الفصل الأول

المقدمة

1-1أهمية التوصيل الكهربي

هنالك العديد من الصناعات المختلفة التي تُستخدم فيها قياسات التوصيل مثل الصناعات البترولية، الكيميائية، الزراعية، الطلاء الكهربي، صناعة الحديد و الفولاذ، التعدين، أشباه الموصلات، الغذاء، الورق و الصناعات الطبية. كما أن لقياسات التوصيل تطبيقات واسعة في مجالات عديدة كالتحاليل المعملية، و علم البحار، و تربية الأحياء المائية، التناضح العكسي، إزالة الأملاح المعدنية (تنقية الماء)، غسل الأحواض و الصهاريج. لذلك تُعتبر قياسات التوصيل الكهربي موضع اهتمام العديد من الباحثين باعتبارها طريقة للوصول إلى تعيين الأيونات في المحاليل و لاسيما في الماء عالي النقاوة. ففي مجال الصناعة، قد يعمل وجود الأيونات و لو بكميات قليلة على وجود رواسب على الأجزاء المطلية أثناء عمليات الطلاء، كما قد يُسبب مشاكل عند تصنيع أشباه الموصلات و في تدمير مركبات التربينات المستخدمة في صناعة الطاقة. لذلك من الأهمية بمكان، أن تُجرى قياسات التوصيل الكهربي للمحاليل المستخدمة في تلك التطبيقات و التأكد من أن يبقى تركيز الأيونات في المدى المسموح به [Novak, 2003].

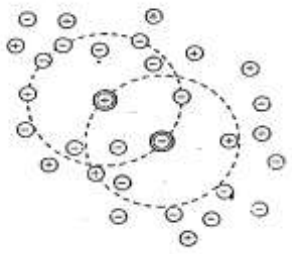
بالإضافة إلى ذلك، هناك العديد من الظواهر المثيرة مثل تلك التي تحدث في الأنظمة البيولوجية و التي تتضمن وجود الكتروليتات لها قدرة على توصيل التيار الكهربي في المحاليل مما يُعطي دليل قاطع على الاعتقاد بوجود حركـــة أيونية مستقلة للأيونات في المحـــلول. و بدراسة طبيعة الالكتروليتات، يُمكن الوصول إلى فهمٍ واضح لما يحدث فيها، [Gordon, 1973].

1-2 طبيعة الالكتروليتات

تُعتبر الالكتروليتات القوية أصناف لها القدرة على التأين كلياً عند تواجدها في الحالات الصلبة أو السائلة و لها القدرة على التذوب في المذيب، فتُصبح الأيونات حرة الحركة مما يؤدي إلى تدمير خواص البناء الشبكي للبلورات lattice structure characteristic of crystals. ومن جهة أخرى، فإن الالكتروليتات الضعيفة تتأين على نطاق ضيق في المحلول و يزداد التأين عند التخفيف تبعاً لقانون Ostwald. و عموماً، يتأثر الأيون الواحد في المحلول بوجود أي ايون آخر عن طريق التأثير الكهروستاتيكي المتبادل باستثناء الحالة عند التخفيف اللانهائي للمحلول حيث يُصبح الأيون حر الحركة نظراً لبعده عن تأثير أي أيون آخر في المحلول. و على ذلك، يكون هنالك نوعين من التأثيرات الحادثة في المحلول و هي التالية:

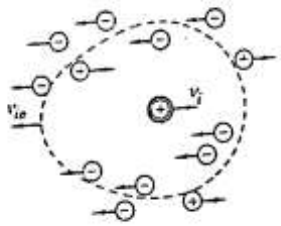
1-2-1 التأثير المتبادل أيون – أيون

تتحرك الأيونات بشكل عشوائي تجاه بعضها البعض، و لكن يظهر تأثير قوى كولوم columbic forces على الأيونات فتقل حركتها حيث تنشأ قوى تجاذب بين الايونات ذات الشحنات المختلفة مما ينتج عنها أن يُحاط كل ايون بجو أيوني ion atmosphere يحوي عدداً من الأيونات التي تحمل شحنة مخالفة لشحنة الأيون المركزي central ion، شكل (1-1).



شكل (1–1): الجو الأيوني.

إن تحرك الأيونات تحت تأثير مجال كهربي مُطبق سيكون بطيء مما ينتج عنه تحرك الجو الأيوني في اتجاه معاكس للأيون المركزي مُسبباً تدمير و إعادة بناء للأجواء الأيونية باستمرار حركة الأيونات في اتجاه واحد خلال المحلول. و ينشأ عن ذلك تأخر زمني time-lag و اللازم لإعادة بناء الجو الأيوني حيث ينتج عن حركة الأيون المركزي تحت تأثير المجال الكهربي توزيع غير متماثل asymmetrical للجو الأيوني حول الأيون المركزي مُحدثاً جذباً للجو في اتجاه معاكس لحركة الأيون المركزي مما يؤدي إلى حُدوث تشوه في شكل الجو الأيوني بدلاً من شكله الكروي في غياب مجال خارجي مطبق. ويُعرف هذا بتأثير الاسترخاء relaxation effect أو تأثير عدم التماثل asymmetrical effect، شكل (1–2).



شكل (1–2): هجرة الأيون المركزي و الجو الأيوني تحت تأثير المجال الكهربي.

و يمتد تأثير المجال المطبق الخارجي إلى محتوى الجو الأيوني من ايونات متذوبة بواسطة جزيئات المذيب حيث يصحب حركة الأيون المركزي حركة لجزيئات المذيب في اتجاه معاكس. و يُحاول الجو الأيوني الإبقاء على محتوياته بقوة تُعرف بتأثير الهجرة الكهربية electrophortic effect حيث يعمل هذا التأثير على إعاقة حركة و سرعة الأيون المركزي [Crow, 1979].

1–2–2التأثير المتبادل ايون – مذيب

يلعب المذيب دوراً بارزاً في الوصول إلى معلومات عن الطبيعة الجزيئية لمحاليل الأيونات. و يتضمن هذا التأثير سلوك المذيب من ناحية تأثير العزل الكهربي dielectric effect للمذيب على عملية تذوب الأيونات solvation of ions في المحلول. فكـــما ذُكر سابقاً، فإن القـــوى الكهروستاتيكية المسئولة عن التجـــاذب بين الأيـــونات ذات الشحـــنات Z_+, Z_- و المفصولة بمسافة مقدارها r تُعطى بواسطة قانون كولوم في الفراغ كالتالي:

$$f(r) = \frac{e_\circ^2 Z_- Z_+}{(4\pi\varepsilon\square)r^2} \qquad (1\text{-}1)$$

حيث تمثل $e_\circ^2$ مربع شحنة الالكترون و $\varepsilon_\circ$ نفاذية الفراغ permittivity of vacuum. و حينما يُؤخذ في الاعتبار قيمة العزل الكهربي للوسط (D) تصبح المعادلة السابقة على الصورة:

$$f(r) = \frac{e_\circ^2 Z_- Z_+}{(D)(4\pi\varepsilon\square)r^2} \qquad (1\text{-}2)$$

يتضح من المعادلة السابقة تأثير ثابت العزل الكهربي على قوى كولوم حيث يسهل فصل الأيونات في الالكتروليتات المذابة في مذيب له ثابت عزل كهربي عالي كالماء عنها لو كانت في حالة الطور الغازي أو في وجود مذيب ذو ثابت عزل كهربي منخفض. و بالرغم من أن ثابت العزل الكهربي للمذيب، يلعب دوراً كبيراً في تكون الأصناف الأيونية في المذيبات ذات ثابت العزل الكهربي المرتفع إلا انه نتيجة لعملية الإذابة يُستبدل التأثير المتبادل ايون– ايون بالتأثير المتبادل بين الايون و جزيئات المذيب [Gordon, 1973].

1–3 التجمع الأيوني

يحدث التجـــمع الأيوني عندما تقـــــترب الأيونات المتضـــادة في الشحنة من بعضها البعض. و تحت هذه الظروف، فإن طاقة التأثير الكهربي المتبادل بين الأيونات ستكون أكبر من طاقتها الحرارية لذلك تعمل هذه الأيونات على تكوين صنف جديد لها في المحلول ذو ثبات كافي لاستمرار ظهوره في المحلول عن طريق عدد من التصادمات مع جزيئات المذيب. في هذه الحالة، عندما يكون الالكتروليت متماثل فإن الزوج الأيوني المتكون سيكون غير مشحون و على الرغم من ذلك سيكون للزوج الأيوني عزم ثنائي القطب dipole moment. و لن يكون له أي مساهمة تُذكر في التوصيل الكهربي بل تظهر تأثيراته الديناميكية الحرارية من خلال إزاحة عدد معين من الأيونات في المحلول و استبدالها بنصف العدد من الجزيئات ثنائية القطب [Robinson, Stokes, 1959].

و يُوصف الزوج الأيوني المكون من أيونات تتلامس مباشرةً و لا تنفصل بواسطة جزيئات المذيب أو أي جزيئات أخرى متعادلة "بالزوج الأيوني المحكم tight ion pair"، بينما يُوصف الزوج الأيوني الذي يمكن فصله بسهوله بجزيئات المذيب "بالزوج الأيوني غير الثابت loose ion pair" حيث يمكن لهذه الأيونات المكونة للزوج أن تنفصل بسهولة و تتجاذب مع الأيونات الأخرى الحرة أو المكونة لزوج أيوني آخر غير ثابت لتكون زوج أيوني أخر جديد [IUPAC Compendium of chemical terminology ,1997].

1-4 التوصيل الكهربي للمحاليل

تعمل الالكتروليتات دوماً على توصيل الكهرباء، حيث تتبع محاليلها قانون Ohm مثلها مثل الموصلات المعدنية، و لكن من المهم الإشارة إلى أن هذه الخاصية ليست شيئاً ينتج من الحقل الكهربي المطبق أثناء تواجدها في دائرة كهربية، بل هي خاصية مميزة لهذه المواد عند تواجدها في المحلول. لذلك كان على نظريات التوصيل المقترحة بواسطة العديد من العلماء على مدى فترة زمنية طويلة محاولة تفسير هذه الحقيقة [Gordon, 1973].

1-4-1 التوصيل المكافئ

بحث Kohlrausch و زملائه في السلوك الكهربي لمجموعة من الالكتروليتات في المحاليل المائية عند مدى من درجات الحرارة و الضغط و التركيز. و لقد وضع دالة لحساب التوصيل الكهربي عند تركيز معين أطلق عليها التوصيل المكافئ و التي يُمكن تعريفها بالقانون التالي:

$$\Lambda = \frac{\rho}{C} \qquad (1\text{-}3)$$

حيث تمثل (Λ) التوصيل المكافئ equivalent conductance عند التركيز (C, equivalent/L) و (ρ) التوصيل النوعي specific conductance و الذي يُمكن تعيينه بواسطة قياس مقاومة المحلول (R_S) في خلية توصيل كهربائي و من معرفة قيمة ثابت الخلية cell constant (K) تبعاً للعلاقة التالية:

$$\rho = \frac{1}{R_S} K \qquad (1\text{-}4)$$

و من نتائج الدراسة، وضع Kohlrausch معادلته الخاصة بالالكتروليتات القوية و التي تربط بين كل من التوصيل المكافئ (Λ) و التوصيل المكافئ عند التخفيف اللانهائي (Λ_o) limiting equivalent conductance و الجذر التربيعي للتركيز كما في العلاقة التالية:

$$\Lambda = \Lambda_o - S\, C^{\frac{1}{2}} \qquad (1\text{-}5)$$

حيث تمثل (S) ثابت التجربة. و لقد اكتشف Kohlrausch أن الفرق في قيمة التوصيل عند التخفيف اللانهائي لأزواج من الأملاح ذات أيون مشترك يكون تقريباً ثابت.

و لقد أقترح أن هذا السلوك يعود إلى أن قيمة التوصيل عند التخفيف اللانهائي تكون مساويةً لحاصل جمع اثنين من الحدود المستقلة، أحدهما يعود للأنيون و الآخر للـكاتيون. و على ذلك فبوجود الكتروليت يعطي حصيلة من الكاتيونات ν^+ و الأنيونات ν^-، فإن قيمة التوصيل Λ_o تعطى من العلاقة:

$$\Lambda_\circ = v^+\lambda^\circ_+ + v^-\lambda^\circ_- \qquad (1\text{-}6)$$

حيث تدل الرموز (λ°_+, λ°_-) على التوصيل الكاتيوني و الأنيوني عند التخفيف اللانهائي للملح على التوالي. و هذا ما يُعرف بقانون Kohlrausch للهجرة الأيونية المستقلة للايونات independent migration of ions عند التخفيف اللانهائي [Moor, 1983].

1-4-2 نظريات التوصيل الكهربي

في عام 1887 م، وضع Arrhenius نظريته التي تصف سلوك محاليل الالكتروليتات، حيث تناول بالدراسة النتائج التي طرحها Thomson لقيم المحتوى الحراري لتعادل الأحماض والقواعد القوية. و لقد اقترح Arrhenius وجـــود اتزان بين جزيئات المـــلح غير المتفكـــكة و أيونات جزيئات المذاب المتفككة في المحلول بواسطة التفكك الالكتروليتي. أيدت الدراســـة

التي أجراها Van't Hoff نظرية Arrhenius للالكتروليتات القوية [Bockris, Reddy, 1974]. كما افترض أن السرعة الأيونية للأيونات لا تعتمد على تركيز المحلول، و بالتالي فإن التغير في التوصيل المكافئ يرجع إلى التغير في عدد الأيونات الناتجة من مكافئ واحد من الالكتروليت كنتيجة لتغير التركيز. و بعبارة أخرى فإن التغـــير في التوصـــيل المكافئ لابد و أن يرجع إلى التغير في درجة التفكك degree of dissociation (α). و الذي يُعبر عنه بمقدار النسبة بين التوصيل المكافئ Λ عند أي تركيز إلى التوصيل المكافئ عند التخفيف اللانهائي Λ_o:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_o} \qquad (1\text{-}7)$$

و تبعاً للحركة الحرارية thermal motion، اقترح كل من Debye و Huckel في عام 1923م أن أيونات المحلول تترتب على صورة أغلفة حول الأيون المركزي. و هذه الأغلفة لن تحتوي على نفس الأيونات دائماً أي أنها في حالة حركة مستمرة وتبادل بين الأيونات الموجودة في الغلاف الواحد بأخرى خارجه،

أخذين بعين الاعتبار الحركة الانتقالية transnational للأيونات كحركة أساسية للأيونات في المحلول. و كما أن كل أيون في المحلول مُحاط بغلاف ايوني فإن كل أيون مركزي هو جزء من غلاف أيوني لبعض الأيونات المركزية الأخرى، شكل (1−1)،[Moore, 1972], [Glasstone, 1971], [Antropov, 1972] .

تبع ذلك تطوير للنظرية بواسطة العالم Onsagar عام 1926م دون الخوض في التفاصيل الرياضية لعملية التأين حيث لخص الأفكار الرئيسية لنظريته كالتالي:

أ- تتأين الالكتروليتات القوية تأيناً تاماً عند جميع التخفيفات.

ب- تدل قيمة $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_o}$ على نسبة التوصيل conductivity ratio الكهربي أو معامل التوصيل conductivity coefficient للإلكتروليت و ليس على درجة تفككه.

ت-تعود الزيادة في التوصيل الكهربي عند التخفيف اللانهائي إلى الزيادة في حركة الأيونات.

ث- يوجد حول كل أيون جو أيونـــي من الأيونات المضادة في الشحـــنة للأيون المركزي و تُحاط هذه الأيونات بجزيئات المذيب.

ج- على الرغم من وجود التأين الكامل إلا أن قيمة Λ أقل من $\Lambda_\circ$ و الذي يعود إلى تأثير الاسترخاء و تأثير الهجرة الكهربية [Bahl, Tuli, 1976].

عين Onsager التأثيرين (الاسترخاء و الهجرة الكهربية) و وضع معادلته النظرية و ذلك من أجل تعيين التوصيل المولاري عند التخفيف اللانهائي في المحاليل المخففة كالتالي:

$$\Lambda = \Lambda_\circ - [A\Lambda_\circ + B]\sqrt{C} \qquad (1\text{-}8)$$

و بمقارنة هذه المعادلة بمعادلة Kohlrausch السابقة، (1-5)، نجد أن معادلة Onsager تأخذ في الاعتبار كلاً من تأثير الاسترخاء، A، و تأثير الهجرة الكهربية، B. و تعتمد قيمة الثابتين A, B على كل من

اللزوجة η، ثابت العزل الكهربي D للمذيب، نوع شحنة الالكتروليت، درجة الحرارة T و ثوابت عامة. و للإلكتروليتات من نوع (1:1)، تُصبح المعادلة السابقة على الصورة:

$$\Lambda = \Lambda_{\circ} - \left[\frac{8.204\times10^{5}}{(DT)^{3/2}}\Lambda_{\circ} + \frac{82.50}{(DT)^{3/2}\,\eta}\right]\sqrt{C} \qquad (1\text{-}9)$$

و بذلك تنبأت نظرية Onsager بمدلول الميل S للخط المستقيم الذي يُمثل علاقة التوصيل المكافئ Λ بالجذر التربيعي للتركيز [Glasstone, 1971].

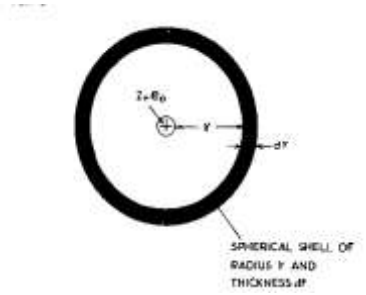
و لقد اهتم Bjerrum و كل من Fuoss و Kraus بالتجمع الأيوني و ذلك في المحاليل الأكثر تركيزاً حيث ربطوا مفهوم الزوج الأيوني بالتأثير الكهروستاتيكي. و تزداد فرصة تكون الزوج الأيوني عندما تكون لثابت العزل الكهربي للمذيب قيمة منخفضة و كذلك عند انخفاض قيم أنصاف الأقطار الأيونية حيث يعمل هذان العاملان على زيادة التأثير الكهروستاتيكي [Moore, 1972] . و لقد اقترح العالم Bjerrum، أنه تحت ظروف خاصة، يُمكن لأيونات الالكتروليتات المشحونة بشحنات متضادة أن تتجمع مع بعضها مكونة أزواجاً أيونية ion pairs. و في بعض الأحوال، يُمكن أن يمتد التجـــمع الأيوني حتى يشمل تكون الأيونات الثلاثية triple ions أو أيونات رباعية quadruple ions. و أفضل الظروف الملائمة للتجمع هي حينما تكون الأيونات صغيرة الحجم وذات كثافة للشحنة عالية ومذابة في مذيبات ذات ثابت عزل كهربائي منخفض [Crow, 1979]. و يؤدي التجمع الأيوني عادة إلى وجود عدد قليل من الجسيمات أو الأصناف المتجمعة والمشحونة بشحنة منخفضة مقارنة بالأصناف غير المتجمعة.

و تبعاً لتكون الجو الأيوني حول الأيون المركزي وباعتبار أن سمك الغلاف الأيوني يُعبر عنه بـــdr و نصف قطر الجو الأيوني r، كما في الشكل (1−3)، فإن الاحتمالية probability التي يُرمز لها بـــP_r للأيون الموجود في الغلاف الأيوني تُعتبر نسبية و تعتمد على كل من:

1. النسبة بين حجم الغلاف، $4\pi r^2\,dr$، وحجم المحلول الكلي V.

2. العدد الكلي، N^-، للأيونات السالبة أي المضادة لشحنة الأيون المركزي.

3. عامل Boltzmann الذي يعتمد على درجة الحرارة و طاقة الوضع potential energy للأيون المضاد في الشحنة، $\exp(-U/kT)$، عند المسافة r من الأيون المركزي.



شكل (1−3): الاحتمالية (P_r) للأيون الموجود في الغلاف الأيوني

$$P_r = 4\pi r^2 dr \frac{N^-}{V} e^{-U/kT} \qquad (1\text{-}10)$$

و بالتعويض عن قيمة طاقة الوضع $U = -\frac{Z_- Z_+ e_\circ^2}{D\,r}$ و تركيز الأيونات $\frac{N^-}{V} = n_i^\circ$ تُصبح المعادلة بالصورة التالية:

$$P_r = (4\pi n_i^\circ) r^2 e^{\,Z_- Z_+ e_\circ^2 / D\,r\,k\,T} dr \qquad (1\text{-}11)$$

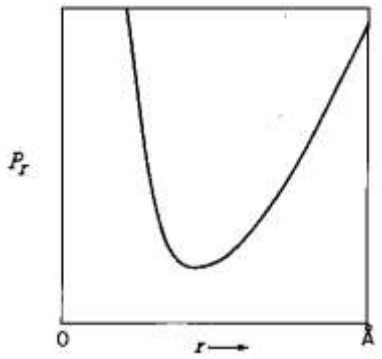
$$\lambda = \frac{Z_-\, Z_+\, e_\circ^2}{D\,k\,T} \qquad (1\text{-}12)$$

و بذلك تؤول الاحتمالية للأيون i إلى الصورة التالية:

$$P_r = (4\pi n_i^\circ) r^2 e^{\,\lambda/r} dr \qquad (1\text{-}13)$$

ومن العلاقة السابقة يتضح أن احتمال تواجد أيون بالقرب من أيون مضاد له في الشحنة يعتمد على المسافة، r. فعند قيم r المنخفضة، تعتمد الدالة P_r على المقدار $e^{\lambda/r}$ أكثر من r^2 و بالتالي فإن قيمة P_r تزداد بانخفاض r. بينما عندما تكون قيم r مرتفعة فإن $e^{\lambda/r} \longrightarrow 1$ و قيمة الاحتمالية P_r تزداد مع زيادة

r و ذلك يعود إلى زيادة حجم الغلاف الأيوني $4\pi r^2\,dr$ تبعاً لزيادة r^2. و عند الأخذ بالاعتبار لما سبق، فإن P_r تعبر نهاية صغرى حرجة لقيم r كما يتضح من الشكل (1−4).



شكل (1−4): احتمالية وجود أيون من نوع واحد كدالة للمسافة r.

و هكذا، فإنه عند وجود ايونين متضادي الشحنة و مكونان للزوج الأيوني، فمن الضروري أن يكونا قريبين من بعضهما البعض إلى قدر كافٍ يُمكن معه أن تتغلب قوى الجذب الكولومبية على الطاقة الحرارية التي تعمل على تشتيتهما كلٍ على حده.

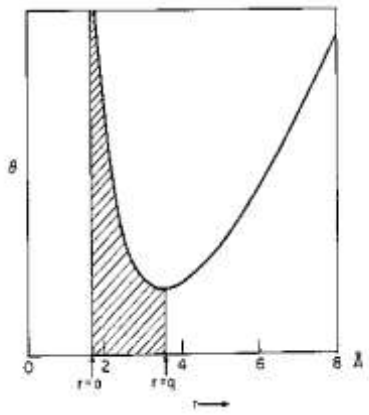
و تُعتبر q هي أقرب مسافة للتلامس أو ما تُسمى بالمسافة الحرجة critical distance أو مسافة Bjerrum، لذلك يُمكن القول بأن الزوج الأيوني يتكون حينما تكون المسافة r بين الأيون الموجب والأيون السالب أقل من q. تبعاً لذلك، فإن احتمال وجود الزوج الأيوني θ تُعطى من إجراء تكامل للاحتمالية P_r لعدد الأيونات في جميع الأغلفة ابتدءاً من مسافة التقارب a (النهاية الصغرى)، وهي اقرب مسافة للتلامس بين closest distance of approach

الأيونات، و حتى مسافة q Bjerrum (النهاية العظمى). و بإجراء التكامل للمعادلة (1-13)، يُمكن الحصول على ما يلي:

$$\theta = 1 - \alpha = \int_a^q P_r\,dr = \int_a^q (4\pi n_i^\circ) r^2 e^{\lambda/r}\,dr \qquad (1\text{-}14)$$

$$\theta = 4\pi n_i^\circ \int_a^q e^{\lambda/r} r^2\,dr \qquad (1\text{-}15)$$

و بالتالي يُمكن أن تُعرف احتمالية تكون الزوج الأيوني بأنها عدد الأصناف الأيونية i المتجـــمعة على شكل أزواج أيونية مقسومة على عدد الأيونات الكلي i. و يُوضح الشكل (1−5) تكامل المعادلة السابقة، المنطقة تحت المنحنى بين حدود النهايتين r = a و r = q.



شكل (1−5): احتمالية وجود الزوج الأيوني (توزيع الأيونات ذات الشحنة المخالفة حول الأيون المركزي.

كما هو واضح فإن r تزداد حتى تعبر نهاية صغرى و هذا يعني أن ناتج التكامل سيُصبح أكبر من الوحدة. و حيث أن θ كسر لذلك أقترح Bjerrum أن تكون قيمة النهاية الصغرى عندما r = q مساوية للمقدار:

$$q = \frac{Z_- Z_+ e_o^2}{2DkT} = \frac{\lambda}{2} \qquad (1\text{-}16)$$

حيث k تعبر عن ثابت Boltzman، و يوضح الشكل (1−6) اقتراح Bjerrum لتكون الزوج الأيوني.