

## دعم نظرية النقل بالتقريب الكروي الوسطي (MSAT) من خلال تطبيقها على المحاليل المتشردة الكثيفة

الدكتور آصف محسن يوسف\*

( قبل للنشر في 2000/8/31 )

### □ الملخص □

درست المحاليل المتشردة منذ سنوات عديدة بشكل مكثف نظرياً وتجريبياً، وتشكل دراسة مواصفات هذه المحاليل فرعاً هاماً في الكيمياء الفيزيائية رغم أن الطريقة الفعالة لمثل هذه الدراسة هي الفيزياء بفرعيها التجريبية والنظرية، ثم مقارنة النتائج النظرية مع التجريبية. أعطيت العلاقات الأساسية وتوابع التوزيع غير المتوازنة لنظرية MSAT واستعملت توابع S في تعريف معاملات Onsager وكذلك في صيغ الناقلية الكهربائية وعدد الأنفاق ومعاملات الانتشار. تُعطي شكل معاملات Onsager في النموذج الكيميائي الواسف للمحاليل المتشردة، وتحدد جودة نظرية MSAT من خلال المقارنة مع القيم التجريبية.

---

\*مدرس في قسم الفيزياء كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سوريا

## Supporting Transport Theory by Means Spherical Approximation(MSAT) through Using Onsager Coefficients of Electrolyte

Dr. Asef youssef\*

(Accepted 31/8/2000)

### □ ABSTRACT □

Few years ago the electrolyte solutions were studied intensely theoretically and experimentally. Studying the electrolyte solutions were considered an important branch of the physical chemistry. But the most active methods is the experimental and theoretical physics then comparing the results between them.

The basic equations and non-equilibrium distribution function of MSAT are given. The S-functions are used to define the ONSAGER coefficients and the formulas for electrical conductivity, the transference numbers and the ambipolar diffusion coefficient.

The form of the ONSAGER coefficients required in chemical models to describe associating electrolytes was stated, and the quality of the MSAT was estimated by comparison with experimental data.

---

\*Lecturer at physics department, faculty of science, tishreen university, Latakia, syria

## مقدمة:

تتميز نظرية (MSA) Mean Spherical Approximation بعرضها للمواصفات الترموديناميكية للمحاليل المتشردة غير المكثفة عند تركيز مرتفع [1] وتمّ توسيعها في المحاليل المتشردة المكثفة [2]. صاغ Ebeling [3] نظرية النقل MSAT للحالة المتوازنة.

نعرض في هذا البحث كيف حُسبت معاملات Onsager على أساس نظرية MSAT وكيف يمكن معالجة المحاليل المتشردة المكثفة على قاعدة نموذج كيميائي كما عقدت بعض المقارنات مع القيم التجريبية. نحدد دراستنا على بحث التناظر التثائي الشحنة والمحاليل المتشردة المتوازنة حرارياً. يحدد التفاعل بين الشوارد (الأيونات) بالعلاقة التالية وفق تقريب RPM (Restricted Primitive Model)

$$Y_{ab}(r) = \begin{cases} \neq & r < R \\ e_a e_b / (4\pi\epsilon_0 Dr) & r > R \end{cases}$$

يمكن أن يُعد تأثير كل من الحقل الكهربائي الخارجي وتدرج الكمون الكيميائي و تركيز شوارد قوى احتكاك، وبسبب بساطة هذه القوى نستطيع افتراض وجود ارتباط خطي بين القوى والتيارات. وهي مؤثرات ماكروسكوبية (جهرية) يمكن أن تكون قابلة للمعالجة كمسار التيار والانتشار مستعملين درجة التقريب نفسها في النظرية.

## العلاقات الأساسية لنظرية MSAT

إن نقطة الانطلاق في تحديد كميات النقل أو مقاديره هي علاقة الاستمرار لكل من تابع التوزيع  $F_{ab}$  وتابع الارتباط  $h_{ab} = F_{ab} - 1$  أي:

$$\int_{\mathbb{R}^3} F_{ab}(r_1 r_2 t) + \tilde{N}_1 \cdot j_a^b(r_1 r_2 t) + \tilde{N}_2 \cdot j_b^a(r_2 r_1 t) = 0 \quad (1)$$

نحدد دراستنا فيما يلي من أجل الحالة المستقرة فقط

$$\tilde{N}_1 \cdot j_a^b(r_1 - r_2) + \tilde{N}_2 \cdot j_b^a(r_2 - r_1) = 0 \quad (2)$$

حيث  $j_b^a$  التيار الوسطي للشوارد من النوع a في الموقع  $r_1$  عندما توجد الشاردة من النوع b في الموقع  $r_2$  والتي تحدد أو تستنتج العلاقة التالية من السلسلة التصاعدية لتيار جزئيين [3]

$$j_a^b(r_1 - r_2) = \frac{KT}{r_a} \left\{ \frac{e_a E}{KT} F_{ab} - \tilde{N}_1 h_{ab} - \tilde{N}_1 \frac{Y_{ab}}{KT} - \int_c \dot{a} n_c \tilde{N}_1 \frac{Y_{ac}}{KT} F_{abc} dr_3 \right\} \quad (3)$$

أعطى Ebeling [3] شكل  $j_b^a$  من أجل نظرية MSAT كما يلي:

$$j_a^b(r_1 - r_2) = \frac{KT}{r_a} \left\{ \frac{e_a E}{KT} F_{ab} - \tilde{N}_1 h_{ab} + \tilde{N}_1 C_{ab} + \int_c \dot{a} n_c \tilde{N}_1 C_{ac} h_{bc} dr_3 \right\} \quad (4)$$

حيث  $C_{ab}$  تابع الارتباط المباشر. لحل المعادلة (5) نحتاج إلى العلاقات التالية:

$$\begin{aligned} h_{ab}(r_1 - r_2) &= -1 & |r_1 - r_2| \leq R \\ j_a^b(r_1 - r_2) &= 0 & |r_1 - r_2| > R \end{aligned} \quad (5)$$

تنتج الشروط الحدية من انعدام الترابط في الشكل غير المنتهي ومن انعدام مركبة التيار على سطح الشوارد

$$(1) \lim_{r \rightarrow \infty} F_{ab}(r) = 1$$

$$(2) (r_1 - r_2) \cdot \{ j_a^b(r_1 - r_2) - j_b^a(r_2 - r_1) \} = 0 \quad |r_1 - r_2| = R \quad (6)$$

كجملة حل نستخدم

$$h_{ab}(r, q) = h_{ab}^0(r) + h_{ab}^1(r, q) = h_{ab}^0(r) + m_{ab} y(r) \cos q \quad (7)$$

$$C_{ab}(r, q) = C_{ab}^0(r) + C_{ab}^1(r, q) = C_{ab}^0(r) + m_{ab} x(r) \cos q \quad (8)$$

حيث  $q$  هي الزاوية بين الحقل الكهربائي  $E$  والشعاع النسبي  $r = r_1 - r_2$ . التابع الذي نهتم به والذي باستطاعتنا تحديده بمساعدة تحويلات فورييه، النتيجة تعطى بعد استعمال التقريب المستخدم في [3.4] ويصبح التابع

$$\begin{aligned} y(r) = & - \frac{R}{\sqrt{2} cr} [\exp(-|r - R|c / \sqrt{2}) + \exp(-(r + R)c / \sqrt{2})] \\ & + \frac{1}{c^2 r} [\exp(-(r - R)c / \sqrt{2}) - \exp(-(r + R)c / \sqrt{2})] \\ & - \frac{R}{c^2 r^2} [\exp(-(r - R)c / \sqrt{2}) + \exp(-(r + R)c / \sqrt{2})] \\ & + \frac{\sqrt{2}}{c^2 r^2} [\exp(-|r - R|c / \sqrt{2}) - \exp(-(r + R)c / \sqrt{2})] \\ & + \frac{2b \operatorname{Re} \exp(cR)}{c^2 r^2 (1 + GR)^2} [(1 + \frac{cr}{\sqrt{2}}) \exp(-cr / \sqrt{2}) - (1 + cr) \exp(-cr)] \\ & - \frac{R^3}{2r^3} (1/3 + b)(1 + cr) \exp(-cr) \end{aligned} \quad (9)$$

حُدِّدَ تابع التوزيع هذا بمساعدة تقريب HENDERSON-SMITH (HS) [1] من أجل  $h_{12}^0$ . كما أُستعمل من أجل توابع الترابط المتوازنة  $h_{11}^0 = h_{22}^0$  تقريب DEBYE-HUECKEL، لأن تأثير كلتا الكميتين عند انخفاض التركيز يكون ضعيفا على التابع  $y(r)$ . ونجد الحل الكامل لـ MSAT في تقريب HS في [5].

## توابع S في نظرية MSAT:

ويكفي لصياغة كميات النقل إنجاز توابع S [6,7,8]. من أجل تابع التخماد نعطي التعريف الحالي  $x = cR$

$$S^{Rel}(x, b) = - \frac{x^2}{6R^2} \oint_R y(r) dr + \frac{x^2}{6bR} y(R) \quad (10)$$

الجزء الإلكتروليتي (Electrophoretic) ينقسم إلى قسمين داخلي وخارجي

$$S^{Int}(x, b) = \frac{2x^2 b}{R} \oint_R y(r) dr - \frac{2x^2}{R} h y(R) \quad (11)$$

$$S^{Ext}(x, b) = \frac{4x^2}{R^2} \oint_R [h_{11}^0(r) - h_{12}^0(r)] dr \quad (12)$$

نلاحظ أن القسم الخارجي ينتج من تابع التوزيع المتوازن والآن سنشطره إلى قسمين

$$S^{Ext}(x,b) = 2[S_{11}^{Ext}(x,b) - S_{12}^{Ext}(x,b)] \quad (13)$$

$$S_{11}^{Ext}(x,b) = \frac{2x^2}{R^2} h \int_R^{\infty} \dot{\sigma}_{11}^0(r) dr \quad (14) \quad \text{حيث}$$

$$S_{12}^{Ext}(x,b) = \frac{2x^2}{R^2} h \int_R^{\infty} \dot{\sigma}_{12}^0(r) dr \quad (15) \quad \text{و}$$

في نظرية MSAT نحصل على شكل توابع S التحليلية التالية:

$$\begin{aligned} S^{Rel}(x,b) &= \frac{1}{6\sqrt{2}xb} [2 - 2b + \sqrt{2}xb - x^2] - \frac{\exp(-\sqrt{2}x)}{6\sqrt{2}xb} [2 - 2b + 2\sqrt{2}x - \sqrt{2}xb + x^2] \\ &+ \frac{1}{3(1+GR)^2} [(1 + \frac{x}{\sqrt{2}} - b) \exp(\frac{2-\sqrt{2}}{2}x) - 1 - x + b] \\ &- \frac{x^2}{12b} (1/3+b)(1+x-b) \exp(-x) \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \frac{S^{Int}(x,b)}{h} &= \frac{xb}{2} Ei(-\frac{x}{\sqrt{2}}) [(\sqrt{2}-x) \exp(\frac{x}{\sqrt{2}}) - (\sqrt{2}+x) \exp(-\frac{x}{\sqrt{2}})] \\ &- \frac{\exp(-\sqrt{2}x)}{x} [(\sqrt{2}+2x+\frac{x^2}{\sqrt{2}})b - 2\sqrt{2} - 4x - \sqrt{2}x^2] \\ &+ \frac{\sqrt{2}}{x} [(1 - \frac{x^2}{2})b - 2 + x^2] + \frac{2b^2 \exp(x)}{(1+GR)^2} [\frac{x^2}{2} Ei(-\frac{x}{\sqrt{2}}) - x^2 Ei(-x)] \\ &+ (1 - 2/x + x/\sqrt{2} - \sqrt{2}x/b) \exp(-x/\sqrt{2}) - (1 - 2/b + x - 2x/b) \exp(-x) \\ &- x^2(1/3+b) [\frac{x^2}{2} Ei(-x) - (1 - b/2 + x - xb/2) \exp(-x)] \end{aligned} \quad (17)$$

$$\frac{S_{11}^{Ext}(x,b)}{h} = -x^2 - \frac{2xb}{(1+GR)^2} \quad (18)$$

$$\frac{S_{12}^{Ext}(x,b)}{h} = -x^2 + \frac{2xb}{(1+GR)^2} \quad (19)$$

$$\frac{S^{Ext}(x,b)}{h} = -\frac{8xb}{(1+GR)^2} \quad (20)$$

النتيجة (20) هي نتيجة MSA بالتحديد، لأن  $S^{Ext}$  متناسب طردياً مع الطاقة الداخلية. العلاقة (20) شبيهة جداً بالنتيجة الكلاسيكية من ONSAGER و FUOSS [9].

$$\frac{S^{EXT}(x,b)}{h} = -\frac{8xb}{1+x} \quad (21)$$

لأن العلاقة (20) هي نتيجة لنظرية MSA نستطيع أن نسلم أن لها مجال استمرار كبير بالنسبة للتركيز كما في نظرية DH العلاقة (21) .

نعرض الآن نشر توابع S لمتحول الكثافة حتى المرتبة  $x^3$  ( $@n^{3/2}$ ) من أجل توابع التخامد تنتج

$$S^{Rel} = \frac{1 - \sqrt{2}}{3\sqrt{2}} bx + (1 + 2b - 1/b)x^2 / 12 - (5 + 14b - 5\sqrt{2}b)x^3 / 36 \quad (22)$$

تعطي التأثيرات المتبادلة الكافية في القرب مساهمات اعتباراً من  $x^2$  وتحتوي القوى  $b^0$ ,  $b^{-1}$ . تكون الحدود الناتجة عن الشروط الحدية في الترتيب الأدنى متناسبة طردياً مع  $x^2$  وتحتوي القوى  $b^0$ ,  $b^{-1}$ ,  $b$ . يُنتج التأثير المتبادل الكولوني (Coulomb) حدود متعلقة بكل قوى  $x$  اعتباراً من  $x$  والتي تحتوي المتحول  $b$  ولكن فقط الخطي. الخطية في  $b$  هي المقررة في كل نظريات MSA وأيضاً نظريات MSAT (بدون اعتبار لحالات الترابط الكولوني). تكون عند التركيز المنخفض أخطاء الحدود اللوغارتمية  $x^2 \ln x$  يعطي نشر التابع الإلكتوفوري:

$$\frac{S^{int}}{h} = -b^2 x^2 \ln x + [1 - b/2 - (\frac{\ln 2}{2} + c)b^2] x^2 + (\frac{5 - \sqrt{2}}{3} + \frac{4 - \sqrt{2}}{3b}) b^2 x^2 \quad (23)$$

$$S^{Ext} / h = -8bx + 8bx^2 - 10bx^3 \quad (24)$$

في الجدول التالي نعطي قيم التلاؤم ( والتلاؤم هو جعل المتحول R حراً في علاقات كميات النقل ويتم ملائمة المنحني البياني النظري مع البياني التجريبي بأقل ارتياب واستخدم هنا تقريب غوص من أجل عدة نظريات ثم تحسب قيمة R الموافقة).

جدول التلاؤم من نظريات ناقليه مختلفة لقيم ناقليه من أجل قيم متوسطة للمتحول R

المح	KKE2	KKE2&MA L	KKE3&MA L	RPM-LT-Y	MSAT&M AL
LiCl	4.17±0.04		5.32±0.41	4.15±0.11	4.04±0.08
	4.14±0.00	3.90±0.57	4.59±0.26	4.26±0.04	4.50±0.01
		3.63±0.11	4.13±0.06	6.79±0.52	5.74±0.08
NaCl					
KCl					

KKE (Kremp, Kraeft, Ebeling)

تتوافق الأجزاء من التأثير المتبادل عند المسافات القصيرة والناتج من الشرط الحدي في  $S^{int}$  - عند ارتفاع قوى  $b$  عن الواحد - مع الناتجة من تابع التخامد. ينتج الحد  $x^2 \ln x$  من التأثير المتبادل الكولوني.

## معاملات Onsager وكميات النقل:

يبني الترموديناميك الخطي ذو الجملة المتوازنة على فرضية - أن التيارات  $I_a$  توابع خطية للقوى  $X_a$

$$J_a = \sum_b \hat{a}_{ab} L_{ab} X_b \quad (25)$$

وأن علاقة Onsager التبادلية تعطي:

$$L_{ab} = L_{ba} \quad (26)$$

وفي المحاليل المتشردة ذات درجة الحرارة الثابتة تعطي

$$X_a = e_a E - \tilde{N}m_a \quad (27)$$

حيث  $m_a$  الكمون الكيميائي للمركبة  $a$  . تكون مركبات المُحل بسبب التوازن الميكانيكي قابلة للإهمال من العلاقة (25) وهكذا ينتج أن

$$j_a = \dot{\mathbf{a}} \sum_b W_{ab} X_b \quad (28)$$

حيث (  $a, b$  شاردة سالب وشاردة موجب) هنا يكون  $j_a$  تيار الشوارد من النوع  $a$  بالنسبة للمُحل. من العلاقة (26) نحصل على العلاقة التبادلية :

$$W_{12} = W_{21} \quad (29)$$

عند معرفة معاملات Onsager يمكن حساب قيمة الناقلية الكهربائية وعدد الأنفاق  $t_a$  وكذلك معامل الانتشار الترموديناميكي  $L$  ومعامل الانتشار  $D_L$  عند Miller [10]

$$s = \dot{\mathbf{a}} \sum_{a,b} e_a e_b W_{ab} \quad (30)$$

$$t_a = \dot{\mathbf{a}} \sum_{a,b} e_a e_b W_{ab} / s \quad (31)$$

$$D_L = L \frac{\sum m_{12}}{\sum n} = L \frac{nkT}{n} \left(1 + \frac{d \ln f_{12}}{d \ln n}\right) \quad (32)$$

$$L = - \frac{e_1 e_2}{n_1 n_2} (W_{11} W_{22} - W_{12} W_{21}) / s \quad (33)$$

تحديد معاملات Onsager على قاعدة الميكانيك الإحصائي مهمة صعبة جداً والتي بسبب السلسلة التصاعدية والتي يجب قطعها بتقريب معين حتى تكون قابلة للحل. في إطار النظرية الخطية [8,11] يعطي تقريب RPM النتيجة التالية :

$$W_{ab}(n) = W_{ab}^{id}(n) + dW_{ab}^{Korr}(n) \quad (34)$$

$$W_{ab}^{id}(n) = d_{ab} n / r_a \quad (35)$$

$$dW_{11}^{Korr}(n) = \frac{n}{r_1} \left\{ t_1^0 S^{Rel}(x,b) + \frac{1}{2} S^{Int}(x,b) + \frac{1}{t_1^0} S_{11}^{Ext}(x,b) \right\} \quad (36)$$

$$dW_{22}^{Korr}(n) = \frac{n}{r_2} \left\{ t_2^0 S^{Rel}(x,b) + \frac{1}{2} S^{Int}(x,b) + \frac{1}{t_2^0} S_{22}^{Ext}(x,b) \right\} \quad (37)$$

$$dW_{12}^{Korr}(n) = \frac{n}{r_1} \left\{ -t_2^0 S^{Rel}(x,b) + \frac{t_2^0}{2t_1^0} S^{Int}(x,b) + \frac{1}{t_1^0} S_{12}^{Ext}(x,b) \right\} \quad (38)$$

$$dW_{21}^{Korr}(n) = \frac{n}{r_1} \left\{ -t_1^0 S^{Rel}(x,b) + \frac{t_1^0}{2t_2^0} S^{Int}(x,b) + \frac{1}{t_2^0} S_{12}^{Ext}(x,b) \right\} \quad (39)$$

يعتبر القسم الأول في (34) جزء مثالي والثاني من تبادل التأثير شاردة-شاردة والترابط في معاملات Onsager . تم تقريب القيم الهيدروديناميكية في العلاقات من 36-39 إلى  $S^{rel}$  [8.11] لأن هذه القيم في إطار تقريب نظرية MSAT لم تظهر وبالتالي ينتج من هذا التقريب أن الشرط ORR (29) غير محقق.

## معاملات Onsager في النموذج الكيميائي:

إن تجميع شاردة سالب مع شاردة موجب ضمن جزيء حيادي يعطي توزيعاً وسطياً في النموذج الكيميائي. تعطى درجة التفكك  $a = n^* / n$  حيث  $n^*$  هي كثافة الشوارد الحرة و  $n = n + n^*$  هي كثافة الجزيئات) والمدخل لقانون تأثير الكتلة هو

$$\frac{1-a}{a} = nK(T) f_{12}^2(n^*, T) \quad (40)$$

$K(T)$  ثابت تأثير الكتلة و  $f_{12}$  المعامل الفعال النوعي الوسطي. من أجل هذه الكميات نستخدم التقريب MSA

$$K = 8\rho^{-3} \sum_{m=2}^{\infty} \frac{b^{2m}}{(2m-3)(2m)!} \quad (41)$$

$$f_{12} = \exp[-b(1+x - \sqrt{1+2x})/x] \quad (42)$$

من هنا وما يلي يعني  $x = \sqrt{a} cR$

بشكل دائم يجب أن يتحقق الشرط حتى المعامل من الدرجة الثانية. نستطيع أن نستعمل شكل معاملات Onsager في النموذج الكيميائي

$$W_{ab}(n) = W_{ab}^{id}(n) + dW_{ab}^{Korr}(n^*) + dW_{ab}^{2.VK}(n^*) \quad (43)$$

أعطيت الانطباعات حول الجزء المثالي والمترايب (35-39) حيث يكون تعويض الكثافة الكلية  $n$  بكثافة الشوارد الحرة  $n^*$  جوهري من أجل الجزء المترايب. إن نشر الكثافة من العلاقة (43) مع الناتج من العلاقة (40) يعطي العلاقة

$$a = 1 - nK + O(n^{3/2}) \quad (44)$$

والتي تُظهر التوافق مع (34-39) حتى المرتبة  $n$  في حال إهمال  $dW_{ab}^{2.VK}$ . يُظهر نشر الكثافة لتتابع  $S$  (28-23) أن قوى  $b$  الأولى هي المحتواة. الحد

$$dW_{ab}^{2.VK} = \frac{n}{r_a} t_b^0 (1-a)(-1)^{d_{ab}} \quad (45)$$

## مقارنة مع القيم التجريبية:

أُعطى في المراجع قليل من الجمل الكاملة لكميات النقل  $L$ ،  $t_a$ ،  $s$  سنقارن هنا مع القيم الناتجة عند Miller من أجل  $L$ ،  $t_a$ ،  $s$  في الماء عند درجة حرارة  $25^\circ\text{C}$ . حُدثت من أجل كميات النقل  $L$ ،  $t_a$ ،  $s$  [10,13] من منحنى التوافق وبمساعدة ذلك تكون معاملات Onsager قابلة للحساب.

عند التركيز المنخفض لا يكون التلاؤم ذا فائدة وعلى هذا الأساس جعلنا  $R$  متحوّلة وقارناً ذلك المنحني النظري مع القيم التجريبية. قبلنا أن معامل الاحتكاك والمعاملات الأخرى ثوابت.

تحقيقاً للعلاقة التبادلية بين معاملات Onsager بين الشاردة الموجبة والسالبة يكون

$$W_{12} = W_{21} = (W_{12} + W_{21}) / 2 \quad (46)$$

$L$  هي الناقلية النوعية. دُونت في الأشكال قيم  $R$  في المنحنيات النظرية. عُرِضت المنحنيات من أجل المحاليل 1-1 حتى  $1 \text{ mol/dm}^3$  من أجل  $\text{CUSO}_4$  وحتى  $10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ . هذا التركيز يتناسب تماماً مع مجال النظرية.

يمكن أن نعطي الملاحظات التالية:

1- يتوافق العرض وفق النموذج الكيميائي (43) مع النموذج الفيزيائي (34) بشكل واضح. وهذا ينطبق على كميات النقل المرتبطة بـ  $R$  كما على كميات النقل المرتبطة بالتركيز عند قيم عالية للتركيز.



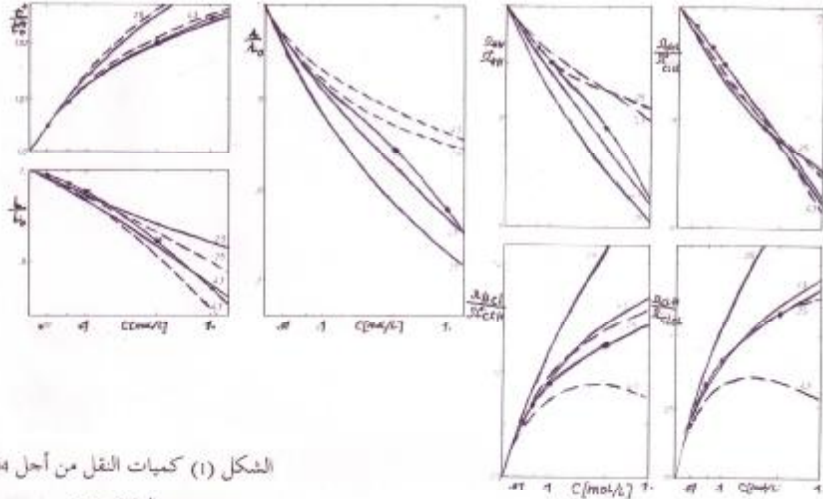
2- تكون نظرية MSAT في النموذج الكيميائي متوافقة مع نظرية LT-Y [KKE] بدون نشر بالنسبة للكثافة مع كمون الدرج (ثلاثة متحولات حرة) انظر كمثال المنحنيات KCL في الوقت الذي يكون للسهولة التحليلية في نظرية MSAT معنى خاص.

3- يظهر معامل الانتشار الترموديناميكي L بشكل سيئ من خلال النظرية. بشكل جوهري تكون L كمية نقل في وسط متوازن [8] وتتعلق بشكل رئيسي بـ  $S_{ab}^{Ext}$ . تختبر جودة هذه التوابع S بالمقارنة مع حساب HNC.

4- يكون المنحني النظري  $W_{aa}$  عميق جداً والسبب في ذلك يكون في توابع  $S_{aa}^{Ext}$ .

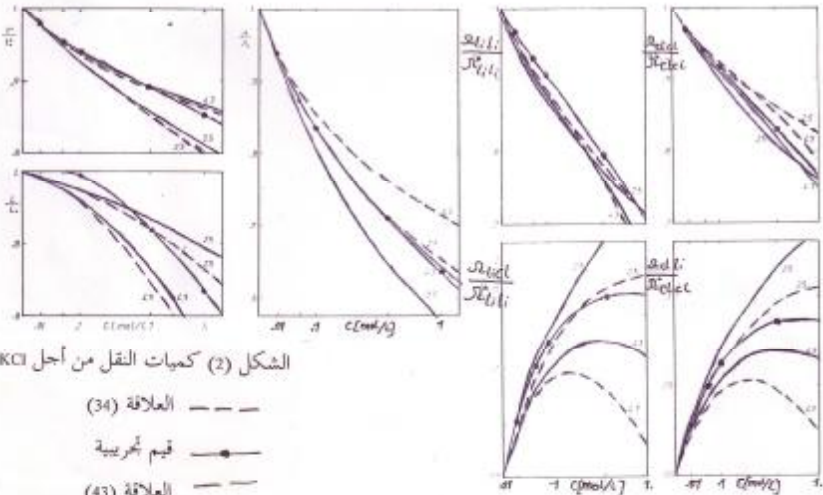
5- تكون كميات النقل من أجل المحاليل المتشردة القوية حتى  $10^{-1} \text{ mol/dm}^3$  جيدة في الوقت الذي يكون فيه الانحراف ابتداءً من  $10^{-2} \text{ mol/dm}^3$  واضحاً. سيساعد تلاؤم النظرية MSAT على القياسات التجريبية للناقلية الكهربائية وعدد الأنفاق ومعامل الانتشار على اكتشاف حدود مجال استمرار النظرية. يظهر بشكل واضح أن مجال استمرار نظرية MSAT صغير وأصغر من مجال نظرية MSA في التوازن الترموديناميكي. ينتج من المقارنات الموجودة أمامنا أن التلاؤم لقيم منفردة يعطي قيماً مختلفة للمتحوّل R.

أعطيت بعض النتائج في الأشكال من (1-5) والتي تبين كميات النقل (الناقلية الكهربائية- عدد الأنفاق- معاملات الإنتشار) من أجل (NaCl -HCl -LiCl -KCl -CuSO4) حسب النموذجين الفيزيائي والكيميائي ومعهما القيم التجريبية.



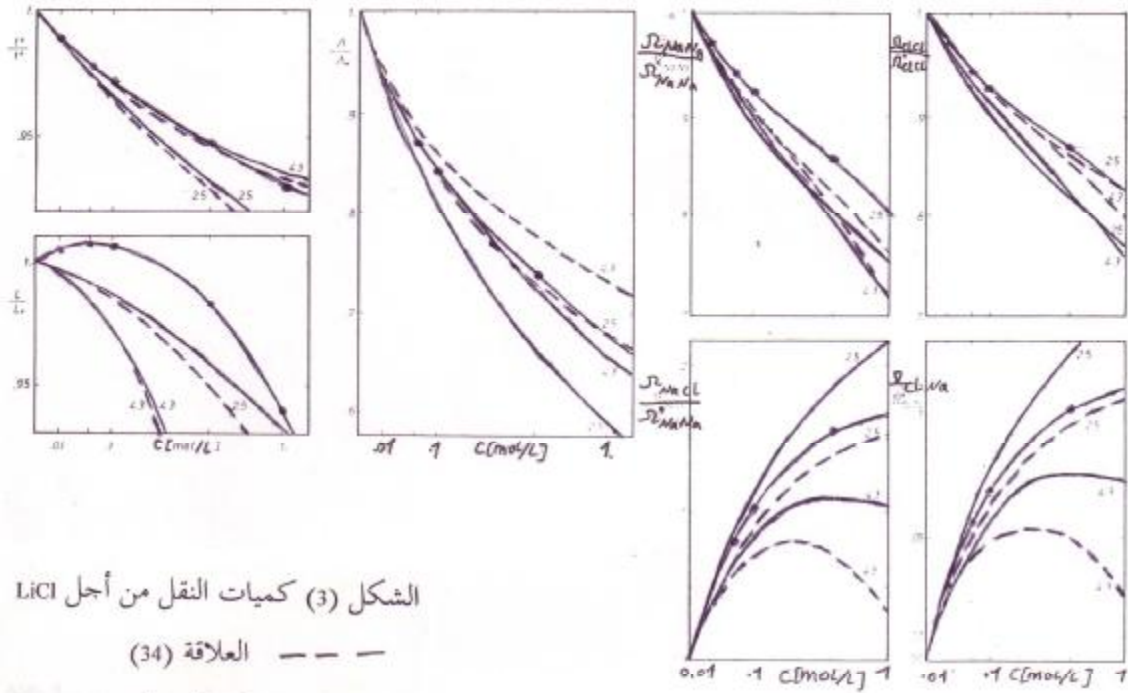
الشكل (1) كميات النقل من أجل CuSO4

--- العلاقة (34)  
 ● قيم تجريبية  
 --- العلاقة (43)



الشكل (2) كميات النقل من أجل KCl

--- العلاقة (34)  
 ● قيم تجريبية  
 --- العلاقة (43)

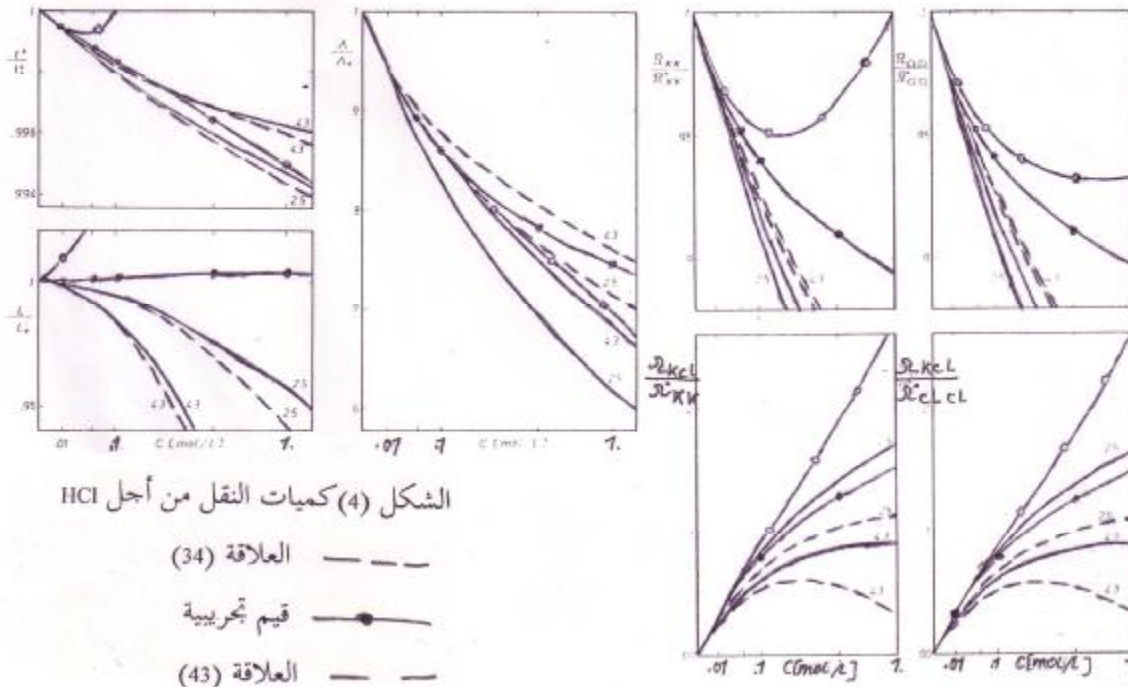


الشكل (3) كميات النقل من أجل LiCl

العلاقة (34) - - -

قيم تجريبية -●-

العلاقة (43) - - -

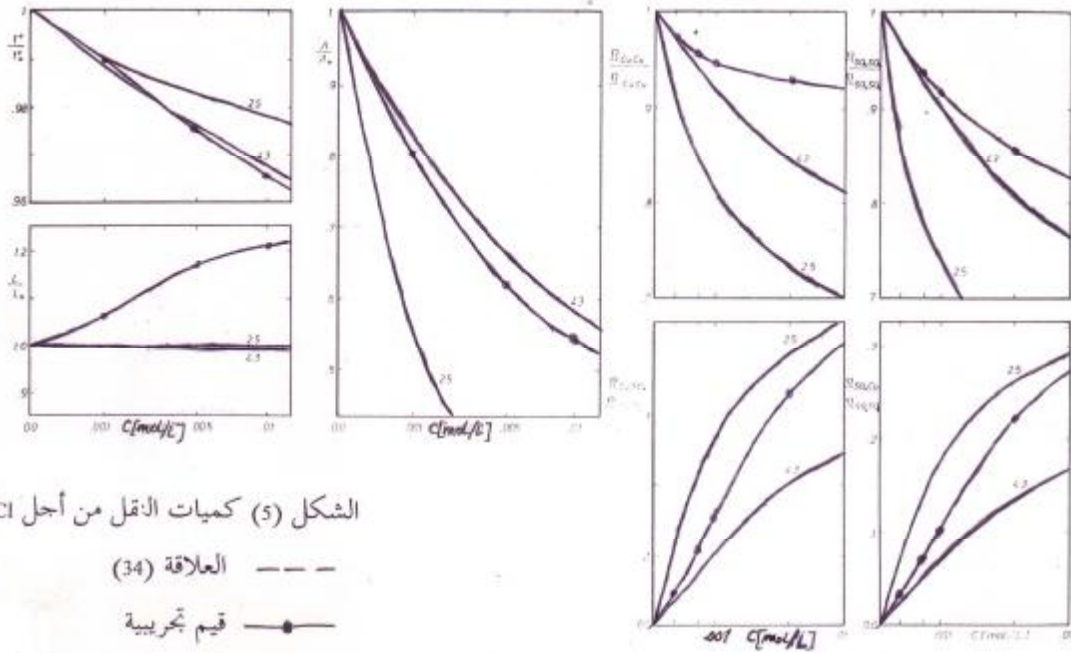


الشكل (4) كميات النقل من أجل HCl

العلاقة (34) - - -

قيم تجريبية -●-

العلاقة (43) - - -



الشكل (5) كميات النقل من أجل NaCl

- العلاقة (34)
- قيم تجريبية
- العلاقة (43)

## الرموز المستخدمة:

C ثابت Euler

b=1/R متحول Bjerrum .

$Ei(x) = \int_0^x \frac{e^{-t}}{t} dt$  شحنة الشوارد  $e_a$  عدد العزل النسبي. D

المتحول الإلكتروني.  $h = H / L_0$

الثابت الإلكتروني.  $H = 10^4 e_0 D k T N_A / 6h$

أطوال لانداو  $l = e^2 / 4\pi e_0 D k T$  ثابت بولتزمان . k

درجة الحرارة T كثافة الشوارد. n

اللزوجة h أطوال ديبي.  $c = \sqrt{8n\pi l}$

معامل الاحتكاك الشاردي  $x_a$  عدد الانتشار.  $n_a$

## المراجع:

.....

1. BLUM, L: in theoretical chemistry, advances and perspectives, VOL5,1 (ed.:EYRINGH. AND HENDERSON D), academic press,new york 1980
2. EBELING,W.AND GRIGO, M.: ANN. PHYSIK 37,21 (1980)
3. EBELING,W.,FEISTEL,R. AND SAENDIG, r. j. solution chem. 8,53(1979)
4. EBELING,W.AND ROSE,J.:J. solution chem. 10,599 (1981)
5. GRIGO ,M.: DISS A,w. pieck-univ. rostock 1982
6. FEISTEL, R. : DISS A,W. PIECK-UNIV. ROSTOCK 1976
7. EBELING,W.,FEISTEL,R. ,KELBG, G.AND SAENDIG, R: j. nonequil. thermodyn. 3,11(1978)
8. SAENDIG, R.: : diss b,w. pieck-univ. rostock 1980
9. ONSAGER, I.AND FUOSS, R. M.:j. phys. chem. 36,2689 (1932)
10. MILLER, D. G.: j. phys. chem. 70, 2639 (1966)
11. SAENDIG, R AND FEISTEL, R.:J. . j. solution chem. 8,411 (1979)
12. MILLER, D.G.,RARD,J. A., EPSTEIN,L.B.AND ROBINSON, R.A:j.solution chem. 9,467 (1980)
13. SCHERWINSKI,K., WAECHTER,U.,AND SAENDIG,R., j. nonequil. thermodyn. 38,43 (1994)
14. YOUSSEF, A. diss. a, w. pieck- univ. rostock 1988
15. YOUSSEF, A. WAECHTER,U., SCHERWINSKI,K., SAENDIG,R., wiss. z. univ. rostock 38 (1990)