

GT.0000025807

ĐẠI HỌC THÁI NGUYỄN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

GIÁO TRÌNH

ĐIỆN HÓA HỌC



GUYN
C LIU

1



NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC VIỆT NAM

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

ĐỖ TRÀ HƯƠNG (Chủ biên) - HỒ VĂN HÀ

GIÁO TRÌNH
ĐIỆN HÓA HỌC

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC VIỆT NAM

MỤC LỤC

LỜI NÓI ĐẦU	5
Chương 1. MỞ ĐẦU	7
1.1. Đôi tượng và nội dung nghiên cứu của điện hóa học. Một số khái niệm.....	7
1.2. Định luật Faraday	10
1.2.1. Định luật Faraday thứ nhất.....	10
1.2.2. Định luật Faraday thứ hai.....	11
Câu hỏi và bài tập.....	13
Chương 2. LÍ THUYẾT VỀ DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LI	14
2.1. Thuyết điện li về dung dịch điện li lí tưởng. Thuyết Arrhenius	14
2.1.1. Nội dung.....	14
2.1.2. Những thành công của thuyết điện li.....	16
2.1.3. Những hạn chế của thuyết điện li.....	21
2.2. Tính chất dẫn điện của dung dịch điện li	23
2.2.1. Độ dẫn điện	23
2.2.2. Phương trình Arrhenius. Mọi quan hệ giữa độ điện li và độ dẫn điện của dung dịch điện li	26
2.2.3. Số vận chuyển của ion. Phương pháp xác định số vận chuyển của ion	29
2.3. Lí thuyết về dung dịch điện li mạnh	35
2.3.1. Nguyên nhân và cơ chế của sự điện li	35
2.3.2. Hoạt độ và hệ số hoạt độ của chất điện li.....	37
2.3.3. Trạng thái tiêu chuẩn của chất điện li	39
2.3.4. Lực ion của dung dịch điện li	40
2.3.5. Thuyết Debye – Huckel	43
2.4. Ảnh hưởng của nồng độ đến độ dẫn điện của dung dịch điện li	52
2.5. Ứng dụng của phương pháp đo độ dẫn điện.....	54
2.5.1. Xác định độ tan muối ít tan	54
2.5.2. Chuẩn độ bằng phương pháp đo độ dẫn điện (chuẩn độ dẫn điện kế).....	55
Câu hỏi và bài tập.....	56
Chương 3. CÂN BẰNG GIỮA ĐIỆN CỰC VÀ DUNG DỊCH - PIN GANVANI....	62
3.1. Lớp điện kép	62
3.2. Thé điện cực	63
3.3. Cơ chế hình thành súc điện động và bản chất của thé điện cực.....	67
3.3.1. Thuyết tiếp xúc (thuyết Volta).....	67
3.3.2. Thuyết hóa học (thuyết de la Rive)	69
3.4. Thé điện cực tiêu chuẩn	72

3.5. Phân loại điện cực.....	78
3.5.1. Điện cực loại một	78
3.5.2. Điện cực loại hai	80
3.5.3. Điện cực khí	86
3.5.4. Điện cực hỗn hóng	89
3.5.5. Điện cực oxi hóa - khử.....	90
3.5.6. Điện cực thùy tinh.....	92
3.6. Phân loại pin.....	97
3.6.1. Pin vật lí	97
3.6.2. Pin nồng độ.....	99
3.6.3. Pin hóa học	106
3.7. Ứng dụng của bảng thế điện cực tiêu chuẩn.....	110
3.8. Sự phụ thuộc của sức điện động vào nhiệt độ	118
3.9. Phương pháp đo sức điện động của pin Ganvani.....	121
3.10. Nguồn điện hóa học.....	123
3.10.1. Sức điện động của nguồn điện phải đủ lớn.....	123
3.10.2. Quan hệ giữa sức điện động và điện thế V của nguồn điện.....	123
3.10.3. Dung lượng và năng lượng của nguồn điện phải đủ lớn	124
3.10.4. Sự tự phóng điện của nguồn điện phải nhỏ	126
3.10.5. Pin điện.....	126
3.10.6. Ac quy	127
3.10.7. Pin nhiên liệu	130
Bài tập và câu hỏi.....	131
Chương 4. NHỮNG QUÁ TRÌNH ĐIỆN HÓA KHÔNG THUẬN NGHỊCH	134
4.1. Sự phân cực của điện cực.....	134
4.2. Đường cong phân cực	137
4.3. Sự điện phân	146
4.3.1. Bình điện phân có anôt tan	146
4.3.2. Bình điện phân có anôt không tan	151
4.4. Động học quá trình thoát khí hiđro và khí oxi.....	153
4.4.1. Quá trình thoát khí hiđro	153
4.4.2. Quá trình thoát khí oxi	157
4.5. Sự thu động của kim loại	159
4.5.1. Thuyết màng	161
4.5.2. Thuyết hấp phụ	162
4.6. Phương pháp cực phô	162
4.7. Cơ chế hoạt động của pin Ganvani	167
4.8. Sự ăn mòn kim loại	170
Câu hỏi và bài tập.....	174
TÀI LIỆU THAM KHẢO	175

LỜI NÓI ĐẦU

Điện hóa học là một ngành khoa học được xây dựng trên cơ sở của Nhiệt động hóa học, Động hóa học và các ngành khoa học có liên quan như Hóa lượng tử, Điện tử học... Nó cũng là nội dung quan trọng của ngành học Hóa lí nói chung.

Nội dung quyển sách này bao gồm bài giảng cho sinh viên ngành Hóa học của Khoa Hóa học Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên trong nhiều năm gần đây. Quyển sách này bao gồm những nội dung chính như sau:

Chương 1. Mở đầu.

Chương 2. Lí thuyết về dung dịch chất điện li.

Chương 3. Cân bằng giữa điện cực và dung dịch - Pin Galvani.

Chương 4. Những quá trình điện hóa không thuận nghịch.

Cuốn sách này có thể dùng làm tài liệu tham khảo cho sinh viên theo học ngành Hóa học của các trường đại học và cao đẳng, cho cán bộ làm việc có liên quan đến hóa học và điện hóa.

Do lần đầu biên soạn giáo trình, nên chắc chắn không tránh khỏi những hạn chế và thiếu sót. Tác giả rất mong nhận được sự góp ý của các đồng nghiệp, các sinh viên khi sử dụng, nhằm giúp giáo trình hoàn thiện hơn để phục vụ công tác dạy học được tốt.

Xin chân thành cảm ơn!

Các tác giả

Chương 1

MỞ ĐẦU

1.1. Đối tượng và nội dung nghiên cứu của điện hóa học. Một số khái niệm

Điện hóa học nghiên cứu những quy luật biến đổi qua lại giữa hóa năng và điện năng.

Sự biến đổi qua lại giữa hóa năng và điện năng chỉ xảy ra trong một hệ thống được gọi là **hệ thống điện hóa** (gọi tắt là hệ điện hóa).

Hệ điện hóa gồm hai **điện cực**.

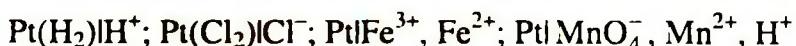
Một điện cực là một **cặp oxi hóa - khử** của một nguyên tố hóa học. Một cặp oxi hóa - khử của một nguyên tố hóa học gồm **dạng oxi hóa** (ở mức oxi hóa cao) và **dạng khử** (ở mức oxi hóa thấp) của nguyên tố hóa học đó. Ví dụ, cặp oxi hóa - khử Zn^{2+}/Zn gồm ion Zn^{2+} (dạng oxi hóa) và nguyên tử Zn (dạng khử); cặp oxi hóa - khử MnO_4^-/Mn^{2+} gồm ion MnO_4^- (dạng oxi hóa) và ion Mn^{2+} (dạng khử)...

Điện cực đơn giản nhất gồm thanh kim loại nhúng trong dung dịch chứa ion kim loại đó. Ví dụ, điện cực đồng gồm thanh kim loại đồng nhúng trong dung dịch chứa ion Cu^{2+} , điện cực đồng được kí hiệu như sau:



Dấu | là kí hiệu bì mặt ngăn cách giữa hai pha.

Khi dạng khử và dạng oxi hóa là chất khí hoặc khi dạng khử và dạng oxi hóa đều là ion trong dung dịch thì để có một điện cực cần phải nhúng thêm một thanh kim loại kém hoạt động hóa học (thường dùng Pt) vào dung dịch chứa các ion có mặt trong cặp oxi hóa - khử để tạo ra điện cực. Ví dụ:



Dấu () là kí hiệu chất khí hấp phụ trên bề mặt kim loại, dấu phẩy (,) là kí hiệu phân biệt các chất cùng ở trong một pha.

Để có một khái niệm rõ ràng về điện hóa học là một môn học độc lập người ta phân biệt một cách chi tiết sự khác nhau giữa phản ứng hóa học thông thường với phản ứng hóa học xảy ra trong hệ điện hóa.

Chúng ta lấy phản ứng oxi hóa - khử thông thường sau làm ví dụ:



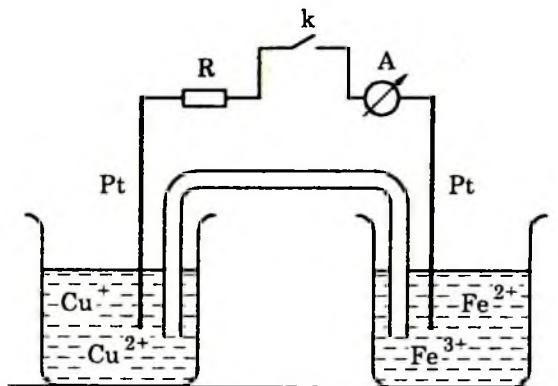
Có thể thực hiện phản ứng (1.1) theo hai cách khác nhau:

Cách thứ nhất:

Rót dung dịch FeCl_3 (dung dịch có ion Fe^{3+}) vào dung dịch CuCl (dung dịch có ion Cu^+). Trong trường hợp này chất oxi hóa (Fe^{3+}) và chất khử (Cu^+) trao đổi electron với nhau bằng cách va chạm hỗn loạn không trật tự và tiếp xúc trực tiếp với nhau, đường đi của electron hầu như bằng không, toàn bộ hiệu ứng năng lượng của phản ứng thể hiện ở dạng nhiệt, hóa năng chuyển thành nhiệt.

Cách thứ hai:

Cho dung dịch chứa Fe^{3+} và ion Fe^{2+} vào một cốc thủy tinh, cho dung dịch chứa ion Cu^+ và ion Cu^{2+} vào cốc thủy tinh khác, nhúng vào mỗi dung dịch một điện cực Pt và dùng một ống thủy tinh hình chữ U chứa đầy hỗn hợp $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ làm cầu muối nối hai dung dịch với nhau (hình 1.1).



Hình 1.1. Sơ đồ minh họa hệ thống điện hóa

Hệ điện hóa vừa thiết lập được biểu diễn nhờ sơ đồ sau:



Dấu \parallel là kí hiệu cầu muối.

Mắc điện trở R, điện kế A và khóa k vào hai điện cực Pt như hình 1.1, đóng khóa k người ta thấy có dòng điện đi qua ampe kế A, chiều của dòng điện là chiều từ điện cực Pt nhúng trong dung dịch chứa các ion Fe^{3+} , Fe^{2+} đến điện cực Pt nhúng trong dung dịch chứa các ion Cu^+ , Cu^{2+} .

Có thể giải thích sự xuất hiện dòng điện trong hệ điện hóa đang xét như sau:

Khi đóng khóa k, trên bề mặt điện cực Pt tiếp xúc với dung dịch chứa ion Fe^{3+} có quá trình khử ion Fe^{3+} thành ion Fe^{2+} , bề mặt điện cực thiếu electron:



Trên bề mặt điện cực Pt tiếp xúc với dung dịch chứa ion Cu^+ có quá trình oxi hóa ion Cu^+ thành ion Cu^{2+} , bề mặt điện cực dư electron:



Quá trình khử chất oxi hóa và quá trình oxi hóa chất khử xảy ra riêng biệt ở hai bề mặt hai điện cực khác nhau kèm theo dòng electron di chuyển ở mạch ngoài từ điện cực Pt tiếp xúc với dung dịch chứa ion Cu^+ sang điện cực Pt tiếp xúc với dung dịch ion Fe^{3+} , trong khi đó ở mạch trong dòng ion dương Cu^{2+} từ cốc chứa ion Cu^+ sang cốc chứa ion Fe^{3+} , đồng thời dòng ion âm Cl^- di chuyển ngược chiều qua cầu muối từ dung dịch chứa ion Fe^{3+} sang dung dịch chứa Cu^+ , tất cả các quá trình xảy ra trong hệ tạo ra **phản ứng điện hóa**. Phương trình phản ứng điện hóa giống phương trình phản ứng oxi hóa - khử (1.1) thông thường:



Tuy vậy, cơ chế thực hiện phản ứng điện hóa khác hẳn cơ chế thực hiện phản ứng oxi hóa - khử thông thường:

Sự khử chất oxi hóa và sự oxi hóa chất khử trong hệ điện hóa đều xảy ra trên bề mặt điện cực phân chia giữa điện cực và dung dịch nhưng ở hai nơi khác nhau, sự trao đổi electron giữa chất oxi hóa và chất khử không xảy ra trực tiếp giữa chất oxi hóa và chất khử, các chất tham gia phản ứng trao đổi electron với nhau thông qua hai điện cực, electron chịu tác dụng của hiệu số điện thế E giữa hai điện cực di chuyển qua một quãng đường có độ dài nhất định theo một hướng nhất định và thực hiện công, hiệu ứng năng lượng ΔG của phản ứng điện hóa được thể hiện ở dạng công có ích A' (diện năng):

$$\Delta G = -A' = -zFE \quad (1.6)$$

Ở đây: z là số electron trao đổi trong phản ứng điện hóa, F là số Faraday.

Sơ đồ (1.2): $\text{Pt}|\text{Cu}^+, \text{Cu}^{2+}||\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}|\text{Pt}$ là sơ đồ biểu diễn hệ điện hóa tương ứng với phản ứng xảy ra theo phương trình 1.5. Sơ đồ (1.2) còn được gọi là **mạch điện hóa**.

Hệ điện hóa khi hoạt động sinh ra dòng điện một chiều nhờ năng lượng của phản ứng hóa học xảy ra ở bề mặt các điện cực được gọi là **pin điện hóa** (gọi tắt là pin).

Hệ điện hóa hoạt động gây ra những biến đổi hóa học ở bề mặt các điện cực dưới tác dụng của dòng điện một chiều từ nguồn điện bên ngoài được gọi là **bình điện phân**. Phản ứng điện hóa xảy ra dưới tác dụng của dòng điện một chiều từ nguồn điện bên ngoài là **sự điện phân**.

Quá trình trong đó chất tham gia phản ứng trao đổi electron với điện cực là **quá trình điện cực**. Quá trình điện cực trong đó chất oxi hóa nhận electron từ điện cực là quá trình khử chất oxi hóa hoặc **quá trình catôt**. Quá trình điện cực trong đó chất khử trao electron cho điện cực là quá trình oxi hóa chất khử hoặc **quá trình anôt**. Một phản ứng điện hóa gồm một quá trình anôt và một quá trình catôt cùng xảy ra đồng thời.

Điện cực tại đó có quá trình catôt là **catôt**, chất oxi hóa nhận electron từ catôt. Điện cực tại đó có quá trình anôt là **anôt**, chất khử trao electron cho anôt.

Phản dung dịch xung quanh anôt là **anolit**, phản dung dịch xung quanh catôt là **catolit**.

Khi hệ điện hóa hoạt động, **điện cực dương** của hệ điện hóa là điện cực nhận electron từ mạch ngoài, **điện cực âm** của hệ điện hóa là điện cực trao electron cho mạch ngoài.

Sự trao nhận electron và sự biến hóa các chất trong phản ứng điện hóa chỉ xảy ra ở bề mặt tiếp xúc giữa điện cực với catolit và ở bề mặt tiếp xúc giữa điện cực với anolit. Đối tượng nghiên cứu của điện hóa học là các quá trình điện cực.

Các quá trình điện cực xảy ra kèm theo sự thay đổi trạng thái của các chất tham gia phản ứng và có quan hệ mật thiết đến sự phá vỡ cân bằng của các chất có mặt trong dung dịch. Phản ứng điện hóa xảy ra gắn liền với sự dẫn điện trong hệ điện hóa, tốc độ và cơ chế biến hóa các chất ở bề mặt các điện cực.

1.2. Định luật Faraday

Dòng điện hoạt động trong hệ điện hóa gắn liền với sự biến đổi các chất ở các điện cực, vì vậy giữa điện lượng và khối lượng các chất tham gia phản ứng có mối quan hệ nhất định. Mối quan hệ này được thể hiện trong hai định luật Faraday (1833 - 1834).

1.2.1. Định luật Faraday thứ nhất

Khối lượng chất tham gia phản ứng biến đổi ở điện cực tỉ lệ thuận với cường độ dòng điện và thời gian dòng điện đi qua hệ điện hóa:

$$m = k_3 \cdot I \cdot t \quad (1.7)$$

Ở đây: m là khối lượng chất biến hóa; I là cường độ dòng điện; t là thời gian; k_3 là hệ số tỉ lệ.

Khi $I \cdot t = 1$ đơn vị:

$$m_{I \cdot t = 1} = k_3 \quad (1.8)$$

k_3 là lượng chất biến hóa khi có một đơn vị điện lượng đi qua hệ điện hóa. k_3 được gọi là đương lượng điện hóa.

1.2.2. Định luật Faraday thứ hai

Đương lượng điện hóa k_3 của một chất tỉ lệ thuận với đương lượng hóa học \exists của chất đó:

$$k_3 = k \cdot \exists = k \cdot \frac{M}{n} \quad (1.9)$$

M là khối lượng mol của chất tham gia phản ứng, n là số điện tích của một nguyên tử, một phân tử hay một ion thay đổi khi tham gia phản ứng, k là hệ số tỉ lệ.

Biểu thức chung biểu diễn nội dung hai định luật Faraday:

$$m = k \cdot \frac{M}{n} \cdot I \cdot t \quad (1.10)$$

Thực nghiệm cho biết nếu:

$$I \cdot t = 96500 \text{ C} = 26,8 \text{ A.h} = F$$

thì khối lượng chất biến hóa bằng đương lượng hóa học của chất đó:

$$m = \frac{M}{n} \quad (1.11)$$

và lúc này $k \cdot I \cdot t = k \cdot F = 1$

$$\text{Như vậy: } k = \frac{1}{F} \quad (1.12)$$

F là điện lượng cần thiết để làm biến hóa một đương lượng gam chất, F được gọi là số Faraday.

Thay (1.12) vào (1.10), viết lại biểu thức chung biểu diễn hai định luật Faraday:

$$m = \frac{M}{nF} \cdot I \cdot t \quad (1.13)$$

Số Faraday là số điện tích của một mol ion với số oxi hóa +1, vì vậy giá trị tuyệt đối của electron:

$$e = \frac{F}{N} = 1,6021 \cdot 10^{-19} C \quad (1.14)$$

Ở đây: N là số Avogadro.

Điện tích một mol ion với số oxi hóa $\pm z$ là $\pm z \cdot F$.

Ví dụ: Cho dòng điện 1 A đi qua bình điện phân dung dịch $CuCl_2$. Sau 15 phút khói lượng Cu thoát ra ở catôt là 0,2964 g. Tính đương lượng gam của Cu.

Lời giải: Theo công thức (1.13):

$$\frac{M}{n} = \frac{mF}{It} = \frac{0,2964 \times 96500}{1 \times 15 \times 60} = 31,7807 g$$

Quá trình điện phân một chất xảy ra thường kèm theo những quá trình phụ vì vậy khói lượng chất tham gia phản ứng biến đổi trong thực tế không đúng như kết quả tính toán theo công thức (1.13). Kí hiệu khói lượng của chất tham gia phản ứng đã biến đổi trong thực tế là m' , khi đó **hiệu suất theo dòng** η được tính theo công thức:

$$\eta = \frac{m'}{m} \cdot 100\% = \frac{m' \cdot n \cdot F}{M \cdot I \cdot t} \cdot 100\% \quad (1.15)$$

Ví dụ: Cần phải cho dòng điện 2 A đi qua dung dịch muối $NiSO_4$ trong thời gian bao lâu để mạ tấm kim loại điện tích 200 cm^2 một lớp Ni dày $0,01 \text{ mm}$. Biết tì khói $d_{Ni} = 8,9$, hiệu suất theo dòng $\eta_{Ni} = 90\%$.

Lời giải: Theo (1.15):

$$t = \frac{m' \cdot n \cdot F}{M \cdot I \cdot \eta} \cdot 100\%$$

$$m' = d_{Ni} \cdot V = 8,9 \times 200 \times 0,001 = 1,78 g$$

$$M_m = 58,69 \text{ g}; n = 2$$

$$t = \frac{1,78 \times 2 \times 96500 \times 100}{58,69 \times 2 \times 90} = 3251,93 s$$

$$= 54 \text{ phút } 12 \text{ giây}$$

Câu hỏi và bài tập

1. Hãy trình bày sự giống nhau và khác nhau giữa phản ứng oxi hóa - khử thông thường và phản ứng điện hóa.
2. Hệ điện hóa gồm những gì? Có mấy loại hệ điện hóa? Hãy nêu ví dụ minh họa.
3. Cặp oxi hóa - khử là gì? Quá trình anôt là gì? Quá trình catôt là gì? Có thể nói anôt là điện cực dương, catôt là điện âm được hay không? Tại sao?
4. Hãy tính thể tích khí Cl_2 thoát ra ở anôt dưới áp suất khí quyển và nhiệt độ 25°C khi cho dòng điện 3 A đi qua bình điện phân chứa 1 lít dung dịch CuCl_2 sau 6 giờ , hai điện cực của bình điện phân Pt. Hãy tính nồng độ ban đầu của dung dịch CuCl_2 đủ để có được thể tích Cl_2 đã tính được.

(đs: $8,2\text{ lít}$)

5. Cần thời gian bao lâu để dòng điện 2 A đi qua 500 ml dung dịch $\text{NiSO}_4\ 0,1\text{N}$ làm kết tủa hoàn toàn Ni ở catôt khi hiệu suất theo dòng là 96% .
6. Cho dòng điện 5 A đi qua bình điện phân chứa 2 lít dung dịch $\text{NaOH}\ 15\%$ ($d = 1,1665\text{ g/ml}$) trong 3 ngày đêm, hai điện cực bằng Pt. Hãy xác định nồng độ % của dung dịch NaOH sau khi điện phân (bỏ qua sự bay hơi của nước).

(đs: $15,32\%$)

Chương 2

LÍ THUYẾT VỀ DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LI

2.1. Thuyết điện li về dung dịch điện li lí tưởng. Thuyết Arrhenius

2.1.1. Nội dung

Để giải thích khả năng dẫn điện của các dung dịch axit, bazơ và muối trong dung môi nước, Arrhenius đã đưa ra giải thích.

a) Trong dung môi thích hợp những phân tử của chất tan phân li một phần thành những hạt mang điện tích dương (ion dương là cation) và những hạt mang điện tích âm (ion âm là anion). Sự phân li chất tan thành những ion mang điện tích khác gọi là sự điện li. Chất tan phân li thành những ion là chất điện li. Sự điện li là phản ứng thuận nghịch:



Ở đây : $M_{v_+} A_{v_-}$ là công thức phân tử của chất tan ; M^{z+} là kí hiệu của cation ; A^{z-} là kí hiệu của anion ; v_+ số cation M^{z+} , v_- là số anion A^{z-} trong một phân tử $M_{v_+} A_{v_-}$; $z+$ là số điện tích của một cation M^{z+} ; $z-$ là số điện tích của một anion A^{z-} .

Phân tử chất tan trung hòa điện vì vậy:

$$| v_+ z+ | = | v_- z- | \quad (2.2)$$

b) Chỉ có một phần nhất định số phân tử chất tan phân li thành ion. Tỉ số số phân tử chất tan phân li thành ion trên toàn bộ số phân tử chất tan nói chung là độ điện li α :

$$\alpha = \frac{n}{n + n'} \quad (2.3)$$

Ở đây : n là số phân tử chất tan phân li thành ion, n' là số phân tử chất tan còn lại ở trạng thái cân bằng không phân li thành ion.

Độ điện li α có giá trị nằm trong khoảng từ 0 đến 1:

$\alpha = 0$: chất tan không điện li;

$\alpha = 1$: chất tan điện li hoàn toàn, chất tan là chất điện li mạnh;

$0 < \alpha << 1$: chất tan là chất điện li yếu.

Đại lượng thứ hai đặc trưng cho trạng thái cân bằng của sự điện li là hằng số điện li K_{dl} :

$$K_{dl} = \frac{C_{M^{z+}}^{v_+} \cdot C_{A^{z-}}^{v_-}}{C_{M_{v_+} A_{v_-}}} \quad (2.4)$$

$C_{M^{z+}}$ là nồng độ của cation, $C_{A^{z-}}$ là nồng độ của anion và $C_{M_{v_+} A_{v_-}}$ là nồng độ của phân tử chất điện li, tất cả đều ở trạng thái cân bằng.

Kí hiệu nồng độ ban đầu của chất tan là C_0 , ở trạng thái cân bằng nồng độ của cation, anion và phân tử chất tan lần lượt như sau:

$$C_{M^{z+}} = v_+ \alpha C_0, \quad C_{A^{z-}} = v_- \alpha C_0 \quad \text{và} \quad C_{M_{v_+} A_{v_-}} = (1 - \alpha) C_0$$

Thay các biểu thức này vào (2.4) sẽ được:

$$K_{dl} = \frac{v_+^{v_+} v_-^{v_-} \alpha^{v_+ + v_-} C_0^{v_+ + v_-}}{(1 - \alpha) C_0} \quad (2.5)$$

Đặt $v = v_+ + v_-$ (2.6)

v là tổng số ion có trong một phân tử $M_{v_+} A_{v_-}$; khi đó (2.5) trở thành:

$$K_{dl} = \frac{v_+^{v_+} v_-^{v_-} \alpha^v C_0^v}{(1 - \alpha) C_0} \quad (2.7)$$

Đối với chất điện li 1 – 1, ví dụ như NaCl, MgSO₄, công thức (2.7) có dạng:

$$K_{dl} = \frac{\alpha^2 C_0}{(1 - \alpha)} \quad (2.8)$$

Đại lượng $V = \frac{1}{C_0}$ (2.9)

được gọi là độ pha loãng.

Thay (2.9) vào (2.8) sẽ được biểu thức biểu diễn nội dung định luật pha loãng của Ostwald: “*Hàng số điện li không phụ thuộc vào độ pha loãng của dung dịch*”

$$K_{dl} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} \quad (2.10)$$

Đối với dung dịch điện li yếu ($\alpha \ll 1$) nồng độ nhỏ:

$$K_{dl} = \alpha^2 C_0 \quad (2.11)$$

Từ (2.11) suy ra:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{dl}}{C_0}} = \sqrt{K_{dl}V} \quad (2.12)$$

c) Trong dung dịch không có lực tương tác giữa các ion. Luận điểm này không được tác giả trực tiếp phát biểu nhưng là cơ sở của các công thức định lượng.

Nhờ ba luận điểm của thuyết điện li Arrhenius người ta đã giải thích thành công nhiều tính chất, lí giải nhiều dẫn chứng thực tế và những tính quy luật của dung dịch có tính dẫn điện.

2.1.2. Những thành công của thuyết điện li

2.1.2.1. Ý nghĩa của thửa số Van't Hoff

Trên cơ sở nhận thuyết điện li người ta đã xây dựng lí thuyết độ dẫn điện, lí thuyết khuếch tán trong dung dịch điện li, lí thuyết thẩm thấu xuất hiện sức điện động...

Áp suất thẩm thấu của dung dịch, độ giảm tương đối áp suất hơi dung môi bão hòa trên dung dịch, độ tăng nhiệt độ sôi, độ giảm nhiệt động đặc của dung môi trong dung dịch dẫn điện bao giờ cũng lớn hơn áp suất thẩm thấu dung dịch, độ giảm tương đối áp suất hơi dung môi bão hòa trên dung dịch, độ tăng nhiệt sôi, độ giảm nhiệt độ động đặc của dung môi trong dung dịch chứa chất tan không dẫn điện có cùng nồng độ như nhau. Van't Hoff đề nghị nhân thửa số i với nồng độ chất tan trong các công thức biểu diễn các đại lượng vừa nêu đối với dung dịch chất dẫn điện cho phù hợp với thực nghiệm.

Ví dụ, nếu như công thức tính áp suất thẩm thấu của dung dịch không dẫn điện là:

$$\pi_{\text{ndl}} = C_M RT \quad (2.13)$$

thì đối với dung dịch chất dẫn điện:

$$\pi_{\text{ndl}} = iC_M RT \quad (2.14)$$

i được gọi là thừa số Van't Hoff. Trong thời gian dài trước khi có lí thuyết điện li người ta chưa thể hiểu được ý nghĩa của thừa số i .

Theo thuyết điện li thì sự xuất hiện thừa số i trong công thức (2.14) là kết quả tất nhiên của sự điện li. Sự điện li làm tăng số hạt chất tan trong một đơn vị thể tích của dung dịch.

Thực vậy, giả thiết nồng độ dung dịch là C_M , một phân tử chất điện li $M_{v_+} A_{v_-}$ khi phân li tạo ra ion, độ điện li của chất điện li $M_{v_+} A_{v_-}$ tương ứng với nồng độ C_M là α , khi dung dịch điện li ở trạng thái cân bằng số hạt thực có trong một đơn vị thể tích là:

$$iC_M = (1 - \alpha)C_M + v_+\alpha C_M + v_-\alpha C_M = [1 + (v - 1)\alpha]C_M \quad (2.15)$$

Như vậy:

$$i = 1 + (v - 1)\alpha \quad (2.16)$$

2.1.2.2. Hiệu ứng nhiệt của phản ứng trung hòa

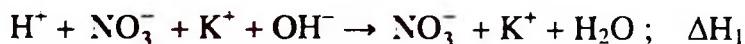
Hiệu ứng nhiệt của phản ứng axit mạnh trung hòa bazơ mạnh không phụ thuộc vào bản chất của axit và của bazơ.



Thực nghiệm cho biết $\Delta H_1 = \Delta H_2 = -57,3 \text{ kJ/mol}$.

Dùng thuyết điện li có thể giải thích điều này một cách dễ dàng.

Theo thuyết điện li axit mạnh, bazơ mạnh và muối tan trong dung môi nước phân li hoàn toàn còn H_2O là chất điện li yếu:



Thực chất của hai phương trình này là phản ứng giữa ion H^+ và ion OH^- tạo ra H_2O : $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$.

Vì vậy: $\Delta H_1 = \Delta H_2$.

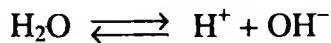
2.1.2.3. Cân bằng hóa học trong dung dịch điện li

Thuyết điện li Arrhenius cho phép định nghĩa một cách khoa học các khái niệm axit, bazơ, tính chất của dung dịch, xây dựng lí thuyết chất chi thị, giải thích sự điện li theo các nắc, giải thích sự thùy phân muối...

Sau đây là một vài ví dụ về việc áp dụng lí thuyết điện li vào cân bằng hóa học trong dung dịch điện li.

a) Sự điện li của H_2O

Nước là chất điện li yếu, phân tử H_2O phân li thành ion H^+ và ion OH^- theo phương trình phản ứng:



Hằng số điện li của H_2O :

$$K_{dl} = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2.17)$$

Ở đây: C_{H^+} , C_{OH^-} và $C_{\text{H}_2\text{O}}$ là nồng độ của ion H^+ , ion OH^- và phân tử H_2O tương ứng ở trạng thái cân bằng. Vì độ điện li của H_2O rất nhỏ cho nên có thể coi nồng độ của nước là đại lượng không đổi:

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1000}{18} = 55,5556 \text{ ion mol/lít} = \text{const} \quad (2.18)$$

và đưa giá trị này vào giá trị của hằng số điện li, nghĩa là:

$$K_{dl} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} = C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} = K_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2.19)$$

$K_{\text{H}_2\text{O}}$ là tích số ion của nước. Ở 25°C , $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$ vì vậy:

$$C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} = 10^{-14} \quad (2.20)$$

Logarit hóa hai vế (2.20):

$$\lg C_{\text{H}^+} + \lg C_{\text{OH}^-} = -14 \quad (2.21)$$

Đặt $\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}$; $\text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-}$

Khi đó $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ (2.22)

Theo thuyết điện li vật chất mang tính axit là ion H^+ , vật chất mang tính bazơ là ion OH^- .

+ Dung dịch dung môi nước có môi trường trung tính khi:

$$C_{H^+} = C_{OH^-} \text{ hoặc } pH = pOH$$

Như vậy: $pH = 7$

+ Dung dịch dung môi nước có môi trường axit khi:

$$C_{H^+} > C_{OH^-} \text{ hoặc } pH < pOH$$

Như vậy: $pH < 7$

+ Dung dịch dung môi nước có môi trường bazơ khi:

$$C_{H^+} < C_{OH^-} \text{ hoặc } pH > pOH$$

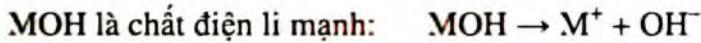
Như vậy: $pH > 7$

b) Tính chất đậm của dung dịch

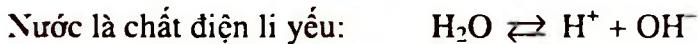
Khả năng của dung dịch giữ cho pH ít thay đổi khi pha loãng dung dịch hoặc đưa thêm bazơ cũng như axit vào dung dịch là **tính chất đậm** của dung dịch. **Đại lượng đặc** trung định lượng cho tính chất đậm của dung dịch là **dung lượng đậm** β . **Dung lượng đậm** β là số đương lượng gam bazơ (hoặc axit) phải cho vào dung dịch để pH của dung dịch thay đổi một đơn vị. Nếu db là số đương lượng gam bazơ (hoặc axit) phải cho vào dung dịch kéo theo pH của dung dịch thay đổi đại lượng dpH thì **dung lượng đậm** β của dung dịch như sau:

$$\beta = \frac{db}{dpH} \quad (2.23)$$

Dung lượng đậm của nước nguyên chất: Cho b đương lượng gam bazơ MOH vào nước nguyên chất. Trong dung dịch có những cân bằng sau:



$$b = C_{M^+}$$



Dung dịch trung hòa điện:

$$C_{M^+} + C_{H^+} = C_{OH^-} \quad (2.24)$$

$$\text{Như vậy } b = C_{OH^-} - C_{H^+} = \frac{K_{H_2O}}{C_{H^+}} - C_{H^+} \quad (2.25)$$

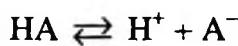
Lấy đạo hàm hai về của (2.25) theo pH:

$$\beta = \frac{db}{dpH} = 2,303[C_{H^+} + \frac{K_{H_2O}}{C_{H^+}}] = 2,303[C_{H^+} + C_{OH^-}] \quad (2.26)$$

Theo (2.26) dung lượng đệm của nước nguyên chất hoặc của dung dịch muối, axit mạnh, bazơ mạnh rất nhỏ.

Dung lượng đệm của dung dịch axit yếu và muối của nó với bazơ mạnh

Pha dung dịch gồm a đương lượng gam axit yếu HA và b đương lượng gam bazơ mạnh MOH trong đó a > b. Theo thuyết điện li axit yếu phân li hoàn toàn:



$$K_{HA} = \frac{C_{H^+} \cdot C_{A^-}}{C_{HA}} \quad (2.27)$$

Muối của axit yếu bazơ mạnh phân li hoàn toàn:



Trong trường hợp này:

$$a = C_{HA} + C_{A^-}$$

$$b = C_{M^+} \quad (2.28)$$

Dung dịch trung hòa điện:

$$C_{M^+} + C_{H^+} = b + C_{H^+} = C_{OH^-} + C_{A^-} \quad (2.29)$$

$$\text{Từ (2.28) rút ra: } a = C_{HA} = a - C_{A^-} \quad (2.30)$$

Thay (2.30) vào (2.27):

$$K_{HA} = \frac{C_{H^+} \cdot C_{A^-}}{a - C_{A^-}} \quad (2.31)$$

Từ (2.31) tìm C_{A^-} :

$$C_{A^-} = \frac{a \cdot K_{HA}}{K_{HA} + C_{H^+}} \quad (2.32)$$

Đưa (2.32) vào (2.29):

$$b = \frac{a \cdot K_{HA}}{K_{HA} + C_{H^+}} - C_{H^+} + C_{OH^-} \quad (2.33)$$

$$b = \frac{a \cdot K_{HA}}{K_{HA} + C_{H^+}} - C_{H^+} + \frac{K_{H_2O}}{C_{H^+}} \quad (2.34)$$

Lấy đạo hàm hai về của (2.34) theo pH:

$$\beta = \frac{db}{dpH} = 2,303 \left[\frac{a \cdot K_{HA} \cdot C_{H^+}}{(K_{HA} + C_{H^+})^2} + C_{H^+} + C_{OH^-} \right] \quad (2.35)$$

Vì $\frac{a \cdot K_{HA} \cdot C_{H^+}}{(K_{HA} + C_{H^+})^2} > 0$ cho nên dung lượng đệm của dung dịch muối axit yếu, bazơ mạnh và axit yếu đó bao giờ cũng lớn hơn dung lượng đệm của dung dịch muối axit mạnh, bazơ mạnh và của nước nguyên chất. Lê dương nhiên β phụ thuộc vào giá trị của K_{HA} . Phân tích phương trình (2.35) người ta được kết quả β đạt giá trị cực đại khi $pH = pK_{HA}$.

2.1.3. Những hạn chế của thuyết điện li

Thành công của thuyết điện li rất lớn, tuy vậy thuyết điện li vẫn còn có những hạn chế.

Bảng 2.1. Độ điện li của một số chất được xác định bằng phương pháp đo độ dẫn điện α_1 và bằng phương pháp đo áp suất thẩm thấu α_2

Chất điện li	Nồng độ (M)	α_1	α_2
KCl	$5 \cdot 10^{-2}$	0,956	0,963
KCl	$1 \cdot 10^{-2}$	0,941	0,943
KCl	$2 \cdot 10^{-2}$	0,922	0,918
KCl	$5 \cdot 10^{-2}$	0,889	0,885
BaCl ₂	$1 \cdot 10^{-1}$	0,751	0,788
MgSO ₄	$1 \cdot 10^{-1}$	0,434	0,324
La(NO ₃) ₃	$1 \cdot 10^{-6}$	0,920	0,946
La(NO ₃) ₃	$1 \cdot 10^{-5}$	0,788	0,865
La(NO ₃) ₃	$1 \cdot 10^{-4}$	0,635	0,715

So sánh những giá trị của độ điện li α xác định được bằng các phương pháp khác nhau (bảng 2.1) người ta thấy rằng giá trị của độ điện li α chỉ gần bằng nhau đối với dung dịch điện li 1-1, nồng độ loãng. Khi nồng độ chất điện li tăng và đối với những chất điện li không phải 1-1, giá trị của độ điện li α xác định được bằng các phương pháp khác nhau thì khác nhau rất nhiều và vượt ra khỏi phạm vi sai số cho phép.

Thuyết điện li cũng không thể giải thích được tại sao giá trị của độ điện li α xác định được bằng các phương pháp khác nhau lại khác nhau.

Độ điện li của HCl được xác định bằng phương pháp đo sức điện động α_3 và đo độ dẫn điện α_1 (bảng 2.2) cũng khác nhau, sự khác nhau tăng lên khi nồng độ tăng và ở vùng nồng độ cao giá trị của độ điện li lớn hơn 1 đơn vị rất nhiều. Đây là điều không thể giải thích nổi trong khuôn khổ lí thuyết điện li.

Bảng 2.2. Độ điện li của HCl được xác định bằng phương pháp đo độ dẫn điện α_1 và bằng phương pháp đo sức điện động α_3

C_{HCl} (M)	α_1	α_3
0,003	0,986	0,990
0,08	0,957	0,880
0,3	0,903	0,783
3,0	-	1,402
6,0	-	3,4
16,0	-	13,2

Đại lượng đặc trưng định lượng của lí thuyết điện li là K_{dl} . Ở nhiệt độ và áp suất không đổi K_{dl} phải là đại lượng không đổi, không phụ thuộc nồng độ của dung dịch. Bảng 2.3 trình bày những giá trị của K_{dl} của một số dung dịch chất điện li nồng độ khác nhau. Chỉ có K_{dl} của dung dịch chất điện li yếu (dung dịch amoniac và dung dịch axit axetic) khi nồng độ loãng mới ít nhiều không thay đổi. Đối với chất điện li mạnh (kali clorua và magie sunfat) đại lượng K thay đổi hàng chục lần, trong trường hợp này không thể gọi đại lượng K là hằng số.

Tóm lại, thuyết điện li chỉ áp dụng cho dung dịch chất điện li yếu và loãng.

Bảng 2.3. Hằng số điện li của một số dung dịch chất điện li ở các nồng độ khác nhau

C (đlg/l)	KCl K.10 ²	MgSO ₄ K.10 ³	NH ₃ + H ₂ O K.10 ⁵	CH ₃ COOH K.10 ⁵
1,000.10 ⁻⁴	1,28	2,35	1,06	
2,000.10 ⁻⁴	1,96	3,23		
2,879.10 ⁻⁴				1,885
1,000.10 ⁻³	4,56	6,01	1,56	
1,151.10 ⁻³				1,850
2,303.10 ⁻³				1,849
5,000.10 ⁻³	10,51	10,46		
1,000.10 ⁻²	15,10	13,29	1,68	
1,842.10 ⁻²				1,849
3,685.10 ⁻²				1,851
5,000.10 ⁻²	35,97	24,66		
1,000.10 ⁻¹	53,49	33,34	1,92	

2.2. Tính chất dẫn điện của dung dịch điện li

Người ta phân biệt hai loại vật dẫn: đó là vật dẫn electron và vật dẫn ion.

Trong vật dẫn electron phần tử chuyển tải điện tích là electron. Vật dẫn electron còn được gọi là vật dẫn loại 1. Kim loại là vật dẫn loại 1.

Trong vật dẫn ion: ion âm và ion dương là vật chuyển tải điện tích. Vật dẫn ion còn được gọi là vật dẫn loại 2. Hợp kim nóng chảy, muối nóng chảy, dung dịch chất điện li thuộc vật dẫn ion.

2.2.1. Độ dẫn điện

Điện trở của vật dẫn tỉ lệ thuận với độ dài l. tỉ lệ nghịch với tiết diện s của vật dẫn:

$$R = \rho \frac{l}{s} \quad (2.36)$$

Ở đây ρ là điện trở suất (điện trở riêng) của vật dẫn. Điện trở suất là điện trở của một khối lập phương có cạnh bằng một đơn vị. Đơn vị điện trở là ôm (Ω).

Đại lượng đặc trưng định lượng cho khả năng dẫn điện của vật dẫn là độ dẫn điện; độ dẫn điện là đại lượng nghịch đảo của điện trở R; độ dẫn điện riêng là đại lượng nghịch đảo của điện trở suất:

$$\chi = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R s} \quad (2.37)$$

Đơn vị độ dẫn điện riêng là $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Theo định luật Ôm:

$$R = \frac{V}{I} \quad (2.38)$$

Ở đây: V là hiệu điện thế, I là cường độ dòng điện.

Thay (2.38) vào (2.37):

$$\chi = \frac{\frac{I}{s}}{V} = \frac{i}{E} \quad (2.39)$$

i là mật độ dòng điện, E là cường độ điện trường.

Đại lượng đặc trưng quan trọng cho tính chất dẫn điện của dung dịch điện li là độ dẫn điện đương lượng λ :

$$\lambda = \chi \cdot \varphi \quad (2.40)$$

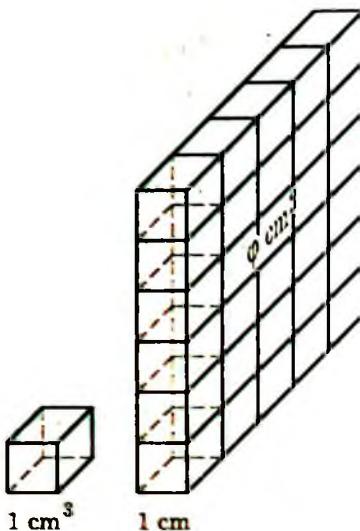
φ là thể tích (cm^3) của dung dịch chứa 1 đương lượng gam chất điện li.

Có thể hình dung độ dẫn điện đương lượng λ của dung dịch điện li là độ dẫn điện của cột dung dịch điện li được giới hạn giữa điện cực phẳng, diện tích bề mặt mỗi điện cực phía tiếp xúc với dung dịch bằng $\varphi \text{ cm}^2$, hai điện cực đặt cách nhau 1 cm (hình 2.1). Kí hiệu nồng độ đương lượng gam của dung dịch chất điện li là C, khi đó:

$$C = \frac{1}{\varphi \cdot 10^{-3}} \quad (2.41)$$

Thay (2.41) vào (2.40):

$$\lambda = \chi \cdot \frac{10^3}{C} \quad (2.42)$$



Hình 2.1. Sơ đồ minh họa $\phi \text{ cm}^3$ dung dịch điện li chứa 1 đương lượng gam chất điện li giữa hai tấm điện cực cách nhau 1 cm

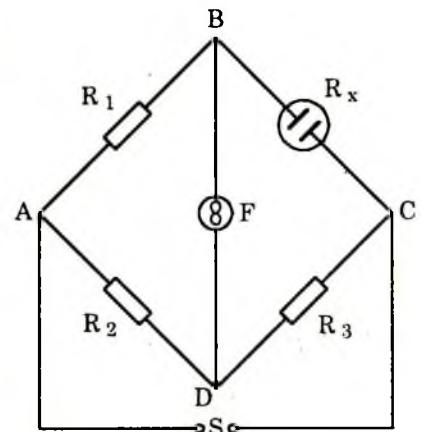
Người ta dùng cầu Weston để đo điện trở R_x của khối lượng dung dịch nồng độ C trong bình được mắc vào một trong bốn nhánh của cầu như hình 2.2, sau đó dùng công thức (2.37) tính χ , tiếp theo dùng công thức (2.42) tính λ .

Trong sơ đồ này S là máy phát sóng âm tần (để tránh hiện tượng điện phân xảy ra trong bình đo điện trở), R_x là điện trở của dung dịch điện li cần xác định, R_1 , R_2 và R_3 là những điện trở có thể điều chỉnh được, F ống nghe điện thoại để phát hiện cường độ dòng điện xoay chiều qua BD. Điều chỉnh các giá trị của R_1 , R_2 và R_3 sao cho cường độ dòng điện đi qua BD nhỏ nhất (tín hiệu âm thanh qua F nhỏ nhất), khi đó:

$$R_x = \frac{R_1}{R_2} R_3 \quad (2.43)$$

Hai điện cực của bình đo điện trở là hai lá Pt. Có thể tính độ dẫn điện riêng χ theo công thức (2.37) nhưng trong thực tế không thể đo được trực tiếp hằng số

$k = \frac{1}{S}$ của bình đo điện trở.



Hình 2.2. Sơ đồ cầu Weston đo điện trở của dung dịch điện li

Để xác định hằng số k của bình đo điện trở người ta đo điện trở của dung dịch KCl có nồng độ nhất định tương ứng với độ dẫn điện riêng nhất định trong số tay tra cứu.

Ví dụ 1: Điện trở của dung dịch KCl 0,1M ở 18°C bằng 63Ω . Tính hằng số bình đo điện trở được biết độ dẫn điện riêng của dung dịch KCl 0,1M ở 18°C là $\chi = 0,011192 \Omega^{-1}cm^{-1}$.

Lời giải: Hằng số bình được tính theo công thức:

$$k = \frac{1}{s} = R \cdot \chi = 63 \cdot 0,011192 = 0,705 \text{ cm}^{-1}$$

Ví dụ 2: Tính độ dẫn điện riêng và độ dẫn điện đương lượng của dung dịch KNO_3 0,01N trên cơ sở các số liệu thực nghiệm sau:

Hằng số của bình đo điện trở $k = 0,5 \text{ cm}^{-1}$. Điện trở của dung dịch KNO_3 0,01N là $R = 423 \Omega$.

Lời giải: Theo công thức (2.37):

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

Theo công thức (2.42):

$$\lambda = \chi \cdot \frac{10^3}{C} = \frac{0,5 \cdot 10^{-3}}{423 \cdot 10^{-3}} = 1,182 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{dlg}^{-1}$$

2.2.2. Phương trình Arrhenius. Mối quan hệ giữa độ điện li và độ dẫn điện của dung dịch điện li

Để giải thích khả năng dẫn điện của các dung dịch axit, bazơ và muối trong dung môi nước Arrhenius nêu ra thuyết điện li.

Vì trong dung dịch có hai loại ion cho nên các ion dương và các ion âm cũng tham gia vận chuyển điện lượng. Nồng độ, điện tích và tốc độ chuyển động của hai loại ion quy định độ dẫn điện của dung dịch điện li. Độ điện li α tăng theo độ pha loãng cho đến khi chất điện li phân li hoàn toàn.

Trong dung dịch điện li có hai loại lực tác dụng lên ion: điện lực qE (q là điện tích của ion, E là cường độ điện trường) và lực ma sát của môi trường (nói chung các ion chuyển động trong điện trường không ở dạng tự do mà ở dạng bị các phân tử dung môi trung hòa điện bao bọc xung quanh). Với tốc độ của ion

trong dung dịch có thể chấp nhận lực ma sát ti lệ thuận và ngược chiều với tốc độ của ion.

Kí hiệu: khối lượng của cation: m_+ ; điện tích của cation: $q = z_+e$; tốc độ chuyển động của cation: u ; hệ số ma sát của cation: k_+ .

Phương trình chuyển động của cation trong điện trường cường độ E với giá tốc $\frac{du}{dt}$ như sau:

$$F = m_+ \cdot \frac{du}{dt} = z_+e \cdot E - k_+ u \quad (2.44)$$

Ở đây F là tổng lực tác dụng lên cation.

Phương trình (2.44) cho biết tốc độ của cation nhỏ, lực tác dụng lên cation chủ yếu là $z_+e \cdot E$, dưới tác dụng của lực này tốc độ u tăng lên đồng thời lực ma sát cũng tăng và đến thời điểm nào đó:

$$z_+e \cdot E - k_+ u = 0 \quad (2.45)$$

Từ (2.45) suy ra:

$$u = \frac{z_+e}{k_+} E = u_o E \quad (2.46)$$

u_o là tốc độ của cation trong điện trường có cường độ điện trường bằng 1 đơn vị. u_o được gọi là tốc độ tuyệt đối của cation. Đối với một loại cation nhất định u_o là đại lượng không đổi.

Nhắc lại lập luận như trên đối với anion chúng ta được biểu thức biểu diễn tốc độ của anion:

$$v = \frac{z_-e}{k_-} E = v_o E \quad (2.47)$$

Ở đây z_-e là điện tích của một anion, k_- là hệ số ma sát, v_o là tốc độ tuyệt đối của anion.

Lượng điện lượng dày đủ đi qua tiết diện s vuông góc với phương chuyển động của các ion trong một giây được tính theo công thức

$$I = ne \{ z_+v_+u + (-z_-)v_-(-v) \} \alpha \cdot s \quad (2.48)$$

Ở đây n là số phân tử chất điện li trong 1 cm^3 .

Số phân tử chất điện li trong 1 đương lượng gam bằng:

$$n\varphi = \frac{N}{z_+ v_+} = \frac{N}{z_- v_-} \quad (2.49)$$

Ở đây N là số Avogadro.

Thay (2.48) và (2.49):

$$I = \frac{Ne(u + v)}{\varphi} \alpha s \quad (2.50)$$

Mặt khác, ta có $e.N = F$ và $i = \chi.E = \frac{1}{s}$, chúng ta viết lại công thức (2.50):

$$\chi.E = \frac{F(u + v)}{\varphi} \alpha \quad (2.51)$$

Từ (2.51) suy ra:

$$\lambda = \chi.\varphi = F(u_o + v_o)\alpha \quad (2.52)$$

Đặt $F.u_o = \lambda_+$; $F.v_o = \lambda_-$

(λ_+ là linh độ của cation, λ_- là linh độ của anion).

Khi đó: $\lambda = (\lambda_+ + \lambda_-)\alpha \quad (2.53)$

Pha loãng dung dịch $C \rightarrow 0$; $\alpha \rightarrow 1$; $\lambda \rightarrow \lambda_\infty$:

$$\lambda_\infty = \lambda_{+\infty} + \lambda_{-\infty} \quad (2.54)$$

Phương trình (2.54) còn gọi là định luật cộng tính, có nghĩa là: ở nồng độ vô cùng loãng độ dẫn điện dương lượng của chất điện li bằng tổng độ dẫn điện của từng ion riêng biệt trong cùng điều kiện. Dựa vào định luật này khi biết độ dẫn điện của từng ion cho phép tính độ dẫn điện ở nồng độ vô cùng loãng của phân tử.

Như vậy có thể biểu diễn độ dẫn điện dương lượng như sau:

$$\lambda = \lambda_\infty \alpha \quad (2.55)$$

Phương trình (2.55) có tên là phương trình Arrhenius.

Ví dụ 1: Hằng số điện li của dung dịch $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ở 25°C bằng $1.79 \cdot 10^{-5}$. Xác định nồng độ của amoniac trong dung dịch và độ dẫn điện dương lượng của dung dịch trong đó độ điện li của amoniac bằng 0,01.

Biết: $\lambda_{\text{NH}_3^+} = 73,7 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{dlg}^{-1}$; $\lambda_{\text{OH}^-} = 200 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{dlg}^{-1}$.

Lời giải: Theo công thức:

$$K_{dl} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1-\alpha} \rightarrow C_{NH_3} = K_{dl} \frac{1-\alpha}{\alpha^2} = 1,772 \cdot 10^{-1} \text{ mol/lít}$$

Theo công thức (2.53):

$$\lambda = (\lambda_+ + \lambda_-) \alpha = (73,7 + 200) \cdot 0,01 = 27,37 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{dlg}^{-1}$$

Ví dụ 2: Xác định $\lambda_{\infty LiBr}$ ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{dlg}^{-1}$) trên cơ sở các số liệu sau:

$$\lambda_{\infty KBr} = 151,9 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{dlg}^{-1}; \lambda_{\infty K_2SO_4} = 153,3 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{dlg}^{-1};$$

$$\lambda_{\infty Li_2SO_4} = 118,5 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{dlg}^{-1}$$

$$Lời giải: \quad \lambda_{\infty LiBr} = -\lambda_{\infty K_2SO_4} + \lambda_{\infty KBr} + \lambda_{\infty Li_2SO_4}$$

$$= -153,3 + 151,9 + 118,5 = 117,1 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{dlg}^{-1}$$

2.2.3. Số vận chuyển của ion. Phương pháp xác định số vận chuyển của ion

Phản dòng điện do ion loại i vận chuyển khi dòng điện đi qua dung dịch điện li là số vận chuyển t_i của loại ion i đó:

$$t_i = \frac{n_i z_i e u_i}{\sum_{i=k}^{i=l} n_i z_i e u_i} \quad (2.56)$$

n_i là số ion loại i trong 1 cm³ dung dịch điện li; $z_i e$ là điện tích của một ion i; u_i là tốc độ của ion loại i. Tổng số được mở rộng cho tất cả các loại ion có mặt trong dung dịch điện li.

Đối với chất điện li 1-1 (ví dụ NaCl, MgSO₄):

$$t_+ = \frac{u}{u+v} = \frac{u_o}{u_o+v_o} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad (2.57)$$

$$t_- = \frac{v}{u+v} = \frac{v_o}{u_o+v_o} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad (2.58)$$

Phương trình (2.57) và (2.58) cho thấy số vận chuyển của một loại ion phụ thuộc tốc độ của cả hai loại ion nghĩa là số vận chuyển của một loại ion trong các dung dịch điện li khác nhau thì khác nhau. Nồng độ và nhiệt độ của dung dịch điện li cũng như bản chất của dung môi là những yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ của ion vì vậy cũng ảnh hưởng đến số vận chuyển của ion, tuy vậy ảnh hưởng ít hơn so với ảnh hưởng đối với tốc độ bởi vì số vận chuyển của một loại ion bằng tỉ số

tốc độ của loại ion đó trên tổng số tốc độ của các loại ion có mặt trong dung dịch điện li.

Tổng số số vận chuyển của mọi loại ion trong dung dịch bằng 1 đơn vị:

$$\sum_{i=1}^{i=k} t_i = 1 \quad (2.59)$$

Ví dụ : Xác định linh độ của K^+ và của Cl^- .

Biết: $\lambda_{\infty KCl} = 130,1 \Omega^{-1}cm^2dlg^{-1}$; $t_{Cl^-} = 0,504$.

Lời giải:

$$t_{Cl^-} = \frac{\lambda_{Cl^-}}{\lambda_{\infty KCl}} = 0,504$$

$$\rightarrow \lambda_{Cl^-} = t_{Cl^-} \cdot \lambda_{\infty KCl} = 0,504 \cdot 130,1 = 65,57 \Omega^{-1}cm^2dlg^{-1}$$

$$t_{K^+} = \frac{\lambda_{K^+}}{\lambda_{\infty KCl}} = 0,496$$

$$\rightarrow \lambda_{K^+} = t_{K^+} \cdot \lambda_{\infty KCl} = 0,496 \cdot 130,1 = 64,53 \Omega^{-1}cm^2dlg^{-1}$$

Có một số phương pháp xác định số vận chuyển của ion.

2.2.3.1. Phương pháp Hittorf

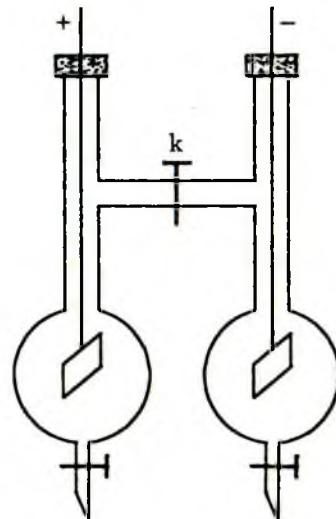
Phương pháp Hittorf được xây dựng trên cơ sở xác định nồng độ của dung dịch điện li trong vùng catolit và trong vùng anolit trước và sau khi điện phân. Hình 2.3 trình bày sơ đồ bình Hittorf. Thực chất đây là một bình điện phân.

a) Trường hợp hai điện cực của bình bằng Pt

Chất điện li cần được xác định số vận chuyển là MA.

Mở khóa k, cho nF điện lượng đi qua bình điện phân sau đó đóng khóa k.

Do cation và anion dẫn điện trong dung dịch cho nên sau khi điện phân:



Hình 2.3. Sơ đồ bình Hittorf

Ở catolit: tăng n_{t+} đương lượng gam cation M^+ và giảm n_{t-} đương lượng gam anion A^- .

Ở anolit: tăng n_{t-} đương lượng gam anion A^- , giảm n_{t+} đương lượng gam cation M^+ .

Do sự biến đổi chất trong quá trình điện phân ở các điện cực cho nên sau khi điện phân:

Ở catolit: giảm n đương lượng gam cation M^+

Ở anolit: giảm n đương lượng gam anion A^-

Kết quả cuối cùng sau khi nF điện lượng đi qua bình điện phân:

Ở catolit: giảm n_{t-} đương lượng gam chất điện li MA.

Ở anolit: giảm n_{t+} đương lượng gam chất điện li MA.

Kí hiệu nồng độ chất điện li MA trước khi mở khóa k là C_o , sau khi đóng khóa k nồng độ chất điện li MA ở anolit là C_a và ở catolit là C_c , chúng ta có:

$$\Delta C_a = C_o - C_a = n_{t+} \quad (2.60)$$

$$\Delta C_c = C_o - C_c = n_{t-} \quad (2.61)$$

Từ (2.60) và (2.61) suy ra:

$$t_+ = \frac{\Delta C_a}{n}; t_- = \frac{\Delta C_c}{n} \quad (2.62)$$

Vì $t_- + t_+ = 1$ cho nên:

$$\Delta C_a + \Delta C_c = n \quad (2.63)$$

$$t_+ = \frac{\Delta C_a}{\Delta C_a + \Delta C_c}; t_- = \frac{\Delta C_c}{\Delta C_a + \Delta C_c} \quad (2.64)$$

b) Trường hợp điện cực anôt của bình bằng kim loại M tan trong quá trình điện phân

Mở khóa k, cho nF điện lượng đi qua bình điện phân sau đó đóng khóa k.

Sau khi cho nF điện lượng đi qua bình Hittorf do cation và anion dẫn điện trong dung dịch cho nên sau khi điện phân:

Ở catolit: tăng n_{t+} đương lượng gam cation M^+ , giảm n_{t-} đương lượng gam anion A^-

Ở anolit: tăng n_{t_-} đương lượng gam anion A^- , giảm n_{t_+} đương lượng gam cation M^+ .

Do sự biến đổi chất trong quá trình điện phân ở các điện cực cho nên sau khi điện phân:

Ở catolit: giảm n đương lượng gam cation M^+

Ở anolit: tăng n đương lượng gam anion M^+

Kết quả cuối cùng sau khi nF điện lượng đi qua bình điện phân:

Ở catolit: giảm n_{t_-} đương lượng gam chất điện li MA.

Ở anolit: tăng n_{t_-} đương lượng gam chất điện li MA.

Kí hiệu nồng độ chất điện li MA trước khi mở khóa k là C_o , sau khi đóng khóa k nồng độ chất điện li MA ở anolit là C_a và ở catolit là C_c , chúng ta có:

$$\Delta C_a = C_a - C_o = n_{\text{t}_-} \quad (2.65)$$

$$\Delta C_c = C_o - C_c = n_{\text{t}_-} \quad (2.66)$$

Như vậy:

$$t_{\text{t}_-} = \frac{\Delta C_a}{n} = \frac{\Delta C_c}{n} \quad (2.67)$$

Ở đây nếu tính ΔC_a hoặc ΔC_c theo số đương lượng gam chất điện li MA hoặc kim loại M thì n là số F điện lượng đã đi qua bình điện phân, nếu ΔC_a hoặc ΔC_c theo số gam kim loại M giảm ở catolit hoặc tăng anolit thì thay n bằng số gam kim loại M tăng lên trên catôt hoặc hao đi ở anôt.

Ví dụ 1: Điện phân dung dịch CuSO_4 0,2M, hai điện cực của bình điện phân bằng Pt; sau khi điện phân, phân tích 36,4330 g dung dịch ở catolit thấy có 0,4417 g Cu^{2+} . Khối lượng của Ag thoát ra ở catôt của culong kê mắc nối tiếp với bình điện phân là 0,0405 g. Dương lượng gam của Ag bằng 107,88 g. Hãy xác định số vận chuyển của ion Cu^{2+} và của ion SO_4^{2-} .

Lời giải: Khối lượng CuSO_4 tan trong 1000 g H_2O trước khi điện phân:

$$0,2 \cdot 159,606 = 31,9212 \text{ g}$$

Khối lượng CuSO_4 tương ứng với 0,4417 g Cu^{2+} có trong 36,4330 g dung dịch CuSO_4 :

$$\frac{159,606 \times 0,4417}{63,54} = 1,1095 \text{ g}$$

Khối lượng của H₂O trong 36,4330 g dung dịch CuSO₄ sau khi điện phân:

$$36,4330 - 1,1095 = 35,3235 \text{ g}$$

Khối lượng CuSO₄ tan trong 35,3235 g H₂O trước khi điện phân:

$$\frac{35,3235 \times 31,9212}{1000} = 1,1276 \text{ g}$$

Khối lượng Cu²⁺ tan trong 35,3235 g H₂O trước khi điện phân:

$$\frac{35,3235 \times 31,9212 \times 63,54}{1000 \times 159,606} = 0,4489 \text{ g}$$

Khối lượng Cu²⁺ giảm ở catolit sau khi điện phân:

$$0,4489 - 0,4417 = 0,0072 \text{ g}$$

Số đương lượng gam Cu²⁺ giảm ở catolit sau khi điện phân:

$$\Delta C_c = \frac{0,0072 \times 2}{63,54} = 2,2663 \cdot 10^{-4}$$

Số F điện lượng đã đi qua bình điện phân:

$$n = \frac{4,05 \cdot 10^{-2}}{107,88} = 3,7542 \cdot 10^{-4}$$

Số vận chuyển của anion:

$$t_{SO_4^{2-}} = \frac{\Delta C_c}{n} = \frac{2,2663 \cdot 10^{-4}}{3,7542 \cdot 10^{-4}} = 0,604$$

Số vận chuyển của cation:

$$t_{Cu^{2+}} = 1 - 0,604 = 0,396$$

Ví dụ 2: Điện phân dung dịch AgNO₃ $8,273 \cdot 10^{-2} \text{M}$, hai điện cực của bình điện phân bằng Ag. Sau khi điện phân khối lượng của catôt tăng thêm 0,1020 g. Phân tích khối lượng anolit được 40 g H₂O và 0,4109 g Ag. Hãy tính số vận chuyển của ion Ag⁺ và của ion NO₃⁻.

Lời giải: Khối lượng AgNO₃ hòa tan trong 40 g H₂O ở anolit trước khi điện phân:

$$\frac{40 \times 8,273 \cdot 10^{-2} \times 169,888}{1000} = 5,622 \cdot 10^{-1} \text{ g}$$

Khối lượng của Ag trong 40 g H₂O ở anolit trước khi điện phân:

$$\frac{0,5622 \times 107,880}{169,888} = 0,3570 \text{ g}$$

Khối lượng của Ag tăng ở anolit sau khi điện phân:

$$0,4109 - 0,3570 = 0,0539 \text{ g}$$

Số vận chuyển của ion NO₃⁻: $t_{\text{NO}_3^-} = 0,5284$

Số vận chuyển của ion Ag⁺: $t_{\text{Ag}^+} = 1 - 0,5284 = 0,4716$

2.2.3.2. Phương pháp di chuyển bì mặt phân chia hai pha

Hình 2.4 trình bày sơ đồ dụng cụ xác định số vận chuyển của ion bằng phương pháp di chuyển bì mặt phân chia hai pha.

Nạp cần thận dung dịch điện li MA và M'A (M'A là chất chỉ thị) sao cho giữa hai dung dịch có bì mặt phân chia.

Nếu ion M⁺ và ion M'⁺ có màu khác nhau hoặc chiết suất khác nhau thì có thể theo dõi bì mặt phân chia giữa hai dung dịch điện li bằng mắt thường hoặc bằng khúc xạ kế.

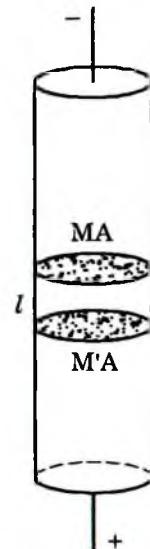
Cho dòng điện một chiều I đi từ phía dưới lên trên. Cả hai loại ion M⁺ và ion M'⁺ cùng chuyển động đều với tốc độ u. Tốc độ u được tính theo công thức:

$$u = \frac{d\ell}{dt} = \frac{\ell}{t} \quad (2.68)$$

Ở đây ℓ là độ dời của bì mặt phân chia giữa hai dung dịch MA và M'A khi dòng điện I đi qua bình điện phân, quang thời gian t. Tổng tốc độ của cation và của anion quy định cường độ dòng điện đi qua tiết diện s của bình:

$$u + v = \frac{I}{sCF} \quad (2.69)$$

C là nồng độ đương lượng gam của chất điện li MA, F là số Faraday.



Hình 2.4. Sơ đồ dụng cụ xác định số vận chuyển của ion bằng phương pháp di chuyển bì mặt phân chia hai pha

$$\text{Theo công thức: } t_+ = \frac{u}{u+v} \quad (2.70)$$

Từ (2.68), (2.69) và (2.70) suy ra:

$$t_+ = \frac{\ell s CF}{It} \quad (2.71)$$

Có thể đo chính xác các đại lượng ở vế phải của (2.71).

Để bù mặt phân chia giữa hai dung dịch MA và M'A duy trì rõ nét (M^+ luôn luôn đi sau M^+ trong suốt thời gian dòng điện đi qua dụng cụ) người ta chọn M'A sao cho $\chi_{M'A} < \chi_{MA}$ và chọn nồng độ hai chất điện li thỏa mãn điều kiện:

$$C_{MA} : C_{M'A} = t_{M^+} : t_{M'^+}$$

Ví dụ: Cho dòng điện $1,6 \cdot 10^{-3} A$ qua ống hình trụ tiết diện $s = 0,1115 \cdot 10^{-3} cm^2$. Sau 45 phút 57 giây bù mặt phân chia dung dịch NaCl 0,02M và dung dịch “chỉ thị” di chuyển 8 cm. Tính số vận chuyển của ion Na^+ trong dung dịch NaCl 0,02M.

Lời giải: Theo công thức (2.71):

$$t_+ = \frac{\ell s CF}{It} = \frac{8 \times 0,1115 \cdot 10^{-3} \times 0,02 \times 96500}{1,6 \cdot 10^{-3} (45 \times 60 + 57)} = 0,39$$

2.3. Lí thuyết về dung dịch điện li mạnh

Theo số liệu của nhiều thí nghiệm thì trong dung dịch điện li mạnh hầu như không có phân tử không bị phân li.

2.3.1. Nguyên nhân và cơ chế của sự điện li

Cơ chế phân li chất tan trong dung dịch điện li tùy thuộc vào cấu tạo của phân tử chất tan. Nhiều chất ví dụ như muối vô cơ ở trạng thái rắn có cấu tạo ion. Có thể coi tinh thể muối như một phân tử. Theo định luật Coulomb lực hút tĩnh điện giữa các cation và các anion trong chất rắn có cấu tạo ion tỉ lệ nghịch với hằng số điện môi D của môi trường.

$$f = \frac{z_+ z_- e_o^2}{Dr^2} \quad (2.72)$$

Ở đây $z_+ e_o$ là điện tích của một cation, $z_- e_o$ là điện tích của một anion, r là khoảng cách giữa cation và anion.

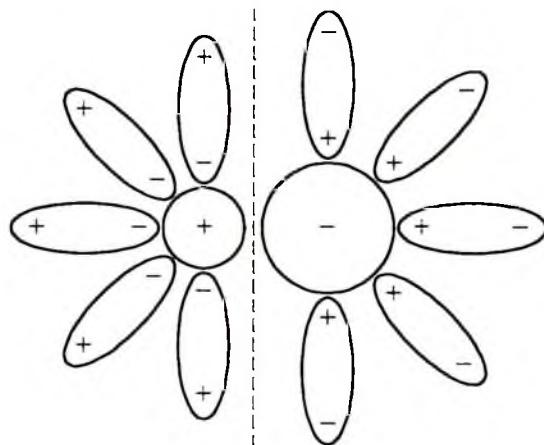
Theo (2.72) thì khi cho chất rắn có cấu tạo ion vào dung môi có hằng số điện môi khác, lực hút giữa cation và anion sẽ thay đổi. Từ đây người ta đưa ra khái niệm lực điện li của dung môi.

Lực điện li của dung môi tỉ lệ thuận với hằng số điện môi của dung môi (Quy tắc Cablucôp – Tômxơn).

Do đó mà các chất điện li dễ dàng bị phân li trong dung môi có hằng số điện môi lớn (H_2O , HF, HCONH₂...).

Một cách đơn giản có thể hình dung cơ chế điện li như sau:

Mỗi một ion ở trên bề mặt tinh thể tạo ra xung quanh mình một điện trường. Khi đó những phân tử phân cực của dung môi tự định hướng tạo ra xung quanh từng ion một lớp vỏ sonvat (hình 2.5), kết quả là lực liên kết giữa cation và anion yếu đi D lần so với tương tác giữa cation và anion trong chân không. Chuyển động nhiệt của các phân tử dung môi lại tạo điều kiện cho cation và anion đã sonvat hóa rời nhau ra, nghĩa là tạo điều kiện cho quá trình hòa tan chất tan và phân li chất tan thành ion diễn ra. Sự điện li phân tử chất tan có liên kết phân cực (ví dụ như điện li axit axetic cũng xảy ra tương tự).



Hình 2.5. Sơ đồ điện li phân tử chất điện li thành các ion

Không phải chỉ có hằng số điện môi mới ảnh hưởng đến sự điện li. Tương tác hóa học giữa chất tan và dung môi (sonvat hóa) kèm theo hiệu ứng nhiệt sonvat cũng ý nghĩa rất lớn, vì vậy những muối trong nước phân li như nhau nhưng lại phân li khác nhau trong những dung môi khác nhau mặc dù hằng số điện môi của chúng như nhau.

2.3.2. Hoạt độ và hệ số hoạt độ của chất điện li

Nếu thừa nhận trong dung dịch chất điện li mạnh, chất tan phân li hoàn toàn thành ion thì có thể dự đoán với mọi nồng độ bất kì của chất tan thừa số i đối với chất điện li 1–1 (ví dụ như NaCl, MgSO₄) phải bằng 2, đối với chất điện li 2–1 (ví dụ như Na₂SO₄) phải bằng 3. Thực tế cho thấy thừa số i phụ thuộc vào nồng độ của chất tan. Nồng độ chất tan giảm, thừa số i tăng. Đối với chất điện li yếu cũng vậy.

Ảnh hưởng của tương tác tĩnh điện và tương tác phân tử xảy ra giữa hai ion, giữa ion với phân tử dung môi đến những tính chất nhiệt động của dung dịch được dùng để giải thích hiện tượng thừa số i tăng khi nồng độ chất điện li giảm. Về mặt hình thức người ta coi kết quả của tương tác vừa nói đến là sự thay đổi độ điện li “biểu kiến” (lẽ đương nhiên thay đổi cả đại lượng i) của chất điện li mạnh.

Vì có những tương tác qua lại giữa các tiểu phân tạo ra dung dịch điện li thực cho nên không thể dùng những phương trình nhiệt động của dung dịch lí tưởng áp dụng cho dung dịch thực.

Lewis đề nghị giữ nguyên hình thức của những phương trình nhiệt động của dung dịch lí tưởng nhưng dùng những đại lượng thu được bằng thực nghiệm thay cho những đại lượng thông thường, đặc trưng cho tính chất của dung dịch có mặt trong những phương trình nhiệt động đó, ví dụ dùng đại lượng được gọi là **hoạt độ** thay cho nồng độ, dùng đại lượng được gọi là **hoạt áp** thay cho áp suất.

Theo Lewis thì phương trình biểu diễn hằng số điện li của chất điện li trong dung dịch thực có dạng như sau:

$$K_a = \frac{a_+^{V_-} \cdot a_-^{V_+}}{a} \quad (2.73)$$

Ở đây a_+ là hoạt độ của cation, a_- là hoạt độ của anion, a là hoạt độ của chất điện li dạng phân tử $M_{V_+} A_{V_-}$ ở trạng thái cân bằng. Phương trình này và phương trình (2.4) về hình thức giống nhau, chỉ khác nhau ở chỗ một phương trình dùng nồng độ còn một phương trình dùng hoạt độ và nhờ hoạt độ mà đại lượng K_a là hằng số phụ thuộc vào nồng độ của dung dịch điện li thực.

Có ba cách biểu thị hoạt độ tương ứng với ba cách biểu thị nồng độ của dung dịch.

Bảng 2.4. Cách biểu thị hoạt độ theo thang nồng độ

Thang nồng độ	Kí hiệu nồng độ	Kí hiệu hoạt độ
mol/lít	C	a_C
molan	M	a_M
phần mol	x	a_x

Hoạt độ khác với nồng độ, trong đại lượng hoạt độ có hàm ý thể hiện sự có mặt các những lực tương tác, bao gồm lực tương tác tĩnh điện và các lực tương tác khác, nó phụ thuộc vào bản chất và nồng độ chất tan. Chính vì lẽ này mà người ta hình dung hoạt độ như tích số nồng độ nhân với một thừa số thay đổi theo nồng độ (hệ số hoạt độ):

$$a_C = c \cdot f_C; a_M = m \cdot f_M; a_x = x \cdot f_x \quad (2.74)$$

Ở đây f_C ; f_M và f_x là các hệ số hoạt độ tương ứng với ba thang nồng độ.

Lực tương tác giữa các tiểu phân trong dung dịch thực được thể hiện trong hệ số hoạt độ.

Trong dung dịch vô cùng loãng những thuộc tính của chất tan tuân theo những phương trình nhiệt động của dung dịch lí tưởng, ở những trạng thái của dung dịch vô cùng loãng hoạt độ và nồng độ như nhau, hệ số hoạt độ bằng 1 đơn vị:

$$\lim_{C \rightarrow 0} \frac{a_C}{C} = \lim_{C \rightarrow 0} f_C = 1 \quad (2.75)$$

$$\lim_{M \rightarrow 0} \frac{a_M}{M} = \lim_{M \rightarrow 0} f_M = 1 \quad (2.76)$$

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{a_x}{x} = \lim_{x \rightarrow 0} f_x = 1 \quad (2.77)$$

Đối với chất điện li phân li thành ion cần phải đặt vấn đề về hoạt độ của ion. Tuy vậy, trong thực tế không thể xác định được hoạt độ của từng loại ion riêng biệt bởi vì không thể có dung dịch chỉ có độc mỗi một loại ion. Vì lẽ này người ta đưa ra khái niệm hoạt độ trung bình của chất điện li.

Đối với chất điện li $M_{v_+}A_{v_-}$ phân li thành v_+ cation và v_- anion, hoạt độ trung bình của chất điện li $M_{v_+}A_{v_-}$ được kí hiệu là a_{\pm} và liên hệ với hoạt độ của cation a_+ cùng với hoạt độ của anion a_- như sau:

$$a_{\pm}^v = a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-} \quad (2.78)$$

Ở đây: $v = v_+ + v_- \quad (2.79)$

Áp dụng công thức cho trường hợp dùng thang nồng độ molan biểu diễn nồng độ của dung dịch chúng ta được:

$$a_{\pm(M)}^v = a_{+(M)}^{v_+} \cdot a_{-(M)}^{v_-} \quad (2.80)$$

Thay $a_{+(M)} = f_{-(M)} \cdot M_+ = f_{-(M)} \cdot v_+ \cdot M$ $\quad (2.81)$

$$a_{-(M)} = f_{-(M)} \cdot M_- = f_{-(M)} \cdot v_- \cdot M \quad (2.82)$$

Khi đó: $a_{\pm(M)}^v = f_{-(M)}^{v_-} f_{-(M)}^{v_+} v_+^{v_+} v_-^{v_-} M^v = f_{\pm(M)}^v Q^v M^v \quad (2.83)$

hoặc $a_{\pm(M)}^v = f_{\pm(M)}^v M_{\pm}^v \quad (2.84)$

$f_{\pm(M)}^v$ là hệ số hoạt độ trung bình trong thang nồng độ molan.

Có thể dễ dàng tính được $m_{\pm} = \sqrt[v]{v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-}} \cdot M = Q \cdot M$ theo các giá trị của Q đối với các chất điện li khác nhau. Hệ số Q phụ thuộc vào mức oxi hóa của ion tạo ra chất điện li, Q còn được gọi là **hệ số dẫn điện**.

Bảng 2.5. Giá trị của Q đối với các chất điện khác nhau

Chất điện li	$M_{\pm} = Q \cdot M$
HCl, ZnSO ₄ , La[Fe(CN) ₆]	M
CaCl ₂ , Na ₂ SO ₄	$\sqrt[3]{4} M$
LaCl ₃ , K ₃ [Fe(CN) ₆]	$\sqrt[4]{27} M$
Th(NO ₃) ₄ , K ₄ [Fe(CN) ₆]	$\sqrt[5]{256} M$
Al ₂ (SO ₄) ₃	$\sqrt[5]{108} M$

2.3.3. Trạng thái tiêu chuẩn của chất điện li

Như đã biết trong các thang nồng độ khác nhau hệ số hoạt độ có giá trị khác nhau, tuy vậy khi nồng độ của dung dịch tiến tới 0 thì giá trị của hệ số hoạt độ

trong mọi thang nồng độ đều tiến đến 1 đơn vị. Trên cơ sở này có thể chọn trạng thái của dung dịch điện li nồng độ vô cùng loãng làm trạng thái tiêu chuẩn không phụ thuộc vào thang nồng độ cho dung dịch điện li, song cách chọn này gặp một khó khăn là nồng độ chất điện li ở trạng thái của dung dịch điện li nồng độ vô cùng loãng trong các phương trình nhiệt động là đại lượng trừ nên không xác định. Do đó, đành phải chọn một *trạng thái giả định* của dung dịch điện li làm trạng thái tiêu chuẩn cho dung dịch điện li. Trạng thái giả định đó là *trạng thái của dung dịch điện li trong đó nồng độ, hoạt độ và hệ số hoạt độ được biểu diễn trong cùng một thang nồng độ đều bằng 1 đơn vị*.

Ví dụ: Thang nồng độ M trạng thái tiêu chuẩn của dung dịch điện li là trạng thái của dung dịch chất điện li có $C = 1$, $a_{\pm(C)} = 1$ và $f_{\pm(C)} = 1$, trong thang nồng độ M trạng thái tiêu chuẩn của dung dịch điện li là trạng thái của dung dịch chất điện li có $M = 1$, $a_{\pm(M)} = 1$ và $f_{\pm(M)} = 1$.

2.3.4. Lực ion của dung dịch điện li

Bằng cách so sánh nồng độ phân tích với những đại lượng cần phải đưa vào những phương trình dành cho dung dịch điện li sao cho phù hợp với thực nghiệm người ta xác định các hệ số hoạt độ.

**Bảng 2.6. Giá trị của hệ số hoạt độ tính theo kết quả đo hoạt áp (${}_1f_{\pm}$ và ${}_1f_{\pm}^*$),
đo độ hạ bẳng điểm (${}_2f_{\pm}$) và đo sức điện động (${}_3f_{\pm}$)**

Hệ số hoạt độ	$C_{KCl}(M)$							
	0,001	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0	2,0	4,0
${}_1f_{\pm}$	0,965	0,900	0,813	0,763	0,638	0,596	0,563	0,564
${}_1f_{\pm}^*$	—	—	—	0,772	—	—	0,570	—
${}_2f_{\pm}$	0,965	0,899	0,809	0,762	—	—	—	—
${}_3f_{\pm}$	0,965	0,899	0,815	0,764	0,644	0,597	0,569	0,581

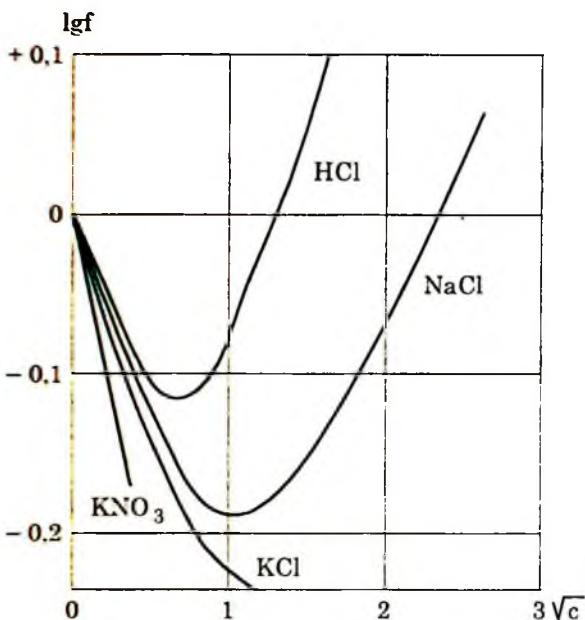
Hệ số hoạt độ đặc trưng cho những lực tương tác trong dung dịch điện li ở trạng thái cân bằng, vì vậy để tính toán hệ số hoạt độ người ta phải dùng những kết quả của những phép đo (ví dụ như đo sức điện động của pin Galvani, đo áp suất thẩm thấu của dung dịch điện li, đo nhiệt độ đóng đặc của dung môi trong dung dịch điện li...) được tiến hành trong dung dịch điện li ở trạng thái cân bằng.

Khác với độ điện li, giá trị của hệ số hoạt độ thu được bằng nhiều phương pháp khác nhau phù hợp nhau (bảng 2.6). Giá trị của hệ số hoạt độ được trình bày trong bảng 2.6 được tính theo kết quả đo hoạt áp (f_{\pm} và f_{\pm}^*), đo độ hạ băng điểm (f_{\pm}) và đo sức điện động (f_{\pm}).

Đối với tất cả các dung dịch điện li khi pha loãng vô cùng, hệ số hoạt độ của chất điện li đều bằng 1 đơn vị. Khi nồng độ điện li tăng hệ số hoạt độ giảm. Tùy theo bản chất của chất điện li và nhiệt độ của dung dịch ở một nồng độ nào đó của chất điện li, hệ số hoạt độ đạt giá trị cực tiểu, sau đó nồng độ tăng hệ số hoạt độ tăng, trong dung dịch đậm đặc giá trị của hệ số hoạt độ có thể lớn hơn 1 đơn vị.

Những kết quả này không mâu thuẫn gì đối với ý nghĩa vật lí của hệ số hoạt độ. Khi dung dịch có nồng độ vô cùng loãng các ion trong dung dịch ở cách xa nhau, giữa chúng không có lực tương tác, dung dịch điện li thực xử sự như dung dịch điện li lý tưởng. Hệ số hoạt độ phải bằng 1 đơn vị. Nồng độ tăng các ion xích lại gần nhau, giữa các ion xuất hiện lực tương tác trước tiên là lực hút lẫn nhau, hệ số hoạt độ giảm. Ở nồng độ nhất định, đối với từng chất điện li bên cạnh lực hút còn xuất hiện lực đẩy giữa các ion, trạng thái trong đó lực hút và lực đẩy bằng nhau tương đương với trạng thái của dung dịch điện li thực nhưng hầu như không có tương tác giữa các ion và hệ số hoạt độ của chất điện li bằng 1 đơn vị. Trong những dung dịch có nồng độ đậm đặc hơn lực đẩy giữa các ion trội hơn và hệ số hoạt độ của chất điện li lớn hơn 1 đơn vị.

Nghiên cứu sự phù hợp của hệ số hoạt độ và hoạt độ vào nồng độ dung dịch điện li người ta đã thiết lập được hàng loạt tính quy luật và những quy tắc mang



Hình 2.6. Sự phụ thuộc của hệ số hoạt độ trung bình của chất điện li hóa trị 1–1 vào nồng độ chất điện li

tính chất thực nghiệm quan trọng. Đặc biệt là trong vùng nồng độ thấp hệ số hoạt độ trung bình của chất điện li phụ thuộc vào điện tích của các ion tạo ra chất điện li. Chẳng hạn, trong những dung dịch nồng độ nhỏ hệ số hoạt độ của KBr, NaNO₃ hoặc HCl đều như nhau. Xa hơn, người ta còn tìm được hệ số hoạt độ trung bình của chất điện li trong các dung dịch vô cùng loãng chỉ phụ thuộc vào nồng độ chung và điện tích của ion tạo ra tất cả các chất điện li có mặt trong dung dịch. Vì lí do này mà Lewis và Rendall đưa ra khái niệm “lực ion J” của dung dịch.

Lực ion được định nghĩa là một nửa tổng số tích số nồng độ của từng ion nhân với bình phương điện tích của chính ion đó.

$$J = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=k} c_i z_i^2 \quad (2.85)$$

Các số hạng sau Σ được mở rộng cho tất cả các loại ion trong dung dịch.

Ví dụ: Tính lực ion của dung dịch nước chứa các chất điện li MgSO₄ 0,5M; AlCl₃ 0,1M; (NH₄)₂SO₄ 0,2M.

Lời giải: Theo công thức (2.85):

$$J = \frac{1}{2} \left[M_{\text{Mg}^{2+}} z_{\text{Mg}^{2+}}^2 + M_{\text{SO}_4^{2-}} z_{\text{SO}_4^{2-}}^2 + M_{\text{Al}^{3+}} z_{\text{Al}^{3+}}^2 + M_{\text{Cl}^-} z_{\text{Cl}^-}^2 + M_{\text{NH}_4^+} z_{\text{NH}_4^+}^2 \right]$$

$$J = \frac{1}{2} \left[0,5 \cdot 2^2 + (0,5 + 0,2)(-2)^2 + 0,1 \cdot 3^2 + 3 \cdot 0,1 \cdot (-1)^2 + 2 \cdot 0,2 \cdot 1^2 \right]$$

$$J = 3,2$$

Người ta cũng đã phát hiện thấy trong dung dịch điện li mạnh nồng độ loãng, logarit hệ số hoạt độ trung bình của chất điện li phụ thuộc tuyến tính vào căn số bậc hai lực ion của dung dịch (quy tắc Lewis):

$$\lg f_{\pm} = -A \sqrt{J} \quad (2.86)$$

Ở đây A là một hằng số. Nhiệt độ, điện tích của ion và hằng số điện môi quy định giá trị của A.

Phương trình (2.86) biểu thị nội dung định luật ion:

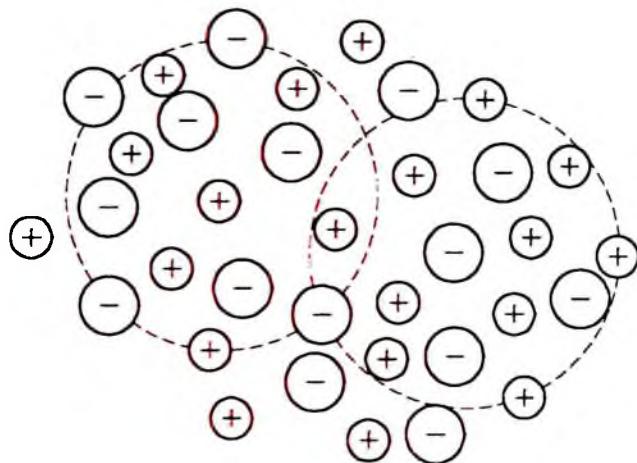
Hệ số hoạt độ của các chất điện li bất kì như nhau trong các dung dịch có lực ion như nhau.

Phương trình (2.85) đúng đối với dung dịch loãng, $J \approx 0,02 \div 0,05$.

2.3.5. *Thuyết Debye – Huckel*

Lí thuyết điện li Arrhenius cho rằng ion trong dung dịch điện li phân bố không có trật tự, lực tương tác giữa các ion bị triệt tiêu, dung dịch điện li là dung dịch lí thuyết tưởng, hệ số hoạt độ trung bình f_{\pm} bằng 1. Kết luận này không đúng với thực tế.

Khác với quan điểm trên, Gosh (Ấn Độ) (1918 – 1920) cho rằng trong dung dịch điện li, các ion phân bố có trật tự như trong mạng tinh thể ion rắn ban đầu nhưng khoảng cách giữa các ion trong dung dịch lớn hơn khoảng cách giữa các ion trong tinh thể rắn rất nhiều, những phân tử dung môi lấp đầy khoảng cách giữa các ion và lực tương tác giữa các ion cũng là lực tương tác tĩnh điện. Lí thuyết của Gosh đã đưa đến những công thức tính toán năng lượng tự do, hệ số hoạt độ, nhiệt pha loãng,... Ở những nồng độ vừa phải, những công thức này cho kết quả phù hợp với thực nghiệm. Tuy vậy những tiền đề lí thuyết của Gosh không phù hợp với những dữ kiện hiện đại về cấu tạo của dung dịch điện li và nhiều kết luận được suy ra từ lí thuyết lại mâu thuẫn với thực tế. Chẳng hạn lí thuyết kết luận thế năng của dung dịch chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ khi hằng số điện môi thay đổi theo nhiệt độ, trong thực tế thì thế năng của dung dịch trực tiếp phụ thuộc nhiệt độ. Những kết quả nghiên cứu cấu tạo của dung dịch điện li bằng tia X và những phương pháp khác chứng tỏ nếu chỉ quan niệm trong dung dịch điện li các ion phân bố có trật tự như trong mạng tinh thể ion rắn ban đầu thì chưa đúng.



Hình 2.7. Mô hình bầu quyển ion theo Debye – Huckel

Debye và Huckel (1923) đã hoàn thiện lí thuyết của Gosh: Trong dung dịch điện li các ion phân bố có trật tự như trong mạng tinh thể ion rắn, xung quanh

từng ion, số ion mang điện tích khác tên bao giờ cũng nhiều hơn số ion mang điện tích cùng tên. Tuy vậy, dung dịch khác với tinh thể ion rắn ở chỗ chuyển động nhiệt của các ion trong dung dịch làm cho các ion trong dung dịch không thể giữ nguyên vị trí cố định như vị trí của các ion ở các nút mạng trong tinh thể ion rắn. Tương tác tĩnh điện và chuyển động nhiệt tạo điều kiện cho các ion trong dung dịch phân bố thành những khối cầu xung quanh những ion j nào đó được chọn làm những ion trung tâm. Chuyển động của các ion trong dung dịch chủ yếu là chuyển động tịnh tiến (không phải là dao động như trong tinh thể ion rắn). Vì vậy từng ion trong dung dịch điện li không thể chỉ thường xuyên tham gia một khối cầu bao vây một ion khác được chọn làm ion trung tâm, ngược lại các ion luôn đổi chỗ cho nhau, mỗi một ion vừa tham gia vào thành phần của những khối cầu bao vây những ion trung tâm khác vừa là ion trung tâm của một khối cầu ion. Khối cầu mang tính chất thống kê gồm những ion các loại bao quanh một ion j nào đó là **bầu quyền ion** của ion j (hình 2.7). Sự có mặt của bầu quyền ion trong dung dịch điện li là dấu hiệu đặc trưng phân biệt dung dịch điện li thực với dung dịch điện li lí tưởng. Năng lượng của ion trong dung dịch điện li có bầu quyền ion khác nhau với năng lượng của ion trong dung dịch điện li không có bầu quyền ion. Sự khác biệt về năng lượng của ion trong dung dịch điện li thực và điện li lí tưởng được thể hiện trong hệ số hoạt độ của ion.

Năng lượng của ion có bầu quyền ion bao quanh là điện năng. Năng lượng này phải là hàm số phụ thuộc vào điện tích và điện thế do bầu quyền ion tạo ra.

Chọn một ion j bất kì điện tích $z_j e_0$ làm ion trung tâm (hình 2.8). Vì sự hình thành bầu quyền ion mang tính chất thống kê cho nên người ta không chú ý đến sự phân bố gián đoạn các điện tích của các ion trong dung dịch mà dùng ngay phương trình Poisson để tìm biểu thức biểu diễn thế tĩnh điện Ψ_j tại điểm cách ion j một khoảng r:

$$\nabla_{\Psi_j}^2 = -\frac{4\pi}{D} \rho_i \quad (2.87)$$

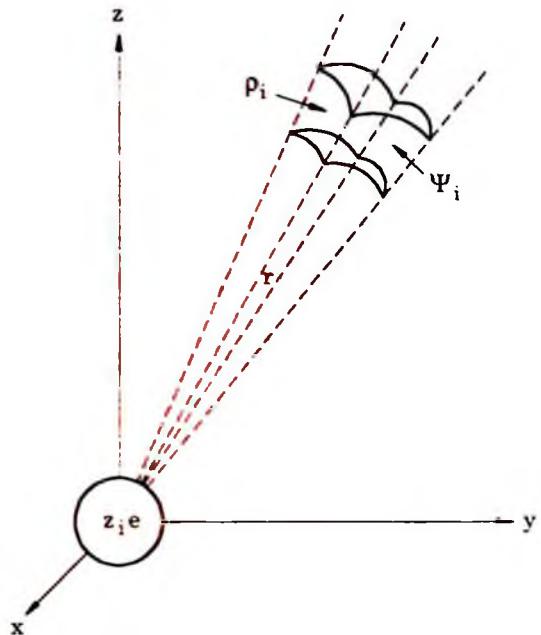
Ở đây D là hằng số điện môi của dung môi, ρ_i là mật độ điện tích dư trung bình tại điểm cách ion j một khoảng r. ∇^2 là toán tử Laplace:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (2.88)$$

Mật độ điện tích dư trung bình ρ_j được tính theo phương trình sau:

$$\rho_j = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^n n_i^* z_i e_0 \quad (2.89)$$

Ở đây n_i^* là số ion loại i có thực trong 1 cm³ dung dịch điện li, $z_i e_0$ là điện tích của một ion loại i.



Hình 2.8. Mật độ điện tích ρ_i và thế điện Ψ_i cách ion j khoảng r

Người ta dùng định luật phân bố Boltzman tính gần đúng số ion loại i có thực trong 1 cm³ dung dịch điện li:

$$n_i^* = n_i e^{-\frac{-z_i e_0 v_j}{kT}} \quad (2.90)$$

Ở đây: n_i là số ion loại i tính trung bình có trong 1 cm³ dung dịch điện li; $z_i e_0 \Psi_j$ là điện năng của một ion loại i trong điện trường tại điểm có điện thế Ψ_j . k là hằng số Boltzman.

Khi điện năng nhỏ hơn động năng rất nhiều:

$$z_i e_0 \Psi_j \ll kT \quad (2.91)$$

Phương trình (2.90) trong phép tính gần đúng bậc nhất trở thành:

$$n_i^* = n_i \left(1 - e^{-\frac{z_i e_0}{kT} \psi_j}\right) \quad (2.92)$$

Thay (2.92) vào (2.89):

$$\rho_j = \sum_{i \neq j=1}^N n_i \left(1 - \frac{z_i e_0}{kT} \psi_j\right) z_i e_0 = \sum_{i \neq j=1}^N n_i z_i e_0 - \sum_{i \neq j=1}^N n_i \frac{z_i^2 e_0^2}{kT} \psi_j \quad (2.93)$$

Số hạng thứ nhất của vế phải (2.93) bằng không vì dung dịch điện li trung hòa điện, vì vậy mật độ điện tích dư trung bình ρ_j tại r:

$$\rho_j = - \sum_{i \neq j=1}^N n_i \frac{z_i^2 e_0^2}{kT} \psi_j \quad (2.94)$$

$$\nabla_{\psi_j}^2 = \frac{4\pi}{D} \sum_{i \neq j=1}^N n_i \frac{z_i^2 e_0^2}{kT} \psi_j \quad (2.95)$$

Vì điện trường xung quanh ion j có tính chất đối xứng cầu cho nên để giải phương trình (2.95) một cách dễ dàng, người ta chuyển toán từ Laplace sang tọa độ và phương trình (2.95) có dạng như sau:

$$\frac{\partial^2 (r\psi_j)}{\partial r^2} = \frac{4\pi e_0^2}{D k T} \sum_{i \neq j=1}^N n_i z_i^2 (r\psi_j) \quad (2.96)$$

hoặc

$$\frac{\partial^2 (r\psi_j)}{\partial r^2} = \chi^2 (r\psi_j) \quad (2.97)$$

trong đó:

$$\chi^2 = \frac{4\pi e_0^2}{D k T} \sum_{i \neq j=1}^N n_i z_i^2 \quad (2.98)$$

Đặt

$$\Psi_j = \frac{U}{r} \quad (2.99)$$

Khi đó (2.97):

$$\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} = \chi^2 U \quad (2.100)$$

Nghiệm số chung của (2.100):

$$U = A e^{-\chi r} + B e^{+\chi r} \quad (2.101)$$

Biểu thức biểu diễn thế tĩnh điện tại điểm cách ion j khoảng r:

$$\Psi_j = \frac{A}{r} e^{-\chi r} + \frac{B}{r} e^{+\chi r} \quad (2.102)$$

A và B là hai hằng số tích phân. Giá trị của A và B được tính dựa vào điều kiện bờ của bài toán:

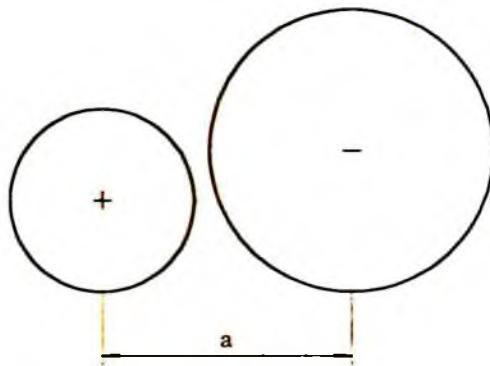
$$\text{Khi } r \rightarrow \infty \text{ thì } \Psi_j \rightarrow 0, \text{ vì vậy: } B = 0 \quad (2.103)$$

$$\text{Như vậy: } \Psi_j = \frac{A}{r} e^{-\chi r} \quad (2.104)$$

Vì dung dịch trung hòa điện cho nên điện tích của toàn bộ không gian bao vây ion j phải bằng điện tích của ion j nhưng khác dấu:

$$\int_a^{\infty} \rho_j dV = -z_j e_o \quad (2.105)$$

Ở đây a là khoảng cách trung bình giữa hai ion khác nhau có thể tiến sát nhau tương ứng với thế năng cực tiểu (hình 2.9), dV là phần tử thể tích bao quanh điểm có điện thế Ψ_j .



Hình 2.9. Khoảng cách hai ion tiến sát nhau

Thay (2.104) vào (2.94):

$$\rho_j = - \sum_{i \neq j=1}^N n_i \frac{z_i^2 e_o^2}{kT} \frac{A}{r} e^{-\chi r} \quad (2.106)$$

Thay $dV = 4\pi r^2 dr$ và (2.105) vào (2.106) ta có:

$$A \sum_{i \neq j=1}^N \frac{4\pi n_i z_i^2 e_o^2}{kT} \int_a^{\infty} r e^{-\chi r} dr = z_j e_o \quad (2.107)$$

Theo (2.98): $\sum_{i \neq j=1}^N \frac{4\pi n_i z_i^2 e_o^2}{kT}$

Vì vậy có thể viết lại (2.107):

$$A\chi^2 D \int_a^\infty r e^{-\chi r} dr = z_j e_o \quad (2.108)$$

Sau khi lấy tích phân về trái của (2.108) chúng ta được:

$$A.D.(1+a\chi).e^{-a\chi} = z_j e_o \quad (2.109)$$

Từ (2.109) suy ra:

$$A = \frac{z_j e_o}{D(1+a\chi)} e^{a\chi} \quad (2.110)$$

Đưa (2.110) vào (2.104) sẽ được biểu thức biểu diễn thế tĩnh điện Ψ_j tại điểm cách ion j khoảng r:

$$\Psi_j = \frac{z_j e_o e^{a\chi}}{D(1+a\chi)} \cdot \frac{e^{-\chi r}}{r} \quad (2.111)$$

Thế tĩnh điện Ψ_j tại điểm cách ion j khoảng r gồm hai phần:

$$\Psi_j = \frac{z_j e_o e^{a\chi}}{D(1+a\chi)} \cdot \frac{e^{-\chi r}}{r} = \frac{z_j e_o}{D.r} + \Psi_j^* \quad (2.112)$$

Ở đây $\frac{z_j e_o}{D.r}$ là điện thế do điện tích của ion j trung tâm gây ra, Ψ_j^* là điện thế do điện tích của bùa quyền ion bao quanh ion j gây ra.

Từ (2.112) suy ra biểu thức biểu diễn điện thế do điện tích của bùa quyền ion bao quanh ion j gây ra:

$$\Psi_j^* = \frac{z_j e_o e^{a\chi}}{D(1+a\chi)} \cdot \frac{e^{-\chi r}}{r} - \frac{z_j e_o}{D.r} \quad (2.113)$$

hoặc $\Psi_j^* = \frac{z_j e_o}{Dr} \left[\frac{e^{a\chi}}{1+a\chi} e^{-\chi r} - 1 \right] \quad (2.114)$

Tại $r = a$: $\Psi_{j.a}^* = -\frac{z_j e_o}{D} \cdot \frac{\chi}{(1+a\chi)} = -\frac{z_j e_o}{D(\frac{1}{\chi} + a)} \quad (2.115)$

Theo hệ thức (2.115) có thể hình dung $\Psi_{j,a}^*$ như thế tĩnh điện do một điện tích $-z_j e_0$ ở cách ion j một khoảng cách bằng $\frac{1}{\chi} + a$.

$\frac{1}{\chi}$ có thứ nguyên chiều dài, $\frac{1}{\chi}$ có tên là bê dày của bâu quyền ion.

Thay $n_i = \frac{N.C_i}{1000}$, khi đó chúng ta viết lại (2.98):

$$\chi^2 = \frac{8\pi e_0^2 N}{1000 D k T} \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (2.116)$$

Đặt $B^2 = \frac{8\pi e_0^2 N}{1000 D k T}$ (2.117)

đồng thời chú ý $\frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = j$ là lực ion, chúng ta có:

$$\chi = B \sqrt{J} \quad (2.118)$$

Thay (2.118) vào (2.114):

$$\Psi_{j,a}^* = -\frac{z_j e_0}{D} \cdot \frac{B \sqrt{J}}{(1 + a B \sqrt{J})} \quad (2.119)$$

Biểu thức biểu diễn thế hóa học của ion j trong dung dịch thực:

$$\mu_j^* = \mu_j^o(T) + RT \ln a_j \quad (2.120)$$

hoặc $\mu_j^* = \mu_j^o(T) + RT \ln m_j + RT \ln f_{j(m)}$ (2.121)

Từ (2.120) suy ra:

$$\mu_j^* - (\mu_j^o(T) + RT \ln m_j) = \Delta \mu_j = RT \ln f_j \quad (2.122)$$

Về trái của (2.122) là hiệu số hóa học $\Delta \mu_j$ của 1 mol ion j trong dung dịch điện li thực và thế hóa học của 1 mol ion j trong dung dịch điện li lí tưởng. $\Delta \mu_j$ là độ biến thiên thế hóa học của quá trình chuyển một mol ion j từ dung dịch điện li lí tưởng sang dung dịch điện li thực. $\Delta \mu_j$ cũng là điện năng cần cung cấp thêm cho 1 mol ion j trong quá trình tích điện cho 1 mol tiêu phân tử điện tích của mỗi tiêu phân bằng không đến điện tích của mỗi tiêu phân bằng $z_j e_0$ cùng với sự xuất hiện bâu quyền ion xung quanh từng ion j:

$$\Delta\mu_j = RT \ln f_j = \int_{q=0}^{q=Nz_j e_0} \psi_j^* = \int_0^q \frac{q}{c} dq = \frac{1}{2} q^2 = \frac{1}{2} q \cdot \psi_{j,a}^* \quad (2.123)$$

Thay $q = Nz_j e_0$ (N là số Avogadro) và phương trình (2.119) chúng ta đưa (2.123) về dạng:

$$RT \ln f_j = -\frac{Nz_j^2 e_0^2 B \sqrt{J}}{D(1+aB\sqrt{J})} \quad (2.124)$$

hoặc chuyển sang logarit thập phân:

$$\ln f_j = -\frac{Nz_j^2 e_0^2}{2,303RTD} \frac{B\sqrt{J}}{(1+aB\sqrt{J})} \quad (2.125)$$

Đặt $A = -\frac{Nz_j^2 e_0^2}{2,303RTD}$ (2.126)

Viết lại (2.125):

$$\ln f_j = -\frac{z_j^2 A \sqrt{J}}{1+aB\sqrt{J}} \quad (2.127)$$

Đối với cation và anion công thức (2.127) trở thành:

$$\ln f_+ = -\frac{z_+^2 A \sqrt{J}}{1+aB\sqrt{J}} \quad (2.128)$$

$$\ln f_- = -\frac{z_-^2 A \sqrt{J}}{1+aB\sqrt{J}} \quad (2.129)$$

Từ hệ số hoạt độ của từng loại ion người ta chuyển sang hệ số hoạt trung bình. Theo công thức:

$$f_\pm^v = f_+^v f_-^v \quad (2.130)$$

Logarit hóa hai vế (2.130):

$$v \lg f_\pm = v_+ \lg f_+ + v_- \lg f_- \quad (2.131)$$

Thay (2.128) và (2.130) vào (2.131):

$$v \lg f_\pm = -[v_+ z_+^2 + v_- z_-^2] \frac{A \sqrt{J}}{1+aB\sqrt{J}} \quad (2.132)$$

Vì phân tử chất điện li trung hòa điện: $|v_+z_+| = |v_-z_-|$

cho nên: $[v_+z_+^2 + v_-z_-^2] = (v_+ + v_-)|z_+z_-| = v|z_+z_-|$ (2.133)

và biểu thức biểu diễn hệ số hoạt độ trung bình của chất điện li như sau:

$$\lg f_{\pm} = - \frac{|z_+z_-| A \sqrt{J}}{1 + aB \sqrt{J}} \quad (2.134)$$

Công thức (2.134) là công thức Debye – Huckel, công thức biểu diễn sự phụ thuộc của hệ số hoạt độ trung bình của chất điện li vào lực ion của dung dịch trong phép tính gần đúng bậc nhất. Công thức này được dùng để tích hoạt độ trung bình đối với dung dịch chất điện li có nồng độ molan đạt đến 0,1m.

Theo ý nghĩa vật lí thì giá trị của đại lượng a không những phụ thuộc vào bản chất của chất điện li có hệ số hoạt độ trung bình cần tính mà còn phụ thuộc vào bản chất của các chất điện li khác cùng có mặt trong dung dịch, sở dĩ như vậy bởi vì tất cả các loại ion cùng tham gia vào thành phần của bầu quyển ion.

Nếu thừa nhận $a = 3,04 \cdot 10^{-8}$ cm và đổi với dung dịch điện li dung môi H_2O : $D_{H_2O} = 78,3$; $A = 0,5115$; $B = 0,3291 \cdot 10^8$ thì phương trình (2.134) có dạng:

$$\lg f_j = - \frac{0,5115 |z_+z_-| \sqrt{J}}{1 + \sqrt{J}} \quad (2.135)$$

Trong phép tính gần đúng bậc không người ta thu được phương trình Debye – Huckel có dạng trùng với phương trình biểu diễn quy tắc Lewis:

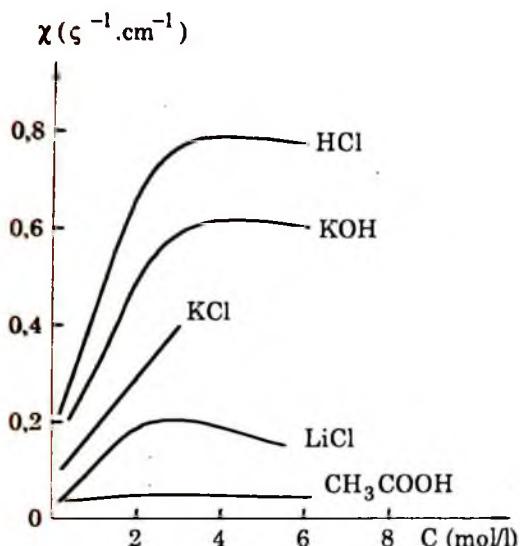
$$\lg f_{\pm} = - |z_+z_-| A \sqrt{J} \quad (2.136)$$

Phương trình (2.134) trở thành phương trình (2.136) đối với dung dịch nồng độ loãng ($\sqrt{J} \ll 1$).

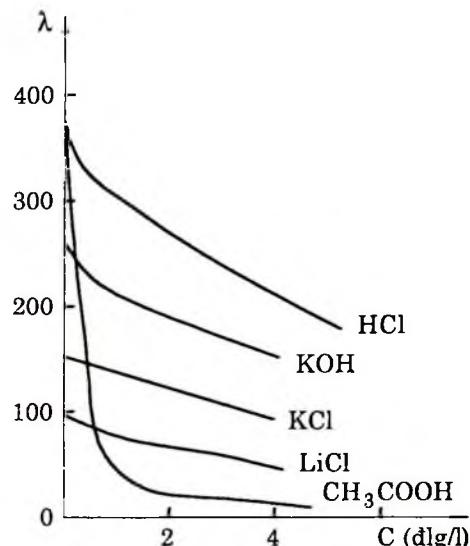
Phương trình (2.135) còn được gọi là định luật giới hạn của Debye – Huckel. Định luật này được áp dụng một cách đúng đắn cho dung dịch muối điện li 1-1 có nồng độ $C \leq 0,01M$. Thuyết Debye – Huckel đã xem hằng số điện môi của chất điện li không khác hằng số điện môi của dung môi. Song thực tế giữa chúng có sự khác nhau vì hằng số điện môi giảm đi do các dipol của dung môi bị định hướng bởi sự có mặt của các trường điện tích của các ion chất điện li. Tuy nhiên trong dung dịch loãng của các chất điện li hiệu ứng này bỏ qua, trong dung dịch nồng độ lớn hơn thì định luật giới hạn sẽ gặp phải sai sót lớn.

2.4. Ảnh hưởng của nồng độ đến độ dẫn điện của dung dịch điện li

Trong dung dịch nước (và trong phần lớn dung dịch dung môi không phải là nước) khi nồng độ tăng độ dẫn điện riêng của chất điện li ban đầu tăng đạt giá trị cực đại nhất định sau đó giảm. Vị trí của điểm cực đại phụ thuộc vào bản chất của chất điện li và nhiệt độ (hình 2.10).



Hình 2.10. Độ dẫn điện riêng của một số chất điện li phụ thuộc vào nồng độ



Hình 2.11. Độ dẫn điện dương lượng của một số chất điện li phụ thuộc vào nồng độ

Độ dẫn điện dương lượng tăng theo độ pha loãng dung dịch. Khi pha loãng tới hạn $V \rightarrow \infty$ độ dẫn điện dương lượng đạt giá trị tới hạn λ_{∞} (hình 2.11)

Bằng thực nghiệm Kohlrausch đã tìm được những phương trình biểu diễn mối liên hệ giữa độ dẫn điện dương lượng với nồng độ của chất điện li.

Đối với chất điện li mạnh nồng độ loãng:

$$\lambda_C = \lambda_{\infty} - A\sqrt{C} \quad (2.137)$$

Ở đây A là hằng số thực nghiệm. Phương trình (2.137) diễn đạt nội dung định luật căn số bậc 2 của nồng độ. Đối với chất điện li mạnh nồng độ đặc:

$$\lambda_C = \lambda_{\infty} - A \sqrt[3]{C} \quad (2.138)$$

Phương trình (2.138) diễn đạt nội dung định luật căn số bậc 3 của nồng độ.

Đối với chất điện li yếu nồng độ loãng:

$$\lg \lambda_C = \text{const} - \frac{1}{2} \lg C \quad (2.139)$$

Đối với dung dịch điện li yếu nồng độ loãng có thể dùng thuyết điện li Arrhenius giải thích sự phụ thuộc của độ dẫn điện dương lượng vào nồng độ của dung dịch theo phương trình:

$$\lambda = \lambda_\infty \alpha$$

Thay $\alpha = \frac{\lambda_C}{\lambda_\infty}$ vào phương trình $K_{dl} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}$ khi $\alpha \ll 1$, chúng ta được:

$$\lambda_C^2 = K_{dl} \lambda_\infty^2 \cdot \frac{1}{C}$$

hoặc

$$\lg \lambda_C = \lg K_{dl}^{1/2} \lambda_\infty - \frac{1}{2} \lg C \quad (2.140)$$

Phương trình (2.140) cùng dạng với phương trình (2.139). Tuy vậy, phương trình (2.140) không thể giải thích được sự phụ thuộc của độ dẫn điện của dung dịch điện li mạnh bởi vì dung dịch điện li mạnh không phải là dung dịch điện li lý tưởng. Người ta dùng lí thuyết Debye – Huckel để giải thích phương trình (2.137).

Bầu quyền ion cản trở chuyển động của ion trung tâm vì ion trung tâm và bầu quyền ion chuyển động ngược chiều nhau. Hiện tượng này được gọi là **hiệu ứng điện di**. Nồng độ chất điện li càng lớn hiệu ứng điện di càng mạnh. Dựa vào lí thuyết Debye – Huckel người ta đã tìm được biểu thức biểu diễn phần độ dẫn điện dương lượng liên quan đến hiệu ứng điện di:

$$\lambda_{d.di} = \frac{82.4}{\eta \sqrt{\epsilon T}} \cdot \sqrt{C} \quad (2.141)$$

Ở đây η là hệ số nhớt của dung môi, ϵ là hằng số điện môi của dung môi.

Trong khi ion trung tâm và bầu quyền ion chuyển động ngược chiều nhau, bầu quyền ion cũ bị phá vỡ và bầu quyền ion mới được hình thành nối tiếp nhau. Sự phá vỡ bầu quyền ion cũ và sự hình thành bầu quyền ion mới đòi hỏi một khoảng thời gian nhất định. Khoảng thời gian này được gọi là khoảng thời gian **hồi phục**, vì vậy hiện tượng vỡ bầu quyền ion cũ và hình thành bầu quyền ion mới được gọi là **hiệu ứng hồi phục**. Trong khoảng thời gian hồi phục, bầu quyền ion thể hiện tính bất đối xứng, vì vậy hiệu ứng hồi phục còn được gọi là **hiệu ứng bất đối xứng**. Các phép tính cho biết biểu thức biểu diễn phần độ dẫn điện dương lượng liên quan đến hiệu ứng hồi phục như sau:

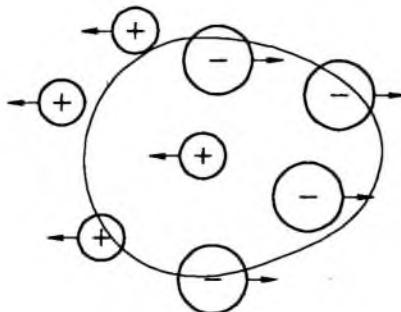
$$\lambda_{h.ph} = \frac{8,2 \cdot 10^5 \lambda_\infty}{\eta \sqrt{(\epsilon T)^3}} \cdot \sqrt{C} \quad (2.142)$$

Nói chung biểu thức biểu diễn độ dẫn điện dương lượng của dung dịch điện li mạnh nồng độ loãng có dạng:

$$\begin{aligned} \lambda_C &= \lambda_\infty + \lambda_{d.di} + \lambda_{h.ph} \\ \text{hoặc} \quad \lambda_C &= \lambda_\infty - A \sqrt{C} \end{aligned} \quad (2.143)$$

$$\text{Ở đây: } A = \frac{82,4}{\eta \sqrt{\epsilon T}} + \frac{8,2 \cdot 10^5 \lambda_\infty}{\eta \sqrt{(\epsilon T)^3}} \quad (2.144)$$

Phương trình (2.143) cùng dạng với phương trình (2.137). Hình 2.12 trình bày sơ đồ chuyển động của ion trung tâm và bầu quyển ion trong điện trường.



Hình 2.12. Sơ đồ chuyển động của ion trung tâm và bầu quyển ion

2.5. Ứng dụng của phương pháp đo độ dẫn điện

Phương pháp đo độ dẫn điện có rất nhiều ứng dụng trong nghiên cứu và thực tế, dưới đây xin nêu hai trường hợp.

2.5.1. Xác định độ tan của muối ít tan

Đối với dung dịch muối ít tan, độ tan S (tính theo số lượng gam có trong một lít dung dịch) chính bằng nồng độ C (dlg/l) của muối ít tan trong dung dịch. Độ tan rất nhỏ và xem dung dịch là vô cùng loãng khi đó độ dẫn điện dương lượng của dung dịch được tính bằng:

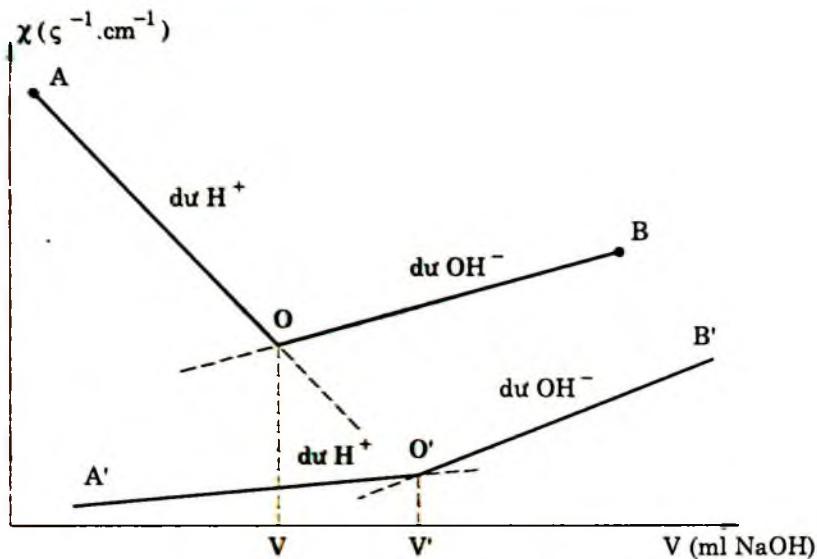
$$\lambda_\infty = \frac{1000 \cdot \chi}{S} \rightarrow S = \frac{1000 \cdot \chi}{\lambda_\infty} \quad (2.145)$$

Đo giá trị χ , λ_∞ - độ dẫn điện dương lượng ở nồng độ vô cùng loãng cho trước ($\lambda_\infty = \lambda_{+,\infty} + \lambda_{-,\infty}$) từ đó suy ra S.

2.5.2. Chuẩn độ bằng phương pháp đo độ dẫn điện (chuẩn độ dẫn điện kế)

Nguyên tắc của việc chuẩn độ dẫn điện kế là đo độ dẫn điện riêng theo dõi sự thay thế ion có linh độ ion lớn (H^+) bằng ion có linh độ bé hơn (OH^-) hoặc ngược lại. Từ đó xác định điểm tương đương cho quá trình chuẩn độ.

Ví dụ: Chuẩn độ dung dịch axit mạnh HCl bằng bazơ mạnh NaOH (hình 2.13).



Hình 2.13. Đường cong chuẩn độ dẫn điện axit bằng bazơ

AOB – chuẩn độ axit HCl bằng dung dịch NaOH;

A'O'B' – chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh;

V, V' – điểm tương đương.

Phản ứng xảy ra trong quá trình chuẩn độ:



Tại điểm A ứng với nồng độ ban đầu của ion H^+ có giá trị χ lớn nhất. Theo sự tăng dần số ml dung dịch NaOH cho vào dung dịch axit ban đầu xảy ra phản ứng (2.146) và (2.147), nồng độ ion H^+ giảm do đó độ dẫn điện χ giảm, độ dẫn điện riêng χ có giá trị cực tiểu khi $[H^+] = [OH^-]$.

Khi $[OH^-] > [H^+]$ thì độ dẫn điện riêng χ tăng theo đường OB. Điểm O được xác định bằng cách ngoại suy 2 đoạn thẳng AO và BO, và gọi là điểm tương đương của phép chuẩn độ. Đường thẳng OB luôn luôn có độ dốc nhỏ hơn đường thẳng OA là vì linh độ ion H^+ lớn hơn linh độ OH^- .

Đường A'O'B' biểu diễn sự biến đổi của độ dẫn điện riêng phụ thuộc vào số ml dung dịch NaOH trong quá trình chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh.

Axit yếu phân li thành H^+ với độ α rất nhỏ, vậy nồng độ H^+ rất nhỏ và độ dẫn điện riêng χ rất nhỏ (điểm A'). Khi thêm dung dịch NaOH vào dung dịch axit yếu, dung dịch axit yếu bị loãng ra vì thế nồng độ H^+ và nồng độ Na^+ tăng lên và dẫn đến sự tăng dần giá trị độ dẫn điện χ theo đoạn thẳng A'O'.

Tăng dần $[OH^-]$, khi $[OH^-]$ dư thì độ dẫn điện của dung dịch tăng theo đường thẳng O'B'. Độ dốc đường thẳng O'B' lớn hơn O'A' vì linh độ OH^- lớn hơn linh độ ion H^+ . Điểm ngoại suy O' cắt nhau của 2 đoạn thẳng A'O' và O'B' chính là điểm tương đương của quá trình chuẩn độ.

Câu hỏi và bài tập

- Thế nào là độ dẫn điện riêng, độ dẫn điện dương lượng của dung dịch chất điện phân? Cho biết ý nghĩa vật lí của chúng.
- Trình bày sự phụ thuộc của độ dẫn điện riêng, độ dẫn điện dương lượng vào nồng độ dung dịch. Giải thích các đường cong diễn tả sự phụ thuộc đó.
- Linh độ ion là gì? Cho biết ứng dụng của định luật chuyển động độc lập của ion trong dung dịch.
- Những yếu tố nào xác định độ dẫn điện dương lượng của chất điện li? Dung môi ảnh hưởng đến độ dẫn điện của dung dịch chất điện li như thế nào?
- Số vận chuyển ion là gì? Những yếu tố nào ảnh hưởng tới số vận chuyển ion? Tại sao số vận chuyển ion lại có giá trị khác nhau đối với các chất điện li khác nhau? Trường hợp nào số vận chuyển của cation và anion có giá trị xấp xỉ nhau và bằng 0,5?
- Bản chất của phương pháp hoạt độ là gì? Định nghĩa hoạt độ và hệ số hoạt độ. Nêu ý nghĩa của hệ số hoạt độ.
- Hai điện cực Pt cách nhau 2 cm, diện tích phía trong mỗi điện cực là 5 cm^2 . Tính độ dẫn điện của cột dung dịch KNO_3 0,05M giữa hai điện cực Pt, được biết độ dẫn điện dương lượng của dung dịch này bằng $109,9\text{ }\Omega^{-1}\text{ cm}^2\text{ dlg}^{-1}$.

$$(\text{đs: } 1,3738 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1})$$

8. Hai tấm đồng, mỗi tấm có diện tích 4 m^2 , được đặt song song cách nhau 11 cm. Khoảng không gian giữa hai tấm đồng đựng đầy dung dịch CuSO_4 0,658N. Độ dẫn điện dương lượng của dung dịch CuSO_4 0,658N bằng $28,7 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ dlg}^{-1}$. Phải đặt hiệu điện thế vào hai tấm đồng bao nhiêu để cường độ dòng điện đi qua dung dịch CuSO_4 đã cho bằng 700 A?
- (đs: 10,2 A)
9. Dung dịch KCl với độ dẫn điện riêng $5,79 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ trong bình đo điện trở có điện trở bằng 103,6 Ω . Cũng trong bình đo điện trở này, dung dịch axit CH_3COOH 0,01M có điện trở bằng 5771 Ω . Xác định độ dẫn điện dương lượng của dung dịch axit CH_3COOH 0,01M.
- (đs: $10,4 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ dlg}^{-1}$)
10. Xác định λ_∞ của dung dịch amoniac trên cơ sở những số liệu sau:
 $\lambda_{\infty \text{Ba(OH)}_2} = 228,8 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ dlg}^{-1}$; $\lambda_{\infty \text{BaCl}_2} = 120,3 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ dlg}^{-1}$;
 $\lambda_{\infty \text{NH}_4\text{Cl}} = 129,8 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ dlg}^{-1}$.
- (đs: $238,3 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ dlg}^{-1}$)
11. Dung dịch axit H_2SO_4 4% ($d = 1.0253 \text{ g/ml}$) ở 18°C có độ dẫn điện riêng bằng $0,1675 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Tính độ dẫn điện dương lượng của dung dịch axit H_2SO_4 4%.
- (đs: $200,2 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ dlg}^{-1}$)
12. Độ dẫn điện dương lượng của dung dịch AgNO_3 pha loãng vô hạn bằng $133,3 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ dlg}^{-1}$. Số vận chuyển của ion Ag^+ bằng 0,464. Tính linh độ và tốc độ tuyệt đối của ion Ag^- và của ion NO_3^- .
- (đs: $61,9; 71,4; 6,415 \cdot 10^{-4}; 7,399 \cdot 10^{-4}$)
13. Axit benzoic có độ pha loãng $V = 512 \text{ lit/mol}$ có độ dẫn điện dương lượng bằng $64,4 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ dlg}^{-1}$. Xác định nồng độ của axit benzoic tương ứng với độ điện li $\alpha = 0,3$. Độ dẫn điện dương lượng giới hạn của axit benzoic bằng $369,9 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ dlg}^{-1}$.
- (đs: $5,01 \cdot 10^{-4} \text{ M}$)
14. Độ dẫn điện riêng của dung dịch axit CH_3COONa $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ bằng $3,24 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Độ dẫn điện riêng của dung dịch CH_3COONa $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ bằng $7,75 \cdot 10^6 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Linh độ của ion và của ion Na^+ tương ứng bằng

$314,9 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ dlg}^{-1}$ và $43,5 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ dlg}^{-1}$. Thùa nhận CH_3COONa phân li hoàn toàn. Tính hằng số điện li của axit CH_3COOH .

(đs: $1,76 \cdot 10^{-5}$)

15. Hằng số điện li của axit CH_3COOH bằng $1,76 \cdot 10^{-5}$. Xác định pH và độ dẫn điện dương lượng của dung dịch CH_3COOH 0,1M.

Biết: $\lambda_{\infty, \text{CH}_3\text{COOH}} = 390,7 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ dlg}^{-1}$.

(đs: 2,88; $5,18 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ dlg}^{-1}$)

16. Cho dòng điện đi qua dung dịch AgNO_3 ở giữa hai điện cực Pt. Khối lượng của Ag ở hai dung dịch bao quanh hai điện cực như sau: ở catolit giảm 0,3105 g, ở anolit giảm 0,2777 g. Hãy tính số vận chuyển của ion Ag^+ và của ion NO_3^- .

(đs: 0,472; 0,528)

17. Cho dòng điện một chiều 0,15 A đi qua dung dịch CuSO_4 . Số vận chuyển của ion Cu^{2+} bằng 0,4. Hỏi có bao nhiêu ion Cu^{2+} đi qua tiết diện vuông góc với chiều của dòng điện trong thời gian 30 phút?

(đs: $3,37 \cdot 10^{20}$)

18. Tốc độ tuyệt đối của ion Ca^{2+} bằng 0,00062, của ion NO_3^- bằng 0,00074. Tính số vận chuyển của ion Ca^{2+} và ion của NO_3^- trong dung dịch $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

(đs: 0,456; 0,544)

19. Điện phân dung dịch ZnCl_2 nồng độ 0,15 M, anôt bằng Zn. Sau khi điện phân, phân tích dung dịch ở vùng catolit được 37 g H_2O và 0,6560 g ZnCl_2 , ở vùng anolit được 38,6 g H_2O và 0,8907 g ZnCl_2 , có 0,2728 g Ag thoát ra ở catôt của Culông kê. Hãy tính số vận chuyển của ion Zn^{2+} và của ion Cl^- .

(Cho $M_{\text{ZnCl}_2} = 136,294$)

(đs: 0,417; 0,583)

20. Người ta xác định số vận chuyển của ion H^+ trong dung dịch HCl $5 \cdot 10^{-2}$ M bằng phương pháp di chuyển bề mặt phân chia hai pha. Dưới tác dụng của dòng điện $I = 3 \cdot 10^{-3}$ A, biên giới di chuyển quét được một thể tích bằng $0,1568 \text{ cm}^3$, sau 5 phút 11 giây. Tính t_{H^+} .

(đs: 0,82)

21. Khi xác định linh độ của ion theo phương pháp di chuyển bể mặt phân chia hai pha, người ta được kết quả : nếu đặt hiệu điện thế bằng 15 V vào hai điện cực cách nhau 10 cm thì sau 10 phút 13 giây biên giới di chuyển 3 cm. Xác định tốc độ tuyệt đối và linh độ của ion H^+ .
- (đs: $3,263 \cdot 10^{-3}$; 314,9)
22. Biên giới tiếp xúc giữa dung dịch $NiSO_4$ 0,01M với dung dịch K_2SO_4 trong ống thủy tinh hình trụ đường kính 1,5 cm di chuyển 2,56 cm dưới tác dụng của dòng điện $2 \cdot 10^{-3} A$ sau 3 giờ. Tính số vận chuyển của ion Ni^{2+} .
- (đs: 0,404)
23. Xác định hoạt độ của HCl trong dung dịch $M = 0,02$ dung môi nước, biết $f_{\pm(HCl, 0,02M)} = 0,894$.
- (đs: $3,197 \cdot 10^{-4}$)
24. Xác định hoạt độ và hoạt độ trung bình của $ZnSO_4$ trong dung dịch 0,1M biết $f_{\pm ZnSO_4, 0,1M} = 0,148$.
- (đs: $2,19 \cdot 10^{-4}$ và $1,48 \cdot 10^{-2}$)
25. Xác định hoạt độ của $La(NO_3)_3$ trong dung dịch $10^{-2}M$, biết $f_{\pm La(NO_3)_3, 0,01M} = 0,571$.
- (đs: $2,87 \cdot 10^{-8}$)
26. Hệ số hoạt độ trung bình của KCl trong dung dịch nồng độ 0,01M bằng 0,922. Hệ số hoạt độ trung bình của KNO_3 trong dung dịch 0,01M bằng 0,916. Xác định hệ số hoạt độ của ion NO_3^- nếu thừa nhận $f_{K^+} = f_{Cl^-}$.
- (đs: 0,910)
27. Tính lực ion của các dung dịch KCl , $SrCl_2$, $FeCl_3$, $ZnSO_4$ và $Fe_2(SO_4)_3$; nồng độ của các dung dịch đều bằng 0,1M.
- (đs: 0,05; 0,3; 0,6; 0,4 và 1)
28. Xác định lực ion của dung dịch gồm 0,01M H_2SO_4 ; 0,02mol $MgSO_4$ và 1000 g H_2O .
- (đs: 0,11)
29. Lực ion của dung dịch KCl bằng 0,2. Tính nồng độ M của dung dịch.
- (đs: 0,2)

$314,9 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ dlg}^{-1}$ và $43,5 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ dlg}^{-1}$. Thìa nhện CH_3COONa phân li hoàn toàn. Tính hằng số điện li của axit CH_3COOH .

(đs: $1,76 \cdot 10^{-5}$)

15. Hằng số điện li của axit CH_3COOH bằng $1,76 \cdot 10^{-5}$. Xác định pH và độ dẫn điện dương lượng của dung dịch CH_3COOH 0,1M.

Biết: $\lambda_{\infty \text{CH}_3\text{COOH}} = 390,7 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ dlg}^{-1}$.

(đs: 2,88; $5,18 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ dlg}^{-1}$)

16. Cho dòng điện đi qua dung dịch AgNO_3 ở giữa hai điện cực Pt. Khối lượng của Ag ở hai dung dịch bao quanh hai điện cực như sau: ở catolit giảm 0,3105 g, ở anolit giảm 0,2777 g. Hãy tính số vận chuyển của ion Ag^+ và của ion NO_3^- .

(đs: 0,472; 0,528)

17. Cho dòng điện một chiều 0,15 A đi qua dung dịch CuSO_4 . Số vận chuyển của ion Cu^{2+} bằng 0,4. Hỏi có bao nhiêu ion Cu^{2+} đi qua tiết diện vuông góc với chiều của dòng điện trong thời gian 30 phút?

(đs: $3,37 \cdot 10^{20}$)

18. Tốc độ tuyệt đối của ion Ca^{2+} bằng 0,00062, của ion NO_3^- bằng 0,00074. Tính số vận chuyển của ion Ca^{2+} và ion của NO_3^- trong dung dịch $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

(đs: 0,456; 0,544)

19. Điện phân dung dịch ZnCl_2 nồng độ 0,15 M, anôt bằng Zn. Sau khi điện phân, phân tích dung dịch ở vùng catolit được 37 g H_2O và 0,6560 g ZnCl_2 , ở vùng anolit được 38,6 g H_2O và 0,8907 g ZnCl_2 , có 0,2728 g Ag thoát ra ở catôt của Culông kế. Hãy tính số vận chuyển của ion Zn^{2+} và của ion Cl^- .

(Cho $M_{\text{ZnCl}_2} = 136,294$)

(đs: 0,417; 0,583)

20. Người ta xác định số vận chuyển của ion H^+ trong dung dịch HCl $5 \cdot 10^{-2}$ M bằng phương pháp di chuyển bì mặt phân chia hai pha. Dưới tác dụng của dòng điện $I = 3 \cdot 10^{-3}$ A, biên giới di chuyển quét được một thể tích bằng $0,1568 \text{ cm}^3$, sau 5 phút 11 giây. Tính t_{H^+} .

(đs: 0,82)

21. Khi xác định linh độ của ion theo phương pháp di chuyển bề mặt phân chia hai pha, người ta được kết quả : nếu đặt hiệu điện thế bằng 15 V vào hai điện cực cách nhau 10 cm thì sau 10 phút 13 giây biên giới di chuyển 3 cm. Xác định tốc độ tuyệt đối và linh độ của ion H^+ .
 (đs: $3,263 \cdot 10^{-3}$; 314,9)
22. Biên giới tiếp xúc giữa dung dịch $NiSO_4$ 0,01M với dung dịch K_2SO_4 trong ống thủy tinh hình trụ đường kính 1,5 cm di chuyển 2,56 cm dưới tác dụng của dòng điện $2 \cdot 10^{-3} A$ sau 3 giờ. Tính số vận chuyển của ion Ni^{2+} .
 (đs: 0,404)
23. Xác định hoạt độ của HCl trong dung dịch $M = 0,02$ dung môi nước, biết $f_{\pm(HCl, 0,02M)} = 0,894$.
 (đs: $3,197 \cdot 10^{-4}$)
24. Xác định hoạt độ và hoạt độ trung bình của $ZnSO_4$ trong dung dịch 0,1M biết $f_{\pm ZnSO_4, 0,1M} = 0,148$.
 (đs: $2,19 \cdot 10^{-4}$ và $1,48 \cdot 10^{-2}$)
25. Xác định hoạt độ của $La(NO_3)_3$ trong dung dịch $10^{-2}M$, biết $f_{\pm La(NO_3)_3, 0,01M} = 0,571$.
 (đs: $2,87 \cdot 10^{-8}$)
26. Hệ số hoạt độ trung bình của KCl trong dung dịch nồng độ 0,01M bằng 0,922. Hệ số hoạt độ trung bình của KNO_3 trong dung dịch 0,01M bằng 0,916. Xác định hệ số hoạt độ của ion NO_3^- nếu thỏa nhận $f_{K^+} = f_{Cl^-}$.
 (đs: 0,910)
27. Tính lực ion của các dung dịch KCl , $SrCl_2$, $FeCl_3$, $ZnSO_4$ và $Fe_2(SO_4)_3$; nồng độ của các dung dịch đều bằng 0,1M.
 (đs: 0,05; 0,3; 0,6; 0,4 và 1)
28. Xác định lực ion của dung dịch gồm 0,01M H_2SO_4 ; 0,02mol $MgSO_4$ và 1000 g H_2O .
 (đs: 0,11)
29. Lực ion của dung dịch KCl bằng 0,2. Tính nồng độ M của dung dịch.
 (đs: 0,2)

30. Lực ion của dung dịch KCl bằng 0,2. Tính nồng độ M của dung dịch.
 (đs: 0,0667)
31. Xác định hệ số hoạt độ của ion H^+ trong dung dịch H_2SO_4 0,01M; $MgSO_4$ 0,001M và Na_2SO_4 0,001M.
 (đs: 0,867)
32. Độ tan của $BaSO_4$ trong dung dịch $LiNO_3$ 0,01M lớn hơn so với độ tan của chính nó trong H_2O bao nhiêu lần?
 (đs: 1,72 lần)
33. Độ tan của $Ba(IO_3)_2$ trong H_2O là $8 \cdot 10^{-4}$ mol/lít. Xác định tích số tan của $Ba(IO_3)_2$.
 (đs: $1,4 \cdot 10^{-9}$)
34. Tích số tan của $Ba(IO_3)_2$ bằng $1,326 \cdot 10^{-9}$. Độ tan của $Ba(IO_3)_2$ bằng bao nhiêu trong dung dịch KNO_3 0,1M và trong dung dịch $Ba(NO_3)_2$ 0,03M ?
 (đs: $1,21 \cdot 10^{-3}$ và $2,32 \cdot 10^{-4}$)
35. Tích số tan của Ag_2CrO_4 bằng $9 \cdot 10^{-12}$. Trong dung dịch K_2CrO_4 0,01M độ tan của Ag_2CrO_4 bằng bao nhiêu?
 (đs: $2,5 \cdot 10^{-5}$)
36. Trộn 25 ml dung dịch $Fe(NO_3)_3$ 0,02M với 25 ml dung dịch HNO_3 0,01M. Cho thêm kim loại Ag có dư vào dung dịch vừa điều chế được. Sau khi phản ứng đạt trạng thái cân bằng đem phân tích dung dịch được kết quả nồng độ của ion Ag^+ bằng 0,006m. Xác định hằng số cân bằng của phản ứng:
 $Fe^{3+} + Ag \rightleftharpoons Ag^+ + Fe^{2+}$
 (đs: $9,286 \cdot 10^{-3}$)
37. Dùng công thức giới hạn Debye – Huckel (lấy giá trị của A = 0,509) xác định hệ số hoạt độ trung bình của $K_3Fe(CN)_6$ trong dung dịch $K_3Fe(CN)_6$ 0,001M.
 (đs: 0,762)
38. Dùng công thức giới hạn Debye – Huckel (lấy giá trị của A = 0,509) xác định hệ số hoạt độ trung bình của $FeCl_3$ trong dung dịch $FeCl_3$ 0,001M và H_2SO_4 $5 \cdot 10^{-3}$ mol trong 1000 g H_2O .
 (đs: 0,762)

Để giải các bài tập từ 31 đến 38 dùng số liệu của bảng sau:

Lực ion	f_{\pm} của ion $1\pm$	f_{\pm} của ion $2\pm$	f_{\pm} của ion $3\pm$
1.10^{-3}	0,98	0,77	0,73
1.10^{-2}	0,92	0,58	0,47
2.10^{-2}	0,89	0,50	0,37
5.10^{-2}	0,85	0,40	0,289
1.10^{-1}	0,80	0,30	0,21

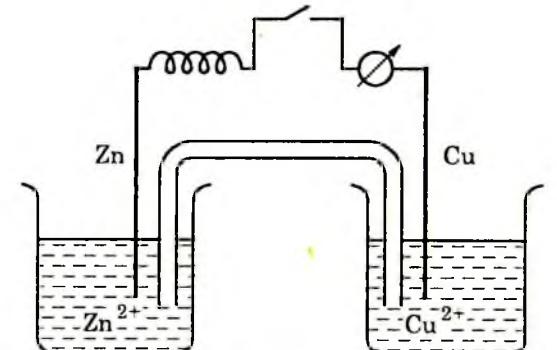
Chương 3

CÂN BẰNG GIỮA ĐIỆN CỰC VÀ DUNG DỊCH PIN GANVANI

3.1. Lớp điện kép

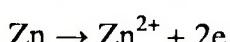
Nếu pha rắn (kim loại được dùng làm điện cực) và pha lỏng được cấu tạo từ những tiêu phân mang điện tích độc lập thì khi hai pha tiếp xúc nhau sẽ có những phần tử mang điện tích di chuyển từ pha này sang pha kia. Về số lượng số điện tích di chuyển qua lại giữa hai pha không tương đương nhau và kết quả là bề mặt của từng pha tích điện khác dấu nhau. Giá trị tuyệt đối của điện tích ở bề mặt hai pha bằng nhau. *Lớp điện kép* giữa hai pha xuất hiện.

Ví dụ, lập một hệ thống điện hóa như sơ đồ hình 3.1, nhúng lá Zn vào dung dịch $ZnSO_4$ và nhúng lá Cu vào dung dịch $CuSO_4$, nối hai dung dịch với nhau bằng một cầu muối, khi nối điện cực Cu với điện cực Zn thấy có dòng điện xuất hiện từ điện cực Cu sang điện cực Zn. Điều này có thể giải thích như sau:

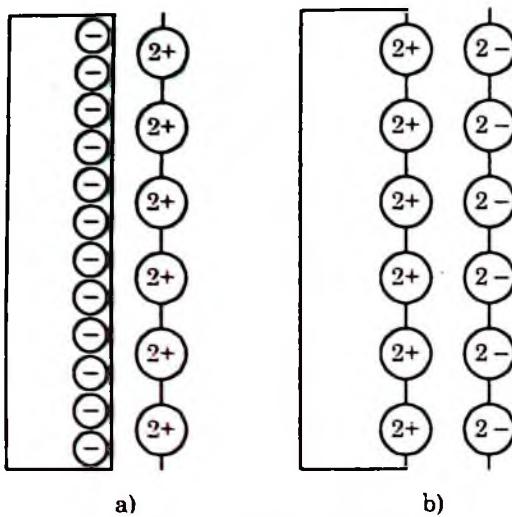


Hình 3.1. Sơ đồ minh họa
hệ điện hóa $Cu|Cu^{2+}||Zn^{2+}|Zn$

Khi mạch hở trong ví dụ đang khảo sát, trên bề mặt lá Zn có quá trình:



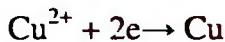
Ion Zn^{2+} đi vào dung dịch, electron lưu lại trên bề mặt lá Zn. Khi điện cực Zn cân bằng với dung dịch $ZnSO_4$, trên bề mặt lá Zn dư điện tích âm còn bề mặt dung dịch tiếp xúc với lá Zn dư điện tích dương (điện tích của những ion Zn^{2+}), giữa kim loại Zn và dung dịch $ZnSO_4$ xuất hiện lớp điện kép (hình 3.2a).



Hình 3.2. Sơ đồ minh họa sự xuất hiện lớp điện kép

electron; $2+$ ion Cu^{2+} ; $2-$ ion SO_4^{2-}

Trên bề mặt lá Cu có quá trình:



Ion Cu^{2+} từ trong dung dịch đến bề mặt lá Cu nhận electron. Khi điện cực Cu cân bằng với dung dịch CuSO_4 , trên bề mặt lá Cu dư điện tích dương (điện tích của những ion Cu^{2+}) còn bề mặt dung dịch tiếp xúc với lá Cu dư điện tích âm (điện tích của những ion SO_4^{2-}), giữa kim loại Cu và dung dịch CuSO_4 xuất hiện lớp điện kép (hình 3.2b).

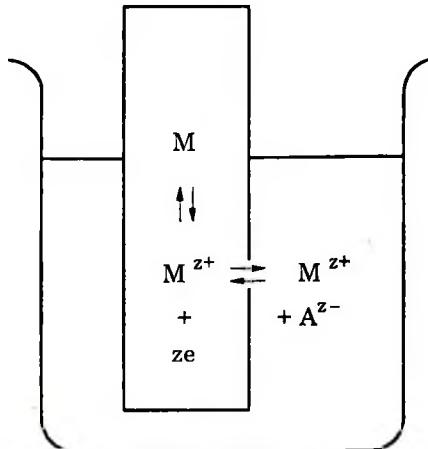
Mô hình lớp điện kép vừa trình bày là mô hình theo thuyết ngưng kết của Helmholtz đưa ra năm 1879. Sau thuyết ngưng kết còn có thuyết khuếch tán (Hui (1910) và Trepman (1924)) về cấu tạo của lớp điện kép. Những vấn đề này được trình bày kĩ trong hóa học các hệ keo.

Điện cực Cu dư điện tích dương còn điện cực Zn dư điện tích âm là nguyên nhân sinh ra dòng điện di chuyển từ điện cực Cu sang điện cực Zn khi nối hai điện cực với nhau.

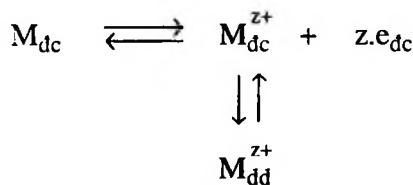
3.2. Thép điện cực

Về nguyên tắc, trong thực tế trạng thái của hệ không thể thay đổi chỉ nhờ mỗi một quá trình anôt hoặc chỉ nhờ mỗi quá trình catôt duy nhất. Tuy vậy, để thuận tiện cho việc tìm hiểu cơ chế xuất hiện dòng điện trong hệ điện hóa người ta

nghiên cứu cân bằng giữa điện cực với dung dịch đối với từng điện cực riêng rẽ. Nhúng thanh kim loại M vào dung dịch chất điện li MA (hình 3.3). Giá thiết kim loại M, ion M^{z+} và ion A^{z-} ở những điều kiện không tác dụng hóa học với các phân tử của dung môi. Ở trạng thái cân bằng, giữa kim loại M và dung dịch chất điện li MA có hai cân bằng theo sơ đồ sau:



Hình 3.3. Sơ đồ cân bằng giữa điện cực và dung dịch



Điều kiện cân bằng của cân bằng trên bề mặt điện cực:

$$\mu_M = \mu_{M_{dc}^{z+}}^* + zN\mu_{e_{dc}}^* \quad (3.1)$$

Ở đây:

$\mu_M = \mu_M^\circ + RT \ln a_M$ là thể hóa học của nguyên tử kim loại M trên bề mặt điện cực;

$\mu_{M_{dc}^{z+}}^*$ là **thể điện hóa học** của ion M_{dc}^{z+} trên bề mặt điện cực;

$\mu_{e_{dc}}^*$ là **thể điện hóa học** của electron trên bề mặt điện cực.

N là số Avogadro, z là số điện tích của một ion M_{dc}^{z+}

Khi hai điểm ở cùng một pha, công di chuyển một đơn vị điện tích từ điểm này đến điểm kia là công điện và chúng ta có thể xác định hoặc tính được hiệu

điện thế giữa hai điểm đó. Khi hai điểm ở hai pha khác nhau, công di chuyển một đơn vị điện tích từ điểm này đến điểm kia không những gắn liền với công điện mà còn có quan hệ với công hóa học, bởi vì thế hóa học của hạt mang đơn vị điện tích đó ở hai pha khác nhau không như nhau, cho đến nay người ta vẫn không thể xác định hoặc tính được hiệu điện thế giữa hai điểm ở hai pha khác nhau.

Như vậy, thế điện hóa học của electron ($\mu_{e_{dc}}^*$) gồm thế hóa học ($\mu_{e_{dc}}^o$) của electron và **điện năng tích điện** ($-e[\Phi_{dc} - \Phi_\infty]$) cho electron. Phần điện năng tích điện cho electron bằng công di chuyển electron từ khoảng cách xa vô tận đến vị trí trên bề mặt điện cực đang khảo sát. Điện thế Φ_∞ ở khoảng cách xa vô tận có giá trị bằng 0, điện thế trên bề mặt điện cực có giá trị bằng Φ_{dc} , vì vậy thế điện hóa học của electron được biểu diễn như sau:

$$\mu_{e_{dc}}^* = \mu_{e_{dc}}^o - e\Phi_{dc} \quad (3.2)$$

Điều kiện cân bằng của ion M^{z+} trên bề mặt điện cực và trong dung dịch:

$$\mu_{M_{dd}^{z+}}^* = \mu_{M_{dd}^{z+}}^o \quad (3.3)$$

Ở đây $\mu_{M_{dd}^{z+}}^*$ là **thế điện hóa học** của ion M_{dd}^{z+} trong dung dịch.

Thế điện hóa học $\mu_{M_{dd}^{z+}}^*$ của ion M_{dd}^{z+} trong dung dịch gồm thế hóa học $\mu_{M^{z-}}$ của ion M_{dd}^{z+} và **điện năng tích điện** ($zF[\Phi_{dd} - \Phi_\infty]$) cho ion M_{dd}^{z+} .

Phần điện năng tích điện cho ion M_{dd}^{z+} bằng công di chuyển ion M_{dd}^{z+} từ khoảng cách xa vô tận đến vị trí trên bề mặt dung dịch tiếp xúc với bề mặt điện cực đang khảo sát. Điện thế Φ_∞ ở khoảng cách xa vô tận có giá trị bằng 0, điện thế trên bề mặt dung dịch tiếp xúc với điện cực có giá trị bằng Φ_{dd} , vì vậy:

$$\mu_{M_{dc}^{z-}}^* = \mu_{M_{dd}^{z+}}^* = \mu_{M^{z-}} + zF\Phi_{dd} = \mu_{M^{z-}}^o + RT\ln a_{M^{z-}} + zF\Phi_{dd} \quad (3.4)$$

Thay $\mu_M = \mu_M^o + RT\ln a_M$; $\mu_{M_{dc}^{z-}}^* = \mu_{e_{dc}}^o - e\Phi_{dc}$

và $\mu_{M_{dc}^{z-}}^* = \mu_{M^{z-}}^o + RT\ln a_{M^{z-}} + zF\Phi_{dd}$

vào công thức (3.1) chúng ta được:

$$\mu_M^o + RT\ln a_M = \mu_{M^{z-}}^o + RT\ln a_{M^{z-}} + zF\Phi_{dd} + zN(\mu_{e_{dc}}^o - e\Phi_{dc}) \quad (3.5)$$

Vì $N_e = F$ cho nên có thể viết lại phương trình (3.5):

$$\mu_M^o + RT \ln a_M = \mu_{M^{z+}}^o + RT \ln a_{M^{z+}} + zF(\Phi_{dc} - e\Phi_{dc}) + zN\mu_{e_{dc}}^o \quad (3.6)$$

Từ phương trình (3.6) suy ra biểu thức biểu diễn bước nhảy thế giữa điện cực và dung dịch:

$$(\Phi_{dc} - \Phi_{dd}) = \frac{\mu_{M^{z+}}^o + zN\mu_{e_{dc}}^o - \mu_M^o}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_M} \quad (3.7)$$

$$\text{Đặt: } \mu_{M^{z+}}^o + zN\mu_{e_{dc}}^o - \mu_M^o = \Delta\mu^o; \quad (\Phi_{dc} - \Phi_{dd}) = g_{M^{z+}/M}$$

Chúng ta viết lại (3.7):

$$g_{M^{z+}/M} = \frac{\Delta\mu^o}{RT} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_M} \quad (3.8)$$

Hiệu số điện thế $(\Phi_{dc} - \Phi_{dd}) = g_{M^{z+}/M}$ được gọi là **thế Ganvani** của điện cực được chế tạo từ cặp oxi hóa - khử M^{z+}/M . Ở điều kiện tiêu chuẩn ($a_{M^{z+}} = 1$, $a_M = 1$), thế Ganvani $g_{M^{z+}/M}$ trở thành **thế Ganvani tiêu chuẩn** $g_{M^{z+}/M}^o$:

$$g_{M^{z+}/M} \rightarrow g_{M^{z+}/M}^o = \frac{\Delta\mu_o}{RT} \quad (3.9)$$

và biểu thức (3.8) trở thành:

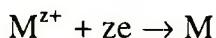
$$g_{M^{z+}/M} = g_{M^{z+}/M}^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_M} \quad (3.10)$$

Đại lượng $\Delta\mu^o = \mu_{M^{z+}}^o + zN\mu_{e(d.c)}^o - \mu_M^o$ là biến thiên thế hóa học của quá trình oxi hóa 1 mol kim loại M ở điều kiện tiêu chuẩn:



Nếu $\Delta\mu^o < 0$ thì ở điều kiện tiêu chuẩn kim loại M bị oxi hóa theo phương trình của quá trình điện cực trên và $g_{M^{z+}/M}^o < 0$, bề mặt kim loại M dư điện tích âm.

Nếu $\Delta\mu^o > 0$ thì ở điều kiện tiêu chuẩn 1 mol kim loại M^{z+} bị khử theo phương trình của quá trình điện cực:



và $g_{M^{z+}/M}^o > 0$, bề mặt kim loại M dư điện tích dương.

Không thể xác định được thế Ganvani bằng thực nghiệm bởi vì thế Ganvani là hiệu số điện thế giữa hai điểm ở hai pha khác nhau, mặt khác trong thực tế không thể có quá trình chỉ gồm mỗi một quá trình oxi hóa hoặc chỉ gồm mỗi một quá trình khử.

Công thức (3.10) chỉ có giá trị về mặt lí thuyết về cơ chế xuất hiện sức điện động của pin Ganvani và giúp cho chúng ta khảo sát sự trao đổi electron giữa điện cực với chất oxi hóa hoặc với chất khử trong thời gian hệ điện hóa hoạt động.

3.3. Cơ chế hình thành sức điện động và bản chất của thế điện cực

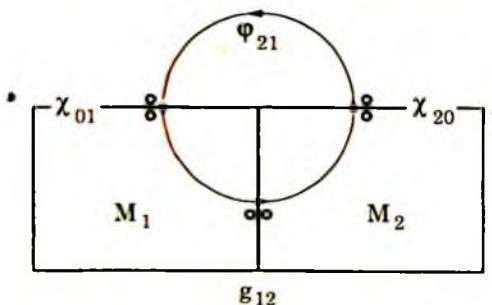
Có hai lí thuyết về nguyên nhân gây ra sức điện động của pin Ganvani:

3.3.1. Thuyết tiếp xúc (thuyết Volta)

Theo thuyết tiếp xúc thì sức điện động của pin Ganvani do hiệu điện thế giữa hai kim loại khác nhau tiếp xúc với nhau gây ra. Thuyết tiếp xúc được xây dựng trên cơ sở thực nghiệm như sau:

Cho mảnh kim loại M_1 tiếp xúc với mảnh kim loại M_2 , cần thận tách riêng hai mảnh kim loại rời nhau ra, sau đó người ta dùng điện nghiệm tĩnh điện kiểm tra thấy rằng hai mảnh kim loại M_1 và M_2 nhiễm điện khác nhau, điều này chứng tỏ hiệu số điện thế ở hai điểm trong hai mảnh kim loại không như nhau và khi hai mảnh kim loại khác nhau tiếp xúc nhau có sự khuếch tán electron từ kim loại này sang kim loại kia.

Hình 3.4 minh họa cho cơ sở lí thuyết của thuyết tiếp xúc.



Hình 3.4. Sơ đồ nguyên lý cơ chế xuất hiện thế tiếp xúc giữa hai kim loại

Dựa vào nguyên lý tổng cộng công di chuyển hạt mang điện tích theo chu trình điện trường tĩnh điện bằng 0 và dùng sơ đồ ở hình 3.4 chúng ta có hệ thức:

$$\Phi_{21} + \chi_{01} + g_{12} + \chi_{20} = 0 \quad (3.11)$$

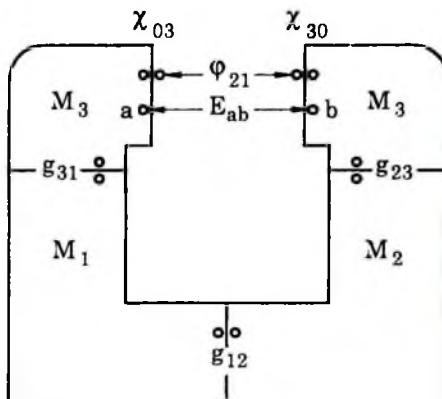
Ở đây χ là *thể bì mặt* (công di chuyển một electron từ trong kim loại đến điểm trong chân không cách bì mặt kim loại khoảng 10^{-4} cm; g_{12} là *thể bên trong*: thể tiếp xúc giữa hai kim loại: công di chuyển một electron từ kim loại này sang kim loại kia; φ_{21} là *thể bên ngoài*: công di chuyển một electron từ điểm trong chân không cách bì mặt kim loại này khoảng cách 10^{-4} cm đến điểm trong chân không cách bì mặt kim loại kia cũng khoảng cách 10^{-4} cm. Thể bên ngoài φ_{21} được gọi là *thể Volta*.

Từ công thức (3.11) suy ra:

$$g_{12} = \Phi_{12} + \chi_{10} + \chi_{02} \quad (3.12)$$

Thé tiếp xúc giữa hai kim loại bằng thé Volta cộng thêm tống hai thé bè mặt.

Áp dụng thuyết tiếp xúc chúng ta khảo sát mạch $M_3M_1M_2M_3$ được trình bày ở hình 3.5.



Hình 3.5. Sơ đồ cơ chế xuất hiện sức điện động của mạch $M_3M_1M_2M_3$

Vì tổng công công di chuyển hạt mang điện tích theo chu trình trong điện trường tĩnh điện bằng 0 cho nên:

$$\varPhi_{33} + \chi_{03} + g_{31} + g_{12} + g_{23} + \chi_{30} = 0 \quad (3.13)$$

Từ (3.13) suy ra:

$$\begin{aligned}
 E_{ab} &= \chi_{03} + \varphi_{33} + \chi_{30} \\
 &= \varphi_{33} \\
 &= g_{13} + g_{32} + g_{21} \\
 &= g_{12} + g_{21} \\
 &= g_{12} - g_{12} = 0
 \end{aligned} \tag{3.14}$$

Hiệu số điện thế giữa hai điểm trong hai mảnh kim loại cùng một chất (kim loại M₃) được gắn vào hai điện cực của pin (kim loại M₁ và kim loại M₂) khi pin chưa đóng mạch được gọi là **sức điện động** của pin. Trên hình 3.5 sức điện động của pin được kí hiệu là E_{ab}.

Sức điện động của mạch M₃M₁M₂M₃ bằng 0 khi trong mạch không có chất điện li. Như vậy, nếu chỉ dựa vào thế tiếp xúc thì chưa thể giải thích được nguyên nhân gây ra sức điện động của pin Galvani.

3.3.2: *Thuyết hóa học (thuyết de la Rive)*

Theo thuyết hóa học thì sức điện động của pin Galvani do hiệu điện thế giữa kim loại và dung dịch tiếp xúc với kim loại gây ra. Thuyết hóa học được xây dựng trên cơ sở thực tế khi pin Galvani hoạt động ở bề mặt dung dịch tiếp xúc với điện cực có những biến đổi hóa học. Biến thiên thế đáng áp của phản ứng điện hóa xảy ra trong pin khi pin hoạt động là nguồn gốc sinh ra điện năng:

$$\Delta G = -zFE \quad (3.15)$$

Ở đây z là số electron cho nhận trong phản ứng điện hóa, F là số Faraday và E là sức điện động của pin.

Từ (3.15) suy ra:

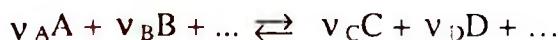
$$E = \frac{\Delta G}{zF} \quad (3.16)$$

Thay $\Delta G = RT\ln K + RT\ln \frac{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B} \dots}{a_C^{v_C} \cdot a_D^{v_D} \dots}$ vào (3.16) được

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B} \dots}{a_C^{v_C} \cdot a_D^{v_D} \dots} \quad (3.17)$$

Ở đây $E^{\circ} = \frac{RT\ln K}{zF}$ (3.18)

Sức điện động được biểu diễn theo công thức (17) tương ứng với phương trình phản ứng hóa học:



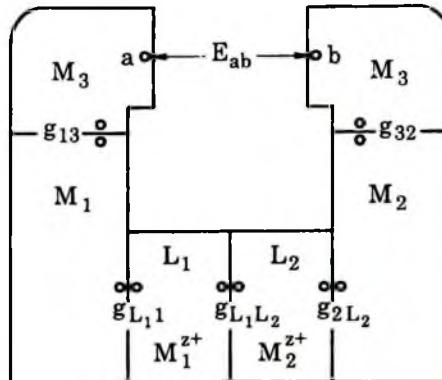
Thuyết hóa học giải thích đúng nguồn gốc sinh ra điện năng nhưng không giải thích được cơ chế xuất hiện sức điện động của pin.

Ghép điện cực $M_1|M_1^{z^+}$ với điện cực $M_2^{z^+}|M_2$ chúng ta được hệ điện hóa:

$$M_1|M_1^{z^+} \parallel M_2^{z^+}|M_2$$

Để cho việc lập luận trở nên đơn giản chúng ta thừa nhận $z_1^+ = z_2^+ = z$.

Hình 3.6 trình bày sơ đồ nguyên lý cơ chế xuất hiện sức điện động của pin Galvani bất kì.



Hình 3.6. Sơ đồ nguyên lý cơ chế xuất hiện sức điện động của pin

a) Những pha rắn: điện cực M_1 , điện cực M_2 và dây dẫn mạch ngoài (kim loại M_3 bất kì).

b) Hai pha lỏng: dung dịch L_1 chứa ion $M_1^{z^+}$ tiếp xúc với kim loại M_1 ; dung dịch L_2 chứa ion $M_2^{z^+}$ tiếp xúc với kim loại M_2 .

Hai dung dịch có thể khác nhau cả về dung môi lẫn chất tan, có thể khác nhau về dung môi nhưng cùng một chất tan, có thể cùng dung môi cùng chất tan nhưng nồng độ khác nhau. Nếu hai chất tan khác nhau cùng tan trong một dung môi thì hệ hai pha lỏng trở thành hệ một pha lỏng.

c) Pha không khí (được coi như pha có tính chất gần với pha chân không). Pha không khí tiếp xúc với những pha rắn và những pha lỏng.

Theo mạch ở hình 3.6 chúng ta có:

$$E_{ab} + g_{32} + g_{2L_2} + g_{L_2L_1} + g_{L_11} + g_{13} = 0 \quad (3.19)$$

hoặc $E_{ba} = g_{32} + g_{2L_2} + g_{L_2L_1} + g_{L_11} + g_{13} \quad (3.20)$

Vì $g_{13} + g_{32} = g_{12}$

cho nên $E_{ba} = g_{12} + g_{2L_2} + g_{L_2L_1} + g_{L_11} \quad (3.21)$

Như vậy sức điện động của pin gồm 4 bước nhảy thế:

+ Hai bước nhảy thế (g_{2L_2} và g_{L_11}) ở hai bề mặt giữa kim loại và dung dịch.

+ Một bước nhảy thế (g_{12}) giữa hai kim loại (theo công thức (3.12) thì g_{12} gồm thế Volta và hai thế bề mặt).

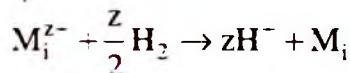
+ Một bước nhảy thế ($g_{L_2L_1}$) giữa hai dung dịch. Bước nhảy thế $g_{L_2L_1}$ được gọi là thế màng (khi hai dung dịch có dung môi khác nhau) hoặc thế khuếch tán E_D (khi hai dung dịch cùng dung môi nhưng chất tan khác nhau hoặc nồng độ khác nhau). Hệ điện hóa có thể không có thế khuếch tán (khi hệ chỉ có một pha lỏng) hoặc nếu có thì có thể khử được thế khuếch tán bằng cầu muối (cầu muối là ống thủy tinh hình chữ U đựng hỗn hợp agar bão hòa chất điện li không tham gia phản ứng với các chất có mặt trong phản ứng điện hóa nối hai dung dịch điện li với nhau). Chính vì lẽ này mà đại lượng $g_{L_2L_1}$ không phải là đại lượng đóng vai trò quyết định trong sự xuất hiện sức điện động của pin Galvani.

Nếu thay điện cực M_i bằng điện cực $Pt(H_2)|H^+$ và thiết lập một pin theo sơ đồ: $Pt(H_2)|H^+, M_i^{z+} | M_i$, thì sau khi đã loại bỏ số hạng $g_{L_2L_1}$ biều thức (3.21) trở thành:

$$E = (g_{M_i|L_{M_i}} + g_{Pt|M_i}) - (g_{H_2|L_{H^+}} + g_{Pt(H_2)}) \quad (3.22)$$

Ở đây vì kim loại thứ 3 là kim loại bất kì cho nên có thể dùng Pt làm kim loại thứ ba và không cần ghi thêm kí hiệu Pt vào phía bên phải của mạch pin.

Nếu $E > 0$ thì phản ứng điện hóa xảy ra trong pin khi pin làm việc như sau:



Trong điện hóa học hiện đại người ta thừa nhận sức điện động của pin gồm điện cực $Pt(H_2)|H^+$ ở điều kiện tiêu chuẩn và điện cực $M_i | M_i^{z+}$ là **thế điện cực** của điện cực $M_i | M_i^{z+}$ với quy ước: **thế điện cực của điện cực $Pt(H_2) | H^+$ ở điều kiện tiêu chuẩn** ($a_{H^+} = 1$ và $f_{H_2} = 1$) bằng 0.

Điều này có nghĩa là với quy ước:

$$(g_{H_2|L_{H^+}} + g_{Pt(H_2)})_{\text{dktc}} = 0 \quad (3.23)$$

nếu kí hiệu thế điện cực của điện cực $M_i | M_i^{z+}$ là $\varepsilon_{M_i|M_i^{z+}}$ thì thế điện cực của điện cực $M_i | M_i^{z+}$ chính là sức điện động của pin gồm điện cực khí hiđro ở điều kiện tiêu chuẩn và điện cực $M_i | M_i^{z+}$.

Từ (3.22) và (3.23) suy ra biểu thức biểu diễn thế điện cực $\varepsilon_{M_i|M_i^{z+}}$ có hai phần: phần thứ nhất là thế Ganvani giữa điện cực và dung dịch; phần thứ hai là bước nhảy thế giữa kim loại được dùng làm điện cực với một kim loại thứ ba bất kì được gắn vào hai điện cực của pin Ganvani (kim loại thứ ba thường được dùng là Pt):

$$\varepsilon_{M_i|M_i^{z+}} = E = g_{M_i|L_{M_i}} + g_{Pt|M_i} \quad (3.24)$$

3.4. Thế điện cực tiêu chuẩn

Thay phương trình (3.10):

$$g_{M_i|L_{M_i}} = g_{M_i^{z+}/M_i} = g_{M_i^{z+}/M_i}^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M_i^{z+}}}{a_{M_i}}$$

vào phương trình (3.24) sẽ được biểu thức biểu diễn sự phụ thuộc của thế điện cực vào hoạt độ của các chất tham gia vào quá trình điện cực:

$$\varepsilon_{M_i^{z+}|M_i} = g_{M_i^{z+}/M_i}^o + g_{Pt|M_i} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M_i^{z+}}}{a_{M_i}} \quad (3.25)$$

Ở điều kiện tiêu chuẩn ($a_{M_i^{z+}} = 1, a_{M_i} = 1$):

$$\varepsilon_{M_i^{z+}|M_i} \rightarrow \varepsilon_{M_i^{z+}|M_i}^o = g_{M_i^{z+}/M_i}^o + g_{Pt|M_i} \quad (3.26)$$

$\varepsilon_{M_i^{z+}|M_i}^o$ được gọi là thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực $M_i | M_i^{z+}$.

Thay $\varepsilon_{M_i^{z+}|M_i}^o = g_{M_i^{z+}/M_i}^o + g_{Pt|M_i}$ vào (3.25) sẽ được biểu thức biểu diễn thế điện cực phụ thuộc vào hoạt độ các chất tham gia quá trình điện cực:

$$\varepsilon_{M_i^{z+}|M_i} = \varepsilon_{M_i^{z+}|M_i}^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M_i^{z+}}}{a_{M_i}} \quad (3.27)$$

Nếu phản ứng điện hóa xảy ra trong pin không có thể khuếch tán:



theo phương trình: $M_2^{z+} + M_1 \rightarrow M_1^{z+} + M_2$ thì điện cực $M_2^{z+}|M_2$ là điện cực dương và sức điện động của pin $M_1|M_1^{z+}||M_2^{z+}|M_2$ bằng thế điện cực của điện cực $M_2^{z+}|M_2$ trừ thế điện cực của điện cực $M_1|M_1^{z+}$:

$$E = \varepsilon_{M_2^{z+}/M_2} - \varepsilon_{M_1^{z+}/M_1} \quad (3.28)$$

hoặc

$$\begin{aligned} E &= (g_{M_2^{z+}/M_2} + g_{PtM_2}) - (g_{M_1^{z+}/M_1} + g_{PtM_1}) \\ &= g_{M_2^{z+}/M_2} - g_{M_1^{z+}/M_1} + g_{PtM_2} + g_{PtM_1} \\ &= g_{2L_2} + g_{1L_1} + g_{12} \end{aligned} \quad (3.29)$$

trong đó $g_{12} = g_{M_1Pt} + g_{M_2Pt} = g_{M_1M_2}$

Biểu thức (3.28) và (3.29) cho thấy sức điện động của pin không có thể khuếch tán bằng hiệu số hai thế điện cực và gồm ba bước nhảy thế Galvani.

Thay biểu thức (3.27) vào biểu thức (3.28) sẽ được biểu thức biểu diễn sức điện động của pin $M_1|M_1^{z+}||M_2^{z+}|M_2$ phụ thuộc vào hoạt độ của các chất có mặt trong phản ứng $M_2^{z+} + M_1 \rightarrow M_1^{z+} + M_2$ như sau:

$$E = \varepsilon_{M_2^{z+}/M_2}^o - \varepsilon_{M_1^{z+}/M_1}^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M_2^{z+}} \cdot a_{M_1}}{a_{M_1^{z+}} \cdot a_{M_2}} \quad (3.30)$$

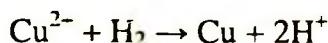
hoặc

$$E = E^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M_2^{z+}} \cdot a_{M_1}}{a_{M_1^{z+}} \cdot a_{M_2}} \quad (3.31)$$

Giả thiết: $M_2 = Cu$; $M_1 = Zn$.

+ Để xác định thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực $Cu|Cu^{2+}$ người ta thành lập pin: $Pt(H_2)|H^+, Cu^{2+}|Cu$

Thực nghiệm cho biết pin $Pt(H_2)|H^+, Cu^{2+}|Cu$ có điện cực $Cu|Cu^{2+}$ là điện cực dương, như vậy khi pin hoạt động phản ứng điện hóa xảy ra trong pin theo phương trình:



Biểu thức biểu diễn sức điện động của pin $Pt(H_2)|H^+, Cu^{2+}|Cu$:

$$E = \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - \varepsilon_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot p_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^{+}}^2} \quad (\text{ở đây } a_{\text{Cu}} = 1)$$

Ở điều kiện tiêu chuẩn $a_{\text{Cu}^{2+}} = 1$, $a_{\text{H}^{+}} = 1$, $p_{\text{H}_2} = 1$, bằng thực nghiệm người ta xác định được: $E^{\circ} = \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - \varepsilon_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\circ} = 0,337 \text{ V}$

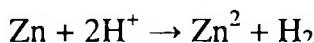
Theo phương trình (3.23): $(g_{\text{H}_2\text{L}_{\text{H}^{+}}} + g_{\text{Pt}(\text{H}_2)})_{\text{dktc}} = \varepsilon_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\circ} = 0$

Như vậy thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực Cu:

$$E^{\circ} = \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - 0 = 0,337 \text{ V}$$

+ Để xác định thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$ người ta thành lập pin: $\text{Pt}(\text{H}_2)|\text{H}^{+}||\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$

Thực nghiệm cho biết pin $\text{Pt}(\text{H}_2)|\text{H}^{+}||\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$ có điện cực $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$ là điện cực âm, như vậy khi pin hoạt động phản ứng điện hóa xảy ra trong pin theo phương trình:



Biểu thức biểu diễn sức điện động của pin $\text{Pt}(\text{H}_2)|\text{H}^{+}||\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$:

$$E = \varepsilon_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\circ} - \varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^{+}}^2}{a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot p_{\text{H}_2}} \quad (\text{ở đây } a_{\text{Zn}} = 1)$$

Ở điều kiện tiêu chuẩn $a_{\text{Zn}^{2+}} = 1$, $a_{\text{H}^{+}} = 1$, $p_{\text{H}_2} = 1$, thực nghiệm cho biết: $E^{\circ} = \varepsilon_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\circ} - \varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = 0,763 \text{ V}$; từ đây suy ra thế điện cực của điện cực kẽm: $\varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = \varepsilon_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\circ} - 0,763 = -0,763 \text{ V}$.

Tóm lại thế điện cực tiêu chuẩn của một điện cực thực chất là sức điện động của pin gồm điện cực đó và điện cực khí hidro ở điều kiện tiêu chuẩn. Nếu điện cực đó là điện cực dương so với điện cực khí hidro thì thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực đó là величина dương, nếu điện cực đó là điện cực âm so với điện cực khí hidro thì thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực đó là величина âm.

Thế điện cực tiêu chuẩn được quy định như đã trình bày là thế điện cực tiêu chuẩn theo thang điện cực khí hidro và hệ thống dấu được chọn theo quy định của Hiệp hội Quốc tế về Hóa học ứng dụng và Hóa học tinh khiết họp năm 1953.

Bảng 3.1 trình bày một số giá trị thế điện cực tiêu chuẩn của một số điện cực theo thang điện cực khí hidro.

Bảng 3.1. Thế điện cực tiêu chuẩn ϵ° trong dung dịch nước ở 25°C

Điện cực	Quá trình điện cực	ϵ° (V)
$\text{N}_3^- \text{N}_2\text{Pt}$	$\frac{3}{2}\text{N}_2 + \text{e} \rightleftharpoons \text{N}_3^-$	- 3,2
$\text{Li}^+ \text{Li}$	$\text{Li}^+ + \text{e} = \text{Li}$	- 3,01
$\text{Rb}^+ \text{Rb}$	$\text{Rb}^+ + \text{e} = \text{Rb}$	- 2,92
$\text{Cs}^+ \text{Cs}$	$\text{Cs}^- + \text{e} = \text{Cs}$	- 2,92
$\text{K}^+ \text{K}$	$\text{K}^- + \text{e} = \text{K}$	- 2,92
$\text{Ra}^{2+} \text{Ra}$	$\text{Ra}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ra}$	- 2,92
$\text{Ba}^{2+} \text{Ba}$	$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ba}$	- 2,90
$\text{Ca}^{2+} \text{Ca}$	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ca}$	- 2,87
$\text{Na}^+ \text{Na}$	$\text{Na}^- + \text{e} = \text{Na}$	- 2,713
$\text{La}^{3+} \text{La}$	$\text{La}^{3+} + 3\text{e} = \text{La}$	- 2,52
$\text{Mg}^{2+} \text{Mg}$	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mg}$	- 2,38
$\text{Be}^{2+} \text{Be}$	$\text{Be}^{2+} + 2\text{e} = \text{Be}$	- 1,85
$\text{HfO}_2, \text{H}^+ \text{Hf}$	$\text{HfO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{Hf}$	- 1,7
$\text{Al}^{3+} \text{Al}$	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} = \text{Al}$	- 1,66
$\text{Ti}^{2+} \text{Ti}$	$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ti}$	- 1,63
$\text{Zr}^{4+} \text{Zr}$	$\text{Zr}^{4+} + 4\text{e} = \text{Zr}$	- 1,53
$\text{Ag} \text{AgI} + \text{I}^-$	$\text{AgI} + \text{e} = \text{Ag} + \text{I}^-$	- 0,151
$\text{V}^{2+} \text{V}$	$\text{V}^{2+} + 2\text{e} = \text{V}$	- 1,18
$\text{Mn}^{2+} \text{Mn}$	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mn}$	- 1,18
$\text{WO}_4^{2-} \text{W}$	$\text{WO}_4^{2-} + 6\text{e} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{W} + 8\text{OH}^-$	- 1,05

Điện cực	Quá trình điện cực	ε° (V)
Se Se ²⁻	Se + 2e ⇌ Se ²⁻	- 0,92
Zn ²⁺ Zn	Zn ²⁺ + 2e ⇌ Zn	- 0,763
Cr ³⁺ Cr	Cr ³⁺ + 3e ⇌ Cr	- 0,74
SbO ₂ ⁻ Sb	SbO ₂ ⁻ + 3e + 2H ₂ O ⇌ Sb + 4OH ⁻	- 0,67
Ga ³⁺ Ga	Ga ³⁺ + 3e ⇌ Ga	- 0,53
S S ²⁻	S + 2e ⇌ S ²⁻	- 0,51
Fe ²⁺ Fe	Fe ²⁺ + 2e ⇌ Fe	- 0,44
Cr ³⁺ Cr ²⁺ Pt	Cr ³⁺ + e ⇌ Cr ²⁺	- 0,410
Cd ²⁺ Cd	Cd ²⁺ + 2e ⇌ Cd	- 0,402
Ti ³⁺ Ti ²⁺ Pt	Ti ³⁺ + e ⇌ Ti ²⁺	- 0,37
Tl ⁺ Tl	Tl ⁺ + e ⇌ Tl	- 0,335
Co ²⁺ Co	Co ²⁺ + 2e ⇌ Co	- 0,27
Ni ²⁺ Ni	Ni ²⁺ + 2e ⇌ Ni	- 0,24
Mo ³⁺ Mo	Mo ³⁺ + 3e ⇌ Mo	- 0,2
Sn ²⁺ Sn	Sn ²⁺ + 2e ⇌ Sn	- 0,136
Pb ²⁺ Pb	Pb ²⁺ + 2e ⇌ Pb	- 0,126
Ti ⁴⁺ Ti ³⁺ Pt	Ti ⁴⁺ + e ⇌ Ti ³⁺	- 0,04
D ⁺ D ₂ Pt	2D ⁺ + 2e ⇌ D ₂	- 0,003
H ⁺ H ₂ Pt	2H ⁺ + 2e ⇌ H ₂	0,000
Ge ²⁺ Ge	Ge ²⁺ + 2e ⇌ Ge	0,01
Sn ⁴⁺ , Sn ²⁺ Pt	Sn ⁴⁺ + 2e ⇌ Sn ²⁺	0,154
Cu ²⁺ , Cu ⁺ Pt	Cu ²⁺ + e ⇌ Cu ⁺	0,153
Ag, AgCl Cl ⁻	AgCl + e ⇌ Ag + Cl ⁻	0,2224

Điện cực	Quá trình điện cực	ϵ^0 (V)
Hg, Hg ₂ SO ₄ SO ₄ ²⁻	Hg ₂ SO ₄ + 2e \rightleftharpoons Hg + SO ₄ ²⁻	0,615
Hg, Hg ₂ Cl ₂ Cl ⁻	Hg ₂ Cl ₂ + 2e \rightleftharpoons Hg + 2Cl ⁻	0,244
Cu ²⁺ Cu	Cu ²⁺ + 2e \rightleftharpoons Cu	0,337
Fe(CN) ₆ ³⁻ Fe(CN) ₆ ⁴⁻ Pt	Fe(CN) ₆ ³⁻ + e \rightleftharpoons Fe(CN) ₆ ⁴⁻	0,36
OH ⁻ (O ₂) Pt	O ₂ + 2H ₂ O + 4e \rightleftharpoons 4OH ⁻	0,401
Cu ⁺ Cu	Cu ⁺ + e \rightleftharpoons Cu	0,52
I ⁻ (I ₂) Pt	I ₂ + 2e \rightleftharpoons 2I ⁻	0,536
Te ⁴⁺ Te	Te ⁴⁺ + 4e \rightleftharpoons Te	0,56
MnO ₄ ⁻ , MnO ₄ ²⁻ Pt	MnO ₄ ⁻ + e \rightleftharpoons MnO ₄ ²⁻	0,564
Rh ²⁺ Rh	Rh ²⁺ + 2e \rightleftharpoons Rh	0,6
Fe ³⁺ , Fe ²⁺ Pt	Fe ³⁺ + e \rightleftharpoons Fe ²⁺	0,771
Hg ₂ ²⁻ Hg	Hg ₂ ²⁻ + 2e \rightleftharpoons 2Hg	0,798
Ag ⁻ Ag	Ag ⁻ + e \rightleftharpoons Ag	0,799
Hg ²⁺ Hg	Hg ²⁺ + 2e \rightleftharpoons Hg	0,854
Hg ²⁺ , Hg ⁻ Pt	Hg ²⁺ + e \rightleftharpoons Hg ⁺	0,91
Pd ²⁺ Pd	Pd ²⁺ + 2e \rightleftharpoons Pd	0,897
Pt(Br ₂) Br ⁻	Br ₂ + 2e \rightleftharpoons Br ⁻	1,066
Pt ²⁺ Pt	Pt ²⁺ + 2e \rightleftharpoons Pt	1,2
MnO ₂ , H ⁺ , Mn ²⁺ , Pt	MnO ₂ + 2e + 4H ⁺ \rightleftharpoons Mn ²⁺ + 2H ₂ O	1,236
Cr ₂ O ₇ ²⁻ , H ⁺ , Cr ³⁺ Pt	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺ + 6e \rightleftharpoons 2Cr ³⁺ + 7H ₂ O	1,33
Tl ³⁺ , Tl ⁻ Pt	Tl ³⁺ + 2e \rightleftharpoons Tl ⁺	1,247
Pt(Cl ₂) Cl ⁻	Cl ₂ + 2e \rightleftharpoons Cl ⁻	1,359

Điện cực	Quá trình điện cực	ε° (V)
Pb, PbO ₂ H ⁺ , Pb ²⁺	PbO ₂ + 2e + 4H ⁺ ⇌ Pb ²⁺ + 2H ₂ O	1,455
Au ³⁺ Au	Au ³⁺ + 3e ⇌ Au	1,50
MnO ₄ ⁻ , H ⁺ MnO ₂ Pt	MnO ₄ ⁻ + 3e + 4H ⁺ ⇌ MnO ₂ + 2H ₂ O	1,51
Ce ⁴⁺ , Ce ³⁺ Pt	Ce ⁴⁺ + e ⇌ Ce ³⁺	1,61
Pb, PbO ₂ , PbSO ₄ SO ₄ ²⁻	PbO ₂ + 2e + SO ₄ ²⁻ + 4H ⁺ ⇌ Pb SO ₄ + 2H ₂ O	1,685
Au ⁺ Au	Au ⁺ + e ⇌ Au	1,7
Pt(H ₂) H ⁻	H ₂ + 2e ⇌ 2H ⁻	2,2
Pt(F ₂) F ⁻	F ₂ + 2e ⇌ 2F ⁻	2,87

Các giá trị của thế điện cực tiêu chuẩn trong bảng 3.1 được sắp xếp theo chiều tăng dần của thế điện cực tạo ra dãy điện hóa học bao gồm cả dãy điện hóa của kim loại (hoặc dãy hoạt động hóa học của các kim loại và dãy điện hóa của phi kim).

3.5. Phân loại điện cực

Một điện cực bất kì bao giờ cũng gồm có dạng khử và dạng oxi hóa của chất được dùng để chế tạo điện cực. Bên cạnh dạng khử và dạng oxi hóa đôi khi còn có một số chất khác nhau tham gia vào quá trình điện cực. Ở nhiệt độ và áp suất đã cho, các đại lượng, ví dụ như thế điện cực tiêu chuẩn, hoạt áp, hoạt độ của những chất tham gia quá trình điện cực quy định giá trị của thế điện cực.

Thế điện cực tiêu chuẩn là đại lượng có giá trị hoàn toàn xác định và là thuộc tính vốn có của từng điện cực trong dung môi nhất định. Hoạt độ và hoạt áp của những chất tham gia vào quá trình điện cực là những đại lượng có thể thay đổi tùy theo thành phần của môi trường phản ứng và có quan hệ trực tiếp với bản chất của quá trình điện cực. Dựa vào bản chất của quá trình điện cực người ta phân loại điện cực.

3.5.1. Điện cực loại một

Có thể hình dung điện cực loại một nhờ sơ đồ sau:

a) Nếu điện cực là kim loại: $M|M^+$

Quá trình điện cực: $M^{z+} + ze \rightleftharpoons M$

Biểu thức biểu diễn thế điện cực:

$$\varepsilon_{M^{z+}/M} = \varepsilon_{M^{z+}/M}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \quad (3.32)$$

trong đó $a_M = 1$.

b) Nếu kí hiệu phi kim là Me thì sơ đồ điện cực: $Me|Me^{z-}$

Quá trình điện cực: $Me + ze \rightleftharpoons Me^{z-}$

Biểu thức biểu diễn thế điện cực:

$$\varepsilon_{Me/Me^{z-}} = \varepsilon_{Me/Me^{z-}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z-}} \quad (3.33)$$

trong đó $a_{Me} = 1$.

Từ phương trình (3.32) và (3.33) suy ra giá trị thế điện cực của thế điện cực loại một chi phụ thuộc vào hoạt độ một loại ion nhất định. Ion trực tiếp quy định giá trị của thế điện cực là **ion xác định thế**. Trong điện cực kim loại, ion xác định thế là cation, trong điện cực phi kim, ion xác định thế là anion của phi kim đó.

Kim loại Ag nhúng trong dung dịch $AgNO_3$; kim loại Cu nhúng trong dung dịch $CuSO_4$ là những ví dụ điển hình cho điện cực loại một bằng kim loại.

- Sơ đồ điện cực kim loại Ag: $Ag|Ag^+$

Quá trình điện cực: $Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$

Biểu thức biểu diễn thế điện cực:

$$\varepsilon_{Ag^+/Ag} = \varepsilon_{Ag^+/Ag}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+}$$

Ở $25^\circ C$: $\varepsilon_{Ag^+/Ag} = 0,799 + 0,0592 \cdot \lg a_{Ag^+}$

- Sơ đồ điện cực kim loại Cu: $Cu|Cu^{2+}$

Quá trình điện cực: $Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$

Biểu thức biểu diễn thế điện cực:

$$\varepsilon_{Cu^{2+}/Cu} = \varepsilon_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{2+}}$$

$$\text{Ở } 25^\circ\text{C: } \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,337 + 0,0296 \cdot \lg a_{\text{Cu}^{2+}}$$

• Điện cực selen là ví dụ về điện cực loại một phi kim:



Biểu thức biểu diễn thế điện cực:

$$\varepsilon_{\text{Se}/\text{Se}^{2-}} = \varepsilon_{\text{Se}/\text{Se}^{2-}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Se}^{2-}}$$

$$\text{Ở } 25^\circ\text{C: } \varepsilon_{\text{Se}/\text{Se}^{2-}} = -0,92 - 0,0296 \cdot \lg a_{\text{Se}^{2-}}$$

Điện cực loại một bằng kim loại có ý nghĩa thực tiễn và dễ chế tạo so với điện cực loại một bằng phi kim. Muốn chế tạo điện cực loại một bằng phi kim phải đưa thêm kim loại trơ, ví dụ Pt, làm dây dẫn.

Không thể chế tạo điện cực loại một bằng kim loại kiềm hoặc kim loại kiềm thô trong dung môi nước. Vấn đề này sẽ được đề cập đến khi khảo sát tính chất bền điện hóa học của nước.

3.5.2. Điện cực loại hai

Khi ion xác định thế của điện cực tham gia phản ứng hóa học với những ion khác tạo ra hợp chất khó tan (muối, hiđroxít hoặc oxit) điện cực loại một trở thành điện cực loại hai.

Ví dụ, điện cực $\text{Ag}|\text{Ag}^+$ (Ag nhúng trong dung dịch AgNO_3) là điện cực loại một, nếu cho thêm NaCl vào dung dịch AgNO_3 thì sẽ có phản ứng:



Hoạt độ của ion Ag^+ và hoạt độ của ion Cl^- liên hệ với nhau theo phương trình:

$$a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = T_{\text{AgCl}}$$

T_{AgCl} là tích số của AgCl . Ở $T = \text{const}$, T_{AgCl} là đại lượng không đổi.

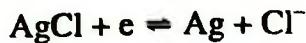
Như vậy vì sự có mặt của ion Cl^- trong dung dịch AgNO_3 cho nên hoạt độ của ion Ag^+ bị khống chế bởi phương trình:

$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{T_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}}$$

và điện cực loại một $\text{Ag}|\text{Ag}^+$ trở thành điện cực loại hai:



Phương trình biểu diễn quá trình điện cực:



Biểu thức biểu diễn thế điện cực $\varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}$ trở thành biểu thức:

$$\varepsilon_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-} = \varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln T_{\text{AgCl}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

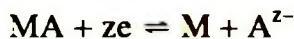
hoặc $\varepsilon_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-} = \varepsilon_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$

Ở đây $\varepsilon_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^0 = \varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln T_{\text{AgCl}}$

Từ ví dụ trên suy ra: Điện cực loại hai là điện cực gồm kim loại được phủ một lớp hợp chất khó tan (hợp chất khó tan đó là muối, hidroxit hoặc oxit kim loại) và được nhúng trong dung dịch chứa anion có mặt trong hợp chất khó tan. Có thể hình dung điện cực loại hai nhờ sơ đồ sau:



Phương trình biểu diễn quá trình xảy ra trên bề mặt điện cực:



Phương trình biểu diễn thế điện cực tương ứng với quá trình xảy ra trên bề mặt điện cực:

$$\varepsilon_{\text{MA}/\text{M}, \text{A}^{z-}} = \varepsilon_{\text{MA}/\text{M}, \text{A}^{z-}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{A}^{z-}} \quad (3.34)$$

Ở đây thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực loại hai liên hệ với tích số T_{MA} như sau:

$$\varepsilon_{\text{MA}/\text{M}, \text{A}^{z-}}^0 = \varepsilon_{\text{M}^{z-}/\text{M}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln T_{\text{MA}} \quad (3.35)$$

Hoạt độ của anion có mặt trong hợp chất khó tan của kim loại được dùng làm điện cực quy định thế điện cực của điện cực loại hai.

Giá trị của thế điện cực loại hai dễ dàng hồi phục sau khi pin ngừng hoạt động và khá bền vững vì vậy điện cực loại hai thường được dùng làm điện cực chuẩn hoặc điện cực so sánh với những điện cực khác trong việc xác định thế điện cực của những điện cực khác. Những điện cực loại hai thường được dùng nhiều trong thực tiễn là: điện cực calomen, điện cực thủy ngân sunfat, điện cực bạc clorua, điện cực antimon oxit.

3.5.2.1. Điện cực calomen



Biểu thức biểu diễn thế điện cực của điện cực:

$$\varepsilon_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^-} = \varepsilon_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^-}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

trong đó:

$$\varepsilon_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^-}^{\circ} = \varepsilon_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln T_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}$$

Ở 25°C: $\varepsilon_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^-} = 0,2768 - 0,0592 \cdot \lg a_{\text{Cl}^-}$

Trong thực tế điện cực calomen có giá trị thế điện cực thay đổi theo hoạt độ của ion Cl^- trong dung dịch KCl bão hòa, dung dịch KCl 1,0M hoặc dung dịch KCl 0,1M, mặt khác giá trị thế điện cực còn phụ thuộc vào nhiệt độ. Ba phương trình sau biểu diễn ba thế điện cực của ba điện cực calomen tương ứng với ba dung dịch KCl theo thang điện cực khí hiđro trong khoảng nhiệt độ từ 0°C đến 100°C:

Điện cực calomen với dung dịch KCl 0,1M:

$$\varepsilon_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^- (0,1\text{M})} = 0,3337 - 8,75 \cdot 10^{-5} (t - 25) - 3 \cdot 10^{-6} (t - 25)^2$$

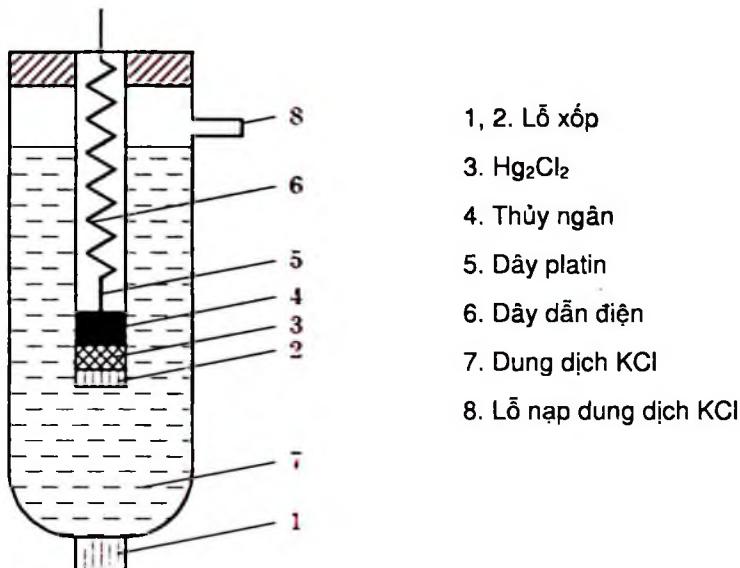
Điện cực calomen với dung dịch KCl 1,0M:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^- (1,0\text{M})} &= 0,2801 - 2,75 \cdot 10^{-4} (t - 25) \\ &\quad - 2,5 \cdot 10^{-6} (t - 25)^2 - 4 \cdot 10^{-9} (t - 25)^3 \end{aligned}$$

Điện cực calomen với dung dịch KCl bão hòa:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^- (\text{bh})} &= 0,2412 - 6,61 \cdot 10^{-4} (t - 25) \\ &\quad - 1,75 \cdot 10^{-6} (t - 25)^2 - 9 \cdot 10^{-9} (t - 25)^3 \end{aligned}$$

Dùng điện cực calomen đặc biệt là điện cực calomen với dung dịch KCl bão hòa rất thuận tiện ở chỗ thể khuếch tán xuất hiện ở biên giới giữa dung dịch cần nghiên cứu với dung dịch KCl trong điện cực không đáng kể, trong nhiều trường hợp có thể bỏ qua. Hình 3.7 trình bày sơ đồ điện cực calomen. Để chế tạo điện cực calomen phải dùng các hóa chất tinh khiết, muối calomen rất khó tan trong dung dịch KCl bão hòa. Vì vậy, trước khi nạp dung dịch KCl bão hòa vào điện cực calomen cần phải khuấy dung dịch KCl với một lượng dư bột Hg_2Cl_2 trong khoảng thời gian dài.



Hình 3.7. Sơ đồ điện cực calomen

3.5.2.2. Điện cực thủy ngân sunfat



Biểu thức biểu diễn thế điện cực của điện cực:

$$\epsilon_{Hg_2SO_4/Hg|SO_4^{2-}} = \epsilon_{Hg_2SO_4/Hg|SO_4^{2-}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{SO_4^{2-}}$$

trong đó: $\epsilon_{Hg_2SO_4/Hg|SO_4^{2-}} = \epsilon_{Hg^{2+}/Hg}^0 + \frac{RT}{2F} \ln T_{Hg_2SO_4}$

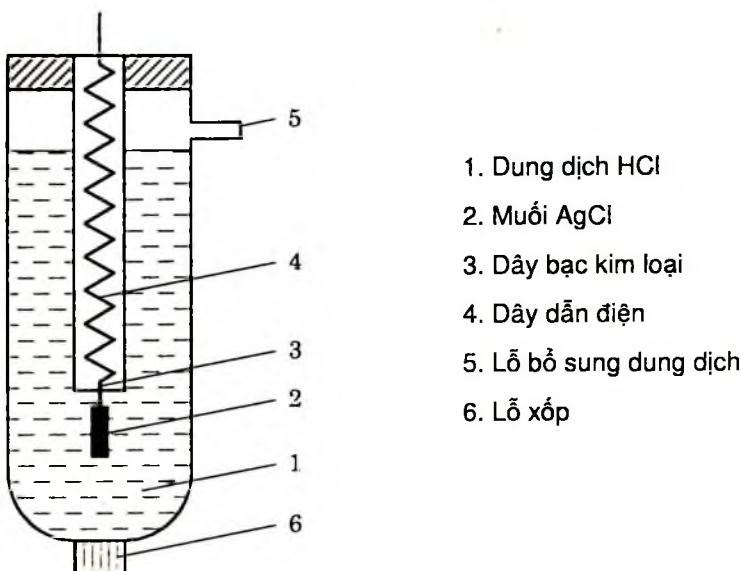
Ở 25°C: $\epsilon_{Hg_2SO_4/Hg|SO_4^{2-}} = 0,6156 - 0,0296 \cdot \lg a_{SO_4^{2-}}$

Điện cực thủy ngân sunfat khác với **điện cực calomen** ở chỗ lớp bột nhão calomen được thay bằng lớp bột nhão thủy ngân sunfat và điện cực được nhúng trong dung dịch axit sunfuric.

3.5.2.3. Điện cực bạc clorua

Sơ đồ điện cực: $\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{Cl}^-$

$$\varepsilon_{\text{AgCl}/\text{Ag.Cl}} = 0,2224 - 0,0592 \cdot \lg a_{\text{Cl}^-}$$



Hình 3.8. Sơ đồ điện cực bạc clorua

Để có được lớp muối bạc clorua phủ lên dây dẫn bạc kim loại, người ta thường phủ bằng phương pháp điện phân với anôt là bạc kim loại, còn catôt là dây dẫn bạc hoặc platin, dung dịch chất điện li là HCl 0,1N trong khoảng thời gian 15 phút, điện thế đặt vào là 2 V, với cường độ dòng điện khoảng 0,02 A.

Để giảm bớt thế khuếch tán người ta dùng điện cực thủy ngân sunfat và điện cực bạc clorua có hoạt độ của anion gần với hoạt độ của anion trong dung dịch cần nghiên cứu. Cũng giống như hệ số nhiệt độ của điện cực calomen, hệ số nhiệt độ của điện cực thủy ngân sunfat và của điện cực bạc clorua đều phụ thuộc vào thành phần của dung dịch. Tuy vậy, điện cực bạc clorua và điện cực thủy ngân sunfat thường được dùng với những dung dịch có nồng độ của anion khác nhau cho nên người ta không đưa ra những công thức biểu diễn thế điện cực của chúng phụ thuộc vào nhiệt độ.

Nói chung, công thức biểu diễn bước nhảy thế giữa điện cực và dung dịch đối với điện cực loại hai được coi như là hàm số phụ thuộc vào hoạt độ của anion (công thức 3.34), anion này có thể cùng với cation kim loại tạo ra hợp chất khó tan:

$$\varepsilon_{MA/M.A^{z-}} = \varepsilon_{MA/M.A^{z-}}^o - \frac{RT}{zF} \ln a_{A^{z-}}$$

Mặt khác, cũng có thể biểu diễn bước nhảy thế giữa điện cực và dung dịch như hàm số phụ thuộc vào hoạt độ của cation kim loại:

$$\varepsilon_{MA/M.A^{z-}} = \varepsilon_{MA/M.A^{z-}}^o - \frac{RT}{zF} \ln T_{MA} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \quad (3.36)$$

Khi nào dùng phương trình (3.36) khi nào dùng phương trình (3.34), thuận tiện hay không thuận tiện tùy thuộc vào hoạt độ của các chất trong dung dịch cần nghiên cứu. Ví dụ có thể dùng điện cực AgCl làm điện cực chỉ thị trong việc chuẩn độ ion Cl⁻ bằng dung dịch AgNO₃, khi nồng độ ion Ag⁺ nhỏ hơn nồng độ ion Cl⁻ người ta dùng phương trình (3.34), khi nồng độ ion Ag⁺ lớn hơn nồng độ ion Cl⁻ người ta dùng phương trình (3.36).

3.5.2.4. Điện cực oxit kim loại

Ví dụ 1: Điện cực thủy ngân oxit: Hg, HgO|OH⁻

Quá trình điện cực: HgO + 2e + H₂O = Hg + 2OH⁻

Biểu thức biểu diễn quá trình điện cực ở 25°C:

$$\varepsilon_{HgO/Hg.OH^-} = \varepsilon_{HgO/Hg.OH^-}^o - 0,0592 \lg a_{OH^-}$$

Ví dụ 2: Điện cực antimон oxit: Sb, Sb₂O₃,|OH⁻

Quá trình điện cực: Sb₂O₃ + 6e + 3H₂O = 2Sb + 6OH⁻

Biểu thức biểu diễn quá trình điện cực ở 25°C:

$$\varepsilon_{Sb_2O_3/Sb.OH^-} = \varepsilon_{Sb_2O_3/Sb.OH^-}^o - 0,0592 \lg a_{OH^-}$$

Hai phương trình biểu diễn hai thế điện cực của hai điện cực oxit kim loại thu được từ phương trình chung biểu diễn thế điện cực trên cơ sở thừa nhận hoạt độ của kim loại, oxit kim loại và của nước là những đại lượng không đổi. Sự thừa nhận này trong thực tế không có ảnh hưởng gì đến độ chính xác của phương trình biểu diễn thế điện cực và thường được dùng rộng rãi trong những trường hợp nồng độ của dung dịch không lớn lắm.

Đối với dung dịch nước ở nhiệt độ không đổi tích số ion của nước là đại lượng không đổi ($K_{H_2O} = a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$), vì vậy có thể viết lại hai phương trình biểu diễn hai thế điện cực đang xét như sau:

$$\varepsilon_{HgO/Hg, OH^-} = \varepsilon_{HgO/Hg, OH^-}^0 - 0,0592 \lg K_{H_2O} + 0,0592 \lg a_{H^+}$$

$$\varepsilon_{Sb_2O_3/Sb, OH^-} = \varepsilon_{Sb_2O_3/Sb, OH^-}^0 - 0,0592 \lg K_{H_2O} + 0,0592 \lg a_{H^+}$$

hoặc: $\varepsilon_{HgO, H^+/Hg} = \varepsilon_{HgO, H^+/Hg}^0 + 0,0592 \lg a_{H^+} = \varepsilon_{HgO, H^+/Hg}^0 + 0,0592 pH$

tương ứng với quá trình điện cực:



và $\varepsilon_{Sb_2O_3, H^+/Sb} = \varepsilon_{Sb_2O_3, H^+/Sb}^0 + 0,0592 \lg a_{H^+} = \varepsilon_{Sb_2O_3, H^+/Sb}^0 + 0,0592 pH$

tương ứng với quá trình điện cực:



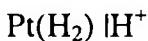
Người ta dùng điện cực oxit kim loại để làm điện cực so sánh trong dung dịch axit và trong dung dịch kiềm bởi vì ion quyết định giá trị của thế điện cực là ion H^+ hoặc ion OH^- . Tuy vậy, chỉ nên dùng điện cực thủy ngân oxit trong dung dịch có pH > 7 vì thủy ngân oxit tan đáng kể trong dung dịch axit và không nên dùng điện cực antimon oxit làm điện cực so sánh vì thành phần của lớp antimon oxit trên bề mặt không ổn định. Điện cực antimon oxit được dùng làm điện cực chỉ thị để xác định gần đúng pH trong môi trường trung tính hoặc trong dung dịch axit vừa phải.

3.5.3. Điện cực khí

Điện cực khí bát kì đều gồm một tấm Pt có diện tích khá lớn (được mạ thêm một lớp Pt dạng bột) hấp phụ chất khí được dùng làm điện cực và được nhúng trong dung dịch chứa ion của chất khí đó.

3.5.3.1. Điện cực khí hiđro

Có thể hình dung điện cực khí hiđro nhờ sơ đồ:



Phương trình biểu diễn quá trình điện cực:



Biểu thức biểu diễn thế điện cực:

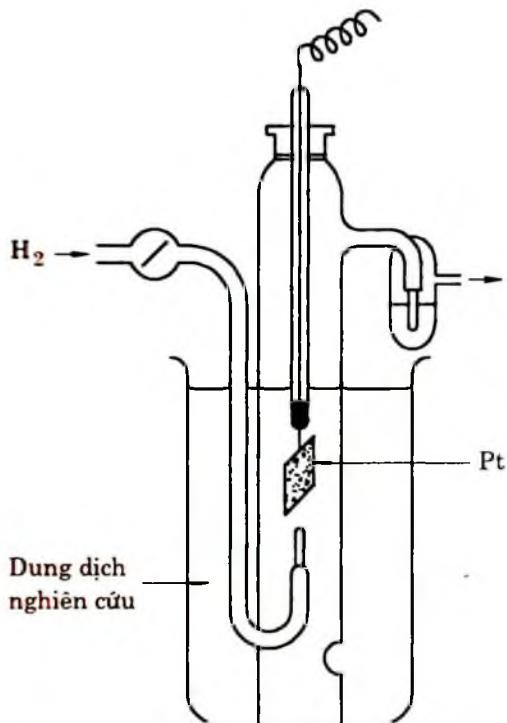
$$\varepsilon_{H^+/H_2} = \varepsilon_{H^+/H_2}^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{p_{H_2}}$$

Hoạt độ ion H^+ và áp suất của khí hiđro quy định giá trị thế điện cực của điện cực khí hiđro.

Theo quy ước $\varepsilon_{H^+/H_2}^o \equiv 0$, vì vậy ở $25^\circ C$ và $p_{H_2} = 1\text{ atm}$:

$$\varepsilon_{H^+/H_2} = 0,0592 \cdot \lg a_{H^+} = -0,0592 \text{ pH}$$

Hình 3.9 trình bày sơ đồ cấu tạo của điện cực khí hiđro. Mặc dù điện cực khí hiđro được dùng làm thang đo để so sánh thế điện cực của các điện cực khác và thế điện cực của điện cực khí hiđro liên hệ trực tiếp với pH, nhưng người ta không dùng điện cực làm điện cực chỉ thị để xác định pH của môi trường bởi vì cấu tạo của điện cực khí hiđro không đơn giản và có một số khó khăn không thể tránh khỏi khi làm việc với điện cực Pt.



Hình 3.9. Sơ đồ cấu tạo điện cực khí hiđro

3.5.3.2. Điện cực khí oxi

Người ta hình dung điện cực khí oxi theo sơ đồ: $\text{Pt}(\text{O}_2)|\text{OH}^-$

Phương trình biểu diễn quá trình điện cực:



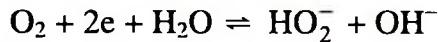
Biểu thức biểu diễn thế điện cực:

$$\epsilon_{O_2/OH^-} = \epsilon_{O_2/OH^-}^o + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}}{a_{OH^-}^4}$$

Đại lượng ϵ_{O_2/OH^-}^o bao gồm cả hoạt độ của H_2O . Ở $25^\circ C$ giá trị của $\epsilon_{O_2/OH^-}^o = 0,401 V$ được tính theo các số liệu nhiệt động lực học, vì vậy ở $25^\circ C$ và $p_{O_2} = 1 atm$ biểu thức biểu diễn thế điện cực của điện cực khí oxi như sau:

$$\epsilon_{O_2/OH^-} = 0,401 - 0,0592 \cdot \lg a_{OH^-}$$

Trong thực tế người ta chưa chế tạo được điện cực khí oxi làm việc đúng như phương trình lí thuyết, bởi vì trong môi trường khí oxi nhất là trong môi trường ẩm ướt, hầu hết các kim loại đều bị oxi hóa, bên cạnh điện cực khí oxi còn có thêm điện cực loại hai (điện cực kim loại oxit). Ngay cả trên bề mặt Pt cũng có màng oxit và vì vậy thế của điện cực đo được không tuân theo đúng phương trình biểu diễn quá trình điện cực của điện cực khí oxi. Theo Berl (1943), ngay cả trường hợp không có màng oxi thì vẫn có một phần khí oxi tham gia vào quá trình:



và biểu thức biểu diễn thế điện cực tương ứng sẽ là:

$$\epsilon_{O_2/HO_2^-.OH^-} = \epsilon_{O_2/HO_2^-.OH^-}^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{O_2}}{a_{HO_2^-} \cdot a_{OH^-}}$$

Ở $25^\circ C$, $\epsilon_{O_2/HO_2^-.OH^-}^o = -0,076 V$, nghĩa là $\epsilon_{O_2/HO_2^-.OH^-}^o \neq \epsilon_{O_2/OH^-}^o$, có lẽ vì vậy mà giá trị của ϵ_{O_2/OH^-}^o thu được bằng thực nghiệm không trùng với giá trị của ϵ_{O_2/OH^-}^o được tính theo những dữ liệu của nhiệt động lực học.

3.5.3.3. Điện cực khí clo

Chế tạo điện cực khí clo theo sơ đồ $Pt(Cl_2)|Cl^-$ trong thực tế cũng là một việc không dễ dàng, trong khi đó phương trình lí thuyết biểu diễn quá trình điện cực lại cũng rất đơn giản: $Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$

Biểu thức biểu diễn thế điện cực là:

$$\epsilon_{Cl_2/Cl^-} = \epsilon_{Cl_2/Cl^-}^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{Cl_2}}{a_{Cl^-}^2}$$

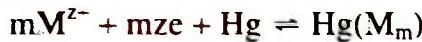
Khó chế tạo điện cực khí clo vì trong dung môi nước khí clo cùng với ion ClO^- và ion ClO_3^- còn tham gia những quá trình điện cực khác. Mặt khác, thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực khí clo ($\varepsilon_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} = 1,358 \text{ V}$) cao hơn thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực khí oxi và của phần lớn các điện cực kim loại, vì vậy rất khó chọn kim loại trơ không tác dụng với khí clo. Chính vì những lí do này mà những giá trị của thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực khí clo thu được bằng thực nghiệm cũng không phù hợp với những số liệu được tính theo các dữ kiện nhiệt động lực học. Mặc dù vậy, bằng những biện pháp nhất định nhiều tác giả cũng đã thu được giá trị thế điện cực của điện cực khí clo trùng với giá trị tính theo lí thuyết.

3.5.4. Điện cực hỗn hổng

Điện cực hỗn hổng là một nửa pin gồm hỗn hổng của kim loại tiếp xúc với dung dịch chứa ion của kim loại đó:



Quá trình điện cực xảy ra theo phương trình:



Thùy ngân đóng vai trò môi trường trơ, ion xác định thế là ion M^{z+} . Thế điện cực của điện cực hỗn hổng tuân theo phương trình sau:

$$\varepsilon_{\text{M}^{z+}/\text{Hg}(\text{M}_m)} = \varepsilon_{\text{M}^{z+}/\text{Hg}(\text{M}_m)}^{\circ} + \frac{RT}{mzF} \ln \frac{a_{\text{M}^{z+}}^m}{a_{\text{Hg}(\text{M}_m)}} \quad (3.37)$$

Thế điện cực của điện cực hỗn hổng không những phụ thuộc vào hoạt độ của ion M^{z+} trong dung dịch mà còn phụ thuộc vào hoạt độ của kim loại trong hỗn hổng. Nếu kim loại trong hỗn hổng ở dạng nguyên tử ($m = 1$) thì phương trình (3.37) trở thành:

$$\varepsilon_{\text{M}^{z+}/\text{Hg}(\text{M})} = \varepsilon_{\text{M}^{z+}/\text{Hg}(\text{M})}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{M}^{z+}}}{a_{\text{Hg}(\text{M})}} \quad (3.38)$$

Nếu thùy ngân tác dụng với kim loại tạo ra hợp chất giữa kim loại M_xHg_y tan trong thùy ngân thì phương trình biểu diễn quá trình điện cực có dạng như sau:



và biểu thức biểu diễn thế điện cực sẽ là:

$$\varepsilon_{M^{z+}/Hg(M_mHg_y)} = \varepsilon_{M^{z+}/Hg(M_mHg_y)}^o + \frac{RT}{xF} \ln \frac{a_{M^{z+}}^x}{a_{Hg(M_mHg_y)}} \quad (3.39)$$

Điện cực hỗn hóng được dùng rộng rãi trong kĩ thuật và trong phòng thí nghiệm. Ví dụ điện cực hỗn hóng cadimi Hg(Cd[12%])|Cd²⁺ được dùng để chế tạo pin chuẩn Weston có sức điện động không thay đổi theo thời gian. Trong công nghiệp hỗn hóng kim loại kiềm là sản phẩm trung gian trong sản xuất clo và kiềm.

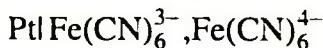
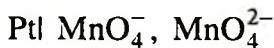
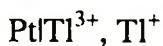
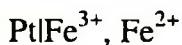
3.5.5. Điện cực oxi hóa - khử

Về nguyên tắc, mọi điện cực đều là điện cực oxi hóa - khử bởi vì một điện cực bất kì đều được hình thành từ một cặp oxi hóa - khử. Tuy vậy, tên gọi điện cực oxi hóa - khử được dùng ở đây có tính chất quy ước: *Điện cực oxi hóa - khử là điện cực trong đó dạng khử và dạng oxi hóa của cặp oxi hóa - khử không phải là chất khí, không phải là kim loại mà đều là ion trong dung dịch hoặc đều là phân tử các chất rắn*. Cũng như điện cực khí trong điện cực oxi hóa - khử có thêm kim loại trơ, thường là Pt, làm nhiệm vụ trao đổi electron và dẫn điện.

Người ta thường phân biệt điện cực oxi hóa - khử đơn giản với điện cực oxi hóa - khử phức tạp.

3.5.5.1. Điện cực oxi hóa - khử đơn giản

Điện cực oxi hóa - khử đơn giản là điện cực trong đó dạng oxi hóa và dạng khử của điện cực chỉ khác nhau mức oxi hóa, không khác nhau thành phần hóa học. Ví dụ:



Nếu kí hiệu hoạt độ của dạng oxi hóa là a_{ox} và hoạt độ của dạng khử là a_{kh} thì biểu thức biểu diễn thế điện cực của điện cực oxi hóa - khử đơn giản tương ứng với quá trình điện cực:



có dạng:

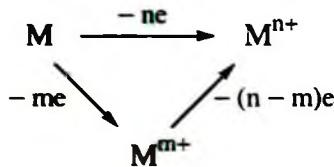
$$\varepsilon_{ox/kh} = \varepsilon_{ox/kh}^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{kh}} \quad (3.40)$$

Phương trình (3.40) cho thấy giá trị thế điện cực của điện cực oxi hóa - khử đơn giản phụ thuộc vào hoạt độ của ion dạng khử và của ion dạng oxi hóa, nghĩa là ion dạng khử và ion dạng oxi hóa đều là những ion xác định thế trong điện cực oxi hóa - khử đơn giản.

Nếu nguyên tố hóa học có nhiều số oxi hóa khác nhau thì đối với nguyên tố hóa học đó có thể có một số cặp oxi hóa - khử khác nhau tương ứng với những số oxi hóa khác nhau. Ví dụ Fe có thể ở ba số oxi hóa khác nhau là Fe , Fe^{2+} và Fe^{3+} , như vậy có thể có ba cặp oxi hóa - khử như sau:



Theo quy tắc Luter, người ta tính được thế điện cực của một trong ba cặp oxi hóa - khử trên cơ sở đã biết được thế điện cực của hai cặp oxi hóa - khử còn lại theo sơ đồ của chu trình:



Từ chu trình suy ra:

$$n\epsilon_{\text{M}^{n+}}^{\circ} = m\epsilon_{\text{M}^{m+}}^{\circ} + (n-m)\epsilon_{\text{M}^{n+}}^{\circ}$$

Ví dụ: Ion Fe^{3+} không thể tồn tại trong môi trường axit với sự có mặt của kim loại Fe vì vậy không thể xác định trực tiếp thế điện cực của điện cực $\text{Fe}|\text{Fe}^{3+}$ bằng thực nghiệm; tuy vậy có thể tính được thế điện cực của điện cực $\text{Fe}|\text{Fe}^{3+}$ bằng những giá trị thế điện cực của điện cực $\text{Fe}|\text{Fe}^{2+}$ và thế điện cực của điện cực $\text{Pt}|\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ trực tiếp đo được bằng thực nghiệm:

$$\epsilon_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}}^{\circ} = \frac{2\epsilon_{\text{Fe}^{2-}|\text{Fe}}^{\circ} + \epsilon_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^{\circ}}{3} = \frac{-2.044 + 0.771}{3} = -0.0363 \text{ V}$$

3.5.5.1. Điện cực oxi hóa - khử phức tạp

Điện cực oxi hóa - khử phức tạp là điện cực trong đó dạng oxi hóa và dạng khử của điện cực không những khác nhau về số oxi hóa mà còn khác nhau về thành phần hóa học, ion H^+ và phân tử H_2O thường tham gia vào quá trình điện cực. Ví dụ: điện cực $\text{Pt}|\text{MnO}_4^-$, H^+ , Mn^{2+} làm việc theo phương trình:



Biểu thức biểu diễn thế điện cực của điện cực làm việc theo phương trình như sau:

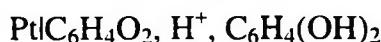
$$\varepsilon_{\text{MnO}_4^-.H^+/\text{Mn}^{2+}} = \varepsilon_{\text{MnO}_4^-.H^+/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^4}$$

hoặc

$$\varepsilon_{\text{MnO}_4^-.H^+/\text{Mn}^{2+}} = \varepsilon_{\text{MnO}_4^-.H^+/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{MnO}_4^-}}{a_{\text{Mn}^{2+}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^4} + \frac{8RT}{5F} \ln a_{\text{H}^+}$$

Như vậy, không những hoạt độ của ion dạng khử, hoạt độ của ion dạng oxi hóa mà pH của môi trường cũng quy định giá trị thế điện cực của điện cực oxi hóa - khử phức tạp.

Có thể nêu thêm điện cực quinon - hiđroquinon:



Quá trình điện cực:



Biểu thức biểu diễn thế điện cực:

$$\varepsilon_{\text{qn},\text{H}^+/\text{hqn}} = \varepsilon_{\text{qn},\text{H}^+/\text{hqn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{qn}} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{hqn}}}$$

hoặc

$$\varepsilon_{\text{qn},\text{H}^+/\text{hqn}} = \varepsilon_{\text{qn},\text{H}^+/\text{hqn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{qn}}}{a_{\text{hqn}}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$

Ở đây: a_{qn} là hoạt độ của quinon còn a_{hqn} là hoạt độ của hiđroquinon.

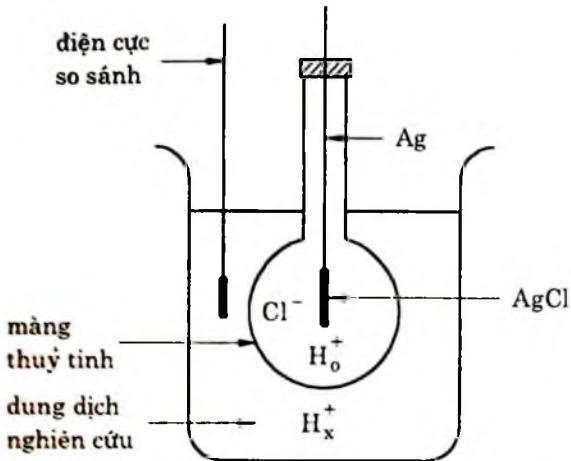
Việc nghiên cứu thế điện cực của điện cực phức tạp phụ thuộc vào pH của môi trường cho phép chúng ta hiểu được bản chất của quá trình xảy ra ở điện cực, trên cơ sở này người ta dùng điện cực oxi hóa - khử phức tạp làm điện cực chỉ thị trong việc xác định pH của môi trường trong dung dịch cần nghiên cứu. Thông thường người ta dùng điện cực quinon - hiđroquinon với lượng của quinon và của hiđroquinon tương đương nhau.

3.5.6. Điện cực thủy tinh

Hình 3.10 trình bày sơ đồ cấu tạo của điện cực thủy tinh và hệ điện hóa có một điện cực là điện cực thủy tinh.

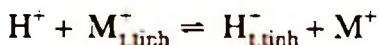
Điện cực thủy tinh gồm một hình cầu được làm bằng màng mỏng thủy tinh. Phía trong hình cầu là dung dịch điện li có nồng độ chuẩn (thường là dung dịch HCl có pH không đổi (hoạt độ $a_{H_0^+}$ không đổi))

và một điện cực loại hai (ở đây là điện cực Ag, $\text{AgCl}|\text{Cl}^-$), bề mặt phía ngoài hình cầu tiếp xúc với dung dịch cần nghiên cứu (dung dịch cần nghiên cứu có hoạt độ $a_{H_x^+}$).



Hình 3.10. Sơ đồ cấu tạo điện cực thủy tinh

Khi bề mặt màng thủy tinh tiếp xúc với dung dịch cần nghiên cứu, sự trao đổi ion xảy ra ở bề mặt màng thủy tinh tiếp xúc với bề mặt của dung dịch. Ion H^+ trong dung dịch chiếm vị trí của ion kim loại kiềm $M_{t,tinh}^+$ trên bề mặt màng thủy tinh trở thành ion $H_{t,tinh}^+$ trên bề mặt thủy tinh, đồng thời ion kim loại kiềm M^+ rời bề mặt màng thủy tinh đi vào dung dịch. Có thể hình dung những điều vừa trình bày bằng sơ đồ sau:



Khi màng thủy tinh cân bằng với dung dịch cần nghiên cứu, thế điện hóa học $\mu_{H_{t,tinh}}^*$ của ion hidro trên bề mặt màng thủy tinh bằng thế điện hóa học $\mu_{H^+}^*$ của ion hidro trong dung dịch cần nghiên cứu: $\mu_{H_{t,tinh}}^* = \mu_{H^+}^*$

Thay

$$\mu_{H_{t,tinh}}^* = \mu_{H_{t,tinh}}^\circ + RT \ln a_{H_{t,tinh}} + F\Phi_{t,tinh}$$

$$\mu_{H^+}^* = \mu_{H^+}^\circ + RT \ln a_{H^+} + F\Phi_{d,dich}$$

vào biểu thức $\mu_{H_{t,tinh}}^* = \mu_{H^+}^*$ chúng ta được biểu thức biểu diễn bước nhảy thế giữa bề mặt thủy tinh và dung dịch cần nghiên cứu:

$$\Phi_{t,tinh} - \Phi_{d,dich} = g_{t,tinh} = g_{t,tinh}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{a_{H_{t,tinh}}^+} \quad (3.42)$$

và biểu thức biểu diễn thế điện cực của điện cực thủy tinh:

$$\Phi_{t,tinh} = \varepsilon_{t,tinh}^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{a_{H_{t,tinh}^+}} \quad (3.43)$$

Cân lưu ý electron không tham gia vào sơ đồ biểu diễn quá trình điện cực của điện cực thủy tinh.

Đặc trưng cho trạng thái cân bằng của quá trình trao đổi ion là hằng số trao đổi $K_{tr,đổi}$ của quá trình: $H^+ + M_{t,tinh}^+ \rightleftharpoons H_{t,tinh}^+ + M^+$:

$$K_{tr,đổi} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{M_{t,tinh}^+}}{a_{H_{t,tinh}^+} \cdot a_{M^+}} \quad (3.44)$$

a_{H^+} là hoạt độ của ion hiđro trong dung dịch.

a_{M^+} là hoạt độ của ion kim loại trong dung dịch.

$a_{H_{t,tinh}^+}$ là hoạt độ của ion hiđro trên bề mặt màng thủy tinh.

$a_{M_{t,tinh}^+}$ là hoạt độ của ion kim loại trên bề mặt màng thủy tinh.

Tất cả các giá trị của các hoạt độ đều ở trạng thái cân bằng.

Đại lượng $K_{tr,đổi}$ phụ thuộc vào bản chất của từng loại thủy tinh cụ thể và vào nhiệt độ. Thực nghiệm cho biết đối với thủy tinh thường và ở nhiệt độ từ 20 đến $25^\circ C$, giá trị của $K_{tr,đổi}$ nằm trong khoảng từ 10^{-10} đến 10^{-14} .

Vì số vị trí a của ion kim loại trên bề mặt màng thủy tinh được chế tạo từ một loại thủy tinh nhất định dành cho ion $M_{t,tinh}^+$ và $H_{t,tinh}^+$ là đại lượng không đổi:

$$a_{H_{t,tinh}^+} + a_{M_{t,tinh}^+} = a \quad (3.45)$$

cho nên sau khi thay $a_{M_{t,tinh}^+} = a - a_{H_{t,tinh}^+}$ vào (3.44) có thể suy ra:

$$\frac{a_{H^+}}{a_{H_{t,tinh}^+}} = \frac{a_{H^+} + K_{tr,đổi} \cdot a_{M^+}}{a} \quad (3.46)$$

Thay (3.46) vào (3.43) chúng ta được phương trình biểu diễn thế điện cực của điện cực thủy tinh được chế tạo từ một loại thủy tinh nhất định:

$$\varepsilon_{t,tinh} = \varepsilon_{t,tinh}^o - \frac{RT}{F} \ln a + \frac{RT}{F} \ln(a_{H^+} + K_{tr,doi} \cdot a_{M^+})$$

hoặc

$$\varepsilon_{t,tinh} = \varepsilon_{t,tinh}^* + \frac{RT}{F} \ln(a_{H^+} + K_{tr,doi} \cdot a_{M^+}) \quad (3.47)$$

Ở đây $\varepsilon_{t,tinh}^* = \varepsilon_{t,tinh}^o - \frac{RT}{F} \ln a$ đặc trưng cho bề mặt của màng mỏng thùy tinh được chế tạo từ một loại thùy tinh nhất định.

Phương trình (3.47) cho thấy hoạt độ a_{H^+} của ion hidro và hoạt độ a_{M^+} của ion kim loại trong dung dịch cần nghiên cứu quy định giá trị thế điện cực của điện cực thùy tinh.

Khi $a_{H^+} > K_{tr,doi} \cdot a_{M^+}$ phương trình (3.48) trở thành:

$$\varepsilon_{t,tinh} = \varepsilon_{t,tinh}^* + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = \varepsilon_{t,tinh}^* - 2,303 \frac{RT}{F} \text{pH} \quad (3.48)$$

Như vậy, khi $a_{H^+} \gg K_{tr,doi} \cdot a_{M^+}$ có thể dùng điện cực thùy tinh làm điện cực chỉ thị xác định pH của môi trường.

Khi $a_{H^+} \ll K_{tr,doi} \cdot a_{M^+}$ phương trình (3.47) trở thành:

$$\varepsilon_{t,tinh} = \varepsilon_{t,tinh}^{**} + \frac{RT}{F} \ln a_{M^+} \quad (3.49)$$

Ở đây $\varepsilon_{t,tinh}^{**} = \varepsilon_{t,tinh}^* + \frac{RT}{F} \ln K_{tr,doi}$

nghĩa là trong môi trường $a_{H^+} \ll K_{tr,doi} \cdot a_{M^+}$ thế điện cực của điện cực thùy tinh phụ thuộc vào hoạt độ của ion kim loại kiềm tương ứng, lúc này có thể dùng điện cực thùy tinh làm điện cực chỉ thị để xác định hoạt độ của ion kim loại kiềm.

Nếu dung dịch kiềm là nguồn cung cấp cation M^+ duy nhất thì:

$$a_{M^+} = a_{OH^-}$$

Vì $a_{OH^-} \cdot a_{H^+} = K_{H_2O}$ cho nên đổi với dung dịch kiềm phương trình (3.49) trở thành:

$$\varepsilon_{t,tinh} = \varepsilon_{t,tinh}^{**} + \frac{RT}{F} \ln a_{OH^-} = \varepsilon_{t,tinh}^{**} + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{H_2O}}{a_{H^+}}$$

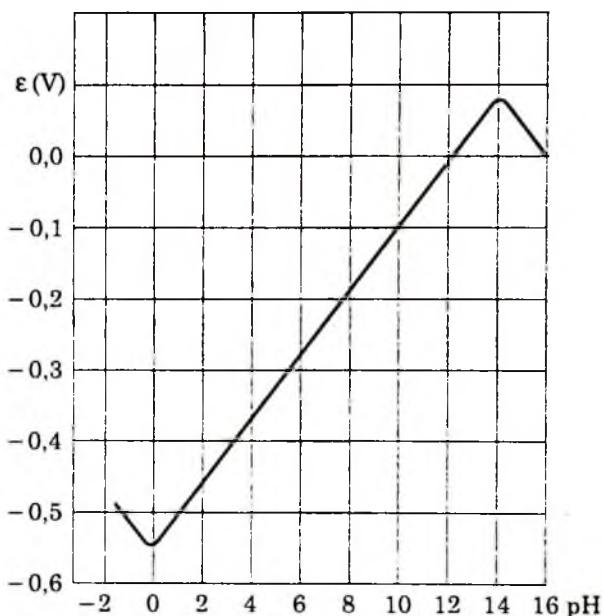
hoặc

$$\varepsilon_{t,tinh} = \varepsilon_{t,tinh}^{***} - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = \varepsilon_{t,tinh}^{***} + 2,303 \frac{RT}{F} \text{pH} \quad (3.50)$$

Ở đây: $\varepsilon_{t,tinh}^{***} = \varepsilon_{t,tinh}^{**} + \frac{RT}{F} \ln K_{H_2O}$

Từ phương trình (3.48) và phương trình (3.50) suy ra thế điện cực của điện cực thùy tinh trong môi trường kiềm cũng như trong môi trường axit đều phụ thuộc tuyến tính vào pH của môi trường. Điện cực thùy tinh có thế điện cực tiêu chuẩn $\varepsilon_{t,tinh}^*$ và thế điện cực tiêu chuẩn $\varepsilon_{t,tinh}^{***}$ riêng cho từng miền của dung dịch, độ dốc của đường thẳng ε - pH trong miền axit và trong miền kiềm có giá trị tuyệt đối như nhau nhưng khác dấu.

Sự thay đổi dấu của độ dốc đường thẳng ε - pH được thể hiện trên đường cong có điểm cực đại (hình 3.11). Vị trí của điểm cực đại phụ thuộc vào tính chất của thùy tinh được chọn dùng làm màng thùy tinh và được thể hiện ở hằng số trao đổi $K_{tr,doi}$.



Hình 3.11. Thế điện cực của điện cực thùy tinh phụ thuộc vào pH của dung dịch

Để đo giá trị thế điện cực của điện cực thùy tinh người ta chế tạo thùy tinh thành màng thùy tinh mỏng hình cầu như đã trình bày ở hình 3.9. Sự trao đổi ion H^- giữa bề mặt của màng thùy tinh với hai dung dịch hai phía quy định hai bước nhảy thế ở hai phía của màng thùy tinh, tuy vậy bước nhảy thế giữa bề mặt bên trong của màng thùy tinh với dung dịch là đại lượng không đổi bởi vì dung dịch

bên trong có pH không đổi, còn bước nhảy thế giữa bì mặt bên ngoài của màng thùy tinh tiếp xúc với dung dịch nghiên cứu thay đổi theo pH của dung dịch nghiên cứu. Như vậy, thực chất thế điện cực của điện cực thùy tinh là hiệu số hai bước nhảy thế ở hai bì mặt của hai màng thùy tinh tiếp xúc với hai dung dịch có pH khác nhau. Nếu hai bì mặt của màng thùy tinh như nhau một cách lí tưởng thì khi pH của hai dung dịch như nhau, hiệu số hai bước nhảy thế phải bằng 0. Trong thực tế điều này không xảy ra vì hai bước nhảy thế ở hai bì mặt của màng thùy tinh bao giờ cũng khác nhau một đại lượng do cấu tạo của bì mặt thùy tinh hai bên không như nhau, đại lượng này được gọi là **thế bắt đổi xứng** của điện cực thùy tinh và được gộp chung với thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực thùy tinh.

3.6. Phân loại pin

Ghép hai điện cực bất kì với nhau sẽ được một pin.

Dựa vào cơ chế hoạt động của pin người ta phân biệt ba loại pin: Pin vật lí, pin nồng độ và pin hóa học.

3.6.1. Pin vật lí

3.6.1.1. Pin trọng lực

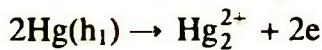
Pin trọng lực gồm hai điện cực được chế tạo từ một kim loại ở trạng thái lỏng nhưng có độ cao khác nhau cùng tiếp xúc với dung dịch chứa ion kim loại đó.

Ví dụ: Pin gồm hai điện cực bằng Hg. Điện cực Hg bên trái có độ cao h_1 và điện cực bên phải có độ cao h_2 ($h_1 > h_2$). Hai điện cực cùng tiếp xúc với dung dịch muối Hg_2A .

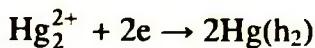
Sơ đồ pin: $Hg(h_1) | Hg_2Al | Hg(h_2)$

Điện cực $Hg(h_1)$ có năng lượng tự do lớn hơn so với điện cực $Hg(h_2)$.

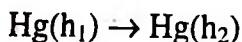
Để giảm chiều cao Hg ở điện cực h_1 bị oxi hóa thành ion Hg_2^{2+} :



Để tăng chiều cao Hg ở điện cực h_2 , ion Hg_2^{2+} trong dung dịch muối Hg_2A bị khử thành Hg:



Pin trọng lực $Hg(h_1) | Hg_2Al | Hg(h_2)$ hoạt động nhờ sự chuyển Hg từ điện cực có chiều cao lớn hơn sang điện cực có chiều cao nhỏ hơn:



Pin hoạt động cho đến khi chiều cao của hai điện cực bằng nhau. Cơ năng của hệ chuyển thành điện năng nhờ phản ứng điện hóa. Sức điện động của pin trọng lực phụ thuộc vào số Δh . Sức điện động của pin trọng lực rất nhỏ. Một số giá trị của sức điện động của pin $\text{Hg(h}_1\text{)}|\text{Hg}_2\text{Al}|\text{Hg(h}_2\text{)}$ được tính theo lí thuyết và thực nghiệm như sau:

Δh (cm)	32	46	113
$E_{\text{lí thuyết}} \cdot 10^6$ V	7,2	9,3	22,9
$E_{\text{thực nghiệm}} \cdot 10^6$ V	7,4	10,5	21,0

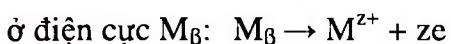
Mặc dù pin trọng lực không có ý nghĩa thực tiễn nhưng những giá trị của sức điện động E tính theo lí thuyết và thực nghiệm khá phù hợp với nhau chứng tỏ cơ sở lí thuyết của pin trọng lực đúng.

3.6.1.2. Pin thù hình

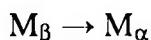
Pin thù hình có hai điện cực được chế tạo từ một kim loại M nhưng ở hai dạng thù hình M_α và M_β khác nhau. Hai điện cực cùng tiếp xúc với dung dịch MA . Sơ đồ pin thù hình được biểu diễn như sau:



Giả thiết ở nhiệt độ đang xét dạng thù hình M_β là dạng hình thù không bền. Kim loại M ở dạng thù hình M_β không bền có năng lượng tự do lớn hơn so với năng lượng tự do của kim loại M ở dạng thù hình M_α bền. Dạng thù hình M_β chuyển sang dạng thù hình M_α gây ra dòng điện nhờ các quá trình điện cực sau:



Phản ứng xảy ra trong pin khi hoạt động:



Từ hiệu ứng năng lượng của quá trình chuyển hóa thù hình có thể tính được sức điện động của pin thù hình và ngược lại, nếu đo được sức điện động của pin thù hình có thể tìm được hiệu ứng năng lượng của quá trình chuyển hóa thù hình.

Trong những điều kiện nhất định có thể dùng pin thù hình để xác định nhiệt độ chuyển hóa thù hình. Nếu nâng nhiệt độ của pin tới nhiệt độ tại đó dạng thù hình M_α và dạng thù hình M_β chuyển hóa lẫn nhau và cân bằng với nhau thì sức điện động của pin bằng không.

Sức điện động của pin gồm hai điện cực kim loại cùng một dạng thù hình cũng có thể xuất hiện vì hai điện cực không như nhau do kích thước không như nhau, hạt tinh thể không như nhau, gia công cơ khí khác nhau ...

Sức điện động của pin phù hợp tuy nhỏ nhưng rất quan trọng, khi nghiên cứu vẫn đề ăn mòn kim loại cần phải chú ý đến pin thù hình.

3.6.2. Pin nồng độ

Pin nồng độ có hai điện cực giống nhau về thành phần hóa học, trạng thái vật lí và quá trình điện cực nhưng khác nhau về thành phần khói lượng.

3.6.2.1. Pin nồng độ loại một

Hai điện cực của pin khác nhau về thành phần khói lượng của pha kim loại.

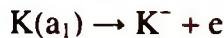
Ví dụ 1: Pin gồm hai điện cực hỗn hổng với thành phần khác nhau:



a_1 a_2

Giả thiết $a_1 > a_2$. Pin hoạt động nhờ quá trình giảm a_1 đồng thời tăng a_2 .

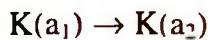
Để giảm a_1 ở điện cực bên trái có quá trình:



Để tăng a_2 ở điện cực bên phải có quá trình:



K di chuyển từ điện cực bên trái sang điện cực bên phải nhờ quá trình phản ứng xảy ra trong pin:



Thế điện cực của điện cực bên trái:

$$\varepsilon_{K^-/Hg(K)(a_1)} = \varepsilon_{K^+/Hg(K)(a_1)}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{K^+}}{a_1}$$

Thế điện cực của điện cực bên phải:

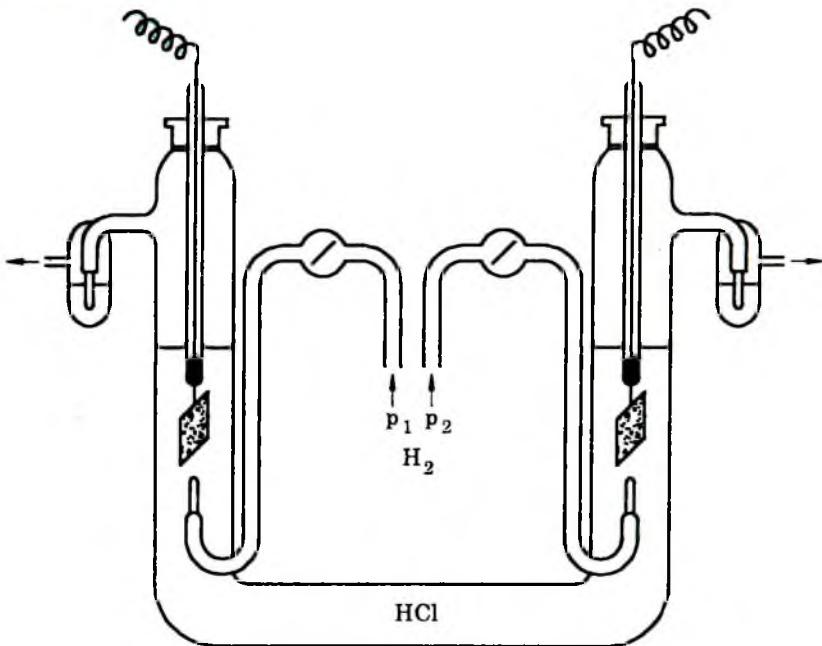
$$\varepsilon_{K^+/Hg(K)(a_2)} = \varepsilon_{K^+/Hg(K)(a_2)}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{K^+}}{a_2}$$

Điện cực bên trái là điện cực âm, vì vậy sức điện động của pin:

$$E = \varepsilon_{K^+/Hg(K)(a_2)} - \varepsilon_{K^+/Hg(K)(a_1)} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (3.51)$$

Pin hoạt động cho đến khi hoạt độ của K trong hai hỗn hóng được dùng làm hai điện cực bằng nhau.

Ví dụ 2: Pin gồm hai điện cực khí hiđro với áp suất khí hiđro p_1 và p_2 khác nhau cùng tiếp xúc với một dung dịch HCl (hình 3.12).

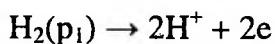


Hình 3.12. Sơ đồ pin hai điện cực khí hiđro có áp suất khác nhau

Sơ đồ pin: $Pt(H_2, p_1) | HCl | Pt(H_2, p_2)$

Giả thiết $p_1 > p_2$. Pin sinh ra dòng điện nhờ giảm áp suất p_1 ở điện cực bên trái và tăng áp suất p_2 ở điện cực bên phải.

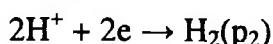
Quá trình điện cực ở điện cực bên trái:



Thể điện cực của điện cực bên trái:

$$\varepsilon_{H^+/H_2(p_1)} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{p_1}$$

Quá trình điện cực ở điện cực bên phải:



Thể điện cực của điện cực bên phải:

$$\varepsilon_{H^+/H_2(p_2)} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{p_2}$$

Điện cực bên trái là điện cực dương. Sức điện động của pin:

$$E = \varepsilon_{H^+/H_2(p_2)} - \varepsilon_{H^+/H_2(p_1)} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (3.53)$$

Ví dụ 3: Pin gồm hai điện cực khí clo với áp suất clo p_1 và p_2 khác nhau cùng tiếp xúc với dung dịch HCl.

Sơ đồ pin: Pt(Cl₂, p₁) | HCl | Pt(Cl₂, p₂)

Giả thiết $p_1 > p_2$. Pin sinh ra dòng điện nhờ giảm áp suất p_1 ở điện cực bên trái và tăng áp suất p_2 ở điện cực bên phải.

Quá trình điện cực ở điện cực bên trái:



Thể điện cực của điện cực bên trái:

$$\varepsilon_{Cl_2(p_1)/Cl^-} = \varepsilon_{Cl_2/Cl^-}^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_1}{a_{Cl^-}^2}$$

Quá trình điện cực ở điện cực bên phải:



Thể điện cực của điện cực bên phải:

$$\varepsilon_{Cl_2(p_2)/Cl^-} = \varepsilon_{Cl_2/Cl^-}^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_2}{a_{Cl^-}^2}$$

Điện cực bên trái là điện cực dương. Sức điện động của pin:

$$E = \varepsilon_{Cl_2(p_1)/Cl^-} - \varepsilon_{Cl_2(p_2)/Cl^-} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (3.54)$$

3.6.2.2. Pin nồng độ loại hai

Hai điện cực của pin có hai pha lỏng khác nhau về thành phần khối lượng.

Tùy theo ion xác định thể là cation hay anion người ta phân biệt pin nồng độ loại hai cation và pin nồng độ loại hai anion.

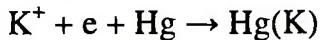
a) Pin nồng độ loại hai cation

Sơ đồ pin: $\text{Hg(K)}|\text{KCl}(a_1):\text{KCl}(a_2)|\text{Hg(K)}$

Đường vạch không liền nét là kí hiệu pin có sự di chuyển ion từ dung dịch này sang dung dịch kia, thế khuếch tán E_D giữa hai pha lỏng chưa bị loại bỏ, a_1 và a_2 là hoạt độ của KCl trong hai pha lỏng chứa hai điện cực hỗn hổng Hg(K), hai điện cực hỗn hổng giống nhau hoàn toàn.

Giả thiết $a_1 > a_2$. Khi đóng mạch, pin sinh ra dòng điện bằng cách giảm a_1 đồng thời tăng a_2 nhờ hai quá trình điện cực ở hai điện cực và sự khuếch tán chất điện li từ dung dịch này sang dung dịch kia.

Ở điện cực bên trái (catôt) ion K^+ có khuynh hướng đến điện cực nhận electron thành kim loại K với sự có mặt của Hg tạo ra hỗn hổng:



Bề mặt điện cực bên trái dư điện tích dương.

Ở điện cực bên phải (anôt) kim loại K trong hỗn hổng có khuynh hướng chuyển thành ion K^+ đi vào dung dịch và để electron lại trên bề mặt điện cực:

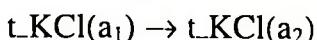


Bề mặt điện cực bên phải dư điện tích âm.

Nếu đóng mạch thì electron sẽ di chuyển theo dây dẫn ở mạch ngoài tạo ra dòng điện từ điện cực bên trái sang điện cực bên phải. Nếu điện lượng do pin sinh ra bằng $1F$ thì kết quả của quá trình điện cực dẫn đến nồng độ K^+ trong catolit (dung dịch xung quanh điện cực bên trái) giảm 1 đương lượng đồng thời nồng độ ion K^+ trong anolit (dung dịch xung quanh điện cực bên phải) tăng 1 đương lượng.

Electron dẫn điện ở mạch ngoài, còn ion K^+ và ion Cl^- dẫn điện ở mạch trong. Để vận chuyển $1F$ điện lượng ở mạch trong cần t_+ đương lượng ion K^+ và t_- đương lượng ion Cl^- . Vì vận chuyển $1F$ điện lượng ở mạch trong mà t_+ đương lượng ion K^+ di chuyển từ anolit sang catolit và t_- đương lượng ion Cl^- di chuyển từ catolit sang anolit.

Kết quả của quá trình catôt cùng với quá trình anôt và sự di chuyển K^+ từ anolit sang catolit đồng thời di chuyển Cl^- từ catolit sang anolit kèm theo sự vận chuyển $1F$ điện lượng trong mạch pin là: ở vùng catolit giảm t_- đương lượng KCl còn ở vùng anolit tăng t_- đương lượng KCl:



Độ giảm thế đẳng áp (công có ích) của phản ứng bằng:

$$FE = -\Delta G = -t_- \left[(\mu_{KCl}^\circ + RT \ln a_2) - (\mu_{KCl}^\circ + RT \ln a_1) \right] \quad (3.54)$$

Ở đây: E là sức điện động của pin đang xét.

Suy ra biểu thức biểu diễn sức điện động của pin nồng độ loại hai cation:

$$E = t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (3.55)$$

Thay $a_1 = a_{\pm KCl(1)}^2$, $a_2 = a_{\pm KCl(2)}^2$, khi đó:

$$E = 2t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm KCl(1)}^2}{a_{\pm KCl(2)}^2} \quad (3.56)$$

Vì $2t_- = \frac{2V}{U+V} = \frac{U+V - U+V}{U+V} = 1 + \frac{V-U}{U+V}$

cho nên có thể viết lại (3.56):

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm KCl(1)}}{a_{\pm KCl(2)}} + \frac{V-U}{U+V} \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm KCl(1)}}{a_{\pm KCl(2)}} \quad (3.57)$$

Nếu dùng cầu muối loại bỏ thế khuếch tán giữa hai dung dịch thì sơ đồ pin có dạng như sau:



Sức điện động của pin nồng độ không có thế khuếch tán:

$$E^* = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{K^-(1)}}{a_{K^-(2)}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm KCl(1)}}{a_{\pm KCl(2)}} \quad (3.58)$$

Phương trình (3.37) và phương trình (3.38) khác nhau đại lượng:

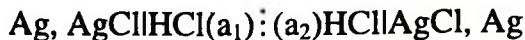
$$E_D = \frac{V-U}{U+V} \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm KCl(1)}}{a_{\pm KCl(2)}} \quad (3.59)$$

E_D là thế khuếch tán.

Phương trình (3.59) là phương trình cơ sở lý thuyết cho việc dùng những chất điện li có $u \approx v$ để làm cầu muối loại bỏ thế khuếch tán trong những mạch pin có sự di chuyển ion khi pin hoạt động.

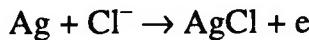
b) Pin nồng độ loại hai anion

Ví dụ: Pin gồm hai điện cực bạc clorua tiếp xúc với hai dung dịch HCl lần lượt với hoạt độ a_1 và a_2 :



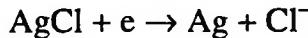
Giả thiết $a_1 > a_2$. Khi đóng mạch, pin sinh ra dòng điện bằng cách giảm a_1 đồng thời tăng a_2 nhờ hai quá trình điện cực ở hai điện cực và sự khuếch tán chất điện li từ dung dịch này sang dung dịch kia.

Ở điện cực bên trái (anôt) Ag có khuynh hướng để lại electron trên bề mặt điện cực trở thành ion Ag^+ đồng thời ion Cl^- trong dung dịch đến điện cực tác dụng với ion Ag^+ tạo ra AgCl :



Bề mặt điện cực bên trái dư điện tích âm.

Ở điện cực bên phải (catôt) AgCl có khuynh hướng nhận electron điện cực biến thành Ag đồng thời ion Cl^- sau khi rời tinh thể AgCl đi vào dung dịch:

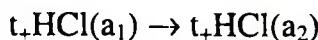


Bề mặt điện cực bên phải dư điện tích dương.

Nếu đóng mạch thì electron sẽ di chuyển theo dây dẫn ở mạch ngoài tạo ra dòng điện từ điện cực bên phải sang điện cực bên trái. Nếu điện lượng do pin sinh ra bằng 1F thì nồng độ Cl^- trong anolit (dung dịch xung quanh điện cực bên trái) giảm 1 đơn vị đồng thời nồng độ ion Cl^- trong catolit (dung dịch xung quanh điện cực bên phải) tăng 1 đơn vị.

Electron dẫn điện ở mạch ngoài, còn ion H^+ và ion Cl^- dẫn điện ở mạch trong. Để vận chuyển 1F điện lượng ở mạch trong cần t_+ đơn vị ion H^+ và t_- đơn vị ion Cl^- . Vì vận chuyển 1F điện lượng ở mạch trong cho nên có t_+ đơn vị ion H^+ di chuyển từ anolit sang catolit và t_- đơn vị ion Cl^- di chuyển từ catolit sang anolit.

Kết quả của hai quá trình điện cực ở hai điện cực và sự di chuyển H^+ từ anolit sang catôt cùng với di chuyển Cl^- từ catolit sang anolit để vận chuyển 1F điện lượng trong mạch pin là: ở vùng anolit giảm t_+ đơn vị HCl còn ở vùng anolit tăng t_- đơn vị HCl:



Độ giảm thế đắng áp (công có ích) của phản ứng bằng:

$$FE = -\Delta G = -t_+ \left[(\mu_{HCl}^o + RT \ln a_2) - (\mu_{HCl}^o + RT \ln a_1) \right] \quad (3.60)$$

Ở đây E là sức điện động của pin đang xét.

Từ (3.60) suy ra biểu thức biểu diễn sức điện động của pin nồng độ loại hai anion:

$$E = t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (3.61)$$

Thay $a_1 = a_{\pm HCl(1)}^2$, $a_2 = a_{\pm HCl(2)}^2$. Khi đó:

$$E = 2t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm HCl(1)}}{a_{\pm HCl(2)}} \quad (3.62)$$

Vì $2t_+ = \frac{2V}{U+V} = \frac{U+V-U+V}{U+V} = 1 + \frac{V-U}{U+V}$

cho nên có thể viết lại (3.62):

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm HCl(1)}}{a_{\pm HCl(2)}} + \frac{V-U}{U+V} \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm HCl(1)}}{a_{\pm HCl(2)}} \quad (3.63)$$

Nếu dùng cầu muối loại bỏ thế khuếch giữa hai dung dịch thì sơ đồ pin có dạng như sau:



Sức điện động của pin nồng độ không có thế khuếch tán:

$$E^* = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl^-(1)}}{a_{Cl^-(2)}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm HCl(1)}}{a_{\pm HCl(2)}} \quad (3.64)$$

Phương trình (3.63) và phương trình (3.64) khác nhau đại lượng:

$$E_D = \frac{V-U}{U+V} \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm HCl(1)}}{a_{\pm HCl(2)}} \quad (3.65)$$

E_D là thế khuếch tán.

Trong các biểu thức biểu diễn sức điện động của pin nồng độ chỉ có số hạng phản ánh ảnh hưởng của nồng độ những chất có mặt trong phản ứng đối với sức

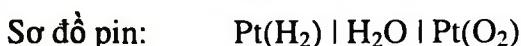
điện động, không có số hạng biểu diễn sức điện động tiêu chuẩn bởi vì hai điện cực của pin thuộc cùng một loại.

3.6.3. Pin hóa học

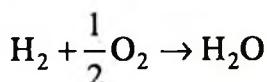
Pin hóa học có hai điện cực khác nhau về chất và khác nhau về lượng. Người ta phân biệt pin hóa học đơn giản và pin hóa học phức tạp. Trong pin hóa học đơn giản một điện cực có ion xác định thế là cation và một điện cực có ion xác định thế là anion. Pin hóa học phức tạp không có những tính chất này.

3.6.3.1. Pin hóa học đơn giản

Ví dụ 1. Pin hiđro oxi:



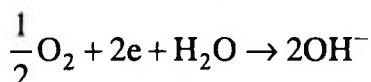
Nguồn năng lượng của pin là hóa năng của phản ứng:



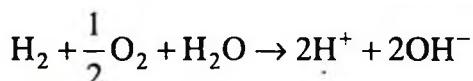
ở điện cực hiđro có quá trình anôt:



ở điện cực oxi có quá trình catôt:



Kết hợp hai quá trình điện cực sẽ được phản ứng xảy ra trong pin khi pin hoạt động:



Biểu thức biểu diễn sức điện động của pin:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{OH}^-}^2} \quad (3.66)$$

Coi $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$, lưu ý $a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = K_{\text{H}_2\text{O}}$, chúng ta đi đến kết quả:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln K_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{RT}{2F} \ln p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} \quad (3.67)$$

$$\text{Ở } 25^\circ\text{C}, \quad E = 0,401 - 0,000 - 0,0592.\lg 10^{-14} + 0,0296.\lg p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2}}$$

$$E = 1,23 + 0,0296.\lg p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2}}$$

Từ phương trình (3.67) rút ra nhận xét: Sức điện động của pin hiđro oxi phụ thuộc vào áp suất riêng phần của khí hiđro và của khí oxi và thay đổi theo dạng hàm số \lg . Sức điện động của pin khí hiđro - oxi không phụ thuộc vào pH của môi trường. Vì độ dẫn điện của nước rất nhỏ cho nên trong thực tế người ta dùng dung dịch kiềm (thường dùng KOH) làm chất điện li dẫn điện và sơ đồ pin khí hiđro - oxi được biểu diễn như sau:



Hiện nay người ta rất chú ý đến vấn đề biến đổi năng lượng hóa học của nhiên liệu thành điện năng, vì vậy pin khí hiđro - oxi được quan tâm nghiên cứu.

Ví dụ 2. Pin Weston

Pin Weston gồm một điện cực loại một và một điện cực loại hai; sơ đồ pin:



Phương trình phản ứng xảy ra trong pin khi pin hoạt động như sau:



Biểu thức biểu diễn sức điện động của pin:

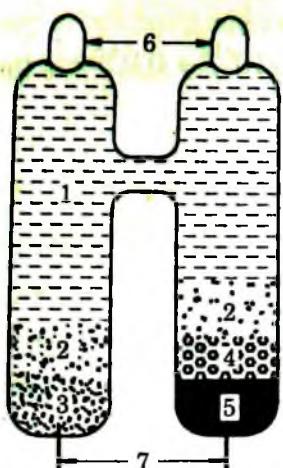
$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln(a_{\text{Cd}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}})$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\pm\text{CdSO}_4}$$

Sức điện động của pin Weston không thay đổi theo thời gian và ít thay đổi theo nhiệt độ, vì vậy pin Weston được dùng làm pin mẫu để so sánh trong công việc xác định sức điện động của các mạch pin bằng phương pháp xung đối. Người ta thường dùng pin Weston với dung dịch CdSO_4 bão hòa và điện cực hỗn hóng 25% Cd.

Trong khoảng nhiệt độ của phòng thí nghiệm, có thể dùng công thức thực nghiệm sau để tính sức điện động của pin Weston ở các nhiệt độ khác nhau:

$$E = 1,0183 - 4 \cdot 10^{-5}(t - 20)$$



1. dung dịch CdSO_4 bão hòa;
2. tinh thể $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$;
3. hỗn hổng 25% Cd;
4. tinh thể Hg_2SO_4 ;
5. Hg;
6. bọt không khí;
7. dây Pt.

Hình 3.13. Sơ đồ cấu tạo pin Weston

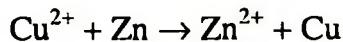
3.6.3.2. Pin hóa học phức tạp

Pin hóa học phức tạp có tiêu chuẩn khác với pin hóa học đơn giản.

Ví dụ: Pin Danien - Jacobi:

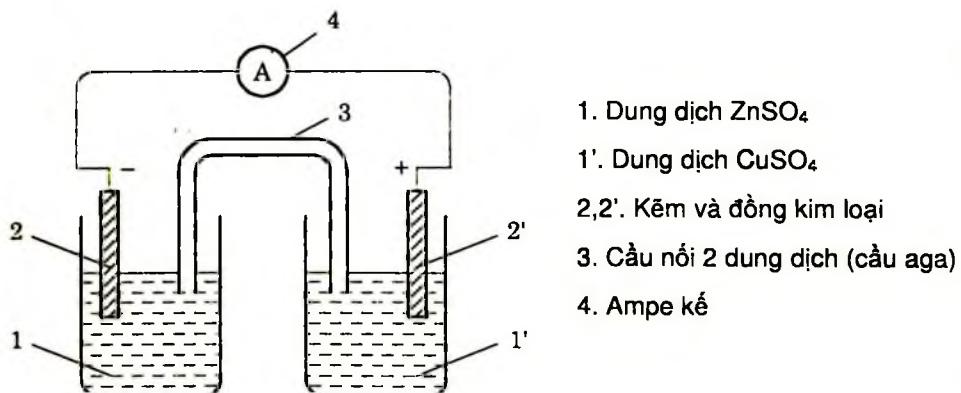
Sơ đồ pin: $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 \| \text{CuSO}_4 | \text{Cu}$

Phản ứng xảy ra trong khi pin làm việc:



Ở 25°C , sức điện động của pin bằng:

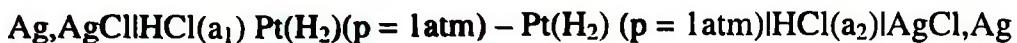
$$E = 1,1 + 0,0592 \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}$$



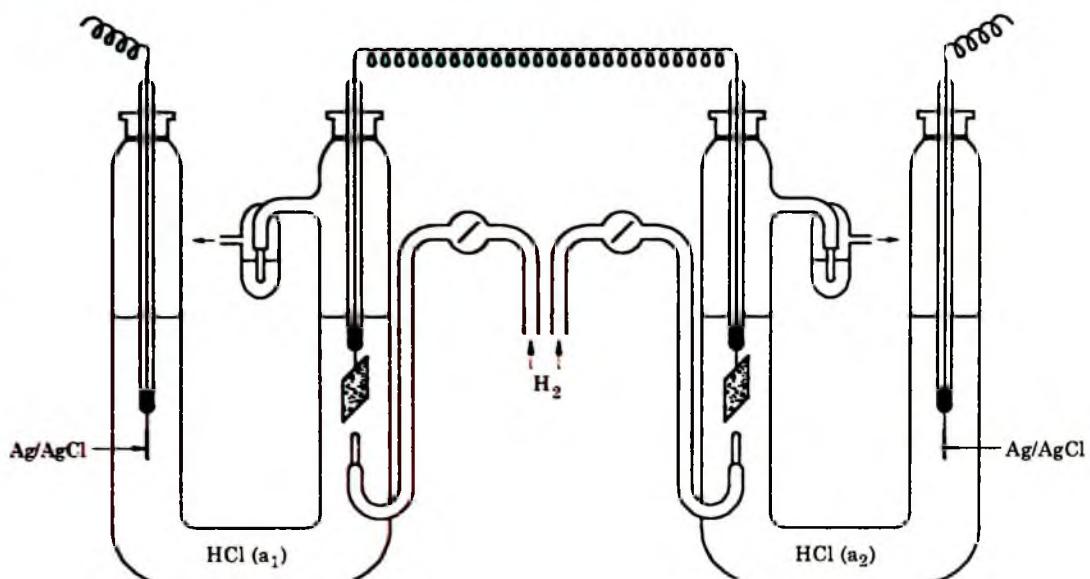
Hình 3.14. Sơ đồ pin điện Danien - Jacobi (pin đồng kẽm)

3.6.3.3. Pin hóa học ghép

Pin hóa học ghép gồm hai pin đấu nối tiếp nhưng ngược chiều nhau. Sơ đồ cấu tạo của pin hóa học ghép được kí hiệu như sau:



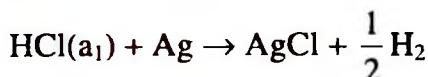
Dấu gạch ngang ở đây tượng trưng cho dây dẫn nối hai điện cực khí hidro với nhau: a_1 và a_2 là hoạt độ của hai dung dịch HCl trong hai pin đơn tương ứng. Hình 3.15 giới thiệu sơ đồ pin hóa học ghép.



Hình 3.15. Sơ đồ pin hóa học ghép

Giả thiết $a_1 > a_2$. Pin hoạt động nhờ quá trình san bằng nồng độ trong hai pin đơn.

Để giảm a_1 trong pin bên trái thì ở pin bên phải có phản ứng điện hóa:



Trong pin này điện cực Ag,AgCl | Cl⁻ là điện cực âm.

Sức điện động của pin đơn bên trái:

$$E_1 = -\epsilon_{\text{AgCl/Ag,Cl}^-}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_2$$

Phản ứng xảy ra trong pin hóa học ghép:



Sức điện động của pin hóa học ghép:

$$E^* = E_1 + E_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (3.68)$$

So sánh công thức (3.68) với công thức biểu diễn sức điện động của pin nồng độ loại hai anion chúng ta thấy công thức (3.61) trở thành công thức (3.68) khi số vận chuyển của ion hiđro trong công thức (3.61) bằng 1 đơn vị ($t_+ = 1$). Như vậy, về hình thức có thể coi pin hóa học ghép đang khảo sát như một pin nồng độ loại hai anion không có sự di chuyển của ion. Bằng cách đo sức điện động của pin nồng độ loại hai anion và của pin hóa học ghép tương ứng có thể xác định được số vận chuyển của cation.

Chẳng hạn đối với pin nồng độ loại hai anion theo công thức (3.61):

$$E = t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

Đối với pin hóa học ghép tương ứng theo công thức (3.68):

$$E^* = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

Như vậy: $t_+ = \frac{E}{E^*}$ (3.69)

Ở đây t_+ là số vận chuyển của cation cần nghiên cứu.

3.7. Ứng dụng của bảng thế điện cực tiêu chuẩn

Thế điện cực tiêu chuẩn được dùng để giải quyết nhiều vấn đề liên quan đến cân bằng hóa học trong dung dịch.

Từ cơ chế hoạt động của pin Galvani rút ra kết luận: Hai cặp oxi hóa - khử bất kì có thế điện cực (thế oxi hóa - khử) khác nhau có khả năng tham gia phản ứng oxi hóa - khử với nhau trong đó **dạng oxi hóa ở cặp oxi hóa - khử có thế oxi hóa - khử lớn hơn có khả năng nhận electron của dạng khử ở cặp oxi hóa - khử có thế oxi hóa - khử nhỏ hơn**.

Phản ứng đạt trạng thái cân bằng khi thế oxi hóa - khử của hai cặp oxi hóa - khử bằng nhau. Hằng số cân bằng của phản ứng được tính theo công thức sau:

$$K = e^{\frac{zFE_0}{RT}} = 10^{\frac{zFE_0}{2.03RT}} \quad (3.70)$$

trong đó E° là hiệu số hai thế điện cực tiêu chuẩn (tính bằng V), $F = 96500C$, $R = 8,3144 J/mol \cdot K$. z là số electron trao đổi trong phản ứng.

Ví dụ 1: Khảo sát phản ứng khi cho bột Fe vào dung dịch $CuSO_4$, biết tại $25^{\circ}C$, $K = 10^{\frac{zE^{\circ}}{0.0592}}$. Xác định chiều của phản ứng ở điều kiện tiêu chuẩn và hằng số cân bằng của phản ứng.

Lời giải: Vì $\varepsilon_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} - \varepsilon_{Fe^{2+}/Fe}^{\circ} = 0,777 V$ cho nên ở điều kiện tiêu chuẩn bột Fe tác dụng với dung dịch $CuSO_4$ theo phương trình phản ứng:



Phản ứng đạt trạng thái cân bằng khi:

$$K = \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} = 10^{\frac{2.0.777}{0.0592}} = 1,78 \cdot 10^{26}$$

Phản ứng xảy ra được coi là hoàn toàn.

Ví dụ 2: Ở điều kiện tiêu chuẩn I_2 có khả năng đáy Cl_2 ra khỏi dung dịch muối clorua hay không? Biết $\varepsilon_{Cl_2/Cl^-}^{\circ} = 1,3587 V$; $\varepsilon_{I_2/I^-}^{\circ} = 0,5350 V$

Lời giải: Vì $\varepsilon_{Cl_2/Cl^-}^{\circ} - \varepsilon_{I_2/I^-}^{\circ} = 0,8237 V$ cho nên ở điều kiện tiêu chuẩn phản ứng giữa hai cặp oxi hóa - khử có khả năng xảy ra theo phương trình sau:



Phản ứng đạt trạng thái cân bằng khi:

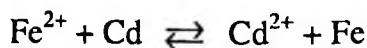
$$K = \frac{a_{I_2}^2 \cdot a_{Cl^-}}{a_{I^-}^2 \cdot p_{Cl_2}} = 10^{\frac{2.0.8237}{0.0592}} = 6.725 \cdot 10^{27}$$

$$\text{Từ đây suy ra: } p_{Cl_2} = \frac{a_{Cl^-}^2 \cdot a_{I_2}}{a_{I^-}^2 \cdot K} = \frac{a_{Cl^-}^2 \cdot a_{I_2}}{a_{I^-}^2} \cdot 1,487 \cdot 10^{-28}$$

Ở trạng thái cân bằng áp suất của khí clo chiếm một phần rất nhỏ của đại lượng $\frac{a_{Cl^-}^2 \cdot a_{I_2}}{a_{I^-}^2}$. vì vậy I_2 không có khả năng đáy Cl_2 ra khỏi dung dịch muối clorua.

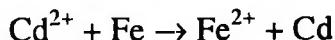
ngược lại Cl_2 có khả năng đáy I_2 ra khỏi dung dịch muối iodua.

Ví dụ 3: Khảo sát ảnh hưởng của hoạt độ các chất tham gia phản ứng đến chiều của phản ứng:



$$\text{Biết } \varepsilon_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\circ} = -0,403 \text{ V}; \varepsilon_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} = -0,440 \text{ V.}$$

Lời giải: Ở điều kiện tiêu chuẩn $\varepsilon_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\circ} - \varepsilon_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} = 0,037 \text{ V}$, vì vậy ở điều kiện tiêu chuẩn phản ứng xảy ra theo chiều Fe đẩy Cd ra khỏi dung dịch chứa ion Cd^{2+} :



Chừng nào thế oxi hóa - khử của cặp oxi hóa - khử $\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$ vẫn còn lớn hơn thế oxi hóa - khử của cặp oxi hóa - khử $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$, nghĩa là chừng nào sức điện động $E = \varepsilon_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\circ} - \varepsilon_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cd}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$ còn dương thì phản ứng vẫn còn tiếp tục xảy ra theo chiều $\text{Cd}^{2+} + \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cd}$.

Khi phản ứng đạt trạng thái cân bằng:

$$E = \varepsilon_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\circ} - \varepsilon_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cd}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} = 0$$

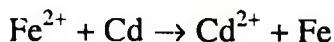
hoặc $K = \frac{a_{\text{Cd}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} = 10^{\frac{2 \times 0,037}{0,0592}} = 17,783$

Phản ứng xảy ra theo chiều $\text{Cd} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe} + \text{Cd}^{2+}$ khi:

$$E = \varepsilon_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\circ} - \varepsilon_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cd}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} < 0$$

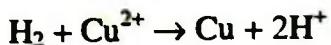
nghĩa là khi: $\frac{a_{\text{Cd}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} > 17,783$

phản ứng sẽ xảy ra theo chiều:



cho đến khi lập lại tỉ số: $\frac{a_{\text{Cd}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} = 17,783$

Ví dụ 4: Giải thích tại sao không thể bằng cách thay đổi hoạt độ của axit để đổi chiều của phản ứng:



Biết $\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0,337 \text{ V}$.

Lời giải: Giả thiết bằng cách thay đổi hoạt độ của axit chúng ta đổi được chiều của phản ứng đã cho nghĩa là phản ứng xảy ra theo phương trình:



Khi thấy khí hidro thoát ra ($p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$) sức điện động của pin hoạt động theo phương trình phản ứng giả thiết sẽ là:

$$E = \varepsilon_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} - \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0 - 0,337 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

Phản ứng có thể xảy ra nếu thỏa mãn điều kiện $E > 0$, nghĩa là:

$$\frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{Cu}^{2+}}} < 10^{\frac{2 \times 0,337}{0,0592}} = 2,4274 \cdot 10^{11}$$

Phản ứng đạt trạng thái cân bằng khi:

$$\frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{Cu}^{2+}}} = 2,4274 \cdot 10^{11}$$

hoặc: $a_{\text{Cu}^{2+}} = 4,12 \cdot 10^{-12} a_{\text{H}^+}^2$

Giả thiết lấy axit với hoạt độ $a_{\text{H}^+} = 10$, khi đó ở trạng thái cân bằng:

$$a_{\text{Cu}^{2+}} = 4,12 \cdot 10^{-10}$$

Với giá trị này không thể nói Cu đây được ion H^+ ra khỏi dung dịch axit với dung môi là nước được. Như vậy giả thiết $\text{Cu} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2 + \text{Cu}^{2+}$ là không đúng.

Nói chung khi hai cặp oxi hóa - khử có thể oxi hóa - khử xấp xỉ bằng nhau (khác nhau khoảng vài chục mV) bằng cách thay đổi hoạt độ các chất tham gia phản ứng có thể đổi chiều của phản ứng. Nếu thế oxi hóa - khử của hai cặp oxi hóa - khử khác nhau từ vài trăm mV trở lên thì không thể đổi chiều của phản ứng bằng cách thay đổi hoạt độ của các chất tham gia phản ứng.

Ví dụ 5: Khảo sát cân bằng oxi hóa - khử của nước và dung dịch nước.

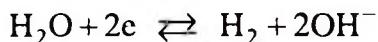
Để đánh giá tính bền nhiệt động lực của H_2O khi có mặt những chất oxi hóa và những chất khử trong dung dịch người ta dùng giàn đồ bền vững điện hóa của nước (hình 3.16).

Giản đồ gồm đồ thị biểu diễn thế điện cực của điện cực khí hidro (đường ab) và đồ thị biểu diễn thế điện cực của điện cực khí oxi (đường cd) phụ thuộc vào pH của môi trường từ 0 đến 14. Đồ thị được xây dựng ở điều kiện $T = 298\text{ K}$, $p_{H_2} = 1\text{ atm}$ và $p_{O_2} = 1\text{ atm}$ (điều kiện khí hidro và khí oxi thoát ra khỏi dung dịch dưới áp suất khí quyển).

Đường ab biểu diễn đồ thị của hàm số:

$$\varepsilon_{H^+/H_2} = 0,0592 \lg a_{H^+} = -0,0592 \text{pH}$$

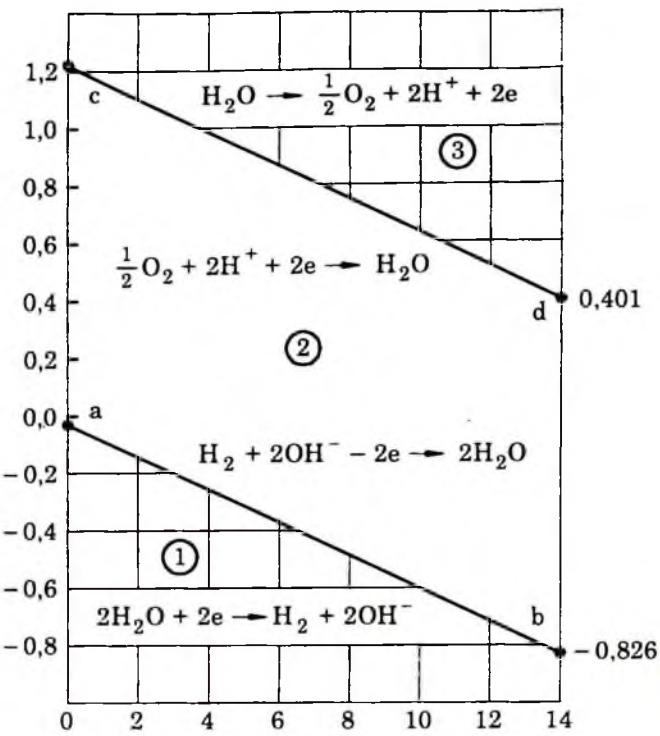
Trên đường ab có cân bằng:



Đường cd biểu diễn đồ thị của hàm số:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{O_2/OH^-} &= \varepsilon_{O_2/OH^-}^{\circ} - 0,0592 \lg a_{OH^-} \\ &= \varepsilon_{O_2/OH^-}^{\circ} - 0,0592 \lg K_{H_2O} + 0,0592 \lg a_{H^+} \\ &= 1,23 - 0,0592 \text{pH}\end{aligned}$$

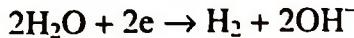
Trên đường cd có cân bằng: $H_2O \rightleftharpoons \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e$



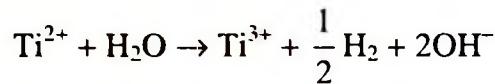
Hình 3.16. Giản đồ bền vững điện hóa học của nước và của các điện cực trong dung dịch nước

Đường ab và đường cd chia giàn đồ thành ba vùng:

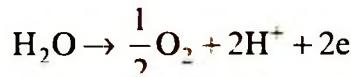
Vùng 1: Vùng 1 ở phía dưới đường ab. Trong vùng 1 nước không bền, nước sẵn sàng nhận electron tạo ra khí hidro và ion OH⁻.



Dạng khử của những cặp oxi hóa - khử có thể oxi hóa - khử ở trong vùng dễ dàng nhường electron cho H₂O đồng thời chuyển sang dạng oxi hóa của cặp oxi hóa - khử đó. Chính vì lẽ này mà không thể xác định trực tiếp thể oxi hóa - khử trong nước của những cặp oxi hóa - khử có thể oxi hóa - khử nhỏ hơn thể oxi hóa - khử của hidro. Ví dụ cặp oxi hóa - khử Ti³⁺/Ti²⁺ có $\varepsilon_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}}^0 = -0,37$ V trong dung dịch nước các muối chứa ion Ti²⁺ tự tham gia quá trình oxi hóa ion Ti²⁺ thành ion Ti³⁺ kèm theo phân hủy nước theo phương trình:

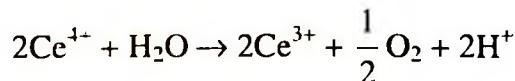


Vùng 3: Vùng 3 ở phía bên trên đường cd. Trong vùng 3 nước cũng không bền, nước sẵn sàng nhường electron tạo ra khí oxi và ion H⁺.

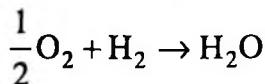
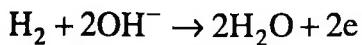
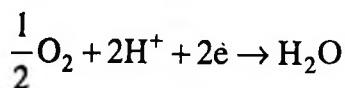


Dạng oxi hóa của những cặp oxi hóa - khử có thể oxi hóa - khử ở trong vùng 3 dễ dàng nhận electron của H₂O đồng thời chuyển sang dạng khử của cặp oxi hóa - khử đó. Chính vì lẽ này mà cũng không thể xác định trực tiếp thể oxi hóa - khử của những cặp oxi hóa - khử có thể oxi hóa - khử cao hơn thể oxi hóa - khử của oxi trong H₂O.

Ví dụ: Cặp oxi hóa - khử Ce⁴⁺/Ce³⁺ có $\varepsilon_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 = +1,61$ V, trong dung dịch nước các muối chứa ion Ce⁴⁺ tự tham gia quá trình khử ion Ce⁴⁺ thành ion Ce³⁺ kèm theo sự phân hủy nước:

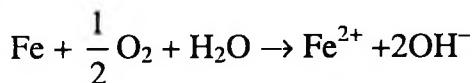


Vùng 2: Vùng 2 được giới hạn ở giữa hai đường ab và cd. Trong vùng 2 khí hidro và khí oxi tác dụng với nhau tạo ra nước, quá trình này là quá trình tự xảy ra vì súc điện động của pin hidro - oxi dương, trong vùng 2 nước bền điện hóa học:



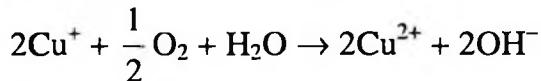
Tất cả các cặp oxi hóa - khử có thể oxi hóa - khử thấp hơn thế oxi hóa - khử của oxi không bền khi tiếp xúc với nước và không khí. Trong trường hợp này dạng khử của cặp oxi hóa - khử đóng vai trò chất khử còn khí oxi có mặt trong nước đóng vai trò chất oxi hóa.

Ví dụ: Fe ($\varepsilon_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} = -0,440 \text{ V}$) phản ứng với oxi trong nước thành ion Fe^{2+} :



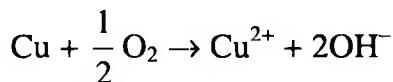
Tùy theo pH của môi trường mà ion Fe^{2+} có thể tiếp tục bị oxi hóa thành Fe^{3+} .

Ion Cu^+ ($\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^{\circ} = 0,154 \text{ V}$) phản ứng với oxi trong nước thành ion Cu^{2+} :



Cu kim loại ($\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0,337 \text{ V}$) trong nước có oxi bị oxi hóa đồng thời khử

khí oxi:



Như vậy cặp oxi hóa - khử có thể oxi hóa - khử ở trong vùng 2 không có khả năng tác dụng với nước tạo ra khí H_2 và khí O_2 mà chỉ có khả năng khử khí O_2 . Vì có khả năng khử khí oxi tan trong nước cho nên giữa điện cực và dung dịch không thể thiết lập cân bằng nhiệt động và do đó không thể xác định được thế điện cực của điện cực trong nước khi có khí oxi tan trong nước. Bằng cách cho khí trơ lội qua dung dịch, cho dung dịch tiếp xúc với môi trường khí trơ để đuổi hết khôn khí ra khỏi dung dịch, cân bằng giữa điện cực với dung dịch sẽ được thiết lập, lúc này có thể xác định được thế oxi hóa - khử của điện cực trong nước.

Khi dùng thế oxi hóa - khử cần lưu ý những kết luận được rút ra từ thế oxi hóa - khử chỉ là những kết luận đáng tin cậy mang tính chất nhiệt động cho phép

chúng ta phán đoán quá trình có khả năng hay không có khả năng xảy ra, còn quá trình xảy ra với tốc độ như thế nào thì chúng ta chưa thể trả lời ngay được. Trong thực tế có thể gặp những hiện tượng không đúng với kết luận được rút ra từ thế oxi hóa - khử.

Ví dụ: Nếu theo thế oxi hóa - khử của khí Cl_2 ($\varepsilon_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} = 1,359 \text{ V}$) thì không thể điều chế được dung dịch nước clo vì khí Cl_2 có thể phân hủy nước giải phóng khí oxi, tuy vậy trong thực tế phản ứng giữa khí clo và H_2O xảy ra với tốc độ rất nhỏ và người ta vẫn có thể điều chế được nước clo với nồng độ lớn trước khi nước bị phân hủy.

Cũng theo thế oxi hóa - khử của khí Cl_2 ($\varepsilon_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} = 1,359 \text{ V}$) và thế oxi hóa - khử của MnO_2 ($\varepsilon_{\text{MnO}_2,\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} = 1,236 \text{ V}$) thì ở điều kiện tiêu chuẩn có khả năng xảy ra phản ứng $\text{Cl}_2 + \text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{HCl} + \text{MnO}_2$, theo kết luận này thì không thể điều chế khí clo bằng cách cho dung dịch HCl tác dụng với MnO_2 . Trong thực tế người ta vẫn điều chế được khí clo bằng cách cho dung dịch HCl đặc tác dụng với MnO_2 .

Sự sai lệch xảy ra có thể do những phương trình nhiệt động biểu diễn thế oxi hóa - khử của điện cực không còn ý nghĩa khi hoạt độ của chất tham gia quá trình điện cực tiến dần tới 0. Phương trình biểu diễn thế điện cực của điện cực cho thấy chỉ cần hoạt độ hoặc hoạt áp của một chất nào đó tham gia quá trình điện cực bằng 0, giá trị tuyệt đối của thế điện cực sẽ bằng vô cùng. Trong thực tế thì điều này không xảy ra bởi vì với một điện cực hoạt độ của chất tham gia quá trình điện cực có một giới hạn nhất định. Khi hoạt độ của chất tham gia phản ứng nhỏ hơn giới hạn nhất định đó phương trình nhiệt động không còn phù hợp với thực nghiệm. Hơn thế nữa trước khi hoạt độ chất tham gia quá trình điện cực đạt giới hạn nhất định, bản chất của quá trình điện cực đã thay đổi và lẽ tất nhiên bản chất của điện cực và sự biến đổi của thế điện cực theo thành phần của hệ cũng thay đổi. Khi nồng độ của ion kim loại xác định thế nhỏ hơn 10^{-6} M thế điện cực của nhiều điện cực kim loại không còn phụ thuộc vào hoạt độ của ion xác định thế đúng như phương trình nhiệt động biểu diễn thế điện cực của điện cực.

3.8. Sự phụ thuộc của sức điện động vào nhiệt độ

Biến thiên năng lượng tự do (ΔF hoặc ΔG) của phản ứng điện hóa xảy ra trong hệ điện hóa quy định điện năng do hệ điện hóa sinh ra để thực hiện công có ích lên môi trường (trong bình điện phân hệ điện hóa nhận điện năng từ môi trường). Đối với quá trình thuận nghịch, sức điện động E của hệ điện hóa liên hệ với ΔF hoặc ΔG theo các phương trình sau:

$$\Delta F_{T,V} = -zFE_{T,V} \quad (3.71)$$

$$\Delta G_{T,P} = -zFE_{T,P} \quad (3.72)$$

Theo tính chất của các hàm số đặc trưng:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{T,V} = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{T,P} = -S$$

Có thể biểu diễn phương trình Gibbs - Helmholtz đối với hệ điện hóa như sau:

$$\Delta F_{T,V} = \Delta U - T\Delta S = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_{T,V} \quad (3.73)$$

$$\Delta G_{T,P} = \Delta H - T\Delta S = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_{T,P} \quad (3.74)$$

hoặc: $zFE_{T,V} = -\Delta U + TzF \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_{T,V} \quad (3.75)$

$$zFE_{T,P} = -\Delta H + TzF \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_{T,P} \quad (3.76)$$

Từ (3.75) và (3.76) rút ra: $\Delta S = zF \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)$ (3.77)

Đại lượng $\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)$ được gọi là **hệ số nhiệt độ** của sức điện động.

Từ (3.75) và (3.76) suy ra đối với pin Ganvani:

a) Nếu $\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right) > 0$ thì $zFE_{T,V} > -\Delta U$ và $zFE_{T,P} > -\Delta H$, nghĩa là nếu pin có hệ số nhiệt độ của sức điện động là đại lượng dương, ΔU và ΔH của phản ứng đều

âm, pin hoạt động không những biến hiệu ứng nhiệt của phản ứng xảy ra trong pin mà còn biến cả phần nhiệt lượng bổ sung $TzF\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)$ được lấy từ môi trường thành điện năng. Trong điều kiện đoạn nhiệt, pin không thể trao đổi nhiệt lượng với môi trường xung quanh, nhiệt độ của pin sẽ giảm khi pin hoạt động (pin 2, 3 và 5 ở bảng 3.2).

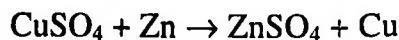
Nếu $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right) > 0$, $\Delta U > 0$ và $\Delta H > 0$ thì pin phải lấy nhiệt lượng cần thiết từ môi trường xung quanh để hoạt động. Trong điều kiện đoạn nhiệt, nhiệt độ của pin sẽ giảm rất mạnh khi pin làm việc (pin 2 và pin 3 ở bảng 3.2).

b) Nếu $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right) < 0$ thì $zFE_{T,V} < -\Delta U$ và $zFE_{T,P} < -\Delta H$, nghĩa là nếu hệ số nhiệt độ của sức điện động là đại lượng âm thì khi pin Galvani hoạt động một phản ứng nhiệt của phản ứng xảy ra trong pin bằng $TzF\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)$ không thể biến thành điện năng mà phải tỏa ra môi trường xung quanh. Trong điều kiện đoạn nhiệt, pin không thể trao đổi nhiệt lượng với môi trường xung quanh, nhiệt độ của hệ sẽ tăng khi pin hoạt động (pin 1 và 4). Bảng 3.2 trình bày các đại lượng đặc trưng nhiệt động của một số pin.

Bảng 3.2. Các đại lượng đặc trưng nhiệt động của một số pin

S T T	Pin	t°C	E (V)	ΔH (kcal/mol)	$\frac{\Delta E}{\Delta T} \cdot 10^4$ (V/dộ)	ΔG (kcal/mol)
1	Zn ZnSO ₄ (bh) CuSO ₄ (bh) Cu	15	1,0934	55,189	-4,29	-50,440
2	Hg Hg ₂ O, KOH 0,01N KCl 0,01N Hg ₂ Cl ₂ , Hg	18,5	0,1636	-3,710	8,37	-3,770
3	Ag, AgCl HCl Hg ₂ Cl ₂ , Hg	25	0,0465	-1,270	3,38	-1,050
4	Zn ZnCl ₂ AgCl, Ag	0	1,015	51,880	-4,02	-46,820
5	Pb Pb(CH ₃ COOH) ₂ Cu(CH ₃ COOH) ₂ Cu	15	0,4764	16,520	4,10	-21,960

Ví dụ 1: Pin làm việc theo phương trình phản ứng:



tại 25°C có sức điện động $E = 1,0960 \text{ V}$ và hệ số nhiệt độ $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right) = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ V/độ.}$

Tính ΔH , ΔS và phần nhiệt lượng bổ sung $TzF\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)$ thu được từ môi trường được pin biến thành điện năng.

Lời giải: Từ phương trình (3.76) chúng ta suy ra:

$$\Delta H = -zF \left\{ E - T \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T} \right) \right\} \quad (3.78)$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= -0,239 \cdot 2,96500 \cdot (1,0960 - 298 \cdot 3,3 \cdot 10^{-5}) \\ &= -50,1016 \text{ kcal} \end{aligned}$$

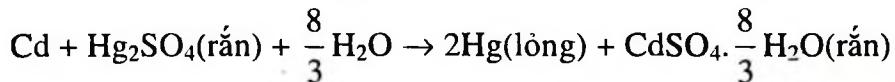
$$\begin{aligned} \Delta S &= zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) = 0,239 \cdot 2,96500 \cdot 3,3 \cdot 10^{-5} \\ &= 1,522 \text{ cal/độ} \end{aligned}$$

$$\text{Nhiệt lượng bổ sung } T\Delta S = TzF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right) = 198 \cdot 1,522 = 453,61 \text{ cal.}$$

Từ (3.78) có thể thiết lập được công thức tính biến thiên nhiệt dung của các chất có mặt trong phản ứng:

$$\Delta C_p = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = zFE \left(\frac{\partial^2 E}{\partial T^2} \right) \quad (3.79)$$

Ví dụ 2: Pin Weston làm việc theo phương trình phản ứng:



Tính $C_{P,\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}}$ ở 25°C , biết:

$$E = 1,018 - 4,1 \cdot 10^{-5} (t - 20) - 9,5 \cdot 10^{-7} (t - 20)^2 + 1 \cdot 10^{-8} (t - 20)^3$$

$$C_{P,\text{Hg}(l)} = 27,82 \text{ J/mol.độ}; C_{P,\text{Cd}} = 25,90 \text{ J/mol.độ}$$

$$C_{P,\text{Hg}_2\text{SO}_4} = 131,8 \text{ J/mol.độ}; C_{P,\text{H}_2\text{O}} = 75,31 \text{ J/mol.độ}$$

Lời giải: Thay t vào $\left(\frac{\partial^2 E}{\partial T^2}\right)$ sẽ được:

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial T^2}\right) = -1,6 \cdot 10^{-6} \text{ V/độ}$$

Theo (3.79): $\Delta C_p = zFE \left(\frac{\partial^2 E}{\partial T^2} \right)$

$$= -2.96500.298.1.6 \cdot 10^{-6}$$

$$= -92.0224 \text{ J/mol.độ}$$

Vì $\Delta C_p = (2.C_{p,Hg(l)} + C_{p,CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O}) - (C_{p,Cd} + C_{p,HgSO_4} + \frac{8}{3}C_{p,H_2O})$

Từ đây suy ra:

$$C_{p,CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O} = \Delta C_p + C_{p,Cd} + C_{p,CdSO_4} + \frac{8}{3}C_{p,H_2O} - 2C_{p,Hg(l)}$$

$$= 92,0224 + 25,90 + 131,8 + \frac{8}{3}75,31 - 2.27,82$$

$$= 210,86 \text{ J/mol.độ}$$

3.9. Phương pháp đo sức điện động của pin Ganvani

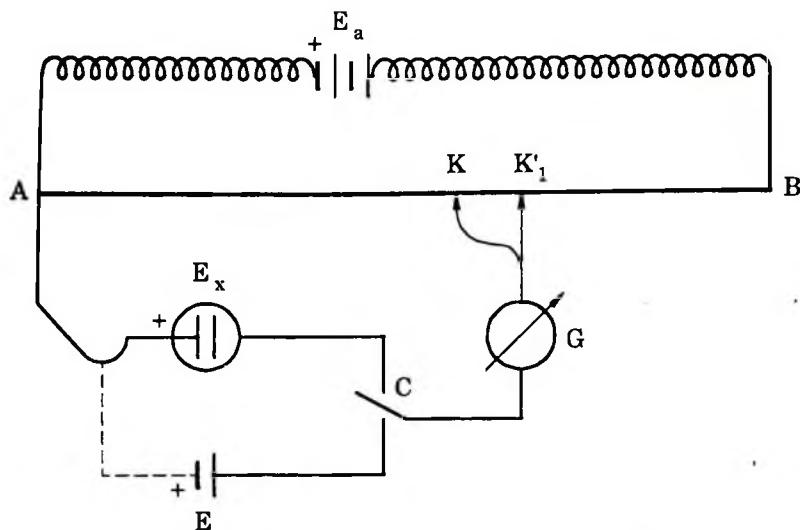
Như chúng ta đã biết, khi pin Ganvani làm việc trong điều kiện thuận nghịch nhiệt động thì năng lượng của phản ứng điện hóa sẽ chuyển thành công điện cực đại có ích, nghĩa là:

$$A'_{max} = -\Delta G = ZFE$$

Trong đó: sức điện động E có giá trị cực đại, Z là số electron tham gia phản ứng hóa học, F là số Faraday.

Trong phép đo sức điện động của pin bằng vôn kế thì nhận được giá trị sức điện động E_{do} luôn luôn bé hơn giá trị sức điện động thực có của pin vì có sự giảm thế do điện trở trong vôn kế, khi đó tính thuận nghịch của pin điện sẽ bị phá vỡ do có sự lưu thông dòng điện trong mạch gây ra. Vì vậy, người ta sử dụng phương pháp xung đổi để đo sức điện động của pin. Với phương pháp này dòng trong mạch pin đạt giá trị cực nhò để đảm bảo tính thuận nghịch của pin điện khi làm việc.

Sơ đồ đo sức điện động E của pin bằng phương pháp xung đổi được thể hiện trên hình 3.17.



Hình 3.17. Sơ đồ mạch điện đo sức điện động

E_a : Nguồn điện acquy

AB: Dây điện trở đều, dài 1m

E_x : Pin cần đo sức điện động

E_w : Pin chuẩn Weston

C: Công tắc tiếp xúc

G: Điện kế chỉ số không

K: Con chạy tiếp xúc.

Di chuyển con chạy tiếp xúc trên điện trở AB tìm vị trí ứng với điện kế G chỉ số không. Điều đó chứng tỏ trong mạch $AExGK$ không có dòng điện đi qua pin E_x cần đo sức điện động. Sức điện động E_x tỷ lệ với độ dài của điện trở AK. Khi so sánh sức điện động E_x với nguồn điện E_a có thể viết:

$$\frac{E_x}{E_A} = \frac{AK}{AB} \text{ rút ra } E_x = E_a \frac{AK}{AB} \quad (3.80)$$

Sức điện động của nguồn điện acquy E_a không hoàn toàn ổn định, vì vậy cần phải chuẩn lại giá trị sức điện động này dựa vào pin tiêu chuẩn. Muốn vậy chỉ cần lặp lại phép đo trên và thay thế vị trí pin cần đo E_x bằng pin tiêu chuẩn Weston E_w và sau đó di chuyển con chạy K trên AB tìm vị trí ứng với điện kế G chỉ số không. Tương tự như trên ta có

$$\frac{E_a}{E_w} = \frac{AB}{AK} \text{ rút ra } E_a = E_w \frac{AB}{AK} \quad (3.81)$$

Thay giá trị E_a ở (3.82) vào (3.81), ta có:

$$E_x = 1,0183 \frac{AK}{AK'} \quad (3.82)$$

Xác định độ dài của AK và AK' trên dây dẫn điện trở AB ta xác định được sức điện động của pin cần đo.

Trên đây là sơ đồ nguyên tắc đo sức điện động của pin điện, song ngày nay các thiết bị đo sức điện động pin điện có thể có nhiều dạng khác nhau với độ chính xác cao.

Việc đo sức điện động của pin điện cho phép tính được các hàm nhiệt động của một phản ứng xảy ra trong quá trình hoạt động của pin điện, ngoài ra còn được dùng trong việc xác định các thông số hoặc các tín hiệu của quá trình hóa lý.

3.10. Nguồn điện hóa học

Nguồn điện hóa học được xem là thiết bị để biến trực tiếp năng lượng hóa học thành năng lượng điện. Trên cơ sở của các quá trình oxi hóa - khử xảy ra trong hệ điện hóa, người ta có thể tạo ra rất nhiều nguồn điện hóa học. Nhưng không phải tất cả các hệ điện hóa tạo ra đều được xem là nguồn điện hóa học. Để một hệ điện hóa trở thành nguồn điện hóa cần thỏa mãn các điều kiện sau:

3.10.1. Sức điện động của nguồn điện phải đủ lớn

Hệ điện hóa (pin hoặc acquy) có khả năng tạo ra sức điện động lớn về mặt nhiệt động học. Nếu E là sức điện động của hệ điện hóa (pin điện), ΔH^0 là hiệu ứng nhiệt của phản ứng xảy ra trong pin. Khi đó sức điện động E được tính:

$$E = -\frac{\Delta H^0}{zF} + T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (3.83)$$

3.10.2. Quan hệ giữa sức điện động và điện thế V của nguồn điện

Như đã biết, sức điện động E là đại lượng quan trọng nhất của nguồn điện, nó là hiệu điện thế các điện cực với giá trị đo được khi không có dòng ngoài đi qua nguồn điện hóa học.

Thế của nguồn điện là hiệu điện thế khi hệ điện hóa - pin điện bị khép kín mạch kí hiệu là V. Vậy khi pin làm việc, thì giá trị điện thế V nhỏ hơn sức điện động E. Nguồn điện có chất lượng cao nếu giá trị điện thế V có giá trị xấp xỉ bằng sức điện động E.

Khi nguồn điện làm việc nghĩa là khi cho phóng điện ra mạch ngoài điện thế V của nguồn bao giờ cũng nhỏ hơn sức điện động của nó vì một phần năng lượng này mất đi do sự sụt thế ở mạch trong (Ir) và do thế phân cực E_{PC} ngược chiều với sức điện động E của nguồn.

$$V = E - \Delta E_c - \Delta E_a - Ir \quad (3.84)$$

ΔE_c : phân cực catôt; ΔE_a : phân cực anôt; r : Điện trở nội; I: dòng điện

$$V = E - (R_{p_c} + R_{p_a} + r)I = E - IR \quad (3.85)$$

Trong đó R_{p_c} ; R_{p_a} gọi là điện trở phân cực catôt và anôt.

Vậy thế V nhỏ hơn sức điện động E một giá trị IR. Đối với nguồn điện hóa học sự phụ thuộc giữa V và I là một đại lượng quan trọng.

Để tăng giá trị của V thì R phải giảm, nghĩa là phải giảm độ phân cực catôt và anôt sao cho các quá trình điện hóa xảy ra rất nhanh, đồng thời phải giảm tối đa điện trở nội r của nguồn điện. Muốn vậy nguồn điện phải có cấu trúc đặc biệt. Ví dụ làm giảm khoảng cách đến mức tối đa giữa các điện cực, dùng chất điện li có độ dẫn điện cao... Khi phóng điện với mật độ dòng nhỏ, sự giảm thế của nguồn điện không lớn nhưng khi phóng điện với dòng lớn thì độ giảm thế lớn. Ví dụ đối với acquy chì axit, giá trị điện trở R của chất điện li và các lá cách giữa các điện cực cách nhau 1,5 mm xấp xỉ bằng $0,006 \Omega/dm^2$ (tính cho một đơn vị $1 dm^2$ diện tích điện cực ở nhiệt độ phòng). Khi mật độ dòng phóng điện tương đối lớn, khoảng $14 A/dm^2$ thì sự giảm thế khoảng 70 mV và xấp xỉ bằng 3,5% sức điện động của acquy.

3.10.3. Dung lượng và năng lượng của nguồn điện phải đủ lớn

Dung lượng và năng lượng của nguồn điện là một trong những đại lượng quan trọng đặc trưng cho nguồn điện hóa học.

Dung lượng của nguồn điện hóa học là lượng điện do nguồn cung cấp khi phóng điện. Nếu nguồn điện bị phóng điện với dòng điện I(A) trong thời gian t giờ thì dung lượng C của nó sẽ bằng:

$$C = It \quad (3.86)$$

Khi phóng điện trên một điện trở ngoài không đổi thì cường độ dòng bị biến đổi. Trong trường hợp đó dung lượng C_R được tính theo công thức:

$$C = \int_0^t I dt \quad (3.87)$$

hoặc

$$C_R = \frac{1}{R} \int_0^t V dt = \frac{V_{tb} t}{R} \quad (3.88)$$

trong đó V_{tb} là thế trung bình.

Khi phóng điện, thế của nguồn điện giảm vì có sự phân cực và điện trở ôm tăng lên theo thời gian. Hình 3.18 trình bày sự phụ thuộc của điện thế theo thời gian. Diện tích OABC xác định giá trị tích phân theo phương trình (3.88). Đương nhiên với các nguồn điện có giá trị tích phân này càng lớn thì chất lượng nguồn càng cao, nghĩa là có giá trị dung lượng C_R càng lớn.

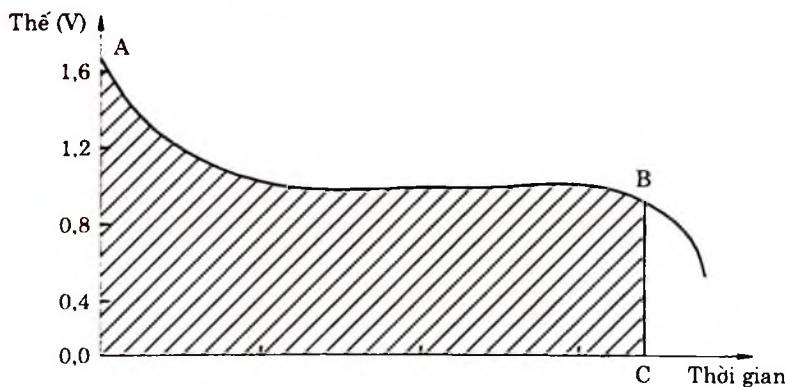
Năng lượng của nguồn điện A_i là *năng lượng cung cấp cho mạch ngoài khi phóng điện*. Giá trị năng lượng này bằng tích số của dung lượng điện và thế trung bình V_{tb} . Vậy ta có:

$$A_i = I \int_0^t V dt = I t V_{tb} \quad (3.89)$$

Khi nguồn điện phóng điện trên một điện trở ngoài không đổi thì năng lượng của nguồn điện tính theo phương trình:

$$A_i = \frac{R}{2} \int_0^t V^2 dt = \frac{V_{tb} t}{R} \quad (3.90)$$

Thường người ta dùng khái niệm *năng lượng riêng* của nguồn điện hóa học thay cho năng lượng của nguồn điện.



Hình 3.18. Đường cong biến thiên điện thế làm việc theo thời gian

Năng lượng riêng là năng lượng của nguồn điện tính cho một đơn vị khối lượng hoặc đơn vị thể tích của chất hoạt động bề mặt. Đại lượng này phụ thuộc vào điều kiện phóng điện, ngoài ra các đại lượng trên người ta còn sử dụng khái niệm **công suất riêng** để so sánh chất lượng của các loại nguồn điện.

Công suất riêng của nguồn điện là năng lượng do nguồn điện cung cấp tính cho một đơn vị thời gian của một đơn vị thể tích hay là một đơn vị khối lượng của nguồn điện hóa học.

3.10.4. Sự tự phóng điện của nguồn điện phải nhỏ

Trong quá trình bảo quản các nguồn điện, dung lượng của chúng giảm dần theo thời gian. Hiện tượng đó gọi là sự tự phóng điện. Lý do chính của hiện tượng tự phóng điện là sự hình thành các nguyên tố vùng. Chúng làm mất dần các chất hoạt động của các điện cực dẫn đến sự hư hỏng các điện cực. Mặt khác các nguyên tố này sinh ra sức điện động có dấu ngược với sức điện động của nguồn, vì thế làm giảm sức điện động của nguồn điện hóa học. Sở dĩ có các nguyên tố vùng là vì trên các điện cực có lẫn các tạp chất có quá thể hiđro thấp (acquy axit) hoặc trong dung dịch chất điện li có chứa các ion đa hóa trị, ví dụ Fe^{2+} , Fe^{3+} .

3.10.5. Pin điện

Pin điện còn gọi là nguồn điện hóa học chuyển hóa năng thành điện năng. Song điện năng đạt một lượng nhất định tùy thuộc vào lượng chất phản ứng. Sau thời gian hoạt động pin không có khả năng hồi phục lại, còn gọi là nguồn điện sơ cấp.

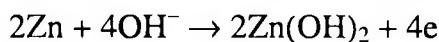
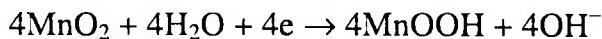
Các loại pin điện phổ biến hiện nay là:

3.10.5.1. Pin Leclancher

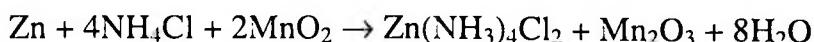
Sơ đồ pin: (-) $\text{Zn} \mid \text{NH}_4\text{Cl}, \text{ZnCl}_2 \mid \text{MnO}_2 \mid \text{C}$ (+)

Sức điện động của pin bằng 1,5 – 1,8 V. Để chế tạo được pin khô người ta thêm vào dung dịch NH_4Cl một ít hồ tinh bột và một số muối khác: ZnCl_2 , CaCl_2 , HgCl_2 .

Các quá trình xảy ra trong pin như sau:



hoặc



Thành phần của dung dịch chất điện li dạng bột hồ: NH₄Cl 23,5%; ZnCl₂ 6,1%; CaCl₂ 3,1%; bột gạo (bột mì 15%); có thêm lượng muối HgCl₂.

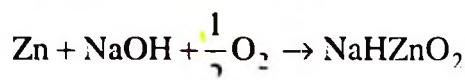
Loại pin này được sử dụng rất rộng rãi. Ở Việt Nam có nhiều nhà máy sản xuất loại pin này nhãn hiệu: pin con thò, pin con ó.

3.10.5.2. Pin kẽm - không khí

Pin kẽm - không khí có sơ đồ như sau:



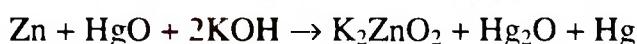
Nó có sức điện động $E = 1,4$ V, phương trình phản ứng xảy ra trong pin:



3.10.5.3. Pin oxit thủy ngân

Sơ đồ pin: $(-) \text{Zn} \mid \text{KOH} \mid \text{HgO}; \text{C} \quad (+)$

Pin có sức điện động 1,34 V. Phương trình phản ứng xảy ra trong pin:



Pin này có ưu điểm là quá trình tự phóng điện thấp, độ phân cực nhỏ, có thể sản xuất dưới dạng viên nhò.

3.10.6. Acquy

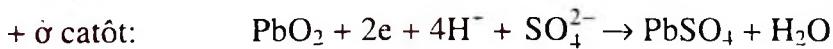
Acquy cũng là loại pin Galvani nhưng sau khi phóng điện có thể khôi phục (tích trữ, nạp) lại điện nhờ nguồn điện một chiều khác. Acquy còn gọi là nguồn điện thứ cấp.

3.10.6.1. Acquy axit hoặc acquy chì

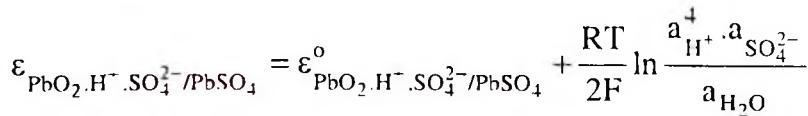
Acquy chì gồm hai điện cực loại hai. Sơ đồ acquy chì:

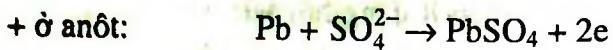


Dòng điện do acquy tạo ra nhờ hai quá trình điện cực sau:



Thể điện cực của catôt:





Thê điện cực của điện cực anôt:

$$\varepsilon_{PbSO_4/Pb, SO_4^{2-}} = \varepsilon_{PbSO_4/Pb, SO_4^{2-}}^o - \frac{RT}{2F} \ln a_{SO_4^{2-}}$$

Phản ứng điện hóa xảy ra trong acquy chì khi acquy chì phóng điện:



Sức điện động của pin:

$$E = E^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^4 \cdot a_{SO_4^{2-}}^2}{a_{H_2O}} = E^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}^2 \cdot a_{SO_4^{2-}}}{a_{H_2O}}$$

hoặc $E = E^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\pm H_2SO_4}^3}{a_{H_2O}} = E^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H_2SO_4}}{a_{H_2O}}$ (3.91)

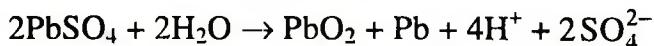
Ở đây $E = \varepsilon_{PbO_2, H^+, SO_4^{2-}/PbSO_4}^o - \varepsilon_{PbSO_4/Pb, SO_4^{2-}}^o$

$$E^o = 2,04 V$$

vì vậy ở 25°C: $E = 2,04 + 0,0592 \lg \frac{a_{H_2SO_4}}{a_{H_2O}}$

Nồng độ của H_2SO_4 trong acquy chì không nhỏ, vì vậy không thể coi hoạt độ của H_2O là đại lượng không đổi. Theo phương trình phản ứng điện hóa xảy ra khi acquy chì phóng điện thì quá trình acquy chì phóng điện kèm theo nồng độ của axit giảm dần. Có thể dựa vào nồng độ của axit trong acquy để đánh giá tình trạng điện của acquy. Khi sức điện động của acquy chì giảm đến 1,85V cần phải nạp lại điện cho acquy.

Phương trình phản ứng xảy ra trong acquy chì khi nạp điện cho acquy:



Để tăng dung lượng của acquy người ta không chế tạo các tấm điện cực của acquy từ Pb, PbO_2 dạng rắn đặc mà ở dạng bột xốp bằng cách nhồi bột nhão có thành phần chủ yếu là Pb, PbO_2 và $PbSO_4$ vào khung lưới bằng Pb.

Acquy chì cho cường độ dòng điện lớn nhưng sức điện động lại thay đổi theo nồng độ của axit. Đổi với những công việc cần có sức điện động ổn định (sức

điện động không phụ thuộc vào nồng độ chất điện li) người ta dùng acquy kiềm, ví dụ như acquy Fe - Ni, acquy Cd - Ni, acquy Zn - Ag.

3.10.6.2. Acquy kiềm sắt - niken và cadimi - niken

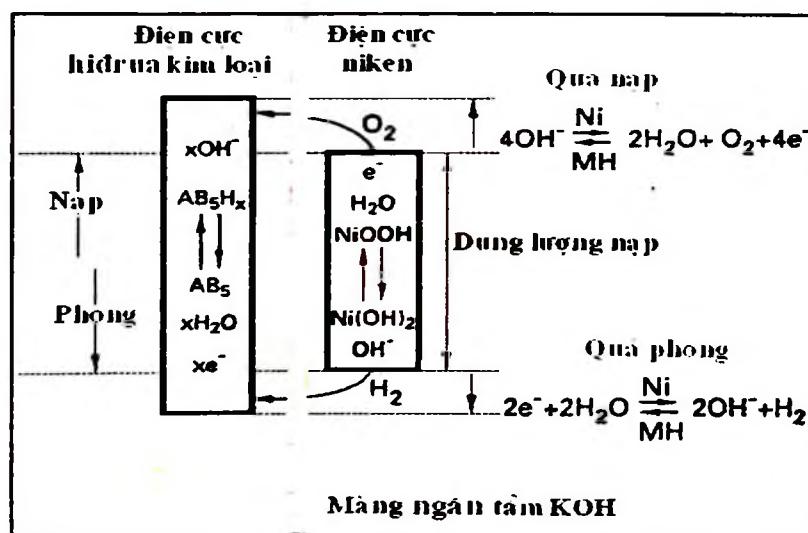
Sơ đồ acquy: $(-) \text{Fe} (\text{hoặc Cd}) | \text{KOH} | \text{NiOOH} | \text{Ni} (+)$

Sức điện động của nó khoảng 1,35 – 1,4 V. Phương trình phản ứng xảy ra trong acquy:



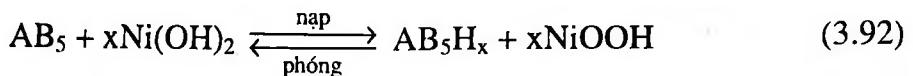
3.10.6.3. Acquy Ni-MH (acquy hidrid- Niken)

Acquy Ni-MH là nguồn điện thứ cấp gồm hai điện cực: điện cực dương là Ni(OH)_2 , điện cực âm là hợp kim gốc AB_5 có khả năng hấp thụ và giải hấp thụ hidro, giữa hai điện cực được ngăn cách bởi màng xốp tâm dung dịch KOH. Hiện nay, cùng với sự phát triển mạnh mẽ của khoa học kỹ thuật là sự ra đời của các thiết bị gọn nhẹ, đòi hỏi nguồn cung cấp năng lượng gọn nhẹ, dung lượng lớn, giá thành rẻ, làm việc tốt trong các điều kiện đặc biệt, hạn chế gây ô nhiễm môi trường, trong tương lai chúng sẽ thay thế được nguồn năng lượng nhiên liệu dầu mỏ đang khan hiếm dần. Acquy Ni-MH đáp ứng khá tốt yêu cầu đó, đây là một hướng mới đã được chú ý, quan tâm và tốc độ phát triển khá cao khoảng hơn 10 năm gần đây. Loại acquy này tuy có dung lượng không lớn nhưng có độ bền cao, đặc biệt là không gây ô nhiễm môi trường. Chính vì thế nó đang được nghiên cứu chế tạo ở nhiều nước. Ý tưởng về chế tạo acquy Ni-MH được E.W. Justi đề xuất năm 1970.



Hình 3.19. Mô hình điện hóa của acquy Ni-MH, M kí hiệu hợp kim AB_5

Phản ứng tổng của quá trình phóng nạp điện trong acquy như sau:



Ở trạng thái cân bằng, giá trị sức điện động của acquy xấp xỉ 1,3 V.

3.10.7. Pin nhiên liệu

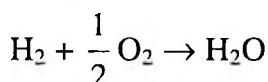
Pin nhiên liệu còn gọi là máy phát điện hóa, là một hệ điện hóa, song các chất hoạt động điện hóa không chỉ nạp vào hệ một lượng nhất định như pin điện thông thường mà trái lại, có thể nạp vào hệ điện hóa một cách liên tục thuộc vào sự tiêu thụ. Điều này đảm bảo cho pin nhiên liệu làm việc một cách liên tục trong một thời gian kéo dài theo sự mong muốn.

Về nguyên tắc, hoạt động của máy phát điện điện hóa đã được đề ra từ thế kỷ trước dựa trên việc sử dụng phản ứng oxi hóa các dạng nhiên liệu tự nhiên để chuyển trực tiếp hóa năng thành điện năng. Thiết bị làm việc trên nguyên tắc đó gọi là pin nhiên liệu hay còn gọi là máy phát điện điện hóa. Cũng như pin điện thông thường, pin nhiên liệu là thiết bị gồm hai điện cực anôt, catôt và các chất phản ứng (chất hoạt động điện hóa).

Trong pin nhiên liệu chất oxi hóa thường dùng là khí oxi nguyên chất được lấy từ không khí, còn "nhiên liệu" được "đốt cháy" là khí hiđro, hợp chất hiđrazin, metanol... Ví dụ pin nhiên liệu hiđro – oxi:



Phản ứng xảy ra trong pin như sau:

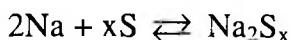


Bên cạnh việc nghiên cứu tương đối thành công về pin nhiên liệu hiđro và oxi, người ta tiến hành chế tạo các pin nhiên liệu loại khác: cacbua hiđro, hiđrazin, metanol...

Trong những năm gần đây, người ta đã nghiên cứu ra một loại nguồn điện mới trên cơ sở sử dụng kim loại kiềm. Thành công nhất là acquy natri - lưu huỳnh

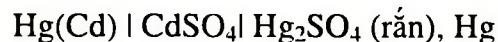


Acquy này làm việc ở nhiệt độ $300 - 500^\circ C$, có sức điện động lớn hơn 2 V. Phản ứng xảy ra trong acquy:

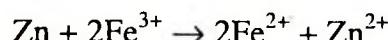
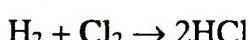
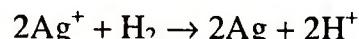
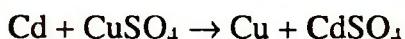


Câu hỏi và bài tập

- Hãy chọn phương trình biểu diễn một quá trình điện cực bắt kì và dẫn dắt biểu thức biểu diễn thế Ganvani của điện cực làm việc theo quá trình điện cực bắt kì đó.
- Hãy trình bày cơ chế xuất hiện sức điện động của pin Ganvani gồm hai điện cực bằng kim loại.
- Thế điện cực là gì?
- Hãy phân tích ý nghĩa của thế Ganvani tiêu chuẩn. Thế điện cực tiêu chuẩn và thế Ganvani tiêu chuẩn khác nhau như thế nào? Trong thực tế có thể xác định được thế điện cực tiêu chuẩn hay không? tại sao? Vậy thì thực chất tên gọi thế điện cực nói chung và thế điện cực tiêu chuẩn nói riêng là gì?
- Trình bày nguyên lý đo sức điện động của pin Ganvani.
- Hãy viết phương trình phản ứng điện hóa xảy ra trong các pin sau:



- Viết sơ đồ của pin làm việc nhờ một trong những phản ứng sau:



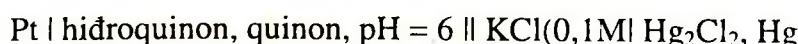
Dùng bảng thế điện cực tiêu chuẩn tính hằng số cân bằng của những phản ứng trên.

- Ở 25°C sức điện động của pin $\text{Pt(H}_2\text{, p = 1 atm)} \mid \text{H}^+ \parallel \text{KCl(0,1M)} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$ bằng $0,5 \text{ V}$. Hãy xác định pH của dung dịch chứa điện cực hidro. Biết:

$$\varepsilon_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^- (\text{KCl } 0,1\text{M})} = 0,3337 \text{ V}$$

(đs: 2,81)

- Xác định sức điện động của pin



Biết ở 25°C ($\varepsilon_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^- (\text{KCl } 0,1\text{M})}^{\circ} = 0,3337 \text{ V}$) và thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực quinon hidroquinon bằng 0,6994 V.

(đs: 0,0105 V)

10. **Sức điện động của pin Cd|CdI₂|AgI(rắn), Ag ở 25°C bằng 0,2860 V. Xác định hoạt độ và hoạt độ trung bình của CdI₂.**

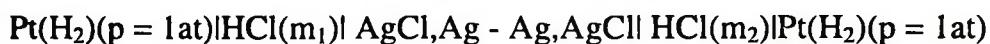
Biết: $\varepsilon_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\circ} = -0,4023 \text{ V}$ và $\varepsilon_{\text{AgI}/\text{Ag}, \text{I}^-}^{\circ} = -0,1480 \text{ V}$.

(đs: 0,0849 và 0,4395)

11. **Sức điện động của pin Pb, PbSO₄ (rắn) |CuSO₄ (0,02M) | Cu ở 25°C bằng 0,5594 V. Hãy xác định hệ số hoạt độ trung bình của CuSO₄ trong dung dịch CuSO₄ (0,02M), biết: $\varepsilon_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}, \text{SO}_4^{2-}}^{\circ} = -0,3505 \text{ V}$ và $\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0,337 \text{ V}$.**

(đs: $f_{\pm} = 0,343$)

12. **Tính sức điện động ở 25°C của pin sau:**



trong đó $\text{m}_1 = 1 \cdot 10^{-2}$, $f_{\pm}(\text{m}_1) = 0,904$; $\text{m}_2 = 1 \cdot 10^{-1}$, $f_{\pm}(\text{m}_2) = 0,796$.

(đs: 0,1115 V)

13. a) Cho Fe tác dụng với dung dịch H₂SO₄ loãng, phản ứng có thể xảy ra theo phương trình: Fe + H₂SO₄ (loãng) → Fe₂(SO₄)₃ + H₂↑ hay không? Tại sao?
Biết: $\varepsilon_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} = -0,440 \text{ V}$; $\varepsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0,771 \text{ V}$.

b) Để kết tinh muối FeSO₄.7H₂O người ta phải cô cạn dung dịch muối FeSO₄ trong môi trường axit H₂SO₄ với sự có mặt của phoi Fe. Hãy giải thích tại sao?

14. Điện phân dung dịch AuCl₃ với anôt bằng Au, người ta thấy có khoảng 10% khối lượng của anôt đã tan không thể chuyển sang catôt mà bị lắng xuống đáy bình điện phân dạng bột cùng các tạp chất khác. Hãy giải thích hiện tượng đó. Biết: $\varepsilon_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}}^{\circ} = 1,5 \text{ V}$; $\varepsilon_{\text{Au}^{+}/\text{Au}}^{\circ} = 1,7 \text{ V}$.

15. Ion Cl⁻ và ion ClO⁻ được tạo thành do khí clo tác dụng với nước trong môi trường kiềm theo phương trình phản ứng:



Tại sao quá trình này chỉ xảy ra trong môi trường kiềm?

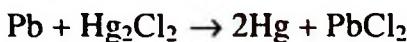
Tính pH của môi trường trong đó phản ứng khí clo tác dụng với nước tạo thành ion Cl^- và ion ClO^- xảy ra thuận lợi.

Biết $\varepsilon_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} = 01,359 \text{ V}$, $\varepsilon_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-\cdot\text{OH}^-}^{\circ} = 0,94 \text{ V}$.

16. Thiết lập phương trình Gibss - Helmholtz áp dụng cho pin Ganvani.

Nêu ý nghĩa của từng số hạng trong phương trình đó. Theo định nghĩa hiệu ứng nhiệt đăng áp của phản ứng $\Delta H = Q_{p,\text{tn}} - A'_{\max}$ (ở đây $Q_{p,\text{tn}}$ là nhiệt lượng của quá trình xảy ra thuận nghịch). Hãy làm rõ thêm ý nghĩa của đại lượng $TzF \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)$.

17. Pin $\text{Pb}|\text{PbCl}_2|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{rắn}), \text{Hg}$ làm việc theo phương trình phản ứng:



Ở 25°C sức điện động của pin $E = 0,5356 \text{ V}$ và hệ số nhiệt độ của pin $\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right) = 1,45 \cdot 10^{-4} \text{ V/độ}$. Tính ΔH của phản ứng.

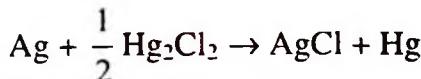
(đs: $\Delta H = 22712,47 \text{ cal}$)

18. Tính ΔH và ΔS của phản ứng $\text{CuSO}_4 + \text{Zn} \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$, biết sức điện động của pin làm việc theo phản ứng đã cho ở hai nhiệt độ khác nhau có hai giá trị như sau:

$T (\text{K})$	273	276
$E (\text{V})$	1,0960	1,0961

(đs: $\Delta H = -209771,7 \text{ J}$; $\Delta S = 6,433 \text{ J/độ}$)

19. Sức điện động của pin làm việc theo phương trình:



ở hai nhiệt độ khác nhau có giá trị như sau:

$T (\text{K})$	293	298
$E (\text{V})$	0,0421	0,0455

Hãy xác định ΔG , ΔH và ΔS của phản ứng ở 25°C .

(đs: $\Delta G = -1049,39 \text{ cal}$; $\Delta S = 15,68 \text{ cal/độ}$; $\Delta H = 3623,25 \text{ cal}$)

Chương 4

NHỮNG QUÁ TRÌNH ĐIỆN HÓA KHÔNG THUẬN NGHỊCH

Khi hệ điện hóa (pin hoặc bình điện phân) hoạt động (có dòng điện đi qua hệ điện hóa) phản ứng điện hóa xảy ra trong hệ bao giờ cũng xảy ra với một tốc độ nhất định, vì vậy trạng thái của hệ điện hóa đang hoạt động là trạng thái không cân bằng. Tính chất của hệ điện hóa ở trạng thái không cân bằng khác hẳn tính chất của hệ điện hóa ở trạng thái cân bằng (trạng thái cân bằng của hệ điện hóa là trạng thái có cường độ dòng điện đi qua hệ bằng 0).

4.1. Sự phân cực của điện cực

Sự phân cực của điện cực là sự thay đổi thể điện cực của điện cực so với thể của điện cực ở trạng thái cân bằng hoặc sự phân cực điện hóa là dấu hiệu không thuận nghịch của các quá trình điện hóa.

Có thể nêu ra ba nguyên nhân chính gây ra sự phân cực của điện cực.

Thứ nhất, khi hệ điện hóa hoạt động mật độ electron trên bề mặt điện cực thay đổi và do đó thể điện cực của điện cực thay đổi. Đối với bình điện phân, khi đặt điện áp vào hai điện cực của bình điện phân: mật độ electron trên bề mặt hai điện cực đã thay đổi nhưng điện áp vẫn chưa đủ gây ra quá trình điện phân thực sự, hai điện cực bị phân cực. Sự phân cực điện cực trong trường hợp này được gọi là **sự phân cực lí tưởng**. Sự phân cực lí tưởng thường xảy ra đối với những điện cực kim loại kẽm hoạt động (Pt, Hg,...) tiếp xúc trực tiếp với những dung dịch chứa ion kim loại kiềm thổ.

Thứ hai, khi hệ điện hóa hoạt động, sản phẩm của phản ứng điện hóa xuất hiện ở bề mặt của hai điện cực tạo ra hai điện cực của một pin có sức điện động ngược chiều với sức điện động của pin hoặc ngược chiều với điện áp được đặt vào hai điện cực gây ra phản ứng điện hóa. Sự phân cực trong trường hợp này được gọi là **sự phân cực điện hóa**.

Ví dụ: Điện phân dung dịch HCl 1N bằng hai điện cực Pt. Khi áp vào bình điện phân một điện thế V nào đó để cho sự điện phân bắt đầu.



Các khí H₂ và Cl₂ được hấp phụ trên điện cực và chưa tách ra khỏi bề mặt các điện cực. Sự hấp phụ các khí H₂ và Cl₂ tạo ra hai điện cực mới và hình thành một pin điện có cấu tạo như sau:



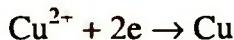
Pin này có sức điện động E ngược chiều với điện thế V đặt vào, một cách gần đúng ở 25°C có sức điện động:

$$E = E^\circ = 1,358 \text{ V}$$

Giá trị sức điện động E ngược chiều với điện thế V đặt vào bình điện phân gọi là **sức điện động phân cực**, còn gọi là **độ phân cực hóa học**. Để cho các khí thoát ra khỏi điện cực thì điện thế đặt vào phải lớn hơn 1,358 V.

Thứ ba, phản ứng điện hóa xảy ra kèm theo sự thay đổi nồng độ của các chất tham gia phản ứng ở vùng xung quanh điện cực. Thế điện cực của điện cực phụ thuộc nồng độ, vì vậy khi nồng độ thay đổi thế điện cực của điện cực cũng thay đổi. Sự thay đổi thế điện cực do nồng độ chất tham gia phản ứng điện hóa thay đổi là **sự phân cực nồng độ**.

Trong quá trình mạ điện, trong quá trình thủy luyện kim loại thường xảy ra sự phân cực nồng độ. Ví dụ, trong quá trình tinh luyện điều chế đồng bằng cách điện phân dung dịch Ni²⁺ với hai điện cực bằng Cu. Dưới tác dụng của dòng điện một chiều đặt vào bình điện phân, tại cực âm xảy ra quá trình:



Khi dòng điện đi qua bình điện phân càng lớn thì nồng độ Ni²⁺ ở vùng catolit giảm xuống càng nhiều, đồng thời trên anôt Ni bị tan ra khi tham gia quá trình điện cực:



Điều này làm cho nồng độ Cu²⁺ ở vùng anotit tăng lên. Do sự chênh lệch nồng độ ion Cu²⁺ ở hai vực catolit và anotit tạo ra một pin nồng độ. Pin này có sức điện động ngược dấu với điện thế đặt vào hai cực bình điện phân, vì thế làm dòng điện đi qua bình điện phân giảm. Sức điện động của pin nồng độ này gọi là

sức điện động phân cực. Đương nhiên trong sản xuất, sự xuất hiện phân cực nồng độ không có lợi và có thể loại trừ nó bằng cách khuấy dung dịch hoặc là tăng nhiệt độ dung dịch, khi đó nồng độ ở hai vùng catlit và anionit sẽ được san bằng và sức điện động phân cực giảm đến cực tiểu. Sự phân cực nồng độ gắn liền với quá trình chuyển chất bởi sự khuếch tán. Vấn đề này có ý nghĩa rất lớn trong động học điện hóa, về mặt lý thuyết cũng như thực tiễn.

Hiệu số giữa thế điện cực (ε_I) của điện cực khi có dòng điện I qua hệ điện hóa và thế điện cực (ε_{cb}) của điện cực khi hệ điện hóa ở trạng thái cân bằng được gọi là **độ phân cực** của điện cực và được kí hiệu là $\Delta\varepsilon$.

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_I - \varepsilon_{cb} \quad (4.1)$$

Nếu sự phân cực xảy ra ở anôt thì độ phân cực được gọi là độ phân cực anôt. Độ phân cực anôt được kí hiệu là $\Delta\varepsilon_a$. Độ phân cực của sự phân cực xảy ra ở catôt được gọi là độ phân cực catôt và được kí hiệu là $\Delta\varepsilon_c$.

$$\left. \begin{aligned} \Delta\varepsilon_a &= \left| \varepsilon_{I,a} - \varepsilon_{cb,a} \right| \\ \Delta\varepsilon_c &= \left| \varepsilon_{I,c} - \varepsilon_{cb,c} \right| \end{aligned} \right\} \quad (4.2)$$

ε_I và $\Delta\varepsilon$ là những hàm số phụ thuộc vào cường độ dòng điện I đi qua hệ điện hóa, khi $I = 0$: $\Delta\varepsilon = 0$ và $\varepsilon_I = \varepsilon_{cb}$.

Vì các điện cực bị phân cực khi có dòng điện đi qua bề mặt điện cực cho nên sức điện động của hệ điện hóa ở trạng thái cân bằng E_{cb} không bằng hiệu điện thế E_I giữa hai điện cực của hệ điện hóa khi có dòng điện đi qua hệ điện hóa:

$$E_I \neq E_{cb} \quad (4.3)$$

Nói chung nếu hệ điện hóa là pin:

$$E_I = E_{cb} - E_\Omega - E_{pc} \quad (4.4)$$

E_I là hiệu điện thế giữa hai điện cực khi pin hoạt động; E_Ω là độ giảm điện áp do điện trở của dung dịch điện li và dây dẫn gây ra và E_{pc} là tổng số phân cực của hai điện cực.

Nếu hệ điện hóa là bình điện phân:

$$E_I = E_{cb} + E_\Omega + E_{pc} \quad (4.5)$$

E_I là điện áp của nguồn điện một chiều bên ngoài đặt vào hai điện cực của bình điện phân để bình điện phân hoạt động.

Những tính chất quy luật đặc trưng cho một quá trình điện cực được thể hiện trong sự phụ thuộc $\epsilon_l - I$ hoặc $\Delta\epsilon - I$. Muôn hiểu được bản chất của quá trình điện cực cần phải nghiên cứu những đặc điểm của đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc $\epsilon_l - I$ hoặc $\Delta\epsilon - I$. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc $\epsilon_l - I$ hoặc $\Delta\epsilon - I$ được gọi là **đường cong phân cực**. Cho đến nay công việc vẽ những đường cong phân cực trên cơ sở thực nghiệm vẫn là phương pháp duy nhất được dùng để nghiên cứu động học các quá trình điện hóa.

4.2. Đường cong phân cực

Quá trình điện cực xảy ra ở điện cực là quá trình của phản ứng dị thể phức tạp bao gồm nhiều giai đoạn kế tiếp nhau, đôi khi ở một giai đoạn nào đó quá trình điện cực lại xảy ra theo hai hoặc nhiều hướng song song với nhau. Cũng như phản ứng hóa học, trong quá trình điện cực giai đoạn xảy ra với tốc độ chậm nhất là giai đoạn quyết định tốc độ của quá trình điện cực nói riêng và của toàn bộ quá trình điện hóa nói chung. Hướng của phản ứng điện hóa là hướng có lợi nhất về mặt năng lượng cho phản ứng điện hóa.

Những giai đoạn chính thường gặp trong quá trình điện cực gồm:

Giai đoạn thứ nhất

Nếu chất tham gia quá trình điện cực là ion thì giai đoạn thứ nhất là sự vận chuyển ion từ trong chiềut sâu của dung dịch đến bề mặt của dung dịch tiếp xúc với điện cực (bản cực thứ nhất của lớp điện kép). Đây là quá trình khuếch tán chất điện li từ vùng nồng độ cao sang vùng nồng độ thấp hơn dưới tác dụng của gradien nồng độ.

Giai đoạn thứ hai

Chất tham gia phản ứng trao đổi electron với điện cực: Ở anôt dạng khử nhường electron cho điện cực chuyên sang dạng oxi hóa tương ứng còn ở catôt dạng oxi hoá nhận electron của điện cực chuyên sang dạng khử tương ứng. Giai đoạn này được gọi là giai đoạn phản ứng điện hóa thực sự. Giai đoạn phản ứng điện hóa thực sự xảy ra ở lớp điện kép.

Giai đoạn thứ ba

Giai đoạn thứ ba có quan hệ mật thiết với trạng thái tập hợp của sản phẩm của phản ứng.

+ Sản phẩm của phản ứng là chất khí: Giai đoạn ba là giai đoạn nguyên tử khí kết hợp với nhau thành phân tử khí, tập hợp các phân tử khí tạo thành bọt khí, khi áp suất của bọt khí vượt áp suất bên ngoài các phân tử khí thoát ra khỏi dung dịch.

+ Sản phẩm của phản ứng là chất rắn: Giai đoạn thứ ba là giai đoạn tạo thành mạng tinh thể chất rắn.

+ Sản phẩm của phản ứng là ion: Giai đoạn thứ ba là giai đoạn ion rời khỏi lớp điện kép đi vào chiều sâu của dung dịch.

Nếu giai đoạn thứ nhất xảy ra với tốc độ chậm nhất thì phản ứng điện hóa xảy ra ở **miền khuếch tán**, nếu giai đoạn hai xảy ra với tốc độ chậm nhất thì phản ứng điện hóa xảy ra ở **miền điện hóa** thực sự.

Bằng cách khuấy dung dịch điện li có thể đưa phản ứng điện hóa xảy ra ở miền khuếch tán sang miền điện hóa thực sự.

Phản ứng điện hóa xảy ra ở bề mặt hai điện cực là phản ứng đơn phân tử. Theo Arrhenius, tốc độ của phản ứng đơn phân tử xảy ra ở bề mặt phân chia giữa điện cực và dung dịch điện li theo phương trình sau:

$$v = k \cdot s \cdot C \cdot e^{-\frac{W}{RT}} \quad (4.6)$$

Ở đây:

k là hằng số tốc độ phản ứng;

s là diện tích bề mặt điện cực;

C là nồng độ chất tham gia quá trình điện cực. Ở anôt C là nồng độ chất khử, nếu chất khử là kim loại thì $C = \text{const}$. Ở catôt C là nồng độ chất oxi hóa;

W là năng lượng hoạt hóa chất tham gia quá trình điện cực;

R là hằng số khí, T là nhiệt độ tuyệt đối.

Lẽ đương nhiên tốc độ của phản ứng điện hóa tỉ lệ thuận với cường độ dòng điện đi qua hệ điện hóa:

$$I = k \cdot s \cdot C \cdot e^{-\frac{W}{RT}} \quad (4.7)$$

Từ phương trình (4.7) suy ra mật độ dòng anôt \vec{i}_a (cường độ điện đi qua một đơn vị diện tích của bề mặt anôt):

$$\vec{i}_a = k_a \cdot C_{kh} \cdot e^{-\frac{W_a}{RT}} \quad (4.8)$$

W_a là năng lượng hoạt hóa chất tham gia quá trình anôt.

và mật độ dòng catôt \vec{i}_c (cường độ dòng điện đi qua một đơn vị diện tích của bề mặt catôt):

$$\vec{i}_c = -k_c \cdot C_{ox} \cdot e^{-\frac{W_c}{RT}} \quad (4.9)$$

W_c là năng lượng hoạt hóa chất tham gia quá trình catôt.

Chiều dương của dòng điện được chọn là chiều của cation đi ra khỏi bề mặt điện cực.

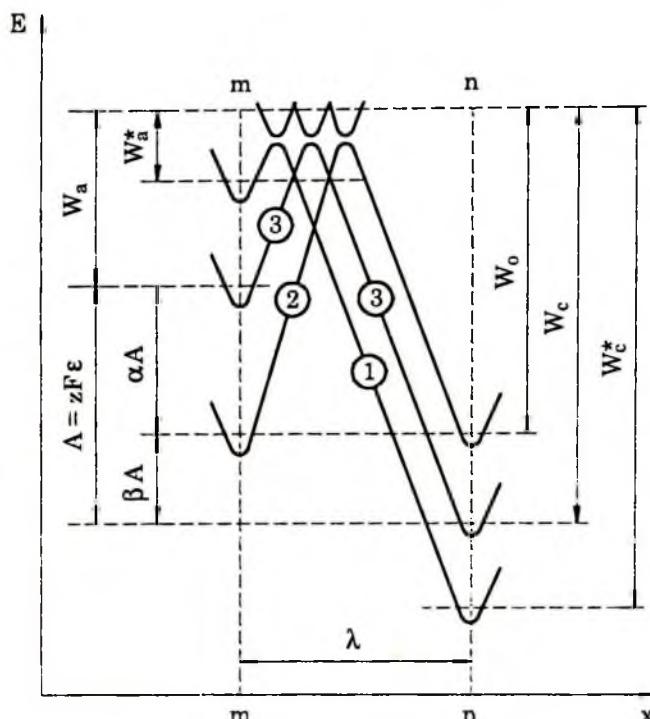
Diện tích của điện cực được coi là đại lượng không đổi vì vậy có thể thừa nhận độ phân cực của điện cực là hàm số phụ thuộc vào mật độ dòng điện đi qua hệ điện hóa. Công thức (4.8) và (4.9) cho thấy mật độ dòng điện có quan hệ mật thiết với năng lượng hoạt hóa chất tham gia quá trình điện cực, như vậy sự phân cực của điện cực và năng lượng hoạt hóa chất tham gia quá trình điện cực có mối quan hệ hàm số với nhau. Để hiểu được mối quan hệ này người ta dùng giàn đồ biểu diễn sự thay đổi trạng thái năng lượng của ion trong quá trình ion di chuyển qua lớp điện kép.

Trước tiên chúng ta khảo sát tốc độ của phản ứng điện hóa xảy ra ở bề mặt điện cực kim loại tiếp xúc với dung dịch chứa ion kim loại đó.

Hình 4.1 trình bày giàn đồ biểu diễn thay đổi mức năng lượng của cation trong quá trình cation di chuyển qua bề dày của lớp điện kép. Trục E biểu diễn mức năng lượng của cation, trục x biểu diễn khoảng cách từ bề mặt của điện cực kim loại (đường mm) đến cation. Đường nn tượng trưng cho bán kính của lớp điện kép ở bề mặt của dung dịch tiếp xúc với điện cực. Khoảng cách từ mm đến nn là bề dày λ của lớp điện kép.

Gia thiết khi điện cực kim loại vừa tiếp xúc dung dịch chứa cation của kim loại, mức năng lượng của cation kim loại trên bề mặt mm cao hơn mức năng lượng của cation kim loại trên bề mặt nn. Đồ thị 1 biểu diễn mức năng lượng của cation kim loại thay đổi phụ thuộc vào khoảng cách x tính từ bề mặt mm đến cation đang được khảo sát. Trên bề mặt điện cực nguyên tử kim loại M chuyển thành cation kim loại M^{z+} và z electron. Những cation kim loại M^{z+} có năng lượng

đư ít nhất phải bng nng lng hoạt ha qu trình anot W_a^* mi c th vt qua hng rào nng lng vr ri bm mt din cc vt qua qung đrng λ ca lp din kp di vào dung dịch. Trong dung dịch nhng cation kim loại M^{z+} c nng lng đư ít nhất phải bng nng lng hoạt ha qu trình catot W_c^* mi c th vt qua hng rào nng lng vr ri dung dịch vt qua qung đrng λ ca lp din kp đn bm mt din cc.



Hình 4.1. Gin đồ biểu diễn sy thay đổi mức nng lng ca cation qua lp din kp

Theo gin đồ chng ta nu gi thiết $|W_a^*| < |W_c^*|$, đưa vào (4.8) va (4.9) chúng ta suy ra:

$$|\vec{i}_a| > |\overset{\leftarrow}{i}_c| \quad (4.10)$$

Với gi thiết $|W_a^*| < |W_c^*|$, cation M^{z+} c khuynh hướng ri bm mt din cc di vào dung dịch nhiều hơn. Bm mt din cc tích dn din tích âm, bm mt dung dịch tích dn din tích dương, bước nhảy th gin din cc vr dung dịch xuất hiện v tng dn dng thi mức nng lng ca cation M^{z+} trên bm mt mm bị h thp dn (v nng lng hoạt ha qu trình anot tng dn, $|\vec{i}_a|$ giảm dn cn mức

năng lượng của cation M^{z+} trên bề mặt nn được nâng lên, năng lượng hoạt hóa quá trình catôt giảm dần, $|i_c|$ (i_c tăng dần). Đến một thời điểm nhất định năng lượng hoạt hóa của quá trình anôt và năng lượng hoạt hóa của quá trình catôt bằng nhau và đều bằng W_o :

$$|W_a^*| \rightarrow |W^o| \leftarrow |W_c^*| \quad (4.11)$$

Lúc này mật độ dòng anôt bằng mật độ dòng catôt:

$$|i_a| = |i_c| \quad (4.12)$$

Khi mật độ dòng anôt bằng mật độ dòng catôt, điện cực và dung dịch cân bằng với nhau, bước nhảy thế giữa điện cực và dung dịch ở trạng thái điện cực và dung dịch cân bằng với nhau được gọi là **thế điện cực cân bằng** ϵ_{cb} . Đồ thị 4.2 trình bày sự thay đổi mức năng lượng của cation kim loại qua quãng đường λ của lớp điện kép khi điện cực và dung dịch cân bằng với nhau.

Nếu đây điện thế của điện cực lệch ra khỏi ϵ_{cb} về phía dương (giảm bớt mật độ electron trên bề mặt điện cực) bằng cách nối điện cực với điện cực dương của một nguồn điện khác nghĩa là:

$$\epsilon > \epsilon_{cân\ bằng} \quad (4.13)$$

thì mức năng lượng của cation kim loại trên bề mặt mm lại được nâng lên (năng lượng hoạt hóa quá trình anôt giảm: $W_a < W_o$) còn mức năng lượng của cation trên bề mặt nn lại bị hạ xuống (năng lượng hoạt hóa quá trình catôt tăng $W_c > W_o$). Bước nhảy thế giữa điện cực và dung dịch bây giờ là ϵ . Đồ thị 3 trên giản đồ ở hình 4.1 trình bày sự thay đổi mức năng lượng của cation kim loại qua quãng đường λ của lớp điện kép khi giữa điện cực và dung dịch xuất hiện bước nhảy thế ϵ .

Công A di chuyển 1 mol cation M^{z+} đi qua lớp điện kép với hiệu số điện thế ϵ :

$$A = zF\epsilon = (\alpha + \beta) zF\epsilon \quad (4.14)$$

Ở đây α và β là hai hệ số thỏa mãn điều kiện:

$$(\alpha + \beta) = 1 \quad (4.15)$$

Từ sơ đồ ở hình 4.1 suy ra mối quan hệ giữa năng lượng hoạt hóa W_a và năng lượng hoạt hóa W_c của các quá trình điện cực với thế điện cực ϵ của điện cực:

$$W_a = W_o - \alpha zF\epsilon \quad (4.16)$$

$$W_c = W_o + \beta zF\epsilon \quad (4.17)$$

Đưa (4.16) và (4.17) vào (4.8) và (4.9) chúng ta được các biểu thức biểu diễn mật độ dòng anôt và mật độ dòng catôt ở bề mặt tiếp xúc giữa điện cực và dung dịch khi thế điện cực của điện cực bằng ϵ :

$$\vec{i}_a = k_a \cdot C_{kh} \cdot e^{-\frac{W_o - \alpha zF\epsilon}{RT}} = k_a \cdot C_{kh} \cdot e^{-\frac{W_o}{RT}} e^{\frac{\alpha zF}{RT}\epsilon} \quad (4.18)$$

$$\vec{i}_c = -k_c \cdot C_{ox} \cdot e^{-\frac{W_o - \beta zF\epsilon}{RT}} = -k_c \cdot C_{ox} \cdot e^{-\frac{W_o}{RT}} e^{\frac{-\beta zF}{RT}\epsilon} \quad (4.19)$$

Đối với một kim loại nhất định và ở nhiệt độ không đổi W_o là đại lượng có giá trị hoàn toàn xác định, vì vậy có thể viết lại (4.18) và (4.19) như sau:

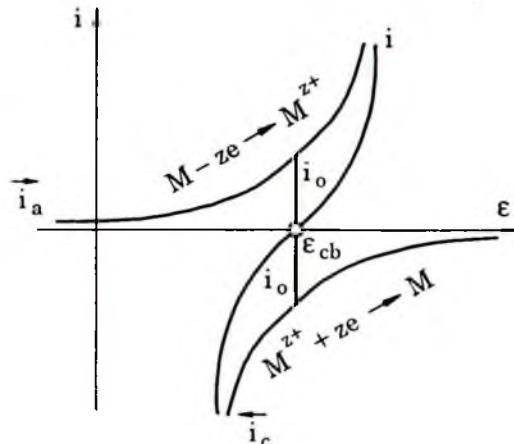
$$\vec{i}_a = K_a \cdot C_{kh} \cdot e^{\frac{\alpha zF}{RT}\epsilon} \quad (4.20)$$

$$\vec{i}_c = -K_c \cdot C_{ox} \cdot e^{\frac{-\beta zF}{RT}\epsilon} \quad (4.21)$$

trong đó $K_a = k_a \cdot C_{kh} \cdot e^{-\frac{W_o}{RT}}$ và $K_c = -k_c \cdot e^{-\frac{W_o}{RT}}$

Bằng cách khảo sát quá trình thay đổi số oxi hóa của dạng oxi hóa và dạng khử trong cặp oxi hóa - khử bắt kì trên bề mặt điện cực khi dày thế điện cực của điện cực ra khỏi thế điện cực cân bằng ϵ_{cb} , với giá thiết mức năng lượng của dạng khử hay của dạng oxi hóa trên bề mặt điện cực lớn hơn hoặc nhỏ hơn mức năng lượng của dạng oxi hóa hay của dạng khử tương ứng trên bề mặt dung dịch tiếp xúc với điện cực, người ta đều đi đến công thức (4.20) và công thức (4.21).

Có thể hình dung một cách trực quan hơn mối liên hệ giữa thế điện cực của điện cực với tốc độ của quá trình anôt và với tốc độ của quá trình catôt người ta vẽ đồ thị của công thức (4.20) và công thức (4.21) áp dụng cho điện cực bất kì (hình 4.2).



Hình 4.2. Đồ thị biểu diễn đường cong phân cực

Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của mật độ dòng điện đi qua bề mặt của điện cực vào thế điện cực là **đường cong phân cực**.

Nhánh $\vec{i}_a = f(\epsilon)$ là nhánh anôt, nhánh $\vec{i}_c = f(\epsilon)$ là nhánh catôt. Khi điện cực và dung dịch chưa thiết lập cân bằng ở bề mặt tiếp xúc giữa điện cực và dung dịch cùng một lúc có cả quá trình anôt và quá trình catôt xảy ra. Cộng mật độ dòng điện cả hai quá trình sẽ được mật độ dòng điện toàn phần:

$$\vec{i} = \vec{i}_a + \vec{i}_c \quad (4.22)$$

Đồ thị biểu diễn $i = f(\epsilon)$ là đường cong phân cực toàn phần.

Ở trạng thái điện cực cân bằng với dung dịch:

$$\epsilon = \epsilon_{cb} \quad (4.23)$$

và

$$\vec{i} = \vec{i}_a + \vec{i}_c = 0$$

hoặc

$$|\vec{i}_a| = |\vec{i}_c| = i_o \quad (4.24)$$

i_o được gọi là **mật độ dòng trao đổi**.

Bằng phương pháp đồng vị người ta đã xác định được mật độ dòng trao đổi của nhiều kim loại (bảng 4.1).

Bảng 4.1. Mật độ dòng trao đổi của một số điện cực

Điện cực	Dung dịch	i_o (A/cm^2)	Điện cực	Dung dịch	i_o (A/cm^2)
$Hg(H_2) H^-$	H_2SO_4 0,5M	$5 \cdot 10^{-13}$	$Cu Cu^{2+}$	$CuSO_4$ 1M	$2 \cdot 10^{-5}$
$Ni Ni^{2+}$	$NiSO_4$ 1M	$2 \cdot 10^{-9}$	$Hg(Zn) Zn^{2+}$	$Zn(NO_3)_2$	$7 \cdot 10^{-4}$
$Fe Fe^{2+}$	$FeSO_4$ 1M	$1 \cdot 10^{-8}$			
$Zn Zn^{2+}$	$ZnSO_4$ 1M	$2 \cdot 10^{-5}$	$Pt(H_2) H^+$	H_2SO_4 0,1M	$1 \cdot 10^{-3}$

Như vậy, khi điện cực tiếp xúc với dung dịch chất điện li chứa ion xác định thế của điện cực giữa điện cực và dung dịch có sự trao đổi ion.

Điểm biểu diễn thế điện cực cân bằng ϵ_{cb} chia đường cong phân cực toàn phần thành hai phần, tùy theo giá trị của thế điện cực ϵ của điện cực lớn hơn hay nhỏ hơn thế điện cực cân bằng ϵ_{cb} mà quá trình điện cực ở bề mặt điện cực xảy ra chủ yếu là quá trình anôt hay là quá trình catôt.

Nếu điện cực bị phân cực anôt (thế điện cực của điện cực bị đẩy ra khỏi thế điện cực cân bằng về phía dương ($\epsilon > \epsilon_{cb}$, $i_c \rightarrow 0$) thì:

$$i = i_A = \vec{i}_a$$

Quá trình xảy ra ở điện cực chủ yếu là quá trình anôt:



Nếu điện cực bị phân cực catôt (thế điện cực của điện cực bị đẩy ra khỏi thế điện cực cân bằng về phía âm ($\epsilon < \epsilon_{cb}$, $i_a \rightarrow 0$) thì:

$$i = i_C = \overset{\leftarrow}{i}_c$$

Quá trình xảy ra ở điện cực chủ yếu là quá trình catôt:



Hệ điện hóa hoạt động khi cùng một lúc ở anôt có quá trình anôt và ở catôt có quá trình catôt. Đề phản ứng điện hóa xảy ra với một tốc độ nhất định thế điện cực của từng điện cực phải lệch ra khỏi thế điện cực cân bằng của từng điện cực một đại lượng $\Delta\eta$ nhất định:

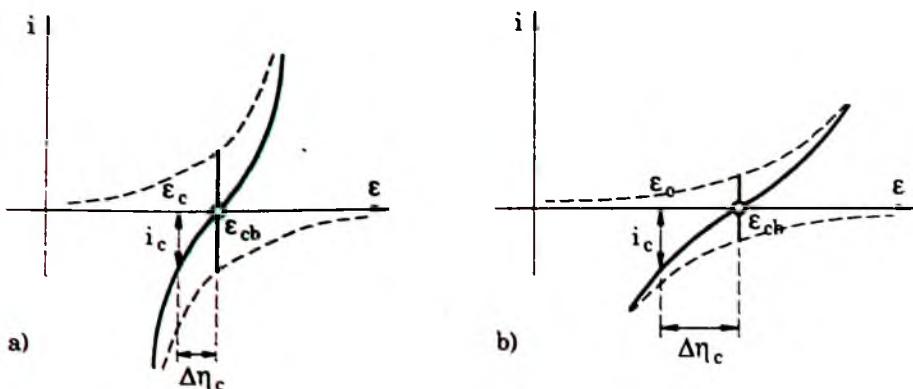
$$\Delta\eta = \epsilon_a - \epsilon_{a,cb}$$

$$\Delta\eta = \epsilon_{c,cb} - \epsilon_c$$

Ở đây $\epsilon_{a,cb}$ là thế điện cực của anôt ở trạng thái cân bằng $\epsilon_{c,cb}$ là thế điện cực của catôt ở trạng thái cân bằng, ϵ_a và ϵ_c là thế điện cực của anôt và của catôt tương ứng khi dòng điện có độ lớn nhất định đi qua hệ điện hóa. $\Delta\eta_a$ là **quá thế** của quá trình điện cực xảy ra ở anôt, $\Delta\eta_c$ là **quá thế** của quá trình điện cực xảy ra ở catôt.

Quá thế của một quá trình điện cực không phải là đại lượng không đổi mà là đại lượng phụ thuộc vào một số yếu tố, ví dụ như bản chất của chất được dùng làm điện cực, diện tích của bề mặt điện cực, trạng thái vật lí của chất được dùng làm điện cực, mật độ dòng đi qua điện cực..., sự phụ thuộc này được thể hiện ở hình dáng của đường cong phân cực thu được bằng thực nghiệm. Hình 4.3 trình bày hai đường cong phân cực toàn phần (đường liền nét) đối với một điện cực bất kì tương ứng với quá thế nhỏ (a) và quá thế lớn (b).

Đường cong phân cực có hệ số góc càng lớn quá thế của quá trình điện cực càng nhỏ, ngược lại đường cong phân cực có hệ số góc càng nhỏ quá thế của quá trình điện cực càng lớn. Theo hai đường cong phân cực ở hình 4.3 cùng mật độ i_c như nhau nhưng $\Delta\eta_c$ không như nhau.



Hình 4.3. Đường cong phân cực tương ứng với quá thê của quá trình catôt

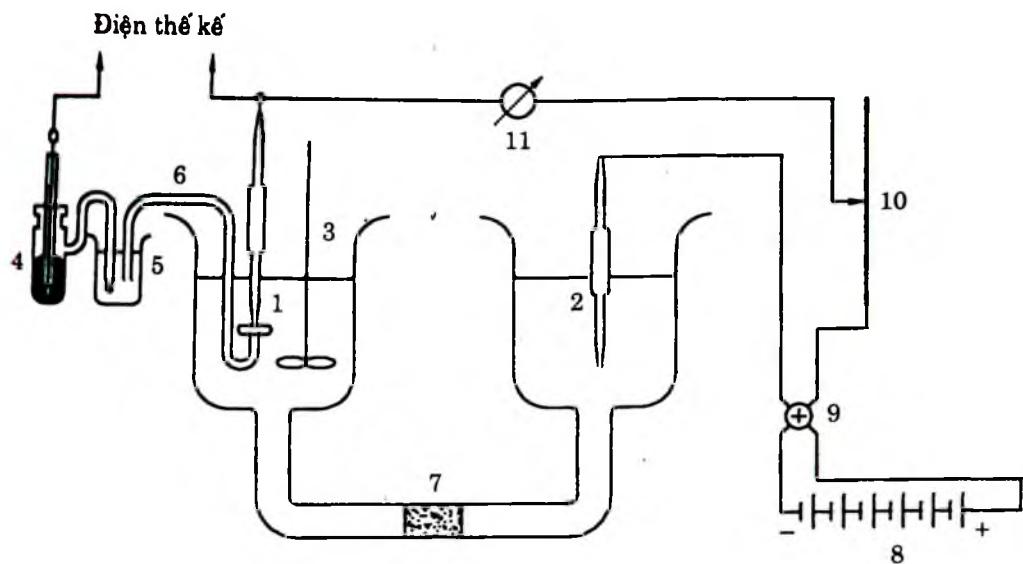
a) quá thê nhỏ; b) quá thê lớn

Sơ đồ dụng cụ được dùng để thu thập số liệu về mối quan hệ hàm số giữa cường độ dòng điện qua bình điện phân với điện cực của điện cực được trình bày ở hình vẽ 4.4.

Điện cực 1 cần được nghiên cứu cùng với điện cực phụ 2 làm thành một hệ điện hóa (mạch điện hóa thứ nhất). Dụng cụ khuấy 3 có nhiệm vụ khuấy đều dung dịch bao quanh điện cực 1. Màng lọc xốp 7 ngăn không cho những sản phẩm của phản ứng điện hóa trong dung dịch bao quanh điện cực phụ 2 làm “bẩn” dung dịch xung quanh điện cực 1. Để đo thế điện cực của điện cực 1 người ta dùng điện cực so sánh 4; cốc thủy tinh chứa dung dịch điện li 5 và ống thủy tinh 6 nối điện cực so sánh 4 với dung dịch chứa điện cực 1 tạo ra mạch pin thứ hai, mạch pin này được nối với dụng cụ đo thế điện cực của điện cực 1 (đo sức điện động của mạch pin thứ hai).

Khi có dòng điện đi qua mạch điện hóa thứ nhất giữa điện cực 1 và điện cực 2 có sự sụt điện áp nhất định trong dung dịch điện li, vì vậy một đầu của ống 6 phải hướng gần sát bề mặt của điện cực 1, đầu ống 6 càng gần điện cực 1 càng giảm bớt sự sụt điện áp do điện trở của dung dịch điện li gây ra khi đo sức điện động giữa điện cực 1 và điện cực 4. Thiết bị khuấy 3 khuấy đều dung dịch xung quanh điện cực 1.

Nguồn điện một chiều 8 cung cấp dòng điện cho điện cực 1 và điện cực 2 qua biến trở 10 và qua ampe kế 11. Nhờ đó mạch 9 điện cực 1 có thể bị phân cực anôt hoặc bị phân cực catôt. Thay đổi giá trị điện trở của biến trở 10 có thể thay đổi cường độ dòng điện đi qua điện cực 1 và điện cực 2. Tương ứng với một giá trị I của dòng điện (được thể hiện ở ampe kế 11) người ta dùng điện thế kế đo một giá trị thế điện cực ε của điện cực 1 (so với thế điện cực của điện cực 4). Lập bảng các giá trị $I - \varepsilon$ và vẽ đồ thị $I = I(\varepsilon)$.



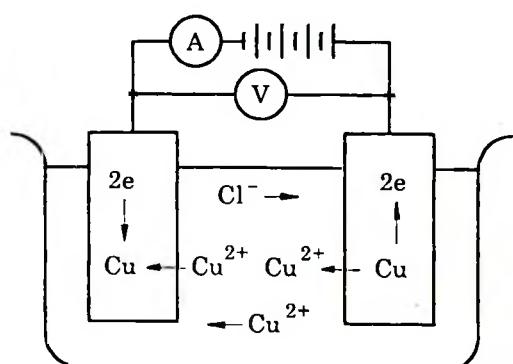
Hình 4.4. Sơ đồ dụng cụ nghiên cứu đường cong phân cực của điện cực

Sơ đồ dụng cụ nghiên cứu đường cong phân cực được trình bày ở hình 4.4 chỉ là sơ đồ tượng trưng, trong thực tế dụng cụ được dùng để nghiên cứu phức tạp hơn nhiều, chẳng hạn thực nghiệm phải được tiến hành trong điều kiện điện cực 1 trong môi trường khí tro, dung dịch xung quanh điện cực 1 phải không có khí oxi, không dùng thiết bị khuấy dung dịch mà chế tạo điện cực 1 dạng đĩa quay... Nói chung, tùy theo mục đích nghiên cứu và sự cần thiết nghiên cứu những yếu tố ảnh hưởng đến sự phân cực của điện cực mà người ta thiết kế dụng cụ cho thích hợp.

4.3. Sự điện phân

4.3.1. Bình điện phân có anôt tan

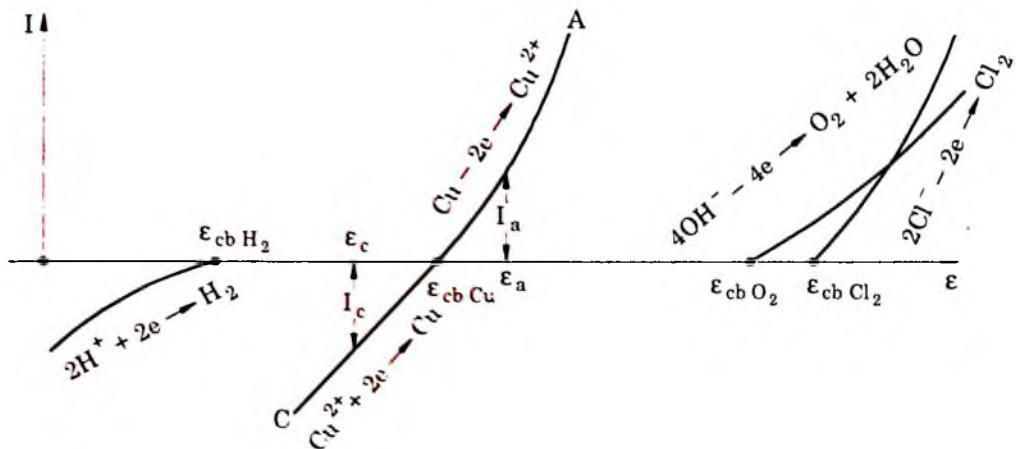
Để làm ví dụ chúng ta dùng đường cong phân cực để khảo sát quá trình điện phân dung dịch CuCl_2 với hai điện cực của bình điện phân đều bằng Cu. Hình 4.5 trình bày sơ đồ dụng cụ điện phân dung dịch CuCl_2 với hai điện cực bằng Cu và hình 4.6 trình bày những đường cong phân cực có thể xảy ra khi điện phân dung dịch CuCl_2 với hai điện cực bằng Cu.



Hình 4.5. Sơ đồ bình điện phân dung dịch CuCl_2 hai điện cực Cu

Tùy theo thể điện cực của hai điện cực, ion Cu^{2+} , ion H^+ , phân tử H_2O có thể tham gia quá trình catôt, ion OH^- , ion Cl^- , phân tử H_2O có thể tham gia vào quá trình anôt và sản phẩm của các quá trình điện cực là nguyên tử Cu, phân tử khí H_2 , ion Cu^{2+} và phân tử khí O_2 .

Đường CA là đường cong phân cực của điện cực Cu. $\epsilon_{cb,Cu}$ là thể điện cực của điện cực Cu ở trạng thái cân bằng với dung dịch CuCl_2 , khi chưa đóng mạch bình điện phân, hai điện cực Cu có thể điện cực bằng nhau và cùng bằng $\epsilon_{cb,Cu}$.



Hình 4.6. Đường cong phân cực điện phân dung dịch CuCl_2 trong nước với hai điện cực bằng Cu

Sau khi đóng mạch, thể điện cực của điện cực catôt là ϵ_c , thể điện cực của điện cực anôt là ϵ_a , phản ứng điện hóa xảy ra trong bình điện phân với tốc độ do cường độ dòng catôt I_c và cường độ dòng anôt I_a quyết định. Vì hai điện cực được mắc nối tiếp với nhau cho nên $I_c = I_a$ và bằng cường độ dòng điện I đi qua ampe kế A.

Nếu duy trì điện áp E_{chung} từ nguồn điện một chiều ở bên ngoài đặt vào hai điện cực của bình điện phân thì mặc dù phản ứng điện hóa trong bình điện phân xảy ra không cân bằng, thể điện cực ϵ_c và thể điện cực của ϵ_a vẫn được giữ nguyên theo thời gian. Nói chung độ lệch $\epsilon_{cb,Cu} - \epsilon_c$ và độ lệch $\epsilon_a - \epsilon_{cb,Cu}$ không như nhau vì chúng phụ thuộc vào độ dốc của từng nhánh của đường cong phân cực toàn phần, tuy vậy độ lệch xảy ra bao giờ cũng thỏa mãn điều kiện $I_c = I_a$. Mặc dù cường độ dòng anôt và cường độ dòng catôt bằng nhau nhưng điện tích hai bề mặt của hai điện cực không bằng nhau cho nên mật độ dòng của hai điện cực không như nhau và hai điện cực không phân cực như nhau. Điện cực có điện tích bề mặt nhỏ hơn bị phân cực mạnh hơn, điện cực có điện tích lớn hơn bị phân cực yếu hơn.

Nhánh phân cực catôt của quá trình $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ trên hình 4.6 nằm phía bên trái của đường cong phân cực toàn phần của điện cực Cu bởi vì ở điều kiện pH của dung dịch $CuCl_2$, thế điện cực của hiđro trên bề mặt kim loại Cu nhỏ hơn thế điện cực của Cu. Phía bên phải đường cong phân cực CA là hai nhánh phân cực catôt của hai quá trình: $4OH^- - 4e \rightarrow O_2 + 2H_2O$ và $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e$, thế điện cực cân bằng của hai điện cực này dương hơn so với $\epsilon_{cb,Cu}$.

Điện áp E_{chung} từ nguồn điện một chiều ở bên ngoài đặt vào hai điện cực của bình điện phân phải lớn hơn hiệu số $\epsilon_a - \epsilon_c$ một đại lượng E_Ω .

$$E_{chung} = \epsilon_a - \epsilon_c + E_\Omega$$

E_Ω là độ giảm điện áp do điện trở của dung dịch điện li và của dây dẫn gây ra. Để đơn giản cho việc khảo sát chúng ta thừa nhận $E_\Omega = 0$, khi đó điện áp giữa hai điện cực của bình điện phân sẽ là:

$$E = \epsilon_a - \epsilon_c$$

Tại thế điện cực ϵ_c ở catôt chỉ có quá trình:

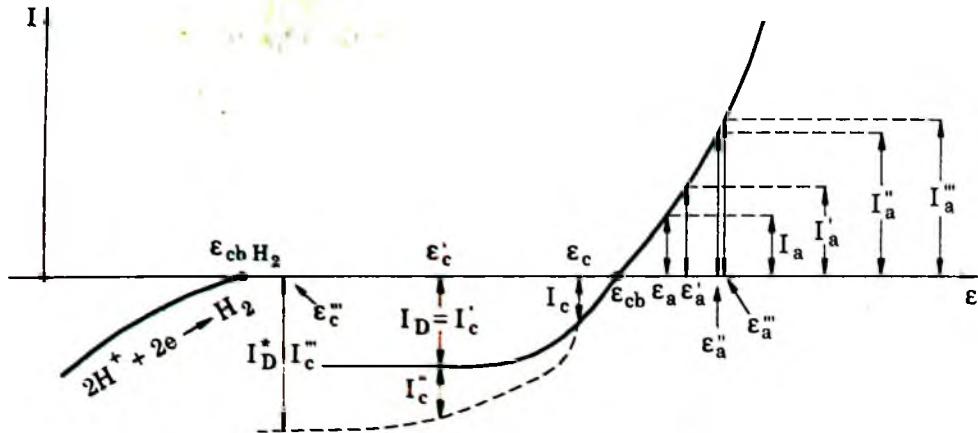


Tại thế điện cực ϵ_a ở anôt chỉ có quá trình:



Những quá trình điện cực khác như khử H^+ , oxi hóa OH^- và Cl^- chỉ xảy ra khi cả hai điện cực bị phân cực rất mạnh.

Tính chất động học của quá trình anôt và của quá trình catôt có thể rất khác nhau. Chẳng hạn trong khi quá trình anôt xảy ra ở miền điện hóa (tốc độ giai đoạn $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$ quy định tốc độ của quá trình anôt) thì quá trình catôt lại xảy ra qua hai giai đoạn: giai đoạn chuyển ion Cu^{2+} từ chiều sâu của dung dịch đến bề mặt điện cực và giai đoạn $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$. Khi cường độ dòng điện I còn nhỏ catôt bị phân cực chưa mạnh, giai đoạn ion Cu^{2+} vượt qua lớp điện kép thực hiện quá trình $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$ là giai đoạn chủ yếu, quá trình catôt xảy ra ở miền điện hóa. Khi catôt bị phân cực mạnh, nồng độ Cu^{2+} ở bề mặt lớp điện kép trong dung dịch tiến dần tới 0 thì giai đoạn chuyển ion Cu^{2+} từ chiều sâu của dung dịch (tại đây nồng độ của ion Cu^{2+} là nồng độ phân tích $C_{Cu^{2+}}^0$ của dung dịch $CuCl_2$) đến bề mặt điện cực (ở đây nồng độ của ion Cu^{2+} là nồng độ $C_{Cu^{2+}}$ ở bề mặt điện cực) là giai đoạn quyết định tốc độ của quá trình catôt.



Hình 4.7. Đường cong phân cực giải thích những gì xảy ra khi điện phân dung dịch CuCl_2 trong nước, hai điện cực bằng Cu

Tốc độ vận chuyển ion Cu^{2+} tỉ lệ thuận với cường độ dòng catôt tuân theo phương trình khuếch tán Fic:

$$I_c = DszF \cdot \frac{C_{\text{Cu}^{2+}}^0 - C_{\text{Cu}^{2+}}}{\lambda} \quad (4.25)$$

Ở đây D là hệ số khuếch tán, s là diện tích bề mặt catôt, λ là bề dày lớp khuếch tán, z là số điện tích của một cation, F là số Faraday.

Khi catôt bị phân cực mạnh $\epsilon_c \rightarrow \epsilon_c'$; $C_{\text{Cu}^{2+}} \rightarrow 0$; $I_c \rightarrow I_c' = I_D$, phương trình (4.25) trở thành:

$$I_D = DszF \cdot \frac{C_{\text{Cu}^{2+}}^0}{\lambda} = K \cdot C_{\text{Cu}^{2+}}^0 = \text{const} \quad (4.26)$$

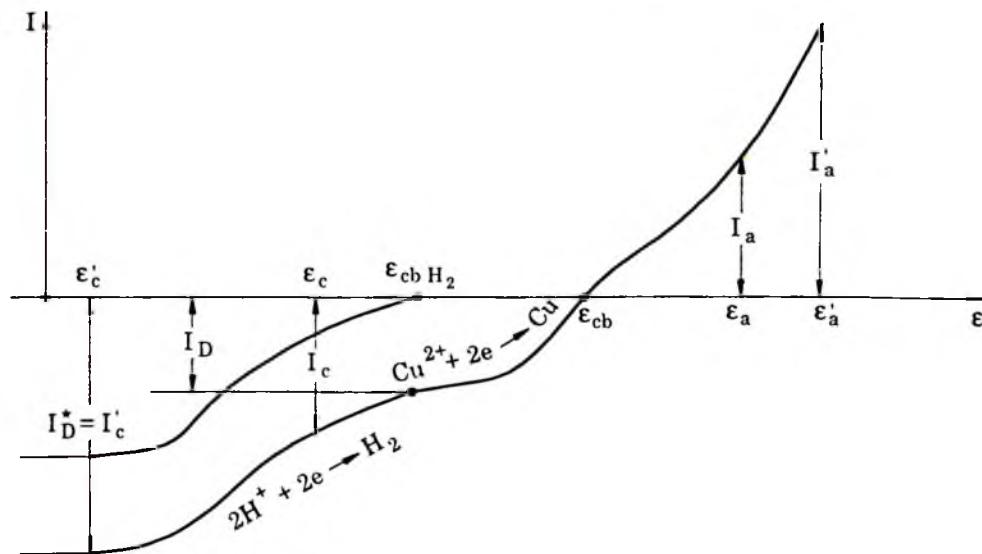
Điều này có nghĩa là khi catôt bị phân cực mạnh, tốc độ quá trình catôt tăng, thế điện cực của catôt ϵ_c bị đẩy về phía âm đến giá trị ϵ_c' , thế điện cực của anôt ϵ_a bị đẩy về phía dương đến giá trị ϵ_a' , nồng độ $C_{\text{Cu}^{2+}}$ của ion Cu^{2+} trên bề mặt lớp điện kép tiến đến 0, tốc độ vận chuyển Cu^{2+} từ trong chiều sâu của dung dịch đến bề mặt điện cực trở nên vô cùng chậm chạp so với tốc độ của quá trình điện cực xảy ra ở lớp điện kép, cường độ dòng catôt đạt giá trị tối hạn I_D , I_D được gọi là **dòng tới hạn**. Nếu dòng catôt đạt giá trị I_D thì dòng anôt cũng đạt giá trị I_D bởi vì hai điện cực mắc nối tiếp nhau.

Sau khi cường độ dòng điện đi qua bình điện phân đạt giá trị tối hạn I_D , nếu tăng điện áp đặt vào hai điện cực của bình điện phân thì thế điện cực của anôt

ε_a' vẫn không thay đổi còn thế điện cực của catôt tiếp tục bị đẩy về phía âm (vì $I_a = I_D = \text{const}$).

Bằng cách khuấy dung dịch, bè dày λ của lớp khuếch tán giảm, nếu tăng điện áp nhưng thế điện cực của catôt vẫn là ε_c thì thế điện cực của anôt bị đẩy về phía dương đến giá trị ε_a'' và dòng điện phân $I = I_a'' + I_c'' > I_D$. Tiếp tục tăng điện áp giữa hai điện cực của bình điện phân, thế điện cực của catôt bị đẩy đến giá trị ε_c''' và thế điện cực của anôt đến giá trị ε_a''' , đồng thời dòng điện đi qua bình điện phân lại đạt dòng tới hạn mới $I_c''' = I_D^*$.

Nếu catôt bị phân cực mạnh đến mức thế điện cực của catôt âm hơn thế điện cực của điện cực hiđro thì bên cạnh quá trình $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ còn có quá trình $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$. Lúc này cường độ dòng catôt tăng lên kéo theo cường độ dòng anôt tăng và thế điện cực của anôt lại bị đẩy thêm về phía dương. Đồ thị biểu diễn những quá trình catôt có dạng những bậc thang lượn sóng (hình 4.8).



Hình 4.8. Đường cong phân cực giải thích quá trình cùng khử ion Cu^{2+} và ion H^+ trên catôt khi điện phân dung dịch CuCl_2

Dòng $I_c = I_a$ tương ứng với điện áp giữa hai điện cực $E = \varepsilon_a - \varepsilon_c$ gồm cường độ dòng tới hạn I_D của quá trình $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ và cường độ dòng catôt của quá trình $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$. Dòng tới hạn I_D^* tương ứng với điện áp giữa hai điện cực $E = \varepsilon_a - \varepsilon_c'$ gồm cường độ dòng tới hạn của quá trình $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ và cường độ dòng tới hạn của quá trình $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$.

Khi thế điện cực của anôt bị đẩy về phía dương vượt qua thế điện cực của oxi, có thể có những nguyên nhân làm cho sự di chuyển ion Cu²⁺ từ điện cực Cu vào dung dịch chậm lại và quá trình anôt hoàn toàn ngừng hẳn, ion OH⁻ và phân tử H₂O cùng tham gia quá trình anôt và điện cực rơi vào trạng thái được gọi là **trạng thái thụ động**. Trạng thái thụ động của anôt là trạng thái không có lợi cho quá trình điện phân. Phần 4.3 nói đến trạng thái thụ động của kim loại. Khi anôt bị phân cực mạnh hơn nữa trên bề mặt anôt có thể có quá trình oxi hóa ion Cl⁻ tạo ra khí Cl₂.

4.3.2. Bình điện phân có anôt không tan

Ví dụ điện phân dung dịch Na₂SO₄ hai điện cực bằng Pt.

Khi chưa nối hai điện cực của bình điện phân với hai điện cực của nguồn điện bên ngoài, hai điện cực của bình điện phân có thể điện cực như nhau và cũng bằng ε so với điện cực so sánh (hình 4.9).

Nối hai điện cực Pt với hai điện cực của nguồn điện một chiều bên ngoài và tăng dần điện áp đặt vào hai điện cực Pt. Điện cực Pt được nối với điện cực âm trở thành catôt, điện cực Pt được nối với điện cực dương trở thành anôt. Khi điện áp giữa hai điện cực Pt chưa vượt một giá trị nhất định nào đấy cường độ dòng điện đi qua bình điện phân hầu như vẫn bằng không, hai điện cực Pt chỉ mới bị phân cực lí tưởng. Kí hiệu thế điện cực của catôt lúc này là ε_c^{*} và của anôt là ε_a^{*}, thế phân cực lí tưởng bằng:

$$E_{\text{ptcl}} = \varepsilon_a^* - \varepsilon_c^*$$

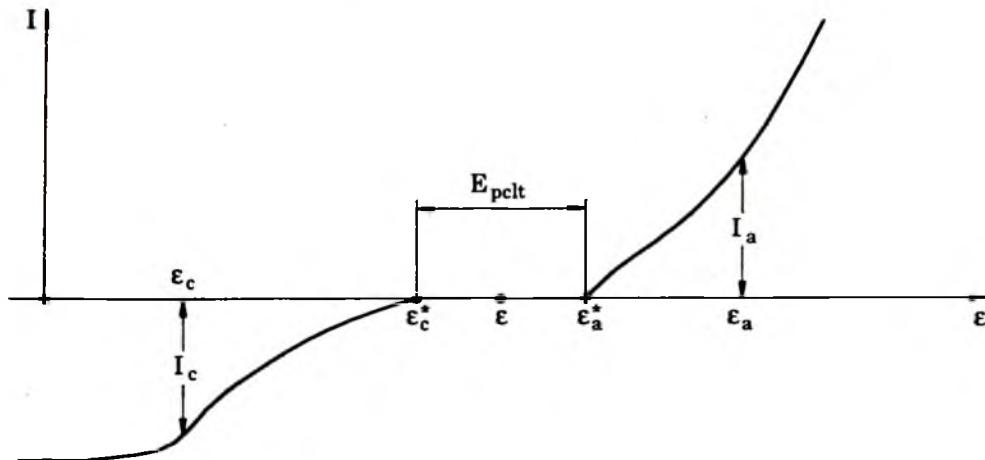
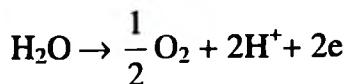
Trong dung dịch Na₂SO₄ chỉ có những ion H⁺, OH⁻ và những phân tử H₂O có thể tham gia vào phản ứng điện hóa còn ion Na⁺ và ion SO₄²⁻ thì không tham gia bởi vì thế điện cực của natri thấp hơn thế điện cực của hiđro rất nhiều ($\varepsilon_{\text{Na}^-/\text{Na}}^0 = -2,715 \text{ V}$) và thế điện cực của cặp oxi hóa - khử S₂O₈²⁻/SO₄²⁻ lại cao hơn thế điện cực của oxi ($\varepsilon_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}}^0 = 2,05 \text{ V}$) cũng rất nhiều. Kim loại Pt trong dung dịch Na₂SO₄ không tham gia quá trình oxi hóa - khử.

Môi trường của dung dịch Na₂SO₄ là môi trường trung tính, vì vậy nồng độ ion H⁺ và ion OH⁻ đều rất nhỏ ($C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} = 10^{-7} \text{ ion.mol/lit}$) cho nên chất trực tiếp tham gia quá trình anôt và quá trình catôt là những phân tử H₂O.

Khi điện áp đặt vào hai điện cực Pt vượt quá E_{pccl} một đại lượng nào đó, ở catôt có quá trình:



và ở anôt có quá trình:



Hình 4.9. Đường cong phân cực giải thích sự điện phân H_2O
khi điện phân dung dịch Na_2SO_4 hai điện cực bằng Pt

Khí hidro xuất hiện ở catôt, catôt Pt trở thành điện cực khí hidro; khí oxi xuất hiện ở anôt, anôt Pt trở thành điện cực khí oxi, hai điện cực khí này làm thành một pin hidro - oxi với sức điện động ngược chiều với chiều điện áp của nguồn điện bên ngoài đặt vào hai điện cực của bình điện phân. Sức điện động của pin gồm điện cực khí hidro và điện cực khí oxi (sản phẩm của phản ứng điện hóa) được gọi là thế phân cực điện hóa E_{pcdh} :

$$E_{pcdh} = \varepsilon_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} \cdot p_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^{\frac{1}{2}} \cdot a_{\text{OH}^-}^{\frac{1}{2}}}$$

Dưới áp suất khí quyển $p_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ atm}$, $p_{\text{H}_2} = 10^{-4} \text{ atm}$

và ở 25°C $a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} = 10^{-14}$; $\varepsilon_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^{\circ} = 0,401 \text{ V}$,

khi đó: $E_{pcdh} = 1,099 \text{ V}$

Như vậy, chừng nào điện áp đặt vào hai điện cực chưa vượt quá giá trị ($1,099 \text{ V} + E_{\text{pccl}}$), quá trình catôt ($2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$) và quá trình anôt ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e$) không thể tiếp diễn.

Khi điện áp đặt vào hai điện cực của bình điện phân vượt quá giá trị ($1,099 \text{ V} + E_{\text{pccl}}$), quá trình catôt ($2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$) và quá trình anôt ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e$) tiếp tục diễn ra nhưng bọt khí hiđro và bọt khí oxi chỉ thoát ra khỏi điện cực khi áp suất của từng chất khí vượt quá 1 atm. Như vậy, để khí hiđro và khí oxi thoát ra khỏi điện cực, điện áp cần phải đặt vào hai điện cực của bình điện phân ít nhất phải thỏa mãn điều kiện sau:

$$E \geq 1,227\text{V} + E_{\text{pccl}}$$

Nếu dùng Hg làm catôt thì quá thế của hiđro trên bề mặt Hg (phản ứng khử nước tạo ra khí hiđro) rất lớn, catôt có thể bị phân cực rất mạnh đồng thời sự tạo thành hỗn hóng Hg(Na) đầy thế điện cực của điện cực natri về phía dương tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình khử ion Na^+ theo phương trình:



4.4. Động học quá trình thoát khí hiđro và khí oxi

Nguyên liệu cung cấp cho quá trình điện phân H_2O phụ thuộc vào dung dịch được dùng để điện phân. Trong ví dụ đã khảo sát ở trên vì trong dung dịch dung môi H_2O , môi trường trung tính, nồng độ ion OH^- và nồng độ H^+ (đúng hơn là nồng độ ion H_3O^+) rất nhỏ cho nên các phân tử H_2O tham gia vào quá trình catôt và quá trình anôt.

4.4.1. Quá trình thoát khí hiđro

Nếu điện phân dung dịch axit H_2SO_4 nồng độ loãng thì phương trình biểu diễn quá trình catôt như sau:



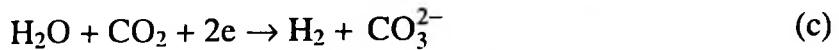
Nếu điện phân dung dịch NaOH :



Quá trình (b) cũng có thể xảy ra trong môi trường axit nhưng mật độ dòng phải rất lớn.

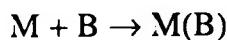
Trong dung dịch muối, quá trình xảy ra theo phương trình $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ hay theo phương trình $2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ tùy thuộc vào pH của môi trường.

Khí H_2 cũng có thể thoát ra từ phân tử axit, ví dụ trên bề mặt Hg:

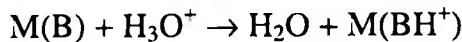


Hợp chất hữu cơ B là bazơ yếu cũng có thể làm xúc tác cho quá trình khử ion H_3O^+ :

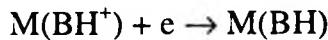
B bị hấp phụ trên bề mặt điện cực kim loại:



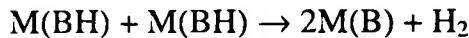
M(B) nhận proton của ion H_3O^+ :



$\text{M(BH}^+)$ bị khử:



$\text{M(BH}^+)$ tạo ra H_2 và giải hấp phụ:

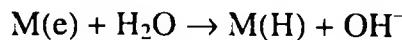
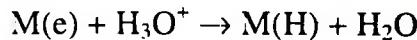


Ba phương trình (a), (b), (c) là những phương trình chung dạng đơn giản biểu diễn quá trình thoát khí hidro ở catôt. Trong thực tế quá trình thoát khí hidro ở catôt gồm hàng loạt giai đoạn kế tiếp nhau và có thể xảy ra theo nhiều con đường khác nhau tùy theo điều kiện tiến hành điện phân.

Người ta nêu giả thuyết: Sự tạo thành khí hidro ở catôt xảy ra qua 4 giai đoạn:

Thứ nhất: Chuyển nguyên liệu (H_3O^+ hoặc H_2O) từ chiều sâu trong dung dịch điện li đến biên giới giữa dung dịch và điện cực.

Thứ hai: Nguyên liệu nhận electron của điện cực M thành hidro nguyên tử H và hidro nguyên tử H hấp phụ trên bề mặt kim loại:

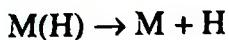


Thứ ba: Giải hấp phụ hidro nguyên tử ra khỏi kim loại và tạo thành hidro phân tử theo một trong ba cách sau:

a) Tái hợp có xúc tác: $\text{M(H)} + \text{M(H)} \rightarrow 2\text{M} + \text{H}_2$

b) Giải hấp điện hóa: $\text{M(H)} + \text{M(e)} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{M} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$

c) Giải hấp hiđro nguyên tử ra khỏi kim loại và hai nguyên tử H kết hợp thành phân tử H₂:



Thứ tự: Hiđro phân tử chuyển sang pha khí ở biên giới giữa điện cực và dung dịch dạng bọt khí.

Khí hiđro thoát ra ở catôt ở thế điện cực ε_c thấp hơn thế điện cực ε_{H⁺/H₂} của điện cực hiđro.

Hiệu số ε_{H⁺/H₂} − ε_c = Δη_H được gọi là quá thế của quá trình thoát khí hiđro trên bề mặt kim loại đã cho hoặc gọi tắt là **quá thế của hiđro**. Quá thế của hiđro phụ thuộc nhiều yếu tố, ví dụ như bản chất của chất được dùng làm catôt, bản chất và nồng độ của chất điện li được dùng để điện phân, nhiệt độ... Dao động siêu âm, bức xạ ánh sáng, thông lượng phóng xạ cũng ảnh hưởng đến quá thế của hiđro.

Các lý thuyết thoát khí hiđro khác nhau ở chỗ thừa nhận giai đoạn quyết định tốc độ của quá trình điện cực được dùng để giải thích quá thế của hiđro. Tafel thừa nhận giai đoạn thứ ba là giai đoạn có tốc độ nhỏ nhất và đi đến kết luận đơn giản đối với việc thiết lập công thức biểu diễn quá thế của hiđro phụ thuộc mật độ dòng điện như sau:

$$\Delta\eta_H = a + blgi \quad (4.27)$$

Tuy vậy hệ số b trong lý thuyết của Tafel không đúng với thực nghiệm.

Nhiều tác giả khác như Folmer, Grust, Frumkin thừa nhận giai đoạn thứ hai là giai đoạn có tốc độ chậm nhất. Các tác giả cũng đi đến công thức (4.27) của Tafel nhưng với hệ số b đúng với thực nghiệm. Công thức của Tafel được dẫn dắt như sau:

Tốc độ phóng điện của ion H₃O⁺ tỉ lệ thuận với mật độ dòng catôt i:

$$i = k \cdot C_{H_3O^+} e^{\frac{W_c}{RT}} \quad (4.28)$$

Ở đây W_c là năng lượng hoạt hóa của quá trình catôt. Người ta bỏ qua tốc độ của quá trình anôt H₂O + M(H) → H₃O⁺ + e. Tốc độ của quá trình anôt H₂O + M(H) → H₃O⁺ + e chỉ cùng bậc với tốc độ của quá trình catôt

$\text{H}_3\text{O}^+ + e + M \rightarrow M(\text{H}) + \text{H}_2\text{O}$ khi quá thế của hiđro rất nhỏ (cỡ vài phần trăm V). Theo công thức (4.17) thì khi điện cực bị phân cực catôt:

$$W_c = W_o + \beta \cdot F \cdot \varepsilon_c \quad (4.29)$$

Đưa (4.29) vào (4.28):

$$\begin{aligned} i &= k \cdot C_{\text{H}_3\text{O}^+} e^{-\frac{W_o + \beta \cdot F \cdot \varepsilon_c}{RT}} \\ &= k \cdot C_{\text{H}_3\text{O}^+} e^{-\frac{W_o}{RT}} e^{-\frac{\beta \cdot F \cdot \varepsilon_c}{RT}} = K C_{\text{H}_3\text{O}^+} e^{-\frac{\beta \cdot F \cdot \varepsilon_c}{RT}} \end{aligned} \quad (4.30)$$

Có thể thừa nhận $\beta = \frac{1}{2}$ khi đó (4.30) trở thành:

$$\varepsilon_c = -\frac{2RT}{F} \ln K \cdot C_{\text{H}_3\text{O}^+} - \frac{2RT}{F} \ln i \quad (4.31)$$

và biểu thức biểu diễn quá thế của hiđro:

$$\begin{aligned} \Delta \eta_H &= \varepsilon_{H^+/H_2} - \varepsilon_c = \varepsilon_{H^+/H_2} + \frac{2RT}{F} \ln K \cdot C_{\text{H}_3\text{O}^+} + \frac{2RT}{F} \ln i \\ \Delta \eta_H &= a + b \lg i \end{aligned} \quad (4.32)$$

Ở đây hệ số a thay đổi theo bản chất của chất được dùng làm điện cực còn hệ số $b = 2,303 \frac{2RT}{F} = 0,0001984T$, trong khoảng nhiệt độ $20 - 25^\circ\text{C}$ hệ số b có giá trị từ $0,116 - 0,118$.

Bảng 4.2 cho thấy giá trị của a thay đổi trong phạm vi khá rộng từ $0,1$ V ở Pt đến $1,56$ V ở Pb, phụ thuộc vào bản chất của chất được dùng làm catôt trong khi đó giá trị của b thay đổi trong phạm vi hẹp từ $0,03$ đến $0,12$ và chỉ một số trường hợp rất ít (đối với kim loại kĩ thuật và kim loại bị oxi hóa) giá trị của b lớn hơn $0,12$.

Thực nghiệm cũng cho thấy hoạt tính xúc tác của kim loại đối với quá trình $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$ càng mạnh, quá thế của hiđro trên bề mặt kim loại càng nhỏ:

Hoạt tính xúc tác							
Pb	Sn	Zn	Cu	Ag	Fe	Ni	W
Quá thế của hiđro							

Bảng 4.2. Một số giá trị thực nghiệm của a và b ở nhiệt độ $20 \pm 2^\circ\text{C}$

Kim loại	Dung dịch axit		Dung dịch kiềm	
	a	b	a	b
Ag	0,95	0,1	0,73	0,12
Al	1,00	0,1	0,64	0,14
Au	0,4	0,07	—	—
Cd	1,4	0,12	1,05	0,16
Co	0,62	0,14	0,60	0,14
Cu	0,87	0,12	0,96	0,12
Fe	0,70	0,12	0,76	0,11
Hg	0,41	0,114	1,54	0,11
Mn	0,8	0,10	0,90	0,12
Ni	0,63	0,11	0,65	0,10
Pb	1,56	0,11	1,36	0,25
Pt	0,1	0,03	0,53	0,13
Sn	1,2	0,13	1,28	1,23

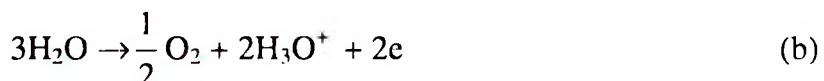
Quá thế của hiđro đóng vai trò quan trọng trong nhiều quá trình catôt. Việc nghiên cứu quá thế của hiđro không những có ý nghĩa lớn về mặt lí thuyết mà cả về mặt thực tiễn. Nó không những cho phép giải thích cơ chế thoát khí hiđro ở catôt mà còn cho biết cách tiết kiệm năng lượng và cải thiện chất lượng sản phẩm trong quá trình tinh chế kim loại bằng phương pháp điện phân.

4.4.2. Quá trình thoát khí oxi

Khi điện phân dung dịch kiềm, ion OH^- là nguyên liệu chính cung cấp cho quá trình anôt:

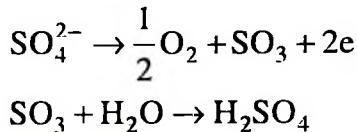


Trong môi trường axit nồng độ ion OH^- rất nhỏ, vì vậy phân tử H_2O tham gia quá trình anôt:



Nếu điện phân dung dịch có chứa oxi axit với mật độ dòng i lớn thì anion của axit cũng có thể tham gia quá trình anôt.

Ví dụ khi điện phân dung dịch H_2SO_4 bằng phương pháp đồng vị phóng xạ người ta đã chứng minh có những phản ứng sau:



Quá trình thoát khí oxi xảy ra ở anôt trong dung dịch muối theo phương trình (a) hay theo phương trình (b) phụ thuộc vào pH của dung dịch và theo hướng ít tốn năng lượng nhất.

Thể điện cực ϵ_a của anôt tại đó khí oxi thoát ra bao giờ cũng lớn hơn thể điện cực của điện cực khí oxi ϵ_{O_2/OH^-} , hiệu số $\epsilon_a - \epsilon_{O_2/OH^-} = \Delta\eta_o$ được gọi là quá thế của oxi.

Thực nghiệm cho biết với mật độ dòng điện nhất định, quá thế của oxi trên bề mặt một số kim loại (như Fe, Pt) theo thời gian tăng chậm và từ từ, trong khi đó trên bề mặt một số kim loại khác (như Pb, Cu) lại tăng đột ngột. Quá thế của oxi cũng phụ thuộc vào mật độ dòng điện theo phương trình Tafel:

$$\Delta\eta_o = a + blgi$$

Giá trị của các hệ số a và b phụ thuộc vào bản chất của các kim loại được dùng làm điện cực. Thực nghiệm cho biết với mật độ dòng trung bình (khoảng $10^{-3} A/cm^2$) quá thế của oxi thoát ra khỏi dung dịch kiêm tăng theo dãy:

Co, Fe, Cu, Ni, Cd, Pb, Pd, Au, Pt

Cũng như quá thế của hiđro, quá thế của oxi có ý nghĩa rất quan trọng đối với lí thuyết và thực tiễn. Quá thế của oxi chiếm phần lớn điện áp đặt vào hai điện cực của bình điện phân dung dịch dung môi nước và có ảnh hưởng rất lớn đối với sự tiêu thụ điện năng trong việc sản xuất khí H_2 và khí O_2 trong công nghiệp. Hầu hết các quá trình anôt đều có liên quan đến quá trình thoát khí oxi. Tuy vậy, cho đến nay người ta vẫn chưa biết một cách rõ ràng cơ chế thoát khí oxi, có lẽ vì người ta chưa chế tạo được điện cực khí oxi hoàn hảo làm việc thuận nghịch nhiệt động và cũng vì thế chưa thể xác định được đại lượng ϵ_{O_2/OH^-} có mặt trong quá thế của oxi. Việc chưa có những số liệu đáng tin cậy về quá thế của oxi chứng tỏ

quá trình thoát khí oxi rất phức tạp, hầu như không thể tránh khỏi những phản ứng phụ và những phản ứng thứ cấp xảy ra kèm theo phản ứng thoát khí oxi.

Khi điện phân dung dịch axit ($a_{H^+} = 1$), bọt khí oxi chỉ có thể thoát ra khỏi dung dịch khi điện áp đặt vào hai điện cực của bình điện phân không thể nhỏ hơn 1,23 V (chưa kể đến sự phân cực lì tường), trước khi thế điện cực của anôt đạt giá trị 1,23 V phần lớn các kim loại được dùng làm điện cực không còn bền nữa, quá trình kim loại tan thay cho quá trình thoát khí oxi. Có thể dùng Fe, Cd hoặc Ni làm anôt điện phân dung dịch kiềm bởi vì trong dung dịch kiềm thế điện cực khí oxi bằng 0,401V. Người ta cũng đã chứng minh khi khí oxi thoát ra ở anôt, bề mặt các kim loại hoặc ít hoặc nhiều đều bị oxi hóa (kể cả Au và Pt), vì vậy mà khí oxi thoát ra ở anôt không phải oxi thoát ra trên bề mặt kim loại mà oxi thoát ra trên bề mặt của lớp oxit kim loại.

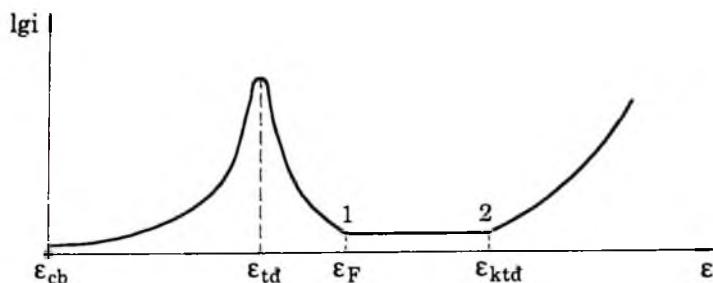
4.5. Sự thụ động của kim loại

Tính thụ động của kim loại là khả năng của kim loại chuyển vào trạng thái ở đó kim loại ngừng tham gia vào những quá trình mà về phương diện nhiệt động lực học kim loại vẫn có thể tham gia.

Kim loại Fe tan tốt trong dung dịch HNO_3 loãng nhưng không tan trong dung dịch HNO_3 nồng độ đậm đặc. Sau khi nhúng Fe vào dung dịch HNO_3 nồng độ đậm đặc, Fe chuyển sang trạng thái thụ động, thậm chí mất cả khả năng tan trong axit HNO_3 loãng. Fe, Ni, Cr và một số kim loại khác có thể rơi vào trạng thái thụ động bằng cách xử lý chúng với những chất oxi hóa khác nhau, ví dụ như muối bicromat, pemanganat, nitrat. Thông thường chỉ có oxi trong không khí ở nhiệt độ thường tác dụng cũng đủ làm cho kim loại rơi vào trạng thái thụ động. Crom, vàng, bạch kim và một số kim loại khác bị thụ động rất nhanh trong không khí và giữ nguyên trạng thái thụ động rất bền. Đưa thêm một ít Cr, Ni, V,... vào Fe làm tăng tính chất thụ động của Fe trong không khí. Đây là cơ sở để dùng hợp kim thép không rỉ thay thế cho Pt chế tạo những chi tiết thường xuyên chịu đựng sự tác dụng của axit.

Dưới tác dụng phân cực anôt, kim loại đang tan có thể mất khả năng tan và rơi vào trạng thái anôt không tan. Sự thay đổi tính chất của anôt kim loại tan thành anôt kim loại không tan là một trường hợp riêng của **tính thụ động** kim loại.

Từ những số liệu thực nghiệm người ta vẽ đồ thị biểu diễn mối liên hệ hàm số giữa lgi với thế điện cực ϵ_a của anôt. Hình 4.10 trình bày đường cong phân cực anôt lgi - ϵ_a của điện cực kim loại có tính chất thụ động.



Hình 4.10. Đồ thị lgi - ϵ khi anôt rời vào trạng thái thụ động

Các kí hiệu được dùng ở đây như sau: ϵ_{cb} là thế điện cực của anôt ở trạng thái cân bằng với dung dịch, ϵ_{td} thế điện cực của anôt khi anôt chuẩn bị rời vào trạng thái thụ động, ϵ_{td} được gọi là **thế điện cực thụ động**, ϵ_F là **diện thế Flade**, ϵ_{ktd} là **thế điện cực khử thụ động**.

Từ ϵ_{cb} đến ϵ_{td} mật độ dòng i tăng theo thế điện cực ϵ của điện cực, nghĩa là tốc độ tan của kim loại tăng theo thế điện cực ϵ của anôt: **kim loại hoạt động**. Sau khi thế điện cực ϵ của anôt tăng đến giá trị ϵ_{td} mật độ dòng i giảm đột ngột cho đến tận điểm 1 tương ứng với ϵ_F . Miền thế điện cực ϵ có những giá trị từ ϵ_{td} đến ϵ_F được gọi là **miền trước thụ động** hoặc **miền quá độ**. Tại điện thế ϵ_F kim loại bước vào trạng thái thụ động hoàn toàn. Đoạn đồ thị từ điểm 1 đến điểm 2 (thế điện cực từ ϵ_F đến ϵ_{ktd}) mật độ dòng điện rất nhỏ, gần như bằng 0 và không đổi, điện cực ở trạng thái thụ động. Từ điện thế ϵ_{ktd} trở đi tốc độ tan của kim loại lại bắt đầu tăng theo thế điện cực ϵ của anôt. Miền điện thế từ ϵ_{ktd} trở đi là miền **sau thụ động** hoặc **miền quá thụ động**.

Như vậy, khi thế điện cực ϵ của anôt tăng, kim loại lần lượt đi qua các trạng thái: điện cực hoạt động, quá độ, thụ động và sau thụ động. Giảm điện thế của anôt theo chiều ngược lại, kim loại lại lần lượt đi qua các trạng thái mà trước đây kim loại đã lần lượt đi qua nhưng theo trật tự ngược lại. Tại điện thế Flade chỉ cần dây nhẹ thế điện cực ϵ của anôt về phía âm kim loại đang ở trạng thái thụ động lại hoạt động trở lại, vì vậy điện thế Flade còn được gọi là **diện thế hoạt hóa**.

Sau miền thụ động mật độ dòng tăng nhanh do quá trình kim loại tan và quá trình thoát khí oxi ở anôt cùng gây ra.

Người ta cũng đã nghiên cứu **quá trình thu động lần thứ hai** xảy ra sau miền quá thu động và sau miền thu động lần thứ hai, mật độ dòng lại tăng lên theo chiều tăng của thế điện cực ϵ , những hợp chất của kim loại ở số oxi hóa cao hơn được tạo thành cùng với quá trình thoát khí oxi.

Có hai thuyết giải thích tính thu động của kim loại:

4.5.1. *Thuyết màng*

Theo thuyết màng thì kim loại từ trạng thái hoạt động rời vào trạng thái thu động nhờ lớp màng oxit kim loại được tạo thành trên bề mặt của kim loại, lớp màng oxit kim loại này ngăn cách kim loại khỏi môi trường xung quanh và nhờ vậy kim loại không bị tiếp tục hòa tan. Cấu trúc của kim loại càng hoàn thiện, lớp oxit không bị gián đoạn và bị khuyết tật càng ít, kim loại càng rời vào trạng thái thu động hoàn toàn và tốc độ tan của kim loại ở trạng thái thu động càng nhỏ. Nhiều kim loại (ví dụ như Cu, Pb, Ag, Pt,...) có thế điện cực của điện cực lọt vào giữa thế điện cực thu động ϵ_{ld} và điện thế Flade ϵ_F chứng tỏ sự đúng đắn của thuyết màng. Điện thế thu động phụ thuộc vào pH của môi trường cũng giống như điện thế của những điện cực kim loại oxit:

$$\epsilon_{ld} = \text{const} - 0,0592\text{pH}$$

Tuy vậy cũng có nhiều trường hợp không thể dùng thuyết màng oxit kim loại để giải thích tính chất thu động của kim loại. Ví dụ đối với Fe, thế điện cực thu động $\epsilon_{ld} = 0,58$ V trong khi đó giá trị của thế điện cực của cặp oxi hóa - khử giữa Fe lần lượt với các oxit FeO , Fe_2O_3 cao nhất cũng chỉ bằng 0,22 V. Vì Fe được dùng làm anôt cho nên sự khác biệt khá xa như vậy có lẽ do sự phân cực anôt khá mạnh gây ra. Cách giải thích này không có sức thuyết phục vì điện thế Flade cũng chỉ bằng 0,58 V. Người ta lại nêu giả thiết mặc dù khi tan Fe chủ yếu tạo ra Fe^{2+} nhưng ion Fe^{3+} cũng tham gia tạo ra lớp oxit sắt do oxi còn dư trong lớp bề mặt oxi hóa từ từ FeO , kết quả là trong lớp oxit sắt không những có FeO , Fe_2O_3 mà còn có cả những oxit của sắt với số oxi hóa cao hơn, ví dụ như FeO_2 . Tương tự như vậy người ta giải thích tính thu động của Ni. Cũng theo thuyết màng sự thay đổi thành phần cấu trúc của lớp màng oxit phá vỡ tính chất liên tục của màng oxit gây ra hiện tượng sau thu động, tác dụng bảo vệ của màng oxit kém đi và kim loại lại tan khi điện thế tăng đồng thời tạo ra những hợp chất của kim loại với mức oxi hóa cao hơn.

4.5.2. *Thuyết hấp phụ*

Theo thuyết hấp phụ, khi ion OH^- hoặc phân tử H_2O tham gia quá trình anôt nguyên tử oxi được tạo thành trên bề mặt kim loại ở điện thế thấp hơn điện thế cần thiết để khí oxi thoát ra khỏi dung dịch hoặc oxit được tạo thành. Các nguyên tử oxi bị hấp phụ trên bề mặt kim loại tạo ra lớp đơn phân tử. Lớp oxi đơn phân tử dày đặc phong tỏa những phần hoạt tính của bề mặt kim loại làm thay đổi giá trị hiệu dụng của bước nhảy thế giữa kim loại và dung dịch, kim loại rời vào trạng thái bị thụ động.

Nghiên cứu tính thụ động của kim loại có ý nghĩa rất lớn đối với thực tiễn. Nhiều kim loại ví dụ như Cr, Mg, Al ở điều kiện thường khi tiếp xúc với không khí và H_2O đã rời ngay vào trạng thái thụ động. Hợp kim hóa kim loại có thể làm tăng thêm khả năng của kim loại chuyển vào trạng thái thụ động. Ví dụ hợp kim Fe, Cr (13÷18%), hợp kim Fe, Cr (18%), Ni (8%) [thường được gọi là thép không rỉ] rất bền trong nước có oxi hoặc trong axit HNO_3 .

Bên cạnh mặt có ích của tính thụ động cũng cần phải kể đến mặt không có ích của tính thụ động kim loại. Ví dụ khi điện phân đòi hỏi anôt phải tan, nếu anôt rời vào trạng thái thụ động thì phải tìm các biện pháp loại bỏ những điều kiện gây ra tính thụ động của anôt.

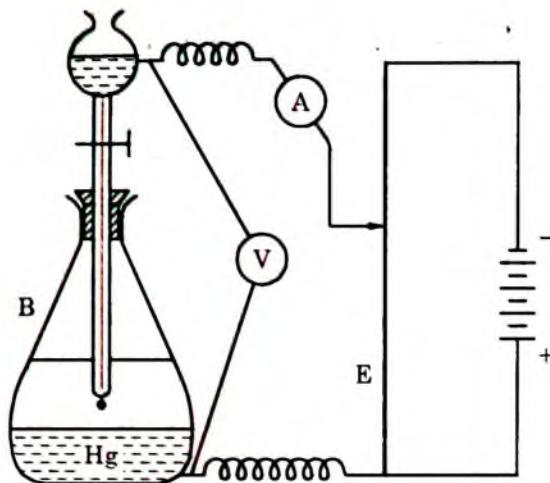
4.6. Phương pháp cực phô

Phương pháp phân tích hóa học định tính và định lượng nhờ đường cong phân cực là phương pháp cực phô.

Thiết bị của phương pháp cực phô gồm một bình điện phân B, một ampe kế A, một vôn kế V, một nguồn điện một chiều kèm theo bộ phận thay đổi và đổi chiều hiệu điện thế được lấy ra đặt vào hai điện cực của bình điện phân (hình 4.11).

Bình điện phân B có hai điện cực bằng Hg: điện cực Hg thứ nhất là điện cực Hg nhỏ giọt, Hg theo ống mao quản từng giọt rơi xuống đáy bình B; điện cực thứ hai là Hg ở đáy bình B. Tùy theo yêu cầu phân tích mà điện cực Hg nhỏ giọt có thể là catôt hoặc anôt. Ví dụ chúng ta cần phân tích cation M^{z+} có mặt trong dung dịch ở bình B. Trong trường hợp này điện cực Hg nhỏ giọt là catôt. Nếu bù qua độ giảm điện thế do điện trở của dung dịch và dây dẫn gây ra thì điện áp E đặt vào hai điện cực của bình điện phân bằng:

$$E = \varepsilon_a - \varepsilon_c$$



Hình 4.11. Sơ đồ thiết bị phân tích bằng phương pháp cực phô

Dòng điện đi qua bình điện phân có cường độ nhỏ (khoảng 10^{-6} A), điện cực Hg dưới đáy bình B có diện tích lớn (khoảng 10 cm^2) còn điện cực Hg nhô giọt có diện tích nhỏ (khoảng $0,1 \text{ cm}^2$), vì vậy khi thay đổi điện áp E thế điện cực của anôt hầu như không thay đổi, mọi biến đổi của E được thể hiện ở sự phân cực của catôt:

$$\Delta E \approx \Delta \varepsilon_c$$

Bằng thực nghiệm người ta xác định cường độ dòng điện đi qua bình điện phân tương ứng với từng giá trị của hiệu điện thế E (từng giá trị của ε_c). Dùng những số liệu đã thu thập được người ta vẽ đồ thị $I = f(\varepsilon)$.

Phải dùng điện cực Hg nhô giọt bởi vì điện cực được dùng để phân tích phải phân cực mạnh và phải luôn luôn tinh khiết đảm bảo cho nồng độ hỗn hóng kim loại M gần như không đổi. Tăng dần điện áp đến một giá trị nhất định, cation M^{z+} tham gia quá trình khử theo phương trình sau:



Như đã biết, thế điện cực của điện cực hỗn hóng liên hệ với nồng độ của dạng khử và của dạng oxi hóa như sau:

$$\varepsilon = \varepsilon_{M^{z+}/Hg(M)}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{M^{z+}}}{C_{Hg(M)}} \quad (4.33)$$

Ở đây $\varepsilon_{M^{z+}/Hg(M)}^{\circ}$ là thế oxi hóa - khử tiêu chuẩn của hỗn hóng kim loại M tan trong Hg; $C_{M^{z+}}$ là nồng độ của ion M^{z+} trên bề mặt dung dịch tiếp xúc với bề mặt của điện cực Hg nhô giọt; $C_{Hg(M)}$ là nồng độ của kim loại M trong hỗn hóng.

Nồng độ của kim loại M trong hỗn hóng tỉ lệ thuận với cường độ dòng điện I đi qua bình điện phân:

$$I = k_1 \cdot C_{Hg(M)} \quad (4.34)$$

Ở đây k_1 là hệ số phản ánh chế độ làm việc của dụng cụ (kích thước của mao quản, tốc độ chảy của Hg...).

Để xác định nồng độ phân tích $C_{M^{z+}}^0$ của cation M^{z+} người ta pha dung dịch chứa cation M^{z+} cùng với một số chất khác không tham gia vào quá trình điện cực nhưng có nồng độ dư, những chất có nồng độ dư này đóng vai trò làm nền (nền cực phô) cho dung dịch cần nghiên cứu. Nền cực phô hạn chế sự di chuyển lang thang của cation cần nghiên cứu, sự di chuyển những ion M^{z+} từ trong chiểu sâu của dung dịch đến bề mặt của dung dịch tiếp xúc với bề mặt của điện cực Hg nhỏ giọt được thực hiện nhờ sự khuếch tán. Cường độ dòng điện đi qua bình điện phân tỉ lệ với tốc độ khuếch tán, vì vậy:

$$I = k_2 (C_{M^{z+}}^0 - C_{M^{z+}}) \quad (4.35)$$

Cũng như hệ số k_1 , hệ số k_2 còn phụ thuộc vào nền cực phô của dung dịch đã chuẩn bị.

Tăng điện áp E đến một giá trị nhất định nào đó có bao nhiêu cation M^{z+} có mặt ở bề mặt dung dịch tiếp xúc với bề mặt của điện cực Hg nhỏ giọt thì có bấy nhiêu cation M^{z+} tham gia phản ứng $M^{z+} + ze + Hg \rightarrow Hg(M)$, khi đó $C_{M^{z+}} \rightarrow 0$ đồng thời dòng điện đi qua bình điện phân đạt giá trị của dòng điện khuếch tán tối hạn I_D :

$$I \rightarrow I_D = k_2 C_{M^{z+}}^0 \quad (4.36)$$

Phương trình (4.36) được gọi là phương trình Incovich.

Thay (4.36) vào (4.35):

$$I = I_D - k_2 C_{M^{z+}} \quad (4.37)$$

Từ (4.37) suy ra:

$$C_{M^{z+}} = \frac{I_D - I}{k_2} \quad (4.38)$$

Thay (4.34) và (4.38) vào (4.33):

$$\varepsilon = \varepsilon_{M^{z+}/Hg(M)}^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{k_2}{k_1} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{I}{I_D - I} \quad (4.39)$$

Khi $I = \frac{1}{2} I_D$ (4.40)

$$\varepsilon \rightarrow \varepsilon_{M^{z+}/Hg(M)}^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{k_2}{k_1} = \varepsilon_{\frac{1}{2}} \quad (4.41)$$

$\varepsilon_{\frac{1}{2}}$ được gọi là thế nửa sóng. Nếu chế độ làm việc của thiết bị và nền cực phô được giữ nguyên thì $\frac{RT}{zF} \ln \frac{k_2}{k_1}$ là đại lượng không đổi, mặt khác bản chất của cation M^{z+} quy định giá trị của $\varepsilon_{M^{z+}/Hg(M)}^o$, vì vậy thế nửa sóng $\varepsilon_{\frac{1}{2}}$ là đại lượng đặc trưng định tính cho từng chất.

Thay thế nửa sóng $\varepsilon_{\frac{1}{2}}$ vào phương trình (4.39):

$$\varepsilon = \varepsilon_{\frac{1}{2}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{I}{I_D - I} \quad (4.42)$$

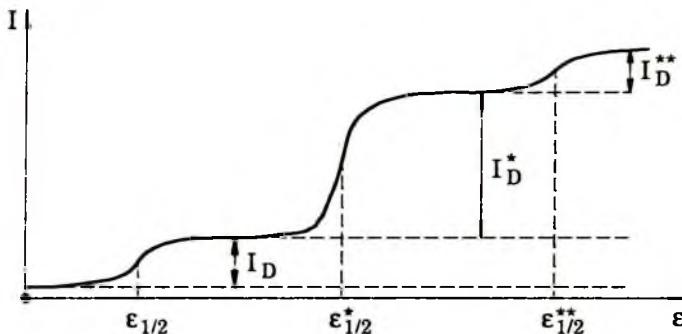
Phương trình (4.42) là phương trình cơ bản của phương pháp cực phô và được gọi là Gayrôpxki - Incovich. Phương trình Gayrôpxki - Incovich không những đúng cho trường hợp khử cation kim loại tan được trong Hg tạo ra hỗn hóng mà còn đúng cho mọi quá trình điện cực khác.

Khi $I \rightarrow I_D$, $\varepsilon \rightarrow -\infty$ nghĩa là khi $I = I_D$ nếu cường độ dòng thay đổi một lượng nhỏ không đáng kể thì trên đồ thị $I - \varepsilon$ phải xuất hiện một đoạn đồ thị song song với trục ε tạo ra bậc sóng thứ nhất có chiều cao I_D tương ứng với nồng độ của cation M_1^{z+} thứ nhất, đoạn đồ thị kéo dài cho đến tận giá trị của ε tại đó cation thứ hai M_2^{z+} bắt đầu tham gia quá trình catôt; nếu tăng cường độ dòng điện qua bình điện phân cho đến giá trị $I = I_D + I_D^*$ thì bậc sóng thứ hai lại được tạo ra với chiều cao I_D^* tương ứng với nồng độ của cation M_2^{z+} thứ hai. Nói chung khi đây ε về phía $-\infty$, nếu trong dung dịch có bao nhiêu cation thì sẽ có bấy nhiêu bậc thang xuất hiện trên đường cong phân cực (hình 4.12). Độ cao của mỗi bậc tỉ lệ thuận với nồng độ phân tích của một loại cation theo phương trình Incovich.

$$I_D = k_2 C_{M_i^{z+}}^o$$

Tại một giá trị $\frac{1}{2} I_D$ có một giá trị của thế nửa sóng $\epsilon_{1/2}$ của kim loại M_i .

Dựa vào thế nửa sóng người ta tiến hành phép phân tích định tính.



Hình 4.12. Đường cong cực phổ tương ứng với ba quá trình khử ba cation khác nhau

Theo Incovich thì cường độ dòng khuếch tán tới hạn trung bình phụ thuộc nồng độ phân tích $C_{M_i^{z+}}^o$ của M_i^{z+} và điều kiện thiết bị làm việc như sau:

$$I_D = 605.z.C_{M_i^{z+}}^o \Delta^{\frac{1}{2}} m^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{6}} \quad (4.43)$$

Ở đây z là số điện tích của cation bị khử; $C_{M_i^{z+}}^o$ (mmol/lit) là nồng độ phân tích. Δ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}$) là hệ số khuếch tán; m (mg/s) là tốc độ chảy của Hg; t là chu kì rơi của giọt Hg; I_D (μA) là cường độ dòng khuếch tán tới hạn.

Trong số các đại lượng ở (4.43), đại lượng Δ rất khó xác định, vì vậy trong thực tế người ta dùng phương trình Incovich dạng (4.36).

Trước tiên người ta chuẩn bị một số dung dịch cùng một chất tan với nồng độ khác nhau nhưng cùng một nền cực phổ. Với điều kiện như vậy hệ số k_2 đối với các dung dịch đều nhau. Xác định các giá trị I_D tương ứng với các nồng độ của chất tan. Vẽ đồ thị biểu diễn mối quan hệ $I - C_{M_i^{z+}}^o$. Xác định chiều cao của I_D trên đồ thị $I - \epsilon$ và dùng đồ thị $I - C_{M_i^{z+}}^o$ có thể tìm được nồng độ $C_{M_i^{z+}}^o$ của cation cần nghiên cứu.

4.7. Cơ chế hoạt động của pin Galvani

Pin Galvani sinh ra điện năng nhờ hiệu ứng năng lượng của phản ứng điện hóa tự xảy ra trong pin. Khi pin hoạt động điện cực âm của pin là anôt, điện cực dương của pin là catôt. Hiệu số điện thế cực đại giữa hai điện cực của pin khi pin chưa hoạt động là sức điện động của pin (hình 4.13):

$$E_{\max} = \epsilon_c - \epsilon_a \quad (4.44)$$

ϵ_c là thế điện cực cân bằng của catôt tiếp xúc với catolit, ϵ_a là thế điện cực cân bằng của anôt tiếp xúc với anolit.

Mặc dù hai điện cực của pin tồn tại cân bằng với dung dịch điện li khi pin chưa làm việc (mạch hở) pin Galvani vẫn chưa ở trạng thái cân bằng nhiệt động vì pin chỉ ở trạng thái cân bằng nhiệt động khi sức điện động của pin bằng 0.

Dùng điện trở R đóng mạch pin, electron rời anôt qua R đến catôt tạo ra dòng điện ở mạch ngoài, thế điện cực của anôt bị đẩy về phía dương đến giá trị ϵ_a^* , đồng thời thế điện cực của catôt bị đẩy về phía âm đến giá trị ϵ_c^* , hiệu số điện thế giữa hai điện cực khi pin làm việc bằng E :

$$E = \epsilon_c^* - \epsilon_a^* \quad (4.45)$$

+ Ở anôt có quá trình điện cực:



+ Ở catôt có quá trình điện cực:



kh là kí hiệu của dạng khử, ox là kí hiệu dạng oxi hóa của cặp oxi hóa - khử ox/kh; (1) và (2) là số thứ tự của từng cặp oxi hóa - khử.

E là hiệu điện thế của pin khi pin hoạt động sinh ra công:

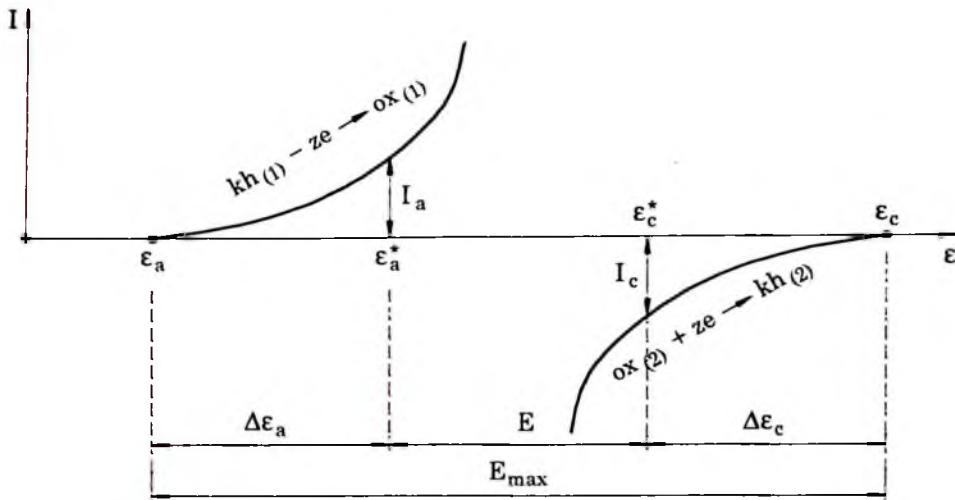
$$A = zFE \quad (4.46)$$

Từ hình 4.13 suy ra mối quan hệ giữa sức điện động E_{\max} và E :

$$E_{\max} = \Delta\epsilon_a + E + \Delta\epsilon_c \quad (4.47)$$

$\Delta\epsilon_a$ là độ phân cực của anôt, $\Delta\epsilon_c$ là độ phân cực của catôt. Độ phân cực của anôt và độ phân cực của catôt nói chung không bằng nhau, độ lớn của chúng tùy thuộc vào giá trị của điện trở R . Giá trị của R càng lớn độ phân cực của anôt và của catôt càng nhỏ (tốc độ phản ứng điện hóa càng nhỏ). Mặc dù độ phân cực của

hai điện cực không như nhau nhưng bao giờ cũng thỏa mãn điều kiện: cường độ dòng anôt I_a bằng cường độ dòng catôt I_c và bằng chính cường độ dòng điện I do pin sinh ra khi pin hoạt động.



Hình 4.13. Dùng đường cong phân cực giải thích cơ chế hoạt động của pin Galvani

Nếu độ dốc của nhánh anôt lớn hơn độ dốc của nhánh catôt thì độ phân cực ở anôt nhỏ hơn độ phân cực ở catôt:

$$\Delta\epsilon_a < \Delta\epsilon_c \quad (4.48)$$

Dòng điện mạch trong được chuyển đi nhờ sự di chuyển ion âm về anôt, ion dương về catôt và được duy trì nhờ phản ứng điện hóa xảy ra trong pin.

Sự di chuyển ion từ vùng này sang vùng khác và sản phẩm của phản ứng điện hóa ở hai điện cực gây ra sự phân cực nồng độ và sự phân cực điện hóa, kết quả là nhánh phân cực anôt bị đẩy về phía dương ($\epsilon_a \rightarrow \epsilon_a^*$), còn nhánh phân cực catôt bị đẩy về phía âm ($\epsilon_c \rightarrow \epsilon_c^*$), hiệu số điện thế E giữa hai điện cực và cường độ dòng điện do pin sinh ra giảm ($I_a \rightarrow I_a^*, I_a^* \rightarrow I_a, I_c \rightarrow I_c^*, I_c^* < I_c$) kéo theo công do pin sinh ra giảm.

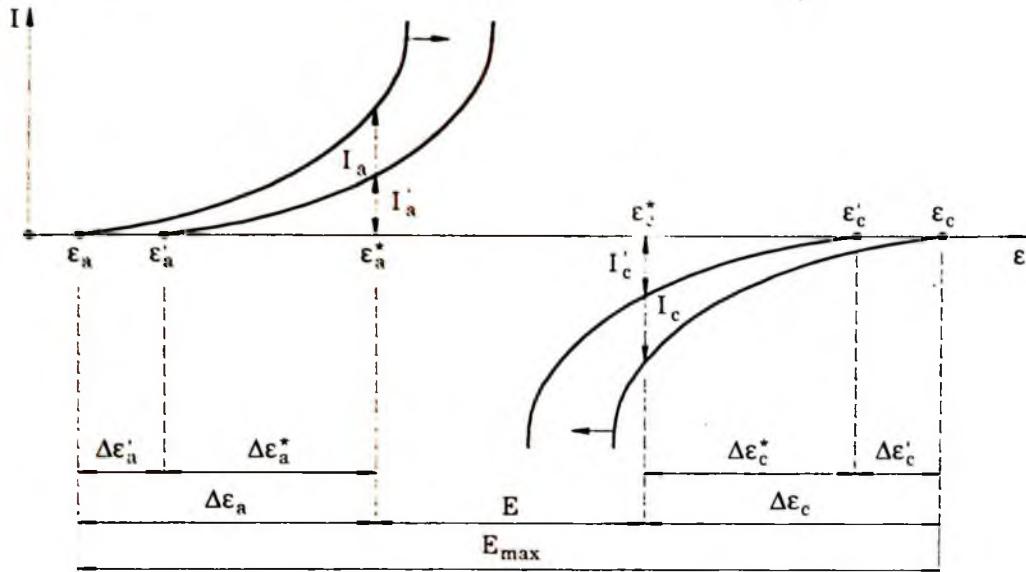
Từ hình vẽ 4.14 có thể thấy được mối quan hệ giữa sức điện động E_{max} và E khi có phân cực nồng độ và phân cực điện hóa:

$$E_{max} = \Delta\epsilon_a + E + \Delta\epsilon_c \quad (4.49)$$

Ở đây $\Delta\epsilon_a = \Delta\epsilon_a + \Delta\epsilon_a^*$ là quá thế ở anôt bao gồm độ phân cực điện hóa, độ phân cực nồng độ $\Delta\epsilon_a$ và độ phân cực ở anôt $\Delta\epsilon_a^*$.

$\Delta\epsilon_a = \Delta\epsilon'_a + \Delta\epsilon^*_a$ là quá thế ở catôt bao gồm độ phân cực điện hóa, độ phân cực nồng độ $\Delta\epsilon'_a$ và độ phân cực ở catôt $\Delta\epsilon^*_a$.

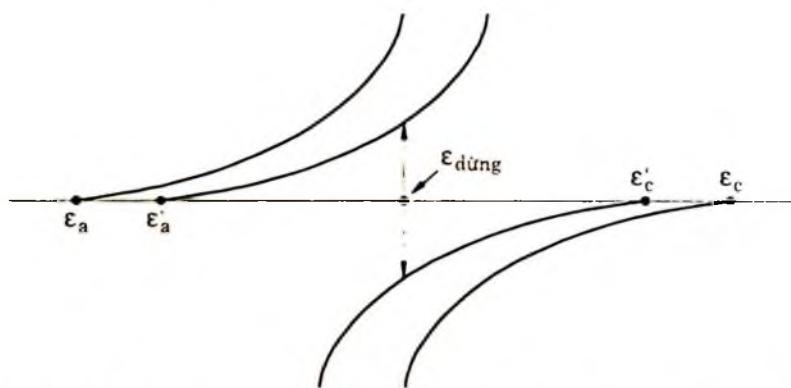
$\Delta\epsilon'_a$ và $\Delta\epsilon^*_a$ có thể không lớn nhưng là những đại lượng quy định tốc độ của phản ứng điện hóa xảy ra trong pin.



Hình 4.14. Dùng đường cong phân cực giải thích cơ chế hoạt động của pin Galvani có phân cực điện化

Kí hiệu điện trở mạch trong pin là r và điện trở mạch ngoài là R , biểu thức biểu diễn định luật Ohm áp dụng cho toàn mạch:

$$I = \frac{E_{\max}}{R + r} \quad (4.50)$$



Hình 4.15. Pin bị đoản mạch, hai điện cực của pin cùng chung một thế điện cực

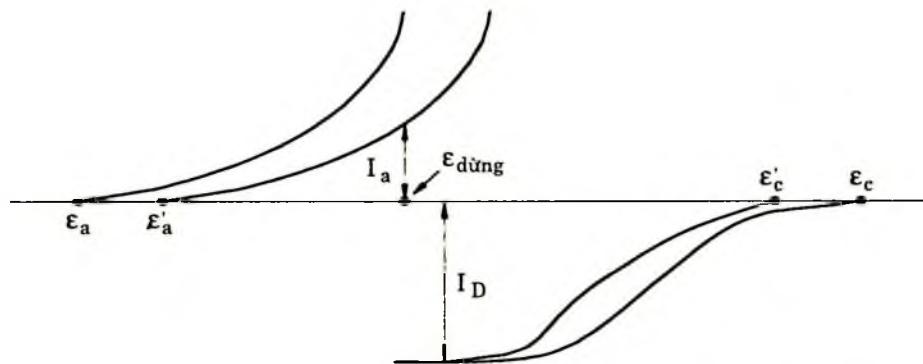
Giảm điện trở mạch ngoài $R \rightarrow 0$, cường độ dòng I do pin sinh ra tăng, thế điện cực ε_a^* và ε_c^* càng xích lại gần nhau, hiệu điện thế $E = \varepsilon_c^* - \varepsilon_a^*$ giảm, công điện $A = zFE$ giảm. Khi pin bị đoán mạch $R = 0$, cả hai điện cực cùng chung thế điện cực $\varepsilon_{dừng}$ (hình 4.15).

$$\varepsilon_c^* \rightarrow \varepsilon_a^* \rightarrow \varepsilon_{dừng}$$

$\varepsilon_{dừng}$ được gọi là thế dừng. Tại thế dừng $E \rightarrow 0$, $A \rightarrow 0$, toàn bộ hiệu ứng năng lượng của phản ứng xảy ra trong hệ thể hiện ở dạng nhiệt.

Nếu quá trình khuếch tán chất oxi hóa đến bì mặt catôt quyết định tốc độ của quá trình catôt thì phần kéo dài của nhánh catôt sẽ song song với trục biểu diễn thế điện cực của điện cực (hình 4.16).

Trong quá trình pin làm việc nếu liên tục giảm điện trở mạch ngoài thì dòng điện do pin sinh ra tăng dần. Khi cường độ dòng điện đạt giá trị tới hạn I_D nếu $R \rightarrow 0$ thì dòng anôt $I_a = I_D$ giữ nguyên không đổi, thế điện cực của anôt đạt giá trị $\varepsilon_{dừng}$ pin đoán mạch.



Hình 4.16. Pin bị đoán mạch, hai điện cực của pin cùng chung một thế điện cực, tốc độ khuếch tán quyết định quá trình điện cực

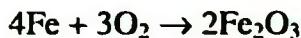
4.8. Sự ăn mòn kim loại

Quá trình kim loại tự bị phá hủy khi kim loại tương tác hóa học, tương tác điện hóa học và tương tác sinh hóa với môi trường xung quanh là sự ăn mòn kim loại.

Quá trình ăn mòn kim loại là quá trình tự xảy ra kèm theo sự giải phóng năng lượng ngoài ý muốn của chúng ta và rất có hại. Mỗi năm trên thế giới khói lượng kim loại đen bị ăn mòn chiếm khoảng từ 5 đến 20% khói lượng kim loại đã sản xuất được. Nhiều trường hợp mặc dù sự mất mát về khói lượng thì không đáng kể nhưng sự thiệt hại thì không sao có thể lường hết được.

Tùy theo cơ chế phá hủy kim loại mà người ta phân biệt ăn mòn hóa học, ăn mòn điện hóa học và ăn mòn sinh hóa (ăn mòn vi sinh).

Sự ăn mòn hóa học tuân theo những quy luật của phản ứng hóa học dị thê, ví dụ đơn giản nhất về ăn mòn hóa học là phản ứng oxi hóa - khử Fe tác dụng với khí oxi:



Những chất khí có khả năng ăn mòn (những chất khí xâm thực), hơi nước ở nhiệt độ cao và những hợp chất hữu cơ không dẫn điện phá hủy kim loại gây ra ăn mòn hóa học.

Nhiều vi sinh trong hoạt động sống của bản thân đã dùng kim loại làm môi trường dinh dưỡng tạo ra những sản phẩm phá hủy kim loại gây ra ăn mòn sinh hóa. Sự ăn mòn sinh hóa thường xảy ra kèm theo những kiểu ăn mòn khác. Đất tròng trọt có thành phần nhất định, nước tù đọng và một số sản phẩm hữu cơ tạo điều kiện thuận lợi cho ăn mòn sinh hóa phát triển.

Sự ăn mòn điện hóa học tuân theo những quy luật của động học điện hóa. Sự ăn mòn điện hóa học thường gặp trong cuộc sống thường ngày, trong môi trường khí khi có mặt của hơi nước, trong đất tròng (ăn mòn thổ nhưỡng) và trong dung dịch điện li bất kì (ăn mòn trong chất lỏng).

Sự ăn mòn do dòng điện trong sinh hoạt hay trong sản xuất được coi là một trường hợp đặc biệt của sự ăn mòn điện hóa. Ví dụ như sự phá hủy những ống dẫn chứa những dung dịch dẫn điện, sự hòa tan những thành bể điện phân và những thiết bị bằng kim loại chôn ngầm dưới đất dưới tác dụng của những dòng điện một chiều phân nhánh (dòng điện lang thang). Cũng cần phải kể đến trường hợp ăn mòn kim loại có ích, đó là trường hợp điện phân cần anot tan.

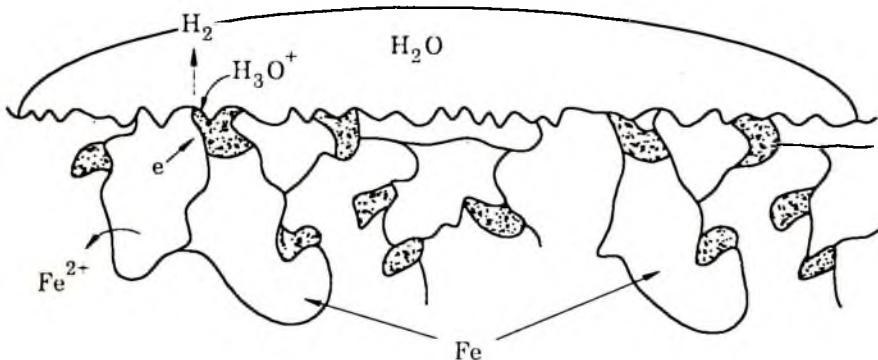
Tùy theo đặc tính kim loại bị phá hủy khi bị ăn mòn điện hóa mà người ta phân biệt ăn mòn liền khói (sự ăn mòn bao trùm toàn bộ bề mặt kim loại) và ăn mòn cục bộ (ăn mòn ở những phần nhất định của kim loại). Lò luyện kim bị phá hủy trong trường hợp bị ăn mòn cục bộ có thể bị ăn mòn lỗ chỗ (ăn mòn kiểu lỗ đóm), bị ăn mòn ở những điểm (ăn mòn kiểu điểm), bị ăn mòn một trong cấu tử tham gia vào thành phần của hợp kim (ăn mòn chọn lọc), sự ăn mòn đi qua các hạt tinh thể dạng vết nứt hẹp (ăn mòn xuyên tinh thể), bị ăn mòn theo các mặt của tinh thể (ăn mòn giữa các tinh thể).

Bản chất của kim loại và môi trường xung quanh quy định tốc độ và đặc tính của sự ăn mòn điện hóa. Tùy theo tốc độ ăn mòn kim loại trong môi trường đã cho, người ta phân biệt kim loại bền và kim loại không bền. Tùy theo tốc độ ăn mòn kim loại trong những môi trường khác nhau, người ta phân biệt môi trường xâm thực và môi trường không xâm thực.

Để đánh giá tính bền của kim loại đối với sự ăn mòn và tính chất xâm thực của môi trường người ta dùng những thang quy ước khác nhau. Thông thường người ta dùng khối lượng của kim loại bị phá hủy trong một đơn vị thời gian hoặc cường độ dòng điện để biểu thị tốc độ ăn mòn.

Sự ăn mòn điện hóa chỉ xảy ra khi hai kim loại khác nhau tiếp xúc với nhau và cùng tiếp xúc với dung dịch chất điện li chứa chất oxi hóa. Sự ăn mòn điện hóa thực chất là kết quả hoạt động của những quá trình điện cực tự xảy ra trong vô số vi pin đoạn mạch trên bề mặt kim loại hoặc hợp kim.

Bề mặt hợp kim thường không đồng nhất (gồm các kim loại khác nhau, kim loại lẫn phi kim, kim loại cùng một nguyên tố hóa học nhưng ở các trạng thái thù hình khác nhau...). Khi kim loại tiếp xúc với dung dịch chứa những ion của các chất điện li (ví dụ H_3O^+ , OH^- , NO_3^- , Ca^{2+}) và những chất oxi hóa ví dụ như H_3O^+ , O_2 ... kim loại kém hoạt động trở thành catôt còn kim loại hoạt động trở thành anôt. Tiếp xúc với nhau kim loại hoạt động trao electron cho kim loại kém hoạt động. Trên bề mặt của kim loại kém hoạt động chất oxi hóa nhận electron của kim loại hoạt động đồng thời chuyển sang dạng khử, kết quả là kim loại hoạt động bị oxi hóa (bị ăn mòn) và chuyển sang dạng oxi hóa tương ứng.



Hình 4.17. Sơ đồ cơ chế ion H_3O^+ ăn mòn Fe phi kim hoặc kim loại kém hoạt động

Ví dụ gang là hỗn hợp gồm Fe và một số chất khác như C, S... chẳng hạn. Khi tiếp xúc với dung dịch chất điện li, ion H_3O^+ nhận electron do Fe cung cấp

trên bề mặt C thành khí H_2 đồng thời hợp chất Fe^{2+} được tạo thành. Trong trường hợp này C đóng vai trò catôt còn Fe đóng vai trò anôt (hình 4.17) mô tả cơ chế H_3O^+ ăn mòn Fe. Trong môi trường nước, khí O_2 tan trong nước tiếp tục oxi hóa hợp chất Fe^{2+} thành hợp chất Fe^{3+} .

Những chất oxi hóa như MnO_2 , $KMnO_4$, có mặt trong dung dịch điện li trong những điều kiện nhất định có thể oxi hóa những phân tử H_2 (sản phẩm của quá trình $2H_3O^+ + 2e \rightarrow H_2 + 2H_2O$) tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình ăn mòn Fe; các chất MnO_2 , $KMnO_4$ trong trường hợp này đóng vai trò **chất khử cực** cho quá trình catôt.

Nồng độ của ion H_3O^+ trong dung dịch điện li càng lớn tốc độ ăn mòn kim loại càng lớn. Quá thế của hidro trên bề mặt kim loại đang xét càng lớn tốc độ ăn mòn kim loại càng giảm. Có những chất khi được cho thêm vào dung dịch điện li (ví dụ cho thêm thiourê vào H_2SO_4) làm tăng quá thế của hidro, những chất như vậy được gọi là **chất ức chế**. Màng oxit và những hợp chất ít tan trên bề mặt kim loại trong nhiều trường hợp đưa kim loại vào trạng thái thụ động giữ vai trò quan trọng trong việc bảo vệ kim loại không bị ăn mòn.

Để bảo vệ kim loại khỏi bị ăn mòn cần phải loại bỏ ít nhất một trong những điều kiện xảy ra sự ăn mòn kim loại.

Bảo vệ kim loại bằng bôi dầu mỡ, tạo màng cho kín bề mặt kim loại ngăn không cho kim loại tiếp xúc trực tiếp với môi trường không khí ẩm ướt.

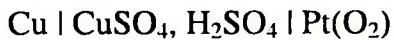
Bảo vệ kim loại bằng cách mạ điện đưa một kim loại khác lên bề mặt kim loại cần được bảo vệ. Nếu dùng kim loại hoạt động hơn kim loại cần được bảo vệ (ví dụ mạ Zn lên bề mặt của Fe) để mạ (mạ anôt) thì kim loại cần được bảo vệ không bị ăn mòn ngay cả trường hợp mạ không che kín hết bề mặt kim loại cần được bảo vệ. Nếu dùng kim loại kém hoạt động hơn kim loại cần được bảo vệ (ví dụ mạ Cr lên bề mặt của Fe) để mạ (mạ catôt) mà lớp mạ không che kín hết bề mặt kim loại cần được bảo vệ hoặc lớp mạ không bám chắc thì kim loại cần được bảo vệ càng bị ăn mòn mạnh hơn.

Để bảo vệ những thiết bị chôn dưới đất người ta nối những thiết bị này với điện cực âm của nguồn điện một chiều (bảo vệ kim loại bằng phương pháp phân cực catôt).

Tạo màng oxit hoặc những hợp chất ít tan trên bề mặt kim loại, những kim loại vào những chất gây thụ động hoặc những chất ức chế cũng được dùng để chống ăn mòn kim loại.

Câu hỏi và bài tập

- Định nghĩa sự phân cực của điện cực. Nguyên nhân gây ra sự phân cực điện cực? Phân cực anôt là gì? Phân cực catôt là gì?
- Hãy dẫn dắt phương trình biểu diễn sự phụ thuộc của mật độ dòng điện đi qua bề mặt điện cực vào điện thế của điện cực.
- Hãy nêu ứng dụng của đường cong phân cực.
- Để mạ đồng lên một chi tiết máy người ta dùng dung dịch $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, catôt là chi tiết máy cần mạ, anôt là Pt.
 - Xác định sức điện động phân cực điện hóa của pin:



xuất hiện khi điện phân.

b) Xác định quá thế $\Delta\eta_o$ của oxi trên bề mặt của điện cực Pt.

c) Tìm điều kiện để mạ Cu trên chi tiết máy không có khí hiđro thoát ra.

Biết $\epsilon_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^o = 0,401 \text{ V}$, $\epsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^o = 0,337 \text{ V}$; thế phân hủy của CuSO_4 trong thí nghiệm này bằng $1,35 \text{ V}$ và quá thế $\Delta\eta_H$ của hiđro trên bề mặt của điện cực Cu bằng $0,23 \text{ V}$.

$$(\text{đs: } \Delta\eta_o = 0,46; E_{\text{ngoài}} < 1,69 \text{ V})$$

- Khảo sát sự điện phân dung dịch Na_2SO_4 trong H_2O , hai điện cực của bình điện phân bằng Pt. Trước khi điện phân cho vào bình điện phân vài giọt phenolphthalian, dung dịch trong bình điện phân không màu. Trong quá trình điện phân dung dịch xung quanh catôt dần dần có màu hồng. Hãy giải thích hiện tượng.
- Điện phân dung dịch NaCl trong H_2O hai điện cực của bình điện phân bằng Pt và không có mảng ngăn. Sản phẩm thu được là dung dịch $\text{NaCl} + \text{NaClO}$. Hãy giải thích kết quả đã thu được. Tính pH của môi trường để phản ứng:



xảy ra thuận lợi. Biết $\epsilon_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^o = 01,359 \text{ V}$, $\epsilon_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-, \text{OH}^-}^o = 0,94 \text{ V}$.

$$(\text{đs: } \text{pH} > 6,9)$$

- Hãy giải thích cơ chế của sự ăn mòn kim loại.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Trần Hiệp Hải, Trần Kim Thanh (1993). *Giáo trình Hóa lý* - Tập 3, NXB Giáo dục.
2. Nguyễn Khương (1999), *Điện Hóa học*, NXB Khoa học và Kỹ thuật.
3. Trịnh Xuân Sén (2002). *Điện Hóa học*, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội.
4. Nguyễn Văn Tuế (1999). *Hóa lý IV*. NXB Giáo dục.
5. Lâm Ngọc Thiều, Trần Hiệp Hải, Nguyễn Thị Thu (2003). *Bài tập Hóa lý cơ sở*. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật.
6. Keith. B. Oldham and Jan C. Myland (1994). *Fundamentals of Electrochemical Science*, San Diago, New York.
7. Tinono. Sauer, Wang, Puglisi. (2002). *Physical Chemistry*, Internationnal Edition, Fourth edition.
8. Valeric Bertagna et Marius Chemla (2001). *L'indispensable en Electrochimie*, Breal Edition.