاس بواحدة ($\mu S/cm$) أو (S/m).

إن معامل التصحيح لتفاعل شاردة – شاردة يشبه معامل الفعالية في علاقة ديباي هيوكل Debye-Hückel:

$$ln\gamma_i = -(ln10)AZ_i{}^2\sqrt{I} \quad \text{(III-24)}$$

حيث:

$$\boldsymbol{A} = 0.5085\ M^{-1/2}$$

لاحظ أننا استبدلنا معامل كولراوش **K** الغير متوفر بشكل واسع في الجداول، بمعامل الفعالية للشاردة($\boldsymbol{\gamma_i}$) الذي ينتمي للخصائص القياسية للجمل الثيرموديناميكية، وقيمهُ متوفرة لكل أنواع الشوارد والأنواع المائية.

الآن يمكننا كتابة المعادلة (III-22) رسمياً بالشكل التالي:

$$EC = \sum_i \Lambda^0_{m,i}(\gamma_i)^{\alpha} c_i \quad \text{(III-25)}$$

حيث:

$$\alpha = \frac{ln\gamma_{corr}}{ln\gamma_i} = \frac{K}{\Lambda^0_{m,i}(ln10)A|Z_i|^{0.5}} \quad \text{(III-26)}$$

وهي قيمة $\boldsymbol{\alpha}$ التي وردت في المعادلة (III-9) صفحة 118:

$$EC = (\frac{F^2}{RT})\sum_i D_i Z_i^2\ (\gamma_i)^{\alpha} C_i \quad \text{(III-9)}$$

الشيء الوحيد الذي نحتاجهُ هو قيمة ذكية للمتغير $\boldsymbol{\alpha}$ تجعلهُ كمية ثابتة إلى حد ما، فكيف ذلك؟

افترض آبيلو المتغير التالي من أجل المعادلة (III-26):

من أجل الحالة التي يكون فيها:

$$\boldsymbol{I} \leq 0.36\ |Z_i|$$

$$\boldsymbol{\alpha} = 0.6/|Z_i|^{0.5} = constant \quad \text{(III-27-a)}$$

أما فيما عد ذلك:

$$\boldsymbol{\alpha} = \sqrt{I}/|Z_i| \quad \text{(III-27-b)}$$

III-5 -4- الناقلية الكهربائية، معاملات الانتشار (التوزع)، ولزوجة الماء

EC, Diffusion Coefficients, and Viscosity of water

وجدنا في المحاضرة السابقة أن الناقلية الكهربائية للمحاليل المائية تزداد بشكل كبير مع ازدياد درجة الحرارة، حيث تزداد بمقدار($\boldsymbol{2}\mu S$) لكل ازدياد مقداره درجة (**1**°C).

من الناحية العملية هناك العديد من الصيغ التجريبية التي يمكن استخدامها لتحويل قيم الناقلية الكهربائية **EC** للقيم المرتبطة بدرجة الحرارة القياسية (25°C) كما وجدنا سابقاً.

السؤال هنا:

ماهي الفكرة الفيزيائية وراء هذه المعادلات التي وجدناها؟؟

تكمن الإجابة على ذلك في العلاقة الأساسية Fundamental relationship بين الناقلية الكهربائية ومعاملات التوزع Diffusion Coefficients ولزوجة الماء Viscosity of water.

بالمختصر:

ما هي المعادلات التي تربط بين هذه المقادير الثلاث؟

هناك معادلتان تربطان بين الكميات الفيزيائية الثلاث (EC، معامل الانتشار D، ولزوجة الماءη) هما:

- **معادلة آينشتاين نيرنست** Nernst-Einstein Equation:

$$\boldsymbol{EC \Leftrightarrow D}$$

حيث تنص معادلة آينشتاين نيرنست على علاقة التناسب بين الناقلية الكهربائية ومعاملات التوزع $\boldsymbol{D_i}$ للشوارد الذائبة:

$$EC = \left(\frac{F^2}{RT}\right) Dz^2c = const.\frac{D}{T} \qquad \text{(III-28)}$$

حيث:

F ثابت فراداي.

R ثابت الغازات العامة.

Z الشحنة الكهربائية للشاردة المدروسة.

C التركيز المولي للشاردة (i).

- **معادلة آينشتاين ستوكس** Stokes-Einstein Equation:

$$\boldsymbol{D \Leftrightarrow \eta}$$

تصف علاقة آينشتاين ستوكس العلاقة بين معامل التوزع واللزوجة**η**.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \qquad \text{(III-29)}$$

k_B ثابت بولتزمان.

$\boldsymbol{r}$ نصف القطر الهيدروليكي للشاردة المنتشرة، والدالةr نفسها غير ملائمة لاعتباراتنا هنا، حيث أنها تلغى إذا أخذنا بالاعتبار معامل التوزع واللزوجة عند درجتي حرارة T_2, T_1 .

$$\frac{D_1/T_1}{D_2/T_2} = \frac{\eta_2}{\eta_1} \qquad \text{(III-30)}$$

من ناحية ثانية، وفق المعادلة (III-28) فإن الناقلية الكهربائية EC تتناسب طرداً Directly proportional مع(D/T) حيث ينتج:

$$\frac{EC_1}{EC_2} = \frac{D_1/T_1}{D_2/T_2} = \frac{\eta_2}{\eta_1} \qquad \text{(III-31)}$$

فإذا أشارت T_1 لدرجة حرارة الماء T، وT_2 لدرجة الحرارة المرجعية (25°C)، عندها وبعد ترتيب العلاقة (III-31)، عندها يتم التعبير عن الناقلية الكهربائية بتعويض درجة الحرارة كنسبة بين لزوجة الماء عند الدرجة T والدرجة (25°C):

$$\frac{EC}{EC_{25}} = \frac{\eta_{25}}{\eta} \qquad \text{(III-32)}$$

حيث قيم$\boldsymbol{EC}$ و$\boldsymbol{\eta}$ هي القيم الموافقة لدرجة الحرارة **T**.

تتعلق لزوجة الماء بدرجة الحرارة (تابع لها).

هل تعلم؟

فريدريك كولراوش
Friedrich KOHLRAUSH
1840-1910

كان فريدريك جورج كولراوش فيزيائياً ألمانياً، درس الخواص الموصلة للكهرليتات وساهم في معرفة سلوكها.
كما حقق في المرونة Elasticity والمرونة الحرارية Thermo-elasticity والناقلية الحرارية، بالإضافة إلى قياسات الدقة المغناطيسية والكهربائية.
في الوقت الراهن يصنف كولراوش كأهم علماء الفيزياء التجريبية.

ثابت بولتزمان
Boltzmann constant

ثابت بولتزمان (k_B أو k) هو ثابت فيزيائي سمي على اسم مكتشفه لودفيج بولتزمان Ludwig Boltzmann.
والذي يربط متوسط الطاقة الحركية النسبية للجزيئات في الغاز مع درجة حرارة الغاز.
تعطى قيمة ثابت بولتزمان وفق ما يلي:
$\mathbf{1.3806\times10^{-23}\ m^2kg\ s^{-2}K^{-1}}$
كان بولتزمان فيزيائياً وفيلسوفاً نمساوياً، من أعظم إنجازاته هو تطوير الميكانيك الإحصائي، وهو ما يفسر ويتنبأ بكيفية تحديد خصائص الذرات (مثل الكتلة والشحنة والبنية).
والخصائص الفيزيائية للمادة (مثل اللزوجة، الناقلية الحرارية ومعاملات التوزع).

على سبيل المثال:

$$\eta_{20} = 1.003 \times 10^{-3} Kgm^{-1}s^{-1}$$
$$\eta_{25} = 0.891 \times 10^{-3} Kgm^{-1}s^{-1}$$

حيث يتم التعبير عن العلاقة غير الخطية لنسبة اللزوجة وفق ما يلي:

$$\log\left(\frac{\eta_{20}}{\eta}\right) = \frac{A}{B} \quad or \quad \frac{\eta_{20}}{\eta} = 10^{\frac{A}{B}} \qquad \text{(III-33)}$$

تحتوي هذه المعادلة على متحولين:

$$A = 1.37023(t-20) + 8.36 \times 10^{-4}(t-20)^2 \qquad \text{(III-33-a)}$$

$$B = 109 + t \qquad \text{(III-33-b)}$$

t درجة الحرارة بالسيليزيوس.

يتم وصف اللزوجة هنا على كامل النطاق (0-100°C)، لاحظ أن الحرارة هنا مأخوذة بالنسبة لـ (20°C) وليس (25°C).

الآن لنطبق التعويض الغير خطي لدرجة الحرارة في الناقلية الكهربائية:

بإدخال المعادلة (III-33) في المعادلة (III-32) نجد:

$$\frac{EC}{EC_{25}} = \frac{\eta_{25}}{\eta_{20}} \times \frac{\eta_{20}}{\eta} = \frac{\eta_{25}}{\eta_{20}} \times 10^{\frac{A}{B}} \qquad \text{(III-34)}$$

إن القيمة العددية للتحويل بين الدرجتين (20°C) و (25°C) يمكن حسابها بسهولة، حيث:

$$\frac{\eta_{25}}{\eta_{20}} = 0.889$$

وبالتالي بالتعويض في المعادلة (III-34) نحصل على المعادلة النهائية:

$$EC = 0.889 \times 10^{\frac{A}{B}} \times EC_{25} \qquad \text{(III-35)}$$

حيث أنه من أجل الدرجة (25°C) تصبح النسبة:

$$\frac{EC}{EC_{25}} = 1$$

بدلاً من النهج العام في المعادلة (III-35)، تستخدم الصيغ الخطية Linear Formula على نطاق واسع، حيث يتم الحصول على أكثر أنواع التعبير الخطي شيوعاً من المعادلة (III-35) من خلال توسيع سلسلة تايلور Taylor series، حيث يتم إهمال Neglected المصطلحات العليا في (t-25)، وبالتالي نحصل على العلاقة التالية:

$$EC = [1 + a(t-25)] \times EC_{25} \qquad \text{(III-36)}$$

حيث: **a**=0.020

يأخذ **a** القيم بين $(0.03\text{-}0.01)°C^{-1}$.

تذكر هذا

معادلة آينشتاين نيرنست
Nernst-Einstein Equation

$$\boldsymbol{EC \Leftrightarrow D}$$

حيث تنص معادلة آينشتاين نيرنست على علاقة التناسب بين الناقلية الكهربائية ومعاملات التوزع $\boldsymbol{D_i}$ للشوارد الذائبة:

$$EC = \left(\frac{F^2}{RT}\right) Dz^2c$$
$$= const.\frac{D}{T}$$

معادلة آينشتاين ستوكس
Stokes-Einstein Equation:

$$\boldsymbol{D \Leftrightarrow \eta}$$

تصف علاقة آينشتاين ستوكس العلاقة بين معامل التوزع واللزوجة $\boldsymbol{\eta}$.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}$$

حيث:

$\boldsymbol{k_B}$ ثابت بولتزمان.

$\boldsymbol{r}$ نصف القطر الهيدروليكي للشاردة المنتشرة، والدالة $\boldsymbol{r}$ نفسها غير ملائمة لاعتباراتنا هنا، حيث أنها تلغى إذا أخذنا بالاعتبار معامل التوزع واللزوجة عند درجتي حرارة T_2, T_1 .

الناقلية المكافئة
Equivalent conductivity

ويرمز لها بـ $\boldsymbol{\Lambda_{eq}}$ وتشير للتركيز النظامي للمحلول (بدلاً من التركيز المولي) وتوضح الحقيقة المتمثلة في أن الشوارد ذات الشحنة الأكبر تكون قادرة على نقل المزيد من الشحنات (ناقلية أكبر) ، وتعطى بالعلاقة التالية:

$$\boldsymbol{\Lambda_{eq} = \Lambda_m / |Z|}$$

وتقاس بواحدة $(S.cm^2.eq^{-1})$، حيث تشير $\boldsymbol{Z}$ للشحنة الكهربائية. وهذا ينتج أن النظامية (التركيز النظامي) يساوي:

$$\boldsymbol{c_{eq} = |Z|c}$$

فتصبح الناقلية المكافئة:

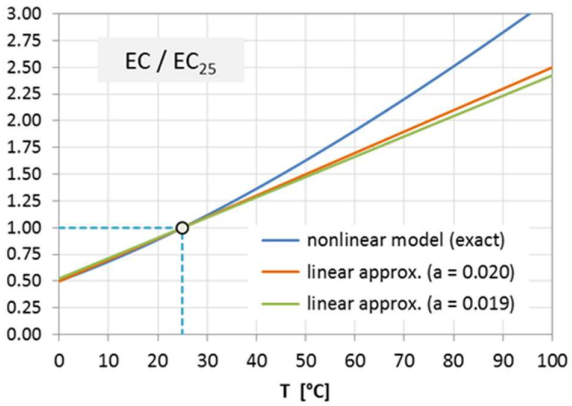
$$\boldsymbol{\Lambda_{eq} = EC / c_{eq}}$$

❖ المقارنة بين النموذج الخطي والغير خطي Comparison of the Nonlinear and Linear Model

من المهم مقارنة صيغ التعويض العامة والخطية فيما بينها، حيث يعرض المخطط التالي النسبة:

$$\frac{EC}{EC_{25}}$$

في المجال °C (0-100)



يمثل النموذج الغير خطي بالمنحني الأزرق العلوي وفق المعادلة (III-35)، في حين يمثل الخطين السفليين النموذج الخطي وفق العلاقة (III-36) من أجل الحالتين:

a=0.019 & **a**=0.020

نلاحظ أن القيم متقاربة من بعضها، ويزداد الفرق بينها بارتفاع درجة حرارة السائل.

هـــــــــــــــام جداً :

لنستنتج العلاقة (III-36) انطلاقاً من العلاقة (III-35).

بتطبيق منشور سلسلة تايلور:

$$e^X = 1 + X + \frac{X^2}{2!} + \cdots$$

ننطلق من العلاقة (III-35) فنجد:

$$\frac{EC}{EC_{25}} = 0.889 \times 10^{\frac{A}{B}} = 0.089 \times e^{\frac{A}{B}ln10} \approx 0.889\left(1 + \frac{A}{B} \times ln10\right) \qquad (I)$$

الآن نقوم بتبسيط النسبة $\frac{A}{B}$ اعتماداً على المعادلات (III-33-a-b)، وبتجاهل كل المصطلحات التربيعية، وسنعتبر أن القيمة (t-25) تساوي ($\boldsymbol{\theta}$)

$$\frac{A}{B} \approx \frac{1.37(t-20)}{109+t} = \frac{1.37(\theta+5)}{134+\theta} = \frac{1.37}{134} \times \frac{\theta+5}{1+\frac{\theta}{134}} \approx 0.010(\theta+5) \quad (II)$$

بمعنى أننا نحصل على:

$$\frac{A}{B} \times ln10 = 2.303\frac{A}{B} \approx 0.023(\theta+5) \qquad (III)$$

بتعويض (III) في (I) نحصل على:

$$0.889\{1 + 0.023(\theta+5)\} = 0.889 + 0.020(\theta+5) = 0.889 + 0.020\,\theta + 0.1 = \ 0.989 + 0.020\,\theta$$

أي:

$$\frac{EC}{EC_{25}} = 0.989 + 0.020\,\theta$$

في الطرف الأيمن يمكننا كتابة الرقم (0.989) بالشكل (1-0.011=0.989)، وبالتعويض نجد:

$$\frac{EC}{EC_{25}} = 1 - 0.011 + 0.020\,\theta = 1 + (0.020\,\theta - 0.011)$$

الآن يمكننا إخراج (0.020) خارج القوس فنحصل على:

$$\frac{EC}{EC_{25}} = 1 + 0.020(\theta - 0.55)$$

ولكن:

$$\theta = t - 25$$

بالتعويض بعد إهمال تعويض درجة الحرارة الصغير (0.55) نجد:

$$\frac{EC}{EC_{25}} = 1 + 0.020(t - 25)$$

وهي العلاقة المعبر عنها بالمعادلة (III-36).

المفاهيم الأساسية للمحاضرة والموجز

Key Concepts and Summary

في هذه المحاضرة عرفنا الناقلية الكهربائية بشكلها العام على أنها مقياس لمدى سهولة تدفق الكهرباء عبر المادة، ووجدنا أن على علاقة عكسية مع المقاومة الكهربائية، حيث تزداد بنقصان المقاومة وتتناقص بزيادتها.

كما وجدنا أن الناقلية الكهربائية تتأثر بتركيز الشوارد في المحلول ونوع الكهرليت المذاب، وأن هناك عدة طرق متبعة في قياس الناقلية، مثل الطريقة الخطية والطريقة الشبه خطية، والتي تعتبر طرائق تجريبية بسيطة تعتمد على القوة الشاردية، على عكس الطريقة الثالثة التي تعتمد على معاملات الانتشار والتي تعتبر طريقة افتراضية اعتمدها آبيلو، وهي تعتمد على معاملات الانتشار وفق نيرنست – أينشتاين.

كما ناقشنا مفهوم الناقلية المولية والناقلية المكافئة، حيث وجدنا أن الناقلية المكافئة توضح الحقيقة المتمثلة في أن الشوارد ذات الشحنة الأكبر تكون قادرة على نقل المزيد من الشحنات (أي تمتاز بناقلية كهربائية أكبر)، ثم قمنا بدراسة قانون كولراوش (الناقلية المقيدة)، وقانون كولراوش للهجرة المستقلة للشوارد، حيث وفق هذا القانون يمكن التعبير عن الناقلية المولية المقيدة كمجموع مساهما الشوارد الموجبة والسالبة، ثم بشيء من التفصيل عرضنا طريقة قياس الناقلية الكهربائية اعتمادا على معاملات الانتشار التي أسس لها من قبل علاقة نيرنست – أينشتاين، حيث توصلنا لاستبدال معامل كولراوش (الغير متوفر في المراجع بشكل كاف) بمعامل الفعالية الشاردية وفق ديباي هيوكل (الذي ينتمي للخصائص القياسية للجمل الثيرموديناميكية وقيمه متوفرة لكل أنواع الشوارد تقريباً).

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

-- نهاية المحاضرة --

في المحاضرة القادمة يوم الأربعاء تاريخ 2025/06/18 ستتعرف إلى عناوين متعددة منها:

- ✓ المساري وأنواعها.

أعدت هذه المحاضرة وفق قواعد الجودة العالمية لمناهج التدريس، كما تم الاستعانة في إعداد هذه المحاضرة بجامعة ميريلاند (Maryland Univ) وجامعة سايمون (Simon Fraser Univ)وجامعة هاورد (Howard Univ) في الولايات المتحدة.

.

د. سعود عبد الحليم كـده