جامعة تكريت
كلية التربية للبنات
قسم الكيمياء

كيمياء الفيزياوية

المرحلة الثالثة

محاضرة

التوصيل الإلكتروليتي

م .د.اسيا اكبر توفيق
asya.akbar@tu.edu.iq

التوصيل الإلكتروليتي Electrolytic conductivity:

التوصيل الالكتروليتي: هي ظاهرة انتقال الشحنة الكهربائية خلال مادة موصلة بشكل الكترونات أو أيونات خلال النظام.

أما التيار فإنه يعرف على أنه جريان شحنة خلال مادة موصلة أي أن $I = \frac{dQ}{dt}$

dQ هي الشحنة المارة خلال مقطع عرضي في زمن dt

وكثافة التيار (j) لوحدة المساحة (A) ويعرف بأنه التيار بوحدة المساحة أي ان:

$$j = \frac{I}{A}$$

ان سريان الشحنة يعني وجود مجال كهربائي في الموصل.

وهنا يمكن تحديد التوصيلة K كابا Conductivity أو ما يدعى بالتوصيل النوعي Specific conductance ووحدته $ohm^{-1}\ M^{-1}$ أو $\Omega^{-1}M^{-1}$

حيث E هي شدة المجال $K = \frac{j}{E}$

إن مقلوب التوصيل النوعي K يعطي المقاومة r والذي يعرف بالمقاومة النوعية Specific resistance ووحداتها $\Omega\ M$ أوم متر

$$\therefore r = \frac{1}{K}$$

تتناسب المقاومة للمعدن الألكتروليتي طردياً مع المسافة بين الأقطاب $cm(l)$ وعكسيا مع المساحة $cm^2(A)$

R = المقاومة ووحدتها الأوم $ohm\ \Omega$

r المقاومة النوعية ووحدتها $ohm\ M$

أي ان $R\ \alpha\ \frac{l}{A}$

$$\therefore \mathrm{R} = r\ \frac{l}{A}$$

وبالتعويض عن قيمة R بما يناسبها نحصل على

$$R = \frac{1}{k}.\frac{l}{A} \ldots\ldots(1)$$

التوصيلة هي مقلوب المقاوم وحداتها ohm^{-1}

$$\therefore L = \frac{1}{R}$$

وبالتعويض عن قيمة R بما يساويها

$$L = k\frac{A}{l} \ldots\ldots(2)$$

يمكن الحصول على التوصيل النوعي K للالكتروليت من المقاومة من المعادلة رقم (1) أم مقاومة الموصل الالكتروليتي فنحصل عليها من

$$K = \frac{1}{R}\frac{l}{A} \ldots\ldots(3)$$

حيث ان $\frac{l}{A}$ يمثل f ثابت الخلية (خلية التوصيل) وهو ثابت خاص بكل خلية

$$k_{cell} = \frac{l}{A} = \frac{\text{المسافة بين القطبين}}{\text{المسافة الفعالة للاقطاب}}$$

يمكن كتابة المعادلة رقم (3) بالشكل التالي

$$\therefore K = \frac{K_{cell}}{R} \ldots\ldots(4)$$

$L = \frac{1}{R}$ للتوصيل الكهربائي

$$\therefore \mathrm{K} = L\,K_{cell} \ldots\ldots(5)$$

مثال: محلول: $0.1\mathrm{M}$ من كلوريد البوتاسيوم يمتلك توصيلة نوعية مقدارها $0.01289\Omega^{-1}cm^{-1}$ ماهو التوصيل وما هي مقاومة الخلية التي تكون المساحة الفعالة للأقطاب $2.037cm^2$ والمسافة الفاصلة بين الأقطاب هي $5.31\mathrm{mm}$.

الحل: جميع الوحدات للطول تكون بالسنتمتر $5.31x.0^{-1} = 0.531cm$

ثابت الخلية $K_{cell} = \frac{l}{A} = \frac{0.531cm}{2.037cm^2} = 0.26cm^{-1}$

التوصيل النوعي $K = K_{cell}/R$ ثابت الخلية

$$\therefore R = \frac{K_{cell}}{K}$$

$R = \frac{0.26cm^{-1}}{0.01289\Omega^{-1}cm^{-1}} = 20.17\Omega$ أوم

التوصيلة $L = \frac{1}{R} = \frac{1}{20.17} = 0.0495\Omega^{-1}\ Ohm^{-1}$

التوصيل المكافئ المولاري Equivalent and molar conductance:

التوصيل المكافئ: هو توصيل حجم محلول يحتوي على مكافئ غرامي واحد للإلكترونات ويعبر عنه Λ_{eq} (لا مدا *Lambda*)

$$\Lambda_{eq} = \frac{K}{C}$$

Λ_{eq} التوصيل المكافئ $ohm^{-1}cm^2$

$C =$ التركيز $ohm^{-1}cm^{-1}$

إذا كان التوصيل المكافئ Λ_{eq} بوحدات $ohm^{-1}m^2$ عندها $\Lambda_{eq} = \frac{kx1000}{C}$

أما إذا كان التركيز بالمولاري (مول/ لتر) فإن التوصيل يسمى بالتوصيل المولاري أي ان

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

$C =$ التركيز المولاري للالكترونات

وحداته $\Lambda_m ohm^{-1}m^2\ mol^{-1}$

ملاحظة / في حالة الالكتروليتات احادية احادية التكافؤ KCl , Nacl

فان التركيز المكافئ = التركيز المولاري

اي التوصيل المكافئ = التوصيل المولاري

التصحيحات

وجود الشوائب بالماء والتي هي على الاغلب ايونات / غازات على شكل Ca,Mg زائدا Co_2 . وهذا يسبب زيادة في توصيل الماء .

وعند تحضير محاليل الالكتروليتية فان التوصيلية المقاسة عبارة عن توصيلية الالكتروليتية زائدا توصيلية الماء وتسبب خطأ بالقياس .

وبما ان الماء (المذيب) وهو ثلاثة انواع

1 - ماء مشوبة Tap water التوصيلية فيه $1 * 10^{-3}$

2 - ماء مقطرحيث يكون التوصيلية فيه $1 * 10^{-6}$

3 - ماء خالي من الايونات deionized water التوصيلية فيه $1 * 10^{-8}$

وذلك عندما يكون التوصيلية الالكتروليتية بحدود عندها يجب طرح توصيلية المذيب من توصيلية المحلول وذلك حسب القانون

$$\text{توصيلية} L_{\text{solution}} = \mathrm{L}_{\text{solute}} - \mathrm{L}_{\text{solvent}}$$

$$\text{التوصيل} \bar{C}_{\text{solution}} = \bar{\mathrm{C}}_{\text{solute}} - \bar{\mathrm{C}}_{\text{solvent}}$$

$$\frac{1}{R_{\text{solution}}} = \frac{1}{\mathrm{R}_{\text{solute}}} - \frac{1}{\mathrm{R}_{\text{solvent}}}$$

المواد الالكتروليتية

1- تامة التفكك (املاح الحوامض والقواعر القوية)

لاتحتاج الى تصحيح التوصيلية وتصحيح المذيب

$$MX \rightarrow M^+ + X^-$$

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

2- الاملاح الضعيفة التفكك

$$NH_4Cl \rightarrow {NH_4}^+ + Cl^-$$

$$L_{\text{المذاب}} = L_{\text{محلول}} - \mathrm{L}_{\text{مذيب}}$$

- نوع اخر من الاملاح (الاملاح شحيحة الذوبان)

يذو ب 10^{-5} mg عن كل غرام يجب التصحيح

$$AgCl \leftrightarrow Ag^+ + Cl^-$$

$$L_{AgCl} = L_{\substack{\text{solute} \\ \text{AgCl+H}_2\text{O}}} - \mathrm{L}_{H_2O}$$

مثال:

$(0.5M)$Solution of salt placed between two (pt) electrodes 20 cm apart and of area of cross −section $4.0\,cm^2$ has a resistance of 25Ω calculate the Λ_{eq} of the solution.

الحل:

المعلومات

المقاومة $R = 25\ \Omega$ المسافة الفاصلة بين القطبين $l = 20cm$

التركيز $c = 0.5N$ مساحة المقطع العرضي $A = 4.0cm^2$

المطلوب التوصيلة المكافئة Λ_{eq}

Specific conductance $K = \frac{1}{R}\frac{l}{A} > k_{cell}$

$K = \frac{1}{25} \times \frac{20}{4} = 0.2\Omega cm^{-1}$ التوصيل النوعي

$\Lambda_{eq} = \frac{K}{c} = \frac{0.2\times1000}{0.5} = 400\ \Omega^{-1}m^2\ mol^{-1}$

$or\ ohm^{-1}m^2\ mol^{-1}$