

تقدير القوة الأيونية وتطوير معادلة تقدير سمك الجو الايوني في المحاليل المائية بطريقة التوصيل الكهربائي لبعض الالكتروليتات

أ.م.د. عامر فاضل داود النعيمي / كلية العلوم / جامعة ديالى

الخلاصة

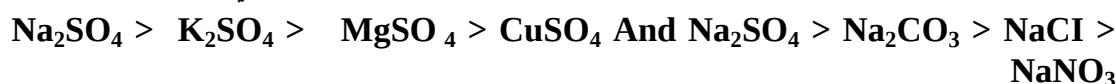
درست العلاقة بين التوصيلية الكهربائية (cond) والشدة الأيونية (I) في المحاليل المائية للالكتروليتات $\text{NaCl}, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{NaNO}_3, \text{Na}_2\text{SO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4, \text{CuSO}_4, \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ بتركيزات تتراوح بين (1 - 0.1) مولاري عند درجة حرارة 25°C وتم حساب الشدة الأيونية من قياسات التوصيلية الكهربائية.

تم إيجاد المعاملات (F) للمعادلة المقترحة ($I = F \cdot \text{Cond}$) في حدود معينة لتركيزات هذه الالكتروليتات. وبهذه الطريقة يمكن تقدير الشدة الأيونية مباشرة عن طريق قياس التوصيلية لأي نموذج مجهول وتمتاز هذه الطريقة بأنها تعطي نتائج دقيقة وبشكل بسيط وجهد أقل.

وتم تعويض قيم القوة الأيونية المحسوبة من العلاقة الرياضية المقترحة في قانون ديبي – هيوكل لتعيين معامل الفعالية كانت النتائج متقاربة جداً " مع تلك المحسوبة عند تعويض قيم القوة

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

حيث كانت الايصالية الكهربائية تزداد بزيادة القوة الأيونية بحسب الترتيب الآتي :



طورت علاقة رياضية لحساب سمك الجو الايوني (d) عن طريق قياس التوصيلية الكهربائية لمحاليل الالكتروليتات والمبينة في أدناه.

$$d = 4.3 * [2.(F.\text{cond})]^{-\frac{1}{2}} A^0$$

Ionic Strength Estimation and Development Of Equation For Estimation Of Ion Atmosphere Thickness In Aqueous Solutions By Electrical Conductivity For Some Electrolytes

Amir –F-Dawood –AL-Niaimi

Department of Chemistry ,College of Science ,University of Diala-Baquba-Diala-Iraq.

Abstract

The relation between electrical conductivity (cond) and ionic strength (I) in aqueous solutions for some electrolytes

($\text{NaCl}, \text{NaNO}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{Na}_2\text{SO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4, \text{CuSO}_4, \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), has been studied at 25°C , at various concentrations (0.1- 10 molar). The ionic strength was calculated from the measurements of the electrical conductivity.

The Factors (F) of these electrolytes have been obtained to certain limits of the concentration from equation ($I = F \cdot \text{Cond}$). By this method ,we can calculate the ionic strength directly by measuring the conductivity for any unknown sample. This relationship gives more accurate results with a simple and easy method.

The ionic strength values obtained from the suggested mathematical relationship was substituted in Debye-Huckle equation to determine activity coefficient ($\gamma_{\pm}$). The results were similar if compared with the calculated values from the general law $I = \frac{1}{2} \sum Z_i^2 C_i$.

The electrical conductivity is increased with increasing of Ionic strength as in the following order :

$\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{K}_2\text{SO}_4 > \text{MgSO}_4 > \text{CuSO}_4$ And $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaCl} > \text{NaNO}_3$

The relationship between the thickness of the ion atmosphere (d) and electrical conductivity (cond) was developed.

$$d = 4.3 * [2.(F.cond)]^{-\frac{1}{2}} A^0$$

المقدمة

ساهمت قياسات التوصيل الالكتروليتي في التطور الصناعي والتكنولوجي ودراسة خواص المحاليل كتعيين ثوابت التحلل والتأين، التوازن الكيميائي، حاصل الاذابة للاملاح الشحيحة الذوبان، وسرعة التفاعلات الكيميائية (1-4) الخ .

ان نظرية التوصيل الالكتروليتي تستند على ما قام به العالمان ديبياي و هيكل Debye-Huckel في سنة 1923 (5)، ومن ثم اونساجر Onsager (6) في سنة 1926، بدراسة سلوك الايونات في المحاليل الالكتروليتيّة . وتدل استنتاجاتهم على انه نتيجة للتجاذب الكهربائي بين الايونات الموجبة والسالبة في محلول الكتروليتي، يبدو كل ايون كما لو كان موجودا في مركز كرة تحيط به من جميع الجهات وعلى ابعاد مختلفة الايونات الموجبة والسالبة وجزيئات المذيب ضمن غلاف او اطار كروي محيط بالايون يسمى بالايون المركزي (Central Ion) وتسمى الايونات وجزيئات المذيب الموجودة ضمن الغلاف المحيط بالايون المركزي بالجو الايوني Ion – Atmosphere، وتكون محصلة الشحنات الموجودة في الجو الايوني مساوية في المقدار لشحنة الايون المركزي ومخالفة لها في الاشارة ويكون الجو الايوني في الاحوال الاعتيادية، اي عند عدم تسليط مجال كهربائي عليه متناسقا على هيئة كرة منتظمة (1).

يستعمل في قياسات التوصيل الالكتروليتي عادة تيار متناوب متغير وتردد عالي، ويكون لمثل هذا التيار تأثيران في الايونات الموجودة في محلول الكتروليت هما تأثير عدم التناسق والتأثير الكهروفوري، والتأثيران يؤديان الى اعاقه حركة الايون المركزي نحو احد القطبين (1). ان مجموع التأثيرات الالكتروستاتيكية بين الايونات ودورها في تحديد ايصالية محاليل الكتروليتات القوية والصفات الترموديناميكية للايونات يدعى بمعامل الفعالية (7,8) اي القيمة الحقيقية لمعامل الفعالية مقياسا لمقدار حيود (deviation) المحلول عن السلوك المثالي (1).

هناك بعض الطرق التجريبية لتحديد معامل الفعالية من خلال تطبيقات معالجات ديبياي – هيكل لمعامل الفعالية الايوني (9) وطرق اخرى من خلال قياسات القوة الدافعة الكهربائية (10) وقياسات الارتفاع في درجة الغليان (11) وقياسات الذوبانية (12).

وبشكل عام فان قيم معامل الفعالية الايونية ذا اهمية في وصف الصفات الترموديناميكية للمحاليل الكتروليتية وذات اهمية تطبيقية في ازالة الاملاح من المياه واستخراج النفط (13).

وفي عام 2005 قامت الباحثة اقبال (14) بدراسة العلاقة بين التوصيلية والقوة الايونية لمحاليل الكتروليتات ($\text{NaCl}, \text{KCl}, \text{CaCl}_2, \text{MgCl}_2$) وبتركيزات مختلفة (2 – 0.1) مولاري ولخليط من هذه الاملاح لتبيان تأثير الايون المشترك على التوصيلية الكهربائية واستخراج قيم المعاملات (F) للعلاقة بين القوة الايونية والتوصيل الكهربائي لهذه المحاليل .

ويهدف البحث الحالي الى ايجاد المعاملات (F) للعلاقة المقترحة بين القوة الايونية (I) والتوصيلية الكهربائية (cond) وهي (I = F . cond) للمحاليل المائية للكتروليتات (Na₂SO₄, K₂SO₄, CuSO₄, MgSO₄, Na₂CO₃, NaNO₃, NaCl) وبتركيزات (0.1-1) مولاري وبدرجة حرارة 25°C لغرض حساب القوة الايونية ومن ثم معامل الفعالية مباشرة عن طريق قياس التوصيلية بطريقة سهلة وبجهد اقل لمحاليل الاملاح قيد البحث. كما يهدف البحث الى تطوير العلاقة الرياضية لحساب سمك الجو الايوني عن طريق قياس التوصيلية الكهربائية لمحاليل الكتروليتات.

الجزء العملي

المواد الأولية :-

Na₂SO₄ , K₂SO₄ , MgSO₄ , CuSO₄ Na₂SO₄ , Na₂CO₃ , NaCl, NaNO₃ مجهزة من شركة B.D.H وبنقاوة أعلى من 0.99 تم استخدامها بدون تنقية إضافية ومن ثم تم تحضير محاليل قياسية للأملاح قيد بحث وبعدها خففت للحصول على محاليل مختلفة التركيزات (0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1) مولاري ، وتم استعمال الماء اللأ أيوني في عمليات التخفيف.

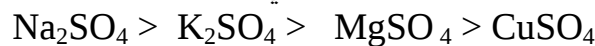
أجري قياس التوصيل الكهربائي للمحاليل بدرجة حرارة 25°C. بواسطة الجهاز (Electrical Conductivity Meter Inolab720). ومن ثم تم حساب المعامل (F) للعلاقة بين القوة الايونية (I) والتوصيل الكهربائي (I = F . Cond)

النتائج والمناقشة

1- ايجاد المعاملات (F) للعلاقة بين القوة الايونية والايصلية الكهربائية للكبريتات (Na₂SO₄, K₂SO₄ , MgSO₄ , CuSO₄)

يلاحظ من النتائج المدونة في الجداول (4 - 1) ان الزيادة في قيم القوة الايونية المحسوبة حسب القانون العام لها $I = \frac{1}{2} \sum Z_i^2 m_i$ وبالمعادلة المقترحة (I = F . Cond) تؤدي الى زيادة في مقدار الايصلية الكهربائية للكتروليتات. من المعروف ان التوصيلية الكهربائية تعتمد على جملة من العوامل منها عدد ونوع الايونات الموجودة ، حركتها ، ثابت عزل المذيب ، الجهد المسلط، كما أن قابلية الذوبان لهذه الاملاح لها تاثير كبير على التركيز وبالتالي على الايصلية فكلما ازدادت قابلية ذوبان الملح تزداد حرية حركة الايونات في المحلول وبالتالي تزداد قابليتها على التوصيل . في حين ان نوع الايون يسبب الاختلاف في مقدار الايصلية نتيجة الاختلاف في نصف قطر الايون ، الشحنة ، الخ ، فالايون الصغير الحجم يكون اسرع حركة وبالتالي ذو توصيلية افضل من الايون الاكبر حجما" ، بما أن نصف قطر الايون (SO₄²⁻) ثابت للاملاح الاربعة اعلاه ، فان الفرق في الايصلية وبقيم المعامل (F) يعزى الى الاختلاف في مساهمة الايونات الموجبة في الايصلية نتيجة الاختلاف في حركتها بسبب اختلافها في انصاف اقطارها .

لذا يلاحظ عند مقارنة قيم الايصلية الكهربائية للكبريتات المشار اليها اعلاه تجد أنها تقل بزيادة حجم الايون الموجب وشحنته وحسب الترتيب الآتي:



ونلاحظ ايضا" في التركيزات العالية (1- 0.1) مولاري ان التوصيلية التي يساهم بها الايون K⁺ اكبر من Na⁺ بالرغم من أن Na⁺ اصغر حجما" من K⁺ . يعزى ذلك الى الطبقة المائية (hydrated layer) المحيطة بايون الصوديوم والى قلة ذوبانية كبريتات الصوديوم مقارنة مع ذوبانية كبريتات البوتاسيوم.

أما عند التراكيز العالية لجميع الاملاح فقد كان التوصيل اقل من المتوقع لانه فضلا عن الجو الايوني الذي له تاثيران هما تاثير عدم التناسق (تاثير الاسترخاء) والتاثير الكهروفوري. وكلا التأثيران تقلل من حركة الايون اتجاه القطب وبالتالي تقلل الايصالية الكهربائية. فانه عند زيادة التراكيز تتقارب الايونات من بعضها البعض وبالتالي فإن القوى الالكتروستاتيكية (Electrostatic Forces) تلعب دورا " لتكوين الأزواج الايونية (Ion Pairs) فيقترب ايون موجب مثل M^+ من ايون سالب مثل A^- لتكوين زوج ايوني يعبر عنه بـ (M^+A^-) اذا كان المحلول حاويا "للالكتروليت MA ويحدث تبادل مستمر بين ايونات الأزواج الايونية المختلفة بحيث تكون لكل زوج ايوني فترة بقاء معينة ، والزوج الايوني ليس بجزيئة ولكنه يسلك كما لو كان جزيئة غير متفككة وعلية لايسهم في حمل التيار الكهربائي داخل المحلول الالكتروليتي وازدياد تركيز الأزواج الايونية في المحلول يقل التوصيل لان جزء من تركيز الالكتروليت يصبح مقيدا " في تجمعات ايونية غير قادرة على حمل التيار الكهربائي. ويزداد تركيز الأزواج الايونية في محلول الالكتروليت كلما صغر حجم الايون وزادت شحنته وكذلك كلما قل ثابت عزل الوسط ولا يقصد بحجم الايون هنا حجمه العاري Bare size وانما حجمه وهو مرتبط بجزيئات المذيب والحجم الاخير يكون عادة اكبر من الحجم العاري للايون⁽¹⁾.

أن الالكتروليات المتضمنة ايونات متعددة الشحنتات مثل Mg^{2+}, Cu^{2+} لها قابلية اعلى لتكوين الأزواج الايونية من الالكتروليات المكونة من ايونات احادية الشحنة مثل $NaCl, KNO_3$ ⁽¹⁵⁾. وهذا يفسر نقصان التوصيلية الكهربائية لـ $MgSO_4, CuSO_4$ مقارنة مع توصيلية Na_2SO_4, K_2SO_4 .

لقد تم تحديد نوعين من المعاملات (F) للعلاقة بين التوصيلية القوة الايونية لمحاليل الاملاح اعلاه لمنطقتي التركيز (1-0.6), (0.5-0.1) كما مبين في الجداول (1-4). وتم حساب معامل الارتبط (r) (correlation coefficient) للعلاقة بين المتغيرين المتغيرين x,y وذلك بتطبيق المعادلة الاتية⁽¹⁶⁾ :-

$$R = \frac{S_{xy}}{S_x S_y} = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{([n \sum x^2 - (\sum x)^2] [n \sum y^2 - (\sum y)^2])^{0.5}} \quad (1)$$

حيث أن S_x, S_y الانحراف القياسي (standard deviation) للقيم x,y على التوالي علما " ان قيم x تمثل التوصيلية و y تمثل القوة الايونية. قيم (r) تاخذ المدى من +1 و-1، القيمة +1 تشير الارتباط موجب (طردي) أمثل بين x,y بينما القيمة -1 ايضا " تشير الى ارتباط أمثل ولكن في هذه الحالة ارتباط سالب (عكسي) ، فمثلا " قيم معامل الارتباط للعلاقة بين القوة الايونية والتوصيلية لـ Na_2SO_4 في المنطقتين (0.5-0.1) و (1-0.6) هما (0.9977, 0.9828) على التوالي. ودونت قيم معامل الارتباط لجميع الاملاح في الجداول (1-7).

2- العلاقة بين الايصالية الكهربائية والقوة الايونية لبعض املاح الصوديوم

تبين النتائج المدونة في الجداول (1,5,6,7) قيم الايصالية الكهربائية والقوة الايونية والمعاملات (F) المستنتجة من العلاقة $(F=I/cond)$ للمحاليل المائية لاملاح الصوديوم مثل $(Na_2SO_4, Na_2CO_3, NaCl, NaNO_3)$ ، ان الايصالية الكهربائية تزداد بزيادة القوة الايونية لجميع الاملاح وهذه الزيادة في الايصالية الكهربائية تاخذ الترتيب الاتي :

$$(Na_2SO_4 > Na_2CO_3 > NaCl > NaNO_3)$$

بالنسبة للاملاح الثنائية (كبريتات الصوديوم وكاربونات الصوديوم) فان مقدار القوة الايونية المحسوبة حسب القانون العام. $I = \frac{1}{2} \sum Z_i^2 C_i$ تساوي ثلاثة اضعاف التركيز المولاري (3M) فلذلك مقدار الايصالية الكهربائية للاملاح الثنائية اكبر من الاحادية لان مساهمة الايونات في التوصيل يكون اكثر بسبب وجود عدد اكبر من الشحنات فضلا عن ذلك فان هذه الاملاح ذات ذوبانية عالية في الماء وبما ان ايصالية SO_4^{2-} اعلى من ايصالية CO_3^{2-} 69.3,80ms cm^{-1} (18) على التوالي وأن ايصالية $Na_2CO_3 > Na_2SO_4$ وايصالية ايونات $Cl^{-1} < NO_3^{-1}$ (1) وأن ايصالية $NaNO_3 > NaCl$ وعليه فان الترتيب اعلاه لا ايصالية الاملاح صحيح وهذا الترتيب ينطبق على قيم (F). ويلاحظ في التراكيز العالية ان الزيادة في مقدار الايصالية اقل من المتوقع للأسباب المذكورة في الفقرة السابقة.

3- تطبيقات على المعادلات المقترحة

ان تطبيق قيم القوة الايونية للمعادلات المقترحة في هذا البحث والتي هي $(I = F \cdot \text{cond})$ في قانون ديبي – هيكل لحساب معامل الفعالية (activity coefficient) (1,19) .

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{-A|Z_+ Z_-| \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} \quad (2)$$

اذ ان A, B, دالة لثابت العزل الكهربائي للمذيب ودرجة الحرارة (A= 0.509 و B=0.308 للماء عند 25°C) و a يمثل معدل المسافة بين مركزي الايونين المتقاربين A, B. ان قيم معامل الفعالية يعتمد على الشحنة وحجم الايون وعلى القوة الايونية، ان معامل الفعالية يقل مع ازدياد القوة الايونية للمحلول ويكون الانخفاض بشكل اكبر في حالة الايونات التي تحمل شحنات متعددة ، وعندما يزداد تركيز المحلول على 0.1 مولاري يكون نصف قطر الجو الايوني مقاربا " لنصف قطر الايون المركزي لذلك ادخل ديبي – هيكل تعديلا " لتصبح المعادلة (2) ملائمة لتراكيز اعلى من 0.1 مولاري.

فان النتائج كانت متقاربة او تكاد تكون متطابقة مقارنة مع القيم المحسوبة بالقانون العام $I = \frac{1}{2} \sum Z_i^2 C_i$ كما مبين في الجداول (8-14) مما يدل على ان المعاملات وبالتالي المعادلات المستنتجة من هذا البحث ملائمة جدا " وتوفر الكثير من الجهد والوقت في ايجاد القوة الايونية لمحاليل مجهولة بطريقة قياس التوصيلية مباشرة دون اللجوء الى طرق تحليل قد تكون معقدة

جدول (1) يبين قيم الايصالية الكهربائية والقوة الأيونية لمحلول كبريتات الصوديوم للتراكيز (0.1-1) مولاري بدرجة 25°م

Conc (mol/L)	Cond Ms.cm ⁻¹	Ionic Strength (mol/L)	F =I/cond	Average .F Values	
0.1	15.12	0.3	0.0198	0.02384 r=0.9827	0.02723 r=0.9997
0.2	27.12	0.6	0.0216		
0.3	39.92	0.9	0.0225		
0.4	45.62	1.2	0.0263		
0.5	51.62	1.5	0.0290		
0.6	61.22	1.8	0.0294	0.03062 r=0.997	
0.7	71.22	2.1	0.0294		
0.8	78.42	2.4	0.0306		
0.9	86.12	2.7	0.0315		
1.0	93.12	3.0	0.0322		

جدول (2) يبين قيم الايصالية الكهربائية والقوة الأيونية لمحلول كبريتات البوتاسيوم للتركيز (1-0.1) مولي بدرجة 25°

Conc.(mol/l)	Cond (ms.cm)	Ionic Strength (mol/L)	F=I/cond	Average .F Values	
0.1	14.33	0.3	0.0209	0.025 r= 0.9186	0.02758 r= 0.994
0.2	27.92	0.6	0.0214		
0.3	31.62	0.9	0.0284		
0.4	42.52	1.2	0.0282		
0.5	54.52	1.5	0.0275		
0.6	59.97	1.8	0.0300	0.0298 r=0.9822	
0.7	70.42	2.1	0.0298		
0.8	79.42	2.4	0.0302		
0.9	86.42	2.7	0.0312		
1.0	106.12	3.0	0.0282		

جدول (3) يبين قيم الايصالية الكهربائية والقوة الأيونية لمحلول كبريتات النحاس للتركيز (1-0.1) مولي بدرجة 25°

Conc- (mol/L)	Cond (ms.cm ⁻¹)	Ionic Strength (mol/L)	F=I/Cond	Average .F Values	
0.1	4.42	0.4	0.0904	0.10242 r=0.9975	0.10654 r=1
0.2	7.92	0.8	0.1010		
0.3	11.42	1.2	0.1050		
0.4	14.92	1.6	0.1072		
0.5	18.42	2.0	0.1085	0.11066 r=1	
0.6	21.92	2.4	0.1094		
0.7	25.62	2.8	0.1092		
0.8	29.42	3.2	0.1087		
0.9	31.82	3.6	0.1131		
1.0	35.42	4.0	0.1129		

جدول (4) يبين قيم الايصالية الكهربائية والقوة الأيونية لمحلول كبريتات المغنسيوم للتركيز (1-0.1) مولي بدرجة 25°

Conc- (mol/L ⁻¹)	Cond (ms.cm ⁻¹)	Ionic Strength (mol/L)	F=I/Cond	Average .F Values	
0.1	6.62	0.4	0.0604	0.06502 r=0.999	0.06852 r=0.997
0.2	12.32	0.8	0.0649		
0.3	18.32	1.2	0.0655		
0.4	24.02	1.6	0.0666		
0.5	29.53	2.0	0.0677		
0.6	35.02	2.4	0.0685	0.07202 r=0.9938	
0.7	40.02	2.8	0.0699		
0.8	45.12	3.2	0.0709		
0.9	48.82	3.6	0.0737		
1.0	51.82	4.0	0.0771		

جدول (5) يبين قيم الايصالية الكهربائية والقوة الأيونية لمحلول كاربونات الصوديوم للتركيز (1-0.1) مولي بدرجة 25°

Conc.(mol/l ⁻¹)	Cond ms.cm ⁻¹	Ionic Strength (mol/L)	F=I/cond	Average .F Values	
0.1	9.65	0.3	0.0310	0.03508 r=0.9991	0.03975 r=0.991
0.2	17.4	0.6	0.0344		
0.3	25.7	0.9	0.0350		
0.4	32.4	1.2	0.0370		
0.5	39.4	1.5	0.0380		
0.6	44.6	1.8	0.0403	0.0442 r=0.9993	
0.7	49.4	2.1	0.0425		
0.8	53.8	2.4	0.0446		
0.9	58.1	2.7	0.0464		
1.0	62.0	3.0	0.0483		

جدول (6) يبين قيم الايصالية الكهربائية والقوة الأيونية لمحلول نترات الصوديوم للتركيزات (1-0.1) مولي بدرجة 25°

Conc.(mol/l ⁻¹)	Cond ms.cm ⁻¹	Ionic Strength (mol/L)	F=I/cond	Average .F Values	
0.1	5.6	0.1	0.0178	0.01724 r=0.9999	0.01654 r=0.999
0.2	11.3	0.2	0.0176		
0.3	17.6	0.3	0.0170		
0.4	23.5	0.4	0.0170		
0.5	29.7	0.5	0.0168	0.01584 r=0.9997	
0.6	36.6	0.6	0.0163		
0.7	43.6	0.7	0.0160		
0.8	50.4	0.8	0.0158		
0.9	57.7	0.9	0.0155		
1.0	64.0	1.0	0.0156		

جدول (7) يبين قيم الايصالية الكهربائية والقوة الأيونية لمحلول كلوريد الصوديوم للتركيزات (1-0.1) مولي بدرجة 25°

Conc.(mol/l ⁻¹)	Cond ms.cm ⁻¹	Ionic Strength (mol/L)	F=I/cond	Average .F Values	
0.1	7.07	0.1	0.0141	0.014 r=0.9951	0.0130 r=0.999
0.2	13.50	0.2	0.0148		
0.3	20.00	0.3	0.0150		
0.4	29.90	0.4	0.0133		
0.5	39.00	0.5	0.0128	0.012 r=0.9966	
0.6	48.00	0.6	0.0125		
0.7	57.90	0.7	0.0120		
0.8	67.50	0.8	0.0118		
0.9	75.50	0.9	0.0119		
1.0	82.10	1.0	0.0121		

جدول (8) يبين قيم معامل الفعالية محسوباً على أساس قيم القوة الأيونية بالطرق الاعتيادية وبالمعادلات المقترحة لمحلول كبريتات الصوديوم للتركيز (1-0.1) مولا ري بدرجة 25°

Ionic Strength (mol-L ⁻¹)	$\gamma_{\pm}$. EDHL	Cond- Ms.cm ⁻¹	I=F*Cond Ionic Strength	$\gamma_{\pm}$ estimated
0.3	0.3367	15.12	0.411	0.2880
0.6	0.2350	27.72	0.754	0.2050
0.9	0.1834	39.92	1.087	0.161
1.2	0.1512	45.62	1.242	0.1470
1.5	0.1289	51.62	1.405	0.1352
1.8	0.1126	61.22	1.667	0.1193
2.1	0.1000	71.22	1.939	0.1063
2.4	0.0900	78.42	2.135	0.0987
2.7	0.0818	86.12	2.345	0.0869
3.0	0.0750	93.12	2.535	0.0861

$\gamma_{\pm}$ estimated :- معامل الفعالية الأيونية من المعادلات المقترحة

$\gamma_{\pm}$ EDHL :- معامل الفعالية الأيونية عن طريق ديباي – هيكلموسع

جدول (9) يبين قيم معامل الفعالية محسوباً على أساس قيم القوة الأيونية بالطرق الاعتيادية وبالمعادلات المقترحة لمحلول كبريتات البوتاسيوم للتركيز (1-0.1) مولا ري بدرجة 25°

Ionic Strength (mol-L ⁻¹)	$\gamma_{\pm}$. EDHL	Cond- Ms.cm ⁻¹	I=F*Cond Ionic Strength	$\gamma_{\pm}$ estimated
0.3	0.3367	14.33	0.3952	0.2947
0.6	0.2350	27.92	0.7700	0.2024
0.9	0.1834	31.62	1.8720	0.1871
1.2	0.1512	42.52	1.1727	0.1536
1.5	0.1289	54.52	1.5036	0.1287
1.8	0.1126	59.97	1.6539	0.1200
2.1	0.1000	70.42	1.9421	0.1062
2.4	0.0900	79.42	2.1904	0.0967
2.7	0.0818	86.42	2.3834	0.0905
3.0	0.0750	106.12	2.9267	0.0766

جدول (10) يبين قيم معامل الفعالية محسوبا على أساس قيم القوة الأيونية بالطرق الاعتيادي وبالمعادلة المقترحة لمحلول كبريتات النحاس للتراكيز (1-0.1) مولا ري بدرجة 25°م

Ionic Strength (mol-L ⁻¹)	$\gamma_{\pm}$. EDHL	Cond- Ms.cm ⁻¹	I=F*Cond Ionic Strength	$\gamma_{\pm}$ estimated
0.4	0.0858	4.42	0.4709	0.0723
0.8	0.0390	7.92	0.8437	0.0365
1.2	0.0228	11.42	1.2166	0.0214
1.6	0.0151	14.92	1.5895	0.0152
2.0	0.0179	18.42	1.9624	0.0111
2.4	0.0081	21.92	2.3353	0.0084
2.8	0.0063	25.62	2.7295	0.0065
3.2	0.0050	29.42	3.1344	0.0052
2.6	0.0041	31.82	3.3901	0.0046
4.0	0.0034	35.42	3.7736	0.0038

جدول (11) يبين قيم معامل الفعالية محسوبا على أساس قيم القوة الأيونية بالطرق الاعتيادية وبالمعادلات المقترحة لمحلول كاربونات الصوديوم للتراكيز (1-0.1) مولا ري بدرجة 25°م

Ionic Strength (mol-L ⁻¹)	$\gamma_{\pm}$. EDHL	Cond- Ms.cm ⁻¹	I=F*Cond Ionic Strength	$\gamma_{\pm}$ estimated
0.3	0.3360	9.65	0.383	0.2460
0.6	0.2350	17.4	0.690	0.2040
0.9	0.1834	25.7	1.020	0.1268
1.2	0.1512	32.4	1.286	0.1440
1.5	0.1289	39.4	1.564	0.1250
1.8	0.1126	44.6	1.770	0.1140
2.1	0.1000	49.4	1.961	0.1054
2.4	0.9000	53.8	2.135	0.0980
2.7	0.0818	58.1	2.306	0.0929
3.0	0.0750	62.0	2.461	0.0882

جدول (12) يبين قيم معامل الفعالية محسوبا على اساس القوة الايونية بالطرق الاعتيادية وبالمعادلات المقترحة لمحلول نترات الصوديوم للتركيز (1-0.1) مولا ري بدرجة 25°

Ionic Strength (mol-L ⁻¹)	$\gamma \pm$ EDHL	Cond- Ms.cm ⁻¹	I=F*Cond Ionic Strength	$\gamma \pm$ estimated
0.1	0.7147	5.6	0.092	0.7232
0.2	0.6331	11.3	0.186	0.6422
0.3	0.5803	17.6	0.290	0.5848
0.4	0.5412	23.5	0.387	0.5457
0.5	0.5103	29.7	0.490	0.5131
0.6	0.4848	36.6	0.603	0.4841
0.7	0.4632	43.6	0.719	0.4595
0.8	0.4446	50.4	0.831	0.4393
0.9	0.4282	57.7	0.952	0.4205
1.0	0.4137	64.0	1.052	0.4062

جدول (13) يبين قيم معامل الفعالية محسوبا على اساس قيم القوة الايونية بالطرق الاعتيادية وبالمعادلات المقترحة لمحلول كلوريد الصوديوم للتركيز (1-0.1) مولا ري بدرجة 25°

Ionic Strength (mol-L ⁻¹)	$\gamma \pm$ EDHL	Cond- Ms.cm ⁻¹	I=F*Cond Ionic Strength	$\gamma \pm$ estimated
0.1	0.7147	7.07	0.0919	0.7238
0.2	0.6331	13.5	0.175	0.6497
0.3	0.5803	20.0	0.260	0.5993
0.4	0.5412	29.9	0.380	0.5482
0.5	0.5103	39.0	0.500	0.5103
0.6	0.4848	48.0	0.624	0.4793
0.7	0.4632	57.9	0.752	0.4532
0.8	0.4446	67.5	0.877	0.4318
0.9	0.4282	75.5	0.981	0.4163
1.0	0.4137	82.1	1.068	0.4047

جدول (14) يبين قيم معامل الفعالية محسوباً على اساس قيم القوة الايونية بالطرق الاعتيادية وبالمعادلات المقترحة لمحلول كبريتات المغنيسيوم للتراكيز (1-0.1) مولا ري بدرجة 25°م

Ionic Strength (mol-L ⁻¹)	$\gamma \pm$. EDHL	Cond- Ms.cm ⁻¹	I=F*Cond Ionic Strength	$\gamma \pm$ estimated
0.4	0.0858	4.42	0.4709	0.0753
0.8	0.0390	7.92	0.8437	0.0365
1.2	0.0228	11.42	1.2166	0.0214
1.6	0.0151	14.92	1.5895	0.0152
2.0	0.0179	18.42	1.9624	0.0111
2.4	0.0081	21.92	2.3353	0.0084
2.8	0.0063	25.62	2.7295	0.0065
3.2	0.0050	29.42	3.144	0.0052
2.6	0.0041	31.82	3.3901	0.0046
4.0	0.0034	35.42	3.7736	0.0038

4- سمك الجو الايوني Thickness of the Ion Atmosphere

يعبر عن سمك الجو الايوني (d) في محلول الكتروليت يبلغ تركيزه المولاري C_m وثابت عزل الوسط الذي تتحرك فيه الايونات (D) في درجة الحرارة المطلقة T ، بالعلاقة (3):

$$d = \left[\frac{10^3 DKT}{4\pi Ne^2 \sum c_m Z^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

حيث أن K ثابت الغاز للجزيئة الواحدة (ثابت بولتزمان) (1.38×10^{-16} ارك للدرجة) N، عدد افوكادرو، e الشحنة الالكترونية (4.8×10^{-10} وحدة الكتروستاتيكية) Z، عدد شحنات كل نوع من الايونات الموجودة في المحلول . ويلاحظ في المعادلة ان سمك الجو الايوني يزداد بزيادة ثابت عزل الوسط وارتفاع درجة حرارته، بينما يقل سمك الجو الايوني كلما زاد التركيز المولاري (C_m) للالكتروليت وزاد عدد شحنات الايونات الناجمة عن تفككه يمكن اختزال المعادلة (3) عند تطبيقها على المحاليل المائية بدرجة حرارة (25° C) الى الشكل التالي :

$$d = \frac{4.3 \cdot 10^{-8} C_m}{(\sum C_m Z^2)^{\frac{1}{2}}} = \frac{4.3 A^0}{(\sum C_m Z^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (4)$$

$$d = 4.3 * (\sum C_m Z^2)^{-\frac{1}{2}} A^0$$

$$I = \frac{1}{2} \sum C_m Z^2 \quad \text{بما أن}$$

$$2I = \sum C_m Z^2 \quad \text{اذن}$$

وبالتعويض نحصل على العلاقة الآتية

$$d = 4.3 * (2I)^{\frac{-1}{2}} A^0 \quad (5)$$

وبما أن $I = F. \text{Cond}$

وعليه يمكن كتابة المعادلة (5) بالصورة الآتية

$$d = 4.3 * [2.[F.cond]]^{\frac{-1}{2}} \equiv A^0 \quad (6)$$

والجدول رقم (15) يبين قيم السمك للجو الأيوني في بعض المحاليل الألكتروليتية قيد البحث المحسوب عن طريق المعادلة الجديدة لحساب سمك الجو الأيوني (معادلة رقم 6) عن طريق قياس الأيصالية الكهربائية. وعند مقارنة القيم التجريبية مع القيم المحسوبة نظرياً نلاحظ أن النتائج المستحصلة عليها في تطابق مع القيم النظرية ، فضلاً عن ذلك نقصان سمك الجو الأيوني كلما زاد التركيز المولاري للألكتروليت وزاد عدد شحنات الأيونات الناجمة عن تفككه وهذا في اتفاق تام مع المعادلة النظرية (رقم 3) . وبهذه الطريقة الجديدة يمكن قياس سمك الجو الأيوني للألكتروليتات مباشرة عن طريق قياس الأيصالية الكهربائية وبدقة عالية وبشكل بسيط. وعليه يمكن حساب سمك الجو الأيوني (d) بتطبيق المعادلة (7) أدناه عند قياس التوصيلية الكهربائية في أي مذيب وعند أية درجة حرارية.

$$d = \left[\frac{10^3 DKT}{4\pi Ne^2 (2I)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$d = \left[\frac{10^3 DKT}{4\pi Ne^2 (2.(F.cond))} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

جدول (15) سمك الجو الايوني بالانكستروم A° في المحاليل المائية بدرجة 25°C

التركيز المولاري للمحلول			
1 Found (calc)	0.5 Found (calc)	0.1 Found (calc)	الالكتروليت
1.7559 (1.755)	2.485 (2.4826)	5.5570 (5.551)	كبريتات الصوديوم
1.75764 (1.75546)	2.48318 (2.4826)	5.5559 (5.55127)	كبريتات البوتاسيوم
1.757049 (1.75546)	2.4849 (2.4826)	5.55913 (5.55127)	كاربونات الصوديوم
1.5205 (1.52077)	2.15077 (2.15)	4.81014 (4.8075)	كبريتات النحاس
1.4934 (1.52022)	2.15044 (2.15)	4.80846 (4.8075)	كبريتات المغنسيوم
3.0506 (3.040559)	4.30344 (4.3)	9.63012 (9.61509)	كلوريد الصوديوم
3.042996 (3.040559)	4.30447 (4.3)	9.6305 (9.61509)	نترات الصوديوم

الاستنتاجات والتوصيات

- 1- ان الايصالية الكهربائية تزداد بزيادة القوة الايونية وحسب الترتيب الاتي
 $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{K}_2\text{SO}_4 > \text{MgSO}_4 > \text{CuSO}_4$
 اي ان الايونات الموجبة احادية التكافؤ تساهم في زيادة الايصالية بسبب زيادة عدد الايونات الناقلة للتيار الكهربائي لتركيز معين.
- 2- ان محاليل الالكتروليات الثنائية التكافؤ (Na_2SO_4 , Na_2CO_3) وبتراكيز مختلفة تصل الى (1M) لها ايصالية اعلى من الالكتروليات الاحادية التكافؤ بسبب زيادة الشحنات المساهمة في التوصيل وتزداد بزيادة القوة الايونية مع انخفاض واضح في التراكيز العالية بسبب القوى الداخلية وحسب الترتيب الاتي
 $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaCl} > \text{NaNO}_3$.
- 3- تم استنتاج المعاملات (F) لمختلف التراكيز من خلال العلاقة ($I=F.\text{cond}$) والتي يستفاد منها لتعيين القوة الايونية من خلال قياس التوصيلية الكهربائية لمحاليل مجهولة مباشرة وبسهولة.
- 4- لأول مرة تم حساب سمك الجو الايوني بطريقة جديدة عن طريق قياس التوصيلية الكهربائية للمحاليل المائية للاطلاع في هذا البحث وذلك بوساطة العلاقة المطورة الاتية:

$$d = 4.3 * \left[2.(F.\text{cond}) \right]^{-1/2} A^0$$

- 5- يمكن دراسة الالكتروليات اخرى ودراسة مزيج من الكتروليتين او اكثر لتبيان تأثير الايون المشترك.
- 6- يمكن دراسة تأثير درجة الحرارة وثابت العزل للمذيب على الايصالية الكهربائية وبذلك يكون امتداد جيد لهذا البحث.

الشكر والتقدير الى الطالبين امير توفيق الخيلاني و سيناء زيد سعد الشمري في المرحلة الرابعة /قسم الكيمياء/كلية العلوم /جامعة ديالى للمساهمة في قياسات التوصيل الكهربائي للمحاليل.

References

- 1-صالح، جلال محمد، الكيمياء الكهربائية، جامعة بغداد، ١٩٩٢-١.
- 2-M.S.Behera&S.Rath,J.Electrochemical Society of India ,1980,38,203-205.
- 3--B.Limbele,W.Zana,Colloid & polymer .Science,1989,267,440-447.
- 4-J.Partanen&Juusola, Acta .Chemica.Scandanavia,1998,22,198-206.
- 5-P.Debye&E.Hukel,Z.Phys.Chem,1923,24,305.
- 6- L.Onsager ,Z.Phys,1926,27,388.
- 7- K.J.Lndler & J.H. Meiser, Physical Chemistry ,New York 1999.
- 8-K.S.Pitzer,Activity Coefficients in Electrolyte Solution,2nd.ed, London CRC Press,Baca Raton ,1991.
- 9-L.L.Miller & E.A.Mayeda,J.Am.Chem.Soc,1970,92,5818.
- 10-D.J.Bardly&K.S.Pitzer,J.Phys.Chem,1979,83,1599.
- 11-A.A.Zaritsas,Properties of Water Solutionof Electrolytes and Nonelectrolytes,J.Phys.Chem.B,2001,105,7805.
- 12-D.Dolar &M. Bester ,J. Phys.Chem,1995,99,4763-4767.
- 13-F.S.Roig&E.J.Schoutents, J .of Materials Science,1986,2767-2770.
- 14-I.S.AL-Jouburi,M.Sc.Thesis,AL-Anbar .University 2005.
- 15-R.Chang “Chemistry” 6th.ed .1998.491.
- 16-W.E.Harris&B.Kratochvil“ An introduction to chemical analysis ”New York 1981.572.
- 18-B.D.Kirk-othmer Encyclopedia of chemical technology 1997,V 22.
- 19-R.L.Pecsok,L.D.Shlelds,T.Cafms&I.Mcwilliam“ Modren Methods of Chemical Analysis” 2nd.ed, (1988).
- ترجمة سعدي، باسم محمد و مهدي ،مقداد عبد الستار ”الطرائق الحديثة للتحليل الكيميائي“ ١٩٨٨ الطبعة الاولى