جامعة تكريت
كلية التربية للبنات
قسم الكيمياء

كيمياء الفيزياوية

المرحلة الثالثة

محاضرة

تأثير التركيز على التوصيلة

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

تأثير التركيز على التوصيلة Effect of Concentration on Conductivity

تصنف الالكتروليتات على أساس قابليتها للتأين إلى نوعين:

1)الألكتروليتات القوية 2) الألكتروليتات الضعيفة

الألكتروليت القوي Strong electrolytes:

هي الألكتروليتات التي تتأين بصورة كبيرة أو تامة في المحلول مثال عليها الأحماض القوية والقواعد القوية والأملاح الغير العضوية، فمثلا ملح كلوريد الصوديوم $NaCl$ إذ يتكون من ايونات Na^+ و Cl^- حيث ترتبط الشحنات المختلفة معاً بقوة تجاذب كهربائي ، وعند إذابة الملح في الماء يتحطم الهيكل البلوري له بفعل جزيئات المذيب وتتحرر الأيونات فتنطلق في المحلول وتتجه باتجاه المجال الكهربائي المسلط عليها حاملة بذلك التيار الكهربائي داخل المحلول والتوصيلة للالكتروليتات القوية تكون عالية وتزداد توصيلها بمقدار ضئيل عند التخفيف.

الالكتروليت الضعيف Low electrolytes

هي تلك الالكتروليتات التي يحصل لها تأين قليل وتعتبر نسبة توصيلها قياس لدرجة التفكك ومن الأمثلة عليها حامض الخليك وجميع الحوامض العضوية ومحاليل الأمينات والأمونيا.

ملاحظة

إن معامل التوصيلة يزداد عند زيادة التخفيف للمحلول الالكتروليتي ليصل إلى قيمة لا نهائية عند التخفيف اللانهائي.

ولقياس توصيلة الالكتروليتات القوية نستخدم قانون كولراوش حيث تخضع المحاليل الالكتروليتية القوية لهذا القانون.

قانون كولراوش Kohlorousch حيث استطاع العالم كولراوش عام 1864 ان يحصل على قيم التوصيلية المولارية عند التخفيف اللانهائي Λ_0 لعدد من الالكتروليتات القوية ولاحظ بالنسبة للازواج من الاملاح التي يوجد بينها ايون مشترك ان الفرق بين توصيلية هذه الاملاح كان قريبا جدا من القيمة الثابتة(بالنسبة للالكتروليتات القوية). ولقد استنتج ان التوصيلية

المولارية عند التركيز يساوي صفر بالنسبة للالكتروليتات الضعيفة يمكن التعبير عنها على انها مجموعة المساهمات المستقلة من الايونات المكونة للجزيء في الالكتروليت, هذه الاستنتاجات التي توصل اليها العالم كولراوش سميت بقانون كولراوش للهجرة الايونية المستقلة.

دراسة معامل التوصيلة للعديد من المحاليل حيث استطاع ان يؤكد ما يلي:

الالكتروليتية عند التخفيف اللانهائي فإن كل أيون يساهم بمقدار محدد (يدعى التوصيل الأيوني) إلى التوصيل المولاري للالكتروليت الذي يضم الأيون في تركيبه وبغض النظر عن الأيون الآخر (أي ان تفكك كل الكتروليت يكون تام وبالتالي التأثير الداخلي للايونات غير ظاهر على كل ايون يتحرك او يهاجر خلال المحلول باستقلالية عن ايونه المشترك) وأن التوصيل المكافيء للالكتروليت يعتمد على طبيعته وليس على كل الايونات المجتمعة داخل المحلول هذا القانون يعرف أو يسمى بقانون كولراوش للهجرة الأيونية المستقلة.

$$\Lambda_0 \quad = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$$

التوصيلية عند التخفيف اللانهائي Λ_0

نرمز للتوصيل الايوني للايون الموجب عند التخفيف اللانهائي λ^+

نرمز للتوصيل الأيوني للايون السالب عند التخفيف اللانهائي λ^-

وفقاً لقانون كولراوش نكتب التوصيل اللانهائي للالكتروليت ذو الصيغ $Mv+, xv_-$, بالشكل التالي:

$$\Lambda_0 = v + \lambda^+ + v_-\lambda^-$$

$v+, v_-$ تمثل أعداد الأيونات الموجبة والسالبة الداخلة في تركيب الالكتروليتات

فمثلاً الملح $NaCl$ $v_- = 1,\ v+ = 1$

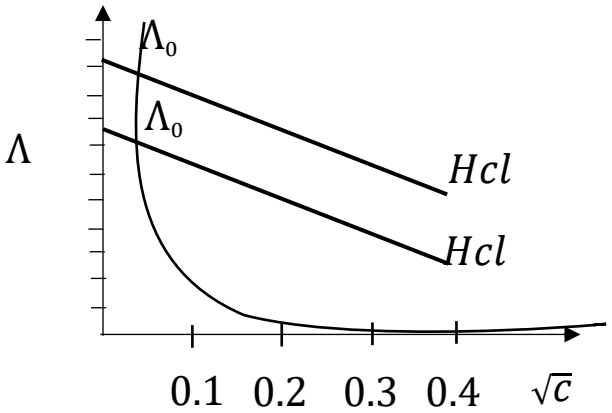
$CuSO4$ $v_- = 1,\ v+= 1$

$MgCl_2$ $v_- = 2,\ v+= 1$

وهناك جداول خاصة للايونات الموجبة والسالبة تشير إلى توصيلية هذه الأيونات ومن خلال الجداول يمكن حساب التوصيل المولاري عند التخفيف اللانهائي Λ_0 Infinite dilution للإلكتروليت. من خلال رسم Λ للمحلول الإلكتروليتي القوي مقابل الجذر التربيعي للتركيز

$\sqrt{c}$ فإن المنحني يقترب من الخطية في المحاليل المخففة ويحسب التوصيل المولاري حسب المعادلة التالية :

$$\Lambda_0 = \Lambda - b\sqrt{c}$$



Λعند رسم قيم التوصيلية المولارية مقابل مقلوب التركيز (المخفف)$\sqrt{c}$ نلاحظ اقتراب التوصيل المولاري من قيمة محددة في حالة Kcl كلما تناقص تركيز Kcl تناقصا كبيرا. كذلك الحال بالنسبة ل Hcl وان الفرق بين التوصيلة للالكتروليتين تكاد تكون قيمة ثابتة. في حين حامض الخليك يسلك سلوكا مختلفا تماما حيث تزداد التوصيلية المولارية زيادة مطردة كلما اصبح المحلول اكثر تخفيفا

أي ان التوصيل المولاري عندما يكون التركيز مساوي للصفر سيعطي قيم Λ_0 مضبوطة للمحاليل الالكتروليتية القوية في حين لا تكون النتيجة مضبوطة تماماً مع المحاليل الالكتروليتية الضعيفة وذلك بسبب سرعة التغير المفاجئ للتوصيل المولاري مقابل التركيز عندما يقترب التركيز من الصفر.

مثال:

أوجد التوصيل المولاري للمحاليل $MgCl_2 , LiCl$ المائية عند التخفيف اللانهائي علماً ان التوصيل المولاري الأيوني هي $Cl^- = 76.3$

$$\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}Mg^{+2} = 116 \qquad Li^+ = 38.2$$

الحل:

1- المحلول $Licl$

$\lambda^+ = 38.7\ \Omega^{-1}\ cm^2 mol^{-1}$ $\lambda^- = 76.3\ \Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$

$$\Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 = 38.7 + 76.3 = 115$$

$$or\ 1.15\ x10^2 \Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$$

2- المحلول $MgCl_2$

$\Lambda^0 = \lambda_0^+ + 2\lambda_0^-$

$\Lambda^0 = {}_{v+}\lambda_+^0 + \lambda_-^0 v_-$

$= 1 \times 116 + 2 \times 76.3 = 116 + 152.6$

$= 268.6\ \Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$