



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثالثة

المادة : كيمياء فيزيائية 4

المحاضرة : الخامسة / نظري / د. سعود كده

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z Facebook Group :

كلية العلوم

10

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

2026

السبت: 2026/05/02	مقرر الكيمياء الفيزيائية IV	المحاضرة الخامسة
د. سعود عبد الحليم كده 	الفصل الثاني الكهرليات ELECTROLYTES	قسم الكيمياء السنة الثالثة - الفصل الثاني 2026 - 2025
تتضمن هذه المحاضرة: 5512 كلمة تشمل: 30131 حرف موزعة ضمن: 18 صفحة		

محتوى الفصل الثاني

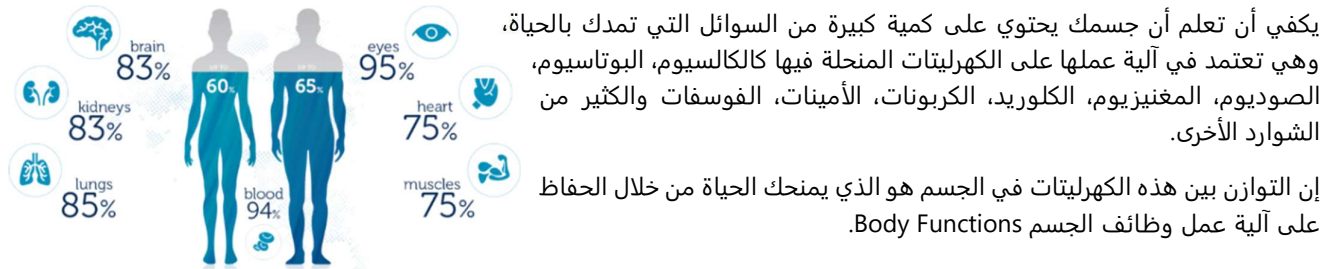


في نهاية هذا الفصل ستكون قادراً على فهم واستيعاب:

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

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

سننترق في هذا الفصل لمفهوم أساسي في الكيمياء الكهربائية هو الكهرليات Electrolytes، وستتعرف على خصائصها وبعض العلاقات الرياضية والنظريات المرتبطة بها.



المحتوى

المحتوى	الصفحة
طبيعة الكهرليات.	63
الكهرليات الشاردة.	66
الكهرليات التساهمية.	67
محاليل الكهرليات.	68
الكميات المتعلقة بالشاردة المفردة	69
محاليل الكهرليات المتماثلة.	74

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



@saudkeda2



الهدف التعليمي من المحاضرة الخامسة

في نهاية هذا المحاضرة ستكون قادر على:

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

جميع الحقوق محفوظة لأصحابها من حيث الاقتباس والصور على الشبكة العنكبوتية



الكهليليات أساس الحياة

1-II - طبيعة الكهليليات The Nature of Electrolytes

تعرف الكهليليات Electrolytes في الكيمياء والفيزياء على أنها:

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

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

على سبيل المثال:

- العديد من الأملاح Salts مثل كلوريد الصوديوم Sodium Chloride (NaCl)، تتصرف ككهليليات عندما تنصهر في غياب أي مذيب.
 - بعض الأملاح مثل يوديد الفضة Silver Iodide (AgI) هي عبارة عن كهليليات حتى في الحالة الصلبة.
- عندما يتم إذابة بعض المواد في الماء فإنها تخضع إما لتغيير فيزيائي أو كيميائي ينتج عنه شوارد في المحلول، هذه المواد هي التي تشكل هذه الفئة المهمة من المركبات التي ندعوها بالكهليليات Electrolytes.

ماذا عن المواد التي لا تنتج شوارد؟؟

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

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

1. إذا كانت العملية الفيزيائية أو الكيميائية (التي تخضع لها المادة المذابة) تولد الشوارد Ions بنسبة (100%)، أي عملية فعالة، عندها تكون هذه المادة عبارة عن كهليل قوي Strong Electrolyte.
2. إذا كان جزء صغير نسبياً من المادة المذابة يتحول إلى شوارد (بخضع لعملية إنتاج الشوارد)، أي عملية غير فعالة بشكل كلي، عندها تكون هذه المادة عبارة عن كهليل ضعيف Weak Electrolyte.

إذاً الكهليليات نوعان:

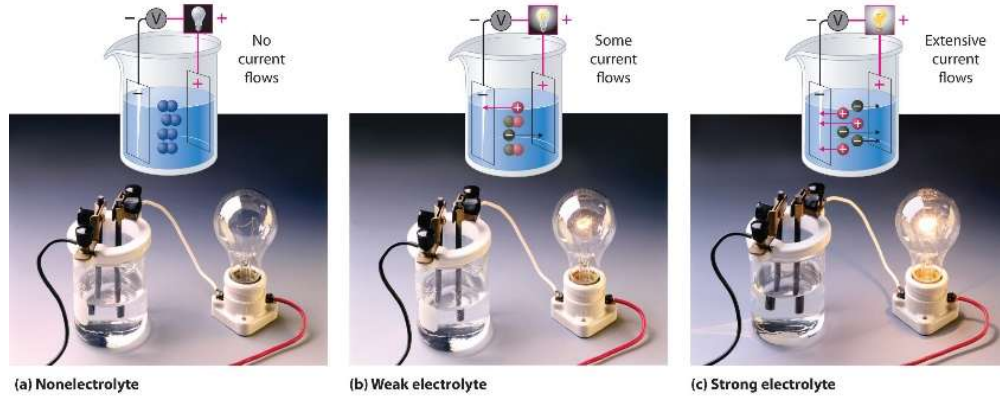
- كهليليات قوية Strong Electrolyte.
- كهليليات ضعيفة Weak Electrolyte.

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

نعم، يمكنك تحديد ذلك عن طريق قياس التوصيل الكهليلي Electrical Conductance لمحلول مائي يحتوي على المادة.

لتوصيل الكهرباء يجب أن تحتوي المادة على أجزاء مشحونة تتحرك بحرية، والطريقة الأكثر شيوعاً Most Familiar هي توصيل الكهرباء من خلال الأسلاك المعدنية، في هذه الحالة:

إن الأجزاء المشحونة المنتقلة هي الإلكترونات Electrons، وقد تقوم المحاليل أيضاً بتوصيل الكهرباء إذا كانت تحتوي على شوارد منحلة، ويزداد الوصل الكهليلي مع ازدياد تركيز الشاردة (أي مع ازدياد قوة الكهليلت)، حيث يسمح تطبيق الجهد الكهليلي على الأقطاب الكهليلية، المغمورة في محلول، بتقييم التركيز النسبي للشوارد المنحلة (الذائبة) فيه، إما كميّاً عن طريق قياس تدفق التيار الكهليلي، ونوعياً من خلال مراقبة سطوع المصباح الكهليلي ضمن الدارة كما في الشكل (1-II).



الشكل (1-II):


لا تحتوي المحاليل الغير كهليلتية Nonelectrolytes مثل الإيثانول Ethanol على شوارد منحلة لذلك لا يمكنها توصيل الكهرباء (a)، بينما تحتوي محاليل الكهليليات Electrolytes على شوارد تسمح بمرور التيار (b,c)، وترتبط الناقلية الكهليلية Conductivity لمحلول الكهليلت بقوة هذا الكهليلت، كما نلاحظ في التدفق الواسع للتيار Extensive Current Flows كما في الحالة (c).

يترافق انحلال الكثير من الأملاح في المحلات مع تأثيرات حرارية تعرف بحرارة الانحلال، والتي تكون عادةً صغيرة القيمة، وكذلك ناشرة أو ماصة للحرارة، وقد تبدو هذه الظاهرة من الوهلة الأولى صعبة التفسير.

هل تعلم لماذا؟

يعود السبب لكون البنية البلورية تمتلك طاقة ارتباط شبكة عالية، وطاقة الشبكة البلورية تكون مشابهة بقيمتها العالية لطاقة تفكك الجزيئات الشاردية، حيث تساهم طاقات عدد كبير من الأزواج الشاردية المكونة في الطاقة البلورية الكلية، والتي تعادل الحرارة المتحررة عندما تتكون البلورة من الشوارد الحرة.

وحيث أن هذه الطاقة كبيرة فإن ذلك يتطلب كمية كبيرة من الطاقة لكسر البنية المنتظمة للبلورة وتحرير الشوارد.



هل تعلم؟

بيتر وليم ديبي Peter William Debye
1884-1966

فيزيائي وكيميائي هولندي، حصل على جائزة نوبل في الكيمياء سنة 1936. درس الرياضيات والفيزياء في الجامعة الراينية العليا بأخن، تخرج منها عام 1905 حاملاً شهادة في الهندسة الكهليلية. في عام 1906 انتقل لجامعة ميونخ كمساعد، ثم حصل على الدكتوراه منها عام 1908. في عام 1938 أرادت الحكومة الألمانية النازية أن يتخلى بيتر عن جنسيته الهولندية لكي يصبح مواطناً ألمانياً، رفض بيتر العرض واستغل طلب تدريس من جامعة كورنيل ليستقر في الولايات المتحدة الأمريكية. أصبح محاضراً ومن ثم رئيس قسم الكيمياء وذلك لمدة عشر سنوات. على عكس الفترة الأوروبية لم يعمل بيتر إلا في جامعة واحدة فقط خلال فترة عيشه في الولايات المتحدة.

الكيمياء علم التجربة والتفسير، اقرأ أكثر تعلم عن الأشياء ما يجعل الحلول أكثر

هـ -

يمكن تفسير الانحلال السهل للمركبات البلورية وفق ما يلي:

عندما يذوب مركب شاردي (مثل كلوريد الصوديوم) في الماء، تحتاج إلى بذل طاقة لكسر الروابط القوية التي تربط الشوارد بعضها ببعض في الشبكة البلورية، هذه الطاقة تدعى بطاقة الشبكة، لكن الشوارد المفردة تستعيد جزءاً من هذه الطاقة أو ربما أحياناً أكثر، وذلك عندما ترتبط هذه الشوارد مع جزيئات الماء في عملية تسمى الحلحلة (أو الإمهاة إذا كان المذيب هو الماء)، وهي عملية طاردة للحرارة.

إذا كانت الطاقة التي تكتسبها الشوارد من عملية الحلحلة تكفي أو تزيد عن الطاقة المستهلكة لكسر الشبكة البلورية، فإن الانحلال يحدث بسهولة (أو تلقائياً).

وبحسب القانون الأول في الترموديناميك فإن:

حرارة الانحلال = طاقة الشبكة البلورية + طاقة الحلحلة

$$\Delta H_{dissolution} = U + \Delta H_{Solv}$$

حيث: U طاقة الشبكة البلورية، وهي قيمة موجبة لأننا نبذل عملاً لكسر الشبكة البلورية، أي عملية ماصة للحرارة.

بينما ΔH_{Solv} حرارة الحلحلة، وهي تأخذ قيمة سالبة، لأنها عملية طاردة للحرارة

وبالتالي:

- إذا كانت $|\Delta H_{Solv}| > U$ ، أي الحرارة المتولدة عن عملية الحلحلة أكبر من الطاقة المستهلكة لكسر الشبكة البلورية، فإن حرارة الانحلال تكون سالبة، وبالتالي هي عملية ناشرة للحرارة.
- إذا كانت $|\Delta H_{Solv}| < U$ ، أي الحرارة المتولدة عن عملية الحلحلة أصغر من الطاقة المستهلكة لكسر الشبكة البلورية، فإن حرارة الانحلال تكون موجبة، وبالتالي هي عملية ماصة للحرارة.

مثال توضيحي (I-1):

لو أخذنا انحلال كلوريد الصوديوم في الماء، فإن طاقة الشبكة البلورية لـ NaCl (788 KJ/mol)، بينما حرارة الحلحلة (إمهاة شوارد الصوديوم والكلوريد) هي (-783 KJ/mol)، وبالتالي تكون حرارة الانحلال:

$$\Delta H_{dissolution} = U + \Delta H_{Solv} = 788 - 783 = 5 \text{ kJ/mol}$$

أي القيمة موجبة ومقاربة للصفر، وبالتالي الانحلال ماص للحرارة بدرجة تكاد محسوسة، ولكنه يحدث بسهولة لأن حرارة الحلحلة عالية جداً وعوضت تقريباً كل طاقة الشبكة البلورية.

بينما لو أخذنا انحلال هيدروكسيد الصوديوم في الماء، فإن طاقة الشبكة البلورية لـ NaOH (800 KJ/mol)، بينما حرارة الحلحلة (إمهاة شوارد الصوديوم والهيدروكسيد) هي (-830 KJ/mol)، وبالتالي تكون حرارة الانحلال:

$$\Delta H_{dissolution} = U + \Delta H_{Solv} = 800 - 830 = -30 \text{ kJ/mol}$$

أي أن عملية انحلاله ناشرة للحرارة، وهذا ما نلاحظه من خلال ارتفاع درجة حرارة المحلول.

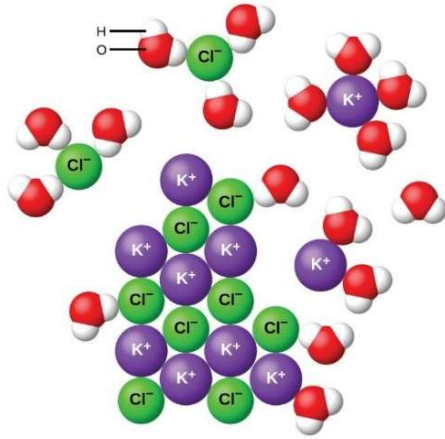
ونتيجة لما سبق:

- سهولة الانحلال تعتمد على قدرة حرارة الحلحلة على تعويض معظم طاقة الشبكة.
- يظل الفرق بينهما (الناتج) صغيراً نسبياً (سالباً كان أم موجباً)، وهذا هو المقصود بأن "حرارة الانحلال غالباً منخفضة".
- المذيب القطبي كالماء ممتاز لأنه يعطي حرارة حلحلة كبيرة تكسر الشبكات البلورية القوية.

يمكننا تصنيف الكهليليات إلى نوعين:

1-II -1 الكهليليات الشارديّة Ionic Electrolytes

ينجذب الماء والجزيئات القطبية الأخرى إلى الشوارد كما هو موضح في الشكل (2-II)، ويدعى هذا التجاذب الكهربائي (الكهرو ساكن) Electrostatic attraction بين شاردة وجزء ثنائي القطب Dipole Molecule. التجاذب الشاردي ثنائي القطب Ion-dipole attraction.



الشكل (2-II):

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

تلعب عوامل الجذب هذه دوراً هاماً في انحلال Dissolutions المركبات الشارديّة في الماء.

هام:

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

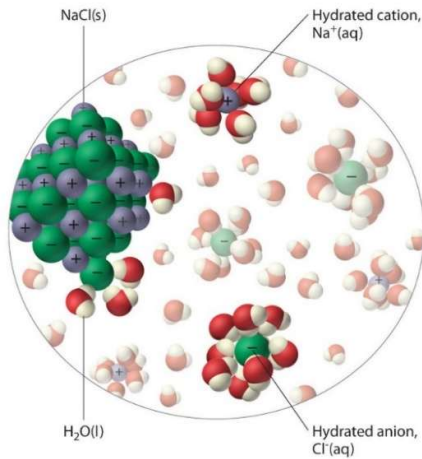
تمثل هذه العملية تغييراً فيزيائياً (مادياً) يعرف باسم التفكك Dissociation، في معظم الحالات تنفصل المركبات الشارديّة بشكل كامل تقريباً عند ذوبانها، وبالتالي يتم تصنيفها على أنها كهليليات قوية Strong Electrolytes.

هل راودك السؤال حول ما يحدث على المستوى المجهري؟

على سبيل المثال:

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

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



الشكل (3-II):

مخطط يبين مجهرياً عملية إحاطة جزيئات الماء القطبية بشوارد الكلوريد وشوارد الصوديوم.

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

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

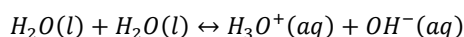


- كربونات الكالسيوم (الحجر الجيري الموضح في الشكل جانباً).
- فوسفات الكالسيوم Calcium phosphate (المكون غير العضوي للعظم).
- أكسيد الحديد (الصدأ Rust).

1-II-2- الكهرليات التساهمية Covalent Electrolytes

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

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



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

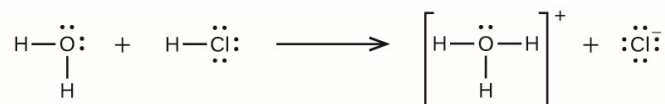
على سبيل المثال:

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

هل تعلم السبب؟

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

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



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

بالمثل:

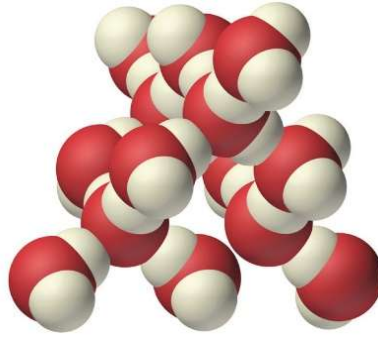
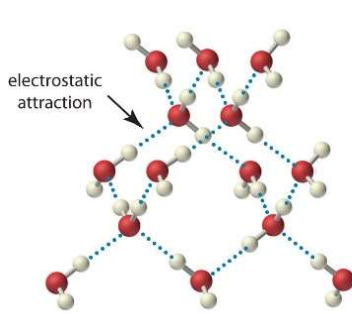
إن الحموض والأسس الضعيفة التي تتفاعل جزئياً فقط تولّد تراكيز منخفضة نسبياً من الشوارد عندما تذوب في الماء، وتصنف على أنها كهريئات ضعيفة Weak electrolytes.

يوضح الشكل (4-II) في الصفحة التالية، مفهوم الانحلالية المنخفضة والعالية، والناقلية الكهربائية القوية والضعيفة والمعدومة، كما يوضح الشكل (5-II) في الصفحة التالية أيضاً، قوى التجاذب الكهرو ساكن Electrostatic Attraction القوية بين جزيئات الماء، التي تجعلها موصلات ضعيفة للكهرباء.



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

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



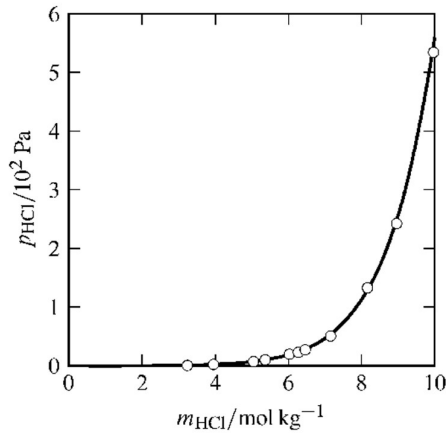
الشكل (5-II): قوى التجاذب الكهرو ساكن بين جزيئات الماء التي تجعله موصل فقير للكهرباء

2-II - محاليل الكهليليات Solutions of Electrolytes

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

على سبيل المثال:

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



الشكل (6-II):

مخطط يبين العلاقة بين الضغط الجزئي لحمض كلور الماء في الطور الغازي المتوازن مع المحلول المائي للحمض عند الدرجة 25°C .

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

السبب هو أن حمض كلور الماء هو عبارة عن كهليل، ينفصل (يتشرد) في البيئة المائية، وبالتالي لا يكون هناك أي جزء غير متشرد منه في حالة المحاليل الممددة. حيث يفترض قانون هنري أن العلاقة بين ضغط الغاز وذوبانيته علاقة خطية بسيطة، وذلك بشرط أن يكون الغاز خاملًا (Inert) تجاه المذيب، أي لا يحدث أي تفاعل كيميائي، وأن يكون المحلول مخففاً ومثاليًا. وبالتالي سبب عدم سلوك الحمض لقانون هنري هو أنه يتفاعل كيميائياً مع الماء، ولا يقتصر الأمر على الذوبان الفيزيائي فقط، الذي نلاحظه في بقية الغازات، حيث تندمج جزيئات الغاز ضمن جزيئات الماء دون تغيير في هويتها الكيميائية، مما يؤدي لزيادة الضغط، وبالتالي ازدياد كمية الغاز المذاب خطياً. أما عند إذابة غاز HCl في الماء، لا يبقى على هيئة جزيئات غاز، بل يتفكك كلياً إلى شوارد الكلوريد Cl^- ، وشوارد الهيدروجين H^+ ، ونتيجة لذلك:

ينتم سحب جزيئات غاز كلوريد الهيدروجين من الحالة الغازية إلى المحلول بشكل يفوق توقعات قانون هنري، وتصبح العلاقة بين الضغط والذوبانية غير خطية (عاشاً أسية أو لوغاريتمية).

ملاحظة هامة :

في حالة الكهليلتات الضعيفة، فإنها تنتشر إلى حد ما في المحلول، ولكن تشردها يزداد مع ازدياد تمديد المحلول وذلك حسب قانون اوستوالد Ostwald's Law، أو ما يدعى بقانون الانحلالية Law of Dilution:

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

حيث K_d : ثابت التفكك.

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

C_0 : التركيز الكلي للكهليلت الضعيف.

عزيزي الطالب :

تذكر هذه الملاحظات جيداً قبل أن نخوض في تفاصيل الكهليلتات:

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

على سبيل المثال :

يشير الرمز μ_{\pm} إلى الكمون الكيميائي لشاردة في حالة قياسية معبراً عن تراكيزها بالمولالية molality.

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

هل تعلم السبب؟؟




هل تعلم؟

وليام هنري William HENRY

1774-1836

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

الكيمياء علم التجربة والتفسير، اقرأ أكثر تعلم عن الأشياء ما يجعل الحول أكثر



II-1- الكميّات المتعلقة بالشاردة المفردة Single Ion Quantities

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

فما هي الكميّات الكيميائية والفيزيائية التي تتعلق بها؟

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

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

سنستخدم المشتركات:

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

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

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

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

هل تتذكر ما هو الكمون الكهربائي؟

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

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

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

"ناتج الكمون الكهربائي والشحنة"

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

إن كمية الشحنة المنقولة هي:

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

حيث:

z_+ رقم الشحنة ويأخذ القيم (1, 2, 3,) للشاردة الموجبة.

F ثابت فراادي Faraday's constant (يمثل نسبة الشحنة لكمية البروتونات).

إذا كان الطور المدروس يمتلك كمون كهربائي معدوم (أي قيمته صفر)، فإن العملية لا تسبب أي تغيير في طاقة كمونه الكهربائي، ومع ذلك، إذا كان الطور يحوي على كمون كهربائي محدد (ϕ) فإن عملية النقل تغير طاقة الكمون الكهربائي بمقدار:

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

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

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

حيث يشار إلى الكمون الكهربائي بين قوسين Parentheses، كما تشير:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

وبالتالي:

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

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

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

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

F: ثابت فراداي Faraday constant، أما z_+ و z_- فتتمثل أعداد الشحنة بالنسبة لشوارد الكهريت.

يعبر عن المعادلتين السابقتين بالعموم بالشكل التالي:

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

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

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

هنا لتتذكر بعض التعاريف:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ملاحظة هامة:

يطلق بعض علماء التيرموديناميك Thermodynamicists على الكمية:

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

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

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

الكمون الكهروكيميائي ويرمز له بالرمز μ_i .

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

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

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

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

فما هي الحالة المرجعية؟

تعريف:

الحالة المرجعية Reference state: هي محلول افتراضي بنفس درجة الحرارة والضغط والكمونات الكهليلية للمحلول المدروس، في هذا المحلول فإن التركيز المولي للشاردة يمتلك قيمة قياسية (عيارية) m^0 .

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

تمثل γ_+ و γ_- معاملات الفعالية الشاردية Ion activity coefficients للشوارد الموجبة والسالبة المنفصلة على أساس التركيز معبراً عنه بالمولالية.

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

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

$$m_B \rightarrow 0 \quad (\text{II-15})$$

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

ماذا يعني ذلك؟

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

مثلما هي الحال في قيم γ_+ و γ_- ، لا يمكن تحديد قيم كميات الشاردة المفردة a_+ و a_- و Γ_+ و Γ_- بواسطة التجربة.

لنطبق ما درسناه الآن (وفق مفهوم الشاردة المفردة) على حالة المحلول الكهرليتي، ونبدأ بالمحاليل الكهرليتيّة المتماثلة (كأبسط شكل)، على أن نكمل حالة المحاليل الكهرليتيّة بشكلها العام في المحاضرة القادمة.

Solutions of Symmetrical Electrolytes **2-II-2- محاليل الكهليليات المتماثلة**

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

سنشير لهذه الحالة بـ $v = 2$

حيث تمثل (v) عدد الشوارد لكل وحدة صيغة.

ملاحظة هامة:

في المحلول المائي، قد تكون المادة المذابة (الكهليليت) التي تمتلك قيمة لـ v تساوي (2)، هي عبارة عن:

- ملح 1:1 مثل كلوريد الصوديوم NaCl.
- ملح 2:2 مثل كبريتات المغنيزيوم MgSO₄.

حمض قوي أحادي البروتون مثل حمض كلور الماء HCl.

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

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

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

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

ملاحظة:

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

من التعريف السابق يمكننا كتابة طاقة جيبس وفق قاعدة الإضافة:

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

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

مقارنة بين المعادلتين السابقتين، ومن أجل الكهليليات المتناظرة نجد:

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

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

وبالتالي يمكن أن نحصل على العلاقة التالية:

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

$$v = 2$$

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

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

وبالتالي يمكن أن نحصل على العلاقة التالية:

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

$$v = 2$$

وبما أن المحلول عبارة عن طور يمتلك كمون كهربائي (ϕ)، وبمقارنة العلاقات (II-8, II-9) مع العلاقة (II-24) نجد:

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

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

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

بالرجوع للمعادلة (II-14) وباستخدام المساواة:

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

وعند الحالة المرجعية التي يكون فيها $\phi = 0$ ، وباعتبار التركيز المولالي للشاردة الموجبة m_+ وللشاردة السالبة m_- يعادل التركيز المولالي للكهرليت m_B ، نحصل على:

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

$$v = 2$$

السمات المهمة لهذه العلاقة هي:

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

• نلاحظ أيضاً أن μ_B لا تعتمد على ϕ ، على عكس μ_+ و μ_-

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

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

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

$$v = 2$$

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

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

$$v = 2$$

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

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

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

حيث تمثل $\mu_{m,B}^\circ$ الكمون الكيمائي للمذاب (الكهرليت) في الحالة القياسية، والتي تمثل الحالة المرجعية عند الضغط النظامي (القياسي).

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

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

$$v = 2$$

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

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

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

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

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

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

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

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

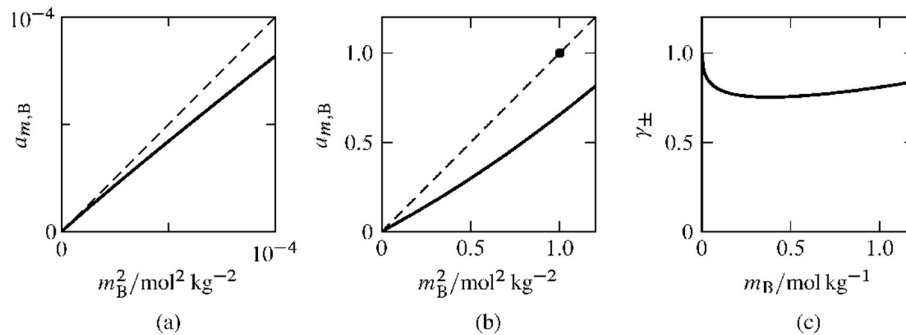
حيث أن الخط المتقطع في الحالة (a) هو استقراء Extrapolation للسلوك الممدد المثالي المعطى بالعلاقة:

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

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

ملاحظة:

(نظراً لأن البيانات الموضحة في الشكل هي للمحلول عند الضغط القياسي 1 bar، فإن الحالة المرجعية للمادة المذابة المبينة في الشكل (II-7)، هي أيضاً الحالة العيارية للمادة المذابة)



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

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

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

على سبيل المثال: لا يمكننا افتراض أن γ_+ و γ_- متساويتان.

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

هذا ما سنتطرق له في المحاضرة القادمة.

عزيزي الطالب:

في الكيمياء الفيزيائية أحاول قدر الإمكان تزويدك بالأمثلة المحلولة حتى تتركز الفكرة لديك، ليس المهم أن تحفظ العلاقات الرياضية وإنما الأهم أن تعلم كيف تستخدمها، وأغلب فقرات هذا المقرر تتعلق بفقرات درستها في مناهج سابقة، حاول الرجوع إلى البنود التي تشعر أنها مفيدة لك هنا واقرأها، القليل من الجهد يجعلك تبني الكثير من الثقة داخلك. في المحاضرة القادمة سنتعرف على أمثلة متعددة تجعل من طريقة تفكيرك أسلوب مختلف.

مهما كان الدرب أمامك طويلاً وشاقاً، الخطوة الأولى تجعله قصيراً

مدرس المقرر

ماذا كانت؟

(درست في كيمياء التفاعلات والكيمياء التحليلية)

الكسر المولي والمولالية **Mole Fraction and Molality**

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

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

ونظراً لأن أحجام المحاليل تختلف مع درجة الحرارة، فإن التراكيز المولية Molar concentrations تختلف أيضاً، عندما يُعبّر عن التراكيز بالمولارية، فإن تركيز المحلول الذي يحتوي على أعداد متطابقة من الأنواع الذائبة والمذيبات سيكون مختلفاً في درجات حرارة مختلفة، بسبب تقلص contraction أو تمدد المحلول expansion، أكثر ملاءمة للحسابات التي تنطوي على العديد من الخصائص التجريبية هي وحدات التركيز المولية التي لا تعتمد قيمها على درجة الحرارة. من هذه الواحدات نذكر الكسر المولي Mole fraction والمولالية Molality.

• **الكسر المولي X:**

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

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

• **المولالية m:**

تمثل واحدة تركيز، وتعرف على أنها عدد مولات المادة المذابة منسوبة لكتلة المحل Solvent مقدره بالكيلوغرام:

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

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

هذه الفقرة خاصة بمفردات درستها سابقاً وتحتاجها الآن ولاحقاً

مثال توضيحي (2-11):

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

إن محلول مضاد التجمد في معظم محركات السيارات (المشعات) عبارة عن مزيج من أحجام متساوية من الإيثيلين غليكول Ethylene Glycol والماء، مع كميات بسيطة من المواد المضافة الأخرى التي تمنع التآكل Corrosion.

ما هو الكسر المولي ومولالية الإيثيلين غليكول $C_2H_4(OH)_2$ في محلول محضر من $(2.22 \times 10^3 \text{ g})$ من الإيثيلين غليكول و $(2.00 \times 10^3 \text{ g})$ من الماء، (أي ما يقارب 2 L من الغليكول مع 2 L من الماء)؟

الحل:

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

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

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

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

لاحظ أن الكسر المولي لا يمتلك واحدة، لأنه نسبة مقادير متماثلة الواحدة.

لحساب التركيز المولالي، نحن بحاجة لمعرفة عدد مولات المادة المذابة وكتلة المذيب بالكيلوغرام:

لذلك سنستخدم أولاً الكتلة المعطاة لإيثيلين غليكول وكتلته المولية لنحسب عدد مولاته (المادة المذابة).

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

الآن نحول كتلة الماء من الغرام إلى الكيلو غرام:

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

الآن نحسب المولالية:

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

مثال غير محلول (1-11):

ما هو الكسر المولي ومولالية محلول يحتوي (0.850 g) من الأمونيا NH_3 ، المنحلة في (125 g) من الماء؟

الحل:

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

المفاهيم الأساسية للمحاضرة والموجز

Key Concepts and Summary

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

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

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

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

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

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

-- نهاية المحاضرة --

في المحاضرة القادمة يوم السبت تاريخ 2026/05/09 سنتعرف إلى عناوين متعددة ضمن فصل جديد منها:

- ✓ محاليل الكهليلتات المتعددة.
- ✓ القوة الشاردية.

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

د. سعود عبد الحليم كده



مكتبة
A to Z