التوصيل الالكتروليتى

ELECTROLYTE CONDUCTANCE

قياس الموصلية

- يتم قياس الموصلية لمحلول ما في خلية تسمى خلية التوصيل أو خلية قياس الموصلية.

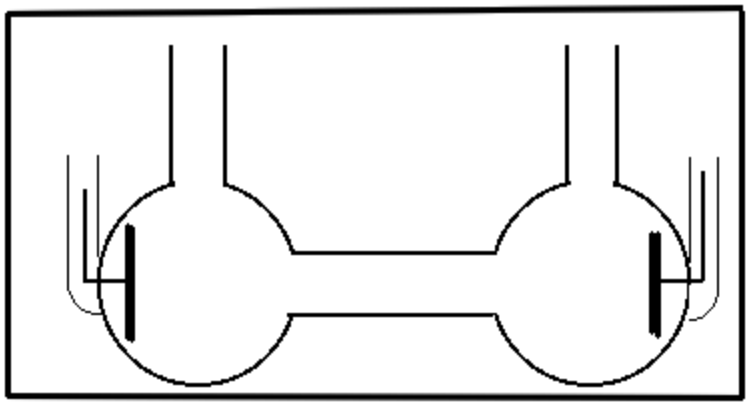
$$R = \frac{1}{k}\left(\frac{l}{A}\right)$$

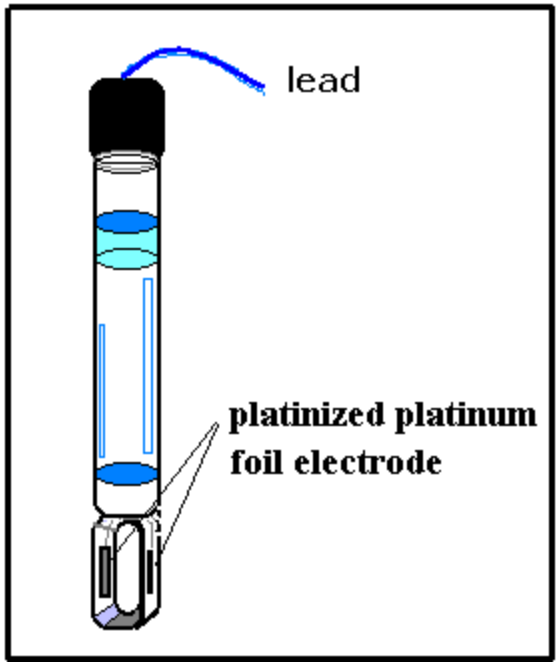
$$\kappa = \frac{1}{R}\left(\frac{l}{A}\right)$$

- حيث أن l و A يكون من الصعب قياسهم لذلك نعتبر المقدار $\frac{l}{A}$ مقدار ثابت يسمى ثابت الخلية $\mathbf{K}_{\mathbf{cell}}$
- لذلك

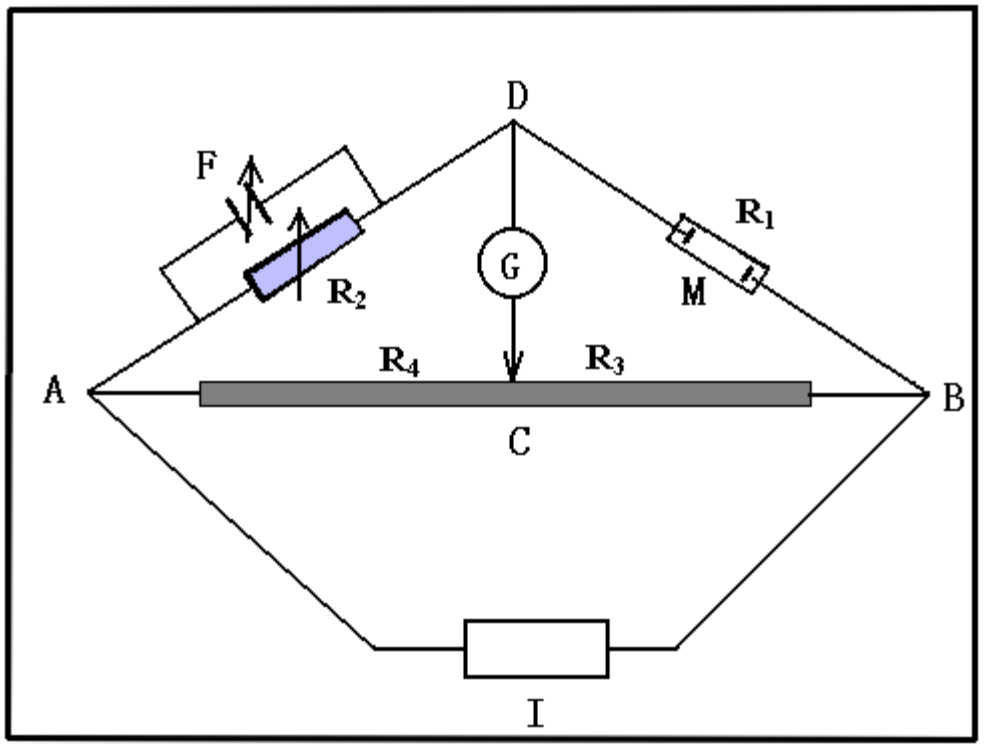
$$\kappa = \frac{1}{R}\left(K_{cell}\right) = GK_{cell}$$

خلية التوصيل





قطب خلية التوصيل



Wheatstone Bridge Circuit

High-frequency alternative current, frequency = 1000 Hertz

$R_1 / R_2 = R_3 / R_4$

$$R_1 = \frac{R_2 R_3}{R_4}$$

$$G = \frac{1}{R_1}$$

Cell constant of a conductivity cell

$$\kappa = G\left(\frac{l}{A}\right) = K_{cell} G$$

$$K_{cell} = \kappa R$$

$$K_{cell} = \kappa R1$$

$$\kappa R1 = \kappa_x R_x$$

خلية التوصيل يتم داتما معايرتها بإستخدام محلول قياسى من) KCl

C/ mol dm^{-3}	0	0.001	0.01	0.1	1.0
κ/ S m^{-1}	0	0.0147	0.1411	1.289	11.2

طرق تقدير التوصيل النوعى:

- قدر قيمة R_1 من دائرة قنطرة يتستون بإستخدام محلول من KCl
- قدر قيمة K_{cell} لمحلول KCl من المعادلة: $K_{cell} = \kappa R$
- التوصيل النوعى k يعرف من الجدول
- ضع المحلول المجهول فى خلية التوصيل ثم قدر R_1

$$R_1 = \frac{R_2 R_3}{R_4}$$

- عوض فى المعادلة التالية لحساب التوصيل النوعى للمحلول المجهول

$$\kappa R = \kappa_x R_x$$

مثال 2

فى خلية توصيل معينة كانت مقاومة محلول من KCl تركيزه 0.01 M هى 150 Ω فإذا كان التوصل المولارى للمحلول هو 141.27 Ω^{-1} cm^2 mol^{-1} فإحسب ثابت الخلية (K_{cell})

*(K_{cell} unit is cm^{-1})

الحل:

مثال 3

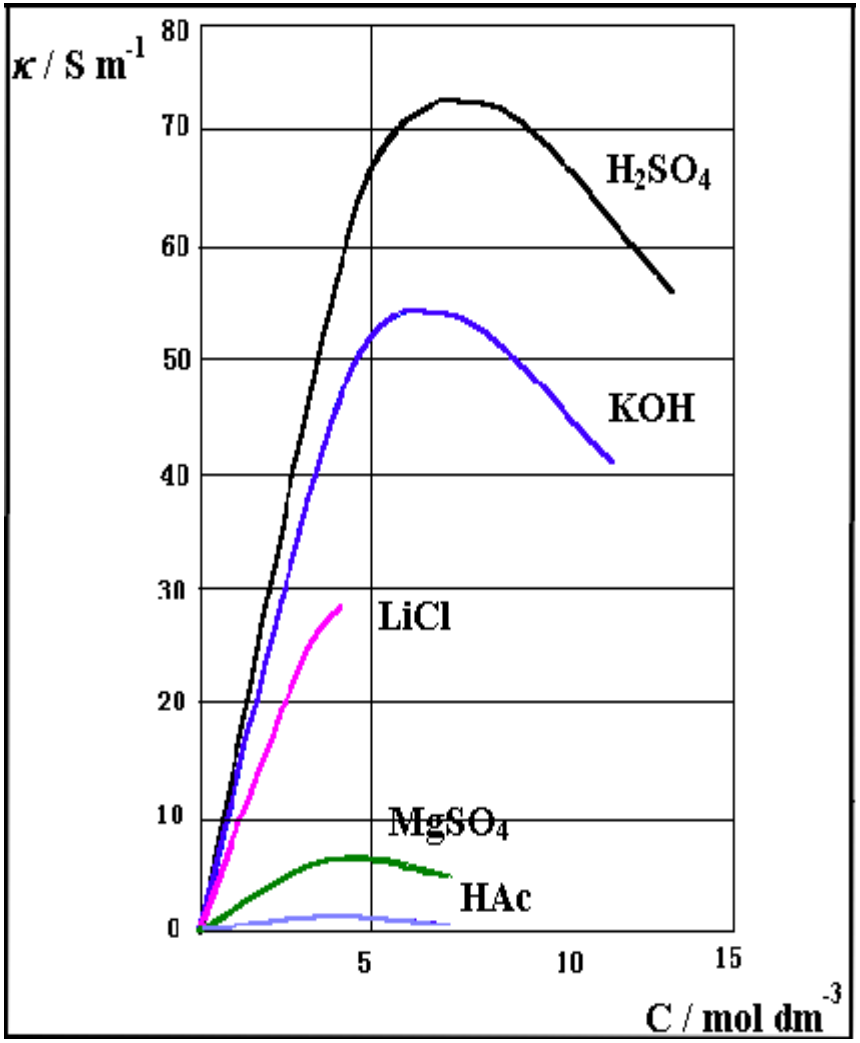
بإستخدام نفس خلية التوصيل فى المثال السابق وجد أن مقاومة محلول تركيزه 0.1 M من كلوريد الصوديوم هى 19.9 Ω فإحسب القيمة العملية للتوصيل المولارى لهذا المحلول.

الحل:

مثال 4

- لتقدير التوصيل المولارى لمحلول تركيزه 0.05 M من $AgNO_3$ كانت مقاومة المحلول فى خلية التوصيل الكهربى هى 75.8 Ω فإذا علمت أنه فى نفس الخلية كانت مقاومة محلول تركيزه 0.02 M من KCl هى 157.9 Ω وكان التوصيل المولارى لهذا المحلول هو $0.013834\ \Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$ فإحسب التوصيل المولارى لمحلول نترات الفضة
- الحل:

العوامل المؤثرة على التوصيل الالكتروليتى



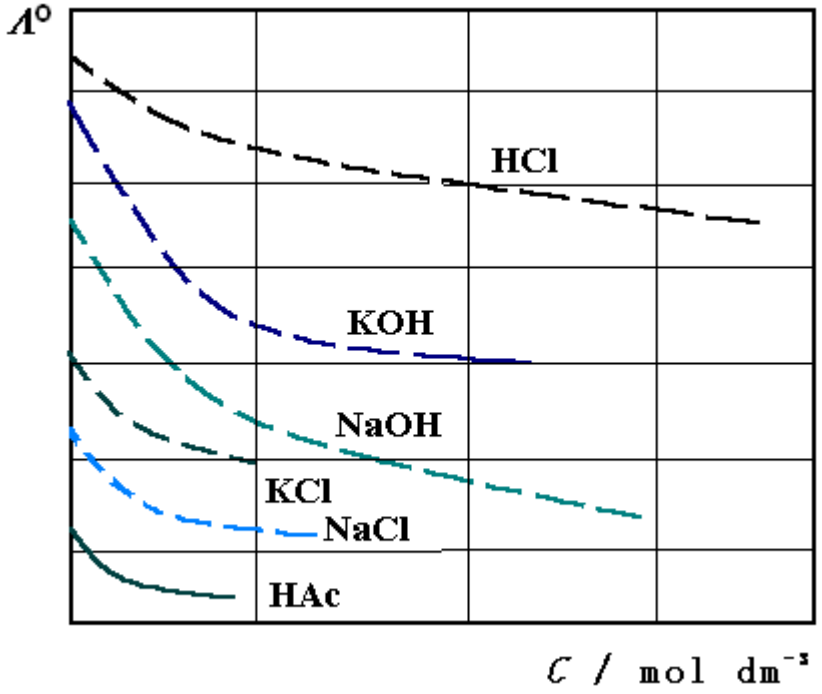
1) التركيز.

2) نوع الالكتروليت.

3) درجة الحرارة.

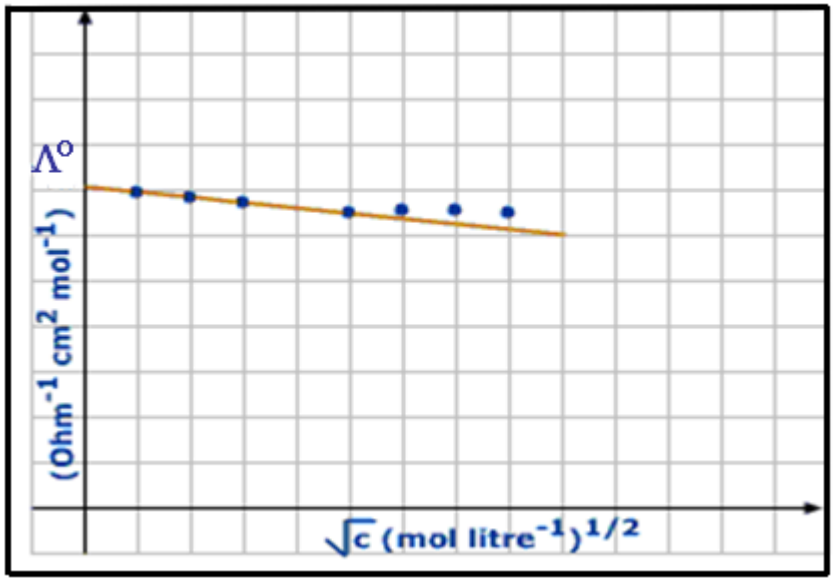
أثر التركيز على التوصيل المولارى

- التوصيل المولارى للإلكتروليتات (Λ) يزيد مع زيادة تخفيف المحلول.
- تغير التوصيل المولارى مع التركيز يختلف للالكتروليتات القوية عن الالكتروليتات الضعيفة



أ) الالكتروليتات القوية Strong electrolytes

- تكون تامة التأين فى المحلول
- Λ يزيد ببطىء مع التخفيف وهناك رغبة للتوصيل المولارى أن يصل الى قيمة محددة عندما يصل تركيز المحلول الى الصفر بمعنى عند التخفيف الانهائى للمحلول



- عندما يصل تركيز المحلول الى الصفر (عند التخفيف الانهائى) فإن يسمى Λ التوصيل المولارى عند التخفيف الانهائى ويأخذ الرمز (Λ°)

$$\Lambda = \Lambda^\circ$$

when C ⟶ 0 (at infinite dilution)

- للالكتروليتات القوية فإن التوصيل المولارى يزيد ببطىء مع التخفيف ويتبع معادلة كوهلراوش Kohlrausch التالية

$$\Lambda = \Lambda^\circ - \beta\sqrt{C}$$

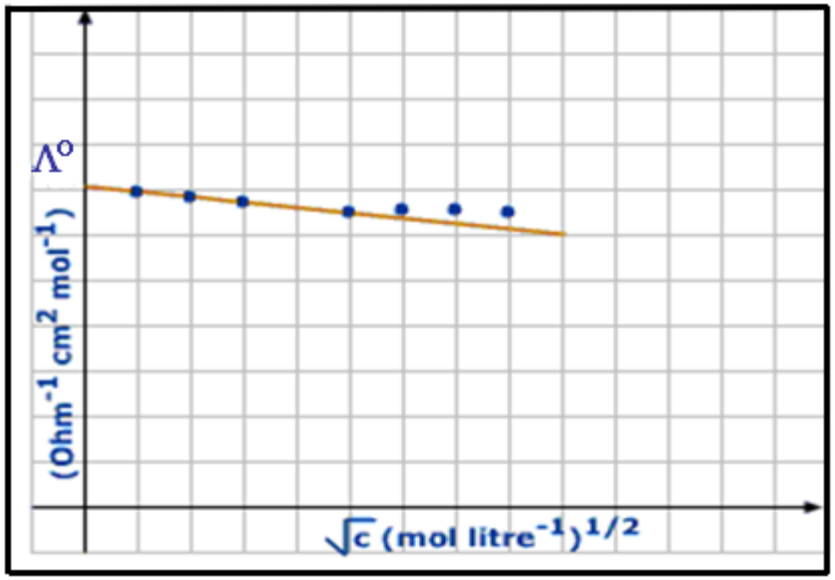
DEBYE HUCKEL ONSAGER equation

$$\Lambda = \Lambda^{\circ} - \beta\sqrt{C}$$

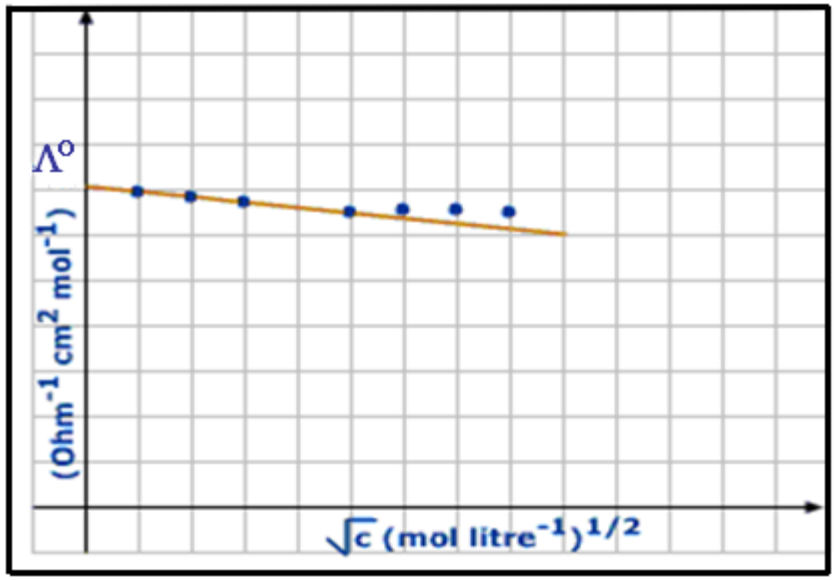
Λ التوصيل المولارى عند تركيز معين

Λ° التوصيل المولارى عند التخفيف الانهائى

β مقدار ثابت

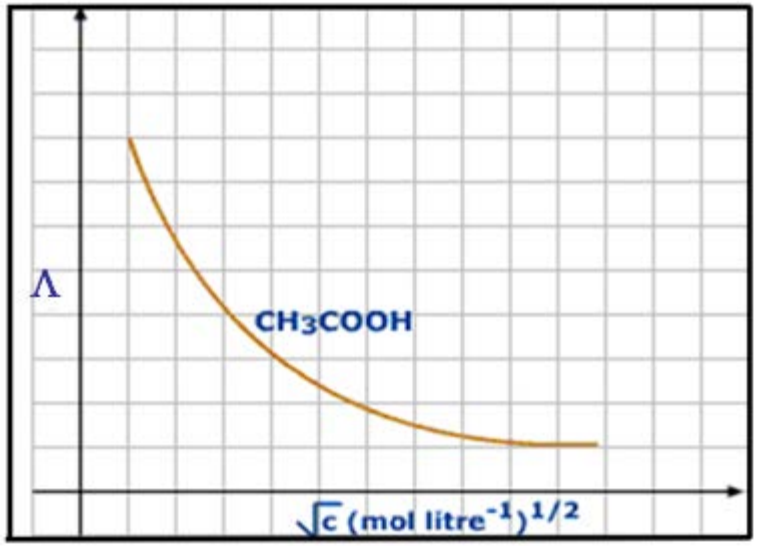


- من الرسم البيانى يلاحظ أن تغير التوصيل المولارى (Λ) مع التركيز (√C) يكون صغيرا لذلك يمكن مد الخط المستقيم الى تركيز صفر
- الجزء المقطوع يساوى (Λ°) والميل هو β-



ب) الالكتروليتات الضعيفة Weak electrolytes

- لاتكون تامة التأين فى المحلول
- فى الالكتروليتات الضعيفة مثل حمض الخليك يكون لها درجة تفكك أقل من تلك للالكتروليتات القوية



- لكن تغير التوصيل المولارى (Λ) مع التركيز (√C) يكون كبيرا جدا ولايمكن الحصول على التوصيل المولارى عند التخفيف الانهائى بمد الخط المنحنى الى التركيز صفر

تفسير تغير التوصيل المولارى مع التركيز

1. **التوصيل فى الالكتروليتات القوية:**

- لايوجد زيادة فى عدد الايونات مع التخفيف (حيث تكون تامة التأين عند جميع التراكيز)
- فى المحاليل المركزة :
  - ✓ strong inter-ionic forces
  - ✓ التوصبل المولارى منخفض
- فى المحاليل المخففة:
  - ✓ القوى بين الايونات Inter-ionic forces low
  - ✓ التوصيل المولارى يزيد مع التخفيف

عندما يكون التركيز منخفضا جدا يكون **inter-ionic interaction** صغير جدا ولذلك يصل التوصيل المولارى لأقصى قيمة Λ°

2. التوصيل فى الالكتروليتات الضعيفة:

- عدد الايونات المتكونة فى المحلول يعتمد على درجة التفكك مع التخفيف
- كلما كانت درجة التفكك عالية كلما كان التوصيل المولارى كبيرا
- مع زيادة التخفيف
  - ✓ درجة التفكك تزيد وبالتالى التوصيل المولارى يزيد
  - ✓ عند تخفيف لانهائى فإن الالكتروليت يكون متفككا تماما وتكون درجة التفكك تساوى الوحدة

$$\Lambda = \Lambda^{\circ} \qquad (\text{at } C \rightarrow 0)$$

إذا كان:

Λ التوصيل المولارى عند تركيز معين

Λ° التركيز المولارى عند التخفيف الانهائى

عندئذ درجة التفكك هى:

$$\boxed{\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^{\circ}}}$$

Ostwald Dilution Law & Dissociation Constant of Weak Electrolyte

- لنعتبر محلول مائى لالكتروليت ضعيف AB ذو تركيز $C\ mol\ dm^{-3}$ وكانت درجة التفكك α

	AB (aq) $\leftrightarrow$ A^+ (aq) + B^- (aq)		
Initial/mol dm^{-3}	C	0	0
Equilibrium/mol dm^{-3}	C(1-α)	Cα	Cα

- عند الاتزان :

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

$$K_c = \frac{(C\alpha)(C\alpha)}{C(1-\alpha)}$$

لذلك فإن ثابت الاتزان يمكن التعبير عنه كلاتى:

$$K_c = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

Ostwald Dilution Law

- ولكن للالكتروليت الضعيف تكون α صغيرة جدا.
- لذلك $(1-\alpha) \approx 1$
- وبالتالى ,

$$K_a = C\alpha^2$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$$

- وحيث أن $H^+ = C\alpha$
- $\therefore [H^+] = C\alpha = C\sqrt{\frac{K_a}{C}}$

$$\therefore [H^+] = \sqrt{K_a C}$$

قانون كوهلراوش للتوصيل الايونى المستقل

- عند التخفيف الانهائى للمحلول فإن الايونات سوف تتصرف بإستقلالية و Λ° يتبع قاعدة من قواعد الجمع :

$$\Lambda^\circ(AX) = \Lambda^\circ(AY) + \Lambda^\circ(BX) - \Lambda^\circ(BY)$$

حيث هى AX, AY, BX, BY إلكتروليتات قوية .

- Λ°للالكتروليت الضعيف يمكن إستنتاجها من قيم Λ° للالكتروليت القوى
- على سبيل المثال CH_3COOH يمكن الرمز إليه كلاتى HAc

$$\Lambda^\circ(HAc) = \Lambda^\circ(HX) + \Lambda^\circ(MAc) - \Lambda^\circ(MX)$$

حيث HX, MAc, MX إلكتروليتات قوية

التوصيل المولارى عند تخفيف لانهائى, Λ°, لبعض الالكتروليتات القوية

Electrolyte	Λ° (S cm^2 mol^{-1})
HCl	426.16
HBr	428.10
NaCl	126.45
KBr	151.80
KCl	149.86
$NaNO_3$	121.55
KNO_3	144.96
NH_4Cl	149.70
$KHCO_3$	118.00

تمرين

إحسب Λ° للالكتروليت الضعيف NH_4OH من قيم Λ°للالكتروليتات القوية التالية

NH_4Cl: 149.7; NaCl: 126.5 ; NaOH: 248.10

- كولراوش ذكر أيضا أنه في التخفيف الانهائية عند تمام التفكك فلكل أيون مساهمة محددة نحو التوصيل المولارى للالكتروليت بغض النظر عن طبيعة الأيونات الأخرى التى كان مرتبطا بها.
- وهو ما يعني أنه يمكن التعبير عن التوصيل المولارى عند تخفيف لانهائي لملح معين على أنه مجموع المساهمات الفردية من الأيونات فى الالكتروليت.

$$\Lambda^\circ = \nu_+ \lambda^\circ_+ + \nu_- \lambda^\circ_-$$

حيث

ν_+ و ν_- معاملات القياس المتكافئ للموجبة والسالبة فى الالكتروليت

λ°_+ و λ°_- التوصيل الايونى للايونات المفردة (الكاتيونات والانيونات)

تطبيقات قانون كوهلراوش

- تقدير درجة تأين إلكتروليت ضعيف
- تقدير ثابت التفكك للالكتروليت الضعيف
- تقدير درجة ذوبانية ملح شحيح الذوبان

مثال

للالكتروليت NH_4OH $v_+ = 1$ and $v_- = 1$

حيث يوجد $1NH_4^+$ ion لكل أيون OH^- موجود فى المحلول

مسألة

إحسب Λ° للالكتروليتات التالية:

1) Acetic acid
2) Hydrochloric acid
3) Potassium Chloride

التوصيل اليونى عند التخفيف الانهائى وعند 25°C

Cation	λ°_+ / Scm^2mol^{-1}	Anion	λ°_- / Scm^2mol^{-1}
H^+	349.6	OH^-	197.8
Li^+	38.7	Cl^-	76.4
Na^+	50.1	Br^-	78.2
K^+	73.5	I^-	76.8
Fe^{2+}	108.0	CH_3COO^-	40.9
Fe^{3+}	204	CO^{2-}_3	138.6
NH_4^+	73.4	NO^-_3	71.5
Ba^{2+}	127.3	SO^{2-}_4	160.0

مثال

التوصيل المولارى لمحلول 0.10 M من NaCl هو $107\ Scm^2\ mol^{-1}$

إحسب درجة التفكك لهذا الالكتروليت.

الحل:

مسألة

عند درجة حرارة 25°C كان $\kappa = 3.40 \times 10^{-3}\ Sm^{-1}$ لمحلول 0.001 M من NH_4OH وكانت قيم Λ° كالاتى:

$NH_4Cl = 0.01497,\ NaOH = 0.02481,\ NaCl = 0.01265\ Sm^2mol^{-1}$

إحسب درجة التفكك لهيدروكسيد الامونيوم.

العوامل المؤثرة على λ^o

1) طبيعة الايونات

(a) الشحنة

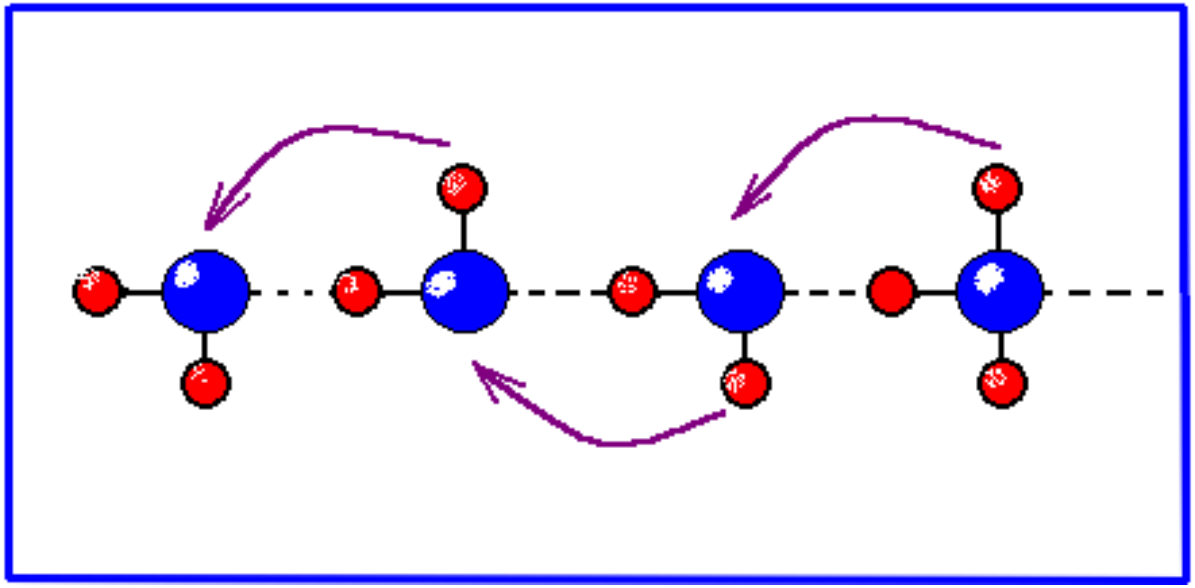
(b)نصف القطر

(c) ميكانيزمية الحركة فى المحلول

التوصيل المولارى للايونات عند التخفيف النهائى

ions	r / nm	$\lambda^{o}/10^{2}$	ions	r / nm	$\lambda^{o}/10^{2}$
H^{+}	--	3.4982	OH^{-}	--	1.98
Li^{+}	0.68	0.387	F^{-}	1.23	0.554
Na^{+}	0.98	0.501	Cl^{-}	1.81	0.763
K^{+}	1.37	0.735	Br^{-}	1.96	0.784
Mg^{2+}	0.74	1.061	CO_3^{2-}	--	1.66
Ca^{2+}	1.04	1.190	$C_2O_4^{2-}$	--	1.48
Sr^{2+}	1.04	1.189	$Fe(CN)_6^{3-}$	--	3.030
Al^{3+}	0.57	1.89	$Fe(CN)_6^{4-}$	--	4.420
Fe^{3+}	0.67	2.04			
La^{3+}	1.04	2.09			

(c) ميكانيزمية إنتقال أيونات الهيدروجين والهيدروكسيل



Grotthus mechanism (1805)

2)لزوجة المحلول

تأثير درجة لزوجة المذيب على التوصيل المولارى

solvent	acetone	Methyl alcohol	Ethyl alcohol
η / mPas	0.316	0.547	1.200
$\lambda_m^{\infty}/10^3$ (K^+)	0.0082	0.0054	0.0022
$\lambda_m^{\infty}/10^3$ (Li+)	0.0075	0.0040	0.0015

The Stokes's law قانون ستوك

$$\lambda_{m+}^{\infty} = \frac{Z_{+} eF}{6\pi\eta(300)r_{+}}$$

حركة الايونات وعدد النقل

1) حركة الايونات

$$v \propto \frac{dV}{dl}$$

$$v(m/s) = u\frac{dV}{dl} = uE$$

Under unit potential gradient:

dV/dl = 1 V m^{-1}: *v* = u , ionic mobility

2) عدد النقل

$$I = I_+ + I_-$$

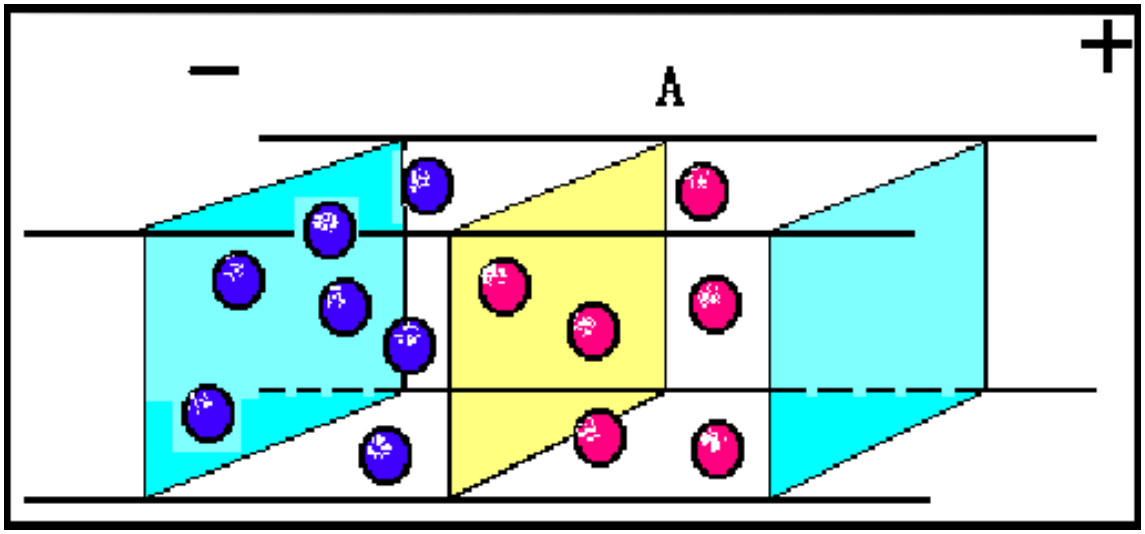
$$Q = Q_+ + Q_-$$

$$\boxed{t_j = \frac{Q_j}{Q}}$$

الجزء من التيار المنقول بواسطة الايون هو رقم النقل الخاص به

$$t = t_+ + t_- = 1$$

3) العلاقة بين حركة الايونات وعدد النقل



$C_-, Z_-, u_-; C_+, Z_+, u_+;$

For time t: $Q_+ = I_+.t = A\, Eu_+\, t\, C_+\, Z_+\, F$

$Q_- = I_-.t = A\, Eu_-\, t\, C_-\, Z_-\, F$

$$Q = Q_+ + Q_- = AtF\, E(u_+ C_+ Z_+ + u_- C_- Z_-)$$

$$C_+ Z_+ = C_- Z_-$$

$$Q = AtF\, C_+ Z_+ E(u_+ + u_-)$$

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-}$$

$$t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-}$$

العلاقة بين عدد النقل والتوصيل المولارى

$I_+ = AEu_+Z_+C_+F$ $I_- = AEu_-Z_-C_-F$

$I = I_+ + I_- = AC_+Z_+F\,E(u_+ + u_-)$

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{V} = \frac{AC_+Z_+FE(u_+ + u_-)}{V}$$

$$\kappa = G\frac{l}{A} = \frac{AC_+Z_+FE(u_+ + u_-)}{V}\frac{l}{A}$$

$$= \frac{C_+Z_+FE(u_+ + u_-)}{\frac{V}{l}} = \frac{C_+Z_+FE(u_+ + u_-)}{E}$$

$$= C_+Z_+F(u_+ + u_-)$$

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{C}$$

$$\Lambda_m^{\infty} = \frac{C_+ Z_+ F(u_+^{\infty} + u_-^{\infty})}{C}$$

لاإلكتروليت أحادى التكافؤ:

$$\Lambda_m^{\infty} = zF(u_+^{\infty} + u_-^{\infty})$$

$$\Lambda_m^{\infty} = \lambda_{m+}^{\infty} + \lambda_{m-}^{\infty}$$

$$\lambda_{m+}^{\infty} = u_+^{\infty} F$$

$$\lambda_{m-}^{\infty} = u_-^{\infty} F$$

$$\frac{\lambda_{m+}^{\infty}}{\Lambda_m^{\infty}} = \frac{u_+^{\infty} F}{(u_+^{\infty} + u_-^{\infty})F} = t_+$$

$$\lambda_{m+}^{\infty} = t_+ \Lambda_m^{\infty}$$

$$\lambda_{m-}^{\infty} = t_- \Lambda_m^{\infty}$$

لحساب λ_{m+} أو λ_{m-} فيجب تقدير t_+ و t_- أو u_+ و u_-