

PHẦN B ĐIỆN HÓA

CHƯƠNG 1

TÍNH CHẤT VÀ SỰ VẬN CHUYỂN ĐIỆN TÍCH CỦA DUNG DỊCH CÁC CHẤT ĐIỆN LY

1.1. Tính chất của dung chất điện ly

1.1.1. Sự điện ly

Sự điện ly là một quá trình trong đó chất điện ly sẽ phân ly thành những tiểu phân mang điện: tiểu phân mang điện dương gọi là cation và tiểu phân mang điện âm gọi là anion. Khi đặt dung dịch điện ly này trong một điện trường, các ion này sẽ chuyển động có định hướng trong đó cation về catot, anion về anod.

Khi phân ly thành những tiểu phân mang điện thì số tiểu phân thực sự có trong dung dịch tăng lên điều này giải thích tại sao tính chất của dung dịch điện ly khác tính chất của dung dịch lý tưởng. Khi đo áp suất thẩm thấu của hai dung dịch đường sacaroza và NaCl có cùng nồng độ, thì người ta thấy áp suất thẩm thấu của dung dịch NaCl lớn hơn dung dịch đường sacaroza. Tương tự khi đo độ tăng nhiệt độ sôi và độ giảm nhiệt độ đông đặc của dung dịch điện ly, người ta thấy cao hơn so với dung dịch lý tưởng hay dung dịch không điện ly.

Dung dịch lý tưởng: $\pi = C.R.T$

Dung dịch điện ly: $\pi_{\text{thực tế}} > \pi_{\text{lý thuyết}}$

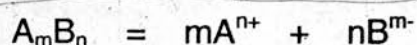
Nguyên nhân được giải thích như sau:

Áp suất thẩm thấu (π) phụ thuộc vào nồng độ của các tiểu phân, nồng độ các tiểu phân càng lớn thì áp suất càng tăng.

Quá trình điện ly làm tăng số lượng các tiểu phân nên áp suất thẩm thấu của dung dịch điện ly lớn hơn dung dịch lý tưởng có cùng nồng độ. Để có thể áp dụng được công thức trên Van't Hoff đưa ra một hệ số hiệu chỉnh i (i còn gọi là hệ số Van't Hoff hay hằng số đẳng trương)

$$\pi = i.C.R.T$$

Hệ số chỉnh i là tỷ số giữa tổng số tiểu phân thực sự có trong dung dịch và số tiểu phân ban đầu:



$$\text{Hằng số điện ly: } K_D = \frac{[A^{n+}]^m [B^{m-}]^n}{[A_mB_n]}$$

Trong đó $[A_mB_n]$ là nồng độ mol A_mB_n không điện ly.

$$\text{Độ phân ly: } \alpha = \frac{n}{n_0}$$

n : là số phân tử phân ly

n_0 : là số phân tử ban đầu

$$\Rightarrow K_D = \frac{n_0^{(m+n-1)} \alpha^{m+n}}{(1-\alpha)} \cdot m^m \cdot n^n$$

Trường hợp riêng khi $m = n = 1$ thì:

$$\Rightarrow K_D = \frac{n_0 \alpha^2}{1-\alpha}$$

$$\text{Hệ số Van't Hoff: } i = 1 + (v - 1)\alpha$$

$$\text{Hay: } \alpha = \frac{i-1}{v-1}$$

Với: $v = m + n$

Có thể phân thành hai loại chất điện ly: chất điện ly yếu và chất điện ly mạnh. Chất điện ly có độ phân ly nhỏ (gần bằng không) gọi là chất điện ly yếu. chất điện ly có độ phân ly lớn (gần bằng 1) gọi là chất điện ly mạnh. Có thể liệt kê một số chất điện ly mạnh như sau:

Hầu hết các muối (trừ một số muối như: ZnCl_2 , ZnI_2 , CdCl_2 , CdI_2 , HgCl_2 , Hg(CN)_2 , Fe(CNS)_3 là chất điện ly yếu).

Hầu hết các acid như: HNO_3 , HCl , HBr , HI , H_2SO_4 trong dung dịch loãng.

Hầu hết các base: LiOH , NaOH , KOH , RbOH , Ca(OH)_2 , Sr(OH)_2 , Ba(OH)_2 .

Sự khác biệt giữa chất điện ly yếu và mạnh không chỉ phân biệt ở độ phân ly mà người ta còn thấy dung dịch rất loãng của các chất điện ly yếu có tính chất gần giống dung dịch lý tưởng, khi thay đổi nồng độ hằng số điện ly không đổi (nếu dung dịch đủ loãng). Đối với dung dịch đặc hơn của chất điện ly yếu thì cần phải thêm sự hiệu chỉnh (mà không được sử dụng như dung dịch lý tưởng), khi đó nồng độ phải thay bằng hoạt độ, áp suất hơi thay bằng hoạt áp. Đối với chất điện ly mạnh có sự khác biệt, ngay trong dung dịch loãng của nó cũng không giống dung dịch lý tưởng. Đặc biệt khi xác định độ điện ly của chất điện ly mạnh bằng phương pháp khác nhau thì thu được kết quả khác nhau. Do đó, giá trị độ phân ly của chất điện ly mạnh bằng phương pháp khác nhau không phải là giá trị thực mà là giá trị biểu kiến.

Để giải thích các hiện tượng quan sát người ta xem rằng các chất điện ly mạnh trong dung dịch loãng phân ly hoàn toàn thành ion (độ phân ly bằng 1). Đồng thời xảy ra sự tương tác tĩnh điện của các ion trong dung dịch chất điện ly mạnh tạo ra cấu trúc đặc biệt và đặc trưng cho nó.

1.1.2. Sự ảnh hưởng của dung môi

Việc tạo ra các ion từ các phân tử trung hòa của chất điện ly diễn ra nhờ sự tham gia của dung môi. Khả năng xuất hiện của các ion trong dung dịch phụ thuộc vào bản chất của dung môi.

Ví dụ: Khí HCl hòa tan vào nước thì dẫn điện, hòa tan vào hexan hay Benzene không dẫn điện. CH_3COOH không phân ly hoàn toàn trong nước nhưng phân ly hoàn toàn trong dung dịch amoniac.

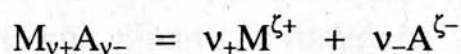
Dựa vào độ dẫn điện của dung dịch được tạo ra có thể đánh giá khả năng ion hóa của dung môi. Thực nghiệm cho thấy cũng như nước, các chất lỏng khác có độ thẩm điện môi lớn có khả năng ion hóa lớn như HF lỏng, HCN, H_2O_2 , NH_3 lỏng, dimethylformamide... song, độ thẩm điện môi không phải là nguyên nhân duy nhất đối với tác dụng ion hóa của dung môi

1.1.3. Sự solvate hóa các ion

Solvat hóa các ion là quá trình tác dụng của các ion với phân tử của dung môi hình thành tập hợp tương đối bền chắc, gọi là các ion bị solvat hóa. Với dung môi là nước thì được gọi là hydrat hóa. Số phân tử nước nước ràng buộc trong hydrat được gọi là số của sự hydrat hóa. Còn một số thuật ngữ khác gọi hydrat và số của sự hydrat là phức nước (aquated complex) và số phối tử (ligand)

1.1.4. Hoạt độ, hệ số hoạt độ của dung dịch điện ly

Xét quá trình phân ly của $\text{M}_{\text{v}+}\text{A}_{\text{v}-}$:



Hoạt độ trung bình của ion: $a_{\pm} = (a_+^{\text{v}+} \cdot a_-^{\text{v}-})^{\frac{1}{\text{v}}}$

Trong đó: $\text{v} = \text{v}^+ + \text{v}^-$

Ta có: $\alpha_+ = \gamma_+ \cdot \mu_+$

$$\alpha_- = \gamma_- \cdot \mu_-$$

$$m_{\pm} = (m_+^{\text{v}+} \cdot m_-^{\text{v}-})^{\frac{1}{\text{v}}} = (u_+^{\text{v}+} \cdot u_-^{\text{v}-})^{\frac{1}{\text{v}}} \cdot m$$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm}$$

Trong đó: $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\text{v}+} \cdot \gamma_-^{\text{v}-})^{\frac{1}{\text{v}}}$

$m_{\pm}$: molan trung bình của các ion

$\gamma_{\pm}$: hệ số hoạt độ trung bình của các ion

γ_+, γ_- : hệ số hoạt độ của các ion

Ví dụ: Nếu dung dịch chứa hai hay nhiều hơn hai chất điện ly với ion giống nhau thì nồng độ molan trung bình của dung dịch chứa 0,1 mol/kg NaCl và 0,3 mol/kg CaCl_2 là $0,1 + 2.0,3 = 0,7$ (mol/kg).

Nồng độ molan trung bình của các ion:

$$m_{\pm\text{NaCl}} = (0,1.0,7)^{1/2} = 0,27$$

$$m_{\pm\text{CaCl}_2} = (0,3.0,7)^{1/3} = 0,94$$

Giá trị thực nghiệm của hoạt độ trung bình được xác định thông qua biểu thức thực nghiệm: $\lg \gamma_{\pm} = -0,509 Z^+ Z^- \sqrt{I_m}$

Trong đó I_m là lực ion. Năm 1921 G.N.Lewis và M Randal khi nghiên cứu hoạt độ trong hệ nhiều cấu tử đã phát hiện: trong vùng dung dịch loãng của chất điện ly mạnh khi thêm chất điện ly lạ vào thì sự biến đổi hệ số hoạt độ của chất khảo sát chỉ phụ thuộc vào nồng độ và loại hóa trị của chất được thêm vào mà không phụ thuộc vào bản chất của nó, hay nói cách khác nó chỉ phụ thuộc vào lực ion. Lực ion I của dung dịch là một nửa tổng của tích số nồng độ của ion với bình phương của số điện tích (hóa trị) của tất cả các ion có mặt trong dung dịch.

$$I_m = \frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i^2$$

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2$$

Trong đó:

i : là ký hiệu của tất cả các ion trong dung dịch m_i

C_i : nồng độ thực của các ion

Để xác định hệ số hoạt độ trung bình có thể xác định bằng phương pháp trực tiếp hay gián tiếp. Các phương pháp trực tiếp như: phương pháp sức điện động, các phương pháp dựa trên cơ sở đo áp suất hơi, độ hòa tan của dung dịch, phương pháp trên cơ sở phân bố của chất điện ly giữa hai dung môi. Các phương pháp gián tiếp: phải dựa trên cơ sở đo hoạt độ của dung môi và sau đó tính hệ số hoạt độ trung bình của chất điện ly theo phương trình Gibbs – Duhem. Trong đó bao gồm các phương pháp đo áp suất hơi của du môi, phương

pháp nghiệm sôi, nghiệm lạnh, phương pháp đo áp suất thẩm thấu. Song, một số phương pháp này còn gặp nhiều hạn chế trong việc sử dụng, do sự phức tạp trong thực nghiệm không cho phép đạt được độ chính xác cần thiết hay do nhiều nguyên nhân khác.

Lực ion I của dung dịch là một nửa tổng của tích số nồng độ của mỗi ion với bình phương của số điện tích (hóa trị) của tất cả các ion có mặt trong dung dịch.

1.2. Sự vận chuyển điện tích trong dung dịch điện ly

1.2.1. Khái niệm cơ bản

Trong lĩnh vực điện người ta cho rằng, sự tích điện của vật thể hay sự chuyển điện tích qua vật thể không làm thay đổi thành phần hóa học của nó. Điều đó mới có trừu tượng quá bản chất của vật liệu mang điện tích trơ khi phát hiện được điện tử (những phần tử mang điện di động được). Nếu hai vật thể có cùng loại phần tử mang điện tích (điện tử - điện tử hay ion - ion) sẽ xảy ra sự biến đổi hành phần hóa học, có nghĩa là xảy ra phản ứng điện hóa.

1.2.1. Phân loại dây dẫn

Ngoài chất điện môi hay chất cách điện, dựa vào bản chất của , cơ cấu dẫn điện Faraday phân thành 2 loại dây dẫn: dây dẫn loại 1 và loại 2.

Loại 1: là những dây làm bằng kim loại (đồng, bạc, nhôm...) hay bán dẫn. Dẫn điện do sự dịch chuyển của các điện tử và lỗ trống

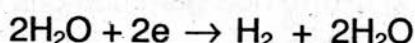
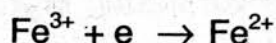
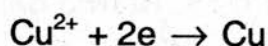
Loại 2: là những dung dịch điện ly, chất điện ly nóng chảy, các khí ion hóa. Dẫn điện do sự chuyển vận của các ion.

Nếu mạch điện được nối với dây dẫn loại 2 thì dòng điện $I = \frac{dq}{dt}$ không đổi chạy qua (điện lượng q chạy qua trong một đơn vị thời gian) nhờ phản ứng điện hóa phát sinh trên hai đầu dây dẫn loại 1, tại nơi tiếp xúc với dây dẫn loại 2 (tức là trên ranh giới phân chia pha): điện cực (dây dẫn loại 1) và dung dịch điện ly (vật dẫn loại 2). Phần lớn các trường hợp ở đó xảy ra sự trao đổi điện tử.

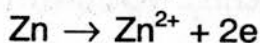
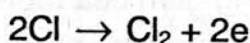
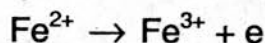
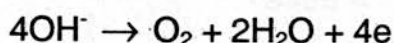
Nếu điện tử được chuyển từ điện cực tới ion hoặc phân tử trong dung dịch thì đầu dây dẫn loại 1 (tức là điện cực) đó gọi là điện cực catod, tại đây xảy ra phản ứng điện hóa – phản ứng khử, bản than điện cực mang điện tích âm hơn so với điện cực còn lại. Điện cực còn lại gọi là điện cực anod, do bản than điện cực thứ 2 mang điện tích dương hơn điện cực catod, và ở đây xảy ra phản ứng oxy hóa. Vậy có thể thấy rằng, các phản ứng điện hóa đều là các phản ứng oxy hóa – khử xảy ra trên ranh giới phân chia pha

Thí dụ: phản ứng điện hóa

Catod:

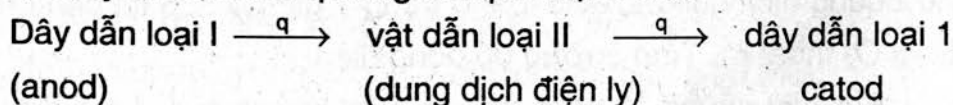


Anod:



Anot: - e bị oxi
Catot: + e bị khử

Tổng mạch (nguyên tố) mà trong đó xảy ra phản ứng hóa học kèm theo sự chuyển điện tích q hông đổi qua mạch sau:



1.2.2. Định luật Faraday

Các định luật điện phân do Faraday phát triển là những định luật cơ sở của điện hóa

Định luật Faraday thứ nhất: lượng chất bị tách ra hay bị hòa tan khi điện phân tỷ lệ thuận với điện lượng đi qua dung dịch điện ly.

$$m = k_0 \cdot I \cdot t = k_0 \cdot q$$

Trong đó:

q: đương lượng đi qua dung dịch chất điện ly (Culong)

I: cường độ dòng điện (A)

t: thời gian (s)

$\frac{m}{F} = k_0$
 $k_0 = \frac{m}{F}$

k_0 : hệ số tỉ lệ ($k_0 = D/F$)

Nếu $q = 1$, thì $m = k_0$, nên k_0 là lượng chất bị chuyển hóa khi cho một đơn vị điện lượng đi qua dung dịch chất điện ly; k_0 gọi là đương lượng điện hóa.

Định luật Faraday thứ hai: khi cho cùng một đương lượng điện đi qua những dung dịch điện ly khác nhau thì lượng chất chuyển hóa tỷ lệ với đương lượng điện hóa của chúng

Thí dụ 1: Nếu cho điện lượng bằng 1 culong đi qua các dung dịch: AgNO_3 , CuSO_4 , H_2SO_4 (trong nước) thì ở catod thu được 1,11. 10^{-3} g Ag; 0,3293. 10^{-3} g Cu; 0,010446. 10^{-3} g H_2 . Những đại lượng này chính là đương lượng điện hóa và tỷ lệ với đương lượng hóa học. thực vậy, nếu so sánh với đương lượng hóa gam của các chất sẽ có

$$107,870 / 1,11 \cdot 10^{-3} = 96484$$

$$31,770 / 0,3293 \cdot 10^{-3} = 96481$$

$$1,00797 / 0,01446 \cdot 10^{-3} = 96494$$

Vậy, để chuyển hóa một đương lượng gam của một chất bất kỳ bằng phương pháp điện hóa đều cần cùng một điện lượng, điện lượng đó gọi là số Faraday.

Thí dụ 2: dòng điện không đổi qua bình điện phân điện cực Pt chứa dung dịch sulfuric acid loãng trong 1 giờ có 336 ml hỗn hợp khí H_2 và O_2 thoát ra. Tính cường độ dòng điện.

Bài này chúng ta phải giả sử điện lượng qua dung dịch chất điện ly là 1 Faraday để xác định đương lượng gam của hai chất khí. Nếu điện lượng là 1 Faraday qua dung dịch chất điện ly thì lượng chất thoát ra ở catod là 1 gam Hydro và 8 gam oxy ở anod. Tức là $\frac{1}{2}$ mol H_2 và $\frac{1}{4}$ mol O_2 . Tổng số mol khí thu được là $\frac{3}{4}$ mol và thể tích thu được là $22,4 \cdot \frac{3}{4} = 16,8$ lít.

Vậy điện lượng cần thiết để làm thoát ra 336 ml hỗn hợp khí là:

$$q = \frac{96500}{16,8} \cdot 0,336 = 1930 \text{ C}$$

Cường độ dòng điện đi qua dung dịch điện ly trong 1 giờ là:

$$I = \frac{1930}{3600} = 0,536 \text{ (A)}$$

1.2.3. Độ dẫn điện

1.2.3.1. Độ dẫn điện riêng

Độ dẫn điện riêng của một dung dịch của 1 centimet khối dung dịch được đặt giữa hai điện cực phẳng song song (biểu thị bằng cm^2) có diện tích như nhau và cách nhau 1 cm.

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

ρ là điện trở riêng (điện trở của dây dẫn dài 1cm và có tiết diện 1cm^2)

$$L = \frac{1}{R} \text{ là độ dẫn điện của dung dịch } (\Omega^{-1})$$

$$k = \frac{1}{s} \text{ là hằng số bình điện cực } (\text{cm}^{-1})$$

1.2.3.2. Độ dẫn điện đương lượng

Độ dẫn điện đương lượng là độ dẫn điện của thể tích dung dịch (tính theo cm^3) chứa đúng một đương lượng gam chất điện ly nằm giữa hai điện cực phẳng song song cách nhau 1 cm.

Độ dẫn điện đương lượng λ được tính theo biểu thức:

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{C_N}$$

Trong đó:

C_N : nồng độ đương lượng

λ : độ dẫn điện đương lượng ($\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{dl}^{-1}$)

Theo định nghĩa độ dẫn điện chỉ phụ thuộc vào nồng độ, khi nồng độ của dung dịch tăng thì độ dẫn điện đương lượng giảm, lúc đầu khi nồng độ còn nhỏ độ dẫn điện giảm nhanh, sau đó chậm lại. Đối với chất điện ly mạnh, gần đó: $\lambda = f(\sqrt{C})$ giảm theo qui luật đường thẳng và λ giảm chậm khi $\sqrt{C}$ tăng, nó thích hợp cho phương trình thực nghiệm Kohlrausch:

Độ dẫn là đại lượng nghịch đảo của điện trở
 $\Rightarrow$ độ dẫn là đại lượng
 của chất điện

$$\lambda = \lambda_{\infty} - A\sqrt{c}$$

Trong đó λ_{∞} : độ dẫn điện đương lượng giới hạn, khi dung dịch vô cùng loãng. A là đại lượng thực nghiệm, nó phụ thuộc vào bản chất của chất điện ly, dung môi và cả nhiệt độ, áp suất.

1.2.3.3. Quan hệ tốc độ truyền vận ion và độ dẫn điện của dung dịch

Độ dẫn điện của dung dịch có mối quan hệ với tốc độ chuyển vận của các ion trong điện trường. Để tính được độ dẫn điện cần phải biết số ion đi qua tiết diện của bình điện phân trong dung dịch điện ly được đặt trong ống hình trụ (tường tượng) có tiết diện S, khoảng cách giữa hai điện cực bằng 1 cm, hiệu điện thế giữa hai điện cực là E ,

Gọi: v_+ , v_- : là tốc độ chuyển động của ion (cm/ giây)

C: nồng độ dung dịch (đlg/ lit)

α : độ điện ly

Vậy số cation và anion trong 1 cm³ là $\frac{\alpha.C}{1000}$

Điện lượng qua đơn vị tiết diện S trong 1 giây là:

- Số đương lượng gam cation: $\frac{v_+ S \alpha C}{1000}$

- Số đương lượng gam anion: $\frac{v_- S \alpha C}{1000}$

$$\text{Mà: } I = I_+ + I_- = \frac{(v_+ + v_-) S \alpha C F}{1000}$$

Trong đó v_+ , v_- phụ thuộc vào bản chất của các ion, cường độ điện trường (E/l), nồng độ, nhiệt độ, độ nhớt của môi trường...

Trong một điều kiện khảo sát nhất định thì độ nhớt, nhiệt độ, bản chất của ion được xem như hằng số. Vì vậy, v_+ , v_- phụ thuộc vào (E/l)

Nếu gọi v_{0+} , v_{0-} là tốc độ của các ion khi cường độ điện trường (hiệu thế điện thế) có giá trị E/l = 1 (V/cm)

$$v_+ = v_{0+} \cdot \frac{E}{I}$$

$$v_- = v_{0-} \cdot \frac{E}{I}$$

$$\Rightarrow I = \frac{(v_{0+} + v_{0-}) S.C.F.E.\alpha}{1000.I} \quad (1.1)$$

Theo định luật Ohm: $I = \frac{E}{R} = EL = E \cdot \chi \frac{s}{l} = \frac{E\lambda SC}{l.1000}$ (1.2)

Từ (1.1) và (1.2), ta có: $\lambda = \alpha F(v_{0+} + v_{0-})$

Đối với chất điện ly mạnh: $\alpha = 1$

$$\Rightarrow \lambda = Fv_{0+} + Fv_{0-} = \lambda_+ + \lambda_-$$

Trong đó: λ_+, λ_- : độ dẫn điện đương lượng giới hạn của các ion

Với dung dịch vô cùng loãng:

$$\Rightarrow \lambda_{\infty} = \lambda_{+\infty} + \lambda_{-\infty}$$

$\lambda_{\infty}, \lambda_{+\infty}, \lambda_{-\infty}$: được gọi là độ dẫn điện đương lượng giới hạn và độ dẫn điện đương lượng giới hạn của các ion có đơn vị $\text{cm}^2/\Omega.\text{dlg}$.

Khi dung dịch vô cùng loãng các ion chuyển động một cách độc lập với nhau và vì vậy độ dẫn điện đương lượng giới hạn của chất điện ly bằng tổng độ dẫn điện đương lượng giới hạn của các cation và các anion.

Đối với chất điện ly yếu: $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$

Bảng 1.1 Độ dẫn điện đương lượng giới hạn của các ion trong nước ở 25°C ($\text{cm}^2/\Omega.\text{dlg}$)

ion	$\lambda_{+\infty}$	ion	$\lambda_{+\infty}$	ion	$\lambda_{+\infty}$
H^+	349,8	$\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$	44,9	OH^-	197,6

Li^+	38,6	$\frac{1}{2} \text{Mg}^{2+}$	53,0	Cl^-	76,4
Na^+	50,1	$\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}$	59,5	NO_3^-	71,4
K^+	83,5	$\frac{1}{3} \text{Al}^{3+}$	63,0	CH_3COO^-	40,9
Ag^+	61,9	$\frac{1}{3} \text{Fe}^{3+}$	68,0	$\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$	80,0
NH_4^+	73,4	$\frac{1}{2} \text{Fe}^{2+}$	53,0	$\frac{1}{4} \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	111,0

Từ bảng 1.1 cho thấy độ dẫn điện đương lượng của các muối có giá trị trong khoảng 100 – 300 $\text{cm}^2/\text{đlg om}$. Song, độ dẫn điện của H^+ rất lớn. do linh độ của H^+ là lớn $v_{\text{o},\text{H}^+} = 36,3.10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{giây.vol}$ và $v_{\text{o},\text{OH}^-} = 20,5.10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{giây.vol}$, nên λ_∞ của acid lớn hơn λ_∞ của các muối đến 2 – 3 lần, của λ_∞ của bazơ thì vào khoảng giữa hai chất điện ly kia.

1.2.3.4. Linh độ ion của các ion H^+ và OH^-

Linh độ ion (hay tốc độ tuyệt đối của các ion) trong dung dịch nước có cùng độ lớn vào khoảng $6.10^{-4} \text{ cm}^2/\text{von.giây}$. Nhưng riêng hai ion H^+ và OH^- lại có tốc độ tuyệt đối đặc biệt lớn $v_{\text{OH}^+} = 36,3.10^{-4}$ và $v_{\text{OH}^-} = 20,5.10^{-4} \text{ cm}^2/\text{von.giây}$.

1.2.4. Số chuyển vận của các ion

1.2.4.1. Số chuyển vận của các ion

Phần điện lượng mang bởi một loại ion qua dung dịch chất điện ly được gọi là số chuyển vận của các ion hay số tải của các ion, có nghĩa là số chuyển vận của ion là tỉ số giữa điện lượng mang bởi một loại ion nào đó qua tiết diện của chất điện ly và tổng điện lượng đi qua tiết diện dung dịch điện ly đó.

$$t_i = \frac{q_i}{\sum q_i}$$

Nếu chất điện ly chỉ chứa hai loại ion: cation và anion, thì số tải các ion có thể biểu diễn như sau:

$$t^+ = \frac{q_+}{q_+ + q_-} = \frac{I_+}{I_+ + I_-} = \frac{v_{0+}}{v_{0+} + v_{0-}} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-}$$

$$t^- = \frac{q_-}{q_+ + q_-} = \frac{I_-}{I_+ + I_-} = \frac{v_{0-}}{v_{0+} + v_{0-}} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}$$

Ta thấy: $t^+ + t^- = 1$

Số chuyển vận t_i của một loại ion nào đó biểu thị không phải chỉ bởi tính chất của ion đó, mà là vai trò của ion đó trong chuyển dịch của các điện tích trong chính dung dịch điện ly đang xét. Trong dung dịch lưỡng cực ion sự chuyển vận còn phụ thuộc vào linh độ của ion còn lại. trong dung dịch nhiều cấu tử, số chuyển vận của của một loại ion còn phụ thuộc vào tương quan nồng độ của các cấu tử của dung dịch.

Số chuyển vận không phải chỉ là đặc trưng riêng của chính ion đó mà còn phụ thuộc vào ion cùng cặp với nó.

Thí dụ số chuyển vận của ion Cl^- trong dung dịch điện ly khác nhau được biểu diễn trong bảng sau:

Chất điện ly	KCl	NaCl	LiCl	HCl
t_{Cl^-}	0,506	0,604	0,670	0,170

1.2.4.2. Phương pháp Hittorf xác định số chuyển vận

Số chuyển vận của các ion được xác định khi điện cực trơ (Pt) theo các quan hệ sau:

$$t^+ = \frac{v_{0+}}{v_{0+} + v_{0-}} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{\Delta n_a}{\Delta n_a + \Delta n_c}$$

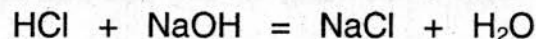
$$t^- = \frac{v_{0-}}{v_{0+} + v_{0-}} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{\Delta n_c}{\Delta n_a + \Delta n_c}$$

1.2.4.3. Ứng dụng của phép đo độ dẫn điện

Việc xác định độ dẫn điện của dung dịch được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau.

- Trong điện phân, việc xác định độ dẫn điện có ý nghĩa trong tiết kiệm điện năng, vì sự tiêu thụ điện năng phần lớn phụ thuộc vào độ dẫn điện của dung dịch
- Xác định hàm lượng muối trong các dung dịch
- Xác định được bậc của acid
- Xác định độ hòa tan của các chất điện ly khó tan, trong phân tích gọi là phép định phân điện dẫn.

Ví dụ: Chuẩn độ acid mạnh bằng kiềm



Trước khi cho NaOH, dung dịch dẫn điện được là do sự chuyển vận của ion H^+ và Cl^- . Mà tốc độ chuyển vận của ion H^+ là rất lớn, nên độ dẫn của acid là khá lớn (điểm a trên hình 1.1). Khi cho dung dịch NaOH vào, ion OH^- liên kết với ion H^+ tạo thành nước và muối nên độ dẫn điện giảm xuống (ion Na^+ có độ dẫn kém hơn ion H^+), còn tổng độ dẫn điện của ion Cl^- không đổi. Điểm b là điểm tương đương (chỉ có ion Na^+ và ion Cl^-). Từ điểm tương đương, nếu thêm thể tích NaOH thì độ dẫn điện tăng lên do độ dẫn điện của OH^- lớn. Từ đó cho phép xác định điểm tương đương chính xác cao bằng phương pháp đồ thị.

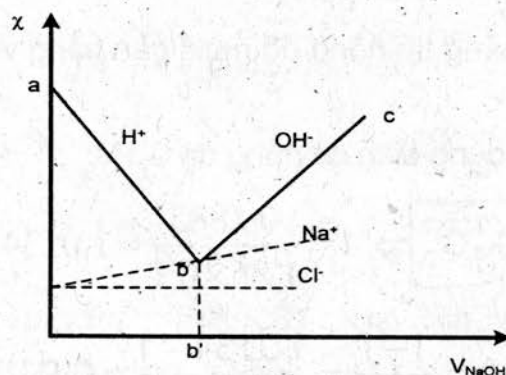
1.3. Bài tập mẫu

Ví dụ 1. Tính nhiệt độ kết tinh của dung dịch chứa 7,308g NaCl trong 250g nước cho biết ở 291K áp suất thẩm thấu của dung dịch là $2,1079 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$, khối lượng riêng của dung dịch là 1g/cm^3 , nhiệt nóng chảy của nước đá nguyên chất là $333,48 \cdot 10^3 \text{ J/kg}$.

Giải

$$\text{Ta có: } \Delta T_d = i \cdot k_d \cdot C_m$$

(1)



Hình 1.1. Sự phụ thuộc của độ dẫn điện χ vào thể tích NaOH

Với: $k_d = \frac{RT_o^2 M}{1000 \lambda} = \frac{8,314 \cdot 273^2 \cdot 18}{1000 \cdot 333,48 \cdot 18} = 1,86$

Trong đó: $C_m = \frac{7,308}{58,5 \times 0,25} = 0,5 \text{ (mol/kg)}$ $C_{m1} = \frac{m_1}{m_1 + m_2}$

Ta lại có: $\pi = i \cdot CRT$

Nồng độ của dung dịch:

$C = \frac{7,308}{58,5(250 + 7,308)} \times 1000 = 0,5 \text{ (mol/l)}$

$\Rightarrow i = \frac{\pi}{CRT} = \frac{2,1079 \cdot 10^6}{1,013 \cdot 10^5 \cdot 0,082 \cdot 291 \cdot 0,5} = 1,74$

Thế vào công thức (1), ta có:

$\Delta T_d = i \cdot k_d \cdot C_m = 0,5 \times 1,74 \times 1,86 = 1,62$

Nhiệt độ kết tinh của dung dịch điện ly đó là:

$\Delta T_d = 0 - 1,62 = -1,62^\circ\text{C}$

Ví dụ 2. Độ hạ điểm kết tinh của dung dịch CH_3COOH 0,1M là 0,1885 độ, hằng số nghiệm lạnh của nước là 1,86. Tính độ phân ly của dung dịch CH_3COOH 0,1M và 0,05M.

Giải

Ở nồng độ loãng thì nồng độ mol/l gần bằng với nồng độ molan nên ta có:

Trường hợp dung dịch có nồng độ 0,1M:

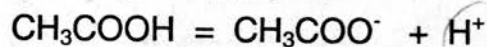
(log) $\Delta T_d = i \cdot k_d \cdot C_m \Rightarrow i = \frac{0,1885}{1,86 \times 0,1} = 1,0134$

Mà ta lại có: $\alpha = \frac{i-1}{v-1} = \frac{1,0134-1}{2-1} = 0,0134$

Độ phân ly của dung dịch CH_3COOH 0,1M là 1,34%.

Trường hợp dung dịch có nồng độ 0,05M:

Ta có phương trình phân ly:



Hằng số phân ly:

VL $K = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1-\alpha} = \frac{(0,0134)^2 \times 0,1}{1-0,0134} = 1,82 \cdot 10^{-5}$

Đối với dung dịch điện ly yếu, ta có: $1-\alpha \approx 1$

$$\Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{\frac{1,82 \cdot 10^{-5}}{0,05}} = 0,019$$

Khi dung dịch có nồng độ 0,05M thì độ phân ly của dung dịch là 1,9%.

Ví dụ 3. Dung dịch chứa 4,355 mol đường mía trong 5 lít dung dịch ở 291K có cùng áp suất thẩm thấu với dung dịch chứa 2 mol NaCl trong 4 lít dung dịch. Xác định độ phân ly của dung dịch NaCl và hệ số Vant Hoff.

Giải

Dung dịch đường là dung dịch không điện ly:

? $\pi = CRT = \frac{4,355 \times 0,082 \times 291}{5} = 20,78 \text{ (atm)}$

Đối với dung dịch NaCl ta có: $\pi = iCRT$

$$\Rightarrow i = \frac{\pi}{CRT} = \frac{20,78}{0,5 \times 0,082 \times 291} = 1,742$$

$$\text{Độ điện ly: } \alpha = \frac{i-1}{v-1} = \frac{1,742-1}{2-1} = 0,742$$

Vậy độ điện ly của dung dịch NaCl là 74,2%.

Ví dụ 4. Tính áp suất thẩm thấu của dung dịch NaCl 0,15M ở 37°C biết độ phân ly của dung dịch là 95%.

Giải

$$i = 1 + (v-1)\alpha$$

Ta có: $\pi = iCRT$

$$\text{Mà: } \alpha = \frac{i-1}{v-1} \Rightarrow i = \alpha(v-1) + 1 = 0,95(2-1) + 1 = 1,95$$

Áp suất thẩm thấu của dung dịch là:

$$\pi = iCRT = 1,95 \cdot 0,15 \cdot 0,082 \cdot 310 = 7,43 \text{ atm}$$

Ví dụ 5. Tính nồng độ của dung dịch đường sacaroza để có giá trị áp suất thẩm thấu là 8,1134 atm ở 37°C.

Giải

Nồng độ dung dịch đường sacaroza là:

$$\pi = CRT = 8,1134 \Rightarrow C = \frac{\pi}{RT} = \frac{8,1134}{0,082 \cdot 310} = 0,32 \text{ mol/l}$$

Ví dụ 6. Điện trở của dung dịch KCl 0,02N ở 25°C trong một bình đo độ dẫn điện đo được là 457Ω. Biết độ dẫn điện riêng của dung dịch là 0,0028 Ω⁻¹.cm⁻¹. Dùng bình này đo độ dẫn điện của dung dịch CaCl₂ chứa 0,555g CaCl₂ trong 1 lít dung dịch có giá trị là 1050Ω. Tính hằng số bình điện cực và độ dẫn điện đương lượng của dung dịch CaCl₂.

Giải

Với dung dịch KCl ta có:

$$k = R \cdot \chi = 0,0028 \times 457 = 1,2796 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

Với dung dịch CaCl₂ ta có:

$$\chi = \frac{k}{R} = \frac{1,2796}{1050} = 0,00122 \text{ (}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}\text{)}$$

Nồng độ của dung dịch CaCl_2 là:

$$C_N = \frac{\frac{m}{D}}{V} = \frac{0,555 \times 2}{1 \times 111} = 0,01 \text{ (N)}$$

Độ dẫn điện đương lượng của dung dịch CaCl_2 được tính theo công thức:

$$\lambda = \frac{1000 \times \chi}{C} = \frac{1000 \times 0,00122}{0,01} = 122 \text{ (cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{dlg}^{-1}\text{)}$$

Ví dụ 7. Độ dẫn điện đương lượng giới hạn của axit propionic ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$) ở 25°C là $385,6 \Omega^{-1} \cdot \text{dlg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$. Hằng số phân ly của acid này là $2,34 \cdot 10^{-5}$. Tính độ dẫn điện đương lượng của dung dịch acid propionic $0,05\text{M}$ ở cùng nhiệt độ.

Giải

Dung dịch acid propionic là một chất điện ly yếu nên:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{\frac{2,34 \cdot 10^{-5}}{0,05}} = 0,0216$$

$$\text{Mà: } \alpha = \frac{\hat{\lambda}}{\lambda_\infty} \Rightarrow \lambda = \alpha \lambda_\infty = 0,0216 \cdot 385,6 = 8,34 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{dlg}^{-1}$$

Vậy độ dẫn điện đương lượng của dung dịch là: $\lambda = 8,34 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{dlg}^{-1}$

Ví dụ 8. Độ dẫn điện đương lượng của NH_4Cl trong dung dịch vô cùng loãng là $149,7 \Omega^{-1} \cdot \text{dlg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$. Linh độ ion của OH^{-1} là 198 của Cl^{-} là $76,3 \Omega^{-1} \cdot \text{dlg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$. Tính độ dẫn điện giới hạn của dung dịch NH_4OH .

Giải

Ta có: $\lambda_\infty = \lambda_{+\infty} + \lambda_{-\infty}$

$$\lambda_{\infty(\text{NH}_4\text{Cl})} = \lambda_{\infty(\text{NH}_4^+)} + \lambda_{\infty(\text{Cl}^-)}$$

$$\lambda_{+\infty(\text{NH}_4^+)} = 149,7 - 76,6 = 73,4 \text{ (cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{dlg}^{-1}\text{)}$$

Độ dẫn điện đương lượng giới hạn của NH_4OH là:

$$\lambda_{\infty(\text{NH}_4\text{OH})} = \lambda_{\infty(\text{NH}_4^+)} + \lambda_{\infty(\text{OH}^-)} = 73,4 + 198 = 271,4 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{dlg}^{-1}$$

Ví dụ 9. Điện trở của dung dịch KNO_3 0,01N là 423 Ω , hằng số bình điện cực là 0,5 cm^{-1} . Xác định độ dẫn điện riêng, độ dẫn điện đương lượng và độ phân ly của dung dịch, biết độ ion của NO_3^- và K^+ lần lượt là 71,4 và 73,4 $\Omega^{-1} \cdot \text{dlg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$.

Giải

Độ dẫn điện riêng của dung dịch KNO_3 :

$$\chi = \frac{k}{R} = \frac{0,5}{423} = 1,182 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Độ dẫn điện đương lượng:

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \chi}{C} = \frac{1000 \cdot 1,182 \cdot 10^{-3}}{0,01} = 118,2 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{dlg}^{-1}$$

Ta có:

$$\lambda_{\infty(\text{KNO}_3)} = \lambda_{\infty(\text{K}^+)} + \lambda_{\infty(\text{NO}_3^-)} = 73,4 + 71,4 = 144,8 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{dlg}^{-1}$$

Độ điện ly α là:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = \frac{118,2}{144,8} = 0,8163$$

Như vậy độ điện ly của dung dịch là 81,63%

Ví dụ 10. Xác định nồng độ của dung dịch HCl nếu dùng dung dịch NaOH 8N để chuẩn độ 100ml dung dịch HCl bằng phương pháp chuẩn độ dẫn điện thế thì kết quả thu được là:

$V_{\text{NaOH}} \text{ (ml)}$	0,32	0,60	1,56	2,00	2,34
$\chi \text{ (}\Omega^{-1} \cdot \text{cm} \cdot 10^{-2}\text{)}$	3,2	2,56	1,64	2,38	2,96

Giải

Ta xác định điểm tương đương của phép chuẩn độ điện thế bằng sự thay đổi đột ngột của độ dẫn điện riêng. Từ bảng số liệu thì điểm tương đương chính là điểm có thể tích NaOH bằng 1,56ml.

Ta tính được nồng độ của dung dịch HCl:

$$C_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}}} = \frac{8 \cdot 1,56}{100} = 0,125\text{N}$$