الباب الثانى والعشرون

الكيمياء الكهربية

1- تحديد ثابت الخلية الإتصالية.

2- النوعيـــة ومكـــافئ الإتـــصالية لمحلـــول عيـــارى لحمـــض الهيدروكلوريك.

النظرية :

تعـرف المقاومـة النوعيـة للوسـط عبـارة عـن المقاومـة لكـل طـول سـم لكل مقطع عرضى سم^2 .الإتصالية النوعيـة هـى مقلوب المقاومـة النوعيـة ويعبرعنها بالأوم$^{-1}$.

الإتصالية النوعية للمحلول فى الخلية الإتصالية يمكن حسابها من مقاومـة الخليـة المقاسـة بمعلوميـة الأبعـاد الدقيقـة للخليـة. هـذه العمليـة مرهقة مشكوك الدقة. بدلاً من ذلك. الخلية أولاً تحدد وذلك بإستخدام محلول معلوم بدقة الإتصالية النوعية إذا :

$$K = a\,X = a / R \ \ ohm^{-1}\ \ cm^{-1}$$

حيث K – الإتصالية النوعية، X- الإتصالية المقاسة (ونعنى R- المقاومـة المقاسـة)، a- ثابـت (ثابـت الخليـة). قـديماً ثابـت الخليـة يعتـبر معلوم الخلية وربما يستخدم للتعيين الدقيق للإتصالية النوعية لأى محلول آخر بسيط بضرب مقلوب المقاومة للمحلول فى الخلية فى ثابت الخلية.

مكـافئ الإتـصالية للمحلـول Λ الـذى يعـرف بأنـه حاصـل المقاومـة النوعية للمحلول والحجم فى مل يحتوى 1 جرام مكافئ للإليكتروليت. بمعنى :

$$\Lambda = K\,V \ \ ohm^{-1}\ \ cm^{-1}\ equiv^{-1}.$$

الأدوات والكيماويات :

خليـة إتـصالية : كـأس 100مـل بوروسـيليكات، كـأس 500 مـل مـدرج، قمـع فـصل 250 مـل، قـضيب مقلـب، قنينـة غـسيل، ثيرموسـتات (مثبت حرارة)، ترموميتر صفر – $110^{O}C$.

كلوريد البوتاسيوم 40 جرام. درجة نقاء عالية ، 0.1 عيارى محلول حمض هيدروكلوريك. ماء مقطر (عديم التأين).

الطريقة :

1- يحضر 0.1 مولارى كلوريد البوتاسيوم فى ماء (عديم التأين).

2- وصل الخلية المغموسة إلى دائرة الإتصالية المختارة وإغسل بالغمس نحو حوالى 50 – 100 مل أو 0.1 مولار محلول كلوريد البوتاسيوم ورج. بعد ذلك إغمس الخلية إلى كمية جديدة حوالى 50 م من محلول كلوريد البوتاسيوم فى كأس جاف 100 مل بوروسيليكات زجاجى أو أنبوبة غليان. الأخير يثبت فى حمام مائى ثابت حرارة . إسمح للوصول لإتزان حرارى متزن وبعد ذلك نحصل على نقطة إتزان فى الأسلوب المخصص للدائرة المستخدمة. بواسطة كاشف سماعة حتى نقطة الإتزان التى تعتبر أقل نقطة يلاحظ فيها سماع الصوت. سجل درجة حرارة المحلول.

3 ـ اغسل الخلية بواسطة ماء مقطر (عديم التأين). ثم أعد مرة أخرى الطريقة السابقة باستخدام 0.1 مولار حمض هيدروكلوريك فى مكان محلول كلوريد البوتاسيوم.

4 ـ سجل مقاومة الخلية المملوءة مع كل محلول ثم إحسب أولاً ثابت الخلية ثم إستخدم هذه لحساب الإتصالية النوعية ومكافئ الإتصالية لمحلول 0.1 عيارى لحمض الهيدروكلوريك.

النتائج والحسابات : حدوث الإتصالية النوعية لمحلول 0.1 مولار لكلوريد البوتاسيوم بواسطة كلراوش Kohlrausch عند درجات حرارة مختلفة :

$$10^\circ\ C = 0.00934\ \ ohm^{-1}\ \ cm^{-1}$$
$$18^\circ\ C = 0.01120\ \ ohm^{-1}\ \ cm^{-1}$$
$$25^\circ\ C = 0.01289\ \ ohm^{-1}\ \ cm^{-1}$$

مقاومة الخلية المملوءة بمحلول 0.1 مولار كلوريد البوتاسيوم = 000 أوم (R) ودرجة الحرارة لهذا المحلول 000°م.

الإتصالية النوعية لمحلول 0.1 مولار من KCl (K_{KCl}) = ثابت× $\frac{1}{R}$

أوم$^{-1}$سم$^{-1}$ ، وثابت الخلية = K_{KCl} x R

مقاومة الخلية المملوءة لمحلول 0.1 مولار من HCl = 000 أوم (R)

درجة الحرارة لهذا المحلول = $000^{O}C$

الإتصالية النوعية لمحلول0.1 مولار من HCl(K_{HCl}) = ثابت× $\frac{1}{R}$ أوم$^{-1}$سم$^{-1}$

مكافئ الإتصالية لمحلول 0.1 مولار (Λ) = الإتصالية النوعية × الحجم بالمللى الذى يحتوى 1 جم.

المكافئ = 000 أوم$^{-1}$ سم$^{-2}$ مكافئ$^{-1}$.

الأجهزة المستخدمة لهذه التجربة فى باب الكهربية فى الكتاب الأساسى فى الكيمياء الفيزيائية للمؤلف.

تجربة : قياس الإتصالية – بالعيارية :

الأدوات المطلوبة : دائرة إتصال، سحاحة صغيرة (5 مل)، حامل، ماصة 25 مل، 2 كأس سعة كل واحد 100 مل.

الكيماويات المطلوبة : 0.1 مولار من حمض الأيدروكلوريك (75 مل)، 0.1 مولار حمض خليك (75 مل)، محول هيدروكسيد الصوديوم واحد عيارى (25 مل).

عيارية حمض قوى وقاعدة قوية :

الطريقة : تملأ السحاحة الصغيرة بمحلول 1 مولار من هيدروكسيد الصوديوم، خذ 25 مل من 0.1 مولار من حمض الهيدروكلوريك فى كأس نظيف وجاف، جفف أنبوبة الغليان. إغمس خلية الغمس فى هذا المحلول ثم قيس مقاومة الخلية بواسطة نقطة الإتزان بواسطة الخلية المختارة (أنظر كتاب الأساس فى الكيمياء الفيزيائية – باب الكهربية) بواسطة سماعة الأذن الصوتية عند أقل قدر سماع إنزع الخلية من المحلول. إحذر فقد أى نقطة من المحلول، ثم إجرى هذه التجربة فى 0.5 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيز واحد مولار من

السحاحة، رج جيداً. أعد مرة الخلية وإغمسها فى محلول ثم تقاس قيمة المقاومة بعد كل إضافة من المحلول القاعدى. وبرسم الإتصالية $\frac{1}{R}$ مقابل حجم المضاف من القاعدة. وبأخذ نقطة المكافئة المرسومة لحساب عيارية المحلول. ولرسم خطى التعادل المتعادلين. فإن نقطة التلاقى بينهما تعطى نقطة التعادل.

تجربة : تعيين ذوبانية كبريتات الرصاص فى الماء عند 25OC بطريقة الإتصالية :

النظرية : الطريقة الإتصالية يمكن إستخدامها لقياس تركيز المحلول المشبع بشرط أن ذوبانية الملح غير عالية وأن الملح يتحلل بالماء (يتحلمأ). ففى المحلول المشبع لهذا الملح، المحلول يعتبر مخفف وأن مكافئ الإتصالية يمكن إفتراضها مساوية للقيمة النهائية Λo التى نحصل عليها من عملية الإمتداد للتخفيف النهائى، إذاً Λo يمكن أن تؤخذ كمجموع الإتصالية الأيونية.

ومكافئ الإتصالية : $\mathbf{K \times \frac{1000}{C} = \Lambda_c}$ وبما أن : $\mathbf{\Lambda_C = \Lambda_o}$ إذاً :

$$\mathbf{C = \frac{C \times 1000}{\Lambda_o}\ gm\ equiv./L} \qquad \mathbf{(1)}$$

الطريقة : عين ثابت الخلية بواسطة محلول 0.01 عيارى كلوريد بوتاسيوم كمحلول مرجعى معلوم الإتصالية له ($K=0.001413$ ohm cm^{-1} at $25°C$) وعين الإتصال النوعية لإتصالية الماء عند $25^{O}C$ المستخدم لتحضير المحلول.

- رج كبريتات الرصاص تكراراً مع ماء الإتصالية لإزالة أى شوائب مذابة التى تؤثر بطريقة أو بأخرى على القياسات الإتصالية. يعلق هذا المنقوع لكبريتات الرصاص فى ماء الإتصالية ثم إغلى المحلول.

- رشح المحلول الساخن خلال ورق ترشيح (وعاء النقع مع ماء الإتصالية) إلى دورق نظيف، إغلق ثم ضع فى حمام مائى عند $25^{O}C$. رج بقوة حتى الوصول إلى الإتزان.
- عين الإتصالية الفرعية لهذا المحلول بعد 5 مرات قياسية لعينة جديدة حتى نصل لنتائج مرضية.

الحسابات :

- اطرح الإتصالية الفرعية للماء من المحلول. ثم احسب الإذابية بإستخدام المعادلة السابقة (1).
- احسب Λ_O بواسطة الجمع للتحركية الأيونية من الجداول القياسية.
- عبر عن الإذابية بالجرام/ لتر كبريتات الرصاص.

الإتصالية الأيونية عند $25^{O}C$ هى :

$Ag^{+} = 61.90,\ \frac{1}{2}\ Ba^{++} = 63.63, \frac{1}{2} Pb^{++} = 73.01,\ \frac{1}{2}\ Ca^{++} = 69.5$

$Cl^{-} = 76.35$ and $\frac{1}{2}\ SO_4^{-} = 80.02\ \ ohm^{-1}\ cm^{-1}$

ومن القياسات السابقة تجرى عملية النتائج.

تجربة قياس إذابية حمض البكريك بواسطة الإتصالية :

يمكن معايرة حمض البكريك بواسطة محلول قياسى من هيدروكسيد الصوديوم وتقاس نقطة النهاية (نقطة التعادل) بطريقة الإتصالية. فى هذه الحالة لا يستخدم الدليل.

الطريقة : حضر 250 مل من هيدروكسيد الصوديوم 0.1 عيارى. عاير المحلول بمحلول قياسى من حمض الأكساليك فى وجود دليل مناسب.

- ضع حوالى 3 جرام من حمض البكريك فى 100 ماء مقطر، ثم سخن المحلول للغليان. برد المحلول تدريجياً ثم إتركه على الأقل 30 دقيقة للدرجة المطلوبة. قلب بشدة من فترة لفترة. يرشح المحلول

مـرة أخـرى فـى دورق نظيـف وجـاف إسـحب 20 مـل مـن محلـول البكريك إلى خلية الإتصالية التى عندها درجة الحرارة الثابتة فى حمام مائى. عاير المحلول مقابل هيدروكسيد الصوديوم القياسى والمعاير سابقاً.

- إقرأ الإتصالية بعد كل إضافة. قلب المحلول فى الخلية بعد كل إضافة وقبل كل قراءة من الجهاز حتى الوصول إلى نقطة الاتزان.
- إرسـم إتـصالية الخليـة مقابـل الحجـم المـضاف مـن هيدروكـسيد الصوديوم. وتكون نقطة التلاقى هى نقطة التعادل.

تجربة - قانونا فارادى للتحليل وكفاءة التيار :

النظريـة : قانونـا فـارادى التـى تحكـم التحليـل التـى إكتـشفت بواسطة فارادى 1833 والنص كما يلى :

الأول : ينص علـى كميـة النـاتج الأوليـة المكونـة بواسـطة التحليـل تتناسب تناسباً طردياً لكمية التيار المار.

الثانى : ينص على أن كمية التيار والتى تؤدى لكمية الناتج المكونة تتناسب مباشرة مع الأوزان المكافئة .

وبالربط بين القانونين : $W = \frac{I\,t\,A}{Z\,F}$

I – التيـار بـالأمبير ، t- الـزمن بالثانيـة ، A- الـوزن الـذرى للعنصر، Z- التكافؤ، F- فارادى ، W- كمية المادة المترسبة عند الأقطاب بالجرام.

قانون فارادى صحيح، ويمكن تطبيقه عند حرارة منخفضة وعالية وبين برهنة للوزن المكافئ، ولا يوجد إستثناء للقانونين.

كما أن الكمية المترسبة أو المذابة عند مرور تيار واحد أمبير خلال محلولها لكل ثانية حيث أن مكافئ الكيمياء الكهربى مثلاً لكل من النحـاس والفـضة يـساوى 0.003294، 0.001118 علـى التـوالى،

وبمعرفة كمية المادة المترسبة والمكافئ الكهربى يمكن حساب كمية الكهرباء التى تمر خلال المحلول. وتبعاً للقانون الثانى فإن كمية الكهرباء اللازمة لترسيب واحد مكافئ من المادة كما يلى :

$$Ag = \frac{107.87}{0.001118} = 96.448 \text{ C mole}^{-1}$$

$$Cu = \frac{31.77}{0.0003294} = 96.448 \text{ C mole}^{-1}$$

تعيين ناتج الكهرباء لعدة عمليات ترسيبية كاثودية.

الحوض : 1.5 مولار كبريتات النحاس . 1.5 مولار حمض كبريتيك.

الكاثود : شريحة نحاس

الأنود : شريحة نحاس

شدة التيار : 5 ، 10 ، 50 ، 100 مم أمبير سم$^{-2}$

زمن الترسيب : 30 دقيقة

الطريقة :

اغسل الأقطاب جيداً بمحلول غير مؤذ لتلك الأقطاب.

- يزال الشحم بواسطة بعض المذيبات العضوية مثل الأسيتون أو البنزين لمدة خمس دقائق.
- تنظف الأقطاب وذلك بغمسها لمدة 3 دقائق فى مخلوط منظف مغلى مكون من : 4 مم كربونات صوديوم ، 1.3 جم هيدروكسيد صوديوم ، 1.3 جم سيانيد صوديوم أو بوتاسيوم ، 1.3 جم فوسفات صوديوم ، 0.6 جم سيليكات صوديوم ، خفف إلى 100 مل ماء مقطر.
- بعد الغسيل. إغمس لعدة دقائق فى حمام. مكون من التركيبة الآتية : حمض كبريتيك مركز 45.3 مل ، حمض نتريك مركز

7.5 مل، حمض هيدروكلوريك مركز 0.2 مل، ماء مقطر 47 مل. لنزع فيلم السطح.

- إغسل القطب الكاثود بالكحول ثم مرر بعد ذلك بالإيثير الجاف، ثم جفف فى هواء جاف شفط ساخن.
- ضع القطبين فى حمام غطس عند شدة تيار كهربى المراد. ثم إسمح للمعدن بالترسيب. عند نهاية التجربة، إنزع القطب، ثم إغسل بالماء المقطر ثم بالكحول ثم جفف القطب وفى النهاية أوزن القطب.
- عين الوزن لكمية النحاس المترسب ثم إحسب الكفاءة للعملية.

*** *** ***