

المعايرة بالناقلية

مقدمة :

تعتمد طريقة التحليل بالناقلية الكهربائية على حركة الأيونات في المحاليل الإلكتروليتية فيه حيث تتحرك عشوائياً وبصورة مستمرة، إلا أن هذه الحركة لا تؤدي إلى انتقال المادة من جزء إلى آخر في المحلول إذا كان التركيز متساوياً عند جميع أجزاء المحلول وذلك لأنه لأي عدد من الأيونات تتحرك في اتجاه معين سيكون هناك عدد مكافئ كهربائياً يتحرك في عكس الاتجاه لذلك فإن محصلة الحركة الأيونية ستكون معدومة .

هذا بالطبع في غياب أي فرق جهد كهربائي يؤثر في المحلول أما في حالة وجود فرق جهد كهربائي بين قطبين داخل المحلول فإن الأيونات تتأثر بقوة توجه تلك الأيونات نحو الأقطاب المخالفة لها بالشحنة.

بذلك تبدأ الأيونات في التدفق نحو الأقطاب وهذا ما يسمى بالتوصيل أو النقل Conduction ، إذ تتأثر قدرة الأيونات على التوصيل أو النقل الكهربائي بنسبة المجال الكهربائي المؤثر وكمية التيار المار عبر المحلول.

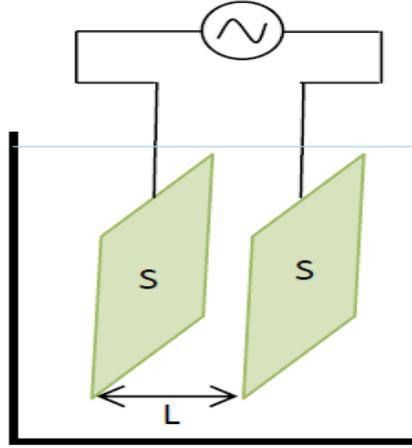
الناقلية الكهربائية :

يعتبر التحديد التجريبي لصفات المحاليل الكهروليتيية من حيث قدرتها لنقل التيار الكهربائي ذا أهمية بالغة لاسباب عدة اهمها :

- 1- يصبح من الممكن دراسة اثر قوى التجاذب و التدافع بين الشوارد و من ثم دراسة محيط الشاردة
- 2- قيم الناقلية يمكن استغلالها لقياس قابلية انحلال الاملاح شحيحة الذوبان و تحديد ثابت الذوبان للاحماض و الاسس الضعيفة كذلك قواعد طرق المعايرة بالناقلية

ملاحظة :

ان مقاومة عينة في محلول كهروليتي تعرف بنفس الاسلوب الذي تعرف به النواقل المعدنية .



رسم تخطيطي لخلية قياس الناقلية

وصف خلية قياس الناقلية : تتألف من صفيحتين متوازيتين مساحة كل منهما S ، البعد بينهما l متصلتين بمولد للتوتر المتناوب .

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S}$$

حيث :

R : مقاومة المحلول بين القطبين وحدتها Ohm رمزا (Ω)

ρ : المقاومة النوعية او الممانعة (Ω.m)

l : البعد بين الصفيحتين (m)

S : مساحة القطبين (m^2)

يسمى مقلوب المقاومة بالناقلية وحدتها (Ω^{-1}) تشريفا للعالم سيمنس "Siemens" تعطى بوحدة (S) نسمي ثابت الخلية الثابت K حيث :

$$K = \frac{S}{L}$$

حيث: (m) , L (m) , K (m²) S

الناقلية النوعية :

كذلك مقلوب المقاومة النوعية يسمى بالناقلية النوعية يرمز لها بالرمز X وتعطى بالعلاقة :

$$X = \frac{1}{\rho}$$

وحدها ($S \cdot cm^{-1}$) كذلك تعطى بالعلاقة :

$$X = \frac{l}{S} \cdot \frac{1}{R}$$

المقدار $\frac{l}{S}$ يعتبر دائما ثابتا اثناء اجراء العمليات التجريبية في نفس الخلية يعبر عنه بالثابت K وحدته (m^{-1}) فتصبح العبارة

$$X = \frac{K}{R}$$

الناقلية المكافئة :

تتغير الناقلية النوعية تغيرا كبيرا بتغير درجة الحرارة ، التراكيز المكافئة لمختلف الكهروليونات ناقلية مختلفة ، لذلك ادخل في الكيمياء الكهربائية مفهوم الناقلية المكافئة و يرمز لها بالرمز Λ و تعرف على انها الناقلية النوعية للمحلول المحصور بين قطبين يبعدان عن بعضهما مسافة (1cm) و ذوي مساحة متساوية و تقدر بمقدار يحقق احتواء المحلول المحصور بينهما على مكافئ غرامي واحد حسب العلاقة

$$\Lambda = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = X \frac{S \cdot l}{l^2} = X \frac{V}{l^2}$$

من اجل $X = 1cm$

فان العلاقة تكتب :

$$\Lambda = XV$$

وحدها ($S m^2$)

من اجل محلول يحوي مكافئ غرامي واحد فان $C = \frac{1}{V}$

الناقلية المكافئة تعطى: $\Lambda = \frac{X}{C} (Sm^{-1} eq \cdot g^{-1} \cdot l)$

و عندما يعبر عن وحدة الحجم (m^3) فان الناقلية المكافئة تعطى:

اثر التركيز على التوصيل المولي :

عند ثبات درجة الحرارة والضغط وطبيعة الكهروليت يبقى العامل الأكثر تأثيراً هو تغير تركيز المحلول بالزيادة أو النقصان.

الجدول 1 :

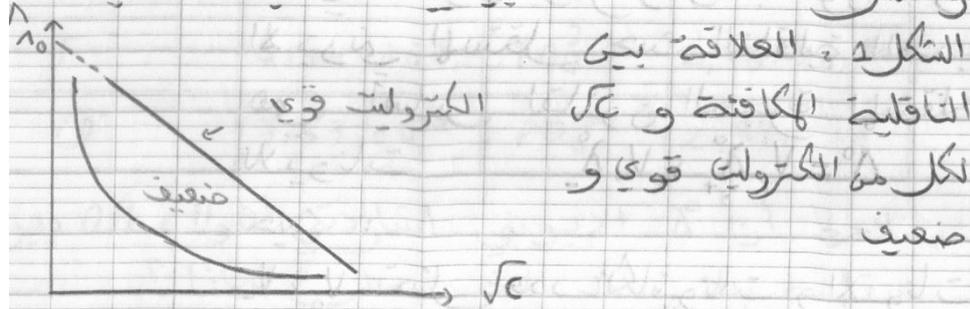
يوضح علاقة التركيز بالتوصيل المولي لبعض الكهروليات :

Molarity	$\Lambda \times 10^3 \text{ (}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$				
	HCl	NaCl	AgNO ₃	ZnSO ₄	HAc
$5 \cdot 10^{-3}$	422,7	124,5	131,4	242,8	-
10^{-3}	421,4	123,7	130,5	229,8	48,63
$5 \cdot 10^{-3}$	415,8	120,7	127,2	191,0	22,6
10^{-2}	412,0	118,5	124,8	169,8	16,2
$2 \cdot 10^{-2}$	407,2	115,8	121,4	148,4	11,57
$5 \cdot 10^{-2}$	399,1	111,1	115,2	122,4	7,37
10^{-1}	391,3	106,7	109,1	105,2	5,20

من المتوقع ان زيادة التركيز يؤدي الى زيادة الايون
ومما لم زيادة التوصيل الكهربائي الا ان النتائج
التجريبية في الجدول السابق تؤكد عكس ذلك
- لقد تمكن العالم كولراوش بتجارب عديدة

وضع علاقة تجريبية بين الناقلية المكافئة و
التركيز حسب العلاقة : $\Lambda = \Lambda^0 + K\sqrt{C}$

و تمثل هذه العلاقة بيانيا Λ^0 قيمة حدية



عند التركيز المخفف تعطى منحنيات متشابهة

تستج نوعان من السلوكيات :

1- الكهروليات القوية : تعطى مستقيمات خطية

2- الكهروليات الضعيفة : لا

* عند السكوال المستقيم لدرجة التخفيف الانتهائي نحو

على ناقلية المكافئة الخدية Λ^0

كما استطاع Kohlrausch ان يثبت ان عند التخو

الانتهائي فان الناقلية المولية للكتروليت تتألف

الناقلية المولية للكاثيونات والناقلية المولية
للايونات مما يتفقد أنه عند التخفيف النهائي
فإن الأيونات تكون متباعدة عن بعضها
البعض وتكون قوى التأثير المتبادل معدومة
من الناحية العملية وبالتالي فإنه الأيونات
تتحرك بحرية في المحلول ولهذا السبب
سمي قانون لولراوش بقانون **التوصيل**

الايوني المستقل حيث الناقلية الحدية Λ_0
هي أساس لقانون الهجرة المستقلة
للايونات

$$\Lambda^0 = \nu_+ \lambda_+^0 + \nu_- \lambda_-^0$$

حيث ν_+ ، ν_- تمثل عدد الكاثيونات والايونات في
المحلول ، λ^0 ، ناقلية ايونية .

تعريف

الناقلية المكافئة للكهروليت عند التخفيف
الانتهائي هي مجموع اسهامات الايونات
للكهروليت $\Lambda = \sum \lambda_i$ و $\Lambda^0 = \lim_{c \rightarrow 0} \Lambda$
حيث λ_i : الناقلية الحدية المولية .
وإذا كان $\lambda_i = z_i \lambda_i^0$ ، $z_i = 10^{-3} \alpha$ ، $\Lambda = 10^{-3} \alpha$
حيث z_i عدد الشحنات بالقيمة المطلقة .

Ion	$\lambda^\circ (\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1})$	Ion	$\lambda^\circ (\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1})$
H_3O^+	$3,5 \cdot 10^{-2}$	Br^-	$7,81 \cdot 10^{-3}$
Na^+	$5,01 \cdot 10^{-3}$	I^-	$7,70 \cdot 10^{-3}$
K^+	$7,35 \cdot 10^{-3}$	NO_3^-	$7,14 \cdot 10^{-3}$
NH_4^+	$7,34 \cdot 10^{-3}$	CH_3CO_2^-	$4,09 \cdot 10^{-3}$
OH^-	$1,99 \cdot 10^2$	SO_4^{2-}	$1,6 \cdot 10^{-2}$
F^-	$5,54 \cdot 10^{-3}$	PO_4^{3-}	$2,78 \cdot 10^{-2}$
Cl^-	$7,63 \cdot 10^{-3}$	PO_4^{3-}	$2,784 \cdot 10^{-2}$

نلاحظ أن λ° الأيونات لساربتى لـ H_3O^+ ، OH^- كبيرة مقارنة بالأيونات الأخرى على ماذا؟

سؤال : احس ناقلية محلول من NaCl بتركيز 10^{-2}M عند $T = 25^\circ \text{C}$ ؟

$$\Lambda = 10^{-3} \frac{\chi}{c} \Rightarrow \chi = 10^3 \text{ S.C} \cdot \lambda_i^\circ$$

$$\chi = 10^3 \cdot 10^{-2} [(5,01 \cdot 10^{-3} \cdot 1) + (7,63 \cdot 10^{-3} \cdot 1)]$$

$$\chi = 12,64 \cdot 10^{-2} \text{ S.Cm}^{-1}$$

$$\Lambda = 10^{-3} \cdot \frac{12,64 \cdot 10^{-2}}{10^{-2}} \Rightarrow \Lambda = 12,64 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2$$

ومن التطبيقات المباشرة مساهم الأيونات عند التخفيف النهائي هو استخراج الناقلية المكافئة للكهروليتات الضعيفة

مثال :

احسب $\Lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COOH})$ من العلم ان :

$$\Lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,0091 \text{ S m}^2$$

$$\Lambda^\circ(\text{HCl}) = 0,04262 \text{ S m}^2$$

$$\Lambda^\circ(\text{NaCl}) = 0,01265 \text{ S m}^2$$



من المعادلة

$$\Lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) = \Lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COONa}) + \Lambda^\circ(\text{HCl}) - \Lambda^\circ(\text{NaCl})$$

$$= (0,0091) + (0,04262) - 0,01265$$

$$\Lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,03907 \text{ S m}^2$$

الحركة الأيونية :

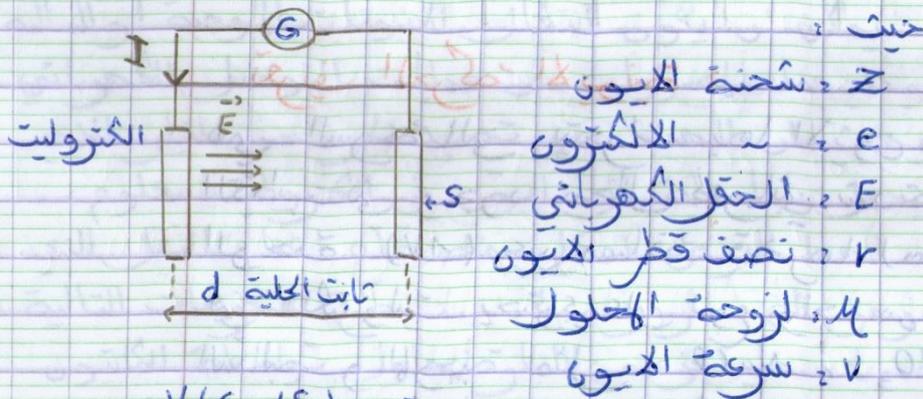
ليكن لدينا الكترودين مساحة كل منهما S و يبعدان عن بعضهما بمسافة d معصوريا في محلول الكتروليتي و مرتبطين بمولد كهربائي (تيار كهربائي متناوب حتى لا يحدث استقطاب للكترودين) نفرض ان الأيون شكله كروي نصف قطره r

ويتحرك بسرعة v هذا الأيون في المحلول تكون
سرعته اعظمية عندما تتساوي القوة الكهربائية
قوة الاحتكاك

$$F_e = |z_i| e F \quad \text{القوة الكهربائية}$$

$$F_r = 6 \pi \eta r v \quad \text{قوة الاحتكاك}$$

$$F_e = |z_i| e F = F_r = 6 \pi \eta r v$$



$$u_i = \frac{v \text{ (cm/s)}}{E \text{ (V/cm)}} \quad \text{تعرف } u_i \text{ السرعة الأيونية}$$

$$u_i = \frac{|z_i| e}{6 \pi \eta} \quad (\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s})$$

$$v_+ = u_+ \cdot E \quad , \quad v_- = u_- \cdot E$$

من أجل مقارنة سرعة الشوارد مع بعضها البعض
نعتمد بصورة عامة السرعة في الترتيب بالكيمياء ويقتر

ب (1V/cm) في هذه الحالة تسمى السرعة المطلقة و لذلك يعبر على أبعاد السرعة الأيونية ب (cm²/V.S)

مثال :

Cl ⁻	OH ⁻	Ag ⁺	K ⁺	H ⁺	الأيون
0,000799	0,00205	0,00055	0,00076	0,00362	السرعة

تعريف الحركة الأيونية :

هي السرعة التي يتحرك بها الأيون نحو القطب في وجود مجال كهربائي شدته تساوي الوحدة (1V) عبر مسافة قدرها (1cm) في الكتروليت يحتوي على نوع واحد من الأيونات السالبة و الموجبة مثل : NaCl ، HNO₃ تستعمل عموما الناقلية المكافئة الأيونية

$$\Lambda = \chi / C_{eq} \quad \dots \quad 1$$

$$\chi = F \sum C_i z_i v_i \quad \dots \quad 2$$

C_{eq} = تركيز الأيونات السالبة أو الموجبة حيث

$$C_{eq} = C / |z|$$

من العلاقتين 1 و 2 نجد ان الناقلية المكافئة

$$\Lambda = F (v_+ u_+ + v_- u_-) \quad \text{حيث } F \text{ فاراداي}$$

و باستخدام الناقلية النوعية $\lambda_+ = \lambda_-$ نجد أن :

$$\Lambda_0 = (\lambda_+)_0 + (\lambda_-)_0 \quad \text{و} \quad \lambda_i = F u_i$$

العلاقة بين λ ، λ_i ، α :

$$\lambda_i = F U_i$$

$$\alpha = F \sum C U_i Z_i$$

$$\lambda^0 = F (U_+ + U_-)$$

ان عدد النقل هو عبارة عن الجزء من التيار المحمل في الايونات ، مقسوم على التيار الكلي :

$$t_i = \frac{\lambda_i}{\lambda}$$

ويمكن ان تعرف ايضا $t_i = \frac{x_i}{x}$ حيث

x_i = الناقلية النوعية الأيونية

x = الناقلية الكلية للإحلول

العلاقة بين الحركة الأيونية وعدد النقل اذا

عوضنا $\lambda_i = F u_i$ في العلاقات السابقة

فإننا نتحصل على

التصديق النهائي فلن

$$t_i = \frac{u_i^0}{\sum u_i^0}$$

الجدول الآتي يوضح الحركة الأيونية لبعض الأيونات

Cations	$u \cdot 10^4 (\text{cm}^2 \text{v}^{-1} \text{s}^{-1})$	Anions	$u \cdot 10^4 (\text{cm}^2 \text{v}^{-1} \text{s}^{-1})$
H^+	36,23	HO^-	20,64
Na^+	5,91	Cl^-	7,91
K^+	7,62	Br^-	8,09
Zn^{+2}	5,47	SO_4^{2-}	8,29
Ba^{+2}	6,6	NO_3^-	7,4

سؤال : حساب تيار الأيونية في $5^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1}$ عند 25°C

الحركة الأيونية في 10^{-8} $U_{\text{Na}^+} = 5,91 \cdot 10^{-8}$ $U_{\text{H}^+} = 3,623 \cdot 10^{-8}$

ما هو تيار المحلول في البروتون $7,9 \cdot 10^{-8}$

محلول HCl تركيزه 1 mol

إذا أضيف 1M تركيز NaCl للمحلول السابق

ما هو التيار المحمول في البروتون I_{H^+} يعطى $I_T = 10 \text{ mA}$

الحل :

$$t_i = \frac{I_i}{I} \quad \text{①} ; \quad t_i = \frac{U_i}{U_+ + U_-} \quad \text{②}$$

من 1 و 2 نجد أن

$$I_i = \frac{I U_i}{U_+ + U_-} \Rightarrow I_{\text{H}^+} = \frac{10^{-2} \cdot 36,23 \cdot 10^{-8}}{(36,23 + 7,92) \cdot 10^{-8}}$$

$$I_{\text{H}^+} = 8,2 \cdot 10^{-3} \text{ A}$$

بعد أيضا NaCl

$$I_{\text{H}^+} = \frac{I U_{\text{H}^+}}{(U_{\text{Na}^+} + U_{\text{Cl}^-} + U_{\text{H}^+})} = \frac{10^{-2} (36,23) \cdot 10^{-8}}{(5,91 + 7,91 + 36,23) \cdot 10^{-8}}$$

$$I_{\text{H}^+} = 7,23 \cdot 10^{-3} \text{ A}$$

- 2 = تمثل سيطرة سوارد الحلات والصوريون
على ناقلية المحلول
- 3 = تمثل سيطرة سوارد OH الحرة في المحلول

قوانين التحليل الكهربائي لفاراداي :

إن تيار كهربائي بين قطبين مدفوعين في محلول (OH) الكتروليتي يحدث تفاعلات كيميائية عند تلك الأقطاب وهذه العملية تعرف بالتحليل الكيميائي.

وكان فاراداي أول من توصل إلى العلاقة الكمية بين التغير الكيميائي الحادث وكمية الكهرباء المار عبر الكتروليت وقد لخص هذه المرحلة بالقانونين :

- 1- القانون الأول :
كمية التغير الكيميائي (g) : m : الكمية المرجع ،
ترسيب ، ذوبان ... الحاصل نتيجة تيار كهربائي
تناسب طرديا مع كمية الكهرباء (Q) المار في المحلول
- 2- القانون الثاني :
التغير الكيميائي الحادث لمواد مختلفة عند الأقطاب
نتيجة مرور نفس الكمية من الكهرباء يكون
متناسب مع الكتل المولية مقسوما على التغير

في أعداد الشحن العملية الحادثة رأي أنه يكون متناسبا طرديا مع الاوزان المكافئة.

وتقاس كمية الكهرباء بالكولوم وهو عدد الامبيرات في وحدة الزمان $Q = It$

ويعرف الكولوم حسب النظام الدولي للوحدات بأنه كمية الشحن الكهربائية المارة عبر موصلات خلال تيار قدره 1A ولمدة ثانية واحدة أي $1C = 1A \cdot s$

وقد وجد فاراداي أنه لتكوين (عدد شحنات n) مول من أي مادة يلزم مرور عدد من الشحنات قدره 96500 حيث x هو التنقيح الحاصل في الشحنة

ان ومع قانوني فاراداي في علاقة ترتبط بين كتلة المادة المتكونة وكمية الشحنات وعدد المولات المتكونة

يمكن ان تعطى بالعلاقة الرياضية التالية: $m = \frac{it M_w}{zF}$ حيث $1F = 96500 C/mol$

M_w الكتلة المولية

i شدة التيار

t الزمن z : عدد الشحنات

مثال = $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$

لتكوين 107,88 غ من الفضة فإنه يلزم كمية من

الكهرباء قدرها 96500 كولوم وهي نفس
الكمية اللازمة لتكوين 1 غ هيدروجين و 8 غ كبريت
أي لـ 8g (H) و (S, 2g) (مول = 0)
مثال 2:

كم ثانية تلزم لترسيب 2 غ من النحاس من
محلول كبريتات النحاس $CuSO_4$ حيث
 $i = 15A$

الحل:

$$m = \frac{i t M_w}{z F} \Rightarrow t = \frac{m z F}{i M_w}$$

$$t = \frac{20(2)(96500)}{15 \cdot 63,54} = 4050s$$

ملاحظة:

ولايجاد عدد الالكترونات المتبادلة فإنه
يمكننا استخدام العلاقة التالية:

$$1F = 6,023 \cdot 10^{23} e = 96500 C$$

وهذه العلاقة على أهمية كبيرة في كيمياء
التحليل والتصنيع.

العوامل التي تؤثر بين ناقلية المحاليل:**تركيز الأيونات المشكلة للمحلول:**

تتغير الناقلية G مع التركيز ففي تعريف الناقلية حدد حجم الإلكتروليت على أنه وحدة الحجم وبذلك يكون حجم الإلكتروليت قد أخذ بعين الاعتبار.

بالرغم من ذلك عند توحيد الحجم في كل مرة فإنه قد يحتوي على أعداد مختلفة من الأيونات التي تقوم بعملية التوصيل أو النقل.

لذا فمن البديهي أن تتغير الناقلية بتغير التركيز حيث بزيادة التركيز تزداد الناقلية خطيا ضمن مجال معين يختلف باختلاف الأيونات المكونة للمحلول .

حركية الأيونات ضمن المحلول:

تتعلق حركية الأيونات ضمن المحلول بعدة عوامل منها:

1. حجم الأيون : كلما كبر الأيون كلما قلت حركته .
2. نوع المذيب : من حيث لزوجته فزيادة المذيب تقلل الحركية للأيونات وبالتالي تقل الناقلية.
3. درجة الحرارة: رفع درجة الحرارة يزيد من حركة الأيونات كما أنه برفع درجة الحرارة تنخفض لزوجة المحل وبالتالي تزيد حركة الأيونات وتزداد عند رفع درجة الحرارة بـ 1-2%، عند رفع درجة حرارة واحدة لذلك ينصح بإجراء القياس في خلية معزولة حراريا .
4. الجهد المطبق بين القطبين (المهبط والمصعد): عندما يزداد هذا الجهد تزداد الحركية بسبب التجاذب الكهربائي بين الأيونات من جهة والمصعد والمهبط من جهة أخرى.

أمثلة لقيم الناقلية لبعض الشوارد :

الناقلية	الشاردة
350	H^+
198	OH^-
80	K^+
67.3	Cl^-
59.5	Ca^{2+}
50	Na^+

نلاحظ من خلال الجدول أن ناقلية شوارد الهيدروجين أكبر من ناقلية باقي الشوارد . لماذا ؟

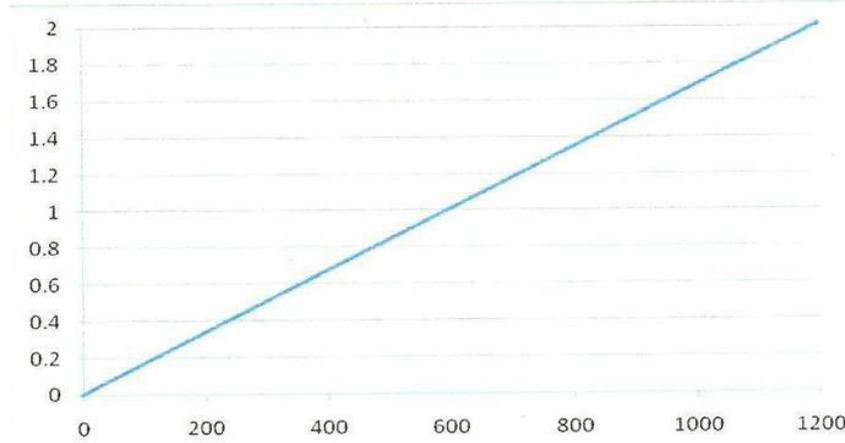
لأن الأيون يتحرك وفق الآلية التتابعية محمولا على جزيئات المذيب (الماء) ، ينفرد البروتون بهذه الميزة عن بقية الشوارد وبالتالي تكون حركته أكبر من حركية باقي الشوارد.

طرق التحليل باستخدام الناقلية الكهربائية:

تتضمن طرق التحليل استخدام الناقلية الكهربائية نوعين : طرق مباشرة و أخرى غير مباشرة وتتضمن طرق التحليل المباشرة هذه بشكل عام قسمين أساسيين:

طريقة التحليل باستخدام السلسلة العيارية- :

يمكن تحديد تركيز كهربي ما من خلال معرفة الناقلية الكهربائية و المحلولة لأنه يوجد في مجال محدد من التراكيز علما ان العلاقة طردية بين الناقلية و التركيز .
حيث تقاس الخاصية الكهربائية (الناقلية) لمحلل العينة المجهولة التركيز و لمحاليل قياسية معلومة التركيز لنفس مادة العينة و بمقارنتها يمكن معرفة المحلول المجهول . كما هو مبين في الشكل ادناه:

**القياسات المباشرة- :**

تستخدم هذه الطريقة في التحليل لم ا رتبة نوعية المياه التي تستخدم في المخابرات الكيميائية و محطات تصنيع المياه المعدنية و محطات المعالجة و عمليات التنقية و تقدير تلوث مياه الصرف الصحي و تحديد المحتوى الفعلي للأملح في مياه البحار و شدتها ؛ و كما يمكن الإستفادة من قيم الناقلية الكهربائية للمحاليل في تحديد درجة التشرذ α و ثابت تشرذ الحمض و في حساب انحلالية المركبات ضعيفة الإنحلال ، كما يمكن قياس الناقلية في الأوساط اللامائية و المختلطة بشكل مباشر و غير مباشر .

التطبيقات العملية للمعايرة بقياس الناقلية الكهربائية

يظهر الجدول ادناه مجال القياس الطبيعي للناقلية الكهربائية لبعض المحاليل

العينة	مجال قياس للناقلية الكهربائية
الماء المغلي	$0.1 \mu / cm - 0.2 \mu / cm$
الماء المقطر	$1 \mu s / cm - 80 \mu s / cm$
ماء الشرب	$100 \mu s / cm - 1 \mu s / cm$
الماء الملوث	$85 \mu s / cm - 9 \mu s / cm$
المياه السطحية	$100 \mu s / cm - 10 \mu s / cm$
ماء من مخلفات المصانع	$8 \mu s / cm - 130 \mu s / cm$
الحموض المركزة و اللقويات	$85 \mu s / cm - 1000 \mu s / cm$

القياسات غير المباشرة (المعايرة)

تعتمد هذه الطريقة على تغيير الناقلية تبعا لتغيير تركيز الأيونات في المحلول خلال المعايرة التي تتطلب بقاء حجم المحلول المراد معايرته ثابتا عمليا وذلك لأن الناقلية تتعلق بالتركيز الذي

يتغير بدرجة تغير حجم المحلول لذا فإن تركيز الكاشف يجب أن يكون أكبر بكثير من تركيز المحلول المراد تحديده.

أي تصبح الناقلية تتناسب طرديا مع حركة الشوارد في المحلول.
تطبق تقنية التحليل باستخدام الناقلية الكهربائية في المعايير التالية:

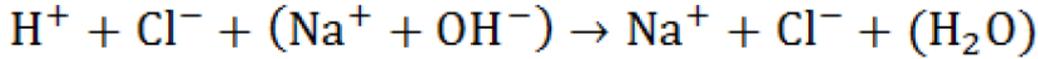
- معايير التعديل.
- معايير الأكسدة والإرجاع .
- معايير الترسيب.
- معايير تشكل المعقدات .

تستخدم هذه المعايرة عندما يكون ميل منحنى المعايرة قبل نقطة نهايتها مختلف عنه بعدها. مما يمكن من تحديد نقطة التقاطع وتزداد دقة المعايرة كلما اقتربت زاوية من الخطين من 90° ، استخدمت الناقلية بشكل واسع في معايرات حمض أساس والترسيب وبشكل قليل وفي شروط خاصة في باقي المعايرات.

منحنيات معايرة حمض قوي بأساس قوي	منحنيات معايرة لحمض قوي و أساس ضعيف
<ul style="list-style-type: none"> — تركيز الحمض المدروس Cl — تركيز الحمض المدروس 2Cl — تركيز الحمض المدروس 3Cl 	<ul style="list-style-type: none"> — تركيز الحمض المدروس Cl — تركيز الحمض المدروس 2Cl — تركيز الحمض المدروس 3Cl
منحنيات معايرة كبريتات الصوديوم بكلوريد الباريوم	منحنيات معايرة حمض ضعيف بأساس قوي
<ul style="list-style-type: none"> — تركيز الحمض المدروس Cl — تركيز الحمض المدروس 2Cl — تركيز الحمض المدروس 3Cl 	<ul style="list-style-type: none"> — تركيز الحمض المدروس Cl — تركيز الحمض المدروس 2Cl — تركيز الحمض المدروس 3Cl

تطبيقات على المعايرة بالناقلية:

- معايرات التعديل: يمكن استخدام جميع أنواع معايرات التعديل في قياس الناقلية من معايرة حمض قوي بأساس قوي أو حمض ضعيف بأساس قوي أو أساس ضعيف بحمض قوي أو مزيج..... الخ
ندرس كمثال على المعايرة بالناقلية معايرة حمض HCl القوي بالكاشف NaOH القوي و ذلك حسب التفاعل المكتوب:



تبدأ الناقلية الكهربائية بالإنخفاض أثناء المعايرة بصورة حادة حتى الوصول إلى نقطة التكافؤ بسبب استبدال شوارد الهيدروجين التي تملك ناقلية كهربائية مرتفعة (349.8) بشوارد الصوديوم الأقل حركية ناقليتها (5.1) .

بعد هذا عندما تنتهي معايرة الحمض كله تبدأ الناقلية الكهربائية النوعية بالارتفاع على حساب ظهور زيادة من ايونات الهيدروكسيل. الفرع الصاعد على منحنى المعايرة, الموضح على الشكل , يمثل مجموع الناقلات الكهربائية لايونات Na^+ و OH^- توافق نقطة التقاطع نقطة نهاية المعايرة. عدم تناظرية الفروع يتعلق بالاختلاف في حركية الأيونات H^+ و OH^- .

معايرة الأكسدة الارجاع-- :

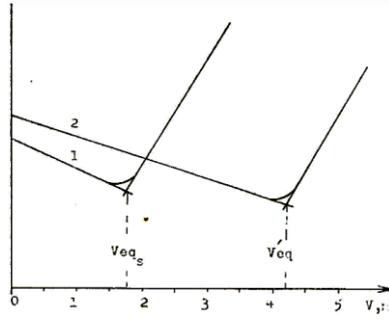
تستخدم تفاعلات الأكسدة الارجاع في معايرات قياس الناقلية الكهربائية بشكل نادر . و يعود سبب ذلك الى كون أغلب هذه التفاعلات تجري في وسط حمضي قوي أو قلوي قوي.

و كما نعلم تمتلك هذه المحاليل ناقلية كهربائية عالية . لذلك لا يتم تحديد تغير الناقلية المتعلق سريان تفاعل الأكسدة الارجاع بالدقة الكافية كما أن بعض هذه التفاعلات بطيئة و تحتاج الى رفع- درجة حرارة التفاعل مما يؤثر على قيمة الناقلية و يصعب تحديد نقطة التكافؤ.

تستخدم معايرات قياس الناقلية الكهربائية في تحديد الحموض و الأسس و الأملاح و مزيج الأسس و كذلك مزيج الأحماض أو الأسس مع الأملاح كما أنه يمكن باستخدام نترات الفضة تحديد الاوكسالات و الهاليدات و غيرها وذلك دون فصل مسبق لشوارد I^- , Cl^-

و يمكن باستخدام EDTA تحديد

Cu^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} , Fe^{+3} و غيرها .



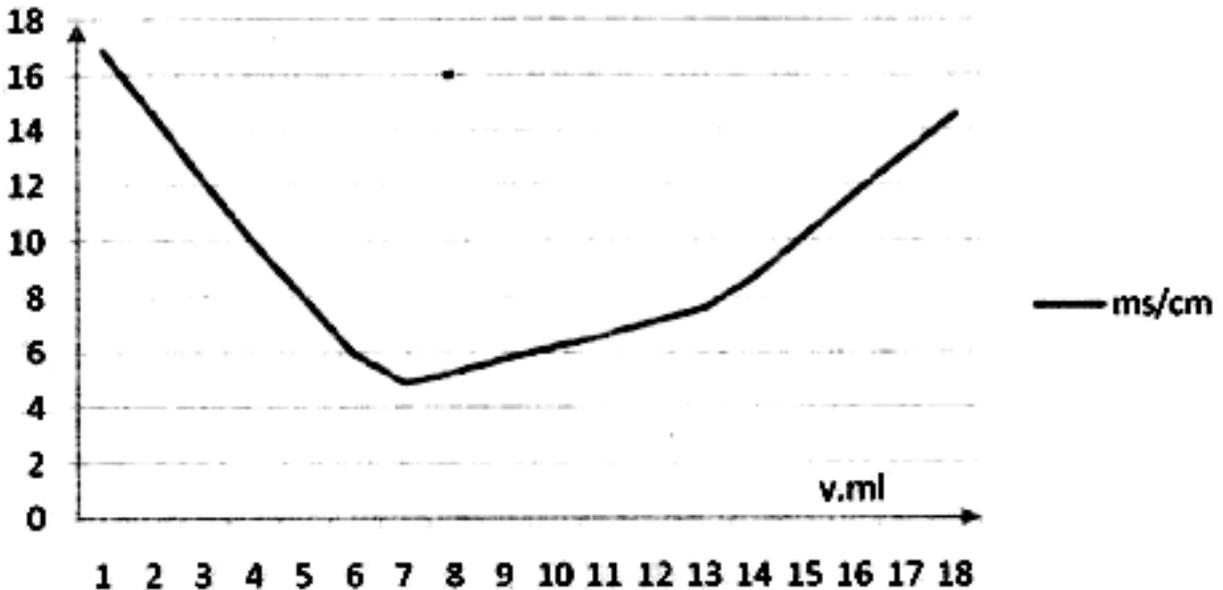
منحنيات المعايرة لشوارد الرصاص بمحلول كرومات البوتاسيوم

1- عينة ماء الصنبور 2 عينة ماء من بئر

مزايا المعايرة بالناقلية:

- 1- تمتاز طريقة المعايرة بالناقلية إلى إمكانية إجراء قياسات عالية الدقة حتى في المحاليل مخففة جداً. في الخلية المعزولة حرارياً, الخطأ لا يتجاوز ٢٪ من أجل محاليل $10^{-4} M$. خلافاً للمعايرة الحجمية مع الكواشف المرئية ,
- 2- المعايرة بالناقلية ملائمة من أجل تحليل المحاليل الملونة أو العكرة.
- 3- تسمح الطريقة الوزنية بإيجاد نقطة نهاية المعايرة بتفادي الصعوبات, التي تظهر بسبب بطء التفاعل بالقرب من نقطة انتهاء المعايرة والتي تخفض دقة تسجيل نقطة النهاية .
- 4- أحياناً بمساعدة المعايرة بالناقلية من الممكن إجراء تحديد متتالي لمكونات المزيج, مثال: معايرة الحموض ذات ثوابت مختلفة. كما في الشكل (١٠-٣).

ms/cm



منحني معايرة مزيج حمضي مجهول التركيز بأساس قوي

نموذج ديبي – هوكل للجو الايوني :

الايونات في المحلول بينها قوى و هي السبب في حيود المحلول عن السلوك المثالي

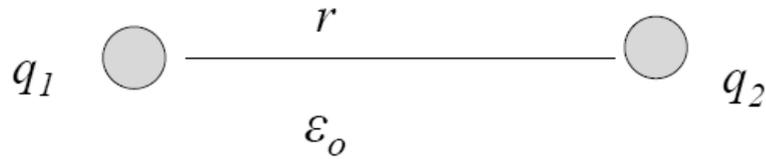
الايونات ذات الشحنات المختلفة تتجاذب فيما بينها . الايون في الغالب يوجد بالقرب من الايون المخالف في الشحنة

المحلول الالكتروليتمي متعادل كهربائيا ، يحاط كل ايون بايونات مخالفة في الشحنة

القوة الايونية او القوة الكهروستاتيكية بين شحنتين

• القوة الكهروستاتيكية (الكولومية) بين شحنتين

Electrostatic force (Coulomb law)



$$F_{charge-charge} = \frac{q_1 q_2}{(4\pi \epsilon_0) r^2}$$

الجهد الكولومي :

الجهد الكولومي على مسافة تساوي r من ايون معزول يحمل شحنة قدرها $z_i e$ في وسط له نفاذية ϵ

تكون الجو الايوني حول الايون المركزي ينتج عنه انخفاض في الجهد مع المسافة

• الجهد الكولومي Coulomb potential

الجهد الكولومي على مسافة تساوي r من أيون معزول يحمل شحنة قدرها $z_i e$ في وسط له نفاذية قدرها ϵ

$$\phi = z_i e / 4\pi \epsilon r$$

$$(\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r \text{ تذكر أن})$$

• تكون الجو الايوني حول الايون المركزي ينتج عنه انخفاض

في الجهد مع المسافة أكثر مما تبينه المعادلة السابقة وذلك

بسبب تأثير الحجب shielding effect

$$\phi = (z_i e / 4\pi \epsilon r) e^{-r/\lambda}$$

الجهد

الشدة الايونية
ionic strength

الشدة الايونية مقياس لشدة المجال الكهربائي الذي توجد فيه الايونات

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i$$

z_i شحنة الايون

c_i التركيز الايوني (هناك فرق بين تركيز الالكترونوليت وتركيز ايوناته وبالذات في حالة الالكترونوليتات الضعيفة)

الشدة الايونية :

الشدة الايونية مقياس لشدة المجال الكهربائي الذي توجد فيه الايونات :

العلاقة بين التركيز والشدة الايونية

- تعتمد على نوع الالكترونوليت
- ترتبط الشدة الايونية بالتركيز بالعلاقة $I = K C$ حيث K ثابت

K	X^-	X^{2-}	X^{3-}	X^{4-}
M^+	1	3	6	10
M^{2+}	3	4	15	12
M^{3+}	6	15	9	42
M^{4+}	10	12	42	16

- حساب γ_{\pm} عند تراكيز عالية يتطلب معالجة رياضية مختلفة عن معالجة نموذج ديبي-هوكل وذلك بإعادة النظر في بعض الفروض و التبسيطات الرياضية السابقة.

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{-z_+z_-A_1\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$$

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{-z_+z_-A_1\sqrt{I}}{1+1.5\sqrt{I}}$$

Bates-Guggenheim equation

مع أن المعادلتين تطابقان العلاقة بين γ_{\pm} - $I^{1/2}$ بشكل أفضل من القانون الحدود إلا أنهما لا تحتويان على ما يميز الأيون.

