طرق قياس Λ°

① لبعض الالكتروليتات من البعض الآخر

مثال/ جد توصيلية CH_3COOH من توصيلية HCl و CH_3COONa و NaCl علماً ان توصيلتهم هي 426 ، 91 ، 126 على التوالي

الحل يكون

$$\Lambda^\circ_{CH_3COOH} = \Lambda^\circ_{CH_3COONa} + \Lambda^\circ_{HCl} - \Lambda^\circ_{NaCl}$$

$$\Lambda^\circ_{CH_3COOH} = 426 + 91 - 126 = 391 \ S\,cm^2$$

مثال/ جد التوصيلية المولارية المحددة CdI_2 من توصيلية كبريتات الكادميوم و HI و H_2SO_4

الحل/

$$\Lambda^\circ_{CdI_2} = \Lambda^\circ_{CdSO_4} + 2\Lambda^\circ_{HI} - \Lambda^\circ_{H_2SO_4}$$

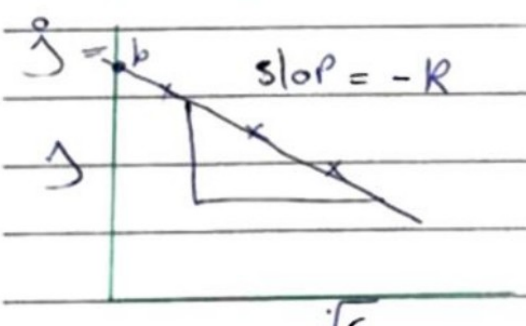
② من علاقة كوهولروش

$$y = b - mx$$

$$\Lambda = \Lambda^\circ - R\sqrt{C}$$

حيث تعطى عدة قيم لـ C و Λ

Λ	C	$\sqrt{C}$
:	:	:
:	:	:
:	:	:



كيف نجد R_{mix} لمزيج من المحاليل ؟

- في المحاليل المختلطة يصبح التخفيف الكمالاني

$$j = \frac{1000\,R}{C} \quad \therefore \quad j = \frac{1000\,R_{Mix}}{C}$$

و j سوف تصبح λ_i° توصيلية كل ايون في المحلول

$$\lambda_i^\circ = \frac{1000\,R_{Mix}}{C} \qquad \therefore R_{Mix} = \frac{\sum \lambda_i^\circ C_i}{1000}$$

$$R_{Mix} = \frac{\sum \lambda_i C_i}{1000}$$

مثال / جد التوصيلية لمزيج متساوي الحجوم من 0.1 M من KNO_3 و 0.2 M من K_2SO_4

عند مزج حجوم متساوية تنخفض التراكيز

$$\therefore \frac{0.1}{2} = 0.05$$

$$\frac{0.2}{2} = 0.1$$

$$KNO_3 \rightarrow K^+ + NO_3^-$$

$$K_2SO_4 \rightleftharpoons 2K^+ + SO_4^{--}$$

$$\therefore R = \frac{[73.5 \times 0.05 + 71.4 \times 0.05 + 0.1 \times 159.6 + 0.2 \times 73.5}{1000} = 0.037\ S\,cm^2$$

مثال / خلية توصيل تمتلك مقاومة 29 ohm عند ملأها بمحلول CH_3COONa M 0.1 وتبلغ مقاومتها 7.3 ohm عند ملأها بمزيج (CH_3COONa M 0.1 + HCl 0.1) بينما تبلغ مقاومتها 16 ohm عند ملأها بمحلول NaCl M 0.1 فأذا علمت ان التوصيلية المولارية لـ NaCl = 126 $S cm^2$ وقيمة التوصيلية المولارية الايونية لـ Na^+ = 50.11 $S cm^2$ Na

أ- ثابت الخلية

ب- التوصيلية المولارية لمحلول CH_3COONa 0.1

ج- التوصيلية الكهربائية لمزيج خلات الصوديوم و HCl

د- التوصيلية المولارية لحامض CH_3COOH على افتراض أن المحلول مخفف جداً

(أ) $\lambda = \frac{1000\,K}{C} \Rightarrow 126 = \frac{1000\,K}{0.1} \Rightarrow K = 0.0126\ S\,cm^{-1}$

$K_{cell} = R\,K \Rightarrow K_{cell} = 16 * 0.0126 = 0.20\ cm^{-1}$

(ب) $\frac{K}{CH_3COONa} = \frac{K_{cell}}{R} = \frac{0.20}{22} = 9 \times 10^{-3}\ S\,cm^{-1}$

$\lambda_{CH_3COONa} = \frac{1000 \times K}{C} \Rightarrow \lambda = \frac{1000 \times 9 \times 10^{-3}}{0.1} = 90\ ohm^{-1}\,cm^{-1}$

(د) $\frac{K}{\text{المزيج}} = \frac{K_{cell}}{R_{\text{المزيج}}} = \frac{0.20}{7.3} = 0.27\ ohm^{-1}\,cm^{-1}$

الموضوع : التاريخ / / ٢٠١

(٥) $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$

$\Lambda^\circ = \gamma_+ \lambda_+ + \gamma_- \lambda_-$

λ توصيلية CH_3COO^- نجدها من

$\Lambda^\circ_{CH_3COONa}$ (معلوم) $= \gamma_{Na^+} \lambda^\circ_{Na^+} + \gamma_{CH_3COO^-} \lambda^\circ_{CH_3COO^-}$ (معلوم)

$\therefore \lambda^\circ_{CH_3COO^-} = 90 - 50.11 = 40$ $S\,cm^2$

وتوصيلية H^+ λ نجدها من R_{Mix} حيث

$$R_{Mix} = \frac{[\lambda_{Na^+} \cdot C + \lambda_{CH_3COO^-} \cdot C + \lambda_{H^+} \cdot C + \lambda_{Cl^-} \cdot C]}{1000}$$

$$0.27 = \frac{50.11 \times 0.2 + 40 \times 0.2 + \lambda_{H^+} \cdot 0.1 + 76 \times 0.1}{1000}$$

Λ°_{NaCl} نأخذ λ_{Cl} من

$\Lambda^\circ_{NaCl} = \lambda^\circ_{Na} + \lambda^\circ_{Cl^-} \longrightarrow \lambda^\circ_{Cl} = 126 - 50.11 = 75.89$ ...

$\therefore \lambda^\circ_{H^+} =$

$\Lambda^\circ_{CH_3COOH} = \lambda^\circ_{H^+} + \lambda^\circ_{Cl^-} \longrightarrow$

تأثير درجة الحرارة على التوصيلية

التوصيلية تعتمد على حركة الايونات . اي كلما تزداد حركة الايونات او الالكترونات وسرعتها تكون التوصيلية اكبر (تناسب طردي)

$\lambda^\circ \propto \mu \propto T$

- كلما تزداد درجة الحرارة تزداد سرعة الأيونات في المحلول وبالتالي تزداد التوصيلية.

- تتناسب التوصيلية الايونية للأيونات الموجبة والسالبة طرديًا مع T وخاصة عندما تكون المحاليل مخففة جدًا حيث تطبق المعادلة الآتية

$$\lambda^\circ_t = \lambda^\circ_{25}\left[1 + a(t-25) + b(t-25)^2 + c(t-25)^3 + \dots\right] \quad \text{--- (20)}$$

(λ°_t: عند اي درجة)

يعرف تأثير T بالمعادلة اعلاه حيث a,b,c ثوابت ولكن القيم تابعة b كميات قليلة جدًا . تهمل فتصبح المعادلة أعلاه بالشكل التالي

$$\lambda^\circ_t = \lambda^\circ_{25}\left[1 + a(t-25)\right] \quad \text{--- (21)}$$

مثال/ جد التوصيلية المولارية الأيونية لأيون الصوديوم في درجة 75°C اذا علمت ان التوصيلية عند 25°C تساوي $50.11\ S.cm^2$ علمًا ان a=0.01

$$\lambda^\circ_{75} = \lambda^\circ_{25}\left[1 + 0.01(75-25)\right] = 76\ S.cm^2$$