

ĐẠI HỌC ĐÀ NẴNG
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM



PGS.TS. LÊ TỰ HẢI

GIÁO TRÌNH ĐIỆN HÓA HỌC



Đà Nẵng - 2009

Chương 1

DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LI VÀ THUYẾT ĐIỆN LY ARRHENIUS

1.1. Khái niệm chất điện li

Chất điện li là những hợp chất hoá học có khả năng phân li (hoàn toàn hay một phần) trong dung dịch thành những hạt mang điện trái dấu nhau được gọi là các ion (cation và anion).

1.2. Những bằng chứng thực nghiệm về sự tồn tại của các ion trong dung dịch chất điện li

Quan niệm về sự tồn tại các phân tử tích điện, các ion, trong dung dịch các chất điện li không phải đã được khẳng định ngay trong điện hoá, vì ở giai đoạn phát triển đầu tiên của mình môn khoa học điện hoá chưa có quan niệm này.

Bằng chứng về sự tồn tại của các ion trong dung dịch đã được khẳng định trên cơ sở những dữ kiện thực nghiệm về một số thuộc tính nhiệt động sau đây của dung dịch điện li.

1. Áp suất thẩm thấu. Từ thuyết dung dịch suy ra rằng, trong các dung dịch đủ loãng, áp suất thẩm thấu π liên hệ với nồng độ mol/l theo phương trình:

$$\pi = C.R.T \quad (1.1)$$

Ở đây: C là nồng độ mol/l; R là hằng số khí; T là nhiệt độ tuyệt đối.

Đối với các dung dịch chất không điện li, ví dụ như dung dịch đường trong nước, phương trình (1.1) phù hợp tốt với các số liệu thực nghiệm.

Đối với các dung dịch điện li, ví dụ dung dịch NaCl, giá trị thực nghiệm của π lớn hơn giá trị tính theo (1.1). Để giải thích một cách hình thức hiện tượng này, Vant-Hoff đưa vào hệ số đẳng trương Vant-Hoff (i) và biểu thức áp suất thẩm thấu trong các dịch điện li là:

$$\pi' = i.C.R.T \quad (1.2)$$

Ở đây $i > 1$. Từ (1.1) và (1.2) suy ra $\pi' > \pi$. Điều này dẫn tới ý nghĩa rằng tổng số các phân tử trong dung dịch điện li cao hơn trong dung dịch không điện li có cùng nồng độ mol.

2. Áp suất hơi trên dung dịch:

Chất tan làm giảm áp suất hơi của dung môi trên dung dịch so với dung môi nguyên chất (ΔP). Trong dung dịch không điện li đủ loãng thì:

$$\Delta P = \frac{P_0 M_0}{1000} . C_m \quad (1.3)$$

với P_0 : áp suất hơi trên dung môi nguyên chất; M_0 : phân tử gam dung môi; ΔP : độ giảm áp suất hơi bão hoà của dung môi trên dung môi nguyên chất so với dung môi trên dung dịch; C_m : nồng độ molan chất tan.

Đối với dung dịch điện li, các giá trị thực nghiệm của ΔP lớn hơn giá trị tính theo (1.3). Do vậy, giả thiết rằng số tiểu phân trong các dung dịch điện li lớn và đưa vào (1.3) hệ số $i > 1$ để giải thích sự mâu thuẫn này. Điều này có nghĩa là trong các dung dịch điện li, các phân tử chất tan đã bị phân cắt để cho số phần tử trong dung dịch tăng lên so với dung dịch không điện li.

3. Độ hạ băng điểm và độ tăng điểm sôi của dung dịch:

Người ta thấy rằng các dung dịch điện li có nhiệt độ sôi cao hơn và nhiệt độ đông đặc thấp hơn các dung dịch không điện li có cùng nồng độ C. Điều này chứng tỏ số các phần tử trong dung dịch điện li lớn hơn trong dung dịch không điện li có cùng nồng độ.

4. Hiệu ứng nhiệt của phản ứng trung hoà:

Hiệu ứng nhiệt của phản ứng trung hoà axit mạnh bằng bazơ mạnh là một giá trị không đổi, không phụ thuộc vào bản chất của axit và bazơ.



$$\Delta H_1 = \Delta H_2 = -57,3 \text{ kJ/mol (ở } 25^\circ\text{C)}$$

Điều này chứng tỏ rằng phản ứng trung hoà trên là phản ứng giữa ion H^+ và OH^- do axit và bazơ phân li ra:



5. Sự liên quan giữa tác dụng xúc tác của các axit và độ dẫn điện của chúng:

Ở nồng độ đã cho, độ dẫn điện của axit càng lớn, hiệu ứng xúc tác của nó càng mạnh và ảnh hưởng đến quá trình thuỷ phân este. Điều này cho thấy, trong dung dịch các axit phân li ra ion H^+ .

1.3. Thuyết điện li Arrhenius

1.3.1. Các giả thuyết trước Arrhenius

Grothius (1805) và Faraday (1833) cho rằng, sự phân li ra các ion là do tác dụng của điện trường. Từ đó khái niệm “chất điện li” do Faraday đề nghị mang ý nghĩa là “bị phân ly bởi điện”. Các ion được sinh ra do sự phân ly như vậy chạy về các điện cực dưới tác dụng của điện trường. Tuy nhiên, các thí nghiệm về sự tồn tại ion trong dung dịch, như sự liên quan giữa tác dụng xúc tác của axit và độ dẫn điện cho thấy phản ứng thuỷ phân của este xảy ra khi không có mặt của điện trường.

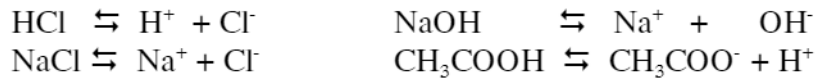
Kayander thì đề cập đến sự tồn tại trong dung dịch axit và kiềm những “phần tử bị cắt” không phụ thuộc vào sự có mặt của dòng điện. Song Kyander chưa đưa ra được lý thuyết điện li để giải thích sự điện li của các chất điện li.

1.3.2. Thuyết điện li Arrhenius

Trong khoảng thời gian 1883-1887 Arrhenius đưa ra thuyết điện li dựa trên cơ sở những luận điểm cơ bản sau:

1. Các phân tử axit, bazơ, muối khi hoà tan thì bị phân li thành các phân tử mang điện (ion).

Ví dụ:



Các ion có thể cấu tạo bởi các nguyên tử hay nhóm nguyên tử. Trong dung dịch các ion không tương tác gì với nhau và có tác dụng như các phân tử khí lí tưởng.

2. Trong dung dịch, sự phân li các phân tử thành các ion là không hoàn toàn, tức là không phải tất cả các phân tử chất điện li, mà chỉ một phần α nào đó của chúng, gọi là độ điện li, phân li thành các ion; phần các phân tử còn lại không phân li bằng $(1-\alpha)$.

$$\alpha = \frac{n'}{n} \quad (1.4)$$

n : tổng số phân tử chất tan; n' : số phân tử đã phân li.

Gọi C là nồng độ mol/l của dung dịch; 1 phân tử chất điện li phân li ra v ion thì tổng số tiểu phân trong hệ là:

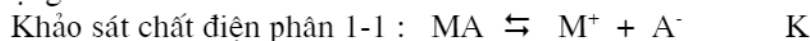
$$v\alpha C + (1-\alpha)C = C[1 + \alpha(v-1)] \quad (1.5)$$

Biểu thức $[1 + \alpha(v-1)]$ cho thấy nồng độ phân tử chung của các tiểu phân trong dung dịch tăng lên bao nhiêu lần do sự điện li gây ra và có ý nghĩa vật lí tương đương với hệ số đẳng trương i của Vant-Hoff. Do đó:

$$i = 1 + \alpha(v-1) \quad (1.6)$$

Vì $v > 1$ và $\alpha < 1$, nên $i > 1$ và phương trình (1.6) cho phép giải thích hợp lí các số liệu thực nghiệm về áp suất thẩm thấu, sự thay đổi áp suất hơi của dung môi trên dung dịch; cũng như sự hạ nhiệt độ đông đặc và sự tăng nhiệt độ sôi của dung dịch chất điện li.

3. Sự phân li được coi như một phản ứng hoá học và tuân theo định luật tác dụng khối lượng.



$$[\text{M}^+] = [\text{A}^-] = \alpha C ; [\text{MA}] = (1-\alpha)C$$

$$\text{Ta có} \quad K = \frac{[\text{M}^+][\text{A}^-]}{[\text{MA}]} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} \quad (1.7)$$

$$(1.7) \text{ suy ra } \alpha = \frac{K}{2C} \left(\sqrt{1 + \frac{4C}{K}} - 1 \right) \quad (1.8)$$

$$\text{Nếu } \alpha \text{ nhỏ } (1 - \alpha \sim 1) \text{ thì: } \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} \quad (1.9)$$

Nếu thay $C = 1/V$: độ pha loãng, thì (1.9) trở thành:

$$\alpha = \sqrt{K \cdot V} \quad (1.10)$$

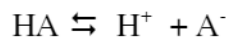
Phương trình (1.10) gọi là định luật pha loãng Ostwald.

1.3.3. Ứng dụng của thuyết điện li Arrhenius

Thuyết điện li của Arrhenius đã giải thích tốt một số tính chất của dung dịch điện li như áp suất thẩm thấu, áp suất hơi của dung môi trên dung dịch, độ hạ băng điểm, độ tăng nhiệt độ sôi ...

Trên cơ sở thuyết điện li Arrhenius đã hình thành khái niệm axit và bazơ đầu tiên và giải quyết vấn đề cân bằng trong dung dịch điện li cùng với một số tính chất của hệ dung dịch điện li.

Theo thuyết Arrhenius thì axit HA là hợp chất phân li thành các ion hidro và gốc axit:



và bazơ MOH là hợp chất phân li cho cation kim loại và anion hydroxyl :



Vì vậy phản ứng trung hoà luôn luôn dẫn đến sự tương tác của các ion H^+ và OH^- . Do đó, hiệu ứng nhiệt của phản ứng giữa axit mạnh và bazơ mạnh trong các dung dịch loãng có giá trị không đổi và không phụ thuộc vào bản chất của axit và bazơ.

Thuyết Arrhenius được sử dụng rộng rãi để giải thích các cân bằng axit và bazơ và sự điện li của nước.

Sự điện li của nước xảy ra như sau:



$$\text{Hằng số điện li của nước: } K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad (1.11)$$

Vì độ điện li α của nước rất nhỏ, do đó nồng độ H_2O có thể được xem như không đổi.

$$(1.11) \Rightarrow K \cdot [H_2O] = [H^+][OH^-] = K_w \quad (1.12)$$

K_w được gọi là tích số ion của H_2O . Ở $25^\circ C$ $K_w = 10^{-14}$.

Do đó, $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$.

Hằng số K_w phụ thuộc rất lớn vào nhiệt độ, khi nhiệt độ tăng thì K_w tăng.

t, $^\circ C$	20	30	60	70	80	90	100
$K_w \cdot 10^{14}$	0,681	1,470	9,610	15,800	25,10	38,000	55,000

Do vậy, ở giá trị pH = 7 dung dịch sẽ có tính axit nếu $t^\circ < 25^\circ C$ và có tính kiềm nếu $t^\circ > 25^\circ C$.

1.3.4. Những thiếu sót của thuyết Arrhenius

Bên cạnh những ưu điểm đã xét, thuyết Arrhenius có các nhược điểm chủ yếu sau:

1- Thuyết này không tính đến tương tác của các ion với lưỡng cực (dipol) nước hoặc của các dung môi khác tức là tương tác ion - dipol. Tương tác này là cơ sở vật lí tạo thành các ion trong dung dịch khi hoà tan các chất điện li. Vì không tính đến tương tác ion - dipol nên không giải thích được quá trình tạo thành ion và độ bền vững của các hệ ion. Thuyết Arrhenius không đề cập đến nguyên nhân của sự điện li.

2- Thuyết Arrhenius xem ion như những phần tử độc lập, không tính đến tương tác ion - ion do lực Coulomb gây ra. Việc bỏ qua tương tác ion - ion hoàn toàn không thể chấp nhận được về phương diện vật lí. Sự bỏ qua đó đã làm phá vỡ các hệ thức định lượng của thuyết Arrhenius và do đó không thể giải thích được sự thay đổi của hằng số phân li K theo nồng độ chất điện li. Sự thay đổi của K xuất hiện rõ nhất trong các dung dịch chất điện li mạnh, có độ điện li biểu kiến gần bằng 1. Nhưng ngay cả trong dung dịch axit axetic yếu, sự phụ thuộc K vào nồng độ CH_3COOH vượt đáng kể sai số của phép đo.

Giá trị hằng số phân li K của các dung dịch nước KCl và CH_3COOH ở $25^\circ C$:

C_{KCl} (mol/l)	0,0001	0,001	0,01	0,1
K(KCl) mol/l	0,0128	0,0456	0,1510	0,5349
$C(CH_3COOH)$ mol/l	0,001	0,02	0,10	0,20
$K(CH_3COOH) \cdot 10^5$ mol/l	1,751	1,740	1,700	1,653

3- Theo thuyết Arrhenius thì α là đại lượng đặc trưng, có giá trị không đổi dù đo bằng phương pháp nào và $\alpha < 1$. Tuy nhiên, thực nghiệm cho thấy đối với một dung dịch nhất định, nếu đo bằng phương pháp khác nhau thì α sẽ có giá trị khác nhau, thậm chí $\alpha > 1$.

Giá trị α của dung dịch axit HCl theo phương pháp đo độ dẫn (α_1) và sức điện động (α_2) như sau:

C (mol/l)	α_1	α_2
0,003	0,986	0,990
0,080	0,957	0,880
0,300	0,903	0,773
3,000	-	1,402
6,000	-	3,400
16,000	-	13,200

Sự khác nhau giữa các giá trị α đo được bằng các phương pháp khác nhau sẽ tăng khi nồng độ dung dịch tăng. Đặc biệt, giá trị độ điện li α đo được bằng phương pháp sức điện động lớn hơn 1 ở khoảng nồng độ cao. Do đó, trong trường hợp này khái niệm độ điện li α theo lý thuyết Arrhenius không còn ý nghĩa vật lý.

Như vậy, lý thuyết điện li của Arrhenius chỉ được áp dụng với dung dịch loãng của chất điện li yếu. Còn đối với dung dịch điện li yếu có nồng độ cao và dung dịch điện li mạnh ở bất cứ nồng độ nào thì lý thuyết của Arrhenius không thể áp dụng được về mặt định lượng.

Đ. I. Mendeleev cho rằng, nhược điểm chính của thuyết điện li Arrhenius là không tính đến tương tác giữa các phân tử chất tan với nhau cũng như tác động giữa các phân tử chất tan với các phân tử dung môi. Ông cho rằng đối với dung dịch không chỉ có quá trình phân li, mà còn có quá trình tạo thành hợp chất mới với sự tham gia của các phân tử dung môi. Quan điểm này được xem là đúng đắn và được nhiều nhà Bác học (Đ.P.Cônôvalốp, J.A.Cablucôp...) phát triển trong cuối thế kỉ 19 và đầu thế kỉ 20.

Câu hỏi và bài tập

1. Hãy nêu những bằng chứng thực nghiệm chứng minh sự tồn tại của ion trong dung dịch chất điện ly.
2. Độ phân li α của một chất điện ly yếu trong dung dịch nước có thay đổi không và thay đổi như thế nào khi tăng nhiệt độ?
3. Hằng số phân li K_c của một chất điện phân yếu sẽ thay đổi như thế nào khi thay dung môi nước bằng rượu metylic? Bỏ qua tương tác hoá học giữa chất tan và dung môi. Hằng số điện môi nước > hằng số điện môi rượu metylic.
4. Ở 25°C hằng số phân li của NH_4OH bằng $1,79 \cdot 10^{-5}$. Hỏi ở nồng độ nào độ phân li của NH_4OH bằng 2%. Tính nồng độ OH^- trong dung dịch này.
5. Hằng số phân li của axit benzoic bằng $6,3 \cdot 10^{-5}$, của axit axetic bằng $1,79 \cdot 10^{-5}$. Xác định tỉ số nồng độ ion H^+ trong hai dung dịch axit trên có cùng nồng độ.
6. Hằng số phân li nhiệt động của axit α -clopicric ở 298K bằng $1,47 \cdot 10^{-3}$. Tính độ phân li của axit này trong dung dịch nồng độ 0,01M.
7. Trình bày nội dung cơ bản của thuyết Arrhenius, ưu và nhược điểm của thuyết đó.

Chương 2

TƯƠNG TÁC ION - LƯỜNG CỰC DUNG MÔI TRONG CÁC DUNG DỊCH ĐIỆN LY

2.1. Nguyên nhân của sự điện li và tương tác ion - lưỡng cực dung môi

Thuyết điện li Arrhenius có ngụ ý là sự tạo thành các ion trong dung dịch chỉ xảy ra khi các phân tử trung hoà của chất tan bị phân huỷ. Song thực tế các ion tồn tại ngay cả trước khi hoà tan.

Người ta chia chất điện phân ra làm hai loại:

- Chất điện phân thật là chất điện phân ở trạng thái phân tử tồn tại liên kết ion.

Ví dụ: NaCl, KCl .. .

- Chất điện phân tiềm năng là chất điện phân ở trạng thái phân tử chưa tồn tại ion.

Ví dụ: HCl ...

Đối với chất điện phân thật thì quá trình điện li bao gồm:

- Phá huỷ mạng lưới tinh thể do tương tác của các ion trong mạng lưới tinh thể với các dipol (lưỡng cực) của dung môi.

- Quá trình solvat hoá ion tạo thành bởi các phân tử dung môi.

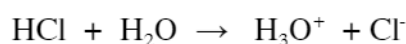
Đối với chất điện phân tiềm năng thì quá trình điện li bao gồm:

- Tương tác hoá học giữa phân tử với dung môi để bẻ gãy liên kết phân tử tạo ion.

- Quá trình solvat hoá ion.

Ví dụ: khi hoà tan khí HCl vào nước tạo thành chất điện li mạnh, axit clohidric.

Song sự thật ở đây không phải là sự phân li phân tử HCl mà là sự tương tác hoá học của chúng với các phân tử nước.



Ở đây proton chuyển từ phân tử HCl đến phân tử H_2O tạo thành ion hydroxonium. Ngoài ra, các ion H_3O^+ và Cl^- được tạo thành đã tham gia vào tương tác ion - dipol với các phân tử H_2O dư. Vì vậy, khi tạo thành dung dịch axit clohidric, năng lượng cần thiết để bẻ gãy liên kết hoá học H - Cl (khoảng 432kJ/mol), được bù trừ bởi năng lượng liên kết của proton (H^+) với phân tử nước trong ion H_3O^+ và năng lượng hydrat hoá của các ion H_3O^+ , Cl^- .

Đây là hai cơ chế cơ bản tạo thành các dung dịch điện ly.

2.2. Năng lượng mạng lưới tinh thể

Để chứng minh quá trình hình thành dung dịch chất điện ly theo cơ chế trên đối với chất điện phân thật, ta cần so sánh năng lượng cần thiết để phá vỡ mạng lưới tinh thể tạo ra ion với năng lượng solvat hóa các ion bởi các phân tử dung môi.

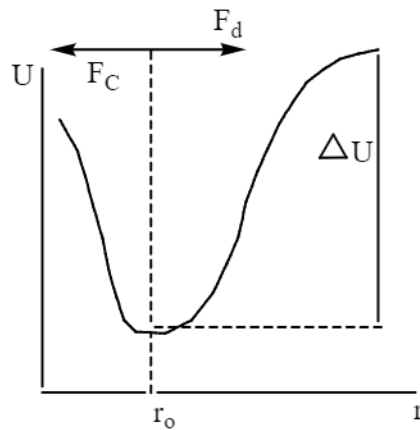
Năng lượng mạng lưới tinh thể là công cần tiêu tốn để phá vỡ mạng lưới. Năng lượng mạng lưới tinh thể được tính cho 1 mol chất nghiên cứu. Để tính năng lượng này, người ta dùng mô hình của M. Born.

Xét hợp chất ion được tạo bởi 2 ion tích điện trái dấu có điện tích tuyệt đối là Z_1e và Z_2e , và nằm cách nhau một khoảng r . Lực tương tác tĩnh điện của hai ion này được xác định theo định luật Coulomb là:

$$F_c = \frac{Z_1 Z_2 e_o^2}{4\pi\epsilon_o r^2} \quad (2.1)$$

Ở đây ϵ_o là độ thấm điện môi trong môi trường chân không.

Đồ thị biểu diễn năng lượng tương tác của hai ion trình bày ở hình 2.1.



Hình 2.1: Đồ thị biểu diễn năng lượng tương tác giữa hai ion

Có thể giả thiết rằng ion thứ nhất được gắn ở vị trí $r = 0$ và lực F_c tác dụng lên ion thứ hai theo hướng của ion thứ nhất (hình 2.1). Do hướng của lực này trùng với hướng của trục r cho nên $F_c < 0$. Đồng thời lực đẩy F_d tác dụng lên các ion, lực này do tương tác của các lớp vỏ electron quyết định và không cho phép các ion tiến lại gần nhau ở một khoảng cách bất kỳ được.

Giả thiết rằng lực F_d cũng đặt lên ion thứ hai (hình 2.1). Do hướng của lực này trùng với hướng của trục r cho nên $F_d > 0$. Lực đẩy có thể biểu diễn dưới dạng:

$$F_d = \frac{B}{r^{n+1}} \quad (2.2)$$

Trong đó B và n là các hằng số, $n > 1$.

Vậy lực tương tác tổng cộng của các ion là:

$$F = F_c + F_d = \frac{Z_1 Z_2 e_o^2}{4\pi\epsilon_o r^2} + \frac{B}{r^{n+1}} \quad (2.3)$$

Theo định nghĩa $F = -dU/dr$, với U là thế năng của hệ. Vì vậy khi tích phân đại lượng F từ khoảng cách cân bằng (r_o) giữa các ion trong mạng lưới tinh thể đến $r = \infty$ ta có thể tích được thế năng U ứng với sự tách hai ion được xét đến khoảng cách vô cùng lớn (hình 2.1).

$$U = -\int_{r_o}^{\infty} \left(-\frac{Z_1 Z_2 e_o^2}{4\pi\epsilon_o r^2} + \frac{B}{r^{n+1}} \right) dr = \frac{Z_1 Z_2 e_o^2}{4\pi\epsilon_o r_o} - \frac{B}{nr_o^n} \quad (2.4)$$

Hằng số B có thể tính theo phương trình (2.3). Vì tại trạng thái cân bằng, khi đó $r = r_o$ và $F = 0$; nên ta có:

$$B = \frac{Z_1 Z_2 e_o^2 r_o^{n-1}}{4\pi\epsilon_o} \quad (2.5)$$

Phương trình (2.4) được viết lại:

$$U = \frac{Z_1 Z_2 e_o^2}{4\pi\epsilon_o r_o} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (2.6)$$

Công thức (2.6) được tính cho một cặp các ion. Để tính năng lượng mạng lưới tinh thể cho một mol chất cân nhân U với N_A (số Avôgadro) và tính tương tác giữa các ion này. Sự tương tác đó được xác định bởi sự phân bố tương hỗ của chúng trong thể tích mạng lưới. Sự bổ chính cuối cùng tương đương với việc đưa vào một phần tử A (gọi là hằng số Madelung), nó được xem là tổng của chuỗi và phụ thuộc vào kiểu mạng lưới tinh thể.

Ví dụ với phân tử NaCl thì giá trị của $A = 1,7476$.

Vì vậy, mô hình Born đối với mạng lưới tinh thể dẫn tới công thức:

$$U = N_A \cdot A \cdot \frac{Z_1 Z_2 e_o^2}{4\pi\epsilon_o r_o} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (2.7)$$

Phân tích cấu trúc Rongen cho phép xác định hình học của các tinh thể và xác định các thông số A và r_o . Hằng số n được tính từ các số liệu về độ lớn của tinh thể theo công thức:

$$n = \frac{1 + 18r_o^4}{\beta A e_o^2} \quad (2.8)$$