AL-Muthanna University
College of Science
Dep. Of Chem\ physical chemistry III

By

م. م. ارتقاء حميد فليح

مثال\ قيست مقاومة خلية تحتوي على 0.1 gm مكافئ من KCl في لتر فكانت 2468.9 ohm في درجة 25 C ثم استعملت الخلية نفسها لقياس مقاومة محلول (0.1 N) من الكتروليتي اخر في نفس درجة الحرارة وكانت (4573.4 Ohm) احس التوصيل المكافئ للمحلول الاخير علما ان التوصيل النوعي للمحلول Kcl في 25c هو $0.012856\ cm^{-1}.\ Ohm^{-1}$

الانتقالية الايونية U (الانتقالية الكهربائية الايونية) ionic mobility

هي سرعة الايون في المحلول عند تسليط مجال كهربائي مقداره 1volt\ cm

عندما يسلط فرق جهد بين قطبي خلية حاويه على محلول الكتروليتي فان ايونات المحلول تقع تحت تاثير المجال الكهربائي الذي يعمل على تسريع الايونات نحو الاقطاب المناسبة لها خلال حركة الايونات تصادف قوة احتكاك من قبل جزيئات المذيب وتزداد هذه القوة كلما زادت تسريع الايونات وفي حالة تساوي قوة المجال الكهربائي مع قوة الاحتكاك فان الايونات ستنطلق بسرعة نهائية ثابتة لها مقدار واتجاه (سرعة اتجاهية) وتسمى السرعة الانتقالية (drift speed).

فان السرعة الانتقالية تتناسب مع شدة المجال الكهربائي

$S \propto E$

$S = U \cdot E$

اذا الانتقالية الايونية تمثل سرعة ايون في مجال كهربائي شدته ١ فولت على سم او متر ويمكن قياس الانتقالات الكهربائية للأيونات باستخدام طريقة الحد الفاصل المتحرك Moving- boundary method

لتوضيح ذلك نستعين باانبوبة تحلل كهربائي (مساحة مقطعها العرضي A) فيها محلول الكتروليتي من Kcl الكاثود من البلاتين او الفضة المغطى بكلوريد الفضة, اما الانود مصنوع من فلز الكادميوم يسلط على القطبين فرق جهد مقداره (١ فولت\سم) يبدا قطب الكادميوم بالذوبان لتكوين ايونات الكادميوم في المحلول تتحرك ايونات الكادميوم والبوتاسيوم باتجاه الكاثود ولما كانت ايونات البوتاسيوم اسرع من ايونات الكادميوم في الحركة باتجاه قطب الكاثود فان المحلول ينفصل الى طبقتين العليا تضم محلول كلوريد البوتاسيوم والسفلى تضم كلوريد الكادميوم يختلف المحلولان بمعامل الانكسار بحيث يصبح ملاحظة الحد الفاصل بين المحلولين من قياسات معامل الانكسار

$$U = \frac{X}{t\ .E} \quad \text{.....(1)}$$

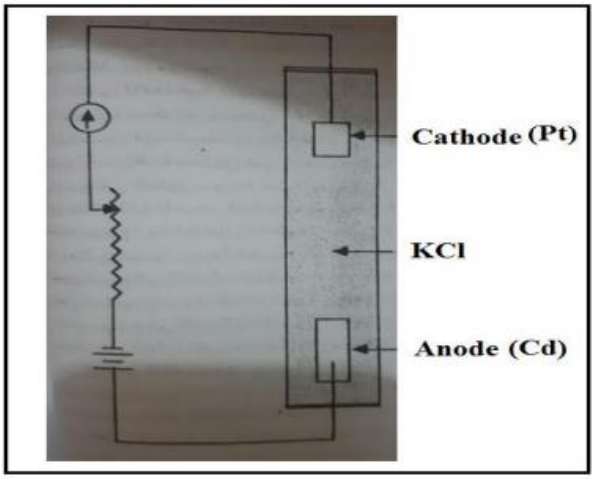
$$E = \frac{i}{A\ .L} \quad \text{.....(2)}$$

تعوض معادلة ١ بمعادلة ٢

$$U = \frac{X.A.L}{I.t}$$

X: movement of limit a distance in cm unit

E: electric field strength (volt)



Moving boundary method

L: conductivity ($ohm^{-1} . cm^{-1}$)

U: ionic mobility ($volt^{-1}. Sec^{-1}.cm^2$)

A: area (cm^2)

العوامل المؤثرة على الانتقالية الايونية factors affected the ion mobility

١- حجم الايون ion size

٢-شحنة الايون ion charge

٣-عدد جزيئات المذيب التي تحيط بالايون number of solvent molecules bonded with ion

٤- المجال الكهربائي . electric field strength

ملاحظة\

قيم الانتقالية الايونية لكل ايون تنخفض بزيادة التراكيز لان كل ايون يحاط بجو من الايونات المعاكسة له بالشحنة وهذا الجو المعاكس بالشحنة سيقلل من حركة الايون المعني وان كثافة هذا الجو تزداد كلما ازداد التركيز

مثال:- اجريت تجربة بطريقة الحد الفاصل المتحرك لا يجاد الانتقالية باستعمال محلول (0.1 عياري) من كلوريد البوتاسيوم ادى تسليط المجال وامرار التيار الكهربائي الى تحرك الحد الفاصل مسافة مقدارها 4.64 cm خلال 67 دقيقة اذا علمت ان شدة التيار 5.21m A ومساحة مقطع الانبوبة 0.23 cm^2 وان التوصيلية النوعية لمحلول كلوريد البوتاسيوم في درجة 25 م٠ هي 0.0129 $ohm^{-1}.cm^{-1}$ احسب الانتقالية لأيونات البوتاسيوم

Solution\

$$E = \frac{i}{AL} = \frac{0.0052\ Am}{0.23\ .X\ 0.0129}$$

$$E = 1.76\ \text{volt. cm}^{-1}$$

$$U_{K+} = \frac{X}{t\ .E}$$

$$U_{K+} = \frac{4.64}{(67X60)X\ (1.76)} = 65.5\ X\ 10^{-5}$$

العلاقة بين الانتقالية الايونية والتوصيلية الكهربائية Relationship between ionic mobility and Electrolytic conductance

نأخذ محلول يحتوي ($1cm^3$) منة على C مكافيء من الالكتروليت الذي يكون من نوع احادي التكافؤ المقاومة النوعية له تساوي مقلوب التوصيلية النوعية ، اذا كان المجال الكهربائي ١ فولت /سم فان التيار I يساوي

I= E/r if k=1\r

I=E . K

نفرض ان لدينا الكتروليت قوي مثل NaCl التركيز المكافيء للايون الموجب C^+ وللايون السالب C -

$C=C^+ + C^-$ ----------(1)

انتقالية الايون الموجب U+ انتقالية الايون السالب U-

مقدار تيار الايون الموجب يساوي CU+

CU- هو مقدار تيار الايون السالب

$I=(CU^{+} + CU^{-}) F$

$K = I = (CU^{+} + CU^{-})F$

K/C= F(U ++ U -)----------(2)

$\wedge eq = F U^{+} + F U^{-}$

$\lambda_{+} = F U^{+}$

$\lambda_{-} = F U -$

$\wedge eq = \lambda_{+} + \lambda_{-}$ في حالة الالكتروليت قوي تام التفكك

$\wedge eq = \propto\lambda_{+} + \propto\lambda_{-}$

Q\ Calculate the specific conductance for 0.1 mole of 1L of sodium chloride solution in 25 C^{o} if you know: Ionic mobility of Na^{+}, Cl^{-} in this solution are $42.6x10^{-5}$ V^{-1}. cm^{2} sec^{-1} and $68x10^{-5}$ $V^{-1}cm^{2}$ sec^{-1} respectively

Sol\ $C = \frac{01\,N}{1000} = 0.0001$ equev. Cm^{-3}

$K = C F [U_{+} + U_{-}]$

$K = 0.0001 \times 96500 [42 \times 10^{-5} + 68 \times 10^{-5}]$

$K = 0.01067\ ohm^{-1}.cm^{-1}$

تاثير المذيب على التوصيل المكافئ Effect of solvent on Electrolyte equivalent Conductance

لاحظ العالم walden خلال دراسته لتوصيل ايون يوديد رابع اثيل الامونيوم في مذيبات مختلفة ان العلاقة التالية

$\eta \wedge eq = Constant$

η(اللزوجة) ∧eq (التوصيل المكافئ)

الثابت في العلاقة لايعتمد على طبيعة المذيب ولا على درجة الحرارة واذا امكن معرفة التوصيل المكافئ من التوصيل الايوني الموجب والايوني السالب التي تنتج من تفكك الكتروليتي

$\wedge eq = \lambda_{+} + \lambda_{-}$

فكانت قيمة التوصيلية لهذا الايون في المذيبات الاتية

Solvent	Alcohol	acetone	cyanomethyl	eth.chloride	nitro methyl	phenol
$\eta \wedge$	0.63	0.66	0.64	0.6	0.69	0.63

تاثير درجة الحرارة على التوصيلية الايونية

تزداد التوصيلية الايونية بارتفاع درجة الحرارة عموما وهذا التاثير يكون واضح عندما يكون محلول الالكتروليت مخفف الى ما لانهاية فقد لوحظ ان التوصيل الايوني في المحلول المخفف الى ما لانهاية

$$\lambda^{o}_{t} = \lambda^{o}_{25} [1+\propto (t-25) + B(t-25)^{2} + \ldots..]$$

$$f=6 \pi r \eta u$$

$$\lambda_{o} = A\ e^{-E\backslash Rt}$$

$$E=\propto R\ t^{2}$$

ماء قياس التوصيلية conductivity water

يعتبر الماء المقطر موصل ضعيف للتيار الكهربائي ولكن توصيليته تزداد بشكل محسوس عند احتواهه على شوائب كالامونيا وغاز CO_2 والهواء ودقائق التراب والشوائب الناجمة من الاواني التي يوضع بها الماء عندما لايتم تنظيف تلك الاواني بصورة جيدة فتسبب تلك الشوائب اخطاء في قياسات التوصيل وبصورة خاصة بالنسبة لمحاليل الكتروليتات الضعيفة او المحاليل المخففة للالكتروليتات ونظرا لاختلاف توصيل الماء بحسب طبيعة الشوائب التي يحتويها فالأبد من معرفة توصيل الماء الخالي من الالكتروليت وطرح هذا التوصيل من توصيل محلول الكتروليت لغرض الوقوف على توصيل الالكتروليت وتفادي لهذه التعقيدات فاننا عادة نلجا الى استعمال ماء خالي تماما من الشوائب والذي يتصف بتوصيل نوعي $0.8 \times 10^{-6}\ ohm^{-1}$

ولغرض الحصول على ماء توصيل نوعي اقل من هذا المقدار وذلك بتقطير ماء مقطر بواسطة بعض المواد مثل برمنكنات ابوتاسيوم وهيدروكسيد الصوديوم بااستعمال اجهزة خاصة وكذلك يمكن

التخلص من الاملاح والايونات الذائبة في الماء بطريقة التبادل الايوني حيث بمرور الماء العادي من خلال اصباغ خاصة حيث يتم فيها تبادل ايونات الهيدروجين والهيدروكسيد الموجودة في الاصباغ مع الايونات الفلزية واللافلزية وغيرها الموجودة في الماء فتبقى هذه الايونات مع الاصباغ بينما تنتقل ايونات الهيدروجين والهيدروكسيد الى الماء هذه الطريقة غير مرغوبة لانه تبقى مواد عضوية وصمغية يصعب التخلص منها.