التوصيل الإليكتروليتي

مقدمة

كانت هناك محاولات من قبل الباحثين لوضع تفسيرات لما يحدث أثناء عملية التحليل الكهربي، وكان من أوائل أولئك جروتس (Grotthuss) في عام ١٨٠٥م، **إذ اقترح أن مرور التيار الكهربي هو السبب في إحداث تفكك الجزيئات وتكون الأجسام المشحونة القادرة على نقل التيار لكهربي، وأن لهذه الأجسام سرعات متساوية في تلك المحاليل**. ولقد عارضه عدد من الباحثين وقتئذ وكان من بين معارضيه العالم (Hittorff) الذي **بين بالتجربة أن لهذه الأجسام الشحونة سرعات مختلفة**. ثم ظهرت بعد ذلك نظرية أرهينيوس (Arrhenius) عام ١٨٨٧م والمعروفة **بنظرية التأين الذاتي** والتي تعتبر من أهم النظريات التي ساعدت على تطوير علم الكيمياء الكهربية **على الرغم من قصور هذه النظرية والتحفظات عليها** إلى أن ظهرت النظرية الحديثة للمحاليل الأيونية والتي وضعها كل من ديباي وهوكل (Debye and Huckel) في عام ١٩٢٣م والتي تعتبر أساساً للمعالجة الثيرموديناميكية لخواص المحاليل الأيونية.

أهمية قياسات التوصيل الكهربي :

تعتبر قياسات التوصيل الكهربي واحدة من أكثر وسائل دراسة خصائص وتركيب المحاليل الالكتروليتية شيوعاً، ذلك أن هذه القياسات يمكن أن تجرى عند ظروف مختلفة وبدقة عالية. ويمكن الحصول على نوعين من المعلومات المفيدة من هذه القياسات :

١- معلومات عن السرعة التي تتحرك بها الأيونات في المحلول إذا كانت واقعة تحت

٢ - معلومات عن الكيفية التي تتغير بها هذه البنية مع تركيز الأيونات ، التي تمكن أن تصور لنا حالتها في تلك المحاليل عن طريق النظرية الحديثة.

المحاليل الالكتروليتية

تعتبر الرابطة الأيونية (ionic bond) من أبسط أنواع الروابط وتتكون حين ينتقل إلكترون أو أكثر من غلاف تكافؤ ذرة ما إلى غلاف تكافؤ ذرة أخرى وتتكون بذلك أجسام مشحونة كهربياً تعرف بالأيونات (ions).

ترتبط هذه الأيونات مع بعضها البعض عن طريق التجاذب الكهروستاتيكي مكونة المادة الصلبة الأيونية. وكمثال تجاذب أيونات الصوديوم (Na^+) والكلور (Cl^-) لتكوين بلورات كلوريد الصوديوم (NaCl).

تعرف المادة التي توصل التيار الكهربي بالإلكتروليت (electrolyte)، وهي كلمة مكونة من مقطعين (electro) وتعني : كهربي أو ذو صفة كهربية، و (lyte) وتعني : قابل للإنقسام. **إذاً الالكتروليت هو المادة التي تتفكك لتعطي أيونات تقوم بنقل التيار الكهربي.**

أنواع الإلكتروليتات

يوجد نوعان من الالكتروليتات، الأول في الحالة النقية مثل صهارة الأملاح (fused salts)، والآخر في شكل محلول مكون من ملح ومذيب مناسب مثل كلوريد الصوديوم والماء الذي تمثل عملية تكوين الأيونات في ذلك المحلول بالمعادلة التالية :

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

وهناك مركبات تحتوي على روابط تساهمية قطبية (polar – covalent bond) تتفاعل مع الماء لتكوين أيونات موجبة وسالبة مثل كلوريد الهيدروجين (HCl) :

$$HCl \longrightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq)$$

والرمز (aq) : يعني أن الأيون محاط بعدد من جزيئات الماء (hydrated). إن عملية ذوبان المادة الالكتروليتية في مذيب كالماء يمكن أن تمثل بالمعادلة :

$$AB \rightleftharpoons A^{+}(aq) + B^{-}(aq)$$

واعتماداً على موقع التوازن في المعادلة يمكن تقسيم الالكتروليتات إلى قسمين هما الالكتروليتات القوية (strong electrolytes) والالكتروليتات الضعيفة (weak electrolytes).

إذا كان التوازن السابق منزاحاً إلى اليمين كلياً فإن (AB) يكون الكتروليتاً قوياً وتأينه في المحلول يكون تاماً، ومن أمثلة هذا النوع الأحماض والقواعد القوية وأملاحهما. أما إذا كان التوازن غير منزاح إلى اليمين بدرجة كبيرة فإن هذا الالكتروليت يعتبر ضعيفاً وتأينه غير تام خصوصاً في المحاليل المركزة، ومن أمثلة هذا النوع الأحماض والقواعد الضعيفة.

أنواع الموصلات الكهربية Types of Electricity Conductors

يوجد نوعان من الموصلات الكهربية يختلفان اختلافاً جوهرياً في عملية التوصيل :

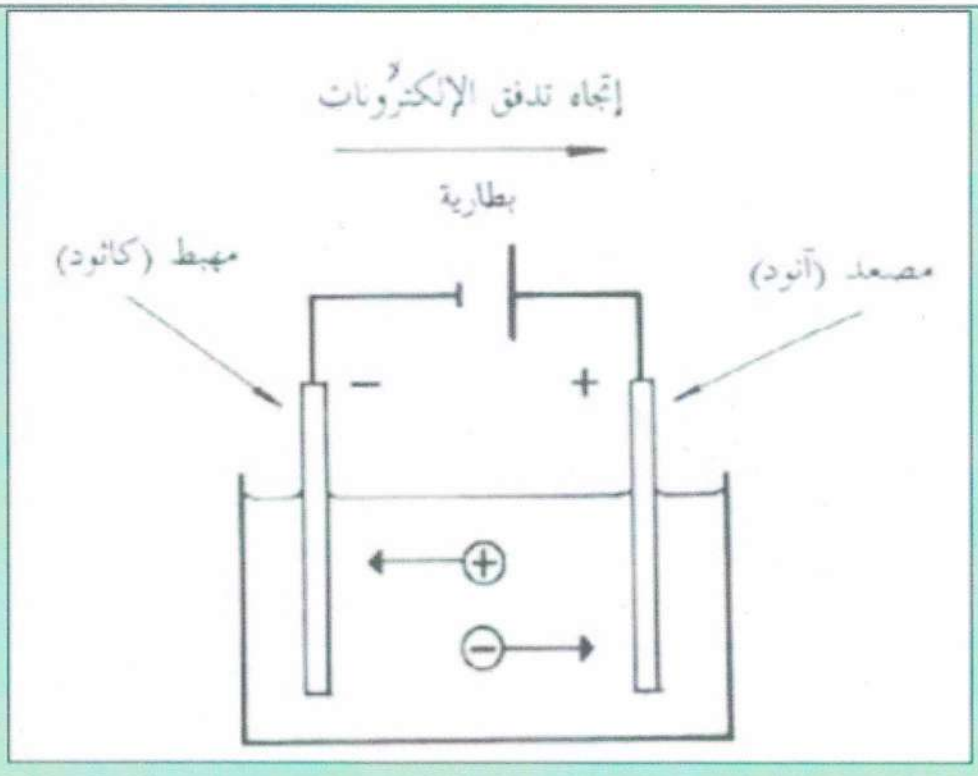
أ) الموصلات الإلكترونية Electronic Conductors

وهي الموصلات المعدنية التي يتم نقل التيار فيها بواسطة الإلكترونات حيث يمكن إعتبار المعدن مكوناً من طبقات من الأيونات الموجبة إضافة إلى إلكترونات حرة الحركة عبر تلك الطبقات. وحين يسلط جهد كهربي على الموصل المعدني فإن الإلكترونات تستطيع الإنتقال بين مستويات الطاقة الناتجة عن ترابط أيونات المعدن بروابط معدنية وهذا يعني أن الإلكترونات سوف تتحرك في اتجاه معين بينما تبقى الأيونات الموجبة ساكنة.

أتضح مما سبق أن مرور التيار الكهربائي عبر موصل معدني لا يصاحبه أنتقال للمادة .
flow of matter

ب) الموصلات الالكتروليتية Electrolytic Conductors

يتم في هذا النوع نقل التيار الكهربي بواسطة الأيونات وليس الإلكترونات. ولجعل هذه الأيونات تقوم بنقل التيار الكهربي في المحلول فإنه تستخدم قطعتين من موصل مناسب (كالبلاتين أو الكربون) تسميان بالأقطاب electrodes تغمران في المحلول الإلكتروليتي وتوصلان بمصدر خارجي للتيار الكهربي كما في الشكل (١).



شكل (١) : طريقة توصيل محاليل المواد الالكتروليتية للتيار الكهربي

سيتحرك الأيون الموجب في المحلول باتجاه القطب السالب، والأيون السالب باتجاه القطب الموجب، وعند وصولهما إلى تلك الأقطاب فإنه سوف تحدث لهما تغيرات كيميائية. بالنسبة للأيون الموجب فإنه سوف يكتسب إلكتروناً أو أكثر من القطب السالب أو المهبط (الكاثود cathode). وتسمى هذه العملية اختزال (reduction). ولأن الأيون الموجب تحرك باتجاه القطب المعروف بالكاثود فهو يسمى بالكاتيون

(Cation) . أما بالنسبة للأيون السالب فأنه سيفقد عدداً من الالكترونات عند القطب
الموجب الذي تصعد من عنده الإلكترونات نحو الدائرة الخارجية لذا يعرف هذا القطب بالمصعد أو الأنود (anode)، والعملية الحادثة عنده تعرف بالأكسدة (oxidation). ولأن الأيون السالب تحرك باتجاه القطب المعروف باسم الأنود فهو يعرف بالأنيون (anion).

ويجب التأكيد على أن عدد الإلكترونات المكتسبة والمفقودة عند القطبين يجب أن تكون متساوية حتى يحافظ على التعادل الكهربي للمحلول الإلكتروليتي.

مما سبق ونتيجة لحركة الأيونات في المحلول تحت تأثير فرق الجهد بين القطبين فسيصاحب ذلك تغيرات كيميائية نتيجة للتفاعلات الحادثة عند تلك الأقطاب. ومن هنا يتضح الفرق بين نوعي الموصلات الكهربية حيث يصاحب عملية التوصيل في هذا النوع انتقال للمادة وتغيرات في التركيز.

س) ما الفرق بين الموصلات الإلكترونية والالكتروليتية؟

التوصيل الإلكتروليتي Electrolytic Conduction

تتحرك الأيونات في المحاليل حركة عشوائية وبصورة مستمرة، إلا أن هذه الحركة لا تؤدي في النهاية إلى انتقال المادة من جزء إلى آخر في المحلول إذا كان التركيز متساوياً في جميع أجزاء المحلول، وذلك لأنه لأي عدد من الأيونات تتحرك في اتجاه معين سيكون هناك عدد مكافئ كهربياً يتحرك في عكس الاتجاه. ولذلك فإن محصلة الحركة الأيونية ستكون صفراً وهذا بالطبع في غياب أي فرق جهد كهربي يؤثر على المحلول.

في وجود فرق جهد كهربي بين قطبين داخل المحلول فإن الأيونات تتأثر بقوة توجه تلك الأيونات نحو الأقطاب المخالفة لها في الشحنة وبذلك تبدأ الأيونات في التدفق نحو الأقطاب وهذا ما يسمى بالتوصيل (conduction).

وتتأثر قدرة الأيونات على التوصيل الكهربي بشدة المجال الكهربي المؤثر وكمية التيار المار عبر المحلول.

وقد وجد أن الموصلات الالكتروليتية – مثلها مثل الموصلات المعدنية – يتناسب التيار المار (I) فيها بوحدة الأمبير (A) عكسياً مع مقاومة المحلول الالكتروليتي (R) مقيسة بوحدة الأوم (Ω) حسب قانون أوم (Ohm's law) :

$$I = \frac{E}{R}$$

حيث (E) هي فرق الجهد بوحدة الفولت (V).

كما أن مقاومة الموصل تتناسب طردياً مع طول الموصل (L) وعكسياً مع مساحة مقطعه (A) أي أن :

$$R = \rho\left(\frac{L}{A}\right)$$

حيث (ρ) هو ثابت التناسب ويسمى بالمقاومة النوعية (specific resistance) ووحدتها (Ω cm) أو (Ω m).

ويعرف مقلوب المقاومة بالتوصيل الكهربي (conductance) ويرمز له بالرمز (G):

$$G = \frac{1}{R}$$

وبالتعويض بقيمة $\left(R = \rho\left(\frac{L}{A}\right)\right)$ في المعادلة السابقة :

تعرف التوصيلية

$$G = \frac{1}{R}$$

$$G = \frac{1}{\rho\left(\frac{L}{A}\right)}$$

$$G = \frac{1}{\rho} \times \frac{A}{L}$$

$$G = k\ \frac{A}{L}$$

حيث يرمز الرمز k للتوصيلية (conductivity) التي كانت تسمى قديماً بالتوصيل النوعي (specific conductance).

جدول (١) : وحدات التوصيل الكهربي G و التوصيلية k

	الوحدة
التوصيل الكهربي G	(Ω^{-1}) أو (S) نسبة إلى سيمنز (Siemens)
التوصيلية k	$(\Omega^{-1}\ cm^{-1})$ أو $(\Omega^{-1}\ m^{-1})$

تعريف التوصيلية k

التوصيلية تعرف بأنها التوصيل الكهربي لمحلول الكتروليتي بين قطبين مساحة سطح كل منها ($1\ cm^2$) أو (m^2) ويبعدان عن بعضهما البعض مسافة (1 cm) أو (1 m) ويوجد بينهما فرق جهد قدره (1 V).

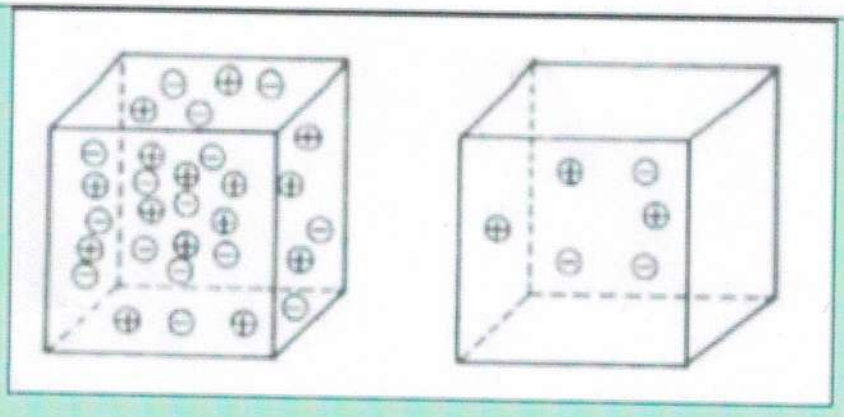
ووفقاً لقانون أوم فإن التيار المار في المحلول سيكون مساوياً لمقلوب المقاومة (R) أو مساوياً للتوصيل الكهربي (G). ولموصل حجمه وحدة الحجوم فإن :

$$G = k$$

أثر التركيز على التوصيل الإلكتروليتي

Effect of Concentration on Electrolytic Conduction

تتغير التوصيلية (k) مع التركيز. ففي تعريف التوصيلية حدد حجم الإلكتروليت على أنه وحدة الحجوم وبذلك يكون حجم الإلكتروليت قد أخذ بعين الإعتبار. وعلى الرغم من ذلك فإنه عند توحيد الحجم في كل مرة فإنه قد يحتوي على أعداد مختلفة من الأيونات التي تقوم بعملية التوصيل، ولذا فمن البديهي أن تتغير (k) مع التركيز ويمكن فهم ذلك من الشكل (٢).



شكل (٢) : تغير التوصيلية مع تركيز الإلكتروليت على الرغم من تساوي الحجوم بسبب اختلاف عدد الأيونات.

ومن الجدول (٢) التالي :

جدول (٢) : أثر تركيز محلول (KCl) على التوصيلية عند (25 °C)

Molarity	$k\ (\Omega^{-1}cm^{-1})$
0.01	0.001427
0.1	0.012896
1.0	0.11187

مما سبق، فإنه يمكن مقارنة توصيلية محلولين إذا احتويا على نفس العدد من الأيونات، ولذا أدخلت كمية جديدة تعبر عن توصيل حجم من المحلول يحتوي على

مول واحد من الإلكتروليت بين قطبين يبعدان عن بعضهما مسافة قدرها وحدة المسافات (1 cm, 1 m) وكبيران بدرجة تكفي لحصر المحلول بينهما. هذه الكمية تسمى التوصيل المولي (molar conductivity) ويرمز لها بالرمز (Λ).

يعرف التوصيل المولي (Λ) رياضيا بالمعادلة التالية :

$$(\Lambda) = \frac{k}{C}$$

حيث C : المولارية ووحداتها mol/L ويمكن تحويل وحداتها إلى mol/cm^3 أو mol/m^3

والعلاقة بين وحدات الحجوم هي :

$$1\ L = 1000\ cm^3 = 1000\ ml = 0.001\ m^3$$

وتعتمد وحدات التوصيل المولي (Λ) على التوصيلية k كما يتضح من الجدول (٣):

جدول (٣) : اعتماد وحدات التوصيل المولي على التوصيلية

وحدة التوصيل المولي (Λ)	وحدة k	وحدة الحجم
$(\Lambda) = \frac{k}{C} = \frac{\Omega^{-1}\ cm^{-1}}{mol\ cm^{-3}} = \Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$	$(\Omega^{-1}\ cm^{-1})$	cm^3
$(\Lambda) = \frac{k}{C} = \frac{\Omega^{-1}\ m^{-1}}{mol\ m^{-3}} = \Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$	$(\Omega^{-1}\ m^{-1})$	m^3

وإذا كان (V) هو حجم المحلول الذي يحتوي على مول واحد من الإلكتروليت فإن :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{1 mol\ L^{-1}} = \frac{L}{1\ mol}$$

$$\frac{1}{C} = V$$

$$\Lambda = k\left(\frac{1}{C}\right)$$

$$\Rightarrow \Lambda = k\ V$$

مثال

احسب التوصيل المولي (Λ) لمحلول (KCl) الذي تركيزه (0.1 mol/L) إذا علمت أن توصيليته عند (25 °C) تساوي ($k = 0.012896\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$).

الحل

وحدات التركيز في السؤال mol/L ويجب تحويلها إلى وحدات mol/cm^3 بسبب أن وحدات التوصيلية هي $\Omega^{-1}\ cm^{-1}$:

$$C = \frac{0.1\ mol}{1L} = \frac{0.1\ mol}{1000\ cm^3} = 1 \times 10^{-4}\ mol\ cm^{-3}$$

وبالتالي فإن التوصيل المولي :

$$\Lambda = \frac{k}{C} = \frac{0.012896\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}}{1 \times 10^{-4}\ mol\ cm^{-3}} = 128.96\ \Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$$

مثال

احسب التوصيل المولي(Λ) بوحدة ($\Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$) لمحلول KCl ذي التركيز ($0.1\ mol\ L^{-1}$) إذا علمت أن (k) له عند (25 °C) تساوي ($k = 1.29\ \Omega^{-1}\ m^{-1}$)؟

الحل

نحول التركيز من وحدة ($mol\ L^{-1}$) إلى وحدة ($mol\ m^{-3}$) كما يلي :

$$C = \frac{0.1\ mol}{L}$$

$$C = \frac{0.1\ mol}{0.001\ m^3} = \frac{0.1\ mol}{1 \times 10^{-3}}$$

$$C = 0.1 \times 10^3 = 100\ mol\ m^{-3}$$

وبالتالي فإن التوصيل المولي :

$$\Lambda = \frac{k}{C} = \frac{1.29\ \Omega^{-1}\ m^{-1}}{100\ mol\ m^{-3}} = 0.0129\ \Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$$