X = مسافة تحرك الحد الفاصل.

Q = كمية الكهربائية المارة.

$t_+ \left(\frac{Q}{Z^+ F}\right)$ = عدد مولات الايونات المنتقلة الى الأعلى

C = تركيز المحلول

Z^+ = شحنة الأيونات الموجبة

∴ حجم المحلول المتحرك بواسطة الحد الفاصل = $\frac{\text{عدد مولات المتحركة}}{\text{التركيز}}$

= مساحة المقطع X الارتفاع.

$$(A)(X) = t_+ \left(\frac{Q}{Z^+ CF}\right)$$

$$\left[t_+ = \frac{Z^+ CAXF}{Q}\right] \text{---} ①$$

بهذه الطريقة يمكن حساب الأنتقالية الايونية بدلالة المسافة التي يتحرك بها الحد الفاصل في وحدة الزمن ضمن مجال كهربائي قوته (E) فولت لكل متر، أي انه:-

$$u = \frac{dx/dt}{E}$$

$$E = \frac{|\Delta\Phi|}{\ell} = \frac{J}{k} = \frac{I}{Ak} \text{---} ①$$

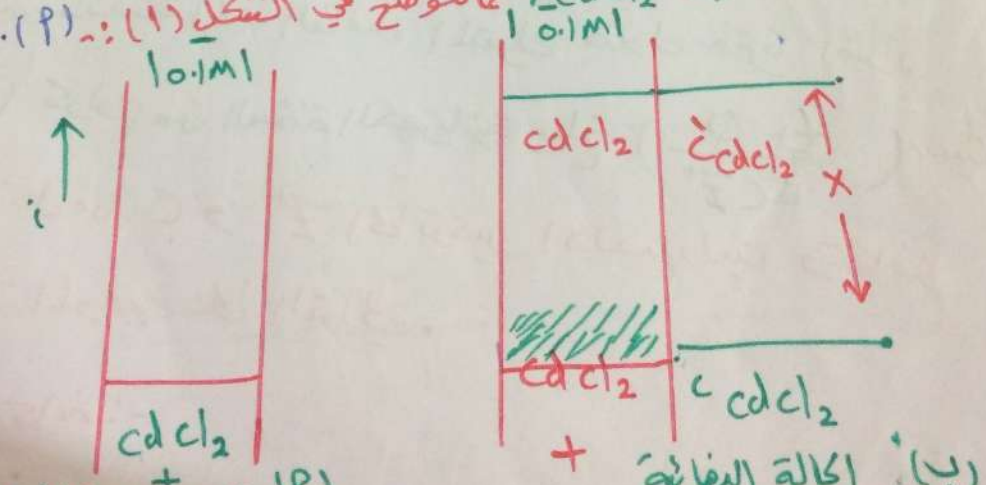
$$u_+ = x/t \text{---} ②$$

ومن المعلوم ان انتقالية أيون Cd^{+2} هي أقل قيمة من مثيلتها لأيون K^+ . فعند امرار تيار كهربائي خلال الخلية سوف تتحرك أيونات الكلوريد ولكلا المحلولين الى اسفل الخلية باتجاه الانود، في حين تتحرك في الوقت نفسه، أيونات K^+ ، Cd^{+2} نحو أعلى الخلية باتجاه قطب الكاثود، ويلاحظ وجود حد فاصل واضح بين المحلولين، ويعزى سبب ذلك الى تحرك أيونات Cd^{+2} بسرعة أقل من سرعة أيونات K^+ بحيث لا يستطيع تجاوزها مطلقاً. (لاختلاف معادلات انتشارها.)
يمكنه ملاحظة الحد الفاصل المتحرك حتى في حالة المحاليل عديمة اللون نظراً
ولنفرض الآن أن الحد الفاصل يتحرك لمسافة مقدارها X، كما هو موضح في الشكل (1) ب، وذلك عند امرار شحنة كهربائية قيمتها Q كولوم، وعند ذلك تصبح عدد المكافئات الكلية المنتقلة مساوية الى $\left(\frac{Q}{F}\right)$، اذ يقوم الايون الموجب بنقل جزء من هذه الكمية مقدارها $\left(t_+ \frac{Q}{F}\right)$. فحجم المحلول المتضمن منطقة الحد الفاصل المتحرك خلال فترة امرار (Q) كولوم من الشحنة الكهربائية يبلغ $\left(\frac{t_+ Q}{FCZ^+}\right)$ حيث ترمز كل من C و Z^+ الى تركيز الالكتروليت وتكافؤ الايون الموجب على التوالي.

اذا كانه :-

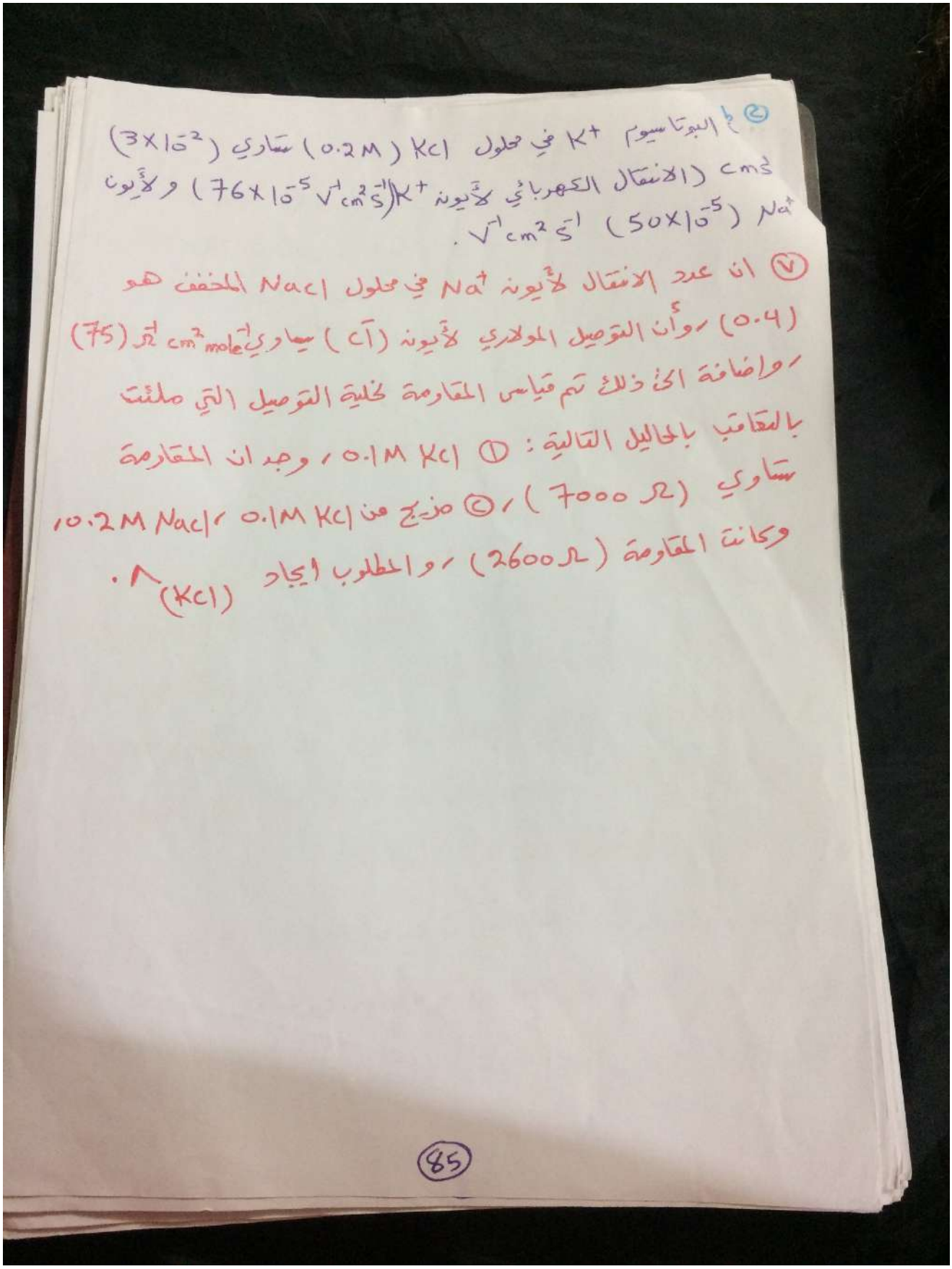
② طريقة الحد الفاصل المتحرك لقياس أعداد الأنتقال :-

اقترح هذه الطريقة العالم اوليفر لودج Oliver Lodge، وذلك بملاحظة معدل حركة الحد الفاصل بين محلولين الكتروليتين نتيجة لمرور التيار خلال جهاز قياس اعداد الانتقال بطريقة الحد الفاصل المتحرك . ويتمثل الجهاز المعني على صيغة خلية كهروكيميائية أسطوانية الشكل ينتهي طرفاها بقطبين أحدهما سالب و الآخر موجب. يتم ادخال الالكتروليت المراد دراسته (CA) الى الخلية المذكورة حيث يوضع فوق محلول يمتلك أيوناً سالباً مشتركاً ((CA)) أمامة وجوب كون انتقالية الأيون الموجب (C^{+}) أقل نسبياً من أنتقالية الايون الموجب (C^{+}) للالكتروليت المطلوب دراسته . على سبيل المثال ، يمكننا أستعمال محلول KCl وذلك بادخاله فوق منطقة تحتوي على محلول $CdCl_2$ كما موضح في الشكل (١) :- (أ).



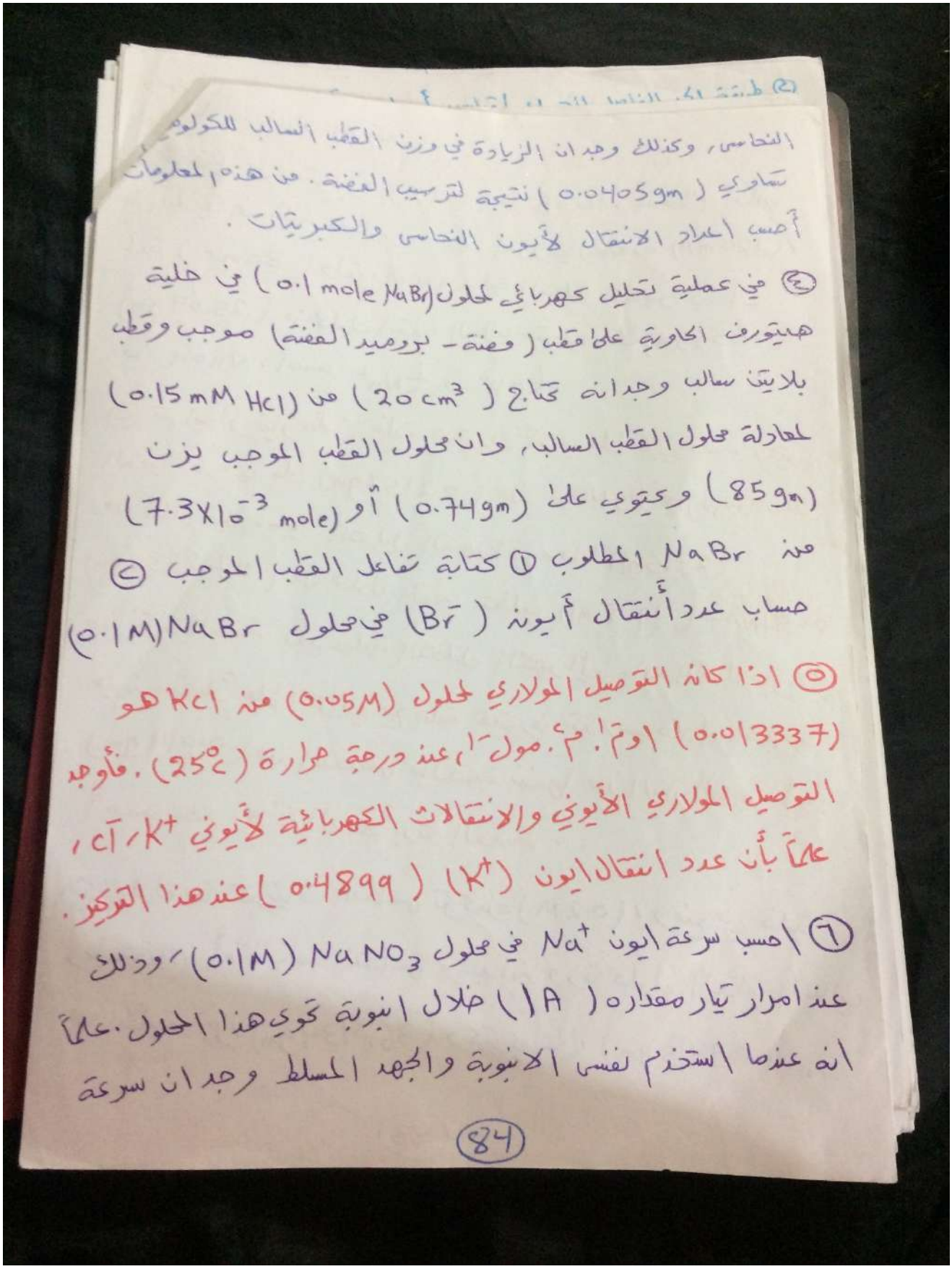
(أ) الحالة الابتدائية قبل امرار التيار.

(ب) الحالة النهائية بعد امرار التيار



④ أيون البوتاسيوم K^+ في محلول KCl ($0.2M$) تساوي (3×10^{-2}) cm^2 (الانتقال الكهربائي لأيونه K^+ $76\times10^{-5}\ V^{-1}cm^2s^{-1}$) ولأيون Na^+ (50×10^{-5}) $V^{-1}cm^2s^{-1}$.

⑤ ان عدد الانتقال لأيونه Na^+ في محلول $NaCl$ المخفف هو (0.4)، وأن التوصيل المولاري لأيونه (λ) يساوي $(75)\ \Omega^{-1}cm^2mole^{-1}$، واضافة الى ذلك تم قياس المقاومة لخلية التوصيل التي ملئت بالمقارب بالمحاليل التالية: ① $0.1M\ KCl$، وجد ان المقاومة تساوي ($7000\ \Omega$)، ② مزيج من $0.1M\ KCl$، $0.2M\ NaCl$، وكانت المقاومة ($2600\ \Omega$)، والمطلوب ايجاد $\Lambda^\circ_{(KCl)}$.

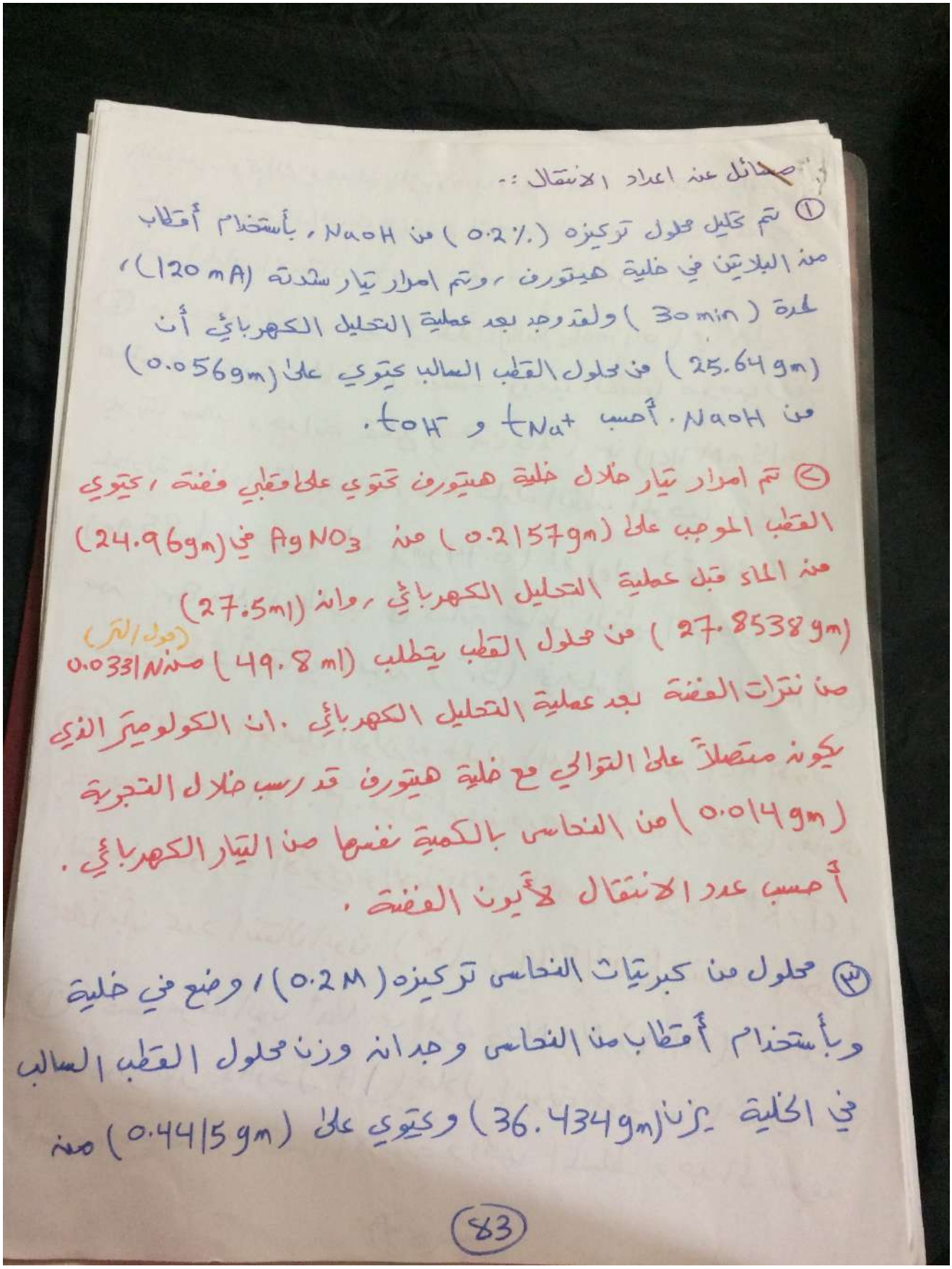


النحاس، وكذلك وجدان الزيادة في وزن القطب السالب للكولوم
تساوي (0.0405gm) نتيجة لترسيب الفضة. من هذه المعلومات
أحسب أعداد الانتقال لأيون النحاس والكبريتات.

④ في عملية تحليل كهربائي لمحلول (0.1 mole NaBr) في خلية
هيتورف الحاوية على قطب (فضة - بروميد الفضة) موجب وقطب
بلاتين سالب وجدانه تحتاج ($20\ cm^3$) من (0.15 mM HCl)
لمعادلة محلول القطب السالب، وان محلول القطب الموجب يزن
(85gm) ويحتوي على (0.74gm) أو (7.3×10^{-3} mole)
من NaBr المطلوب ① كتابة تفاعل القطب الموجب ②
حساب عدد أنتقال أيون (Br^-) في محلول (0.1M) NaBr

⑤ اذا كانة التوصيل المولاري لمحلول (0.05M) من KCl هو
(0.013337) او تم. $cm^2 . mol^{-1}$ عند درجة حرارة (25^oC). فأوجد
التوصيل المولاري الأيوني والانتقالات الكهربائية لأيوني K^+ ، Cl^- ،
علماً بأن عدد انتقال ايون (K^+) (0.4899) عند هذا التركيز.

⑥ احسب سرعة ايون Na^+ في محلول $NaNO_3$ (0.1M)، وذلك
عند امرار تيار مقداره (1A) خلال انبوبة تحوي هذا المحلول. علماً
انه عندما استخدم نفس الانبوبة والجهد المسلط وجدان سرعة



سائل عن اعداد الانتقال :-

① تم تحليل محلول تركيزه (0.2%) من NaOH، بأستخدام أقطاب من البلاتين في خلية هيتورف، وتم امرار تيار شدته (120 mA)، لمدة (30 min) ولقد وجد بعد عملية التحليل الكهربائي أن (25.64 gm) من محلول القطب السالب يحتوي على (0.0569m) من NaOH. أحسب t_{Na^+} و t_{OH^-}.

② تم امرار تيار خلال خلية هيتورف تحتوي على قطبي فضة، يحتوي القطب الموجب على (0.2157gm) من $AgNO_3$ في (24.96gm) من الماء قبل عملية التحليل الكهربائي، وانه (27.5ml) من (27.8538 gm) من محلول القطب يتطلب (49.8 ml) من (0.033 N) (جول الثر) من نترات الفضة بعد عملية التحليل الكهربائي. ان الكولومتر الذي يكون متصلاً على التوالي مع خلية هيتورف قد رسب خلال التجربة (0.0164gm) من النحاس بالكمية نفسها من التيار الكهربائي. أحسب عدد الانتقال لأيون الفضة.

③ محلول من كبريتات النحاس تركيزه (0.2 M)، وضع في خلية وبأستخدام أقطاب من النحاس وجدانه وزن محلول القطب السالب في الخلية يزن (36.434gm) ويحتوي على (0.4415 gm) من

الحل :-

التوصيل النوعي الكلي للمزيج يمثل حاصل جمع توصيلية كل أيون في المزيج.

$$k = \Sigma k_i = \Sigma 10^3 (\lambda_i c_i)$$

بعد عملية المزج يحدث التفاعل الآتي :-

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

$$0.02/50 \quad 0.0466/50 \quad 0.01/100 \quad \downarrow \; 0.0133/100$$

$$k = \Sigma k_i = k_{Na^+} + k_{Cl^-} + k_{H^+} + k_{Cl^-}$$

$$k = 10^3 [(0.01 \times 50 \times 10^{-4}) + (0.01 \times 75 \times 10^{-4}) + (0.0133 \times 350 \times 10^{-4}) + (0.0133 \times 75 \times 10^{-4})]$$

$$= 0.69 \times 10^{-2} \; \Omega^{-1} . m^{-1}$$

$$\Lambda_{KCl} = \frac{k_1}{c} \times 10^{-3} \rightleftharpoons k_1 = \frac{\Lambda_{KCl} \times c}{10^{-3}} = K/R_1 \quad (c = 0.1\ M)$$

$$k_1 = 10^2 \Lambda_{KCl}$$

$$k_2 = 10^3 [(0.1)\Lambda_{KCl} + (0.2)\Lambda_{NaCl}]$$

$$= 10^3 [(0.1)\Lambda_{KCl} + (0.2)(125 \times 10^{-4})]$$

$$= K/R_2$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{R_2}{R_1}$$

∵ التوصيلية k تتناسب عكسياً مع المقاومة.

$$\frac{2600}{7000} = \frac{10^2 \Lambda_{KCl}}{10^3 [(0.1)\Lambda_{KCl} + (0.2)(125 \times 10^{-4})]}$$

0.0025

$$= 147 \times 10^{-4} \ \Omega^{-1} . m^2 . mole^{-1}$$

مثال (9) :- يتكون محلول A من $50\ cm^3$ من ($0.02M\ NaOH$) ومحلول B يتكون من ($50\ cm^3$) من ($0.0466\ M\ HCl$) واذا تيم التوصيل المولاري الأيوني $\lambda_{H^+} = 350 \times 10^{-4}$ ، $\lambda_{Na^+} = 50 \times 10^{-4}$ ، $\lambda_{OH^-} = 200 \times 10^{-4}$ ، $\lambda_{Cl^-} = 75 \times 10^{-4}$ $\Omega^{-1} . m^2 . mole^{-1}$ ، مزجنا المحلول والمطلوب ايجاد التوصيل النوعي للمزيج.

$$U_{Na^+} = \frac{u_{Na^+}}{F}, \quad U_{K^+} = \frac{u_{K^+}}{F}$$

$$\frac{U_{Na^+}}{U_{K^+}} = \frac{u_{Na^+}}{u_{K^+}} \rightleftharpoons u_{Na^+} = \frac{U_{Na^+} \times u_{K^+}}{U_{K^+}}$$

$$u_{Na^+} = \frac{(50 \times 10^{-5})(3 \times 10^{-2})}{76 \times 10^{-5}} = 1.97 \times 10^{-2} \ cm.s^{-1}$$

$$or = 1.97 \times 10^{-4} \ m.s^{-1}$$

مثال (٨) :- أن عدد الأنتقال لأيون Na^+ في محلول NaCl المخفف هو (0.4)، وأن التوصيل المولاري لأيون ($\bar{A}$) سياري (75) $\Omega^{-1} cm^2 mole^{-1}$، وإضافة الى ذلك تم قياس المقاومة لخلية التوصيل التي ملئت بالكاتب بالمحاليل التالية: ① 0.1M KCl، وجدان المقاومة سياري (7000Ω) ② مزيج من 0.1M KCl، NaCl 0.2M، وكانت المقاومة (2600Ω)، والمطلوب ايجاد (Λ_{KCl}).

الحل :-

$$t_- = 1 - 0.4 = 0.6, \quad t_- = \frac{\lambda^-}{\Lambda_{NaCl}} \rightleftharpoons$$

$$\Lambda_{NaCl} = \frac{\lambda^-}{t_-} = \frac{75}{0.6} = 125 \ \Omega^{-1}.cm^2.mole^{-1}.$$

$$or = 125 \times 10^{-4} \ \Omega^{-1}.m^2.mole^{-1}$$

$= 0.00680\ \Omega^{-1}.m^2.mole^{-1}$.

$\lambda_\pm = U_\pm |Z_\pm| F \rightleftharpoons U_\pm = \frac{\lambda_\pm}{|Z_\pm| F}$

$U_{K^+} = \frac{0.00653}{96500} = 7\times10^{-8}\ V^{-1}m^2s^{-1}$

$U_{Cl^-} = \frac{0.00680}{96500} = 7\times10^{-8}\ V^{-1}m^2s^{-1}$

$\left[\Omega^{-1} = \frac{cs^{-1}}{V}\right]$.

مثال (7) :- احسب سرعة ايون Na^+ في محلول $NaNO_3$ (0.1M)، وذلك عند امرار تيار مقداره (1A) خلال انبوبة تحوي هذا المحلول. علماً انه عندما استخدم نفس الانبوبة والجهد المسلط وجد ان سرعة ايونات البوتاسيوم K^+ في محلول KCl (0.2M) تساوي (3×10^{-2}) cms^{-1} (الانتقال الكهربائي لأيون K^+ $(76\times10^{-5}\ V^{-1}cm^2s^{-1})$ ولأيون Na^+ (50×10^{-5}) $V^{-1}cm^2s^{-1}$.

الحل :-

علما انه تم استخدام نفس الانبوبة والجهد المسلط فأن التغير في الجهد $(\frac{\Delta\Phi}{l})$ يبقى ثابتة، اي انه (E) المجال الكهربائي يبقى ثابتة، حيث انه $(E = \frac{\Delta\Phi}{l})$

بعد التحليل $(n_{NaBr}) = 7.3 \times 10^{-3}$ mole.

$$Dna = (8.42 \times 10^{-3} - 7.3 \times 10^{-3}) = 1.12 \times 10^{-3} \text{ mole.}$$

$$t_+ = \frac{Dna}{QIF} = \frac{1.12 \times 10^{-3}}{0.003} = 0.373$$

$$t_- = 1 - t_+ = 1 - 0.373 = 0.627$$

$$= t_{Br^-}$$

مثال (٦): اذا كانة التوصيل المولاري لمحلول (0.05M) من KCl هو (0.013337) اوم$^{-1}$. م^2. مول$^{-1}$ ، عند درجة حرارة (25°C) . فأوجد التوصيل المولاري الأيوني والانتقالات الكهربائية لأيوني K^+ ، آ ، علماً ان عدد انتقال أيونة (K^+) (0.4899) عند هذا التركيز .

الحل:-

$$t_{-\bar{A}} = 1 - 0.4899 = 0.5101$$

$$t_+ = \frac{\lambda^+}{\Lambda} \Longrightarrow \lambda^+ = t_+ \Lambda$$

$$= (0.4899)(0.013337)$$

$$= 0.00653 \ \Omega^{-1} \cdot m^2 \cdot mole^{-1}.$$

$$\lambda^- = t_- \Lambda = (0.5101)(0.013337)$$

① الحل :-
تفاعل الانود (القطب الموجب)

$$Ag + Br^- \longrightarrow AgBr + e$$

بالانتقال تحدث زيادة في مكافئات (Br^-) (t_-)، وخسارة في مكافئات Na^+ (t_+)، اما التغير النهائي فسيكون خسارة $(1-t_-)$ من مكافئات (Br^-) أو خسارة (t_+) من Na^+. وبصورة عامة سيكون التغير النهائي (t_+) من مكافئات $NaBr$.

② تفاعل القطب السالب (الكاثود)

$$H_2O + e \longrightarrow \frac{1}{2}H_2 + \bar{O}H$$

$\frac{\Phi}{F} = (V \times M) = \bar{O}H$ مكافئات HCl اللازمة لمعادلة

$mM = 0.00015\ M$

$\frac{\Phi}{F} = (20 \times 0.15) = 0.003$

$wt_{H_2O} = 85 - 0.74 = 84.26\ gm$

الحلول الأصلي $\Longleftrightarrow$ $0.1\ mole$ لكل $1000\ gm$ من الماء.

قبل التحليل $(n_{NaBr}) =$

$0.1 \quad 1000$

$X \quad 84.26$

$$= \frac{0.1}{1000} \times 84.26 = 8.42 \times 10^{-3}\ mole.$$

$$= \left(\frac{0.2 \times 159.6}{1000}\right) \times 35.325$$

$$= 1.1275 \text{ gm.}$$

$$\Delta n_c = \frac{1.1275 - 1.109}{159.6/2} = 2.31 \times 10^{-4} \text{ eq.}$$

$$\frac{Q}{F} = \left(\frac{w}{eq}\right)_{Ag} = \frac{0.0405}{107.86} = 3.70 \times 10^{-4}$$

$$t_{SO_4^{-2}} = \frac{\Delta n_c}{Q/F} = \frac{2.31 \times 10^{-4}}{3.70 \times 10^{-4}}$$

$$= 0.62$$

$$t_{Cu^{+2}} = 1 - 0.62 = 0.375 \simeq 0.38$$

مثال (٥): في عملية تحليل كهربائي لمحلول (0.1 Mole NaBr) في خلية هيتورف الكاوية على قطب (فضة - بروميد الفضة) موجبا وقطب بلاتين سالب وجدانه تحتاج (20 cm^3) منه (0.15 mM HCl) لمعادلة محلول القطب السالب، وان محلول القطب الموجب يزن (85g)، ويحتوي على (0.74g) أو (7.3×10^{-3} mole) من NaBr المطلوب ١) كتابة تفاعل القطب الموجب ومقدار الزيادة او الخسارة نتيجة للأنتقال ٢) حساب عدد انتقال أيون (Br^-) في محلول NaBr (0.1M)

مثال (٤):- محلول من كبريتات النحاس تركيزه (0.2M)، وضع في خلية وبأستخدام اقطاب من النحاس، وجدانه وزن محلول القطب السالب في الخلية يزن (36.434 gm) ويحتوي على (0.4415 gm) من النحاس، وكذلك وجدانا الزيادة في وزن القطب السالب للكولومتر ستاوكي (0.0405 gm) نتيجة لترسيب الفضة. من هذه المعلومات أحسب العداد الانتقال لأيون النحاس والكبريتات.

الحل:-

وزن كبريتات النحاس في محلول القطب السالب بعد التحليل تحسب من:-

$$\left(\frac{wt}{M.wt}\right)_{CuSO_4} = \left(\frac{wt}{\text{Atomic weight}}\right)_{Cu}$$

0.4415	63.5
X	159.6

$$wt_{CuSO_4} = \frac{0.4415 \times 159.6}{63.5} = 1.109 \text{ gm}$$

$$wt_{H_2O\ (\text{محلول القطب})} = 36.434 - 1.109 = 35.325 \text{ gm}$$

وزنة كبريتات النحاس في محلول القطب قبل التحليل تحسب من:-

$$wt = \frac{M. \times M.wt \times V}{1000}$$

بدلالة الوزنة

wt_{H_2O} (القطب) = 27.8538 − 0.278
= 27.575 gm.

wt_{AgNO_3} (محلول القطب) قبل التحلل =

H_2O
0.2157	24.96
X	27.575

$$= \frac{0.2157 \times 27.575}{24.96} = 0.238 \text{ gm}$$

قبل التحلل

$$\Delta n_a = \frac{0.278 - 0.238}{169} = 2.36 \times 10^{-4}$$

$$t_+ = \frac{\Delta n_a}{Q/F} = \frac{2.36 \times 10^{-4}}{4.4 \times 10^{-4}} = 0.53$$

$$t_- = 1 - 0.53 = 0.46.$$

$$= \frac{0.00046}{2.23 \times 10^{-3}} = 0.20 \quad , t_- = \frac{Dnc}{QIF}$$

$$\Rightarrow t_+ = 1 - 0.2 = 0.79 \simeq 0.8.$$

مثال (٣): تم أمرار تيار خلال خلية هيتورف تحتوي على قطبي فضة، يحتوي القطب الموجب على ($0.2157gm$) من $AgNO_3$ في ($24.96gm$) من الماء قبل عملية التحليل الكهربائي، وان ($27.5ml$) من محلول القطب تتطلب ($49.8ml$) من ($0.0331N$) من نترات الفضة بعد عملية التحليل الكهربائي. ان الكولومتر الذي يكون متصلاً على التوالي مع خلية هيتورف قد رسب خلال التجربة ($0.014gm$) من النحاس بالكمية نفسها من التيار الكهربائي. أحسب عدد الأنتقال لأيون الفضة.

الحل:-

$$\frac{Q}{F} = \left(\frac{w}{eq}\right)_{Cu^{+2}} = \frac{0.014}{31.79} = 4.4 \times 10^{-4} \text{ eq.}$$

بعد عملية التحليل $\Leftarrow$

$$\frac{0.0331 \times 49.8 ml}{27.5 ml} = [AgNO_3]$$

$$= 0.0599 \text{ عياري}.$$

$$0.0331 \quad 27.5 ml.$$
$$X \quad 49.8 ml$$

$$wt\ AgNO_3 = \frac{0.0599 \times 27.5 \times 169}{1000} = 0.278\ gm$$

بعد التحلل

$$M = \frac{wt}{M.wt} \times \frac{1000}{V}$$

مثال :- (c): تم تحليل محلول تركيزه (0.2%) من NaOH ، باستخدام أقطاب من البلاتين في خلية هيتورف ، وتم امرار تيار شدته (120mA) لمدة (30min) ولقد وجد بعد عملية التحليل الكهربائي ان (25.64 gm) من محلول القطب المهبلب يحتوي على (0.0569m) من NaOH . أحسب t_{Na^+} و t_{OH^-}.

الحل :-

$$\frac{Q}{F} = \frac{I \times t}{F} = \frac{(120 \times 10^{-3})(30 \times 60)}{96500}$$

$$= 2.23 \times 10^{-3} \text{ eq.}$$

1 A = 1000 mA

X = 120 mA

بعد التحليل الكهربائي (25.64 gm) من المحلول يحتوي على (0.056) gm من NaOH .

∴ بعد عملية التحليل الكهربائي ⇐ 100gm من المحلول يحتوي

$$\left(100 \times \frac{0.056}{25.64}\right)$$

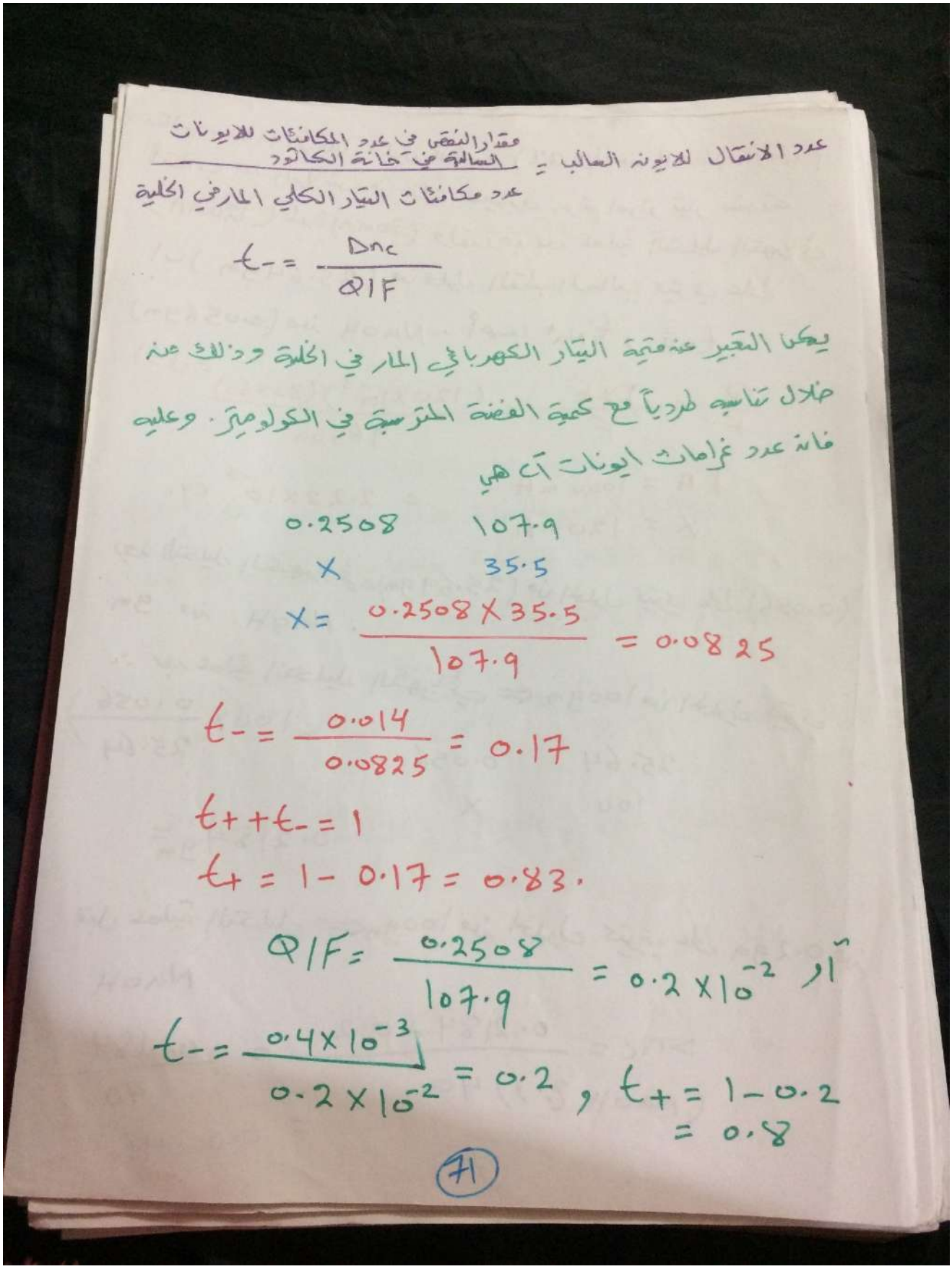
25.64	0.056
100	X

$$= 0.2184 \text{ gm}$$

قبل عملية التحليل ⇐ 100gm من المحلول يحتوي على 0.2 gm من NaOH

$$\Delta n_c = \frac{0.2184 - 0.2}{(\text{NaOH } \text{ك.و}) 40} = \frac{0.0184}{40}$$

$$= 0.00046$$



عدد الانتقال للايونة السالب = مقدار النقص في عدد المكافئات للايونات السالبة في خانة الكاثود / عدد مكافئات التيار الكلي المار في الخلية

$$t_- = \frac{Dnc}{QIF}$$

يمكن التعبير عن فتية التيار الكهربائي المار في الخلية وذلك عن طريق تناسبه طردياً مع كمية الفضة المترسبة في الكولومتر. وعليه فإن عدد غرامات ايونات Ag^+ هي

0.2508 — 107.9

X — 35.5

$$X = \frac{0.2508 \times 35.5}{107.9} = 0.0825$$

$$t_- = \frac{0.014}{0.0825} = 0.17$$

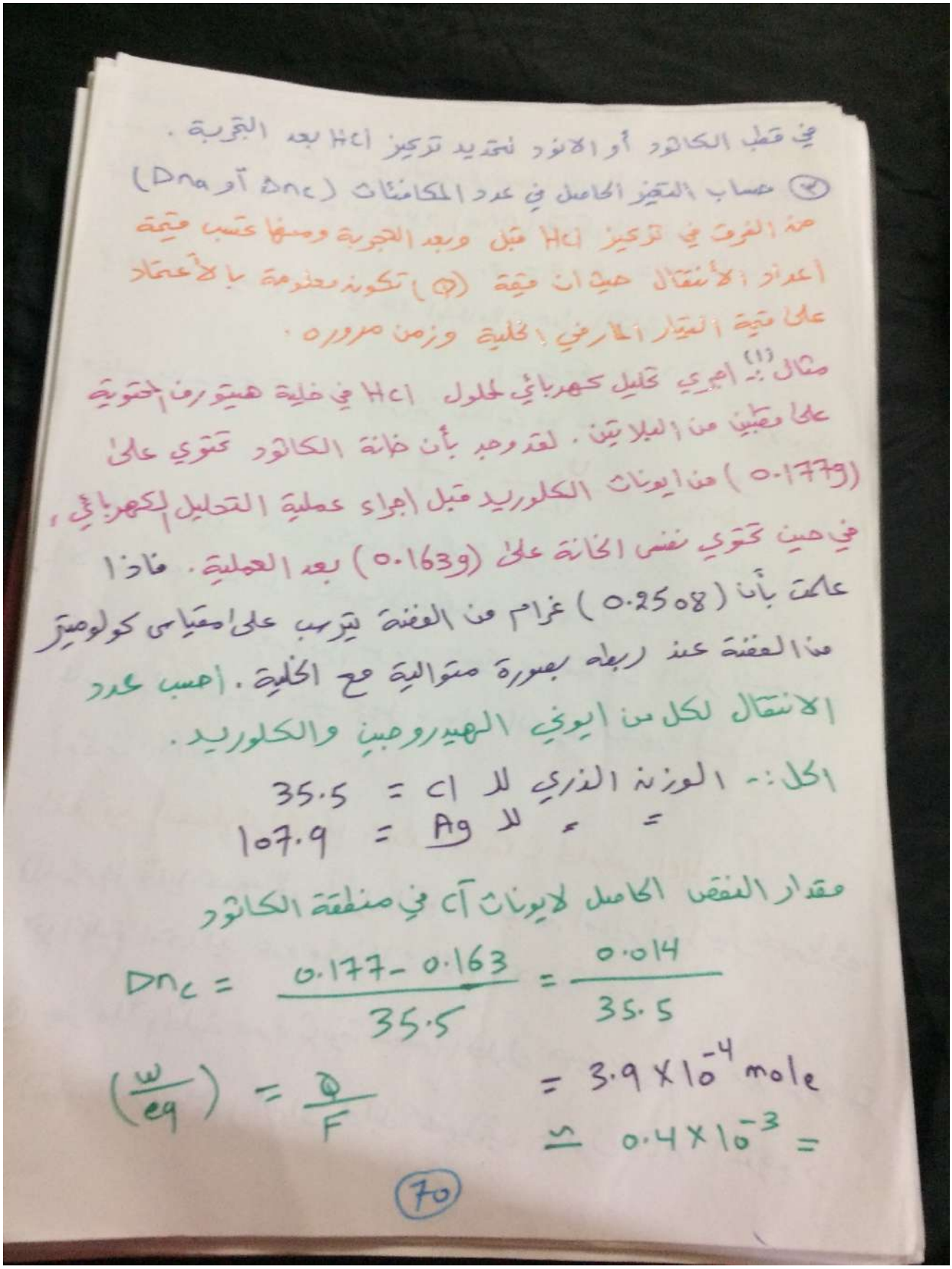
$$t_+ + t_- = 1$$

$$t_+ = 1 - 0.17 = 0.83$$

$$QIF = \frac{0.2508}{107.9} = 0.2 \times 10^{-2} \text{ أو } 1^-$$

$$t_- = \frac{0.4 \times 10^{-3}}{0.2 \times 10^{-2}} = 0.2 \text{ , } t_+ = 1 - 0.2 = 0.8$$

71



في قطب الكاثود أو الانود لتحديد تركيز HCl بعد التجربة.

(٣) حساب التغير الحاصل في عدد المكافئات (Δn_{Cl} أو Δn_{Na}) عند الفرق في تركيز HCl قبل وبعد التجربة ومنها تحسب قيمة أعداد الأنتقال حيث ان قيمة (Q) تكون معلومة بالأعتماد على قيمة التيار المار في الخلية وزمن مروره.

مثال (1): أجري تحليل كهربائي لمحلول HCl في خلية هيتورف المحتوية على قطبين من البلاتين. لقد وجد بأن خانة الكاثود تحتوي على (0.177g) من ايونات الكلوريد قبل اجراء عملية التحليل الكهربائي، في حين تحتوي نفس الخانة على (0.163g) بعد العملية. فاذا علمت بأن (0.2508) غرام من الفضة يترسب على امتداد كولومتر من الفضة عند ربطه بصورة متوالية مع الخلية. احسب عدد الانتقال لكل من ايوني الهيدروجين والكلوريد.

الحل:- الوزنة الذري للـ Cl = 35.5

= " للـ Ag = 107.9

مقدار النقص الحاصل لايونات Cl في منطقة الكاثود

$$\Delta n_{Cl} = \frac{0.177 - 0.163}{35.5} = \frac{0.014}{35.5}$$

$$= 3.9 \times 10^{-4} \text{ mole}$$

$$\simeq 0.4 \times 10^{-3} =$$

$$\left(\frac{w}{eq}\right) = \frac{Q}{F}$$

للخلية.

ومن جراء التحليل على اساس التغير في عدد المكافئات، نجدان التغير في عدد المكافئات حول الأنود (Δn_a) تتمثل بالعلاقة

$\Delta n_a = 6-3 = 3$

في حين تبلغ قيمة التغير في عدد المكافئات حول الكاثود

$\Delta n_c = 6-5 = 1$

وعليه فالنسبة في تغيرات التركيز تتطابق مع نسبة الانتقالية الايونية:

$$\frac{\Delta n_a}{\Delta n_c} = \frac{U_+}{U_-} = \frac{3}{1}$$

أستخدم هيتورف خلية مكونة من ثلاث أجزاء، حيث يمكن حساب أعداد الانتقال من التحليل الكيميائي لكميات الالكتروليت في منطقة الخلية الثلاث بعد وقبل سريان كمية معلومة من التيار الكهربائي المار خلال الخلية، حيث يحصل عملية التحليل الكهربائي على أقطاب الخلية.

الطريقة العملية لتقدير اعداد الانتقال لحامضه HCl:

① يجرى تحليل كيميائي لمحلول HCl، وبدونه امرار اي تيار كهربائي في الخلية لتحديد عدد مكافئات HCl الاولية.

② يملأ الخلية مرة ثانية بنفس المحلول حيث يمرر عدد معلوم من كولومات التيار الكهربائي (اجراء تحليل كيميائي لمحلول HCl الموجود

حيث تمثل (9) حالة أو ترتيب الايونات قبل امرار أي تيار كهربائي ، حيث تمثل أشارة (+) أو (-) مكافئاً غرامياً من الأيون المعني. ولنفرض ان سرعة الايون الموجب هي ثلاثة امثال سرعة الأيون السالب أي ان ($U_+ = 3U_-$)، وكذلك نفرض انه تم امرار ما مقيمته 4F من الشحنات الكهربائية خلال الخلية، وعليه يتوجب حدوث عمليات الأقطاب كنتيجة لحمل التيار الكهربائي عبر الخانات الثلاث بواسطة الأيونات. وهكذا يتم أفراغ 4 شحنات اربع مكافئات للايون السالب عند الانود (القطب الموجب) وبالمقابل تقوم اربعة مكافئات من الايون الموجب بتفريغ شحناتها أيضا عند الكاثود (القطب السالب). لذا يتوجب سريان كمية من الشحنة الكهربائية مقدارها (اربعة فاراد 4F) وذلك عبر أي مقطع خلال الالكتروليت الحوازي لأي من القطبين. ومادامت سرعة انتقال الايونات الموجبة تساوي ثلاث امثال الأيونات السالبة، لذا يتحتم انتقال 3F من مجموع الشحنة الكهربائية البالغة (4F) من الجهة اليسرى الى الجهة اليمنى بواسطة الايونات الموجبة. في حين تحمل الايونات السالبة 1F (فاراد واحد) من الجهة اليمنى الى الجهة اليسرى كما هو موضح في (b)، اما النموذج (c) فيمثل النتيجة النهائية للتغيرات الحاصلة في المناطق الثلاث المكونة