نظريات التوصيل الكهربائي:- (Theories of electrical conductivity)

العلاقة بين التوصيلية المولارية (Λ_m^c) و التركيز هي علاقة عكسية

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

لذا فان زيادة التركيز تقل التوصيلية المولارية وذلك لأن حركة الأيونات تقل
العالم ارينيوس فسر العلاقة بين التوصيلية والتركيز بالاعتماد على درجة التفكك $(\propto)$ حيت تقل درجة التفكك تقل التوصيلية وبزيادة درجة التفكك $(\propto)$ تزداد التوصيلية وهذا الرأي خاطئ للسب الاتي :

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$

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

لأن درجة التفكك $(\propto)$ في المحلول تساوي واحد وكذلك $(\propto = 1)$ ل $(NaCl)$ في الحالة الصلبة أي ان $(\propto = 1)$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 توصيليته 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 فيم بعد من قبل كل من (ديباي و هوكل وأونساكر) :

نظرية ديباي وهوكل وأونساكر) :

وهي النظرية الأعم حيث يرى هؤلاء ان الزيادة في التوصيلية في المحاليل المخففة يعود الى حركة الأيونات داخل المحلول الألكتروليتي .

في المحاليل المخففة $(\propto = 1)$ لأن $\Lambda_m^c = \Lambda_m^o$

س/ كيف تصور هؤلاء المحلول قبل امرار التيار الكهربائي او قبل البدء بقياس التوصيلية؟

ج/ ١- يتكون ايمحلول من تجمعات ايونية نتيجة التجاذب بين الأيونات الموجبة (+)والسالبة (-).

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

٣- يسمى الأيون الموجود في مركز الكره بالأيون المركزي وما يحيط به من الأيونات سالبة وموجبة وجزيئات المذيب المستقطب (بالجو الأيوني).

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

س/ ماذا يحدث عند امرار التيار الكهربائي ؟
ج/ تحدث التأثيرات التالية
١- تأثير عدم التناسق (تأثير الاسترخاء) عند امرار التيار الكهربائي يتجه الأيون المركزي باتجاه القطب السالب والجو الأيوني باتجاه القطب الوجب وان الزمن اللازم لتخلص الأيون المركزي من الجو الأيوني وأعاده الجو الأيوني الى شكلة السابق يسمى الاسترخاء والنقصان الناتج بالتوصيلية هو بسبب اعاقة حركة الأيون المركزي يسمى بتأثير عدم التناسق او (تأثير الاسترخاء) ويرمز له (A) وقيمته تساوي :

$$A = \frac{82.4}{(\varepsilon.T)^{1/2}.ƒ} \ (S.Cm^2.\mu^2)$$

حث ان (A) يمثل تأثير عدم التناسق
و(ε)يمثل ثابت العزل الكهربائي
و(T) درجة الحرارة المطلقة
و(ƒ) تمثل اللزوجة
٢- التأثير الكهرو فوريتي :
بما أن الجو الأيوني ممحل بجزيئات المذيب المستقطب وتتحرك بالاتجاه المعاكس لحركة الجو الأيوني والتي هي عكس حركة الأيون المركزي ونتيجة ذلك سيكون هناك قوى احتكاك بين الأيون المركزي وجزيئات المذيب وتسمى هذه الإعاقة بالتأثير الكهرو فوريتي ويرمز له بالرمز (B).

$$\mathbf{B = \frac{8.2 \times 10^5}{(\varepsilon.T)^{3/2}}}$$

ووحدته ($\mu^{1/2}$)
لذلك اقترح هؤلاء العلماء تعديل على المعادلة

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

لكن بسبب التأثير الكهرو فوريتي **وعدم الاسترخاء فأن (Λ_m^c) لا تساوي (Λ_m^o) وإنما :**

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

وتسمى هذه المعادلة بمعادلة اونساكر للإلكتروتيات القوية والمخففة جدا
ومن معادلة كهروش :

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

وبمقارنتها مع معادلة اونساكر نحصل على

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

حيث ان ثابت كهروش يجمع بين التأثيرين الذي ناقشها **ديباي وهوكل وأونساكر**
هناك جدول يوضح قيم (A,B) لبعض المذيبات عند (25^oc) .

المذيب	A	B
H_2O	60.2	0.229
CH_3OH	151.1	0.923
CH_3CN	22.7	0.716
CH_3CH2OH	89.7	0.719

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 كهروش باستخدام او بدلالة (A,B) حيث المذيب هو الماء وبدرجة حرارة (25^oc) باستخدام الجدول السابق ؟

أيجاد سمك الجو الأيوني (d)

يمكن ايجاد سمك الجو الأيوني من القانون الاتي:

$$\boldsymbol{d} = \sqrt{\frac{1000 \times \varepsilon k_b T}{4\pi N_A\, e^2 \varepsilon \mu_i\, Z_i^2}}$$

حيث ان (d) تتناسب طرديا مع درجة الحرارة (T):

$$d \propto T$$

$$d \propto \frac{1}{\mu_i}$$

$$e = 4.84 \times 10^{-10}$$

وان زيادة التركيز (C) تزداد الأيونات اي ينكمش الجو الأيوني

عند استخدام الماء (H_2O) كمذيب فأن ($\varepsilon = 78$) و ($T = 298$) لذ فأن قيمة (d) تصبح:

$$d = \frac{4.3 \times 10^{-8}}{\sqrt{\varepsilon Z_i^2 M_i}}$$

مثال / احسب سمك الجو الأيوني في محلول (0.01 M) من ($AlCl_3$) في الإيثانول ثابت عزلة يساوي (24.3) عند درجة حرارة ($27\ ^oc$) ؟