التوصيلية المولارية المحددة :- (Selected Molar Conductance)

تسمى بالتوصيلية المولارية المحددة لأن التخفيف في المحلول يساوي ما لانهاية ويرمز لها بالرمز(Λ_m°) هناك قاعدة لها تمثل علاقة بالتوصيلية المولارية المحددة :

$$\Lambda_m^\circ = \lim_{c \to 0} \Lambda_m$$

قانون كوهلاراوش : (kohlrausch Law)
أن كل ايون في المحلول الألكتروليتي يسهم بتوصيليته في التوصل الكلي للمحلول الألكتروليتي بغض النظر عن الأيونات الأخرى المتواجدة معه في ذلك المحلول ولهذا السبب ندخل تعريف يسمى التوصيلية المولارية الأيونية ويرمز لها (Λ_i°) وحدتها ($s.cm^2$) .

$$\Lambda_m^\circ = \upsilon^+ \lambda^o_+ + \upsilon^- \lambda^o_-$$

حيث ان (Λ_m°) تمثل التوصيلية المولارية المحددة
υ^-, υ^+ تمثل عدد مولات الأيون الموجب والسالب
(λ^o_- , λ^o_+) التوصيلية المولارية المحددة للأيونين الموجب والسالب

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$
$$BaCl_2 \rightarrow Ba^+ + 2\,Cl^-$$
$$\Lambda_m^\circ(NaCl) = \Lambda_m^\circ(Na^+) + \Lambda_m^\circ(Cl^-)$$
$$\Lambda_m^\circ(BaCl_2) = \Lambda_m^\circ(Ba^+) + \Lambda_m^\circ(Cl^-)$$

النقطة المهمة في قانون كوهلاراوش : (Kohlrausch Law) هذا ان الأيونات سواء كانت أنيونات او كاتيونات تمتلك عند التخفيف اللانهائي توصيل مولي ثابت ومحدد بغض النظر عن مصدر هذه الايونات سواء كان مصدر هذه الأيونات هو (NaCl) او ($NaNO_3$) أو (CH_3COONa) وهكذا سائر أنواع الكاتيونات والأنيونات .

ونستطيع الاستفادة من هذه الحقيقية في تحديد التوصيل المولي عن د التخفيف اللانهائي للألكتروليتات الضعيفة والتي لا ينطبق عليها قانون الجذر التربيعي لكولراوش . على سبيل المثال اننا نريد تحديد (Λ_m°) لحامض الخليك (CH_3COOH) ،ما يجب معرفته عند التخفيف اللانهئي يكون تفكك حامض الخليك هو (100%) فلا توجد في المحلول جزيئات حامض الخليك غير المتفككة :

$$(CH_3COOH) \rightarrow (H^+) + (CH_3COO^-$$

وعلية فأن التوصيل المولي لحامض الخليك في محاليله ذات التخفيف اللانهائي ما هو الا مجموع التوصيل المولي لأيونات الهيدرونيوم وايونات الأسيتات :

$$\Lambda_m^\circ(CH_3COOH) = \Lambda_m^\circ(H^+) + \Lambda_m^\circ(CH_3COO^-)$$

هناك جدول يبين قيم بعض الأيونات في درجة $(25^\circ C)$

الأيون الموجب	قيم (λ^{o}_{+})	الأيون السالب	16قيم (λ^{o}_{-})
H^+	349.8	OH^-	197.63
Li^+	38.69	Cl^-	76.3
Na^+	50.11	Br^-	78.4
K^+	73.50	I^-	76.8
Ag^+	61.92	NO_3^-	71.4
NH_4^+	73.4	CH_3COO^-	40.9
Mg^+	6.2	SO_3^{-2}	159.6
Ca^{+2}	119		
Cu^{+2}	108		
Zn^{+2}	106		
Ba^{+2}	27.28		

طرق قيـــاس (Λ°_{m}) :

1/ لبعض الألكتروليتات من البعض الأخر :

مثال / جد توصيلية (CH_3COOH) من توصيلية (HCl) و(CH_3COONa) و$(NaCl)$ علما ان توصيليتهم هي (426)، (91)، (126) على التوالي .

الحل:

$$\Lambda^{\circ}_{m}(CH_3COOH) = \Lambda^{\circ}_{m}(CH_3COONa) + \Lambda^{\circ}_{m}(HCl) - \Lambda^{\circ}_{m}(NaCl)$$

$$\Lambda^{\circ}_{m}(CH_3COOH) = \mathbf{426 + 91 - 126}$$

$$\Lambda^{\circ}_{m}(CH_3COOH) = 391\ s.cm^2$$

مثال / جد التوصيلية المولارية المحددة (CdI_2) من توصيلية كبريتات الكاديميوم $(CdSO_4)$ ، **(HI)** و **(H_2SO_4)** ؟

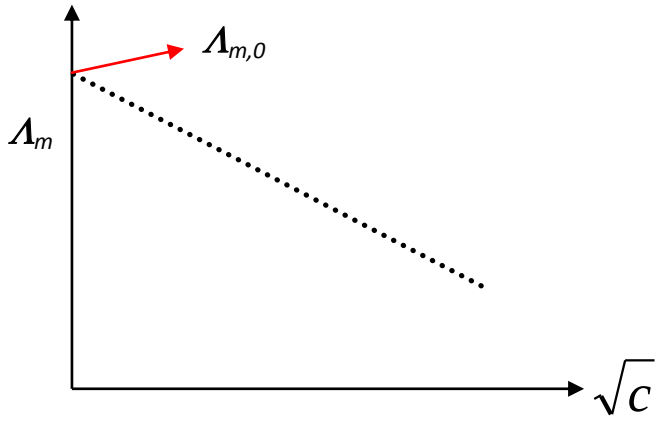
$$\Lambda^{\circ}_{m}(CdI_2) = \Lambda^{\circ}_{m}(CdSO_4) + \Lambda^{\circ}_{m}(HI) - \Lambda^{\circ}_{m}(H_2SO_4)$$

2:- من علاقة كوهولارواش :

لقد وجد العالم كولراوش (Kohlrausch) تجريبيا ان هناك علاقة خطية بين الانخفاض في التوصيل المولي (Λ_m) بالنسبة للألكتروليتات القوية والجذر التربيعي للتركيز عندما تكون التراكيز منخفضة . وهو ما يعرف بقانون الجذر التربيعي ل كولراوش :

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\circ - \beta\sqrt{C}$$

حيث أن (β) هو ثابت يعتمد على طبيعة الأيونات المكونة للألكتروليت اما (Λ_m°) فتمثل التوصيل المولي لذلك الألكتروليت عندما يكون التركيز غير متناهي في الصغر (يؤول الى الصفر) ويكون التخفيف بالتالي لانهائيا (infinite dilution) وهي ما يمثله نقطة تقاطع الخط المستقيم مع محور الصادات .



كيف يمكن حساب التوصيلية النوعية لمزيج من المحاليل :

في المحاليل المختلطة يصبح التخفيف الى ما لانهاية:

$$\Lambda_m^c = \frac{L \times 1000}{C}$$

$$\Lambda_m^\circ = \frac{L_{Mix} \times 1000}{C}$$

و (Λ_m°) سوف تصبح (λ_i°) توصيلية كل أيون في المحلول

$$\lambda_i^\circ = \frac{L_{Mix} \times 1000}{C}$$

$$L_{Mix} = \frac{\lambda\varepsilon_i^\circ \times C_i}{1000}$$

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

ملاحظة عند مزج حجوم متساوية تنصف التراكيز:

$$0.05 = \frac{0.1}{2} \quad \text{و} \quad 0.1 = \frac{0.2}{2}$$

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

$$K_2SO_4 \rightarrow 2K^+ + SO_4^-$$

$$\boldsymbol{L_{Mix}} = \frac{[73.5\times0.05+71.4\times0.05+0.1\times159+0.2\times73.5}{1000} = \mathbf{0.037}\ \text{s.cm}^2$$

مثال / خلية توصيل تمتلك مقاومة (22 ohm) عند ملأها بمحلول (0.1 M) من CH_3COONa وتبلغ مقاومتها (7.3 ohm) عند ملأها بمزيج من ($(HCl\ \ 0.2\ M) + CH_3COONa\ 0.1\ M$) بينما تبلغ مقاومتها (16 ohm) عند ملأها بمحلول (0.1 M) من NaCl . فاذا علمت ان التوصيلية المولارية ل NaCl تساوي ($126\ \text{s.cm}^2$) وقيمة التوصيلية المولارية الأيونية لأيون الصوديوم ($\lambda^{o}_{Na^+}$) تساوي ($50.11\ \text{s.cm}^2$) . احسب ؟

ا :- ثابت الخلية . ب:- التوصيلية المولارية $CH_3COONa\ 0.1\ M$.

ج:- التوصيلية الكهربائية لمزيج من (CH_3COONa و HCl) .

د:- التوصيلية المولارية لحامض الخليك (CH_3COOH) على افتراض ان المحلول مخفف جدا .

$$\Lambda_m^c = \frac{\boldsymbol{L\times1000}}{\boldsymbol{C}}$$

$$\mathbf{126} = \frac{\boldsymbol{L\times1000}}{\mathbf{0.1}}$$

$$\boldsymbol{L} = \mathbf{0.0126}\ .\ s.cm^2$$

$$\boldsymbol{K_{cell}} = \text{L}\times\text{R} = 16\times0.0126 = 0.20\ Cm^{-1}$$

$$\boldsymbol{L} = \frac{K_{cell}}{R} = \frac{0.20}{22} = 9\times10^{-3}\ s.cm^2$$

$$\Lambda^c_{CH_3COONa} = \frac{\boldsymbol{L\times1000}}{\boldsymbol{C}} = \frac{\mathbf{1000\times9\times10^{-3}}}{\mathbf{0.1}} = \mathbf{90}\ \boldsymbol{ohm^{-1}.c}$$

$$\boldsymbol{L_{mix}} = \frac{K_{cell}}{R_{mix}} = \frac{0.20}{7.3} = 0.27\ ohm^{-1}.cm^{-1}$$

د:-

$$(CH_3COOH) \rightarrow (H^+) + (CH_3COO^-$$

$$\Lambda^{\circ}_m(CH_3COOH) = \Lambda^{\circ}_m(H^+) + \Lambda^{\circ}_m(CH_3COO^-)$$

توصيلية ايون الخلات ($\Lambda^{\circ}_m\ (CH_3COO^-)$) نجدها من:

$$\Lambda^{o}_{CH_3COONa} = \Lambda^{\circ}_{m}\left(Na^{+}\right) + \Lambda^{\circ}_{m}\left(CH_3COO^{-}\right)$$

$$\Lambda^{\circ}_{m}\left(CH_3COO^{-}\right) = 90 - 50.11 = 40\ s.cm^2$$

وتوصيلة $\left(L_{mix}\right)$ حيث : $\Lambda^{\circ}_{m}\left(H^{+}\right)$ نجدها من

نحتاج الى توصيلية $\left(\lambda_{Cl^-}\right)$ لذا سوف يمكن حسابها من العلاقة الأتية:

$$\Lambda^{\circ}_{m}(NaCl) = \Lambda^{\circ}_{m}\left(Na^{+}\right) + \Lambda^{\circ}_{m}\left(Cl^{-}\right)$$

$$\mathbf{126 = 50.11} + \Lambda^{\circ}_{m}\left(Cl^{-}\right)$$

$$\Lambda^{\circ}_{m}\left(Cl^{-}\right) = 125 - 50.11 = 76$$

$$L_{mix} = \frac{\left[\lambda_{Na^+} \times C + \lambda_{CH_3COO^-} \times C + \lambda_{H^+} \times C + \lambda_{Cl^-} \times C\right]}{1000}$$

$$\mathbf{0.27} = \frac{\left[50.11 \times 0.2 + 40 \times 0.2 + \lambda_{H^+} \times 0.1 + 76 \times 0.1\right]}{1000}$$

$$\lambda_{H^+} = (\quad)$$