التطبيقات العملية لقياس التوصيلية :
Practical applications for measuring Conductivity

من اهم التطبيقات المهمة لقياس التوصيل الأيوني هي :

1 :- قياس ثابت التفكك للألكتروليتات الضعيفة (K_a , K_b K_w)

جميع الألكتروليتات الضعيفة تتأين جزئيا في محالياها وتقاس درجة تأينها (∝) او درجة التفكك من العلاقة الأتية :

$$\propto = \frac{\Lambda_m^c}{\Lambda_m^\circ}$$

عندما تكون المحاليل مخففه الى ما لانهاية فأن قيمة درجة التفكك تساوي واحد :

$$\propto = 1$$

ملاحظة : - قيم درجة التفكك (∝) تتراوح بين الصف والواحد (1-0) فقط لأن دائما يجب ان تكون قيمة ($\Lambda_m^\circ > \Lambda_m^c$) عند ايجاد قيمة (∝)

مثال / جد قيمة () لمحلول حامض الخليك (CH_3COOH) تركيزه (C mole/liter) ؟

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

C 0 0

(C - ∝ C) ∝ C ∝ C

$$K_a = \frac{[H^+]\ [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$K_a = \frac{([\propto C]\ [\propto C]}{[C - \propto C]}$$

$$K_a = \frac{\propto^2 . C^2}{C(1-\propto)}$$

$$K_a = \frac{\propto^2 . C}{(1-\propto)}$$

ولحامض ثنائي القاعدة :

$$H_2A \leftrightarrow 2H^+ + A^-$$

(C - ∝ C) 2 ∝ C ∝ C

$$K_a = \frac{(2 \propto C)^2 . \propto C}{C(1-\propto)}$$

$$K_a = \frac{(4 \propto^3 . C^3)}{C(1-\propto)}$$

$$K_a = \frac{(4 \propto^3 . C^2)}{(1-\propto)}$$

مثال / جد ثابت التفكك للملح عندما تكون قيمة الملح [3- (2:3) , 2- (2:2), 1-(3:1)] ؟

$$\boldsymbol{K_a} = \frac{([x \propto C\,]^x \quad [y \propto C\ ]^y)}{[\,\mathrm{C} - \propto C\,]}$$

(3:1) 1:-

$$\boldsymbol{K_a} = \frac{(27 \propto^4 . C^3)}{(\,1 - \propto)}$$

(2:2) 2:-

$$\boldsymbol{K_a} = \frac{(16 \propto^4 . C^3)}{(\,1 - \propto)}$$

(2:3) 3:-

$$\boldsymbol{K_a} = \frac{(10 \propto^5 . C^4)}{(\,1 - \propto)}$$

احسب درجة التفكك وثابت التفكك لحامض الكبريتيك تركيزه ($0.1\ mol.dm^{-3}$) إذا علمت أن: Λ ($0.04296\ \Omega^{-1}.m^2.mol^{-1}$) = H_2SO_4 و $\Lambda_m^c\ H_2SO_4 = 0{,}04296$

$$\alpha = \frac{\Lambda_m^c}{\Lambda_m^o} = \frac{0.0250}{0{,}04296} = 0.5814$$

$$K_{\mathrm{H2SO4}} = \frac{\alpha^2 . c}{1-\alpha} = \frac{(0.5814)^2 \times (0.1)}{1-0.5814} = (0.08075)$$

مثال ٢/ ملئت خلية توصيل بمحلول (0.1 M) من (KCl) توصيليته الكهربائية ($0.00129\ S.Cm^{-1}$) وكانت مقاومة المحلول تساوي (28 ohm) وملئت هذه الخلية بمحلول (0.08 M) من حامض الخليك وقيست مقاومتها وكانت تساوي (25 ohm) . أحسب ($\boldsymbol{PK_a}$) لحامض الخليك اذا علمت ان التوصيلية المولارية المحددة لحامض (HCl) هي ($426\ \mathrm{s}.cm^2$) ولخلات الصوديوم ($91\ \mathrm{s}.cm^2$) ولكلوريد الصوديـــوم NaCl ($126\ \mathrm{s}.cm^2$)

الحل : -

$$\underset{\mathrm{C}}{(\mathrm{CH_3COOH})} \leftrightarrow \underset{0}{(\mathrm{H^+})} + \underset{0}{(\mathrm{CH_3COO^-})}$$

$$(\mathrm{C} - \propto \mathrm{C}) \qquad \propto \mathrm{C} \qquad \propto \mathrm{C}$$

$$\boldsymbol{K_a} = \frac{\propto^2 . \boldsymbol{C}}{(\,\mathbf{1} - \propto)}$$

$$\Lambda_{\boldsymbol{m}}^{\circ}(\mathrm{CH_3COOH}) = \Lambda_{\boldsymbol{m}}^{\circ} HCl + \Lambda_{\boldsymbol{m}}^{\circ}(\mathrm{CH_3COONa}) - \Lambda_{\boldsymbol{m}}^{\circ} NaCl$$

$$\Lambda_{\boldsymbol{m}}^{\circ}(\mathrm{CH_3COOH}) = 426 + 91 - 129 = 391\ (\mathrm{s}.cm^2)$$

$$K_{cell} = \mathrm{L}_{KCl} \times R_{KCl} = 28 \times 0.00129 = 0.03612\ cm^{-1}$$

$$\mathrm{L}_{CH_3COOH} = \frac{K_{cell}}{R} = \frac{0.03612}{25} = 1.4 \times 10^{-3}\ ohm^{-1}cm^{-1}$$

$$\Lambda_m = \frac{1000 \times R}{C} = \frac{1000 \times 1.4^{-3}}{0.08} = 18 \quad (\mathrm{s}.cm^2)$$

الأن نجد درجة التفكك ($\propto$) من العلاقة الأتية :

$$\propto = \frac{\Lambda_m^{\mathbf{c}}}{\Lambda_m^{\circ}} = \frac{18}{391} = 0.04$$

ثم نجد قيمة ثابت التفكك ($\boldsymbol{K_a}$) من العلاقة الأتية :

$$\boldsymbol{K_a} = \frac{\propto^{\mathbf{2}} . \boldsymbol{C}}{(\mathbf{1} - \propto)} = \frac{(0.04)^2 \times 0.08}{1 - 0.04} = 1.3 \times 10^{-4}$$

$$\mathbf{PK_a} = -\log \mathbf{1.3 \times 10^{-4}} = 3.8$$

وذا عوضنا عن قيمة درجة التفكك ($\propto$) في المعادلة الأتية :

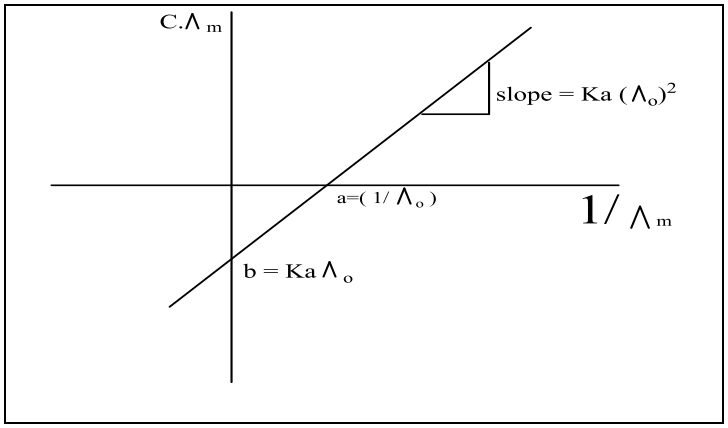
$$\boldsymbol{K_a} = \frac{\propto^{\mathbf{2}} . \boldsymbol{C}}{(\mathbf{1} - \propto)}$$

بما تساوية في المعادلة الأتية : ($\propto = \frac{\Lambda_m^{\mathbf{c}}}{\Lambda_m^{\circ}}$) نحصل على :

$$\boldsymbol{K_a} = \frac{(\frac{\Lambda_m^{\mathbf{c}}}{\Lambda_m^{\circ}})^{\mathbf{2}} . \boldsymbol{C}}{(\mathbf{1} - \frac{\Lambda_m^{\mathbf{c}}}{\Lambda_m^{\circ}})}$$

$$\boldsymbol{C}.\Lambda_m^{\mathbf{c}} = K_a(\Lambda_m^{\circ})^{\mathbf{2}} . \frac{\mathbf{1}}{\Lambda_m^{\mathbf{c}}} - K_a \Lambda_m^{\circ}$$

هذه المعادلة تسمى معادلة أستولد للتخفيف ويستفاد منها لحساب قيمة ثابت التفكك للألكترولتات الضعيفة($\boldsymbol{K_a}$) عمليا . وذلك من خلال رسم العلاقة البيانية بين قيم ($\boldsymbol{C}.\Lambda_m^{\mathbf{c}}$) على المحور (Y) وقيم ($\frac{\mathbf{1}}{\Lambda_m^{\mathbf{c}}}$) على الحور (X) نحصل على خط مستقيم وامتداد هذا الخط المستقيم يقطع مع الجزء الموجب من محور (X) وكذلك يقطع الجزء السالب من محور (Y) وفي هذه الحالة ميل اخط المستقيم يساوي ($K_a(\Lambda_m^{\circ})^{\mathbf{2}}$) ونقطة التقاطع مع محور(X) تساوي($\frac{\mathbf{1}}{\Lambda_m^{\mathbf{o}}}$) ونقطة التقاطع مع الجزء السالب من محور (Y) تساوي ($K_a \quad \Lambda_m^{\circ}$) ، وكما في اشكل الاتي :



ولتجنب التقاطع السالب في معادلة أستولد نرتب المعدلة بالصيغة الأتية :

$$\frac{\mathbf{1}}{\Lambda_{\boldsymbol{m}}^{\mathbf{c}}} = \frac{\Lambda_{\boldsymbol{m}}^{\mathbf{c}}\ \boldsymbol{C^2}}{K_a(\Lambda_{\boldsymbol{m}}^{\circ})^{\mathbf{2}}} + \cdot\frac{\mathbf{1}}{\Lambda_{\boldsymbol{m}}^{\mathbf{o}}}$$

وهذه المعادلة سهل من المعادلة السابقة .ويمكن حساب ثابت التفكك للاكتروليت الضعيف من الرسم البياني وذلك من خلال رسم العلاقة البيانية بين قيم $(\frac{\mathbf{1}}{\Lambda_{\boldsymbol{m}}^{\mathbf{c}}})$ على المحور (Y) وقيم $(\boldsymbol{C}.\Lambda_{\boldsymbol{m}}^{\mathbf{c}})$ على الحور (X) الاتي : وميل الخط المستقيم يساوي$(K_a(\Lambda_{\boldsymbol{m}}^{\circ})^{\mathbf{2}})$= Slope ومن التقاطع نجد قيمة $(\Lambda_{\boldsymbol{m}}^{\mathbf{o}})$ ومنها نجد قيمة (K_a)