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

By

م. م. ارتقاء حميد فليح

تعين التوصيل المولاري للايونات (التوصيل المولاري) molar conductance of ion

الالكتروليتات نوعان الكتروليتات قوية والكتروليتات ضعيفة

الالكتروليتات القوية تمتاز محاليلها بتوصيليتها العالية وتزداد توصيليتها بمقدار صغير عند التخفيف مثل المحاليل المائية للاملاح والقواعد المعدنية

اما الالكتروليتات الضعيفة تمتاز باان لها توصيلية واطئة لكن تزداد بصورة كبيرة عند التخفيف مثل حامض الخليك والامونيا

استطاع العالم كولوروش بعد دراسة وقياسات واسعة للالكتروليتات القوية ان يؤكد ان عند التخفيف المالانهائي ان كل ايون يساهم بمقدار محدد يدعى التوصيل الايوني الى التوصيل المولاري الذي يضم الايون في تركيبه بغض النظر عن طبيعة الايون الاخر (الايونات المصاحبة له) قبل تاين الالكتروليت

مثال:-

احسب التوصيل المولاري للمحاليل التالية $Mgcl_2$ و Nacl علما ان التوصيل الايوني لكل من ايون الكلور وايون الصوديوم وايون المنغسيوم 76.3 و 38.7 و 166 $ohm^{-1}. Cm^2. Mole^{-1}$ على التوالي

Solution\

$\wedge_{Nacl}$ = 1x38.7 + 1x 76.3

$\wedge_{Mgcl2}$ = 1x 116 + 2x 76.3

مثال لكي نحسب التوصيل المكافئ عند التخفيف المالانهائي لحامض الخليك بااستخدام الالكتروليتات

$^{0}\wedge_{Hcl}$, $^{0}\wedge_{Nacl}$, $^{0}\wedge_{CH3C00Na}$

$\wedge_{Hcl} = \lambda_{H+} + \lambda_{Cl-}$.....1

$\wedge_{Nacl} = \lambda_{Na+} + \lambda_{Cl-}$.....2

$\wedge_{CH3C00Na} = \lambda_{Na+} + \lambda_{CH3COO-}$ 3

نجمع معادله رقم ١ و ٣ وتطرح من معادلة ٢ لتعطي معادلة

$\wedge_{CH3C00H} = \lambda_{H+} + \lambda_{CH3COO-}$

مثال \ واجب

احسب التوصيل المولاري لحامض الخليك عند التخفيف المالانهائي عند ° 25 من معرفة التوصيلات المولارية في المحاليل المخففة المالانهاية لحامض Hcl = 426.1 و CH_3CooNa = 91 و Nacl = 126.5 $ohm^{-1}. Cm^{2}. Mole^{-1}$

كيف يمكن قياس التوصيل المولاري عند التخفيف المالانهائي للالكتروليت الضعيف

١- نقوم بقياس التوصيل المولاري للالكتروليتات القوية ثم نرسم التوصيل المولاري مقابل الجذر التربيعي للتركيز ثم نحصل على قيم التوصيل المولاري عند التخفيف المالانهائي لهذه الالكتروليتات من الرسم

٢- نقوم بتطبيق قانون كولوروش الخاص بالتوصيل الايوني المستقل (قانون الهجرة المستقرة للايونات)

٣- - نختار الكتروليتات قوية مثل Hcl , Nacl , CH3CooNa

التسحيح التوصيلي conductionetic Titration

١- عند اضافة قاعدة قوية مثل NaoH مع حامض قوي مثل Hcl

ايونات H تمتاز بتوصيلية عالية وان الاختفاء التدريجي لهذا الحامض يكون مصحوب بنقصان في توصيل المحلول فالتسحيح المشار اليه يؤدي الى احلال ايونات Na محل ايونات H وان ايونات كلوريد الصوديوم تحل تدريجيا محل ايونات Hcl ولما كان توصيل ايونات الحامض اعلى مما هو لاايونات الملح فان عملية التسحيح يمكن متابعتها من قياس التوصيل النوعي اذا يكون محلول الحامض في البداية عاليا وبااضافة محلول NaoH يقل تركيز ايونات H ويصاحبها نقصان في التوصيل النوعي لمحلول الحامض ويستمر التوصيل بالنقصان بااستمرار اضافة NaoH الى محلول الحامض لحين بلوغ نقطة التعادل تختفي عندها ايونات H من المحلول

2- اما عند تسحيح حامض HCl قوي مقابل قاعدة ضعيفة مثل NH_4OH هيدروكسيد الامونيوم فان العلاقة بين القاعدة المضافة من السحاحة والتوصيل النوعي من الحامض قبل بلوغ نقطة التعادل تكون شبيهه بالعلاقة السابقة

يتعادل الحامض تدريجيا مع القاعدة لتكوين ايونات الملح وتؤدي هذه العملية الى تناقص التوصيل النوعي لمحلول الحامض وتحل ايونات الملح في هذه العملية محل ايونات الحامض اما بعد اجتياز نقطة التعادل فان التوصيل النوعي للمحلول يبقى ثابت تقريبا لان القاعدة الطليقة في هذه الحالة في الكتروليت ضعيف وان زيادة كمية هذه القاعدة لاتسبب زيادة محسوسة في التوصيل النوعي للمحلول

3- أِنـّي عند التسحيح لحامض ضعيف مثل CH_3CooH مقابل قاعدة قوية NaoH يكون التوصيل للمحلول واطئ اول الامر ثم يتناقص بعض الشي عند اضافة القاعدة القوية بالرغم من تكوين ملح خلات الصوديوم لان ايونات الخلات الموجودة اصلا في محلول الحامض تقلل من تفكك الملح بفعل الايون المشترك ويزداد التوصيل بعد ذلك بزيادة تركيز الملح وتناقص تركيز الحامض يزداد التوصيل النوعي مرة اخرى بعد اجتياز نقطة التعادل لان ايونات الهيدروكسيل تبقى طليقة في المحلول التي تمتاز بتوصيلتها العالية

٤- اما اذا كان حامض ضعيف مع قاعدة ضعيفة يبقى التوصيل بعد اجتياز نقطة التعادل ثابت تقريبا لان القاعدة المضافة هي الالكتروليت ضعيف والايونات الناتجة منه لاتسبب اي تغير محسوس في التوصيل النوعي

يمكن استعمال طريقة التسحيح لايجاد نقطة التعادل او التكافؤ في تفاعلات الترسيب فالتوصيل النوعي لمحلول كلوريد البوتاسيوم يؤخذ بالتناقص عند اضافة نترات الفضة

ويبلغ التوصيل النوعي للمحلول ادناه عند الوصول الى نقطة التكافؤ ثم يزداد التوصيل ثانية بـعد اجتياز هذه النقطة وتكون العلاقة بين التوصيل النوعي للمحلول الموضوع في الدورق كلوريد البوتاسيوم وحجوم المحلول المضاف من السحاحة (نترات الفضة)كما في المعادلة ادناه

$$AgNO_3 + KCl \longrightarrow Agcl + KNO3$$

يلاحظ في هذه المعادلة ان ملح Agcl المعروف بشحة الذوبان في الماء ينفصل تدريجيا من المحلول مع استمرار عملية التسحيح وتتغير فيه ايونات الفضة والكلورايد وتحل ايونات النترات البطيئه تدريجيا محل ايونات الكلورايد الاسرع منها وتكون العملية مصحوبة بتناقص التوصيل النوعي لمحلول.