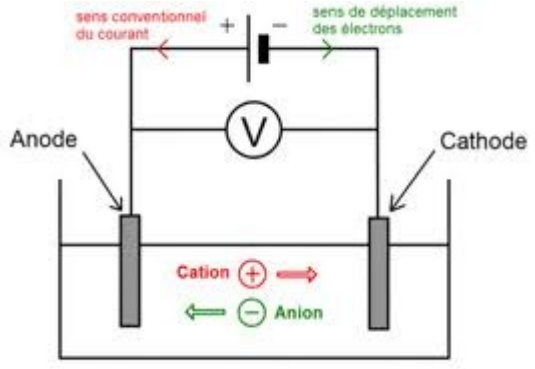
1. تذكير في الكهرباء

1. 1. التيار الكهربائي في المحاليل المائية



ينتج التيار الكهربائي في محلول وفق حركة ذات منحيان متعاكسان لحملة الشحنة الكهربائية الموجبة (كاتيونات) و حملة الشحنة السالبة (أنيونات).

✳ الكاتيونات : تتجه نحو الكاتود (الإلكترود المرتبطة مع القطب السالب للمولد).

✳ الأنيونات : تتجه نحو الآنود (الإلكترود المرتبطة مع القطب الموجب للمولد).

1. 2. علاقة أوم

بالنسبة للإلكترودين المغمورين في المحلول الإلكتروليتي تكتب علاقة أوم : $U = R \times I$

2. مواصلة جزء من محلول إلكتروليتي Conductance d'une portion de solution électrolytique

2. 1. تعريف

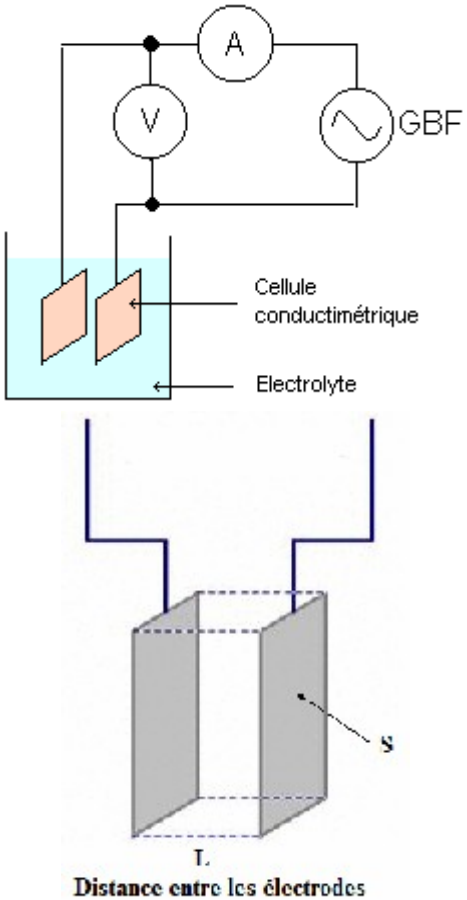
المواصلة G لجزء من محلول إلكتروليتي تساوي عكس مقاومته R.

$$G = \frac{1}{R}$$ وحدتها هي السيمنس S

ونكتب علاقة أوم :

$$I = G \times U$$

2. 2. قياس المواصلة



✳ المناولة 1 : قياس المواصلة

عند استعمال تيار كهربائي مستمر ، تحدث ظاهرة التحليل الكهربائي electrolyse مما يشوش على قياس المواصلة. لذا يجب استعمال تيار متناوب.

2. 3. العوامل المؤثرة على قياس المواصلة

أ – تأثير الأبعاد الهندسية للخلية

✳ المناولة 2 : تأثير الأبعاد الهندسية

ننجز التركيب السابق.

① نحافظ على المسافة L الفاصلة بين الإلكترودين ، ونغير المساحة S لمقطع الجزء المحصور بين الإلكترودين من المحلول نلاحظ أن .

عندما تكبر قيمة المساحة S المغمورة كلما ازدادت المواصلة G (I ترتفع) لأننا نزيد في عدد الأيونات المتنقلة.

② نحافظ على ثبات المساحة المغمورة S ونغير المسافة الفاصلة بين الإلكترودين فنلاحظ أن :

عندما تكبر المسافة L الفاصلة بين الإلكترودين كلما صغرت قيم المواصلة G (I تنخفض) لأن هناك أقل عدد من الأيونات قادر على قطع هذه المسافة.

③ تتعلق أيضا المواصلة بحالة سطحي الإلكترودين (نظيفة ، متسخة ، مصقولة ، خشنة ...)

استنتاج :

نعتبر إلكترودين يكونان خلية قياس المواصلة حيث المساحة المغمورة هي S وتفصلهما مسافة L ، نسمي ثابتة الخلية المقدار . هذه الثابتة هي الخاصية المميزة لأبعاد خلية قياس المواصلة.

3. موصلية محلول إلكتروليتي Conductivité d'une solution électrolytique

3. 1. تعريف :

المواصلة لجزء من محلول إلكتروليتي يتناسب مع ومنه نكتب :

$$G=\sigma\frac{S}{L}$$

σ : تسمى الموصلية Conductivité وهي الخاصية المميزة للمحلول وهي تتعلق فقط بالعوامل الفيزيائية و الكيميائية للمحلول وليس بمجموعة القياس. وهي تعبر عن مقدرة المحلول على توصيل التيار الكهربائي.

تو جد أجهزة تع طي قيم المو اصلة أو المو صلية ب شكل مبا شر، ت سمى مقاي يس المو اصلة ح يث تك في أن تكون ثاب تة الخل ية ت ساوي $1\,m^{-1}$ لكي تكون قيمتاهما متساويتين.

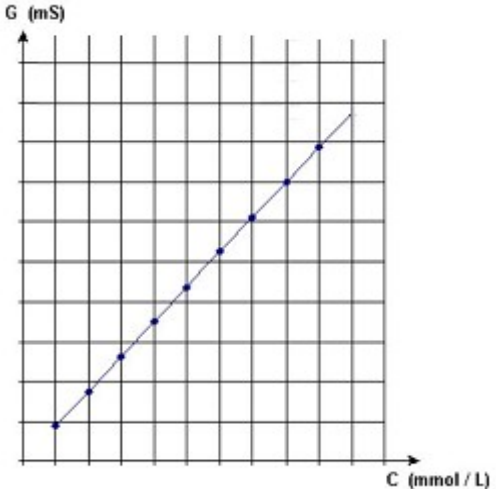
3. 2. العوامل المؤثرة على الموصلية

3. 2. 1. تركيز المحلول :

مناولة 3 :

نقوم بقياس موصلات محاليل مائية لكلورور الصوديوم مختلفة ذات تراكيز C_2 ، C_1 و C_3 ، فنحصل على النتائج التالية :

10^{-3}	5.10^{-3}	2.10^{-2}	10^{-2}	C (mol/l)
2	2	2	2	U(V)
$6,4.10^{-3}$	$3,2.10^{-3}$	$1,3.10^{-3}$		I(A)
$3,2.10^{-3}$	$1,6.10^{-3}$	$0,65.10^{-3}$		G(S)



نلا حظ أ نه كل ما زد نا في تركيز المحلول كل ما كبرت المو صلية (عدد حملة الشحن يكبر).

عند ما التركيز يت ضاعف تت ضاعف أي ظا المو صلية ، إذن نقول أن الموصلية تتناسب إطرادا مع التركيز.

استثمار :

1 – مثل تغيرات الموصلية بدلالة تركيز المحلول منحنى التدريج $G=f(C)$

يستعمل هذا المنحنى لتحديد تركيز أي محلول لكلورور الصوديوم ، شريطة المحافظة على ثبات العوامل المؤثرة.

ملحوظة :

حدود استعمال منحنى التدريج لتحديد تركيز محلول ما ، يجب توفر الشروط التالية :

– أن يكون المحلول مكونا من جسم مذاب واحد.

– المحافظة على ثبات كل العوامل لمؤثرة.

– أن تكون تراكيز المحاليل المدروسة أقل من $C=10^{-2}mol/l$.

3. 2. 2. طبيعة الإلكتروليت :

نقوم بقياس موصلات محاليل مائية مختلفة ذات تراكيز متساوية $C=10^{-2}mol/l$ للمحاليل التالية :

KOH ، NaOH ، NaCl ، KCl.

نستنتج أن "بيعة المحلول تغير من قيمة الموصلية.

3. 2. 3. فاعل الحرارة :

عندما نرفع من قيمة درجة الحرارة لمحلول كلورور الصوديوم ونقوم بقياس الموصلية نلاحظ أن القيمة ازدادت وذلك راجع للزيادة في ارتجاج الأيونات المكونة للمحلول بفعل الحرارة.

4. الموصلية المولية الأيونية Conductivité molaire ionique

4. 1. موصلية محلول أيوني :

بالنسبة للمحاليل الأيونية جد مخففة ، تتناسب الموصلية σ للإلكتروليت مع التركيز ونكتب : $\sigma = \lambda \times C$

λ : تمثل الموصلية المولية للإلكتروليت وحدتها هي $S.m^2.mol^{-1}$

ملحوظة :

$$1\text{mol.l}^{-1} = \frac{1\,mol}{1\text{L}} = \frac{1\,mol}{10^{-3}\,m^3} = 10^3\,molm^{-3}$$

$$1\text{mS.cm}^{-1} = \frac{1\,mS}{1\,cm} = \frac{10^{-3}\,S}{10^{-2}\,m} = 10^{-1}\,S.m^{-1}$$

4. 2. الموصلية المولية الأيونية λ لأيون :

في محلول إلكتروليتي كل أيون يساهم في توصيل التيار الكهربائي. وبالتالي تكون الموصلية المولية الأيونية للمحلول هي مجموع الموصليات المولية لكل أيون ونكتب :

$$\sigma = \sum \sigma_i$$

تكون الموصلية الأيونية لأيون X_i أحادي الشحنة هي مضروب الموصلية المولية الأيونية λ_i وتركيزه $[X_i]$ ونكتب :

$$\sigma_i = \lambda_i [X_i] \quad .$$

4. 3. موصلية المحلول الأيوني المتكون من عدة أيونات أحادية الشحنة

موصلية المحلول الأيوني هي :

$$\sigma = \sum \sigma_i \;=\; \sum \lambda_i [X_i]$$

بالنسبة لإلكتروليت MX حيث معادلة ذوبان هي :

$$MX_{(s)} \longrightarrow M^+_{(aq)} + X^-_{(aq)}$$

لدينا :

$$\sigma_{M^+} = \lambda_{M^+} \cdot [M^+_{(aq)}] \qquad \sigma_{X^-} = \lambda_{X^-} \cdot [X^-_{(aq)}]$$

موصلية المحلول الأيوني هي :

$$\sigma = \sigma_{M^+} + \sigma_{X^-} = \lambda_{M^+} \cdot [M^+_{(aq)}] + \lambda_{X^-} \cdot [X^-_{(aq)}]$$

نعتبر C تركيز المحلول الإلكتروليتي MX ، لدينا :

$$[M^+_{(aq)}] = [X^-_{(aq)}] = C$$

نستنتج إذن :

$$\boxed{\sigma = (\lambda_{M^+} + \lambda_{X^-}) \cdot C}$$

4. 4. ملحوظة : جدول الموصلية المولية الأيونية لبعض الأيونات

بالنسبة لمحاليل جد مخففة $(C < 10\,mol.m^{-1}$ أي $C < 10^{-2}\,mol/l)$ الموصليات المولية الأيونية λ_i تتغير بقليل مع تغير التركيز ولكن تتعلق بالحرارة.

الأيونات $H^+_{(aq)}$ و $H_3O^+_{(aq)}$ و الأيونات OH^- لهما موصلية مولية أيونية جد مهمة ، وبالتالي وجودهما في المحلول يرفع من مواصلته.

الأيون	$\lambda (Sm^2 mol^{-1}) \times 10^{-3}$
H^+_{aq}	34,9
OH^-_{aq}	19,8
Na^+_{aq}	5,0
Cl^-_{aq}	7,6
K^+_{aq}	7,3
I^-_{aq}	7,7
Li^+_{aq}	3,9
$NO_3^-{}_{aq}$	7,1
Ag^+_{aq}	6,2
$CH_3COO^-_{aq}$	4,1