Coductometry

قياسات التوصيل الكهربائي

- هي مقياس لقابلية المحلول على ايصال التيار الكهربائي عند وضع قطبين (متضادة او متعاكسة الشحنة) موصولة في مجال كهربائي ، سوف يمر تيار كهربائي بين القطبين نتيجة حركة الايونات نحو القطب المعاكس لشحنتها حيث تحمل الالكترونات خلال المحلول بواسطة الايونات الموجبة و السالبة و تنتقل الايونات الموجبة نحو الكاثود لتكتسب الالكترونات بينما تنتقل الايونات السالبة نحو الانود لتعطيه الالكترونات و بهذا ينتج عنها مرور تيار من الالكترونات خلال المحلول ، اي ان قياسات التوصيل الكهربائي ليست انتقائية و لهذا تكون تطبيقاتها محدودة .

- يتاثر التوصيل الكهربائي بالعوامل الاتية :

١. شحنة الايون : و تكون علاقة طردية .

٢. سرعة حركة الايون : و تعتمد على :

❖ درجة الحرارة : تزداد سرعة حركة الايونات بزيادة درجة حرارة المحلول و بالتالي زيادة التوصيل الكهربائي ، و الذي يزداد بمقدار ٢% عند زيادة درجة الحرارة درجة مئوية واحدة .

❖ اللزوجة : يقل التوصيل الكهربائي عند زيادة لزوجة المحلول بسبب بطء سرعة حركة الايونات .

❖ التركيز : التوصيل الكهربائي هو مساهمة جميع الايونات في المحلول و يتناسب التوصيل الكهربائي طرديا مع التركيز الى حد معين ثم يثبت او يقل عند زيادة التركيز بسبب التجاذب الايوني البيني inter – ionic attraction و الذي يعيق حركة الايونات في المحلول .

❖ حجم الايون : عندما يكون حجم الايونات كبيرا تكون سرعة حركة الايونات ابطا و يقل التوصيل .

- قانون اوم و الوحدات :
- تخضع المحاليل الموصلة الى قانون اوم ohms law و الذي ينص على ان التيار I الذي يمر بين قطبين مغمورين في محلول الكتروليتي عند جهد ثابت E يتناسب عكسيا مع مقاومة R المحلول الالكتروليتي .
- I=E/R
- I= التيار (امبير) ، E=الجهد او الفولتية (فولت) ، R=المقاومة (اوم)
- L=1/R
- L=التوصيل الكهربائي
- و ان وحدات التوصيل هي مقلوب المقاومة (1/ohm، ١/اوم) او عكس كلمة الاوم (مو mho) و هو ما يسمى سمنس S، Siemens و هو متفق عليه عالميا .
- يتناسب (يعتمد) التوصيل طرديا مع المساحة السطحية للاقطاب (a، سم^{٢})و عكسيا مع المسافة بين القطبين (d، سم)

: Kappa (K)

هو التوصيل النوعي للمحلول specific conductance و يسمى ايضا التوصيلية conductivity و تكون وحدات التوصيل النوعي هي (مو/سم ، سيمنس/سم ، $ohm^{-1}. cm^{-}$) و لان محاليل قليلة تعطي توصيلية اعلى من واحد سيمنس/سم (s/cm) و لهذا تستخدم وحدات اصغر مثل مايكرو مو/سم ، اي مايكروسيمنس/سم

- ثابت الخلية (ثيتا θ او K_{cell}) و يقاس بوحدات cm^{-1} و يكون مقدار ثابت لاي زوج من الاقطاب (او خلية التوصيل) و يقدر نظريا من مساحة القطب و البعد بين القطبين و عمليا من قياس محلول معلوم التوصيل الكهربائي .

$K=L\theta$ او $K=L*d/a$

ان خلية التوصيل ذات القيمة الصغيرة للثابت θ مثلا 0.1 تعني ان القطب له مساحة سطحية كبيرة مع كفاءة قياس عالية و يستخدم لقياس المحاليل ذوات التوصيلية القليلة او المقاومة العالية اما الخلايا ذوات قيمة كبيرة للثابت يكون العكس تماما حيث تستخدم لقياس المحاليل ذوات التوصيلية العالية او المقاومة القليله و تكون مساحة القطب السطحية صغيرة .

يعتمد التوصيل على التركيز ، و عند ادخال التركيز يسمى التوصيل المولاري molar conductivity او التوصيل المكافئ equivilant conductivity: و هو توصيل مكافئ غرامي واحد من المذاب الموجود بين قطبين المسافة بينهما ١ سم.

و بما ان وحدات التركيز هي (مول/لتر)و ان وحدات ثابت الخلية او a او d هو (سم) ، لهذا يدخل عامل ١٠٠٠ لتحويل اللتر الى (سم^{٣}) و تصبح العلاقة :

$$\Lambda=1000.K/C$$

و بتعويض عن k تكون العلاقة كما يلي :

$$\Lambda=(1000.L.\theta)/C$$

و تكون وحدات القياس هي :

(سيمنس.سم^{٢}/مول ، $S.cm^2/mol$)

❖ان توصيلية المحلول هي حاصل جمع توصيلية كل من الايونات السالبة والموجبة عند التخفيف اللا نهائي

- $\Lambda_0 = \lambda_{0+} + \lambda_{0-}$
- $\lambda_{0+} + \lambda_{0-}$ =التوصيل الايوني المكافئ للايون السالب والموجب ويقاس بوحدات **(سيمنس.سم^2/ مكافئ** **S.cm^2/equiv.**) عند التخفيف الى ما لا نهائية.

- اذا التوصيلية الايونية المكافئة صفة مميزة للايونات حيث تعطي معلومات كمية تخص مقدار عطائها للقياسات التوصيلية حيث تعتمد قيمتها الى حد ما على التركيز الايوني الكلي للمحلول ، حيث تزداد بزيادة التركيز.

- تصنع اقطاب خلية القياس من البلاتين المطلي بطبقة اسفنجية خشنة من البلاتين الاسود للاسباب الاتية :

١. زيادة المساحة السطحية a ، ولزيادة كفاءة الخلية

٢. اعطاء مقاومة جيدة للخلية

٣. اختزال تأثير الاستقطاب الذي يحصل نتيجة مرور التيار بين القطبين

- من محددات استخدام طرائق القياس التوصيلية :

١. المحاليل القاعدية القوية والمحاليل ذوات التركيز العالي تهاجم وتلوث الاقطاب

٢. يجب اجراء القياسات التوصيلية الواطئة (مثل الماء عالي النقاوة) في جو خالي من ثاني اوكسيد الكربون لانه يذوب في الماء ويزيد التوصيلية الى ٠.٨ µS/cm بدلا من ٠.٠٥٥ µS/cm

- في المحاليل ذوات الدقائق الاحادية يمكن حساب التركيز من العلاقة بين التوصيلية والتركيز ، اما محاليل خليط المواد فلا يمكن حساب تركيز المادة المنفردة او الايون المنفرد لأنها طريقة غير تخصصية لا يمكنها التمييز بين توصيلية الايونات

- **التسحيحات التوصيلية : conductometric titration**

- تستخدم طريقة قياس التوصيلية الكهربائية لمتابعة عمليات التسحيح اعتمادا على الفرق في التوصيلية بين المحلول الاصلي ومحاليل الكواشف المضافة ونواتج التفاعل ، تطبق هذه التسحيحات الى انواع مختلفة من التسحيحات والتي هي تسحيحات حامض-قاعدة ، تسحيحات اكسدة واختزال ، تسحيحات تكوين معقدات و التسحيحات الترسيبية وليس ضروريا معرفة قيمة ثابت الخلية لان القيم نسبية

❖ منحني التسحيح التوصيلي conductometric titration curve : هو العلاقة بين حجم الكاشف المضاف وقيم التوصيلية المقاسة ومن خلال الرسم البياني نوجد نقطة التكافئ ويعتمد شكل المنحني على قوة الحامض وقوة القاعدة المضافة ايضا ويتباين تبعا لذلك

❖ شروط اجراء التسحيحات التوصيلية

١. ثبات درجة الحرارة لأن التوصيلية تزداد بنسبة ٢% بزيادة درجة مئوية واجدة

٢. لا تكن هناك تفاعلات على سطح الاقطاب

٣. حصول تغير في الحجم عند اضافة الكاشف ويقل التركيز وتقل التوصيلية و يؤدي اللي ضهور خطوط تسحيح غير مستقيمة وللتخلص منها يستخدم كاشف ذو تركيز عالي او اجراء تصحيح للقيم التوصيلية ، اي تضرب في معامل التخفيف