

1- مواصلة محلول إلكتروليتي :

1-1-1- طبيعة التيار الكهربائي في المحاليل الإلكترونية :

1-1-1-1- نشاط :

نضع خليطا من محلول مائي لثنائي كرومات البوتاسيوم
($2K^+_{(aq)} + Cr_2O_7^{2-}_{(aq)}$) ومحلول مائي لكبريتات النحاس
($Cu^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)}$) داخل أنبوب على شكل U .

نضيف بضع قطرات من حمض الكبريتيك إلى الخليط ، ثم ندخل
إلكترودا من الغرافيت في كل طرف من الأنبوب .
نوصل الإلكترودين بقطبي مولد توتر مستمر ونشغل المولد فنلاحظ
ظهور ألوان بجوار الإلكترودين .

أ- ما هي الأنواع الكيميائية التي تسمح بمرور التيار الكهربائي في المحلول ؟

الأنواع الكيميائية التي تسمح بمرور التيار الكهربائي في المحلول هي الأيونات : $K^+_{(aq)}$ و $Cr_2O_7^{2-}_{(aq)}$ و $Cu^{2+}_{(aq)}$ و $SO_4^{2-}_{(aq)}$ و $H^+_{(aq)}$.

ب- ما هي الأنواع الكيميائية المسؤولة عن ظهور الألوان بجوار الإلكترودين ؟

ظهور اللون الأزرق المميز للأيونات $Cu^{2+}_{(aq)}$ بجوار الكاثود (-) .

ظهور اللون الأصفر- البرتقالي المميز للأيونات $Cr_2O_7^{2-}_{(aq)}$ بجوار الأنود (+) .

ج- كيف تفسر تغير اللون بجوار الإلكترودين موضحا ذلك في تبيانة التركيب التجريبي ؟

عند غلق الدارة ، تهاجر الكاتيونات $Cu^{2+}_{(aq)}$ إلى الكاثود (-) وفق

المنحى الاصطلاحي للتيار الكهربائي ، بينما تهاجر الأنيونات

$Cr_2O_7^{2-}_{(aq)}$ إلى الأنود (+) في المنحى المعاكس للمنحى الاصطلاحي للتيار الكهربائي .

1-1-2- خلاصة :

ينتج التيار الكهربائي عن انتقال حملة الشحن الكهربائية وفق حركة جماعية :

⊕ للإلكترونات الحرة في الموصلات الفلزية .

⊕ للأيونات في المحاليل الإلكترونية حيث تنتقل الكاتيونات نحو الكاثود في المنحى

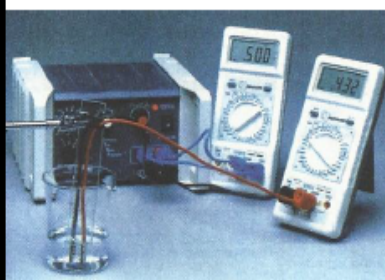
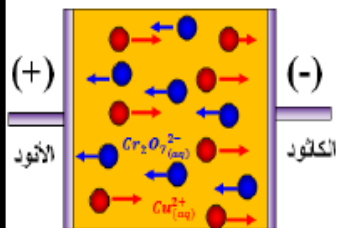
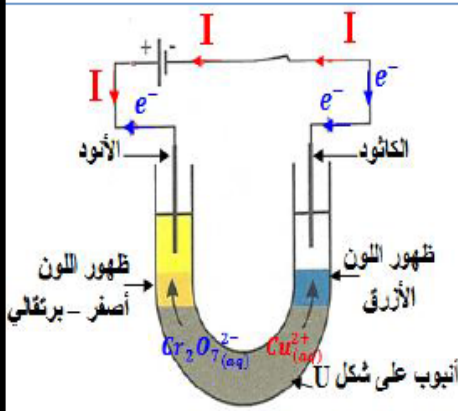
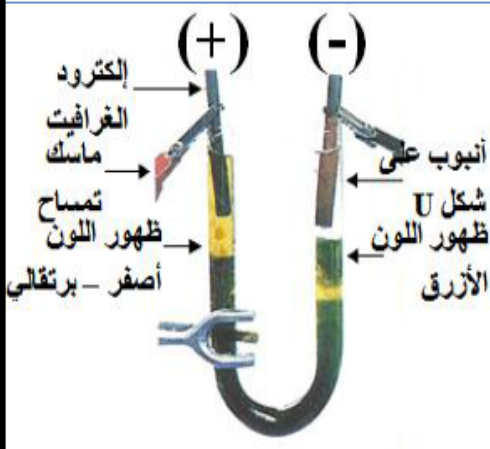
الاصطلاحي للتيار الكهربائي و الأنيونات نحو الأنود في المنحى المعاكس .

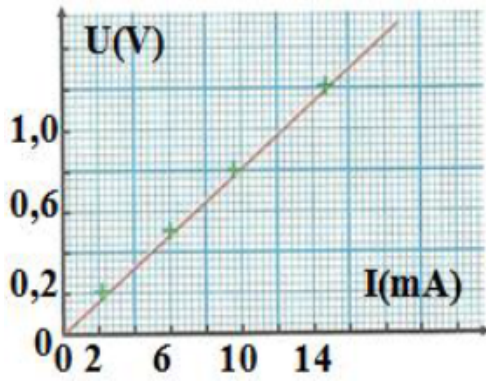
1-2-1- قانون أوم في المحاليل الإلكترونية :

1-2-1-1- نشاط :

ننجز التركيب التجريبي الممثل جانبه حيث يحتوي الكأس على محلول كلورور
الصوديوم و الإلكترودان متوازيان ومغموران كليا في المحلول .

نطبق توترا متناوبا جييبا بحيث نسجل قيما مختلفة للتوتر الفعال U و شدات
التيار الموافقة I فنحصل على النتائج التالية :





14,4	10	6,4	2,4	0	I(mA)
1,2	0,8	0,44	0,2	0	U(V)

أ- مثل مبيانيا تغيرات U بدلالة I .

انظر جانبه

ب- ماذا تستنتج ؟ وهل يتحقق قانون أوم بالنسبة للمحلول الإلكتروليتي ؟
المنحنى عبارة عن دالة خطية فنستنتج أن التوتر U وشدة التيار I متناسبان اطرادا مما يدل على أن المحلول الإلكتروليتي يحقق قانون أوم .

1-2-2- خلاصة :

في جزء من محلول إلكتروليتي بين صفيحتين فلزيتين ، يخضع التوتر U بينهما وشدة التيار I الذي يعبر المحلول لقانون أوم ذي التعبير :

$$U = R \cdot I \quad \text{أو} \quad I = G \cdot U \quad \text{حيث} \quad G = \frac{1}{R} \rightarrow \Omega \quad \text{مواصلة جزء من المحلول}$$

الإلكتروليتي وهي مقلوب مقاومته .

1-3- العوامل المؤثرة على الموصلية :

1-3-1- العوامل المرتبطة بخلية قياس الموصلية :

تتكون خلية قياس الموصلية من صفيحتين فلزيتين مستويتين ومتوازيتين لهما نفس المساحة S وتفصل بينهما المسافة L .

■ نشاط :

نثبت الصفيحتين على بعد $L=1\text{cm}$ ثم نضعهما داخل كأس تحتوي على 500mL من محلول كلورور الصوديوم $C = 10^{-3} \text{mol} \cdot L^{-1}$ ونجز التركيب التجريبي جانبه . نغير المساحة S المغمورة في المحلول بتحريك موضع الماسك على الحامل ونقيس التوتر الفعال U وشدة التيار الفعالة I في كل وضعية فنحصل على النتائج التالية:

4	3	2	1	S(cm ²)
545	415	280	137	G(μS)
1,4	1,4	1,4	1,4	$\frac{G}{S}$ (SI)

نضبط علو الإلكترودين بحيث تبقى المساحة المغمورة $S=1\text{cm}^2$ ونغير المسافة L بين الصفيحتين باختيار شقين مناسبين فنحصل على النتائج التالية :

4	3	2	1	L(cm)
34	44	70	137	G(μS)
$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	G×L (SI)

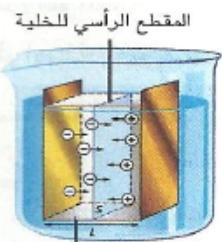
أ- أتمم ملاً الجدولين أعلاه .

انظر أعلاه .

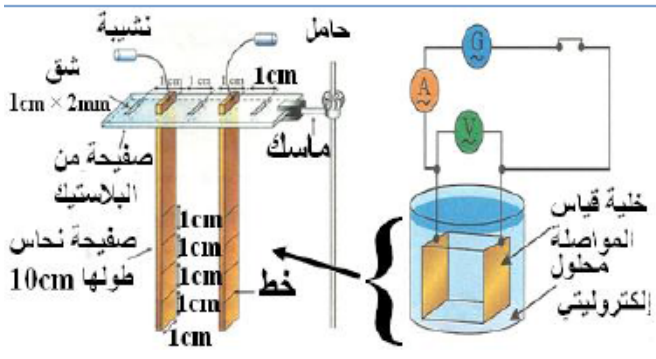
ب- ماذا تستنتج من الجدولين ؟

نلاحظ أن الموصلية G تتزايد مع تزايد المساحة المغمورة S نتيجة تزايد عدد الأيونات القادرة على الانتقال من إلكترود إلى آخر .

نلاحظ أن الموصلية G تتناقص مع تزايد المسافة L نتيجة تزايد عدد الأنواع الكيميائية التي تعرقل انتقال الأيونات من إلكترود إلى آخر .

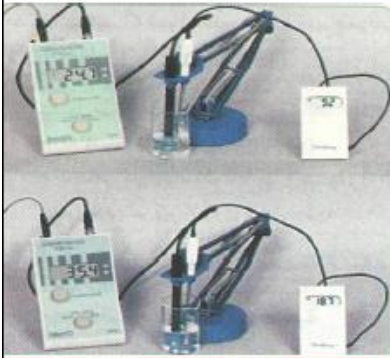


جزء المحلول المحصور بين الإلكترودين



■ خلاصة :

- المواصلة G لجزء من محلول إلكتروليتي تتعلق بالمساحة S المغمورة للإلكترودين وبالمسافة L حيث :
- تزداد المواصلة G عندما تزداد المساحة المغمورة S .
- تزداد المواصلة G عندما تنقص المسافة L .
- تتعلق المواصلة G بحالة سطحي الإلكترودين (نظيفة ، متسخة ، مصقولة ، خشنة) .



1-3-2- العوامل المرتبطة بـ بمميزات المحلول :

■ نشاط :

* نحافظ على الأبعاد الهندسية لخلية قياس المواصلة ثابتة ونقوم بقياس المواصلة G لمحلول كلورور الصوديوم $C = 10^{-1} mol.L^{-1}$ عند درجتي حرارة مختلفتين فنحصل على النتائج التالية :

18,7	9,2	$\theta(^{\circ})$
35,4	24,7	$G (\mu S)$

* نقوم بقياس موصلات محاليل مائية لكلورور الصوديوم ذات تراكيز مختلفة فنحصل على النتائج التالية :

10^{-2}	5.10^{-3}	2.10^{-3}	$C (mol.L^{-1})$
3,2	1,6	0,65	$G (mS)$

$G (mS)$	المحلول
3,2	$Na^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}$
6,2	$Na^{+}_{(aq)} + OH^{-}_{(aq)}$
10,8	$H^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}$

* نقوم بقياس موصلات محاليل مائية مختلفة بتركيز متساوية $C = 10^{-2} mol.L^{-1}$ فنحصل على النتائج التالية :

- أ- كيف تؤثر درجة الحرارة على المواصلة ؟
نلاحظ تزايد المواصلة G مع ارتفاع درجة الحرارة إذ كلما ارتفعت درجة الحرارة كلما أصبحت الأيونات تتحرك بسرعة أكبر .
- ب- كيف يؤثر تركيز المحلول على المواصلة ؟
نلاحظ تزايد المواصلة G مع ارتفاع تركيز المحلول إذ كلما ارتفع تركيز المحلول كلما ارتفع عدد الأيونات المنتقلة بين الإلكترودين .
- ج- لماذا اختلفت قيمة المواصلة عند تغيير طبيعة المحلول ؟
عند تغيير طبيعة الأيونات الموجودة في المحلول تختلف قيمة المواصلة فمثلا محلول كلورور الصوديوم ومحلول هيدروكسيد الصوديوم يختلفان في أنيوناتهما فأدى ذلك لاختلاف موصلتيهما .

■ خلاصة :

- تزداد G مواصلة جزء من محلول إلكتروليتي مع ارتفاع درجة الحرارة .
- تزداد G مواصلة جزء من محلول إلكتروليتي مع ارتفاع تركيز المحلول أي $G = \alpha . C$.
- تتعلق G مواصلة جزء من محلول إلكتروليتي بطبيعة الأيونات الموجودة فيه .

1-4-1- تحديد تركيز محلول أيوني بقياس المواصلة :

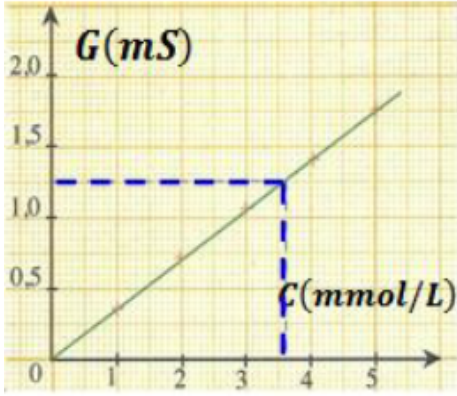
1-4-1- نشاط :

ننجز التركيب التجريبي جانبه حيث نصب في الكأس محلول كلورور الصوديوم ذي تراكيز مختلفة ونقيس مواصلة المحلول فنحصل على النتائج التالية :

5	4	3	2	1	$C (mmol.L^{-1})$
1,75	1,40	1,05	0,70	0,35	$G (mS)$



نضع $V=5mL$ من المصل الفيزيولوجي (محلول كلورور الصوديوم) في حوجلة معيارية من فئة $500mL$ ونضيف إليها الماء المقطر حتى يصل السائل إلى خط معيار الحوجلة ثم نضع المحلول المحصل عليه في الكأس ونقيس مواصلته فنجد $G = 1,25mS$.



أ- مثل المنحنى $G = f(C)$.

انظر جانبه

ب- كم مرة تم تخفيف المصل الفيزيولوجي؟ وما الغاية من ذلك؟
حسب علاقة التخفيف لدينا $C_i \cdot V_i = C_f \cdot V_f$ إذن معامل التخفيف

$$\alpha = \frac{V_f}{V_i} = \frac{500}{5} = 100$$

نقوم بالتخفيف لأننا نلاحظ أن منحنى التدرج $G = f(C)$ يبقى خطيا فقط بالنسبة للمحاليل المخففة.

ج- باستعمال منحنى التدرج $G = f(C)$ ، حدد تركيز محلول كلورور الصوديوم المحضّر من المصل الفيزيولوجي ثم استنتج تركيز محلول كلورور الصوديوم في المصل الفيزيولوجي.

لدينا $G = 1,25mS$ ومن خلال منحنى التدرج نجد أن التركيز المقابل لهذه القيمة للمواصلة هي $C_f = 3,6mmol.L^{-1}$ وبالتالي تركيز محلول كلورور الصوديوم في المصل الفيزيولوجي هو

$$C_i = \alpha \cdot C_f = 100 \times 3,6 \cdot 10^{-3} = 0,36mol.L^{-1}$$

2-4-1- منحنى التدرج $G = f(C)$:

نقوم بقياس مواصلة عينات مختلفة (ذات تراكيز معروفة) من محلول إلكتروليتي من نفس النوع من المحلول الإلكتروليتي المجهول " ذو تركيز مجهول " ثم نقوم بخط المنحنى $G = f(C)$ الذي نسميه منحنى التدرج.

نقوم بقياس مواصلة المحلول المجهول وباستعمال منحنى التدرج نحدد تركيزه.

3-4-1- حدود استعمال منحنى التدرج $G = f(C)$:

للتمكن من استعماله في تحديد تركيز محلول ما، يجب:

أن يحتوي المحلول على مذاب واحد.

المحافظة على ثبات كل العوامل الأخرى.

أن يكون التركيز المجهول داخل حدود التراكيز المستعملة للتدرج $C < 1,5 \cdot 10^{-2}mol.L^{-1}$.

2- موصلية محلول إلكتروليتي:

1-2- تعريف:

بما أن مواصلة جزء محلول إلكتروليتي تتناسب اطرادا مع المساحة المغمورة S للإلكترودين وتتناسب

عكسيا مع المسافة الفاصلة بينهما L، فإنه يمكن أن نكتب: $S \leftarrow G = \sigma \cdot \frac{S}{L} \rightarrow m^2 \rightarrow m$

حيث σ يسمى موصلية محلول إلكتروليتي ووحدتها في (ن ، ع) هي $S \cdot m^{-1}$.

ملحوظة:

النسبة $\frac{S}{L}$ مقدار يميز خلية قياس المواصلة ويسمى ثابتة الخلية ووحدتها هي m.

المواصلة G لا تميز المحلول، إنها تتعلق بالجزء من المحلول الموجود بين صفيحتي الخلية، بينما الموصلية σ تميز المحلول وهي تترجم قدرة المحلول على توصيل التيار الكهربائي، وهي إحدى خواص المحلول التي يمكن قياسها مباشرة بواسطة جهاز يسمى مقياس الموصلية.

2-2- الموصلية وتركيز المحلول:

لدينا بالنسبة للمحاليل المخففة $G = C$ ولدينا $G = \sigma \cdot \frac{S}{L} = K \cdot \sigma$

إذن $\sigma = \left(\alpha \cdot \frac{L}{S} \right) \cdot C = \lambda \cdot C$ حيث λ الموصلية المولية للمحلول.

3- الموصلية المولية الأيونية :

3-1- تعريف :

يتميز كل أيون في محلول بقده وشحنته وحالة تمييهه (بالنسبة للمحاليل المائية) ، وهذا التمييز يجعله يختلف عن باقي أنواع الأيونات الأخرى الموجودة في المحلول من حيث مدى قدرته على توصيل التيار الكهربائي ويتم التعبير عن هذه القدرة بمقدار فيزيائي يسمى **الموصلية المولية الأيونية** التي يرمز لها بـ λ_x ووحدتها في (ن ، ع) هي $S.m^2.mol^{-1}$.

3-2- موصلية محلول والموصلية المولية الأيونية :

يعزى مرور التيار الكهربائي في محلول إلكتروليتي إلى الانتقال المزدوج للأيونات .
نقبل أن σ^+ ناتجة عن الكاتيونات و σ^- ناتجة عن الأنيونات .

نعتبر أن الموصلية للمحلول هي مجموع الموصليتين σ^+ و σ^- إذن نكتب $\sigma = \sigma^+ + \sigma^-$.
تناسب الموصلية σ^- اطرادا مع التركيز الفعلي للأيونات فنكتب $\sigma^- = \lambda_{X^-} \cdot [X^-]$.
تناسب الموصلية σ^+ اطرادا مع التركيز الفعلي للكاتيونات فنكتب $\sigma^+ = \lambda_{Y^+} \cdot [Y^+]$.
وبالتالي تكتب موصلية محلول إلكتروليتي مكون من الكاتيونات Y^+ والأيونات X^- على الشكل التالي :

$$\sigma = \sum_{i=1}^n \lambda_{X_i} \cdot [X_i] = \lambda_{X^-} \cdot [X^-] + \lambda_{Y^+} \cdot [Y^+]$$

λ (S.m ² .mol ⁻¹)	أنيونات	λ (S.m ² .mol ⁻¹)	كاتيونات
$2,0 \times 10^{-2}$	HO ⁻ (aq)	$3,5 \times 10^{-2}$	H ⁺ (aq)
$7,8 \times 10^{-3}$	Br ⁻ (aq)	$7,4 \times 10^{-3}$	K ⁺ (aq)
$7,7 \times 10^{-3}$	I ⁻ (aq)	$7,4 \times 10^{-3}$	NH ₄ ⁺ (aq)
$7,6 \times 10^{-3}$	Cl ⁻ (aq)	$6,2 \times 10^{-3}$	Ag ⁺ (aq)
$7,1 \times 10^{-3}$	NO ₃ ⁻ (aq)	$5,0 \times 10^{-3}$	Na ⁺ (aq)
$4,1 \times 10^{-3}$	CH ₃ COO ⁻ (aq)	$3,9 \times 10^{-3}$	Li ⁺ (aq)

الموصلية المولية الأيونية لبعض الأيونات في محاليل مائية متناهية التخفيف، عند 25°C.