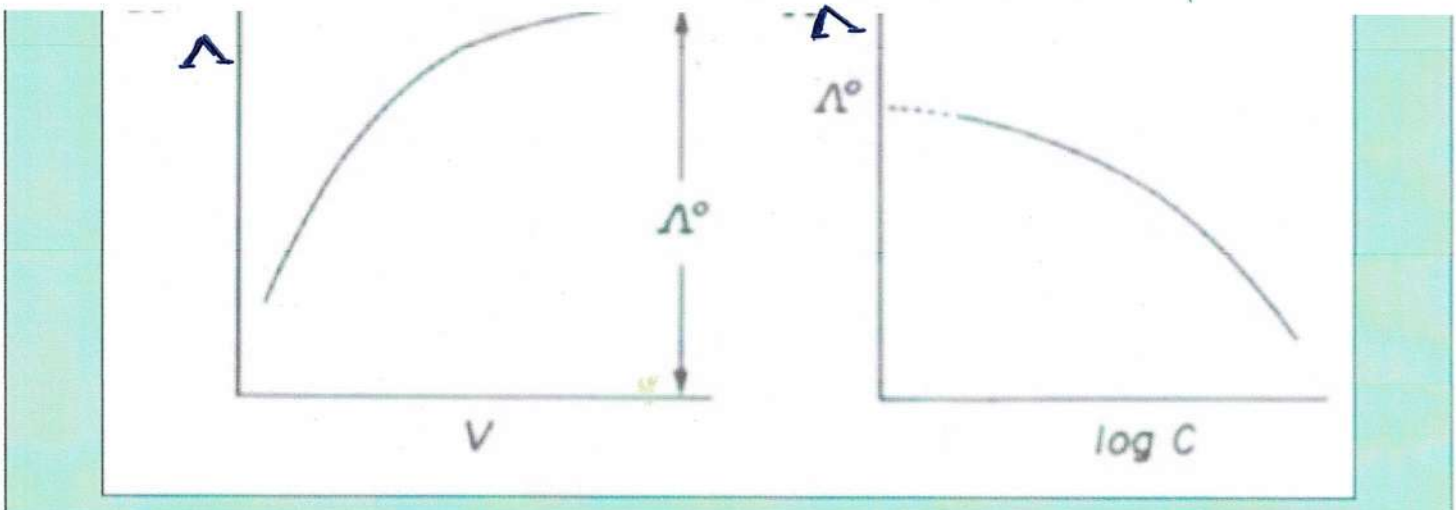
تغير التوصيل المولي مع التركيز
Variation of Molar Conductivity with Concentration

لمحلول إلكتروليتي من مادة عند تركيز معين توصيلية مولية محددة عند ظروف ثابتة. ويعتمد التوصيل المولي للمحلول على عوامل كثيرة منها طبيعة الإلكتروليت، ونوع المذيب إضافة إلى درجة الحرارة والضغط. لكن أكثر العوامل تأثيرا على التوصيل المولي هو تغيير تركيز المحلول زيادة أو نقصاً عند ثبات العوامل الأخرى. والجدول (٥) يوضح أثر التركيز على التوصيل المولي لبعض الالكتروليتات

جدول (٥) أثر التركيز على التوصيل المولي لبعض الالكتروليتات عند (25 °C)

Molarity	$\Lambda\left(\Omega^{-1}cm^{2}mol^{-1}\right)$				
	HCl	**NaCl**	**$AgNO_3$**	**$ZnSO_4$**	**HAC**
0.000	426.1	126.4	133.3	265.6	390.7
0.0005	422.7	124.5	131.4	242.8	-
0.001	421.4	123.7	130.5	229.0	48.63
0.005	415.8	120.7	127.2	191.0	22.80
0.01	412.0	118.5	124.8	169.8	16.20
0.02	407.2	115.8	121.4	148.4	11.57
0.05	399.1	111.1	115.2	122.4	7.36
0.10	391.3	106.7	109.1	105.2	5.20

من المتوقع أن زيادة التركيز ستؤدي إلى زيادة عدد نواقل الشحنات وهي الأيونات، ومن ثم زيادة التوصيل المولي إلا أن النتائج التجريبية والموضحة في الجدول (٥) تؤكد العكس، إذ أن نقص التركيز (أي زيادة التخفيف) تؤدي إلى زيادة التوصيل المولي ويبين ذلك الشكل (٥) الذي يوضح العلاقة بين (Λ) وحجم المحلول (V) وكذلك العلاقة بين (Λ) ولوغاريتم التركيز (log C).



شكل (٥) : تغير التوصيل المولي مع التركيز أو التخفيف، كلما نقص التركيز أو زاد التخفيف إتجهت (Λ) نحو قيمة محددة هي (Λ°)

إن زيادة التخفيف (نقص التركيز) يجعل (Λ) تزداد وتقترب قيمتها من قيمة نهائية أو محددة تسمى بالتوصيل المولي عند التخفيف اللانهائي (Λ°) (molar conductivity at infinite dilution). وقد يتبادر إلى الذهن أنه عند التخفيف اللانهائي تعطي قيمة (Λ°) توصيل لمذيب لعدم وجود الأيونات في المحلول. إلا أن حالة التخفيف اللانهائي تصف محلولاً يحتوي على مول من الإلكتروليت في حجم من المحلول مخففاً لدرجة أن زيادة تخفيفه أكثر لن تغير من قيمة (Λ) التي تساوي عندئذ (Λ°). ويمكن فهم السبب في ذلك أنه عند التخفيف اللانهائي للمحلول فإن الأيونات تكون متباعدة عن بعضها البعض بمسافات كبيرة مقارنة بحجومها، وبالتالي لا توجد تأثيرات متبادلة بين الأيونات الموجبة والسالبة، أي أن كل أيون يتحرك بحرية مطلقة في المحلول. إن قيمة (Λ°) تمثل أكبر قيمة لمقدرة الإلكتروليت على التوصيل الإلكتروليتي، وكذلك يمكن اعتبارها مرجعاً مناسباً لمقارنة قدرة الالكتروليتات على التوصيل.

المحاليل الالكتروليتية المخففة من وضع علاقة تجريبية بين التوصيل المولي (Λ) والتركيز (C) تكتب على الصورة التالية :

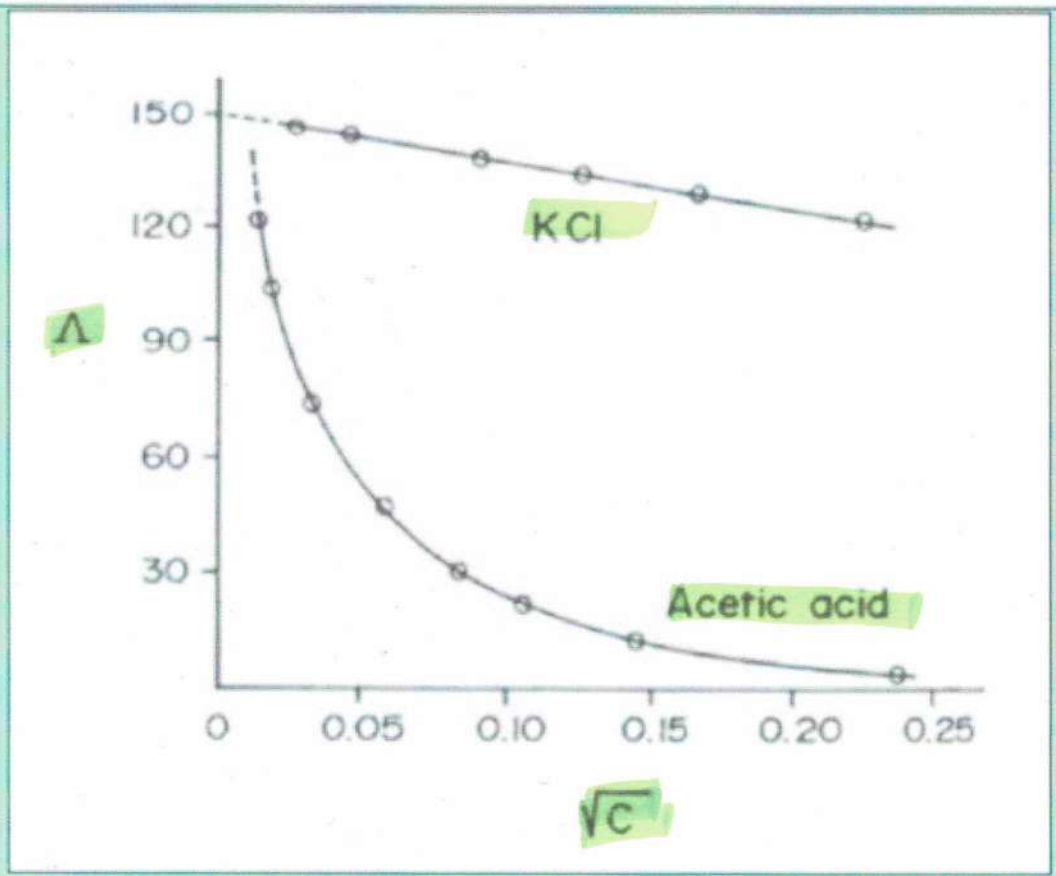
$$\Lambda = \Lambda^\circ - A\sqrt{C}$$

وهي معادلة خط مستقيم ($y = ax + b$) ميله يساوي ($-A$) وقاطعه يساوي (Λ°).

إن معادلة كوهلراوش معادلة تجريبية ليس لها أساس نظري، وعلى الرغم من ذلك فقد أفادت كثيراً في تطوير كيمياء المحاليل الأيونية.

والمعادلة : $\Lambda = \Lambda^\circ - A\sqrt{C}$ بصورتها هذه تكون صالحة لوصف تغير (Λ) مع الجذر التربيعي للتركيز المولاري في المحاليل المخففة فقط.

تمثل معادلة كوهلراوش بيانياً بالشكل (٦).



قانون كولراوش للتوصيل الأيوني المستقل
The Kohlraush Law of Independent Ionic Conductivity

حينما يصل المحلول إلى حالة التخفيف اللانهائي فإن التوصيل المولي للإلكتروليت يصل إلى أعلى قيمة له وهي (Λ°)، ويمكن إيجاد هذه الكمية للإلكتروليت القوي من استقراء العلاقة الخطية بين التوصيل المولي والجذر التربيعي للتركيز المولاري حسب المعادلة $\Lambda = \Lambda^\circ - A\sqrt{C}$، مع العلم أنه يوجد معادلات تصف هذه العلاقة بدقة أكثر سوف نتعرض لها لا حقاً.

وعند استعراض قيم (Λ°) لعدد من الالكتروليتات القوية التي لها كاتيون أو أنيون مشترك فإن الفرق بينها يكون دائماً ثابتاً بغض النظر عن طبيعة هذه الالكتروليتات ويتضح ذلك من استعراض قيم (Λ°) في الجدول (٦):

جدول (٦) : الفرق بين Λ° لإلكتروليتات لها أيون مشترك

Electrolyte pairs	Λ°	difference		Electrolyte pairs	Λ°	difference
KCl	149.86	23.41		KCl	144.86	4.90
NaCl	126.45			KNO_3	144.96	
KNO_3	144.96	23.41		NaCl	126.45	4.90
$NaNO_3$	121.55			$NaNO_3$	121.55	
KI	150.32	23.41		HCl	426.14	4.90
NaI	126.91			HNO_3	421.24	

إن الفرق بين قيم (Λ°) للالكتروليتات التي تشترك في نفس الأنيون دائماً يساوي (23.41)، ويعزى ذلك إلى الفرق بين توصيليات الكاتيونات في الثلاثة أزواج من الالكتروليتات. ويمكن أن يعمم ما سبق على المجموعة الأخرى من الالكتروليتات التي لها نفس الكاتيون وتختلف في الأنيون إذ يلاحظ أن الفرق دائماً هو (4.90) ويعزى إلى اختلاف في توصيليات الأنيونات.

أن تفسير الملاحظة السابقة يكون ممكنا إذا اعتبرنا أن قيمة (Λ°) للإلكتروليتات مكونة من جزئين أحدهما للكاتيون والآخر للأنيون **وهو ما يعرف بقانون كوهلراوش للتوصيل الأيوني المستقل** الذي ينص على أنه: (**عند التخفيف اللانهائي فإن كل أيون سوف يشارك بجزء معين من قيمة (Λ°) بغض النظر عن طبيعة الأيون الآخر**).

ويمكن أن يعبر عن هذا القانون بالعلاقة التالية :

$$\Lambda^\circ = n_+ \lambda^\circ_+ + n_- \lambda^\circ_-$$

حيث (λ°_+) ، (λ°_-) هما التوصيل المولي عند التخفيف اللانهائي للكاتيون والأنيون على التوالي، في حين (n_+)، (n_-) هما عدد مولات الكاتيونات والأنيونات الناتجة عن تأين مول واحد من الالكتروليت.

المادة	معادلة التفكك	(n_+)	(n_-)
NaCl	$NaCl \longrightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$	1	1
$MgCl_2$	$MgCl_2 \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq)$	1	2
Na_2SO_4	$Na_2SO_4 \longrightarrow 2Na^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$	2	1

مثال توضيحي :

إن (Λ°) لإلكتروليت مثل كلوريد الصوديوم تكتب كالتالي :

$$\Lambda^\circ_{NaCl} = \lambda^\circ_{Na^+} + \lambda^\circ_{Cl^-}$$

في حين أنها لإلكتروليت مثل كلوريد المغنسيوم تكون على الصورة :

$$\Lambda^\circ_{MgCl_2} = \lambda^\circ_{Mg^{2+}} + 2\lambda^\circ_{Cl^-}$$

لكن نصل مساهمة الكاتيون والأنيون في التوصيل المولي لا يتم بطريقة إعتباطية وإنما يحدده مقدرة كل منها على حمل جزء من التيار الكلي الذي يقوم الإلكتروليت بنقله وهو ما يعرف بعدد الحمل أو النقل وهو مقدار يحدد تجريبياً. والجدول (٧) يوضح قيم (λ°) لبعض الأيونات عند (25 °C).

جدول (٧) : التوصيل المولي عند التخفيف اللانهائي لبعض الأيونات عند (25 °C)

Cation	λ°_{+}	Anion	λ°_{-}
H^+	349.8	OH^-	199.1
Na^+	30.10	F^-	55.40
K^+	73.30	Cl^-	76.35
Cs^+	77.26	NO_3^-	71.46
Ba^{2+}	127.26	Acetate, CH_3COO^-	40.90
Mg^{2+}	106.10	SO_4^{2-}	160.0

وكما ذكر سابقاً فإنه بالإمكان تحديد قيمة (Λ°) لإلكتروليت قوي من إستقراء العلاقة بين (٨) والتركيز كما في الشكل (٦) لكن ذلك أمر غير ممكن للإلكتروليت الضعيف لما يصاحبه من خطأ في قيمة (Λ°). ولذلك فإنه يلجأ إلى استخدام قانون كوهلراوش للتوصيل الأيوني المستقل لإيجاد قيمة (Λ°) لإلكتروليت لا يمكن معرفتها له من الإستقراء أو لم تعين له قيمة (Λ°) بعد.

مثال توضيحي :

التوصيل المولي لحمض الخليك عند التخفيف اللانهائي هي عبارة عن التوصيل المولي لأيوني الهيدروجين والخلات عند التخفيف اللانهائي أي أن :

$$\Lambda^{\circ}_{(CH_3COOH)} = \lambda^{\circ}_{H^+} + \lambda^{\circ}_{CH_3COO^-}$$

$$\Lambda^{\circ}_{(CH_3COOH)} = 349.8 + 40.9$$

مثال :-

إذا علمت أن قيم (Λ°) بوحدة $\left(\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}\right)$ عند درجة حرارة (25 °C) لكل من : $\left(\Lambda^\circ_{NaOH} = 249.2,\ \Lambda^\circ_{Mg(NO_3)_2} = 249.02,\ \Lambda^\circ_{NaNO_3} = 121.65\right)$ فاحسب $\Lambda^\circ_{Mg(OH)_2}$ لهيدروكسيد المغنسيوم.

$$Mg(NO_3)_2 + 2NaOH \longrightarrow Mg(OH)_2 + 2NaNO_3$$

الحل

$$\Lambda^\circ_{Mg(OH)_2} = \Lambda^\circ_{Mg(NO_3)_2} + 2\Lambda^\circ_{NaOH} - 2\Lambda^\circ_{NaNO_3}$$

$$\Lambda^\circ_{Mg(OH)_2} = 249.02 + 2(249.2) - 2(121.56)$$

$$\Lambda^\circ_{Mg(OH)_2} = 504.3\ \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$$

مثال

إذا كانت قيم (Λ°) بوحدة $\left(\Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}\right)$ عند (25 °C) لكل من :

$$\left(Ba(OH)_2 = 525.4\ ,\ BaCl_2 = 279.9,\ NH_4Cl = 149.85\right)$$

فاحسب (Λ°) لمحلول (NH_4OH) عند نفس درجة الحرارة.

$$NH_4Cl + \tfrac{1}{2}Ba(OH)_2 \longrightarrow NH_4OH + \tfrac{1}{2}BaCl_2$$

الحل

$$\left(Ba(OH)_2 = 525.4\ ,\ BaCl_2 = 279.9,\ NH_4Cl = 149.85\right)$$

$$\Lambda^\circ_{NH_4OH} = \left(\Lambda^\circ_{NH_4Cl} + \tfrac{1}{2}\Lambda^\circ_{Ba(OH)_2}\right) - \left(\tfrac{1}{2}\Lambda^\circ_{BaCl_2}\right)$$

$$\Lambda^\circ_{NH_4OH} = \left(149.85 + \tfrac{1}{2} \times 525.4\right) - \left(\tfrac{1}{2} \times 279.9\right)$$

$$\Lambda^\circ_{NH_4OH} = 272.6\ \Omega^{-1}cm^2\ mol^{-1}$$

س) هل يمكن حساب (Λ) لإلكتروليت معين من قيم التوصيل المولي لالكتروليتات أخرى عن طريق قانون كوهلراوش للتوصيل الأيوني المستقل؟ علل الإجابة.

نظريات التوصيل الالكتروليتي
Theories of Electrolytic Conduction

في الجزء السابق شرحنا علاقة التوصيل المولي مع التركيز وبينا أن التوصيل المولي يتناقص بزيادة تركيز الالكتروليت سواء كان قوياً أو ضعيفاً وكان ذلك مجرد وصف، وفيما سنتطرق إلى نظريتين لتفسير تناقص التوصيل مع زيادة التركيز.

نظرية أرهينيوس للتفكك الإلكتروليتي
The Electrolytic Dissociation Theory of Arrhenius

يعتبر توصيل محاليل الالكتروليتات للتيار الكهربي دليلاً واضحاً على وجود الأيونات الحرة في المحلول، وقد ظهر عدد من النظريات والمحاولات لتفسير وجود هذه الأيونات في المحلول خلال القرن التاسع عشر، وكانت أهمها نظرية أرهينيوس (عام ١٨٨٧م) التي حاول بها تفسير النتائج المختلفة لخواص المحاليل الالكتروليتية ومن بينها قدرته على التوصيل الإلكتروليتي.

وتحدد نظرية أرهينيوس على أن **الالكتروليت حين يذاب في الماء فإن جزءاً منه يتأين تلقائياً إلى أجسام مشحونة هي الأيونات الموجبة والسالبة والتي تكون في حالة توازن كيميائي مع الجزيئات غير المتأينة بحيث أن عدد الشحنات التي تحملها الأيونات الموجبة يتساوى مع عدد الشحنات التي نحملها الأيونات السالبة، ولذا فإن المحاليل الالكتروليتية متعادلة كهربياً على الرغم من إحتوائها على الأيونات.**

كذلك تفترض النظرية أن هذه الأيونات تتحرك بحرية في المحلول سواء في وجود أو غياب المجال الكهربي.

فإذا رمزنا للإلكتروليت بالرمز (BA) فإن تأينه يكون كالتالي :

$$BA \rightleftharpoons B^{+} + A^{-}$$

فمثلاً الإلكتروليت KCl و الإلكتروليت $BaCl_2$ يكون تأينهما على النحو التالي :

$$KCl \rightleftharpoons K^+ + Cl^-$$
$$BaCl_2 \rightleftharpoons Ba^{2+} + 2Cl^-$$

وقد اقترح أرهينيوس أن **مقدار تأين الإلكتروليت يتغير مع تركيز الإلكتروليت**. وقد أدخل أرهينيوس مفهوم درجة التأين (degree of ionization) وهي النسبة بين عدد الجزيئات المتأينة إلى عدد الجزيئات الكلي في المحلول. وتبعاً لقانون فعل الكتلة فإن التوازن السابق سوف ينزاح إلى اليمين بزيادة التخفيف حتى نصل إلى حالة التأين التام وذلك عند التخفيف اللانهائي ، وعليه فإن درجة التأين سوف تزداد بزيادة التخفيف.

وفيما يخص التوصيل الإلكتروليتي فقد اعتبر أرهينيوس النسبة بين التوصيل المولي عند تركيز معين (Λ) إلى التوصيل المولي عند تخفيف لانهائي (Λ°) للإلكتروليت مساوياً لدرجة التأين (α) أي أن :

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^\circ}$$

ذلك لأن (Λ) عند تركيز معين هي مقياس لعدد الأيونات عند ذلك التركيز، في حين أن (Λ°) تعتبر مقياساً لعدد الأيونات الكلي في المحلول الممكن تكونها.

وحسب نظرية أرهينيوس فإن محلولاً من (KCl) تركيزه ($0.001\ mol\ L^{-1}$) سيكون متأيناً بنسبة (98 %)، ولو زاد التركيز إلى ($0.1\ mol\ L^{-1}$) فإن نسبة التأين تساوي (86 %). مما سبق يمكن استنتاج أن عدد الأيونات في المحلول يعتمد على عدد الجزيئات التي يمكن أن تتأين (أي التركيز) إضافة إلى درجة التأين.

س) ما فروض نظرية أرهينيوس؟ وما عيوب هذه النظرية؟

ولقد ظهرت شواهد بعد وضع أرهينيوس نظريته للتفكك الإلكتروليتي تعضد فكرة تفكك الالكتروليتات إلى أجسام مشحونة في المحلول. ومن هذه الشواهد :