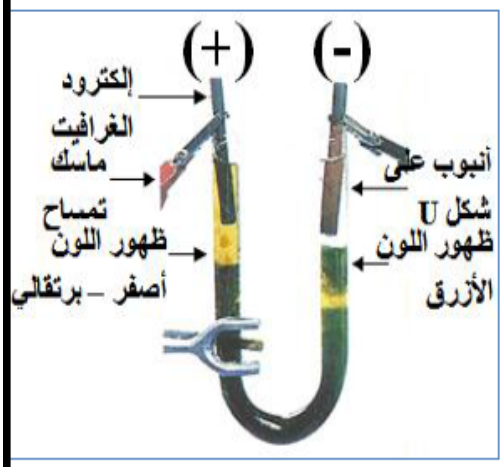
1- مواصلة محلول إلكتروليتي :

1-1- طبيعة التيار الكهربائي في المحاليل الإلكتروليتية :

1-1-1- نشاط :



نضع خليطا من محلول مائي لثنائي كرومات البوتاسيوم $\left(2K^+_{(aq)} + Cr_2O_7^{2-}_{(aq)}\right)$ ومحلول مائي لكبريتات النحاس $\left(Cu^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)}\right)$ 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 .

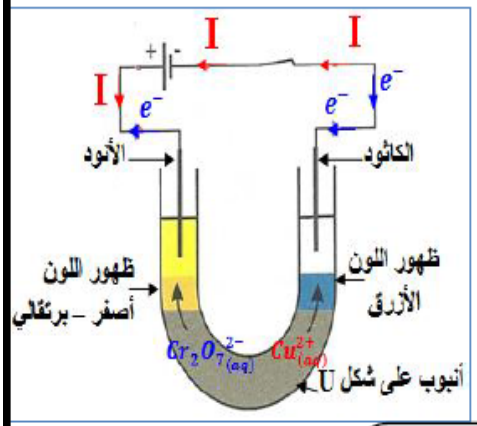
أ- ما هي الأنواع الكيميائية التي تسمح بمرور التيار الكهربائي في المحلول ؟

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** (+) .



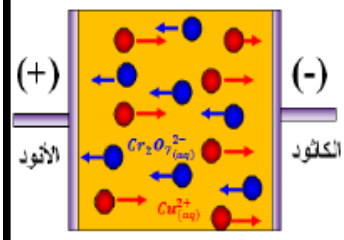
ج- كيف تفسر تغير اللون بجوار الإلكترودين موضحا ذلك في تبيانة التركيب التجريبي ؟

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 :

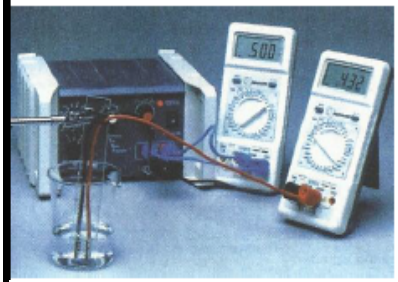
ينتج التيار الكهربائي عن انتقال حملة الشحن الكهربائية وفق حركة جماعية :

- للإلكترونات الحرة في الموصلات الفلزية .
- للأيونات في المحاليل الإلكتروليتية حيث تنتقل **الكاتيونات** نحو الكاثود في المنحى الاصطلاحي للتيار الكهربائي و **الأنيونات** نحو الأنود في المنحى المعاكس .



1-2- قانون أوم في المحاليل الإلكتروليتية :

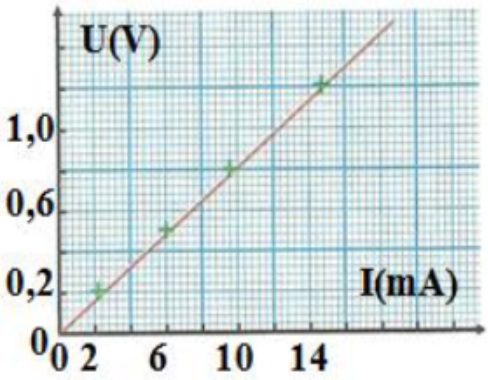
1-2-1- نشاط :



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

نطبق توترا متناوبا جيبيا 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 :

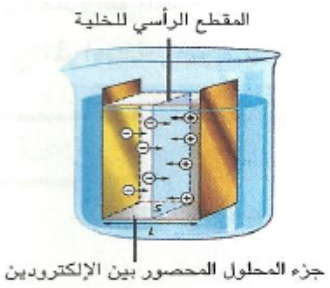
$U = R.I$ أو $I = G.U$ حيث $G = \frac{1}{R}$ $\leftarrow$ S مواصلة جزء من المحلول $\rightarrow \Omega$

الإلكتروليتي وهي مقلوب مقاومته .

1-3- العوامل المؤثرة على المواصلة :

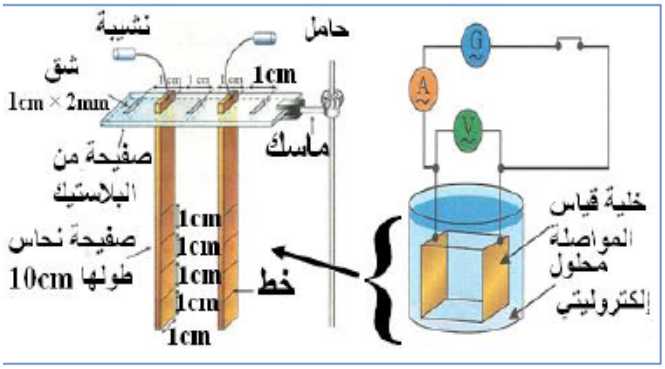
1-3-1- العوامل المرتبطة بخلية قياس المواصلة :

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



■ نشاط :

نثبت الصفيحتين على بعد L=1cm ثم نضعهما داخل كأس تحتوي على 500mL من محلول كلورور الصوديوم $C = 10^{-3} mol.L^{-1}$ و ننجز 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(cm²)
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=1cm² ونغير المسافة L بين الصفيحتين باختيار شقين مناسبين فنحصل على النتائج التالية :

4	3	2	1	L(cm)
34	44	70	137	G(µS)
$1,4.10^{-6}$	$1,4.10^{-6}$	$1,4.10^{-6}$	$1,4.10^{-6}$	G×L (SI)

أ- أتمم ملأ الجدولين أعلاه .

انظر أعلاه .

ب- ماذا تستنتج من الجدولين ؟

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

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

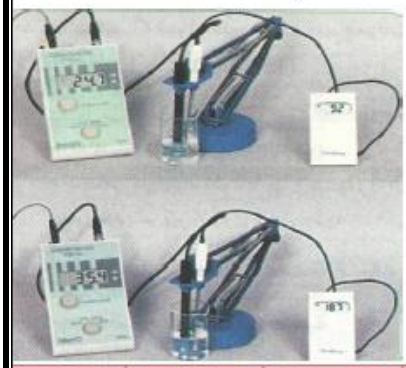
■ **خلاصة :**

الموصلة G لجزء من محلول إلكتروليتي تتعلق بالمساحة S المغمورة للإلكترودين وبالمسافة L حيث :

- **تزداد الموصلة G** عندما **تزداد المساحة المغمورة S** .
- **تزداد الموصلة G** عندما **تنقص المسافة L** .
- **تتعلق الموصلة G بحالة سطحي الإلكترودين** (نظيفة ، متسخة ، مصقولة ، خشنة) .

1-3-2- العوامل المرتبطة بمميزات المحلول :

■ **نشاط :**



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

$\theta(°)$	9,2	18,7
G (µS)	24,7	35,4

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

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

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

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

أ- كيف تؤثر درجة الحرارة على الموصلة ؟

نلاحظ تزايد الموصلة G مع ارتفاع درجة الحرارة إذ كلما ارتفعت درجة الحرارة كلما أصبحت الأيونات تتحرك بسرعة أكبر .

ب- كيف يؤثر تركيز المحلول على الموصلة ؟

نلاحظ تزايد الموصلة G مع ارتفاع تركيز المحلول إذ كلما ارتفع تركيز المحلول كلما ارتفع عدد الأيونات المنتقلة بين الإلكترودين .

ج- لماذا اختلفت قيمة الموصلة عند تغيير طبيعة المحلول ؟

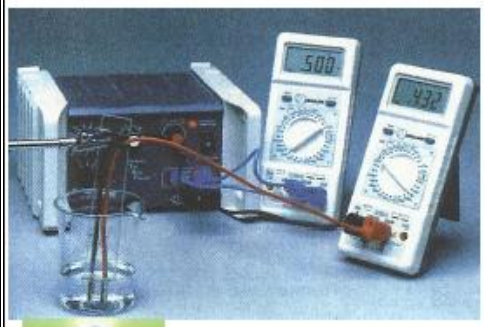
عند تغيير طبيعة الأيونات الموجودة في المحلول تختلف قيمة الموصلة فمثلا محلول كلورور الصوديوم ومحلول هيدروكسيد الصوديوم يختلفان في أنيوناتهما فأدى ذلك لاختلاف موصليتيهما .

■ **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- تحديد تركيز محلول أيوني بقياس المواصلة :

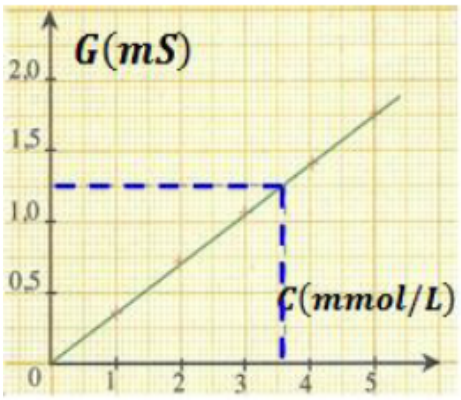
1-4-1- نشاط :



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

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

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 $C_i.V_i = C_f.V_f$ إذن معامل التخفيف

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

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

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

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

$$C_i = \alpha.C_f = 100 \times 3,6.10^{-3} = 0,36mol.L^{-1}$$

1-4-2- منحنى التدريج $G = f(C)$:

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 التدريج .

نقوم بقياس مواصلة المحلول المجهول وباستعمال منحنى التدريج نحدد تركيزه .

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

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 للتدريج $C < 1,5.10^{-2}mol.L^{-1}$.

2- موصلية محلول إلكتروليتي :

2-1- 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 : $S \leftarrow G = \sigma.\frac{S}{L}$ $\begin{matrix}\rightarrow m^2 \\ \rightarrow m\end{matrix}$

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

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

إذن $\sigma = \left(\alpha.\frac{L}{S}\right).C = \lambda.C$ 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 $\sigma = \sigma^+ + \sigma^-$.

تتناسب الموصلية σ^- اطرادا مع **التركيز الفعلي للأنيونات** فنكتب $\sigma^- = \lambda_{X^-}.[X^-]$.

تتناسب الموصلية σ^+ اطرادا مع **التركيز الفعلي للكاتيونات** فنكتب $\sigma^+ = \lambda_{Y^+}.[Y^+]$.

وبالتالي تكتب موصلية محلول إلكتروليتي مكون من الكاتيونات Y^+ والأيونات X^- على الشكل التالي :

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

λ (S.m^2.mol^{-1})	أنيونات	λ (S.m^2.mol^{-1})	كاتيونات
$2,0 \times 10^{-2}$	$HO^-(aq)$	$3,5 \times 10^{-2}$	$H^+(aq)$
$7,8 \times 10^{-3}$	$Br^-(aq)$	$7,4 \times 10^{-3}$	$K^+(aq)$
$7,7 \times 10^{-3}$	$I^-(aq)$	$7,4 \times 10^{-3}$	$NH_4^+(aq)$
$7,6 \times 10^{-3}$	$C\ell^-(aq)$	$6,2 \times 10^{-3}$	$Ag^+(aq)$
$7,1 \times 10^{-3}$	$NO_3^-(aq)$	$5,0 \times 10^{-3}$	$Na^+(aq)$
$4,1 \times 10^{-3}$	$CH_3COO^-(aq)$	$3,9 \times 10^{-3}$	$Li^+(aq)$

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