

TRẦN HIỆP HẢI

PHẢN ỨNG ĐIỆN HOÁ VÀ ỨNG DỤNG

(Tái bản lần thứ ba)

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC VIỆT NAM

Công ty CP Dịch vụ xuất bản Giáo dục Hà Nội – Nhà xuất bản Giáo dục Việt Nam giữ quyền
công bố tác phẩm.

04 – 2009/CXB/374 – 2117/GD

Mã số : 7K532h9 – DAI

MỤC LỤC

Lời nói đầu	3	Chương 2. MỘT SỐ ỨNG DỤNG CỦA NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC ĐIỆN HOÁ	
Mục lục	5	Mục tiêu	66
Mở đầu	6	2.1. Xác định ba đại lượng nhiệt động lực cơ bản ΔG , ΔH và ΔS đối với quá trình xảy ra trong pin	66
Chương 1. CƠ SỞ NHIỆT ĐỘNG LỰC CỦA HỆ OXI HOÁ - KHỬ ĐIỆN HOÁ		2.2. Xác định thế điện cực chuẩn và hệ số hoạt độ ion trung bình của chất điện phân	71
Mục tiêu	9	2.3. Xác định số tải của ion	73
1.1. Khái niệm thế điện hoá và cân bằng trên ranh giới pha điện cực / dung dịch điện phân		2.4. Xác định các hằng số cân bằng	74
1.1.1. Khái niệm thế điện hoá	10	2.4.1. Hằng số phân li của axit yếu	74
1.1.2. Hiệu thế trên ranh giới pha	12	2.4.2. Tích số ion của nước K_W	76
1.1.3. Vận dụng khái niệm thế điện hoá để xét cân bằng điện hoá trên một số ranh giới pha	12	2.4.3. Tích số tan của chất ít tan	78
1.2. Lốp điện kép và cấu trúc	21	2.4.4. Hằng số cân bằng của phản ứng tạo phức	80
1.3. Sức điện động và thế điện cực	25	2.5. Xác định pH bằng các điện cực chỉ thị	82
1.4. Sự đo sức điện động và thế điện cực. Phương trình Nernst	32	Câu hỏi và bài tập	89
1.4.1. Sự đo sức điện động. Phương trình Nernst đối với sức điện động	32	Chương 3. ĐỘNG HỌC CÁC PHẢN ỨNG ĐIỆN HOÁ	
1.4.2. Sự đo thế điện cực. Phương trình Nernst đối với thế điện cực	35	Mục tiêu	94
1.5. Quy ước quốc tế về dấu và cách viết sơ đồ điện cực, pin.		3.1. Những đặc trưng của quá trình điện cực không cân bằng	94
1.5.1. Đối với điện cực	36	3.2. Đặc trưng phân cực của hệ điện hoá không cân bằng	96
1.5.2. Đối với pin điện	37	3.2.1. Sự phân cực của hệ điện hoá và s.d, đ phân cực	96
1.5.3. Dây điện hoá và ứng dụng	38	3.2.2. Sự phân cực điện cực	97
1.6. Sự phân loại điện cực và pin điện	39	3.3. Tốc độ của phản ứng điện hoá	98
1.6.1. Sự phân loại điện cực	43	3.4. Cơ chế của phản ứng điện hoá	101
1.6.2. Sự phân loại pin điện	50	3.4.1. Các giai đoạn phản ứng	101
1.6.3. Thế khuếch tán	56	3.4.2. Cơ chế	102
Câu hỏi và bài tập	62		

3.5. Động học của sự chuyển điện tích. Quá thế hoạt hoá. Phương trình Volmer – Butler	103
3.5.1. Mô tả hiện tượng	103
3.5.2. Phương trình Volmer– Butler với sự phóng điện – ion hoá	105
3.5.3. Ảnh hưởng của cấu trúc lớp kép tới động học của sự chuyển điện tích	112
3.6. Lí thuyết quá thế hiđro	114
3.6.1. Thuyết Tafel về quá thế hiđro	115
3.6.2. Thuyết hiện đại về quá thế hiđro (thuyết phóng điện chậm của Frumkin)	116
3.7. Động học khuếch tán và quá thế nồng độ	117
3.7.1. Sự thiết lập phương trình động học khuếch tán	117
3.7.2. Động học khuếch tán dừng với điện cực đĩa quay	121
3.7.3. Phương pháp cực phổ	122
3.8. Cơ sở lí thuyết lượng tử về phản ứng điện cực	125
3.8.1. Cấu trúc electron của kim loại	125
3.8.2. Hiệu ứng hầm của electron	128
3.8.3. Hiệu ứng hầm của electron giữa điện cực và ion trong dung dịch	130
3.9. Phương pháp thực nghiệm về động học các phản ứng điện hoá	134
3.9.1. Phương pháp thế tĩnh xung (pulse potentiostatic method)	136
3.9.2. Phương pháp dòng tĩnh xung	136
Câu hỏi và bài tập	137

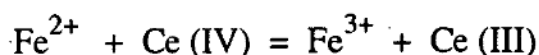
Chương 4. MỘT SỐ LĨNH VỰC ỨNG DỤNG CỦA ĐỘNG HỌC ĐIỆN HOÁ

Mục tiêu	140
4.1. Ăn mòn kim loại	140
4.1.1. Đại cương về ăn mòn kim loại	140
4.1.2. Phân loại ăn mòn điện hoá	141
4.1.3. Đặc trưng điện hoá của ăn mòn kim loại	142
4.1.4. Đường cong phân cực của giản đồ Evans về ăn mòn	147
4.1.5. Những yếu tố động học quyết định tốc độ ăn mòn	147
4.1.6. Bảo vệ kim loại chống ăn mòn	149
4.2. Nguồn điện năng	153
4.3. Điện tổng hợp và điện xúc tác	159
4.4. Một số phương pháp phân tích điện hoá	161
4.4.1. Phương pháp đo điện lượng	162
4.4.2. Phương pháp đo von – ampe	162
4.4.3. Phương pháp cực phổ	164
4.4.4. Phương pháp điện hoá bản mỏng	165
4.4.5. Phương pháp phân tích điện thế kế (Potentiometry)	166
Câu hỏi và bài tập	167
Tài liệu tham khảo	169
Phụ lục 1. Đơn vị và các thừa số hoán đổi	170
Phụ lục 2. Thế điện cực chuẩn ở 25°C, 1 BAR	172
Phụ lục 3. Các thông số động học điện hoá	174
Phụ lục 4. Một số hệ thức toán học cơ bản	176
Bảng hệ thống tuần hoàn	181

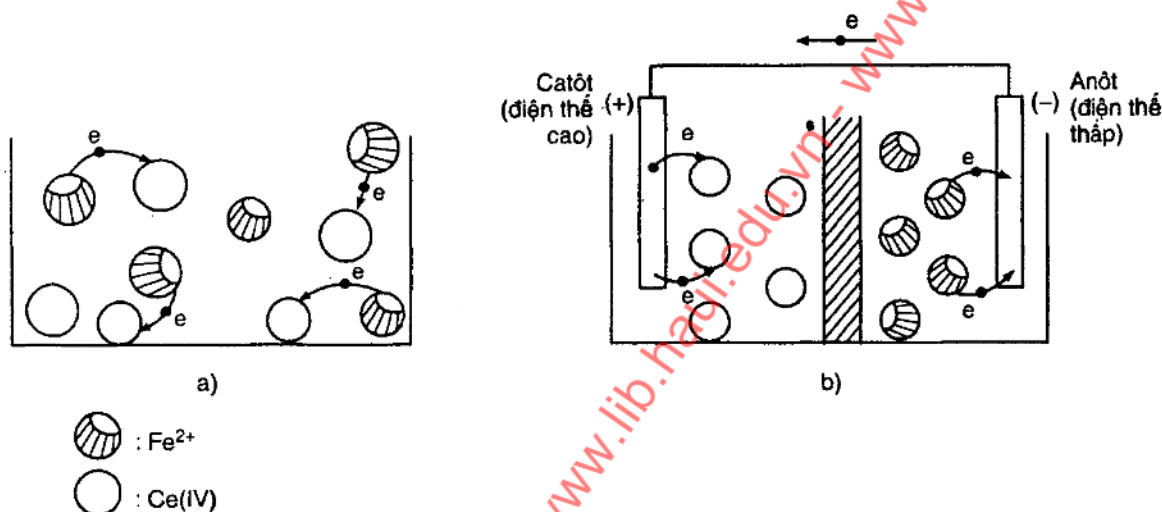
MỞ ĐẦU

Phản ứng điện hoá học xảy ra trong dung dịch chất điện li ở trạng thái hoà tan hoặc nóng chảy là những hệ oxi hoá-khử điện hoá trong đó chất oxi hoá và chất khử không trực tiếp va chạm nhau trong quá trình phản ứng như đối với hệ oxi hoá - khử hoá học, mà chúng được phân cách nhau về không gian. Electron chuyển dịch từ chất khử tới chất oxi hoá gián tiếp qua một vật dẫn kim loại được dùng làm điện cực.

Phản ứng oxi hoá - khử giữa Fe^{2+} và Ce (IV)



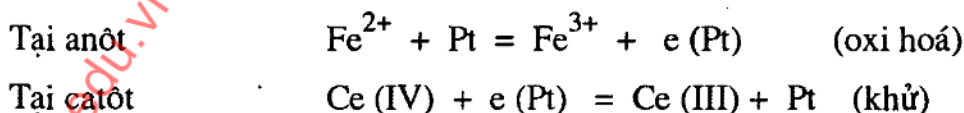
trong dung dịch có thể được tiến hành bằng con đường hoá học (sơ đồ a của hình 1) hoặc điện hoá học (sơ đồ b của hình 1).



Hình 1. Sự chuyển rời electron

Trên sơ đồ (b) dạng khử của sắt và dạng oxi hoá của xeri được ngăn cách không gian bằng màng xốp và tại mỗi phần không gian chứa dung dịch của một chất oxi hoá và chất khử đều có một tấm kim loại platin làm điện cực để dẫn chuyển electron.

Điện cực tại đó xảy ra sự oxi hoá được gọi là anốt, còn sự khử xảy ra tại điện cực được gọi là catốt. Như thế sự chuyển electron từ chất khử (Fe^{2+}) sang chất oxi hoá Ce(IV) được thực hiện gián tiếp qua các điện cực và dây nối hai điện cực. Khác với phản ứng oxi hoá-khử hoá học, trong phản ứng oxi hoá - khử điện hoá học các quá trình oxi hoá và khử được thực hiện riêng rẽ :

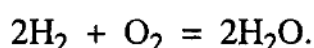


Thiết bị điện hoá thực hiện phản ứng oxi hoá – khử theo sơ đồ (b) được gọi là pin điện hoặc nguyên tố điện hoá tại đó năng lượng của phản ứng oxi hoá – khử đã phần lớn chuyển thành điện năng dùng cho bên ngoài. Như vậy pin điện là một nguồn điện năng. Điện thế tại catôt bao giờ cũng cao hơn điện thế tại anôt vì trong quá trình khử, electron được chuyển từ điện cực tới chất oxi hoá khiến cho catôt tích điện dương, trong khi đó electron được tải từ chất khử trong dung dịch tới anôt làm cho anôt tích điện âm khi thực hiện quá trình oxi hoá, do đó catôt của pin điện là cực dương và anôt là cực âm.

Khi hệ điện hoá làm việc theo chế độ điện phân thì trái lại, điện năng chuyển hoá thành hoá năng. Nói một cách khác, để thực hiện phản ứng oxi hoá – khử điện hoá, phải tiêu tốn công từ bên ngoài. Trong trường hợp này, anôt vẫn là nơi xảy ra phản ứng oxi hoá song lại mang dấu dương; catôt vẫn là nơi xảy ra phản ứng khử, lại mang dấu âm. Như thế một hệ điện hoá dù làm việc theo chế độ nào (pin điện hoặc bình điện phân) thì các cực đều được gọi thống nhất là anôt hoặc catôt dựa vào quá trình là oxi hoá hoặc khử. Có thể tóm tắt cách gọi tên điện cực và dấu của điện cực như sau:

	Anôt	Catôt	Hệ điện hoá
Quá trình	Oxi hoá	Khử	
Điện thế (dấu)	Thấp (–) Cao (+)	Cao (+) Thấp (–)	Pin điện Bình điện phân

Một đặc trưng nữa của phản ứng điện hoá để phân biệt với phản ứng hoá học là năng lượng của hệ. Xét phản ứng tạo thành hơi nước từ hidro và oxi



Nếu phản ứng đã cho xảy ra trong nhiệt lượng kế thì sẽ toả ra 242,44 kJ/mol ; trong khi đó bằng con đường điện hoá học khi cho hidro và oxi hấp phụ tới mức bão hoà trên điện cực platin nhúng vào dung dịch axit thì chỉ có 12,54 kJ/mol được toả ra tức bằng 1/20 lượng nhiệt ứng với phản ứng hoá học và như vậy phần lớn hoá năng đã chuyển thành điện năng.

Các phản ứng điện hoá có nhiều ứng dụng trong thực tế đời sống. Các lĩnh vực như ăn mòn và chống ăn mòn kim loại, mạ điện, chế tạo các nguồn điện hoá học (pin, acquy, pin nhiên liệu...), tổng hợp điện hoá... đều gắn liền chặt chẽ với sự nghiên cứu nhiều mặt của các phản ứng oxi hoá – khử điện hoá.

www.lib.hau.edu.vn - www.lib.hau.edu.vn - www.lib.hau.edu.vn - www.lib.hau.edu.vn - www.lib.hau.edu.vn

Chương 1

CƠ SỞ NHIỆT ĐỘNG LỰC CỦA HỆ OXI HOÁ - KHỬ ĐIỆN HOÁ

MỤC TIÊU

Học xong chương này sinh viên có khả năng:

1. Định nghĩa được khái niệm thế điện hoá, so sánh thế điện hoá với thế hoá học.
2. Nêu được ý nghĩa vật lí của thế điện hoá.
3. Viết được biểu thức thế điện hoá cho một hệ oxi hoá – khử điện hoá bất kì.
4. Biểu thị được sự phụ thuộc của hiệu thế ranh giới pha vào hiệu thế chuẩn và hoạt độ các ion.
5. Mô tả được cấu trúc và sự hoạt động của một điện cực khí / kim loại trơ và biểu thị thế điện cực của điện cực này.
6. Mô tả được cấu trúc và sự hoạt động của loại điện cực ion / hợp chất khó tan / kim loại và biểu thị thế điện cực.
7. Biểu thị và sử dụng thế điện cực của một điện cực oxi hoá – khử.
8. Mô tả được sự hình thành của thế tiếp xúc.
9. Biểu thị được hiệu thế màng.
10. Mô tả một pin điện có và không có cầu nối chất lỏng và biết cách biểu diễn hai loại pin này.
11. Mô tả được cấu trúc lớp điện kép và các luận điểm cơ bản về một số thuyết về sự hình thành lớp điện kép.
12. Mô tả cách đo sức điện động của pin ở trạng thái cân bằng nhiệt động lực.
13. Giải thích được làm thế nào để nhận biết được một pin làm việc thuận nghịch nhiệt động lực; nêu được những nguyên nhân gây nên tính không thuận nghịch nhiệt động lực.
14. Nêu được định nghĩa sức điện động của pin và thế điện cực của một điện cực.

15. Viết đúng sơ đồ của pin điện và của điện cực theo quy ước quốc tế; nêu được quy ước dấu của một điện cực.
16. Liên hệ được sức điện động của pin với chiều tự diễn biến của một phản ứng xảy ra trong pin.
17. Thiết lập được phương trình Nernst về sức điện động và thế điện cực, từ đó xác định sức điện động chuẩn và thế điện cực chuẩn.
18. Mô tả cách đo sức điện động và thế điện cực.
19. Phân loại được các điện cực.

1.1. KHÁI NIỆM THẾ ĐIỆN HOÁ VÀ CÂN BẰNG TRÊN RANH GIỚI PHA ĐIỆN CỰC / DUNG DỊCH ĐIỆN PHÂN

1.1.1. Khái niệm thế điện hoá

Từ nhiệt động lực hoá học ta đã biết rằng, thế là một yếu tố của cân bằng. Để đặc trưng cân bằng pha của hệ chứa các phần tử không mang điện tích người ta sử dụng khái niệm thế hoá học. Khi có vấn đề với sự chuyển chất là những phần tử mang điện tích từ pha này sang pha khác thì người ta sử dụng một khái niệm mới để đặc trưng cho cân bằng pha đặc biệt là cân bằng pha điện cực / dung dịch. Đó là khái niệm thế điện hoá.

Một cách hình thức, thế điện hoá được định nghĩa tương tự như cách định nghĩa thế hoá học, tức là

$$\bar{\mu}_i = \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} \quad (1.1)$$

Ở đây $\bar{G}$ là năng lượng tự do Gibbs điện hoá của hệ và có biểu thức vi phân như sau:

$$d\bar{G} = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i + F \sum_i z_i \phi dn_i \quad (1.2)$$

Trừ những đại lượng đã quen biết như V , p , S , T , μ_i , n_i , ở đây F là số Faraday; Z_i là điện tích của phần tử mang điện i , kể cả dấu; ϕ là điện thế tại điểm đặt của phần tử mang điện i .

Từ hai phương trình (1.1) và (1.2) suy ra mối quan hệ giữa thế điện hoá và thế hoá học:

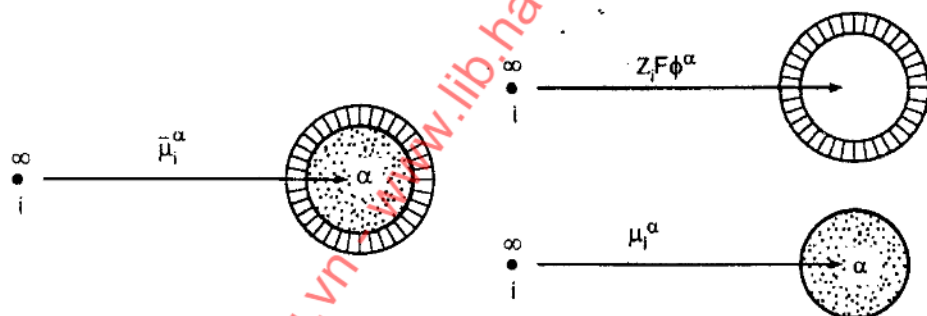
$$\bar{\mu}_i = \mu_i + Z_i F \phi \quad (1.3)$$

Khi nghiên cứu sự chuyển chất trên ranh giới pha, cần phải làm rõ các đại lượng $\bar{\mu}_i$, μ_i và ϕ thuộc về pha nào, pha α chẳng hạn:

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + Z_i F \phi^\alpha \quad (1.4)$$

Khái niệm thế điện hoá được E.A.Guggenheim đưa vào hoá học năm 1929 để mô tả trạng thái cân bằng trên ranh giới pha. Về ý nghĩa vật lí, thế điện hoá biểu thị công để chuyển một mol cấu tử mang điện i từ xa vô cùng tới một điểm sâu trong lòng một pha tích điện α . Công này gồm hai hợp phần ứng với phần đóng góp hoá học μ_i^α và phần đóng góp tĩnh điện $Z_i F \phi^\alpha$ vào công chuyển điện tích. Việc phân chia thế điện hoá thành các hợp phần hoá học và điện chỉ có tính chất hình thức theo một quy ước nào đó. Thực vậy, giả sử ta có pha α tích điện hình cầu; lớp điện tích được trải đều thành lớp mỏng trên bề mặt cầu, và một cấu tử i mang điện tích $Z_i e_0$ ở xa vô cùng trong chân không. Thế điện hoá $\bar{\mu}_i^\alpha$ biểu thị công phải tiêu tốn để chuyển cấu tử i từ vô cùng tới một điểm bên trong pha tích điện α . Hợp phần điện $Z_i F \phi^\alpha$ biểu thị công cần để chuyển cũng cấu tử i ở xa vô cùng trong chân không tới một điểm bên trong quả cầu rỗng có bề mặt tích điện; còn hợp phần hoá học μ_i^α biểu thị công chuyển cấu tử i từ xa vô cùng tới một điểm bên trong của quả cầu (pha α) đã bị tước bỏ điện tích ở bề mặt.

Sơ đồ dưới đây minh họa các hợp phần $\bar{\mu}_i^\alpha$, $Z_i F \phi^\alpha$ và μ_i^α



Hình 1.1. Sự phân chia thế điện hoá của cấu tử i thành hợp phần hoá học và hợp phần điện

Trên thực tế không thể tách riêng rẽ hợp phần hoá học và hợp phần điện khỏi thế điện hoá và cũng không có thực nghiệm nào có thể làm được việc phân tách này.

Thế điện hoá có những thuộc tính sau đây:

- Đối với mọi chất không mang điện thì $\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha$
- Đối với mọi cấu tử i , $\mu_i^\alpha = \mu_i^{0\alpha} + RT \ln a_i^\alpha$
- Đối với pha nguyên chất (Zn, AgCl, H_2 ...) hoạt độ (hoặc hoạt áp đối với chất khí) bằng đơn vị và

