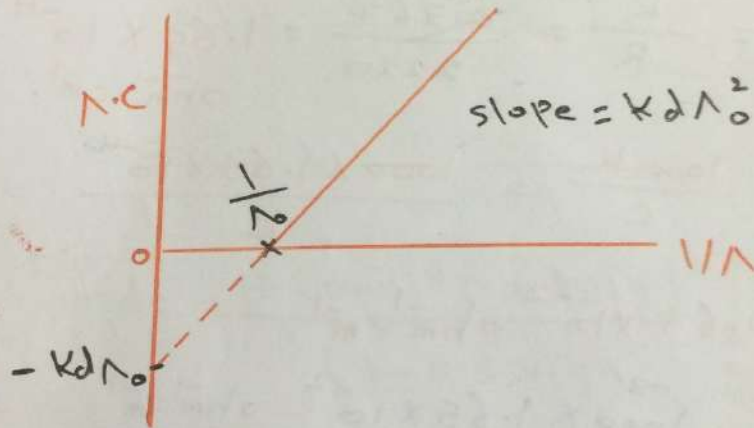


نصلح معادلة (5) معادلة خط مستقيم حيث انه رسم العلاقة لبيان  
 بين قيم  $(\Delta C)$  مقابل  $(\frac{1}{\Delta})$  نصلح خطاً مستقيماً حيث انه طول  
 التقاطع الحاصل على المحور  $(\Delta C)$  (عندما يكون  $\frac{1}{\Delta} = 0$ )  
 يساوي  $(-Kd\Delta_0)$  في حين انه طول التقاطع على المحور  $(\frac{1}{\Delta})$   
 (عندما تكون  $\Delta C = 0$ ) يساوي  $(\frac{1}{\Delta_0})$ . كما انه ميل الخط  
 المستقيم يساوي  $Kd\Delta_0^2$ .



ومن هذه القيم يمكن إيجاد قيمة كل من  $Kd$  و  $\Delta_0$  للالكتروليت من  
 النتائج العملية. الجدول (6.10) ص 363، يبين هذه القيم  
 (18 ثابت التفكك).

مثال :- لقد تم قياس مقاومة محلول مائي تركيزه  $(0.01 \text{ mol.l}^{-1})$   
 كأمضه الخليلك بواسطة خلية توصيل ( ثابت الخلية = 0.367 )  
 سم ، وكانت (2220 Ω) ، أمباً ① درجة التفكك للأمضه

$$K_d = \frac{(x_c)(x_c)}{(1-x)c} ; [K_d = \frac{c^2}{1-x}] \text{--- (1)}$$

ماترون لوستوار التانيم

ويستخرج من المعادلة (2) انه في حالة امتزاج  $\alpha$  منه الصفر فان  
قيمة  $K_d$  تقترب من الصفر أيضاً ، وعندنا تأخذ  $\alpha$  قيمة الواحد ،  
فان قيمة  $K_d$  تقترب من اللانهاية وهكذا نجد ان قيمة  $K_d$  تعطي  
مؤشراً على مقدار التفكك للامض .

وبالتعويض عن قيمة  $(x)$  من المعادلة (1) في المعادلة (2)  
كفصل على :-

$$K_d = \frac{(\Lambda/\Lambda_0)^2 c}{1 - (\Lambda/\Lambda_0)} = \frac{c \left(\frac{\Lambda}{\Lambda_0}\right)^2}{1 - \frac{\Lambda}{\Lambda_0}}$$

$$= \frac{c \Lambda^2}{\Lambda_0 (\Lambda_0 - \Lambda)} = \frac{c \Lambda^2}{\Lambda_0^2 - \Lambda_0 \Lambda}$$

$$K_d =$$

$$c \Lambda^2 = K_d \Lambda_0^2 - K_d \Lambda_0 \Lambda$$

$$c \Lambda = K_d \Lambda_0^2 \left(\frac{1}{\Lambda}\right) - K_d \Lambda_0 \text{ --- (3)}$$

ثابت تفكك أم تآين الألكتروليتات الضعيفة في المحلول :-

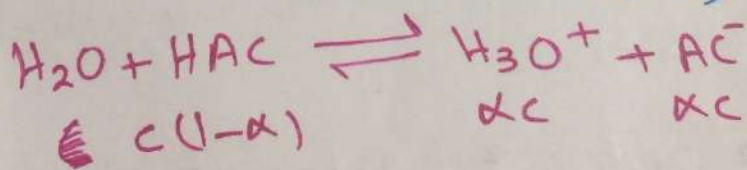
قانون أوستوالد للتخفيف :-

تقضي الألكتروليتات القوية منضمة على أنها منضمة ، على أساس الاعتقاد القوي الملاحظ للتوصيل الكهربائي على التركيز ، مقدار ثابتة عاماً وغير متغيرة على التركيز لتساوية تفككها الحسوبة على أساس قيم  $\alpha$  المحطاة من قياسات الموصلية أو الخواص التجميعة للحاليل المخففة .  
 الاعتقاد على مقترحات أرنوس انه عند مقارنة (أ) عند تركيز معين مع (ب) عند التخفيف اللانهائي يعطي مقياساً لدرجة التآين (X) عند ذلك التركيز ، حيث انه :-

$$\textcircled{1} \dots [\alpha = \frac{1}{\sqrt{180}}]$$

وحيث انه (X) تتغير متبعتها من (الصفر) بالنسبة لحاليل الألكتروليتات الضعيفة الى (واحد) بالنسبة للألكتروليتات القوية التي تتأين تآين تاماً في المحاليل .

يمكن استخدام درجة التآين في تعيين ثابت التوازن لتفكك الألكتروليت في المحلول ومثال :-



حيث انه C يمثل تركيز الألكتروليت (الحامض) .

$\alpha$  = هي درجة التفكك للحامض

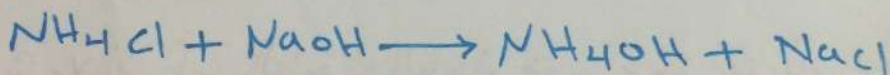
$K_d$  = ثابت التفكك الاعتيادي

بالاعتقاد على قيم  $\Lambda_0$  جاليليه ثلاث الصوديوم ومامنه الهيدروكلوريك وكالسيوم الصوديوم وجميعها انكتروليتات قوية .

$$\begin{aligned} \Lambda_0 \text{HAC} &= \Lambda_0 \text{NaAC} + \Lambda_0 \text{HCl} - \Lambda_0 \text{NaCl} \\ &= \cancel{\Lambda_0 \text{Na}^+} + \Lambda_0 \text{AC}^- + \Lambda_0 \text{H}^+ + \cancel{\Lambda_0 \text{Cl}^-} - \cancel{\Lambda_0 \text{Na}^+} \\ &\quad \cancel{\Lambda_0 \text{Cl}^-} \\ &= 91.00 + 426.16 - 126.45 \\ &= 390.71 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} = \Lambda_0 \text{HAC}. \end{aligned}$$

مثال : احب قيمة  $\Lambda_0$  لـ كلول هيدروكسيد الامونيوم .

$$\Lambda_0 \text{NH}_4\text{OH} = \Lambda_0 \text{NH}_4\text{Cl} + \Lambda_0 \text{NaOH} - \Lambda_0 \text{NaCl}$$



$$\Lambda_0 = \Lambda_0^+ + \Lambda_0^-$$

$\Lambda_0^+$  يتقارب لفرق الجهد الخرج عند التخفيف اللانهائي .  
 = = = = =  
 = = = = =

$$\Lambda_0 \text{ KCl} = 149.8$$

$$\Lambda_0 \text{ NaCl} = 126.5$$

$$\hline 23.3$$

$$\Lambda_0 \text{ KI} = 150.8$$

$$\Lambda_0 \text{ NaI} = 127.0$$

$$\hline 23.8$$

$$\Lambda_0 \text{ KBrO}_3 = 129.4$$

$$\Lambda_0 \text{ NaBrO}_3 = 106.1$$

$$\hline 23.3$$

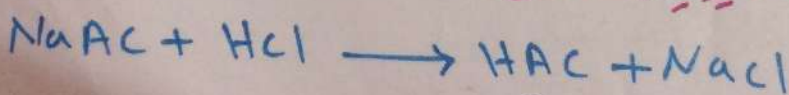
$$\Lambda_0 \frac{1}{2} \text{ K}_2 \text{SO}_4 = 151.4$$

$$\Lambda_0 \frac{1}{2} \text{ Na}_2 \text{SO}_4 = 129.0$$

$$\hline 22.4$$

هنا يلاحظ بأن الفروق الناتجة تكون ثابتة تقريبا، كما ان هذه الفروق متقلة ولا تعتمد على النوعية الأيونية الأخرى .

وتتبادر من هذه الملاحظة المولارية المستقلة في حساب قيم الموصلية المولارية عند التركيز صفر لبعض الألكتروليتات كمواد العضوية مثلا وذلك بدلالة قيم  $\Lambda_0$  لأصلامها والتي تعتبر الكتروليتات قوية .  
 مثال :- كساب ( $\Lambda_0$ ) كايض الخليك بالاستفادة من قانون كولورامبي الخاصه بالتوصيل الأيوني المستقل .



التوصيل القوي للأيونات :-

كثيرة بتبين قوة  $\kappa$  في الألكتروليتات الضعيفة :-

الألكتروليتات منقسم على نوعين :-

الألكتروليتات القوية :- وهي الألكتروليتات التي تتميز بموصلتها العالية ويزداد مقدار مغير عند التخفيف مثل الحامض المائي للأحماض والأملاح والقواعد المعدنية القوية .

أما الألكتروليتات الضعيفة :- وهي الألكتروليتات التي تكون لها توميلات (عائلة) ويزداد زيادة كبيرة نسبياً عند التخفيف مثال على ذلك حمض الخليك والأمونيا .

اقترح كولوراش انه عند التخفيف اللانهائي ، فانه الموصلية المولارية لأي الألكتروليت ، مثلاً  $\text{NaCl}$  ، تعتمد على اسهامات مستقلة من الأيونات  $\text{Na}^+$  و  $\text{Cl}^-$  ، ويمكن الحكم على استقلالية تلك الاسهامات من مقارنة أزواج من الألكتروليتات المحتوية على ايون مشترك . تعامل الموصلية المولارية لأي الألكتروليت عند التخفيف اللانهائي على انها " مجموع اسهامات الأيونات المستقلة في الألكتروليت " وبهذه الطريقة يمكننا معرفة الموصلية الأيونية المولارية ( أو الموصلية الأيونية المكافئة ) .

وتكتب في حالة التخفيف اللانهائي

ان يغير تماماً عند التحفيز الكاتولي، لهذا فقد عزا ارنهوس الزيادة في الموصلية الكهربية عند قس، درجة التركيز والملاحظ في جباليل الحفنة لسبب الاكتروليتات وعجزنا ذلك الى الزيادة الكاملة في درجة تفكك الاكتروليت مع التحفيز.

⑤ تعتمد ظاهرة الموصلية الكهربائية للاكتروليت على الجزء المتأين فقط. مما يمكن استخدامه في جميع الحسابات ذات العلاقة.

لقد ادت هذه الانكار الى طريقة حساب درجة تفكك الاكتروليت من معلومات التوصيل الكهربائي، ويتضمن افتراض وجود اتزان للتفكك، انه عند التحفيز اللانهائي تكون جميع الاكتروليتات كاملة التفكك، لذلك فقارننا الموصلية المولارية او المكافئة عند درجة تركيز ما مع الموصلية عند التحفيز اللانهائي يعطي مقياساً للجزء المتفكك من الاكتروليت عند درجة التركيز الاعلى.

اذا كان  $\alpha$  رمزاً لدرجة التفكك والذي يعطى بالعلاقة التالية:-

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0} \quad \text{--- (1)}$$

بهذه الطريقة يمكن حساب قيم درجة التفكك، وقد عامل ارنهوس الاكتروليتات القوية والضعيفة بنفس الاسلوب وارجع الاختلاف في سلوكها الى الاختلاف في درجة التفكك.

اقترح أرنهوس، حيث يوجد الأيونات في محاليلها حيث في حالة عدم  
معدن نظرية التفكك الكهربائي .

ثم تم تطويرها النظرية الأيونية الحديثة إلى المقترحات التي  
قدمها أرنهوس، فقد قام بمقارنة المواصلة الكهربائية لعدد من  
المواد مع نظريته أو فعاليتها الكيميائية، وإضافة لقيامه  
بدراسات أخرى، أوضح أرنهوس بأن جميع المواد المعدنية تتصرف  
على الأغلب بشكل تام تقريباً. وعلى هذا الأساس قام أرنهوس  
بوضع نظريته المتعلقة بالتفكك الأيوني في المحاليل والتي أفترض  
فيها أن ذرات مادة الكتروليتية في محلول ما هي تؤدي إلى التفكك  
الالكتروليتي حتى في درجات الحرارة العادية، فإن جزءاً من جزيئات  
الالكتروليت يتفكك إلى أيونات حرة، وقد اعتمد على أبحاث  
هذه النظرية إلى التغيرات الحاصلة في التوصيل الكهربائي مع  
درجة التركيز. ويمكن تلخيص المقترحات الخاصة بتلك النظرية  
على النحو التالي :-

- ① عند اذابة أي الكتروليت فإنه يتفكك تلقائياً إلى مكونات  
أيونية، وفي الأغلب يكون التفكك تاماً.
- ② تعتقد درجة التفكك على تركيز المحلول الألكتروليتي، حيث  
تزداد درجة التفكك بازدياد تخفيف المحلول بحيث يمكن للتفكك



وبالتالي انتشار الأيونات في وسط المذيب. وهكذا نجد أنه الارتفاع في  
 تهر الموامطة المولارية عند التراكيز الموامطة في حالة الألكتروليتات  
 القوية لا يمكن أن يفرق الخط المتغير في درجة التفكك ولكنه يمكن  
 تقيمه للتغير في التكمالات الضمنية بين الأيونات. بالإضافة إلى ذلك  
 فقد وجد كولومب أول علاقة تجريبية أميدت فيما بعد أساس  
 النظريات الحديثة في مجال الموامطة الكهربائية. وهي :-

$$s = \sqrt{c} - 1.80$$

حيث  $s = 5$  ثابتة تتغير قيمته وفقاً لصبغة الألكتروليت، كما يمكن  
 حسابه من ميل الخط البياني.

**أصل النظرية الألكتروليتية :-**

جميع العلاقات المعروفة في الكيمياء الكهربائية تقريباً مستنبطة  
 من النتائج التجريبية.

فقد اقترح فاراداي وجود أيونات حاملة للكهربائية أثناء وجودها  
 في وسط الكتروليتي، حيث تغري لتلك الأيونات خاصية التحلل  
 الكهروكيميائي، ولكن فاراداي لم يربط أي مؤشر لاهتمالية عدد  
 الأيونات الحرة أو المستقلة في المحلول الألكتروليتي، حيث أنه هناك  
 اعتقاداً خاطئاً يتلخص بمسؤولية فرق الجهد الكهربائي المسطأ أثناء  
 عملية التحلل الكهروكيميائي على شطر هيزمات الألكتروليت إلى  
 مكوناتها الأيونية.

تتميز البلورات سريعة التغير التي بجهة العيار مما يدل على وجود كميات  
 صغيرة من بلورات مستقرة تمكثها منبسطاً، وتزداد درجة التفكك  
 بزيادة التخفيف الخواص، وبذلك تزداد قيم (A) بصورة سريعة  
 كلما اقتربت من التركيز معز، مما يؤدي إلى انحراف الرسم البياني  
 على محور عيار وبالتالي لا يمكن إجراء الطريقة الاستقرائية عند  
 التركيز معز كما هو متبع في حالة الالكتروليقات القوية، وهذه  
 الطريقة تؤدي إلى إيجاد قيمة (A) الموصلة المولارية أو  
 المكافئة عند التخفيف اللانهائي.

### الالكتروليقات القوية:-

وتسمى أيضاً بالالكتروليقات التامة التفكك، ومنه أمثلتها الخاليل  
 المائية للأملاح والخواص والقواعد المعدنية القوية والأملاح  
 الأمينية الرباعية ونظائرها من القواعد وكذلك الأملاح  
 المنصهرة، وتتميز هذه الالكتروليقات بموصلتها العالية نسبة  
 للالكتروليقات الضعيفة نظراً لامتلاكها تأيناً تاماً عند مختلف  
 التراكيز. وتعتبر هذه الالكتروليقات مثالية حتى في حالتها الصلبة،  
 وعند إذابة الأملاح مثلاً (NaCl, KCl) في الماء، تحصل عملية  
 التذويب، وتسمى تلك الأيونات بالأيونات المتداوية، وتعزى  
 تلك الخاصية إلى أنه طاقة التذويب تكون أكثر استقراراً من الطاقة  
 الشبكية للبلورات الصلبة مما ينجم عنه سهولة التكسير البلوري

معرفة السبب المقدم لربيع قير ٨ مقابل اذرع الترتيب للتركيز  
بدلاً من التركيز ذاته المقدم إمكانية إجراء الطريقة الاستقرائية  
عقد في حالة الاكتروليات ذلك التفكك التام وقد تم التوصل الى  
هذه النتيجة بالطريقة التجريبية .

ومن الملاحظات من الشكل هيدرو نوعين مختلفين من الاكتروليات،  
حيث تشمل الاكتروليات التي تقي علاقة بيانية خطية بالاكتروليات  
القوية مثل  $\text{HCl}$ ، اما الاكتروليات التي تقترب من خطيتها من حد  
الحلول المخففة مما سياً على انظر الاكتروليات ضعيفة كما في حالة  
حامض الخليك .

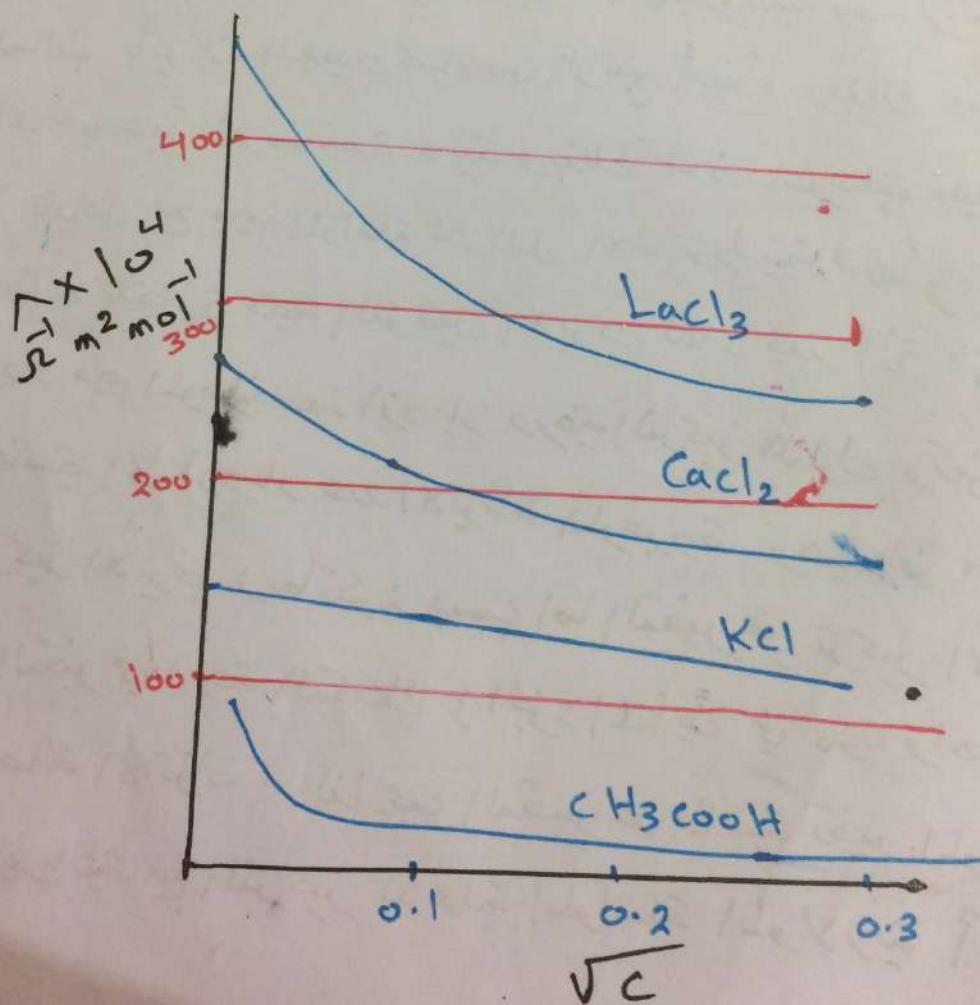
الاكتروليات اضعيفة :-

وسمدا ايضا الاكتروليات غير تامة التفكك وفقاً لفهوم النظريات  
الاكترولية الحديثة وذلك بسبب اختلاف تصرفها في المذيبات  
المختلفة اي انها قد تكون ضعيفة في مذيب معين ولكنها تصبح قوية  
في مذيب آخر، ومن امثلتها محلول حامض الخليك المائي وجميع خواص  
العضوية الأخرى بمحاليل الامونيا وكذلك المحاليل الامينية، حيث  
تعتبر تلك الاكتروليات موصلات ضعيفة نسبياً بسبب قلة درجة تفككها.  
مثال: الاتزان الخاص بحامض الخليك :-



الكافية توتر من الموصالية . ويضع الجدول (3.13) قيم  $\Lambda_m^{\infty}$  قيم الموصلية المولارية لبعض الألكتروليتات في المحاليل المائية عند درجة حرارة (25°C).

من التكاليف التجريبية ، يترك كولوراش انه في حالة بعض الألكتروليتات ، مانه الرسم البياني لقيم الموصلية المولارية عند درجة مولارية ثابتة مقابل الجذر التربيعي لدرجة التركيز يتطابق الكاحد ما ي تصورهما عند درجات التركيز المنخفضة . يوضح الشكل (1) الرسومات البيانية لعدد من الألكتروليتات .



عمليات تنقية المياه مثل إزالة نقيته من الماء المقطر بلغة موصلتها  
 (١٩٥٤) (١٩٥٤) (١٩٥٤) (١٩٥٤) (١٩٥٤) (١٩٥٤) (١٩٥٤) (١٩٥٤) (١٩٥٤) (١٩٥٤)  
 الحصول على الماء النقي اللازم كمثل هذه الدراسات أو حتى فزته بسبب  
 سهولة استقامته لغاز  $\text{CO}_2$  والغازات الأخرى من الهواء الجوي  
 إضافة إلى إمكانية تلوته بالكاليات، أما من الناحية العملية يمكن  
 الحصول على ماء سيمت ماء التوصيلية (conductivity water) أو  
 الماء الأيوني وذلك باستخدام راتنجات التبادل الأيوني، حيث يتم  
 تبادل الأيونات الموجبة للماء بأيونات الهيدروجين من الراتنج والأيونات  
 السالبة بأيونات الهيدروكسيل من الراتنج أيضاً، وبذلك نحصل على  
 ماء نقي جداً ذو مقاومة عالية وبذلك تكون التوصيلية قليلة جداً بحيث  
 لا تتداخل مع قيم الموصلية للمحاليل الألكتروليسية مهما كانت منخفضة  
 حيث لا تتجاوز قيمة التوصيل الأيوني للماء عند (١٨١٥٦) .  
 تزداد قيم التوصيلية عند ازدياد درجة التركيز للحلول وتفرغ هذه  
 الخاصية إلى ازدياد عدد الأيونات المحبوسة، وهي أن الزيادة في  
 التركيز الأيوني ربما تكون بسبب إما التغير في تركيز الألكتروليسي  
 أو التغير في درجة التفكك (الجزء المتأين في مول واحد من الألكتروليسي  
 عند حالة الاتزان). لذا يجب التعبير عن خاصية تغير الموصلية  
 الكهربائية مع التركيز بدلالة الموصلية المولارية أو الموصلية

$$= k R$$

$$K = (0.2768) (82.4) = 22.81 \text{ } \Omega \cdot \text{m}^{-1}$$

بالتالي نظرية كيركوف للتيار حسب قيمة التوصيل النوعي والمقاومة  
كالآتي :-

$$k = KG = K/R$$

$$k = (22.81 \text{ } \Omega \cdot \text{m}^{-1}) / (326) = 6.997 \times 10^{-2} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$= 6.997 \times 10^{-4} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\Lambda = \frac{k}{c} \times 10^3$$

$$= \frac{6.997 \times 10^{-2}}{0.0025 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}} \times 10^3 = 2.799 \times 10^2$$

$$\Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} = 279.9 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

\* تغير الموصلية الكهربائية مع التركيز :-

اجرى فردريك كولوراش وجماعته في عام 1869 وصفا عام 1880، سلطة من البحوث المتعلقة بالموصلية الكهربائية وقد تم نشر اجاباتهم تلك ولحدييات واسعة من درجات الحرارة والضغط والتراكيز. وتتركز اهم النتائج حول تنقية الماء المقطر المستعمل كمذيب في قياسات عديدة للموصلية الالكتروليتيية، حيث امكن الحصول بعد

$$= 12.9 \times 10^{-3} \text{ أ.م.}^{-1} \cdot \text{سم}^{-1} \quad [k = K \frac{1}{R}]$$

$$K = k R \Rightarrow K = (12.9 \times 10^{-3}) (28.44) \\ = 36.7 \text{ أ.م.}^{-1} \cdot \text{سم}^{-1} \quad \text{أو} \quad 0.263 \text{ أ.م.}^{-1} \cdot \text{سم}^{-1}$$

إذ بالنسبة لحلول NaOH في

$$k = \frac{K}{R} = \frac{36.7}{31.6} = 1.16 \text{ أ.م.}^{-1} \cdot \text{سم}^{-1}$$

$$\Lambda = \frac{1.16 \times 10^3}{0.05} = 2.32 \times 10^2 \text{ أ.م.}^{-1} \cdot \text{سم}^2 \cdot \text{مول}^{-1}$$

$$\text{أو} = 232 \text{ أ.م.}^{-1} \cdot \text{سم}^2 \cdot \text{مول}^{-1}$$

مثال ③ :- عند ملئ خلية الكتروليتية بحلول كلوريد البوتاسيوم

المائي بتركيز (0.02M) وموصلية (k = 0.2768)

(أ.م.⁻¹.سم⁻¹) فان مقاومة الحلول عند درجة حرارة (25°C) تبلغ

(82.4Ω) وفي حالة استخدام (0.0025M) من محلول كبريتات

البوتاسيوم فان قيمة مقاومة الحلول تصبح (326Ω). احسب قيمة

التوصيلية النوعية والمقاومة لمحلول كبريتات البوتاسيوم ؟

الحل :-

من التوصيل النوعي ومقاومة محلول كلوريد البوتاسيوم ، يمكن حساب ثابت الخلية

$$k = K G \Rightarrow K = k / G$$

اما اذا كان التركيز متساويا بوحدة (mol. dm<sup>-3</sup>) أو (mol. l<sup>-1</sup>)  
 مثال (1) (0.1 mol. dm<sup>-3</sup>) فان التوصيل المحسوب من المعادلة (1)  
 هو التوصيل المولاري هو  $\Lambda$ .

$$\Lambda = \frac{k (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})}{1000 C (\text{mol. dm}^{-3})}$$

(وحدات IUPAC - System international)

$$\Lambda = \frac{1000 k (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})}{C (\text{mol. dm}^{-3})} = \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$$

حسب وحدات (cgs)

مثال (1) خلية توصيل توي محلول كلوريد البوتاسيوم ذو تركيز (0.1 mol. dm<sup>-3</sup>) ويمتلك توصيل مولاري مقدار 129  $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$  وتم قياس مقاومته وكانت تساوي (28.44  $\Omega$ ) وبعد ذلك تم ملئ نفس الخلية بحلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم ذي تركيز (0.05 mol. dm<sup>-3</sup>) وكانت مقاومته (31.6  $\Omega$ ). احسب التوصيل المولاري لحلول هيدروكسيد الصوديوم.

$$\Lambda = 129 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1} = 129 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{m}^2 \text{mol}^{-1}$$

$$R = \frac{\Lambda \cdot C}{10^{-3}} = \frac{(129 \times 10^{-4}) (0.1) (\text{mol. dm}^{-3})}{10^{-3}}$$

$$= 129 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{m}^{-1}$$



التوصيل المكافئ والحوليات :-  
 يقيس بالكمية من تلك الكمية من المادة التي تحط أو تستخدم عدد  
 الموليات من تلك الكمية في تفاعل الأكسدة والاختزال، أو التي  
 تحط أو تتجزئ عند انحلالها من البروتونات أو أيونات الهيدروكسيل  
 في تفاعلات التفاعل.

التوصيل المكافئ اللاكتروني (Aeq) :-

يعرف على أنه توصيل الحجم الكلي للحلول الذي يتوي على مكافئ  
 غراميه واحد من اللاكترونات، ويعتبر التوصيل المولاري أو التوصيل  
 المكافئ على أنه مقياساً لقدرة حمل التيار الكهربائي بواسطة  
 مكافئ واحد أو مول واحد من المذيب، ويعبر عنه بالمعادلة

التالية :- 
$$[\Lambda_{eq} = \frac{k}{c} \times 10^{-3}] \dots \textcircled{1}$$

مولاري  $\text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$  أو  $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$  ،  $\text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$  ،  $\text{m}^2 \text{eq}^{-1}$  لتر

$c =$  التركيز بوحدة المكافئات بالديسمتر المكعب ( $\text{eq} \cdot \text{dm}^{-3}$ )

اذ  $\text{dm}^3 = (10^{-1} \text{m})^3 = 10^{-3} \text{m}^3$

$k =$  التوصيل النوعي (بوحدة  $\text{m}^{-1}$  لتر ،  $\text{cm}^{-1}$  لتر).

من المعادلة  $\textcircled{1}$  يمكن القول ان العلاقة بين التوصيل المكافئ

والتركيز عكسية حيث تقل قيمة التوصيل المكافئ بزيادة

التركيز و اعلى قيمة لها في حالة التخفيف اللانهائي

للمحلول حيث يرمز له (Aeq) .

يتم قياس التوصيل الكهربائي لمحاليل كلوريد البوتاسيوم بتركيز  
 مختلفة لـ  $\Lambda$  حسب قيم  $\sqrt{C}$  الآتية.  
 من المعادلة النظرية حسب قيمة التوصيل المكافئ بالتركيز المقاسة  
 وهناك عدة نظريات بهذا الخصوص، منها معادلة هيدلوفسكي.  
 Kohlrausch equation

$$\Lambda = 149.82 - 93.85\sqrt{C} + 94.9C (1 - 0.2274\sqrt{C})$$

$\Lambda$  cm<sup>2</sup>. eq<sup>-1</sup>

ومنها حسب قيم التوصيل النوعي  $\Lambda$  ثم حسب ثابت الخلية.

أسباب استخدام KCl: ① غير متصبع ② الذائبة العالية  
 في الماء ③ قلة عمليات الاستقطاب ④ الحركة الأيونية  
 متساوية لـ  $K^+$  و  $Cl^-$ .

يؤدي إلى أخطاء تغير في التوصيلية ، وبذلك يجب طرح توصيل لذيات  
النقية للحصول على قيم دقيقة للتوصيل النوعي للاكتروليات المدروسة .

$$K_{\text{solute}} = K_{\text{solution}} - K_{\text{solvent}}$$

ويفضل استخدام ماء التوصيل ( الماء الأيوني ) في جميع قياسات التوصيل  
الكهربي الذي يضر باستمرار الماء المقطر على نتائج القياس  
الأيوني .

تستخدم محاليل كلوريد البوتاسيوم لتعيين ثابت الكلية ، حيث تعتبر محاليل  
قياسية أو مرجعية ، وقد قيمت قيمة الموصلية لمحاليل غائبة في النقارة  
وباستخدام أقطاب زخايليا غائبة في الدقة ، وطبقته هذه القيم المقاسة  
في معادلات نظرية خاصة لمحاليل كلوريد البوتاسيوم ومنها تم حساب  
قيم التوصيلية أو التوصيل النوعي لهذه المحاليل لتراكيز مختلفة ،  
ويمكن استخدام هذه القيم في الحسابات النظرية تحت ظروف قياسية  
مشابهة لظروف الحساب ، أو تنظيم الجداول . الجدول ( 2.10 ) ص 343  
( كتاب الاسس النظرية والتطبيقات ، د. أنيس النجار ) ، يوضح بعض  
هذه القيم .

أما من الناحية العملية ، لا يمكن الاعتماد على هذه القيم ، بسبب عدم  
توضر الظروف القياسية أو الدقة الخاصة في القياسات ، لذا يستوجب  
حساب التوصيل النوعي لمحاليل كلوريد البوتاسيوم لتراكيز مختلفة  
بنفس ظروف التجربة ومنها يجب قيمة ثابت الكلية ، وتلخص هذه  
الطريقة كالآتي :-

(A) (B) *بكرة متساوية*

$$|\Delta\Phi|_{AD} = I_1 R_1, \quad |\Delta\Phi|_{AC} = I_3 R_3$$

$$|\Delta\Phi|_{DB} = I_1 R_2, \quad |\Delta\Phi|_{CB} = I_3 R$$

ولا كان الجهد الكهربائي متساوي عند النقطتين C و D أي أنه

$$\Phi_D = \Phi_C \quad (\text{في حالة الاتزان})$$

$$|\Delta\Phi|_{AC} = |\Delta\Phi|_{AD}, \quad |\Delta\Phi|_{CB} = |\Delta\Phi|_{DB}$$

$$I_3 R_3 = I_1 R_1$$

$$I_3 R = I_1 R_2$$

وبالمساواة نجد على :-

$$\frac{I_3 R}{I_3 R_3} = \frac{I_1 R_2}{I_1 R_1}$$

$$\left[ \therefore R = R_3 \cdot \frac{R_2}{R_1} \right]$$

بعد قياس قيمة (R) للمحلول الألكتروليتي، أو  $G = \frac{1}{R}$  يمكن حساب التوصيل النوعي، حيث أنه

$$k = \left(\frac{l}{A}\right) \cdot \frac{1}{R}$$

وسمى المقدار  $\left[\left(\frac{l}{A}\right) = k\right]$  ثابت الخلية

$$\therefore [k = kG] \text{ أو } [k = k \frac{1}{R}]$$

إن قياسات التوصيل الكهربائي يجب أن تتم باستخدام مذيبات ذات نقاوة عالية جداً، إذ أن تراكيز شوائبها من الشوائب قد