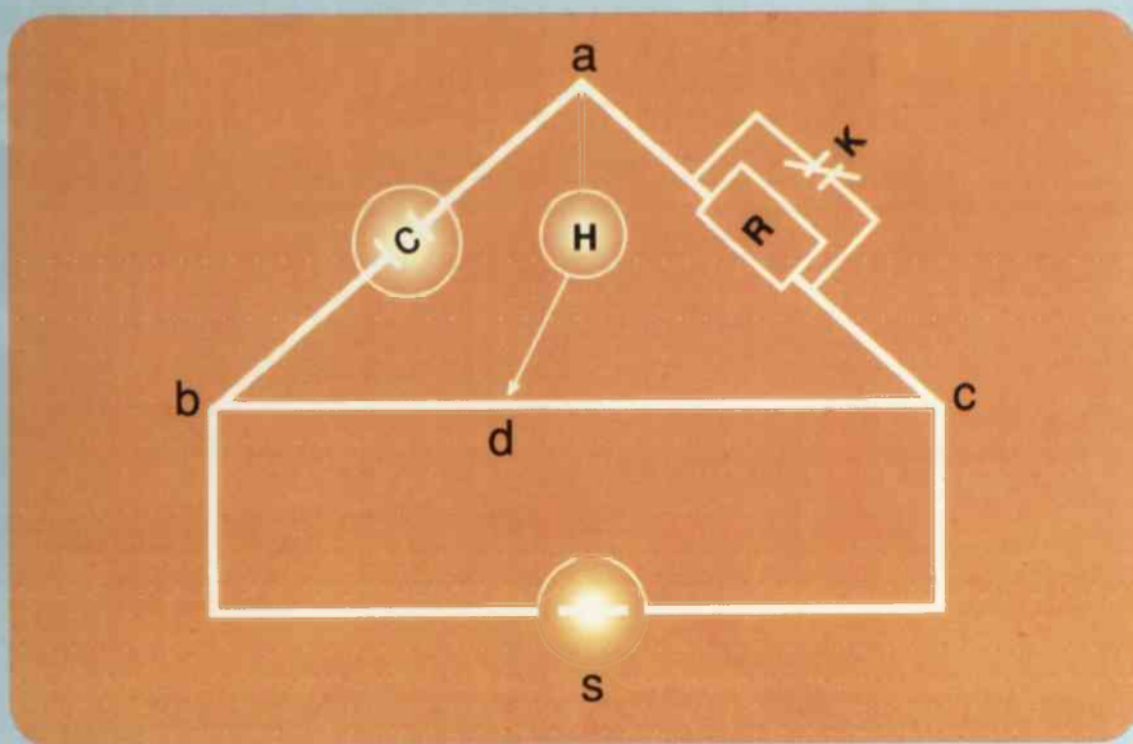


NGUYỄN VĂN TUẾ

HÓA LÝ

TẬP IV

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



NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC VIỆT NAM

NGUYỄN VĂN TUẾ

HÓA LÝ

TẬP IV

ĐIỆN HÓA HỌC

*Dùng cho sinh viên Hóa các trường đại học Tổng hợp và Sư phạm
(Tái bản lần thứ năm)*

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC VIỆT NAM

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
1. Năng lượng mạng lưới tinh thể. Năng lượng sonvat hóa	10
2. Nhiệt hidrat hóa của các ion	12
§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 điện li rắn và chất điện li nóng chảy	28
BÀI TẬP	29

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
§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
1. Các kiểu phản ứng ion	61
2. Biểu thức Bronsted	62
3. Cơ chế phản ứng ion	64
BÀI TẬP	65

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. Ba 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
1. Cách biểu diễn nguyên tố Gavani trên một dòng chữ	85
2. Sức điện động tiêu chuẩn của nguyên tố (pin)	85
3. Thế của bán nguyên tố	85
§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
§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
3. Mạch hóa học (pin hóa học)	105
4. Mạch nồng độ (pin nồng độ).	109
§20. Thế khuếch tán	112
§21. Ứng dụng phương pháp đo SDD.	120
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 phản ứng ion.	122
5. Xác định hằng số không bền của phức.	122
6. Chuẩn độ điện thế.	124
BÀI TẬP	125

Chương IV. LỚP ĐIỆN KÉP VÀ SỰ HẤP PHỤ TRÊN RANH GIỚI HAI PHA

§22. Các hiện tượng điện mao quản.	128
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
§23. Sự hấp phụ trên các điện cực rắn.	135
1. Phương pháp hấp phụ nghiên cứu lớp điện kép.	135
2. Sự hấp phụ hiđro và oxi trên điện cực nhóm platin.	136
3. Cơ sở nhiệt động của trạng thái bề mặt hấp phụ hiđro 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
BÀI TẬP	152

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
1. Ảnh hưởng của lớp điện kép.	171
2. Ảnh hưởng của vật liệu làm điện cực và của dung môi đến quá thế	175
§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 học.	197
BÀI TẬP	197
<i>Tài liệu tham khảo</i>	199

Chương I

CÁC THUYẾT VỀ CHẤT ĐIỆN LI

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

Trong phần 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 :

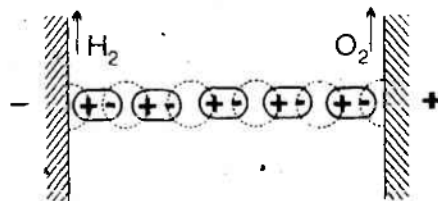
$$\pi = RTC \quad (1.1)$$

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 đương của dung dịch điện li và được Vant Hoff gọi là *hệ số đẳng tương đương*. $i > 1$ 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 hidro 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.

Khi điện phân, đầu dương của lưỡng cực tiếp xúc với catốt bị ngắt ra tạo thành hidro, còn đầu âm của lưỡng cực tiếp xúc với anốt cũng bị ngắt ra tạo thành oxit. Sau đó, đầu âm và đầu dương còn lại của hai phân tử lưỡng cực nước vừa bị phân đôi ở trên sẽ liên kết với cực ngược đầu của phân tử bên cạnh để tạo thành những lưỡng cực mới (vòng tròn chấm chấm, hình 1.1.).

Dưới tác dụng của điện trường, các lưỡng cực mới này quay đầu lại và quá trình lặp lại như trên. Năm 1833, Faraday đã cho rằng chất điện li có khả năng phân li thành những tiểu phân mang điện (ion), nhưng theo Faraday, hiện tượng điện li chỉ xảy ra dưới tác dụng của điện trường. Chính các ion này là chất chuyển dòng điện ở trong dung dịch. Cuối cùng, năm 1887, Arrhenius đã đưa ra thuyết điện li với nội dung chủ yếu sau đây :

1) Các chất điện li có khả năng hòa tan trong dung môi phân cực. Khi hòa tan các chất này phân li thành các hạt có điện tích ngược dấu với nhau gọi là các ion. Sự phân li chất điện li thành các ion trong quá trình hòa tan được gọi là sự điện li.

Thí dụ : $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$; $\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$.

Ion là các hạt tích điện dương và âm do các nguyên tử riêng biệt (thí dụ H^+ , Cl^- ; Na^+) hoặc là các nhóm nguyên tử (thí dụ OH^- , CH_3COO^- ...) tạo thành. Các ion trong dung dịch được coi như những quả cầu không tương tác với nhau và với dung môi.

2) Các chất điện li thường không phân li hoàn toàn trong quá trình hòa tan, nghĩa là không phải tất cả các phân tử chất điện li đều phân li mà chỉ một phần α nào đó của chúng phân li mà thôi. α được gọi là độ phân li. Độ phân li α là tỉ số giữa số phân tử n phân li thành ion và tổng số phân tử hòa tan N :

$$\alpha = \frac{n}{N}$$

Do sự phân li, số hạt có mặt trong dung dịch tăng lên làm cho nồng độ hạt trong dung dịch tăng lên. Điều đó tất nhiên sẽ dẫn đến sự thay đổi độ giảm áp suất hơi, nhiệt độ sôi, nhiệt độ đông đặc và áp suất thẩm thấu.

Ta thử tìm mối liên hệ giữa độ phân li α và hệ số đẳng trương i . Nếu trong dung dịch có N mol chất điện li với độ phân li α thì số mol chất đã phân li thành ion là αN và số mol chất chưa phân li là $(1-\alpha)N$. Nếu mỗi phân tử phân li thành γ_+ cation và γ_- anion thì số mol cation trong dung dịch là $\gamma_+ \alpha N$ và số mol anion là $\gamma_- \alpha N$. Tổng số mol các hạt có trong dung dịch là $\alpha N \gamma_+ + \alpha N \gamma_- + (1-\alpha)N = N[\alpha(\gamma_+ + \gamma_-) + 1 - \alpha]$. Như vậy, số mol các hạt trong dung dịch đã tăng lên $[\alpha(\gamma_+ + \gamma_-) + 1 - \alpha]$ lần, tức là hệ số đẳng trương i .

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

và kí hiệu b là số ion do một phân tử chất điện li phân li ra, tức là

$$b = \gamma_+ + \gamma_- \text{ thì } i = \alpha b + 1 - \alpha$$

$$\alpha = \frac{i - 1}{b - 1}$$

do đó :

Nếu $\gamma_+ = \gamma_- = 1$ tức là $b = 2$ thì $i = 1 + \alpha$.

Nếu $\alpha = 0$ thì $i = 1$ ta có dung dịch không điện li.

Nếu $\alpha > 0$ thì $i > 1$ ta có dung dịch điện li.

Nếu $\alpha = 1$ thì $i = 2$ ta có dung dịch điện li hoàn toàn.