

النهايات العظمية على أيسوثرمات الموصلية الكهربائية

في المحاليل المائية لبعض أملاح الفلزات الانتقالية

محمد حسن هارون⁽²⁾

صابر السيد منصور المسماري⁽¹⁾

DOI: <https://doi.org/10.54172/mjsc.v6i1.454>

الملخص

في هذا البحث جرى قياس الموصلية الكهربائية ، اللزوجة ، والأس الهيدروجيني للمحاليل المائية لبعض أملاح الفلزات الانتقالية على مدى واسع من التراكيز عند 25°C . وقد لوحظ أن أيسوثرمات الموصلية النوعية مقابل التركيز تمر بنهايات عظمية . ولقد أظهرت النتائج دلائل على وجود علاقة بين التراكيز عند النهاية العظمية للموصلية الكهربائية ، وتميؤ وشحنة ، ودرجة ترابط النوعيات الكيميائية المتداوية في المحلول . فقد وجد أن ازدياد التميؤ يؤدي إلى نقصان التركيز عند النهاية العظمية ، وأن المواد الإلكتروليتية ذات الشحنات المتشابهة تتميز بنهايات عظمية تقع في نفس مدى التركيز . ومما اقترحت نتائج هذه الدراسة أنه في مدى التركيز المقابل للنهاية العظمية الموصلية الكهربائية يحدث تغير في تركيب المحلول من التركيب المشابه للماء إلى تركيب الإلكتروليت السائل .

(1) أستاذ مشارك في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة عمر المختار ، البيضاء - ليبيا .

(2) مساعد باحث في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة عمر المختار ، البيضاء - ليبيا .

المقدمة

إن المخططات التي تظهر العلاقات الكائنة بين تركيب المحاليل وبين الخواص الفيزيوكيميائية ؛ وبخاصة تلك التي تعرض تأثيرات التغيرات في الظروف الخارجية (مثل درجة الحرارة، التركيز، وتركيب مذيبات مختلطة) على الأنظمة المدروسة، تحتوي ضمناً على كم هائل من المعلومات الثرموديناميكية الهامة. ولذلك فالوصول عليها وتحليلها يعتبر في الوقت الحالي أحد أهم الأهداف الرئيسية لتحاليل الفيزيوكيميائية (Fialkov and Tevtul', 1983). كما أن هناك اهتماماً كبيراً منصباً حالياً على دراسة معقدات المتصلبات البسيطة والمختلطة، ومعقدات الذرات المتباعدة في المحاليل، وكذلك على نواتج التأثيرات المتبادلة بين الأيون والأيون وعلى الأخص الأفعال المتبادلة بين كاتيون وآخر (Davydov, et al., 1982; Saprykova, 1982; Chichirova, 1982). ومع ذلك فإن البيانات التحريية المتاحة للخواص الفيزيوكيميائية لأنظمة المحاليل المائية لأملاح الفلزات الانتقالية واللازمة لإقامة مخططات علاقات التركيب والخواص وتطورها؛ لازالت محدودة وغير كافية حتى في درجة الحرارة القياسية.

يتناول هذا البحث دراسة التأثيرات المتبادلة بين الأيون والأيون في المحاليل المائية لبعض أملاح الفلزات الانتقالية بواسطة قياسات التوصيل

الكهربائي، واللزوجة، والقياسات الجهدية عند 25 °C وعلى مدى واسع من التراكيز، وذلك بهدف وصف طبيعة الكيانات الكيميائية المتمدية في المحاليل المائية وظروف تكوينها ولاكتساب فهم أعمق للميكانيكيات التي تتحكم في التفاعلات المتبادلة بين الأيونات.

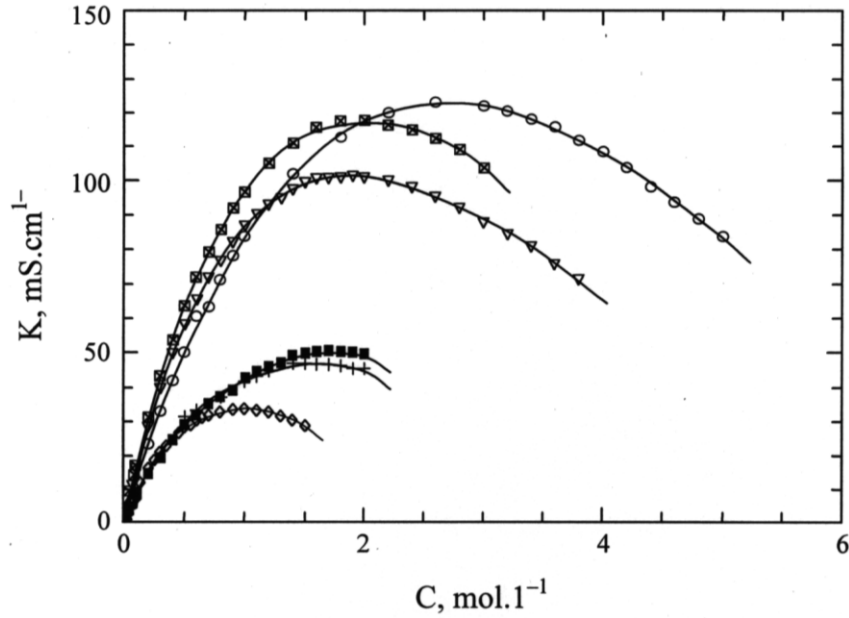
المواد وطرق البحث

لقد تم قياس الموصلية الكهربائية باستخدام مقياس موصلية رقمي من نوع فيليبس (طراز 9526 PW) وخلية مزودة بأقطاب مبلتنة. وكانت الموصلية النوعية للماء المستخدم تتراوح بين 0.85×10^{-7} و 2×10^{-7} mhos. كذلك استخدمت مقياس اللزوجة لاوستفالد لقياس لزوجة المحاليل بالنسبة للماء. وقد أخذت قيم لزوجة الماء وكثافته عند 25 °C من دليل الكيمياء (CRC, 1980). أما الأس الهيدروجيني، pH، فتم قياسه عند 25 °C باستخدام مقياس أس هيدروجيني رقمي من نوع فيليبس (طراز 9420 PW) وبدقة ± 0.002 وحدة pH. وتم قياس الأس الهيدروجيني بعد مضي 10 دقائق من إدخال القطب الزجاجي في المحلول. وفي جميع القياسات تم تنظيم درجة حرارة المحاليل عند 25°C وفي حدود ± 0.3 °C. وتم تحضير جميع المحاليل بماء مقطر تقطيراً ثنائياً وبأملاح ذات درجة نقاء كيميائي (chemically pure) أو نقاء تحليلي (analytically pure). وقيست جميع هذه الخواص تحت ظروف متماثلة ولم تتجاوز الأخطاء

النسبية في قياسات الأس الهيدروجيني ، الزوجية والموصلية الكهربائية 0.2 ، 0.5 ، و 0.3 % على الترتيب .

النتائج والمناقشة

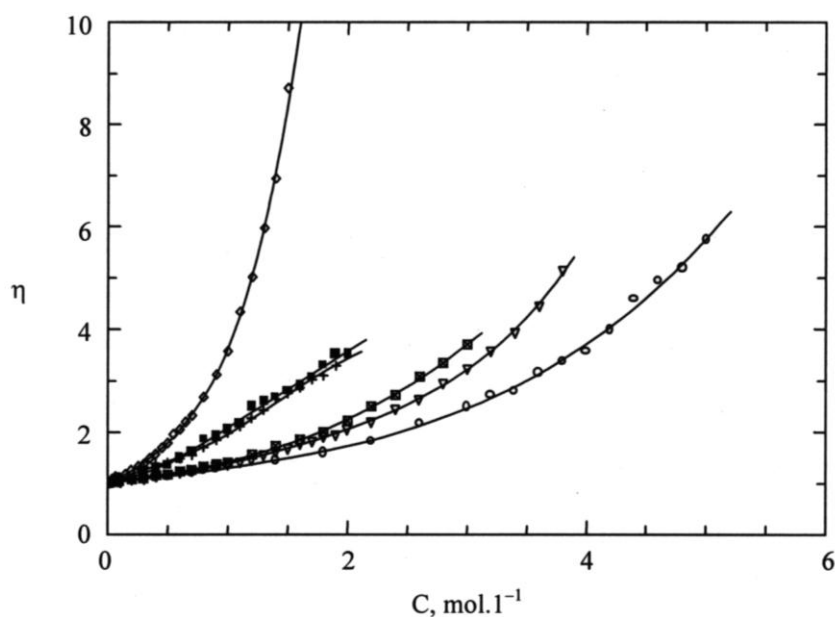
يوضح الشكل (1) الرسوم البيانية للمواصلة النوعية مقابل التركيز عند 25°C . وعند تفحص الشكل يُلاحظ أن كافة أيسوثرمات الموصلية الكهربائية تتميز بوجود نهاية عظمى . وأن



شكل 1 أيسوثرمات الموصلية الكهربائية في المحاليل لبعض أملاح الفلزات الانتقالية عند 25°C
 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (■); $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (▽); $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (○); $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (◇); NiSO_4 (■); $\text{MnSO}_4(+)$

نقصان في عدد الأيونات ، أو في حركيتها ، أو في الحالتين معا . فعلى سبيل المثال ، نلاحظ أن المواصلة عند 25°C لمحلول $5.0 \text{ M Ni (NO}_3)_2$ تساوي نفس مواصلة المحلول 1.0 M وذلك على الرغم من ازدياد تركيز الإلكتروليت بخمسة أضعاف . وعند معاينة الشكل (2) الذي يبين اعتماد اللزوجة النسبية للمحاليل الإلكتروليتية على التركيز عند 25°C تبين أن لزوجة هذه المحاليل تزداد وبشكل حاد مع التركيز . فإذا افترضنا أنه عند التراكيز العالية ، تكون جميع جزيئات المذيب مرتبطة

ارتباطا وثيقا بالأيونات ولن تكون هناك جزيئات ماء حرة أو يتوافر عدد قليل فقط ، فقد ينتج عن ذلك حدوث ازدياد كبير جداً في لزوجة المحلول ، وهذا يؤدي إلى إبطاء في حركية الأيونات ؛ لذلك فإن التأثير الحقيقي لعامل اللزوجة على حركة الأيونات في المحاليل المركزة جداً قد يكون ناتجاً عن حدوث تأثيرات متبادلة قوية بين الأيونات . وهناك وجهة نظر تفيد أن الأزواج الأيونية لا يمكن أن تتكون في المحاليل المائية وذلك بسبب ضخامة ثابت العزل



شكل 2 أيسوثرمات لزوجة المحاليل لبعض أملاح الفلزات الانتقالية عند 25°C
 $\text{Cu(NO}_3)_2$ (■); $\text{Cd(NO}_3)_2$ (▽); $\text{Ni(NO}_3)_2$ (○); $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (◇); NiSO_4 (■); MnSO_4 (+)

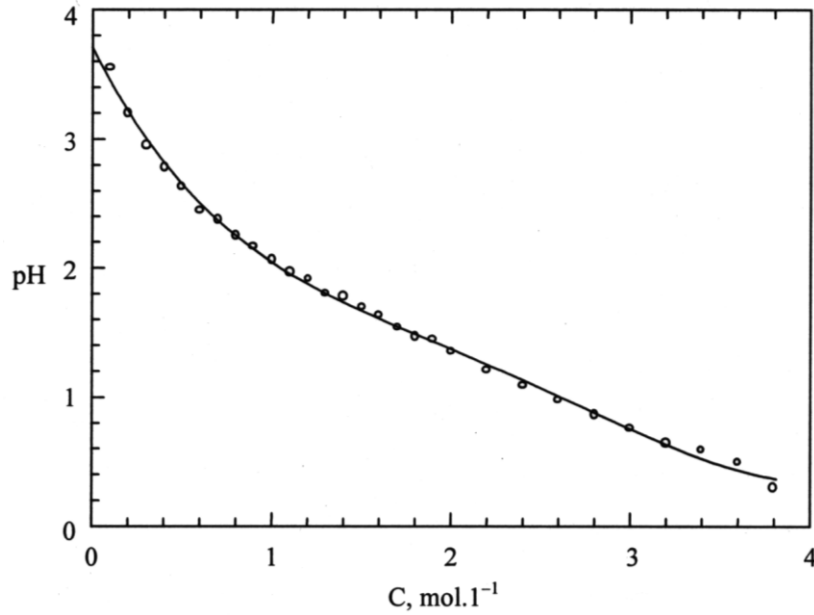
في المحاليل . فالمثال الموضح في الشكل (3) يبين التغيرات في الأس الهيدروجيني لمحلول $Cd(NO_3)_2$ المائي كدالة في التركيز . وتحدث هذه التغيرات نتيجة لتعرض أيونات الفلزات في المحاليل المائية إلى عملية تميؤ . فعند حدوث التأثيرات المتبادلة بين الأيون والمذيب يطرأ تغير كبير على تركيب المذيب تحت تأثير الأيون - نتيجة ازدياد استقطاب رابطة $HO - H$ في جزئ الماء - إلى درجة يتم عندها فقدان بروتون فيصبح المحلول حامضياً (Krestov, 1991) . والأيونات موجبة التميؤ تقوم بإبطاء حركية أقرب الجزيئات المائية لها وتقليل احتمالية اتجاهاتها التي تسهل هجرة البروتونات ، وهذا بدوره يؤدي إلى انخفاض الموصلية الكهربائية . كما يمكننا أيضاً تفسير النتائج بإدراك حقيقة أنه في حالة التراكيز الأعلى من النهاية العظمى على أيسوثرم الموصلية الكهربائية يتهدم تركيب الماء في وجود العدد الكبير من النوعيات اللامائية وتنشأ تكوينات بوليمرية مختلفة بين الأيونات وجزيئات المذيب ، وذلك نتيجة لازدياد شدة تنافس الأيونات على جزيئات الماء المجاورة . فالأيونات عالية التميؤ تعيد توزيع جزيئات ماء التميؤ فيما بينها بشدة ومن ثم تتكون روابط أيونية في وجود محتوى إلكتروني أقل في المحلول (Sevryukov and Emel'yanov, 1981; Kalyamin and Bazalii, 1979; Burkov et al., 1982 b) . وأن ازدياد شحنة وتهيؤ الأيونات (عند ثبات درجة الحرارة) يؤدي إلى إنزياح النهاية العظمى باتجاه المحاليل الأكثر تخفيفاً [الجدول (1)] . وأن الإلكترونات ذات الشحنات

(dielectric constant) للوسط . ولكن في هذه المحاليل المركزة جدا يكون من العسير تحديد طبيعة هذا الوسط ، ومن ثم التحدث عن ثابت العزل . ولذلك يجب الأخذ في الاعتبار احتمالية تكوّن أزواج أيونية في المحلول ، خصوصاً وأن الأيونات في المحاليل المركزة ستحتشد بالقرب من بعضها البعض وقد أثبتت بعض الدراسات (Campbell et al., 1966) أن هناك تشابه بين اعتماد طاقات التنشيط لكل من الموصلية الكهربائية واللزوجة على التركيز في المحاليل المائية . وهذا يدل على أن الأسباب نفسها هي المسؤولة عن التغير في هذه الخواص وأن مناطق التركيز عند النهاية العظمى للموصلية الكهربائية هي مناطق محددة فيكون من الضروري أن يحدث عندها ازدياد حاد في الطاقة اللازمة للحركة المنشطة للجسيمات إما تحت تأثير المجال الكهربائي ، أو أثناء حدوث السريان اللزج . وتعتبر الموصلية الكهربائية حساسة للغاية لعملية الترابط في المحلول . فقد أمكن تمييز أشكال بوليمرية مختلفة تتكون بواسطة كل من الأيونات وجزيئات الماء (Ivanov, 1986) . كما أن هناك الكثير من الدلائل التجريبية التي تؤكد على وجود عناقيد فلزية (metal clusters) في محاليل الإلكتروليتات المائية المركزة (Andreeva,1978; Kalyamin and Bazalii,1979; Burkov et al.,1982 a) . وإن بالإمكان أيضاً تفسير نتائج دراستنا بواسطة تأثير تميؤ الكاتيون على حركية البروتونات

المتشابهة تمتلك نهايات عظمية تقع في نفس مدى التركيز [انظر الشكل (1)] .

استنادا على النتائج التي تم التوصل إليها من هذه الدراسة نستطيع أن نستنتج أن موضع النهاية العظمية على أيسوثرمات الموصلية الكهربائية يعتمد اعتماداً مباشراً على طبيعة التأثيرات المتبادلة بين الألكتروليت والماء ، وأنه يقابل حالة انتقالية لإعادة بناء تركيب للمحلول ، من التركيب المشابه للماء السائل (في المحاليل المخففة) - المبني على شبكة ثلاثية الأبعاد من الروابط الهيدروجينية - إلى التركيب المشابه للألكتروليت السائل النقي - بنظام

جديد من الروابط مماثل لذلك الموجود في الألكتروليت الالامائي المنصهر . وفي هذا المدى من التراكيز تتصرف جزيئات الماء كعامل إتلافي لتركيب الألكتروليت الذي يؤدي بدوره إلى انخفاض طاقة التنشيط لحركة حاملات التيار في المحلول . من ناحية أخرى فإن النقص في جزيئات الماء وإتلاف تركيبها يعتبران ضروريين لتكوين تركيب الألكتروليت ؛ وهذه العملية تصاحبها زيادة في التفاعلات الأيونية البينية والتي تؤدي إلى نقصان في حركية الأيونات وازدياد في حواجز التنشيط .



شكل 3 الأس الهيدروجيني لمحاليل $Cd(NO_3)_2$ كدالة في التركيز عند $25^\circ C$

جدول 1 تراكيز الموصلة النوعية القصوى لبعض المحاليل الإلكترونية عند 25°C

C, mol.l ⁻¹		-ΔH ^o _{hydr} * kJ mol ⁻¹	الكاتيون
NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻²		
-	1.0	5744.2	Fe ³⁺
2.0	-	2975.7	Cu ²⁺
2.7	1.7	2964.8	Ni ²⁺

(*) قيم انثالبيات التميؤ القياسية ، ΔH^o_{hydr} ، مأخوذة من (Krestov, 1991)

Maxima on the Electrical Conductivity Isotherms in Aqueous Solutions of Some Transition Metal Salts

Saber El-Sayed Mansour* and Mohammed Hasan Haroon*

Abstract

The electrical conductivity, viscosity, and pH of aqueous solutions of some transition metal salts have been measured over a wide concentration range at 25°C. It has been found that curves of specific conductance versus concentration passes through maxima. There is a wealth of experimental evidence for the existence of a relation between the concentration at the electrical conductivity maximum and hydration, charge, and degree of association of solvates in solution. An increase in hydration leads to a decrease in the concentration at the maximum. Electrolytes having the same charge have a maximum in the same concentration range. An analysis of the results that have been obtained suggests that in the concentration range corresponding to the electrical conductivity maximum there is a change in the structure of the solution from water-like to the structure of a liquid electrolyte.

* Department of Chemistry, Faculty of science, University of Omar El-Mukhtar, El-Beida-Libya

المراجع

- Andreeva, T.A. (1978). Solubility of Electrolytes in Water and Clustering Processes. *Russ. J. Phys. Chem.* 52(10): 1476–1478.
- Burkov, K.A.; Bus'ko, E.A., and Pichugina, I.V. (1982 a). State of Lanthanum, Praseodymium, and Ytterbium Ions in Aqueous Solution. *Russ. J. Inorg. Chem.* 27(3): 362–364.
- Burkov, K.A.; Bus'ko, E.A.; Lilich, L.S., and Ivanova, I.N. (1982 b) The Hydrolysis of Copper (II) Ions at 25°C and 50°C. *Russ. J. Inorg. Chem.* 27(6): 819–822.
- Campbell, A.N.; Kartzmark, E.M., and Oliver, B.G. (1966). The Electrolytic Conductances of Sodium Chlorate and of Lithium Chlorate in Water. *Russ. J. Inorg. Chem.* 28 (9): 1328–1332.
- Ivanov, A.A. (1986). Electrical Conductivity of Solutions in the $H_2SO_4-Na_2SO_4-H_2O$ System. *Russ. J. Inorg. Chem.* 31(6): 877–880.
- Kalyamin, A.V., and Bazalii, V.N. (1979). Exclusion Chromatographic Investigation of Hydrolysis in Solutions of Iron (III) Nitrate. *Russ. J. Inorg. Chem.* 24 (4): 622–624.
- Krestov, G.A. (1991). Thermodynamics of Solvation. Ellis Horwood Ltd., England.
- Saprykova, Z.A., and Chichirova, N.D. (1982). Ion–Ion Interaction in an Aqueous Solution of Molybdenum (V) and Nickel Salts. *Russ. J. Inorg. Chem.* 27 (5): 666–668.
- Sevryukov, N.N., and Emel'yanov, V.I. (1981). The Hydrolysis of Iron (III) Sulphate in Aqueous Solutions. *Russ. J. Inorg. Chem.* 26 (5): 689–692. and in Water–Dioxane. *Canad. J. Chem.* 44: 925–934.
- CRC (The Chemical Rubber Publishing Company) (1980) Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press Inc., 60 Ed., F11, F51.
- Davydov, Yu. P.; Efremkov, V.M., and Skriptsova, A.V. (1982). Mutual Influence of FeIII and Cr III Ions on Hydrolysis with the Formation of Polynuclear Hydroxo–Complexes in Solutions. *Russ. J. Inorg. Chem.* 27 (5): 689–692.
- Fialkov, Yu. Ya., and Tevtul', Ya. Yu. (1983). Thermodynamic Classification of the Chemical Diagrams Usable in Physicochemical Analysis.