

نظريات التوصيل الكهربائي: - (Theories of electrical conductivity)

The relationship between molar conductivity (Λ_m^c) and concentration is inverse

$$\Lambda_m^c = \frac{1000 \times K}{c}$$

Therefore, as the concentration increases, the molar conductivity decreases because the movement of ions decreases.

The scientist Arrhenius explained the relationship between conductivity and concentration depending on the degree of disintegration (α). As the degree of disintegration decreases, the conductivity decreases, and with an increase in the degree of disintegration (α), the conductivity increases. This opinion is wrong for the following reasons:



It is an electrical conductor and the degree of dissociation for (NaCl) is equal to one ($\alpha=1$)

Therefore, the conductivity does not depend on the degree of disintegration (α) .

Because the degree of dissociation (α) in the solution is equal to one, (as well as $\alpha=1$) for (NaCl) in the solid state, (meaning that $\alpha=1$) in the crystal lattice.

That is, (NaCl) in both cases is completely ionized.

If Arrhenius' interpretation is correct, the conductivity of NaCl in the solution must be equal to its conductivity in the solid state.

But it was found that (NaCl) in the solid state is not an electrical conductor, but in the solution it is a conductor. Because conductivity depends on the movement of ions within the solution, NaCl is therefore non-conductive. Because its ions are free to move in the solution, while in the crystal lattice their movement is restricted, so it is non-conductive in the solid state.

This proves that Arrhenius' interpretation is wrong. It was later corrected by Debye, Höckel, and Onsacker:

لذا فان عند زيادة التركيز تقل التوصيلية المولارية وذلك لأن حركة الأيونات تقل.

العالم ارينيوس فسر العلاقة بين التوصيلية والتركيز بالاعتماد على درجة التفكك (α) حيث تقل درجة التفكك تقل التوصيلية وبزيادة درجة التفكك (α) تزداد التوصيلية وهذا الرأي خاطئ للسبب الاتي:



يكون موصل للكهربائية ودرجة التفكك لـ ($NaCl$) تساوي واحد ($\alpha = 1$)
لذا فأن التوصيلية لا تعتمد على درجة التفكك (α) .

لأن درجة التفكك (α) في المحلول تساوي واحد وكذلك ($\alpha = 1$) لـ ($NaCl$) في الحالة الصلبة أي ان ($\alpha = 1$) في الشبكة البلورية .

اي ان ($NaCl$) في الحالتين يتأين تأين تام .

فأذا كان تفسير ارينيوس صحيح يجب ان تكون توصيلية ($NaCl$) في المحلول مساوية الى توصيلته في الحالة الصلبة .
لكن وجد ان ($NaCl$) في الحالة الصلبة غير موصل للكهربائية اما في المحلول فهو موصل . لأن التوصيلية تعتمد على حركة الأيونات داخل المحلول لذا فيكون ($NaCl$) غير موصل . لأن أيوناته تكون حرة الحركة في المحلول أما في الشبكة البلورية مقيدة الحركة لذا فهو غير موصل في الحالة الصلبة .

وهذا يثبت ان تفسير ارينيوس خاطئ . وقد صحح فيما بعد من قبل كل من (ديبيي و هوكل وأونساكر) :

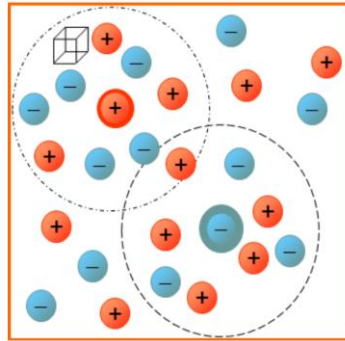
Debye, Hückel and Onsaker theory: نظرية ديبيي وهوكل وأونساكر :

It is the most general theory, as they believe that the increase in conductivity in dilute solutions is due to the movement of ions within the electrolyte solution.

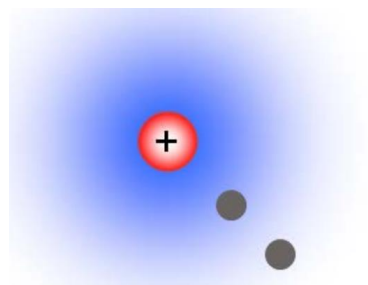
In dilute solutions ($\alpha=1$) because $\Lambda_m^c = \Lambda_m^o$

Q/ How did they visualize the solution before passing the electric current or before starting to measure the conductivity?

A/ 1- A solution consists of ionic clusters as a result of the attraction between positive (+) and negative (-) ions.



2- Each ion appears as if it is located in the center of a sphere surrounded by negative and positive ions and polarized solvent molecules.



3- The ion located at the center of the ball is called the central ion and the surrounding negative and positive ions and polarized solvent molecules (ionic atmosphere).

4- The resultant charge in the ionic atmosphere (surrounding) is equal in magnitude to the charge of the central ion and opposite to it in sign.

س/ كيف تصور هؤلاء المحلول قبل امرار التيار الكهربائي او قبل البدء بقياس التوصيلية؟
ج/ 1- يتكون المحلول من تجمعات ايونية نتيجة التجاذب بين الأيونات الموجبة (+) والسالبة (-).

2- يظهر كل ايون وكأنه موجود في مركز كرة تحيط به ايونات سالبة وموجبة وجزيئات المذيب المستقطب

3- يسمى الأيون الموجود في مركز الكرة بالأيون المركزي وما يحيط به من الأيونات سالبة وموجبة وجزيئات المذيب المستقطب (بالجو او المحيط الأيوني).

4- تكون محصلة الشحنات الموجودة في الجو الأيوني مساوية في المقدار لشحنة الأيون المركزي ومخالفة له في الإشارة .

Q: What happens when electric current passes through?

C/ The following effects occur

1- It moves a certain distance, which leads to distortion of the ionic atmosphere around it

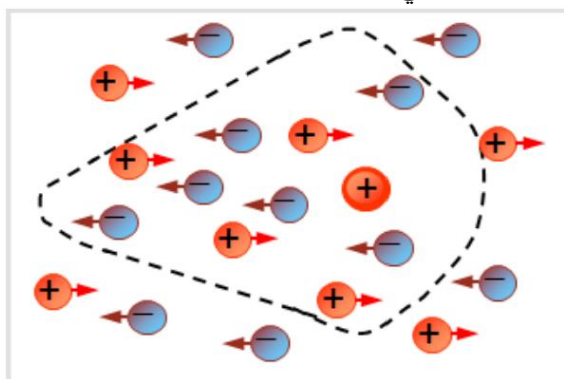
- The ionic atmosphere can return to its symmetry around the reference ion if
- Its contents were such that it could change their position immediately

•Or if the reference ion does not continue to move, then it takes time for the ionic atmosphere to return to its symmetry around the reference ion.

This time is called the relaxation time.

The effect of asymmetry (relaxation effect) when an electric current is passed, the central ion moves toward the negative electrode and the ionic atmosphere toward the positive electrode. The time required for the central ion to get rid of the ionic atmosphere and for the ionic atmosphere to return to its previous form is called relaxation, and the resulting decrease in conductivity is due to obstructing the movement of the central ion. It is called the asymmetry effect or (relaxation effect) and its symbol is (A) and its value is equal to:

س/ ماذا يحدث عند مرور التيار الكهربائي ؟



ج/ تحدث التأثيرات التالية

1- فإنه يتحرك مسافة معينة مما يؤدي الى تشوه الجو الايوني حوله • يستطيع الجو الايوني العودة الى تماثله حول الايون المرجعي إذا • كانت محتوياته أن تستطيع أن تغير وضعها في الحال • أو إذا لم يستمر الايون المرجعي في الحركة لذلك يلزم وقت حتى يستطيع الجو الايوني العودة الى تماثله حول الايون المرجعي هذا الوقت يسمى زمن الاسترخاء.

تأثير عدم التناسق (تأثير الاسترخاء) عند مرور التيار الكهربائي يتجه الأيون المركزي باتجاه القطب السالب والجو الأيوني باتجاه القطب الموجب وان الزمن اللازم لتخلص الأيون المركزي من الجو الأيوني وأعادته الجو الأيوني الى شكله السابق يسمى الاسترخاء والنقصان الناتج بالتوصيلية هو بسبب اعاقه حركة الأيون المركزي يسمى بتأثير عدم التناسق او (تأثير الاسترخاء) ويرمز له (A) وقيمه تساوي :

$$A = \frac{82.4}{(\epsilon \cdot T)^{1/2} \cdot \hbar} \text{ (S.Cm}^2 \cdot \mu^2\text{)}$$

حيث ان (A) يمثل تأثير عدم التناسق

و (ϵ) يمثل ثابت العزل الكهربائي
و (T) درجة الحرارة المطلقة
و (f_j) تمثل اللزوجة

2- التأثير الكهرو فوري :

بما أن الجو الأيوني محل بجزئيات المذيب المستقطب وتتحرك بالاتجاه المعاكس لحركة الجو(المحيط) الأيوني والتي هي عكس حركة الأيون المركزي ونتيجة ذلك سيكون هناك قوى احتكاك بين الأيون المركزي وجزئيات المذيب وتسمى هذه الإعاقة بالتأثير الكهرو فوري وتسمى له بالرمز (B).

$$B = \frac{8.2 \times 10^5}{(\epsilon \cdot T)^{3/2}}$$

ووحده ($\mu^{1/2}$)

Therefore, these scientists proposed a modification to the equation:

لذلك اقترح هؤلاء العلماء تعديل على المعادلة

$$\Lambda_m^c = \Lambda_m^o$$

•The Debye, Hückel and Onsager equation is valid for monovalent electrolytes in the range of concentrations M 0.001, while at higher concentrations the deviation from it is large.

•In polyvalent electrolytes, deviation from this equation occurs at concentrations lower than those for monovalent electrolytes.

•معادلة ديبي وهوكل واونساجر صالحة للالكتروليتات احادية التكافؤ في مدى تركيزات M 0.001 في حين عند تركيزات أعلى فإن الحيود عنها يكون كبيرا.

•في الالكتروليتات متعددة التكافؤ فإن الحيود عن هذه المعادلة يكون عند تركيزات اقل من تلك للالكتروليتات أحادية التكافؤ.

But due to the electrophoretic effect and lack of relaxation, (Λ_m^c) does not equal (Λ_m^o), but rather:

لكن بسبب التأثير الكهرو فورتى وعدم الاسترخاء فإن (Λ_m^c) لا تساوي (Λ_m^o) وإنما :

$$\Lambda_m^c = \Lambda_m^o - \{A + B\Lambda_m^o\}\sqrt{C}$$

This equation is called the Onsager equation for strong and very dilute electrolytes, and from the Kohlrausch equation:

وتسمى هذه المعادلة بمعادلة أونساكر للإلكتروليتات القوية والمخفضة جدا ومن معادلة كراوش :

$$\Lambda_m^c = \Lambda_m^o - R\sqrt{C}$$

وبمقارنتها مع معادلة أونساكر نحصل على

Comparing it with the Onsager equation we get:

$$R = A + B\Lambda_m^o$$

The Kohlrausch constant combines the two effects discussed by Debye, Höckel, and Onsager

There is a table showing the values of (A, B) for some solvents at (25°C).

حيث ان ثابت كراوش يجمع بين التأثيرين الذي ناقشنا ديبي وهوكل وأونساكر

هناك جدول يوضح قيم (A,B) لبعض المذيبات عند (25°C) .

المذيب	A	B
H ₂ O	60.2	0.229
CH ₃ OH	151.1	0.923
CH ₃ CN	22.7	0.716
CH ₃ CH ₂ OH	89.7	0.719

Example: The molar conductivity of KCl solution changes with concentration as follows:

مثال / تتغير قيمة التوصيلية المولارية لمحلول (KCl) مع التركيز كما يلي :

C	0.001	0.005	0.01	0.02
Λ_m^c	146.6	143.5	141.2	138.2

جد قيمة (Λ_m^o) وثابت كيرلاوش باستخدام او بدلالة (A,B) حيث المذيب هو الماء وبدرجة حرارة (25°C)
 باستخدام الجدول السابق ؟

المحلول غير المائي

A non-aqueous solution is a solution obtained by dissolving a solute in any solvent other than water. The solvent can be an organic compound such as acetone, toluene, ether, alcohol, benzene, etc. Electrical conductors are materials through which charges can pass without resistance. Non-aqueous solutions are organic liquids, and most organic liquids or solvents are covalent and therefore non-conductive.