Conductivity

أ.د. كامل حسين السوداني
قسم الكيمياء – كلية التربية للعلوم الصرفة
جامعة البصرة

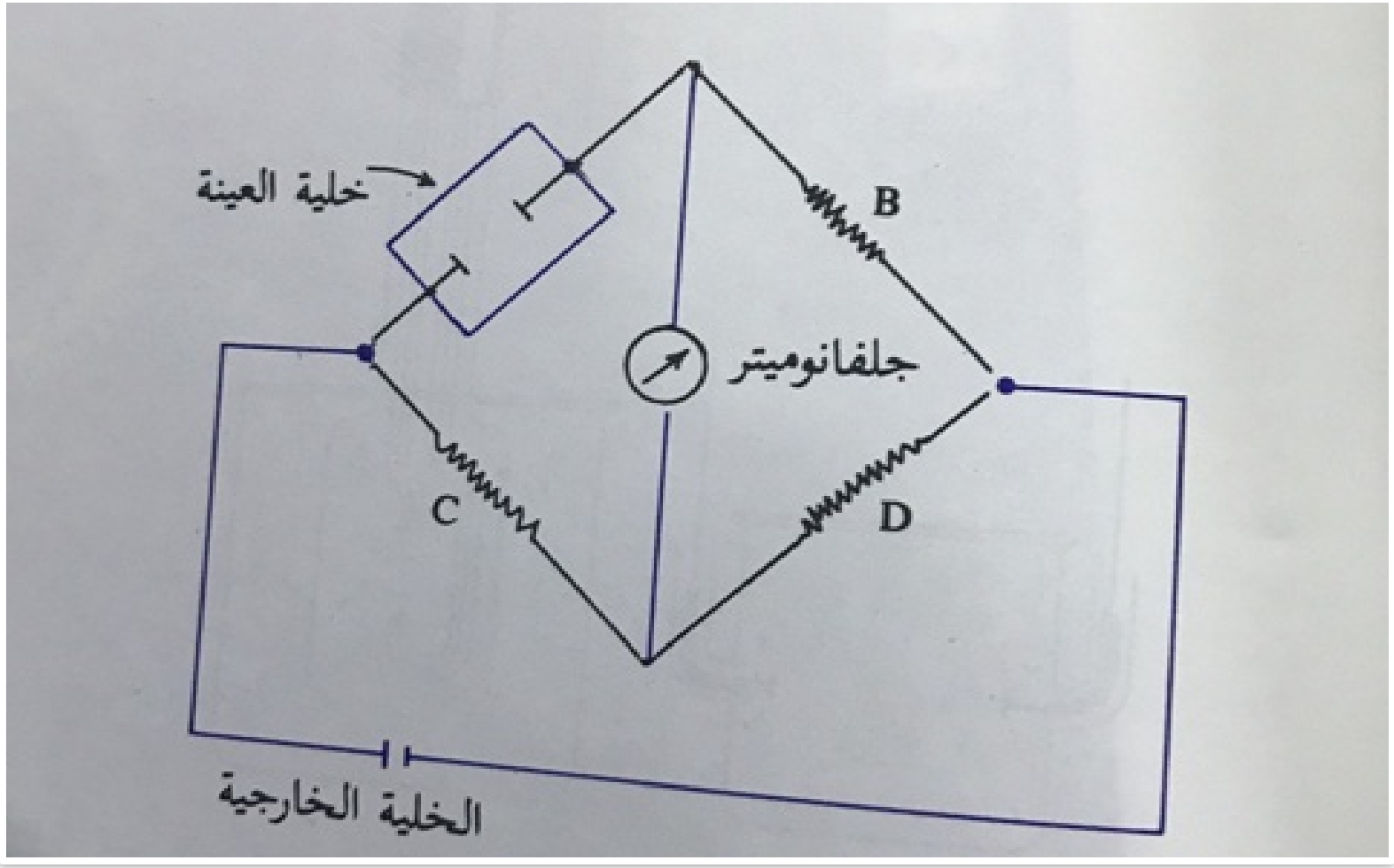
2021

Kamail.alwane@uobasarah.edu.iq

أجهزة قياس التوصيل الكهربائي

يتكون جهاز المعايرات التوصيلية اساساً من قنطرة ويتستون Wheatstone bridge (شكل ١٥ – ١) حيث تملأ خلية العينة (التي تحتوى على قطبين من البلاتين كل منهما ذو مساحة كبيرة) بمحلول العينة المراد معايرته، والمقاومة B تثبت عند قيمة معينة أما المقاومتين C و D يمكن التحكم بهما وتغييرهما للحصول على نقطة التوازن والتي يشير عندها الجلفانوميتر إلى الصفر دالاً على عدم مرور تيار كهربائي، وعند هذه النقطة نجد أن:

$$\frac{\text{المقاومة C}}{\text{المقاومة D}} = \frac{\text{مقاومة محلول العينة}}{\text{المقاومة B}} \qquad (8 - 15$$



قنطرة و يتستون (Wheatstone Bridge) المستخدمة في المعايرات التوصيلية

نظراً لأن كل من قيم المقاومات B و C و D معلومة لذا يمكن حساب قيمة مقاومة محلول
ية من المعادلة (15 – 8). وفي المعايرات التوصيلية نجد أن خواص القطب وخاصة
لإستقطاب تسبب بعض المشاكل ولتلافي ذلك يستخدم بدلاً من التيار المباشر تياراً متردداً
ث يتغير اتجاه الأيونات في كل مرة يتغير فيها اتجاه التيار وبذلك يمنع حدوث الاستقطاب،

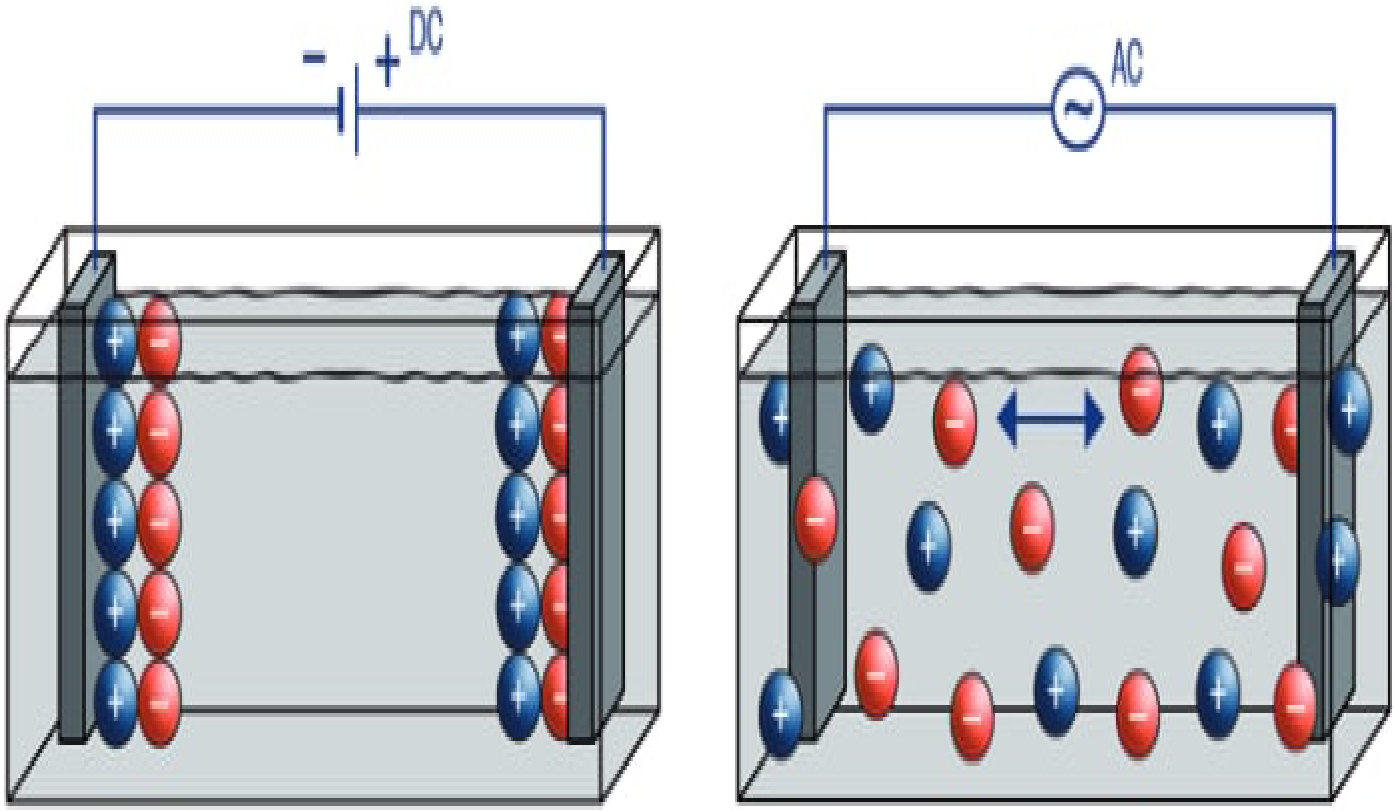
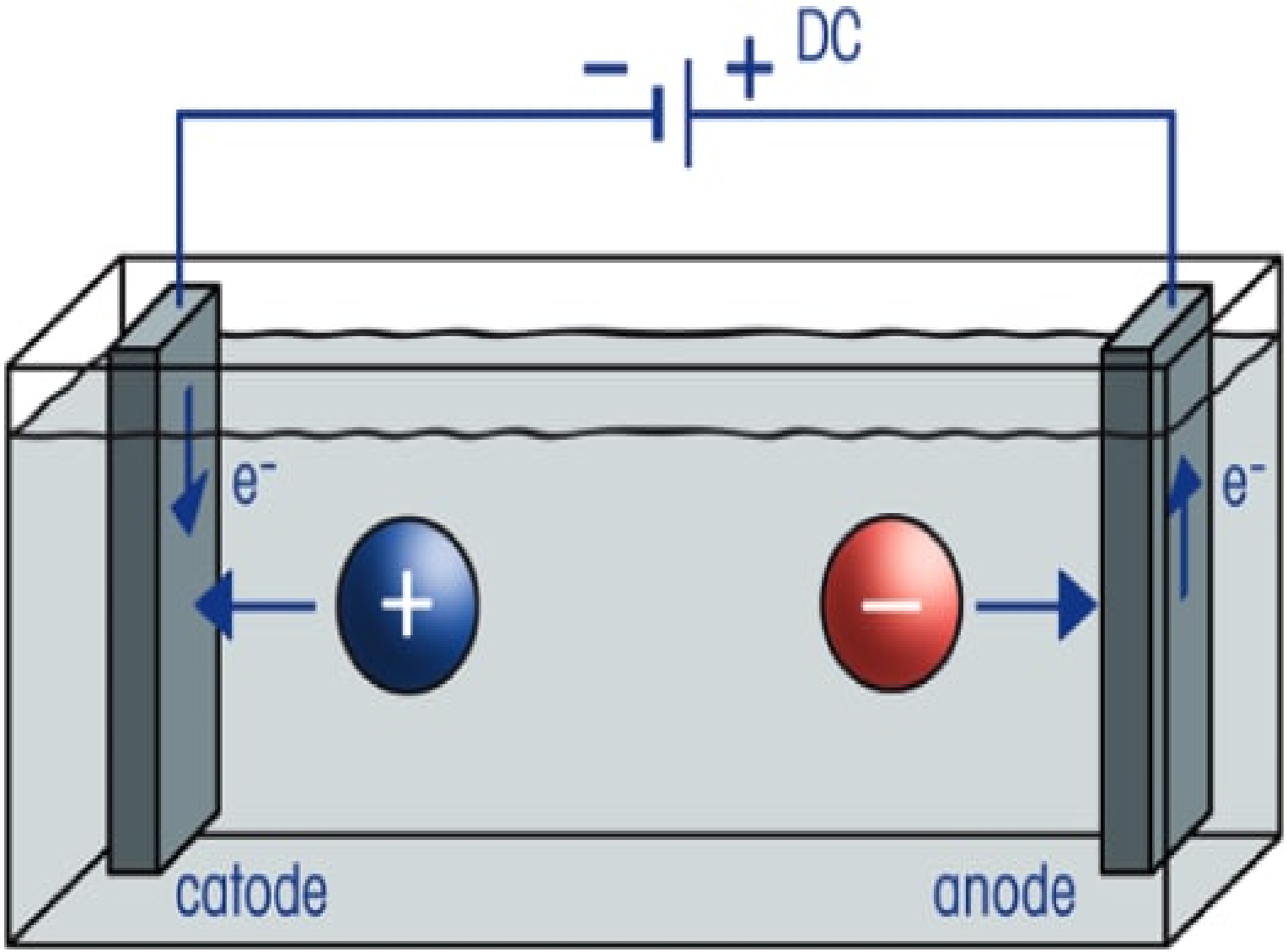


Figure 4: Different migration of ions when DC or AC is applied to the measuring cell

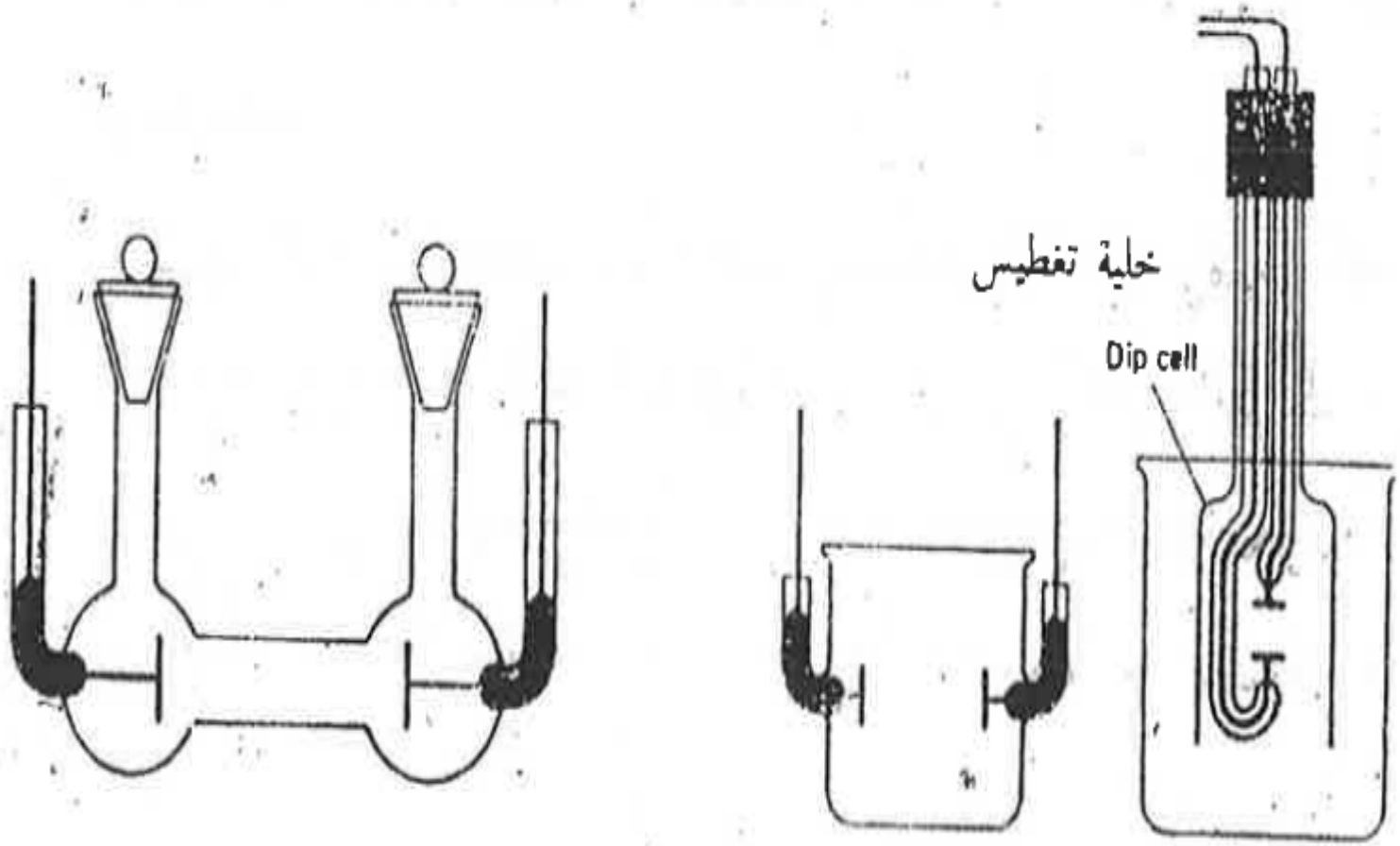

DC
e⁻
e⁻
catode
anode

خلية التوصيل Conductance Cell

خلية التوصيل عبارة عن هيكل مصنوع من زجاج البايركس (Pyrex) المقاوم يحتوي على قطبين بلاتينيين متجانسين ومثبتين جيدا بوضع هندسي ثابت. يتكون كل قطب من رقاقة بلاتين مساحتها حوالي (1) سنتمتر مربع، وتتصل كل رقاقة بسلك من البلاتين يتصل بدوره بسلك من فلز يمكن بواسطته وصل القطب الى قنطرة ويتستون. واعتياديا يطلى القطبان بأسود البلاتين Platinum black لزيادة فعالية سطحيهما وكذلك للمساعدة على تقليل الاستقطاب الناجم عن التيار المتناوب. وتعرف هذه الاقطاب بالاقطاب المبلتنة (Platinised electrods). يصف الشكل (3_12) بعض انواع هذه الخلايا شائعة الاستعمال لقياس التوصيل.

Conductivity measuring cells

خلية قياس التوصيلية



الشكل (12-3) : انواع من خلايا القياسات التوصيلية

خلايا جريان عابر Flow System

ينبغي ان تراعى الدقة عند استعمال خلية التوصيل بحيث لاتتبدل المسافة (d) بين القطبين ولايحصل تغير في مساحة الاقطاب (a)، ان مقدار النسبة ($\frac{d}{a}$) ثابت للخلية الواحدة ويعرف بأسم ثابت الخلية (Cell constant) ووحدته سم$^{-1}$، وهو مقدار ثابت لاتتغير قيمته بتغير محلول الالكتروليت. ان تعيين هذا الثابت يمكن من تحويل قيم التوصيل الى قيم التوصيل النوعي باستخدام المعادلة (12-4). وبالنظر لصعوبة قياس (d) و(a) للخلية بدقة متناهية، يتم تعيين ثابت الخلية بطريقة غير مباشرة تتلخص بتحضير محلول من كلوريد البوتاسيوم بتركيز معلوم دقيق وبدرجة حرارة معينة. ثم يقاس توصيل هذا المحلول (L)، بينما يستحصل التوصيل النوعي (K) للمحلول من جداول خاصة (الجدول 12-2 يمثل احداها). وبادخال قيم (L) (K) في المعادلة (12-4) نحصل على قيمة ثابت الخلية ($\frac{d}{a}$).

الجدول (2.12) : التوصيل النوعي ($S.cm^{-1}$) لمحاليل كلوريد البوتاسيوم

درجة الحرارة	محلول 1.00 مولاري	محلول 0.10 مولاري	محلول 0.01 مولاري
صفر	0.065176	0.0071379	0.00077364
18	0.097838	0.0111667	0.00122052
25	0.111342	0.0128560	0.00140877

في المحاليل ذوات التوصيل الواطيء يفضل استخدام خلية توصيل لها ثابت خلية صغير او بتعبير اخر ان تكون المساحة (a) كبيرة، بينما تكون المسافة (d) بين القطبين صغيرة. وللمحاليل ذات التوصيل العالي يفضل ان يكون ثابت الخلية كبيرا اذ ينبغي ان تكون المساحة صغيرة والمسافة بين القطبين كبيرة.

Table 1 Equivalent conductance of different ion types

Equivalent Conductance λ (25 °C, in H_2O, very high dilution)			
Cations	**[S*cm²/mol]**	**Anions**	**[S*cm²/mol]**
H^+	349.8	OH^-	198.6
Li^+	38.7	Cl^-	76.4
Na^+	50.1	HCO_3^-	44.5
NH_4^+	73.4	½ CO_3^{2-}	69.3
½ Mg^{2+}	53.1	NO_3^-	71.5
½ Ca^{2+}	59.5	½ SO_4^{2-}	80.0

١٥ – ١: خلية توصيل مملوءة بمحلول كلوريد البوتاسيوم الذي توصيله النوعي 0.01288 ohm^{-1} ومقاومته 48.3 ohm أوم احسب ثابت الخلية؟

$$K = L \times \frac{d}{a}$$

ثابت الخلية Q

$$L = \frac{1}{R}$$

$$Q = K R$$

$$= 0.01288 \times 48.3$$

$$= 0.622 \ cm^{-1}$$

مثال ١٥ ــ ٢: عند ملء الخلية في المثال السابق بمحلول 0.1N من كلوريد الكادميوم وجد أن المقاومة المقاسة تساوي 123.7 ohm أحسب التوصيل المكافيء لمحلول كلوريد الكادميوم؟

$$\Lambda = \frac{1000}{N} \times \frac{Q}{R}$$

Q ← ثابت الخلية

R ← المقاومة

N ← النرمز (مكافئات/لتر)

التوصيل

$$\Lambda = \frac{1000}{N} \times Q\,L \qquad L = \frac{1}{R}$$

$$= \frac{1000}{0.1} \times \frac{0.622}{123.7}$$

$$= 50.3 \ cm^2/eq \cdot ohm$$

مثال ١٥ – ٣: إذا كان التوصيل المكافيء لمحلول 0.0125 N من حمض الخل عند 25 درجة مئوية يساوى 14.4 فاحسب درجة تأين الحمض وثابت تأين الحمض؟

الحل: يقصد بالتوصيل المكافئ Λ قدرة المحلول على توصيل التيار الكهربائي، والمحلول حيث يزداد كلما زاد تخفيف المحلول حيث يزداد كلما زاد تخفيف التركيز

$$\Lambda = \frac{1000 \times K}{C}$$

ولذا نحسب درجة التأين من المعادلة التالية:

$$\alpha = \Lambda / \Lambda_0$$

حيث Λ التوصيل المكافئ للمحلول المطلوب في هذه الحالة و Λ_0 التوصيل المكافئ لذلك المحلول عند التخفيف اللانهائي يتم استخراجها من الجدول.

$$\Lambda_0 = \lambda^0_{H^+} + \lambda^0_{A^-}$$
$$= 350 + 40.9$$
$$= 390.9 \ cm^2/(eq.ohm)$$
$$\alpha = \frac{14.4}{390.9} = 0.0368$$

ويحسب ثابت اتزان الحامض

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$
$$K = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$
$$K = \frac{\alpha[HA] \times \alpha[HA]}{[HA] \times (1-\alpha)}$$
$$K = \frac{\alpha^2 [HA]}{(1-\alpha)}$$
$$= \frac{(0.0368)^2 \times 0.0125}{(1-0.0125)}$$
$$= 1.76 \times 10^{-5}$$

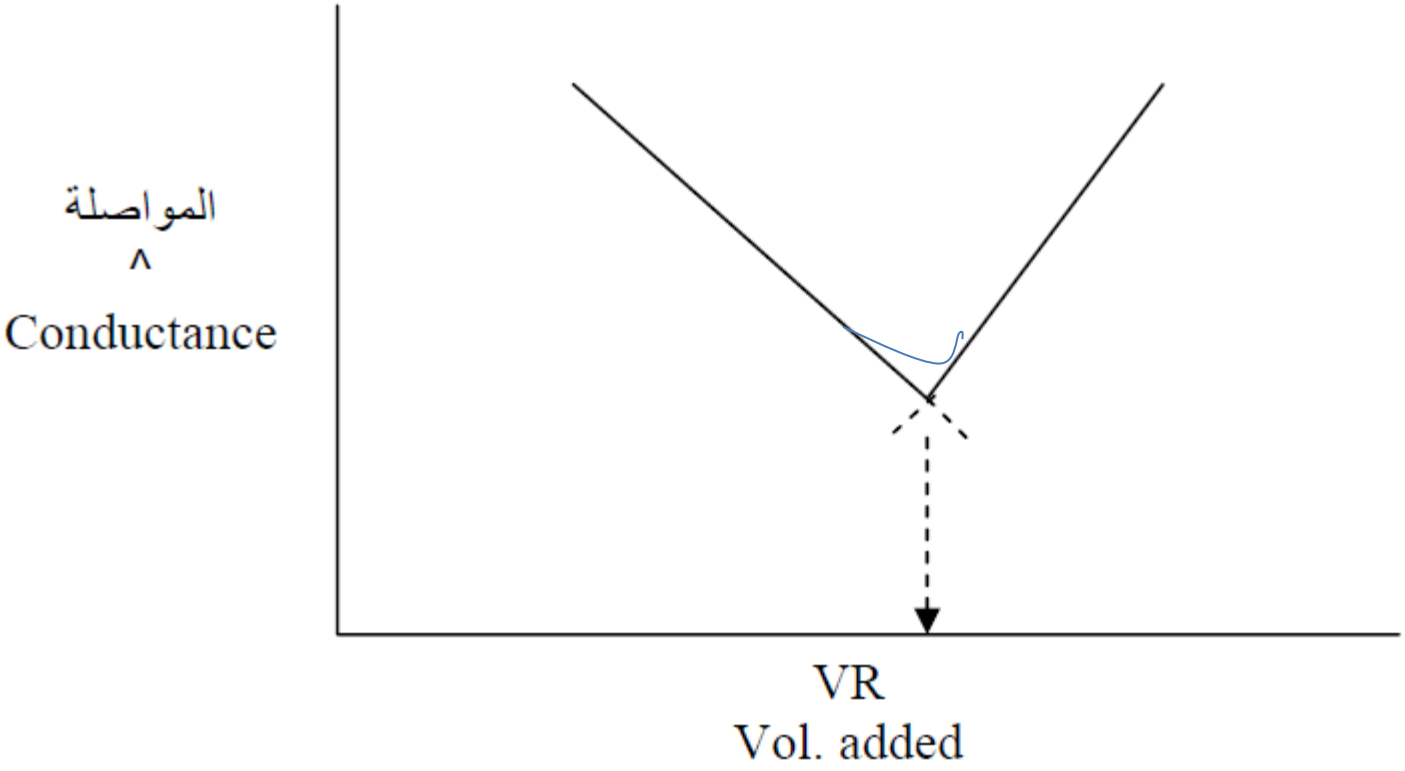
معايرات التوصيلية: Conductometric Titration

معايرات التوصيلية: Conductometric Titration

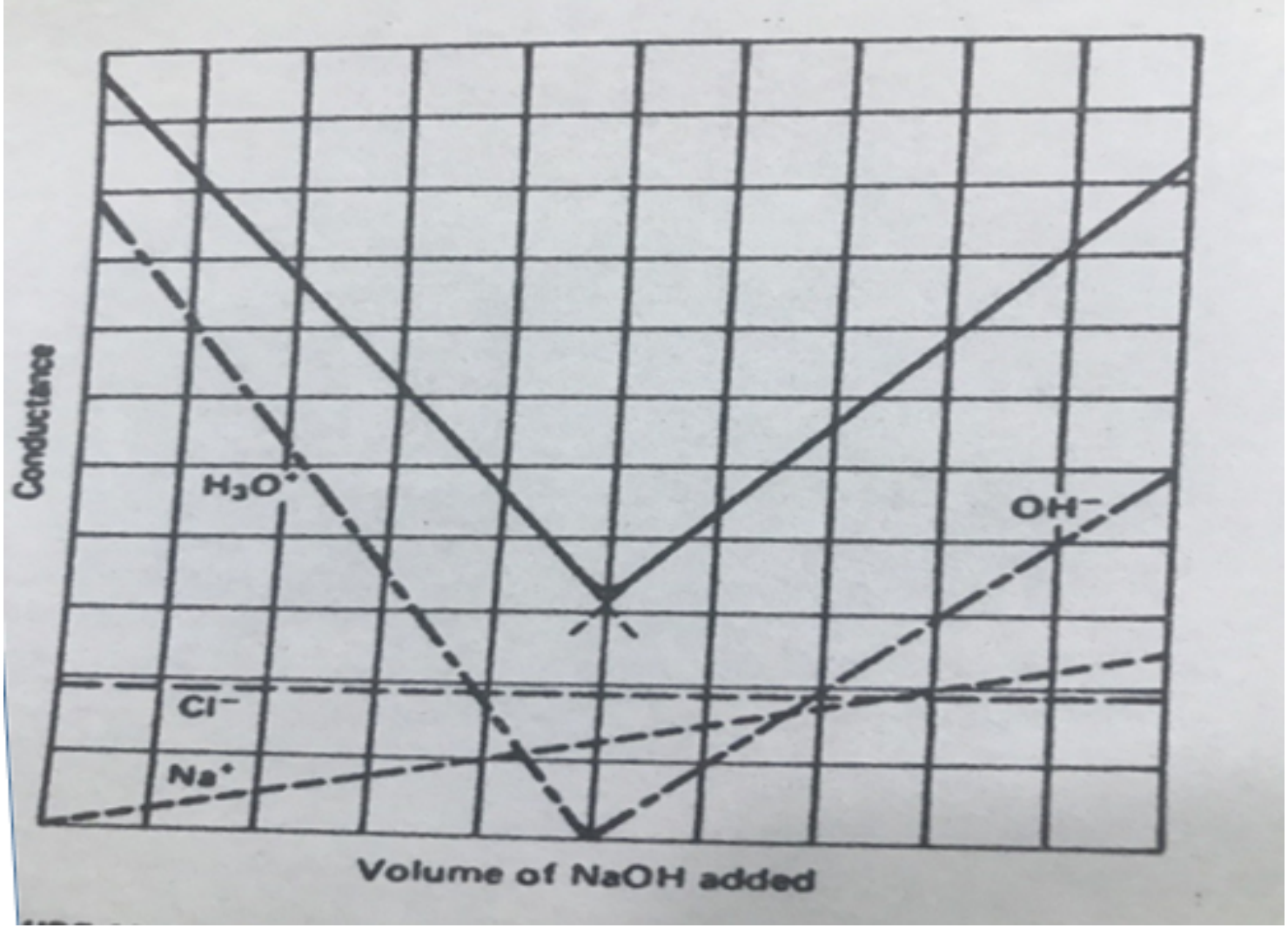
- تعطي القياسات التوصيلية طرقاً مناسبة لتعين نقاط النهاية في المعـ ايرات، يتطلـ ب قياسات كافية لتعريف منحنى المعايرة.
- يرسم منحنى بياني لبيـ ان المواصـ لة (Conductance) بدلالـ ة حجـ م المـ سمح (vol. of titrant added) ثم يتم استقراء (Extrapolation) الخطين المـ ستقيمين وتعتبر نقطة تقاطع الخطين نقطة التكافؤ.

فوائد معايرات التوصيلة (A advantages of conductometic titration)

- تحليل المحاليل المخففة.
- تحليل الأحماض والقواعد الضعيفة.
- تحليل مخاليط من الأحماض القوية والأحماض الضعيفة.



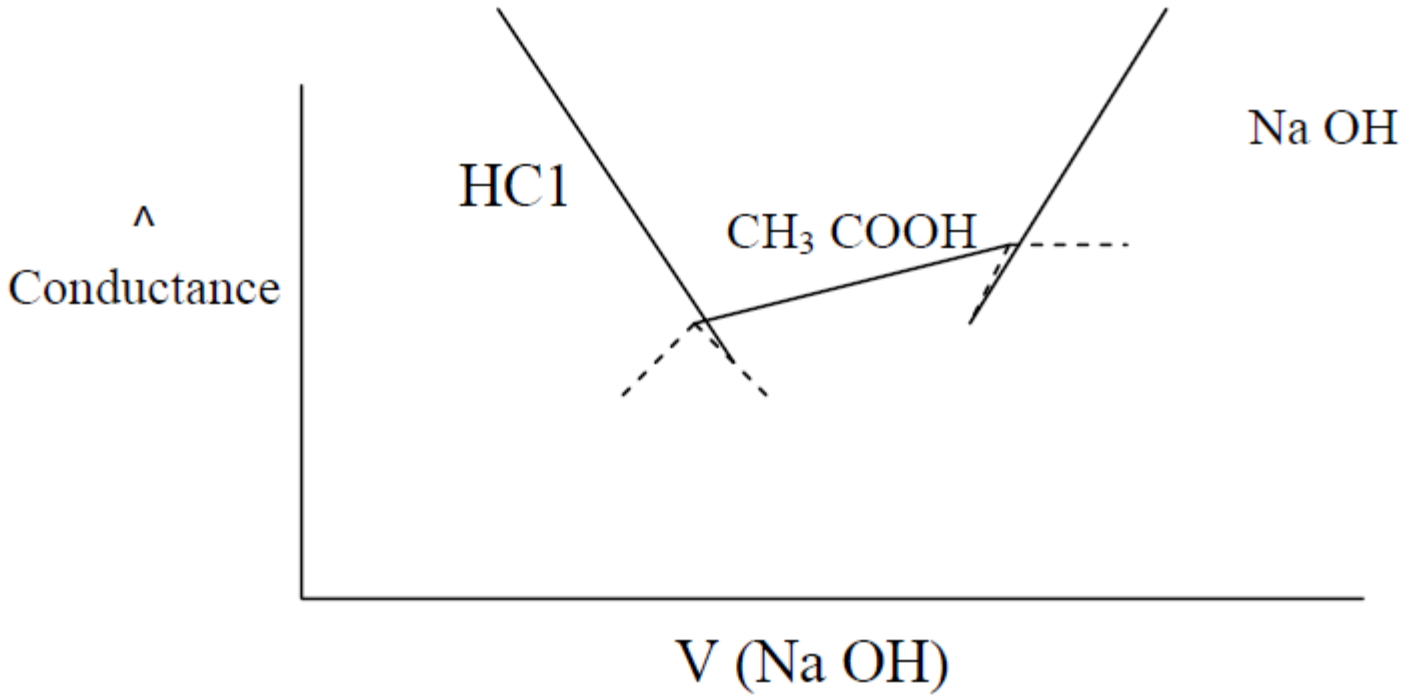
$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$$



C

حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم المضاف (مل)

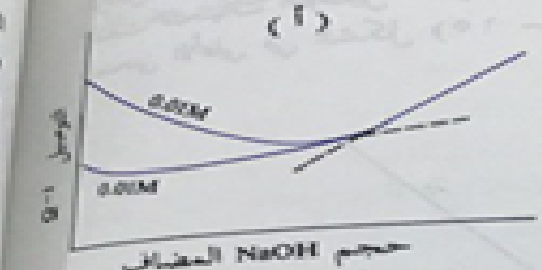
شكل ١٥ ــ ٣: منحنى المعايرة التوصيلية لحمض قوى بواسطة قاعدة قوية وذلك بعد التصحيح
ل التخفيف بضرب التوصيل المقاس في العامل $\frac{V + V'}{V}$ المألوف لدينا.

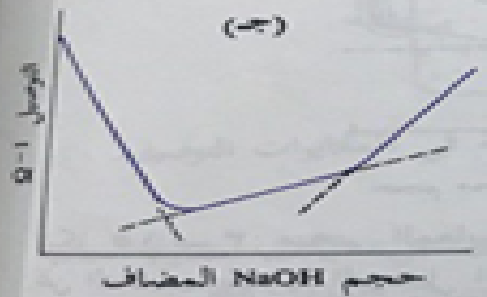


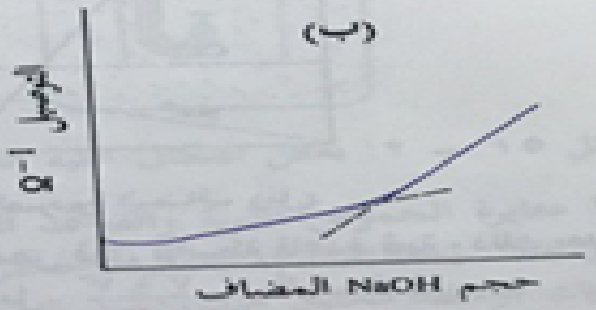
$$HC1 + NaOH \longrightarrow H_2O + NaCl$$

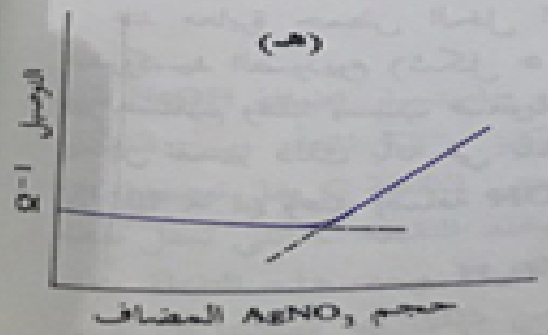
$$CH_3\,COOH + NaOH \longrightarrow CH_3\,COO^{-+}Na + H_2\,O$$

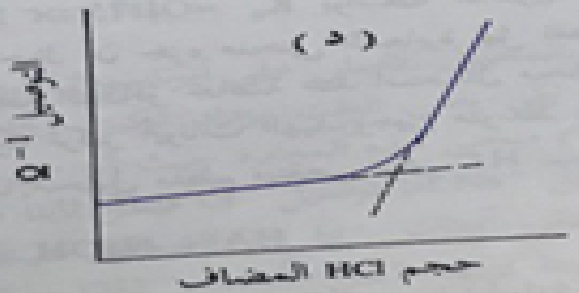
شكل ١٥ — ٤: منحنيات معايرات توصيلية نموذجية:
(أ) معايرة حمض الخل بواسطة هيدروكسيد الصوديوم.
(ب) معايرة حمض البوريك بهيدروكسيد الصوديوم.
(جـ) معايرة مخلوط من حمض الهيدروكلوريك وحمض الخل بهيدروكسيد الصوديوم.
(د) معايرة خلات الصوديوم بحمض الهيدروكلوريك.
(هـ) معايرة ملح كلوريد الصوديوم بنترات الفضة.











محاسن و عيوب المعايرات التوصيلية

ويمكن القول بشكل عام أن المعايرات التوصيلية غير مناسبة لتفاعلات الترسيب أو تلك التي تتضمن تكون مركب معقد لأن الأيونات المشتركة في هذه التفاعلات ذات توصيل منخفض مقارنة بتوصيل H^+ و OH^- (جدول ١٥ — ١) ويترتب على ذلك أن التغير في التوصيل أثناء المعايرة يصبح طفيفاً مما يؤدي إلى صعوبة تحديد نقطة التكافؤ، أما بالنسبة لتفاعلات الأكسدة والاختزال فلا يمكن متابعتها عن طريق قياس التوصيل لأن تركيز H^+ والأيونات الأخرى الموجودة في المحلول background concentration عال بحيث يغطى على أي تغير في توصيل أيونات التفاعل.

من مزايا المعايرات التوصيلية أنه لا يشترط أن يكون التفاعل تاماً كما أنها تناسب المحاليل المخففة إلا أن مصداقيتها تقل مع زيادة التركيز الالكتروليتي للمحلول، لأن تأثير إضافة الكاشف في هذه الحالة على مقاومة المحلول (ذو القوة الأيونية العالية جداً) قليل جداً، أما دقة هذه المعايرات فهي في حدود 0.5 – 1.0 % أو أفضل إلا أنه يجب تثبيت درجة الحرارة للحصول على نتائج دقيقة.

١٥ ــ ٥ معايرات أخرى :

يمكن متابعة معايرات الترسيب أو تلك التي تتضمن تكون مركب معقد عن طريق قياس التوصيل، والشكل (١٥ ــ ٤ هـ) يمثل منحنى معايرة كلوريد الصوديوم بواسطة نترات الفضة ويلاحظ أن التوصيل يقل قبل نقطة التكافؤ نظراً لترسب أيون الكلوريد على هيئة AgCl وعلى

الرغم من استبدال هذا الأيون المترسب بكمية مكافئة من أيون NO_3^- إلا أن توصيل Cl^- أكبر من توصيل NO_3^- ولهذا تكون المحصلة نقص بسيط في التوصيل الكلي للمحلول، وبعد نقطة التكافؤ يزداد التوصيل بشكل واضح نظراً لزيادة تركيز كل من Ag^+ و NO_3^-.

(12-5-1) منحني التوصيل - تركيز الالكتروليت:

تظهر معظم محاليل الالكتروليت القوية علاقة خطية في قابلية التوصيل مع زيادة تركيزها لغاية (10-20) بالمائة وزنا كما توضحه الامثلة الواردة في الشكل (12-4). ضمن هذا المدى فقط يمكن ايجاد تركيز مجهول لنفس الالكتروليت تحت درجة الحرارة ذاتها باعتباره يمثل منحني تدريجي لعلاقة التوصيل بالتركيز. اما في التراكيز الاعلى فتمر التوصيلية خلال نهاية عظمى بسبب من قوى بين - الايونية (Interionic-forces) التي تعيق حرية حركة الايونات خلال المحلول. ان هذه الطريقة قليلة الاستخدام في ايجاد التركيز.

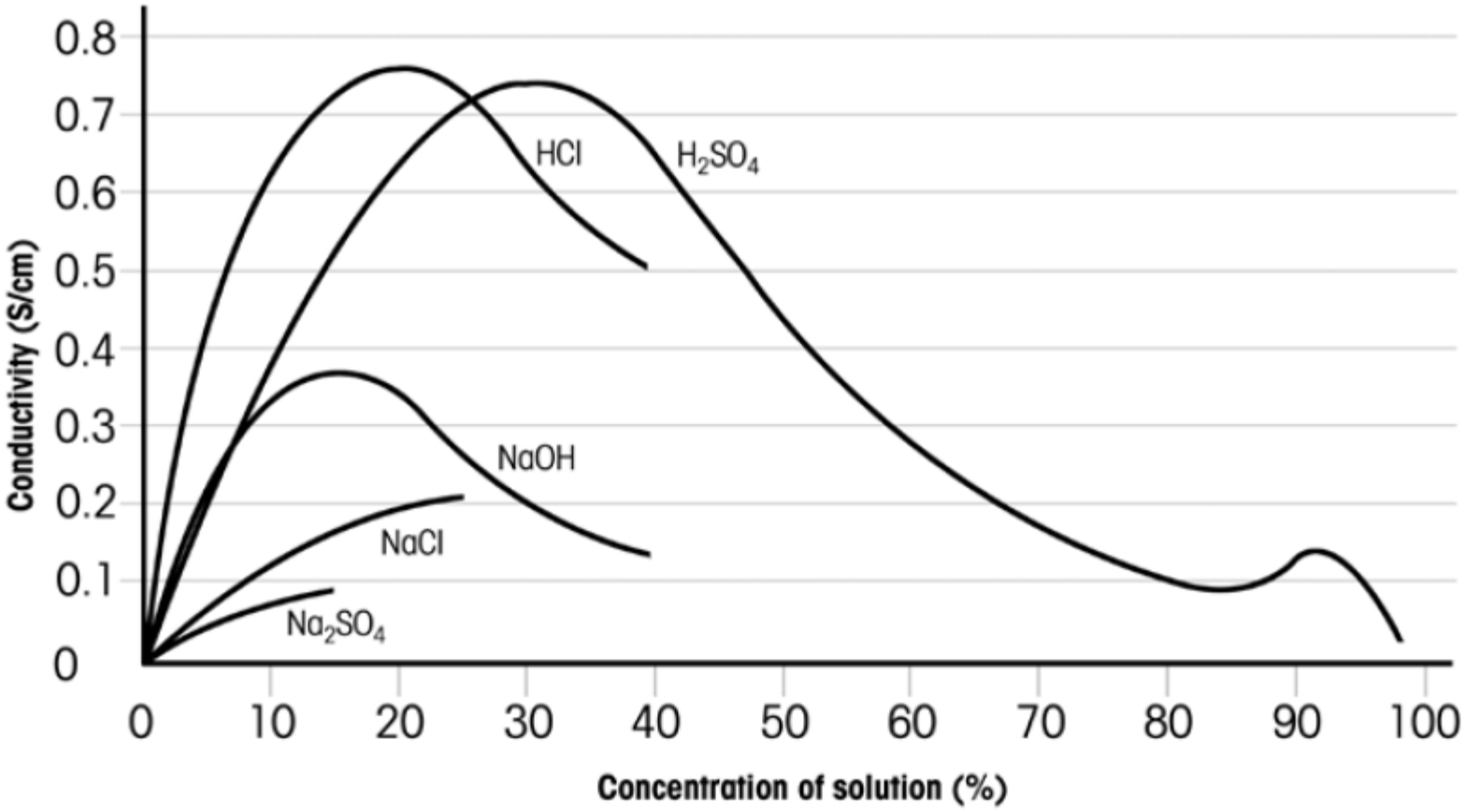
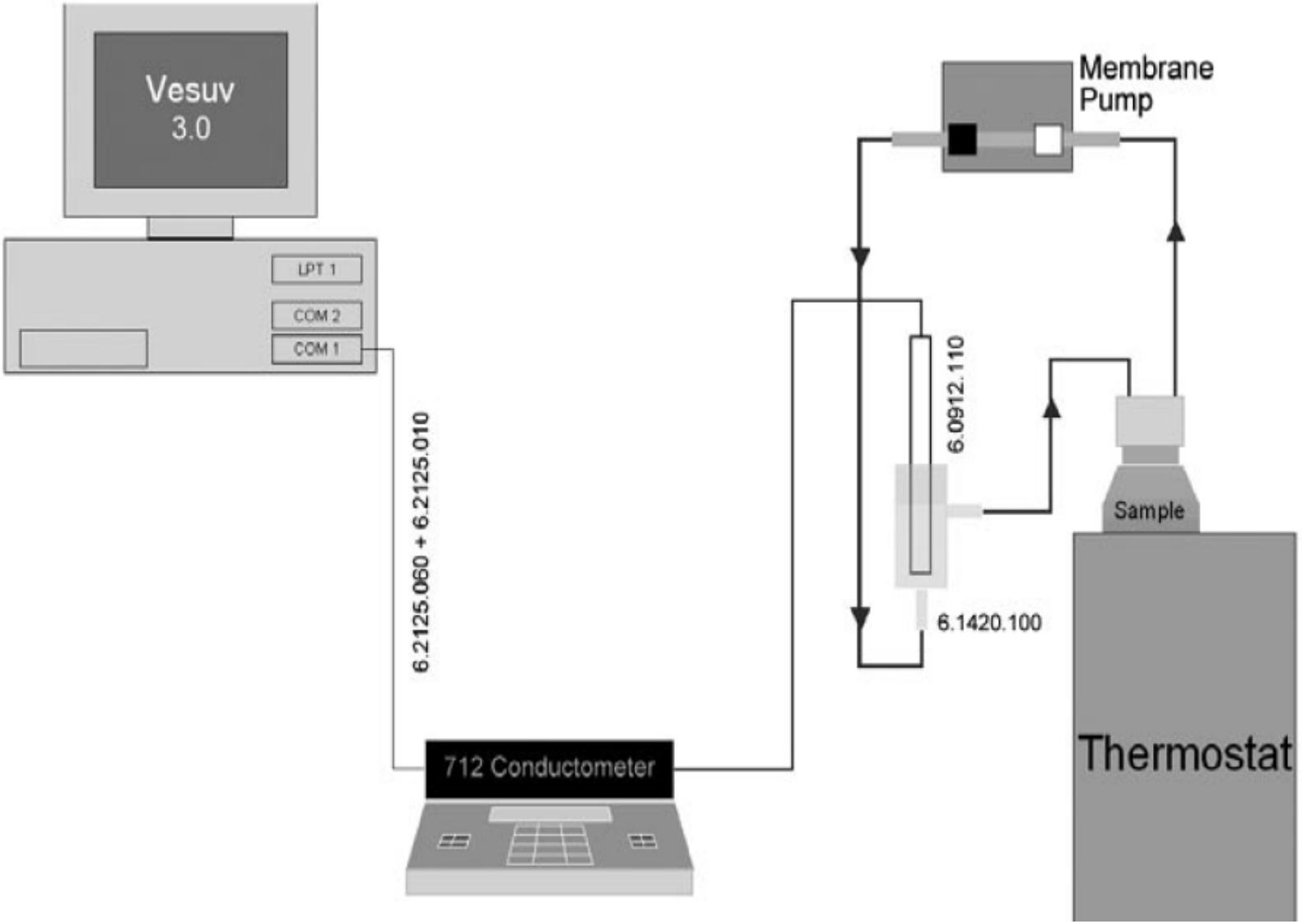


Figure 13: Conductivity versus concentration curves of different electrolytes


Vesuv
3.0
LPT 1
COM 2
COM 1
6.2125.060 + 6.2125.010
712 Conductometer
Membrane
Pump
6.0912.110
6.1420.100
Sample
Thermostat

تطبيقات قياسات المواصلة المباشرة

تعاني قياسات المواصلة من تخلف في الانتقائية بسبب مشاركة جميع الفصائل التي تحمل شحنة في المواصلة الكلية للمحلول. من ناحية اخرى، فان الحساسية العالية لطريقة العمل تجعلها اداة تحليلية مهمة في تطبيقات معينة. كما لاحظنا سابقاً، من الاستعمالات المهمة لهذه الطريقة تعين نقاوة الماء المقطر او الماء المزالة ايوناته deionized water. المواصلة النوعية للماء النقي هي حوالي $10x5^{-8}$ أوم$^{-1}$ سم$^{-1}$. تزيد الشوائب الايونية القليلة جداً مواصلة الماء الى الضعف او اكثر.

تستخدم ايضاً قياسات المواصلة في تعيين تراكيز المحاليل الحاوية على الكتروليت قوي واحد مثل محاليل الحوامض او القواعد الشائعة. يلاحظ زيادة خطية تقريباً في المواصلة مع التركيز في المحاليل الحاوية على 20% بالوزن مذاب. تستند التحاليل على منحنيات المعايرة المسبقة.

تستخدم ايضاً قياسات المواصلة بكثرة لقياس ملوحة ماء البحر.

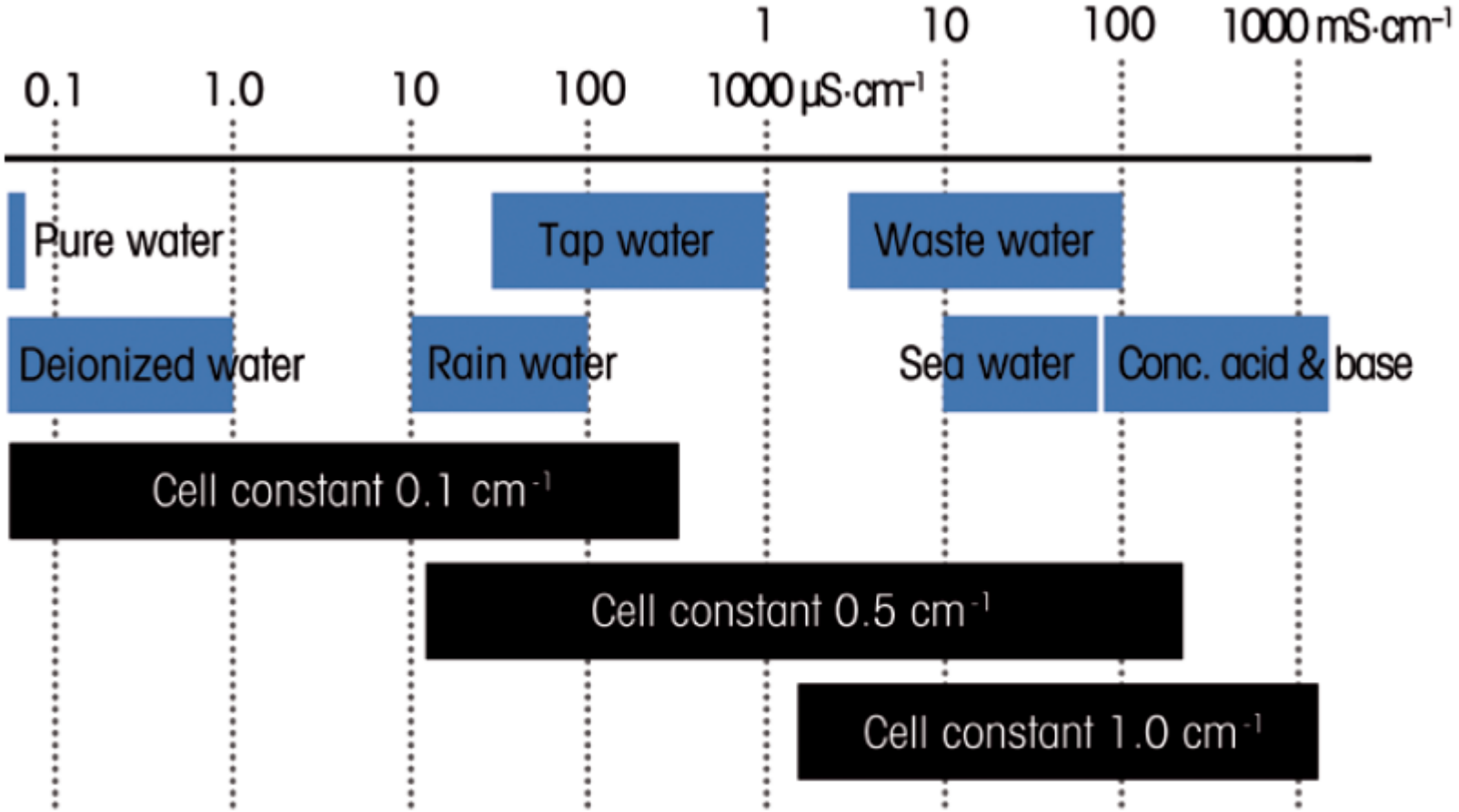


Figure 8: Set of samples and recommended cell constants