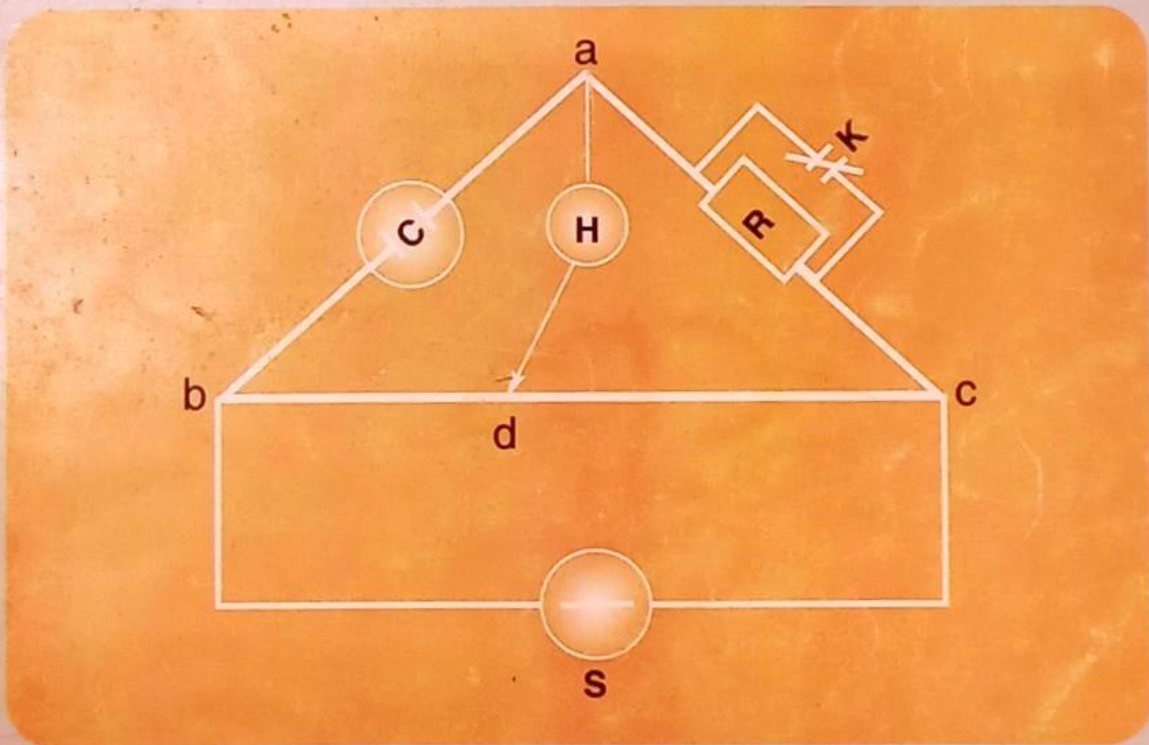


NGUYỄN VĂN TUẾ

HÓA LÝ

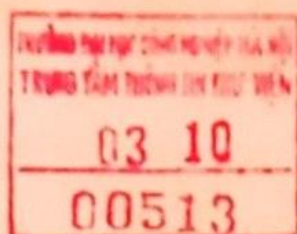
TẬP IV

DÙNG CHO SINH VIÊN HÓA
CÁC TRƯỜNG ĐẠI HỌC TỔNG HỢP VÀ SƯ PHẠM



NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

NGUYỄN VĂN TUẾ



HÓA LÝ

TẬP IV

ĐIỆN HÓA HỌC

(Dùng cho sinh viên Hóa các trường đại học Tổng hợp và Sư phạm)

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC - 1999

MỤC LỤC

Trang

Chương I. Các thuyết về chất điện li

§1. Những bằng chứng về sự tồn tại của ion trong dung dịch.	7
§2. Sự sonvat hóa ion.	10
§3. Thuyết Debye - Hückel.	14
1. Mẫu dung dịch của Arrhenius.	14
2. Mẫu dung dịch điện li của Debye - Hückel và thuyết tương tác ion.	15
3. Tính hệ số hoạt độ của dung dịch điện li dựa vào thuyết Debye-Hückel.	19
4. Phương trình Debye-Hückel đối với các dung dịch đậm đặc.	21
5. Phương trình Debye-Hückel - Bronsted.	22
6. Ứng dụng thuyết Debye-Hückel cho các chất điện li yếu.	23
7. Ứng dụng thuyết Debye-Hückel để tính độ hòa tan.	24
§4. Các thuyết hiện đại về dung dịch chất điện li.	24
§5. Các chất đa điện li và chất điện li rắn.	25
1. Các chất đa điện li.	25
2. Cấu tạo của chất đa điện li rắn và chất điện li nóng chảy.	28

Chương II. Các hiện tượng bất thuận nghịch trong dung dịch chất điện li

§6. Độ dẫn điện của dung dịch chất điện li.	31
§7. Tốc độ chuyển động tuyệt đối và linh độ ion.	38
§8. Phương pháp đo độ dẫn điện và ứng dụng của nó.	41
1. Phương pháp đo	41
2. Ứng dụng	43
a) Xác định độ phân li α của chất điện li yếu.	43
b) Xác định độ hòa tan S của hợp chất khó tan.	43
c) Xác định thành phần của phức chất.	43
d) Chuẩn độ dẫn điện kế.	45
§9. Thuyết Debye-Hückel - Onsager về độ dẫn điện của chất điện li.	46
§10. Sự kết hợp ion	51
§11. Số vận tải và các phương pháp xác định	54
§12. Một vài quy luật phản ứng ion trong dung dịch chất điện li	61

Chương III. Các quá trình điện cực cân bằng

§13. Bản chất của thế điện hóa.	67
1. Vấn đề Volta và vấn đề bước nhảy thế tuyệt đối.	67
2. Các bước nhảy thế.	67
3. Bản nguyên nhân xuất hiện bước nhảy thế trên ranh giới phân chia hai pha.	69
4. Thế điện hóa.	69
§14. Hiệu thế tiếp xúc và nguyên nhân xuất hiện sức điện động của pin ganvani.	72
1. Hiệu thế tiếp xúc giữa hai kim loại.	72
2. Nguyên nhân xuất hiện sức điện động của nguyên tố ganvani.	74
3. Thế điện cực.	75
§15. Cân bằng trên ranh giới điện cực - dung dịch và trong hệ điện hóa.	75
1. Cân bằng trên ranh giới điện cực - dung dịch.	75
2. Cân bằng trong mạch điện hóa.	76
3. Tính hằng số cân bằng của phản ứng từ E_0 .	80
4. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến cân bằng trong hệ điện hóa.	80
5. Tính SDD theo các dữ kiện nhiệt hóa học.	83
6. Phương pháp đo sức điện động.	84
§16. Các quy tắc viết thế điện cực, sức điện động và phản ứng điện cực xảy ra trong pin ganvani.	84
§17. Nhiệt động học của các thế điện cực cân bằng.	86
1. Các điện cực thuận nghịch.	86
2. Phân biệt các thế điện cực.	88
a) Thế của điện cực loại I.	88
b) Thế tiêu chuẩn của điện cực loại II.	89
c) Thế tiêu chuẩn của điện cực loại III.	92
d) Thế của điện cực oxi hóa - khử.	92
e) Thế điện cực khí.	95
g) Điện cực hỗn hống.	96
§18. Các điện cực chọn lọc ion.	97
1. Điện cực thủy tinh.	97
2. Các màng sinh vật.	101
§19. Các hệ điện hóa.	103
1. Phân loại các hệ điện hóa.	103
2. Các mạch vật lí.	104
a) Mạch trọng trường.	104
b) Mạch thủ hình.	104

3. Mạch hóa học (pin hóa học)	105
4. Mạch nóng độ (pin nóng độ).	109
§20. Thế khuếch tán	112
§21. Ứng dụng phương pháp đo SDD.	
1. Tính hệ số hoạt độ trung bình.	120
2. Xác định số vận tải ion.	121
3. Xác định tích số tan của muối khó tan.	121
4. Xác định hằng số cân bằng của phân ứng ion.	122
5. Xác định hằng số không bền của phức.	122
6. Chuẩn độ điện thế	124
Chương IV. Lớp điện kép và sự hấp phụ trên ranh giới hai pha	
§22. Các hiện tượng điện mao quản.	
1. Mối liên hệ giữa hiện tượng điện và hiện tượng hấp phụ trên ranh giới phân chia hai pha.	128
2. Hiện tượng điện mao dẫn.	129
3. Phương trình Lippmann mô tả hiện tượng điện mao dẫn.	130
4. Một vài phương pháp đo điện mao dẫn.	133
a) Phương pháp giọt ổn định.	133
b) Phương pháp Lippmann.	133
c) Xác định sức căng bề mặt trên các điện cực rắn.	134
§23. Sự hấp phụ trên các điện cực rắn.	
1. Phương pháp hấp phụ nghiên cứu lớp điện kép.	135
2. Sự hấp phụ hydro và oxi trên điện cực nhóm platin.	136
3. Cơ sở nhiệt động của trạng thái bề mặt hấp phụ hydro và oxi.	138
§24. Thế điện tích không toàn phần và thế điện tích không tự do.	139
§25. Điện dung lớp điện kép.	141
§26. Các phương pháp nghiên cứu lớp điện kép trên ranh giới dung dịch - không khí.	147
§27. Cấu tạo lớp điện kép.	150
Chương V. Các cơ sở động học điện hóa học	
§28. Các đặc điểm cơ bản của quá trình điện hóa	153
§29. Đặc điểm phân cực của quá trình chuyển chất	154
§30. Sự khuếch tán đối lưu	158
§31. Sự khuếch tán không ổn định. Phương pháp cực phổ	160
1. Sự khuếch tán ổn định.	160
2. Cực phổ.	162

3. Dòng tích điện.	164
4. Cực đại cực phổ.	164
§32. Thuyết phóng điện chậm.	167
§33. Ảnh hưởng của một số yếu tố đến tốc độ giai đoạn phóng điện.	171
§34. Động học các phản ứng điện hóa phức tạp.	177
1. Phản ứng hóa học dị thể chậm.	177
2. Phản ứng hóa học đồng thể chậm.	179
§35. Điện kết tinh kim loại.	181
1. Điều kiện xuất hiện pha mới.	181
2. Sự tạo mầm tinh thể.	184
§36. Sự tự hòa tan kim loại.	186
§37. Thu động hóa kim loại.	189
§38. Ảnh hưởng của sự hấp phụ chất hữu cơ đến động học các quá trình điện cực.	191
§39. Một vài vấn đề điện hóa học hiện đại.	192
1. Điện hóa học của các electron sonvat hóa.	193
2. Điện hóa học các chất bán dẫn.	194
3. Hóa electron.	194
4. Pin nhiên liệu.	195
5. Năng lượng điện hóa.	196
6. Điện hóa sinh vật.	197
<i>Tài liệu tham khảo</i>	199

Chương 1

CÁC THUYẾT VỀ CHẤT ĐIỆN LI

§1. Những bằng chứng về sự tồn tại của ion trong dung dịch

Trong phân nhiệt động học ta đã biết rằng dung dịch rất loãng có thể coi như dung dịch lí tưởng và tuân theo định luật Raoult. Những tính chất của nó đều dựa trên cơ sở coi dung dịch loãng có tính chất giống các khí lí tưởng. Do đó, lí thuyết về dung dịch loãng được gọi là *thuyết khí của dung dịch* do Vant'Hoff đề xuất. Nhưng đối với dung dịch chất điện li ta thấy có một số hiện tượng bất thường sau đây :

1. Mặc dù dung dịch rất loãng nó vẫn không tuân theo định luật Raoult. Vì thế, có thể định nghĩa một cách khái quát : *Dung dịch điện li là dung dịch không tuân theo định luật Raoult.*

2. Trong dung dịch loãng, áp suất thẩm thấu π liên hệ với nồng độ C bởi hệ thức :

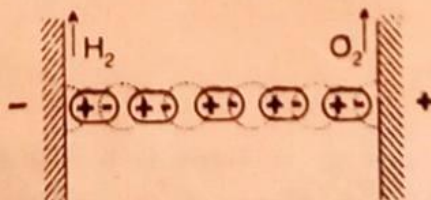
$$\pi = RTC \quad (1.1)$$

Trong đó R là hằng số khí, T là nhiệt độ tuyệt đối. Đối với các dung dịch không điện li như dung dịch nước đường, phương trình trên phù hợp với kết quả thực nghiệm, còn đối với dung dịch chất điện li như dung dịch muối ăn, áp suất thẩm thấu lớn hơn giá trị lí thuyết tính theo phương trình (1.1), nghĩa là $\pi_{\text{thực nghiệm}} = i\pi_{\text{lí thuyết}}$ với $i > 1$. Hệ số bổ chính i trong trường hợp này đặc trưng cho độ tương của dung dịch điện li và được Vant Hoff gọi là *hệ số đẳng tương*. $i > 1$ nghĩa là số hạt trong dung dịch điện li lớn hơn số hạt trong dung dịch không điện li nếu hai dung dịch có cùng nồng độ.

3. Độ tăng điểm sôi và độ hạ băng điểm của dung dịch điện li cũng khác so với dung dịch không điện li.

4. Điểm đặc trưng nhất của dung dịch điện li là *độ dẫn điện của nó rất cao* so với độ dẫn điện của dung dịch không điện li. Các dung dịch điện li còn được gọi là *chất dẫn điện loại hai* tức là chất dẫn điện ion để phân biệt với chất dẫn điện loại một là chất dẫn điện electron.

Để giải thích các hiện tượng trên, năm 1805 Grothus đã đưa ra mô hình phân hủy điện hóa học nước thành hiđro và oxi như sau : Các phân tử lưỡng cực nước được sắp xếp thành một dãy như hình 1.1.



Hình 1.1. Cơ chế dẫn điện theo Grothus.