

## آزمایش پنجم رسانش سنجی

رسانش سنجی یا Conductometry از نخستین روش‌هایی است که برای تعیین حاصلضرب قابلیت انحلال ( $k_{sp}$ )، ثابت تفکیک و سایر خواص محلول‌های الکتروولیت به کار رفته است. رسانش یا Conduction یک محلول خاصیت جمع-پذیری (Additive) داشته و به تمام یون‌های موجود بستگی دارد و بنابراین اندازه‌گیری هدایت محلول فاقد ویژگی (Nonspecific) است. بدین ترتیب آزمایش-های تجزیه‌ای کمی به روش سنجش رسانش فقط در شرایطی که یک الکتروولیت منفرد موجود بوده و یا مقدار کل گونه‌های یونی مورد نظر باشد امکان‌پذیر است که در این حالت اندازه‌گیری بسیار دقیق خواهد بود.

هدایت الکتروولیتیکی (Electrolytic Conductivity) میزانی از توانایی یک محلول برای حمل جریان الکتریکی است. در محلول‌های الکتروولیت یون‌ها تحت تاثیر یک میدان الکتریکی مهاجرت کرده و یک جریان الکتریکی را هدایت می‌کنند. در این جا نیز همانند یک رسانای فلزی (Conductor)، قانون اهم صادق است.

$$E = I \cdot R$$

$E$  = Potential (V)

$I$  = Current (A)

$R$  = Resistance (ohm =  $\Omega$ )

عکس مقاومت یعنی  $\frac{1}{R}$  را رسانش (Conductance) می‌نامند که واحد آن عکس اهم  $\text{ohm}^{-1}$  یا mho است.

مقاومت یک هادی به ابعاد و جنس آن بستگی دارد که با رابطه زیر بیان می‌شود.

$$R = \rho \frac{d}{A}$$

$d$  = Conductor length

$A$  = Area

$\rho$  = Specific Resistance

مقاومت ویژه  $\rho$  ، برابر مقاومت یک رسانا با طول و سطح مقطع برابر واحد می باشد و فقط به جنس آن بستگی دارد. عکس مقاومت ویژه ( $\rho$ ) یا  $\frac{1}{\rho}$  به نام هدایت ویژه Conductance نامیده می شود که با حرف  $k$  نشان داده می شود. هدایت ویژه بنا به تعریف عبارت از هدایت یک سانتی متر مکعب مایع در دمای معین می باشد .

$$k = \frac{1}{\rho} \Rightarrow \text{Conductance} = \frac{1}{R} = k \frac{A}{d}$$

واحد هدایت ویژه  $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  یا  $\text{mho/cm}$  یا  $\text{S/cm}$  است. ( $\text{S} = \text{Siemens}$ )

$d$  در رابطه بالا فاصله دو الکترود و  $A$  سطح آنها می باشد. مقدار هدایت الکتریکی به تعداد یون ها در واحد حجم محلول و همچنین به سرعتی که این یون ها تحت ولتاژ به کار رفته حرکت می کنند بستگی دارد. وقتی محلول یک الکترولیت رقیق می شود مقدار رسانش کاهش می یابد چونکه تعداد یون ها در هر  $\text{mL}$  کاهش می یابد. بنابراین برای اینکه توانایی هر یون مخصوص برای هدایت تعیین شود رسانش ویژه را به کمیت دیگری بنام رسانش اکی والان تبدیل کرده و آنرا با علامت  $\Lambda$  نشان می دهند که نماینده هدایت حجمی از محلول به میلی لیتر است که دارای یک  $\text{eq}$  الکترولیت باشد. برای به دست آوردن رابطه ریاضی فرض می شود که یک وزن اکی والان از الکترولیت بین دو الکترود که فاصله آنها از یکدیگر  $1\text{cm}$  است قرار دارد. در صورتیکه غلظت محلول برابر با  $C(\text{eq/L})$  باشد، حجم وابسته به غلظت یک اکی والان برابر خواهد شد.

$$(\text{cm}^3) \frac{1000}{C}$$

چون هدایت الکتریکی یک سانتی متر مکعب از محلول برابر با  $k$  می باشد؛ بنابراین هدایت مایع بین دو الکترود برابر  $\frac{1000k}{C}$  می شود که بنا به تعریف برابر Equivalent Conductance با علامت  $\Lambda$  می باشد.

### اندازه گیری قابلیت رسانش الکتریکی آب

هدایت ویژه آب، شاخص قابلیت آن در هدایت یک جریان الکتریکی است. از این نظر که قابلیت هدایت الکتریکی (ویژه) نسبت معین و مستقیمی با مقدار «TDS» آب دارد، بنابراین اندازه گیری آن به منظور کنترل ساده کیفیت آب از اهمیت زیادی برخوردار است. در صنایع آب، اندازه گیری هدایت آب در موارد متعددی مورد

توجه و استفاده است. از آن جمله کنترل زیر آب جوشاورها و آب های برگشتی سیستم های خنک کننده را می توان ذکر کرد.

هدایت ویژه با عکس مقاومت نسبت مستقیم دارد. آب خالص که در مقابل هدایت جریان الکتریکی مقاومت زیاد دارد، دارای قابلیت هدایت بسیار کمی است. با انحلال نمک ها در آب با توجه به مقدار یون هایی که ایجاد می کنند، قابلیت هدایت الکتریکی آن افزایش می یابد.

واحد اساسی مقاومت الکتریکی اهم (Ohm) است ولی واحد قابلیت هدایت که عکس مقاومت است «mho» خوانده می شود. (تلفظ معکوس ohm). البته در سیستم SI، واحد هدایت زیمنس (Siemens) نام دارد. در بعضی مواقع دستگاه هدایت سنج با توجه به رابطه موجود ما بین «TDS» و هدایت، برحسب «ppm» های «TDS» تنظیم و مدرج می شود که در این صورت در اصطلاح دستگاه «TDS» متر نامیده می شود. روش استاندارد سنجش هدایت، اندازه گیری قدرت هدایت محلول در بازه 1cm و دمای 25°C است. عدد اندازه گیری شده بر حسب  $\mu\text{S}/\text{cm}$  یا  $\text{mS}/\text{cm}$  در دمای 25°C گزارش می شود. همانطوریکه می دانیم بیشتر مولکول های آلی و نیز ترکیبات غیر قابل یونیزه در محیط آبی ایجاد هدایت نمی نمایند.

میزان هدایت الکتریکی يك محلول تابع سه عامل زیر است:

**نوع یون ها . غلظت محلول . دما هرچه غلظت نمک های محلول موجود در آب بیشتر باشد هدایت محلول بیشتر خواهد شد البته هنگامی که  $\text{TDS} > 1000 \text{ ppm}$  باشد، تراکم آنیون ها و کاتیون های موجود بر قابلیت تحرك آنها تاثیر منفي گذاشته و بنابراین هدایت الکتریکی محلول مانند حالت رقیق متناسب با تعداد یون ها نخواهد بود. افزایش دما با افزایش سرعت تحرك یونها به طور مستقیم موجب افزایش هدایت الکتریکی محلول می شود. همچنین محلول هایی که دارای یون ها با بار بیشتر و شعاع کوچکتر باشند دارای هدایت بیشتری هستند. رابطه تجربی بین هدایت الکتریکی و TDS به صورت زیر پیشنهاد شده است.**

$$\text{TDS (ppm)} = E.C (\mu\text{S}/\text{Cm}) \times (0.55 - 0.9)$$

**محاسبه ثابت تفکیک اسید استیک به روش رسانش سنجی**

هدایت الکترولیتیکی (Electrolytic Conductivity) میزانی از توانایی یک محلول برای حمل جریان الکتریکی است. طبق رابطه زیر، رسانش اکیوالان ( $\Lambda$ ) با غلظت (C) و همچنین هدایت ویژه (k) مرتبط است.

$$\Lambda = \frac{1000k}{C} \quad 1$$

طبق رابطه هر چه غلظت الکترولیت کمتر شود مقدار  $\Lambda$  بیشتر می‌شود و در رقت بی‌نهایت (Infinite Dilution) به یک مقدار ثابتی می‌رسد که آنرا با  $\Lambda^0$  نشان می‌دهند. در رقت بی‌نهایت از نظر تئوری یون‌ها کاملاً مستقل از یکدیگر عمل کرده و هر یون به اندازه خویش در کل هدایت سهم دارد. در این حالت هدایت محلول برابر مجموع هدایت کاتیون‌ها و آنیون‌های آن است. یعنی:

$$\Lambda^0 = \Sigma(\lambda^0 +) + \Sigma(\lambda^0 -) \quad 2$$

که  $\lambda^0$  مربوط به هدایت آنیون‌ها و کاتیون‌ها در رقت بی‌نهایت می‌باشد. رابطه بالا بنام قانون کلروش (Kohlrausch's Law) معروف است. همچنین بنا به تجربه Kohlrausch رسانش اکیوالان با غلظت الکترولیت ارتباط دارد. در محلول رقیق الکترولیت‌های قوی این ارتباط با رابطه (1) نشان داده می‌شود.

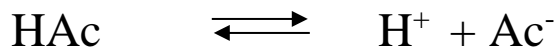
$$\Lambda = \Lambda^0 - b\sqrt{C} \quad 3$$

$\Lambda^0$  و b مقادیر ثابتی هستند. در غلظت‌های پایین تغییرات  $\Lambda$  بر حسب  $\sqrt{C}$  خطی مستقیم است. به ازاء  $C \approx 0$  مقدار  $\Lambda^0$  که محل تلاقی خط با محور  $\Lambda$  می‌باشد به دست می‌آید که در واقع هدایت اکیوالان در غلظت‌های بی‌نهایت کم است. هدایت اکیوالان الکترولیت‌های ضعیف نسبت به تغییرات  $\sqrt{C}$  به سرعت افت می‌کند و بنابراین تعیین  $\Lambda^0$  با خطای زیادی همراه خواهد بود.

آرنیوس (Arrhenius) به تجربه دریافت که درجه تفکیک الکترولیت‌های ضعیف

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^0} \quad \text{برابر است با:}$$

Oswald با استفاده از این رابطه و قانون تاثیر جرم معادله‌ای بین ثابت تفکیک الکترولیت‌های ضعیف (K)،  $\Lambda$  و  $\Lambda^0$  به دست آورد. به عنوان مثال استیک اسید در نظر گرفته می‌شود



اگر  $\alpha$  درجه تفکیک (Degree of Dissociation) باشد. داریم:

$$C_{\text{HAc}} = (1 - \alpha)C$$

$$C_{\text{Ac}^-} = C_{\text{H}^+} = \alpha C$$

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \Rightarrow K = \frac{C \Lambda^2}{\Lambda^0 (\Lambda^0 - \Lambda)}$$

4

با استفاده از رابطه بالا در این آزمایش ثابت تفکیک استیک اسید قابل محاسبه است. برای تعیین  $K$  باید مقدار  $\Lambda^0$  معلوم باشد. بدین منظور از روش ترسیمی در مورد الکترولیت‌های ضعیف و با استفاده از قانون مهاجرت مستقل یونی خواهیم داشت:

$$\Lambda^0_{\text{HAc}} = \lambda^0_{\text{H}^+} + \lambda^0_{\text{Ac}^-}$$

اگر به دو طرف معادله بالا  $\Lambda^0$  مربوط به نمک یک اسید قوی و یک باز قوی افزوده شود رابطه به شکل زیر در می‌آید:

$$\Lambda^0_{\text{HAc}} + \Lambda^0_{\text{NaCl}} = \lambda^0_{\text{H}^+} + \lambda^0_{\text{Ac}^-} + \lambda^0_{\text{Na}^+} + \lambda^0_{\text{Cl}^-}$$

$$\Lambda^0_{\text{HAc}} + \Lambda^0_{\text{NaCl}} = \Lambda^0_{\text{HCl}} + \Lambda^0_{\text{NaAc}} \Rightarrow \Lambda^0_{\text{HAc}} = \Lambda^0_{\text{HCl}} + \Lambda^0_{\text{NaAc}} - \Lambda^0_{\text{NaCl}}$$

چون ترکیبات سمت راست معادله همگی الکترولیت‌های قوی هستند می‌توان  $\Lambda^0$  آنها را از رابطه تجربی کلریش به دست آورد و بدین ترتیب  $\Lambda^0$  مشخص می‌شود. از طرفی  $\Lambda$  استیک اسید در غلظت‌های مختلف از رابطه (1) مشخص شده و بدین ترتیب  $K$  استیک اسید قابل محاسبه خواهد شد.

### روش انجام آزمایش

با استفاده از محلول یک نرمال  $\text{HCl}$ ،  $\text{NaCl}$  و  $\text{CH}_3\text{COONa}$  محلول‌هایی با غلظت  $\frac{1}{16}N, \frac{1}{8}N, \frac{1}{4}N, \frac{1}{2}N$  تهیه نمایید. هدایت این محلول‌ها را به کمک دستگاه هدایت سنج اندازه بگیرید و از آن جا هدایت ویژه محلول را اندازه بگیرید. سپس هدایت اکی والان را در هر غلظت محاسبه نمایید. با رسم منحنی تغییرات هدایت اکی والان حد آن‌ها را بدست آورید.

## HCl

$\alpha = \Lambda_e / \Lambda_\infty$	$\sqrt{N}$	هدایت اکی والان ( $\Lambda_e$ )	هدایت ویزه (k)	هدایت (L)	نرمالیته (N)
0.74	1	322000	322	207	1
0.85	0.7	366400	183.2	117.8	1/2
0.90	0.5	388000	97	62.4	1/4
0.90	0.35	388000	48.5	31.2	1/8
0.94	0.25	406400	25.4	16.34	1/16

نمودار رسم شود

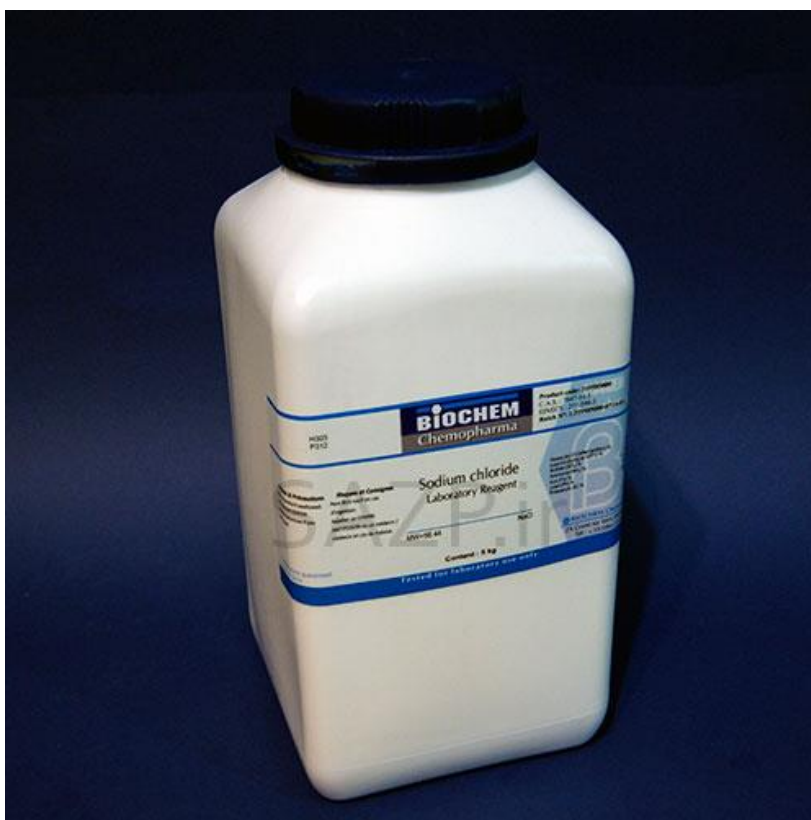


لابومدیكال  
labomedical  
خبرده لائین بجهزات آزمایشگاهی و پزشکی  
0 9 1 9 4 1 0 9 1 3 6

## NaCl

$\alpha = \Lambda_e / \Lambda_\infty$	$\sqrt{N}$	هدایت اکی والان ( $\Lambda_e$ )	هدایت ویزه (k)	هدایت (L)	نرمالیتہ (N)
0.74	1	86450	86.45	55.6	1
0.82	0.7	94860	47.46	30.5	1/2
0.90	0.5	103600	25.9	16.06	1/4
0.91	0.35	105600	12.6	8.11	1/8
0.92	0.25	107200	6.7	4.31	1/16

نمودار رسم شود



## CH<sub>3</sub>COONa

$\alpha = \Lambda_e / \Lambda_\infty$	$\sqrt{N}$	هدایت اکی والان ( $\Lambda_e$ )	هدایت ویزه (k)	هدایت (L)	نرمالیتہ (N)
0.76	1	49000	24.5	15.76	1
0.84	0.7	53520	13.38	8.60	1/2
0.89	0.5	57280	7.16	4.60	1/4
0.90	0.35	57600	3.6	2.31	1/8
0.95	0.25	60800	1.9	1.2	1/16





نمودار رسم شود.  
نتایج مربوط به هر نمودار نوشته شود.