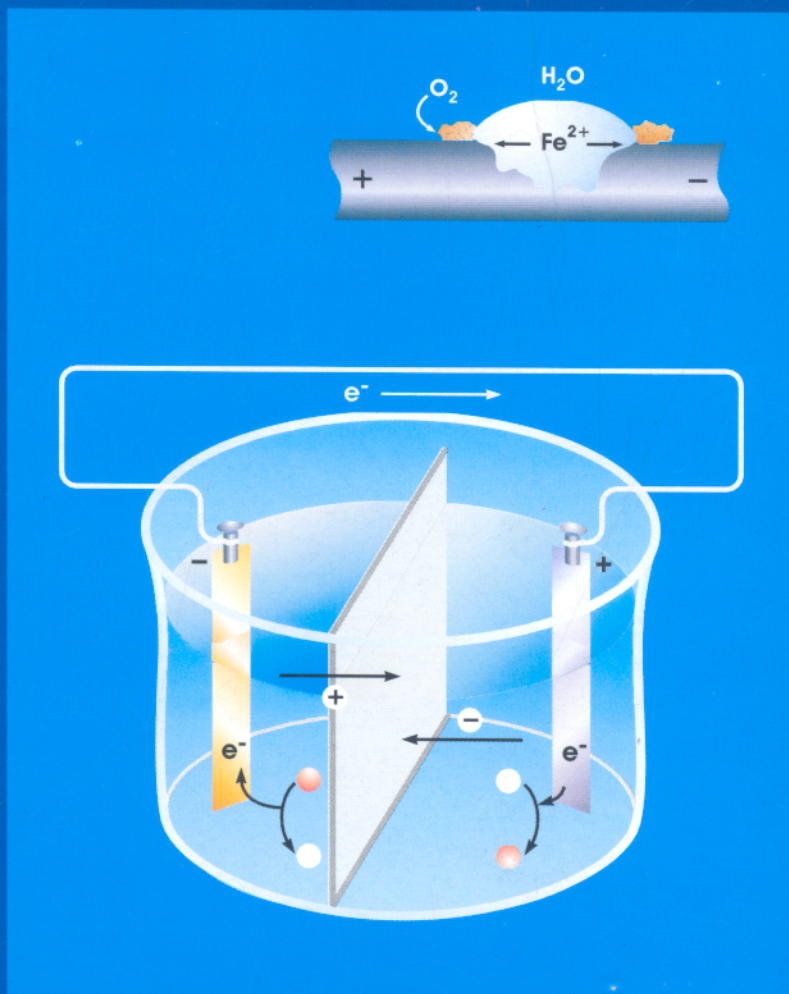


TRẦN HIỆP HẢI

PHẢN ỨNG ĐIỆN HÓA VÀ ỨNG DỤNG



NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

TRẦN HIỆP HẢI

PHẢN ỨNG ĐIỆN HOÁ VÀ ỨNG DỤNG

(Tái bản lần thứ nhất)

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

LỜI NÓI ĐẦU

Cuốn sách "Phản ứng điện hoá và ứng dụng" là một phần của giáo trình Điện hoá học được sử dụng làm tài liệu học tập chính của sinh viên ngành Hoá học trường Đại học Sư phạm Hà Nội. Cuốn sách này mới chỉ đề cập đến những hiện tượng và quy luật có liên quan đến hệ điện hoá dị thể ở trạng thái cân bằng và không cân bằng. Ngày nay với xu hướng phát triển của Công nghệ điện hoá, Điện hoá học hầu như chỉ dành cho những vấn đề của hệ điện hoá dị thể (Electrodeics). Tuy nhiên trong đào tạo đại học, nhất là đào tạo trong các trường Đại học Sư phạm thì Điện hoá học vẫn phải bao gồm cả phản điện hoá đồng thể (Electrolytes).

Cuốn sách được viết cô đọng trong bốn chương. Từ chương I đến chương III là những vấn đề lí thuyết cơ bản của phản ứng oxi hoá - khử điện hoá trong đó lần đầu tiên đưa vào thuyết lượng tử cơ sở của phản ứng điện hoá trong dung dịch nhằm cung cấp cho người đọc một tầm nhìn khái quát hơn, sâu sắc hơn của các quá trình điện cực trên ranh giới pha. Chương cuối cùng dành cho những ứng dụng quan trọng nhất và hay gặp nhất của phản ứng điện hoá.

Cuốn sách được biên soạn theo một trình tự dễ tiếp cận, dễ tự kiểm tra cho người đọc. Đầu mỗi chương đều nêu những yêu cầu tối thiểu phải đạt được; cuối mỗi chương đều có những câu hỏi và bài tập áp dụng. Trong mỗi chương đều có một số thí dụ minh họa những khái niệm hoặc những cách tiếp cận mới.

Cuốn sách "Phản ứng điện hoá và ứng dụng" này có thể được dùng làm tài liệu tham khảo cho sinh viên ngành Hoá các trường đại học, cho các học viên cao học và nghiên cứu sinh.

Tác giả chân thành cảm ơn những ý kiến đóng góp xây dựng quý báu của độc giả để cuốn sách được hoàn thiện hơn.

Tác giả

MỤC LỤC

Lời nói đầu	3
Mục lục	5
Mở đầu	6

Chương 1. CƠ SỞ NHIỆT ĐỘNG LỰC CỦA HỆ OXI HOÁ - KHỬ ĐIỆN HOÁ

Mục tiêu	9
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	10
1.1.2. Hiệu thế trên ranh giới pha	12
1.1.3. Vận dụng khái niệm thế điện hoá để xét cân bằng điện hoá trên một số ranh giới pha	12
1.2. Lớp điện kép và cấu trúc	21
1.3. Sức điện động và thế điện cực	25
1.4. Sự đo sức điện động và thế điện cực. Phương trình Nernst	32
1.4.1. Sự đo sức điện động. Phương trình Nernst đối với sức điện động	32
1.4.2. Sự đo thế điện cực. Phương trình Nernst đối với thế điện cực	35
1.5. Quy ước quốc tế về dấu và cách viết sơ đồ điện cực, pin.	
1.5.1. Đối với điện cực	36
1.5.2. Đối với pin điện	37
1.5.3. Dây điện hoá và ứng dụng	38
1.6. Sự phân loại điện cực và pin điện	39
1.6.1. Sự phân loại điện cực	43
1.6.2. Sự phân loại pin điện	50
1.6.3. Thế khuếch tán	56
Câu hỏi và bài tập	62

Chương 2. MỘT SỐ ỨNG DỤNG CỦA NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC ĐIỆN HOÁ

Mục tiêu	66
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
2.2. Xác định thế điện cực chuẩn và hệ số hoạt độ ion trung bình của chất điện phân	71
2.3. Xác định số tải của ion	73
2.4. Xác định các hằng số cân bằng	74
2.4.1. Hằng số phân li của axit yếu	74
2.4.2. Tích số ion của nước K_W	76
2.4.3. Tích số tan của chất ít tan	78
2.4.4. Hằng số cân bằng của phản ứng tạo phức	80
2.5. Xác định pH bằng các điện cực chỉ thị	82
Câu hỏi và bài tập	89
Chương 3. ĐỘNG HỌC CÁC PHẢN ỨNG ĐIỆN HOÁ	
Mục tiêu	94
3.1. Những đặc trưng của quá trình điện cực không cân bằng	94
3.2. Đặc trưng phân cực của hệ điện hoá không cân bằng	96
3.2.1. Sự phân cực của hệ điện hoá và s.d, đ phân cực	96
3.2.2. Sự phân cực điện cực	97
3.3. Tốc độ của phản ứng điện hoá	98
3.4. Cơ chế của phản ứng điện hoá	101
3.4.1. Các giai đoạn phản ứng	101
3.4.2. Cơ chế	102

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

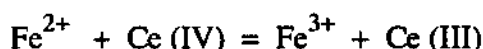
Chương 4. MỘT SỐ LĨNH VỰC ỨNG DỤNG CỦA ĐỘNG HỌC ĐIỆN HOÁ

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

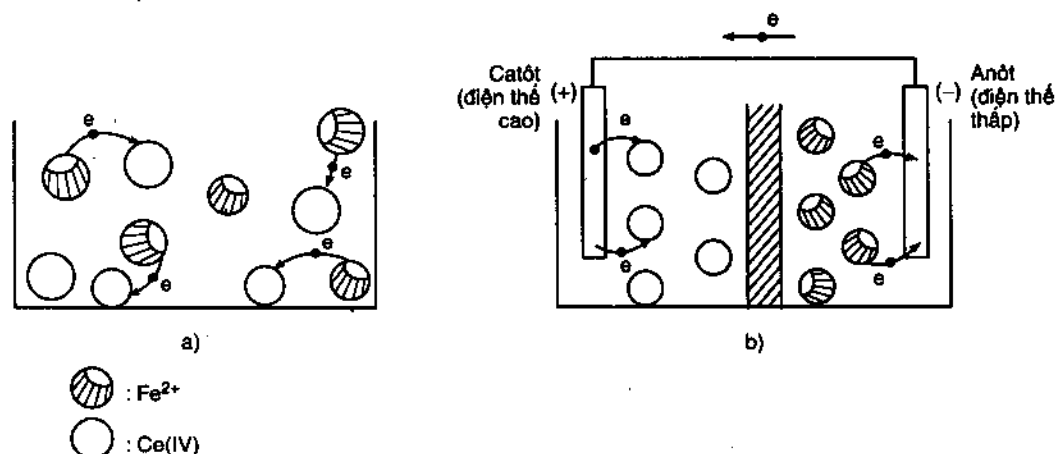
MỞ ĐẦU

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)



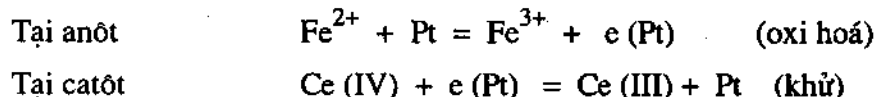
trong dung dịch có thể được tiến hành bằng con đường hoá học (sơ đồ a của hình 1) hoặc điện hoá học (sơ đồ b của hình 1).



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 catốt bao giờ cũng cao hơn điện thế tại anốt vì trong quá trình khử, electron được chuyển từ điện cực tới chất oxi hoá khiến cho catốt tích điện dương, trong khi đó electron được tải từ chất khử trong dung dịch tới anốt làm cho anốt tích điện âm khi thực hiện quá trình oxi hoá, do đó catốt của pin điện là cực dương và anốt 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, anốt vẫn là nơi xảy ra phản ứng oxi hoá song lại mang dấu dương; catốt 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 anốt hoặc catốt 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:

	Anốt	Catốt	Hệ điện hoá
Quá trình	Oxi hoá	Khử	
Điện thế (dấu)	Thấp (-)	Cao (+)	Pin điện
	Cao (+)	Thấp (-)	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.

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:

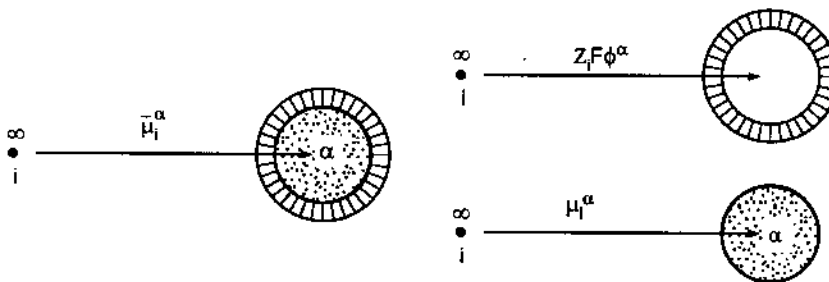
$$\bar{\mu}_i = \mu_i + Z_i F \phi \quad (1.3)$$

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 cation 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 , $\mu_i^\alpha = \mu_i^{\circ\alpha} + RT \ln a_i^\alpha$
- Đối với pha nguyên chất ($Zn, AgCl, H_2 \dots$) hoạt độ (hoặc hoạt áp đối với chất khí) bằng đơn vị và

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^{\circ\alpha}$$

- Đối với các electron trong kim loại có thể bỏ qua số hạng hoạt độ electron, khi đó

$$\bar{\mu}_e^\alpha = \mu_e^{\circ\alpha} - F\phi^\alpha$$

- Khi hai pha α và β đều chứa cấu tử i, ở trạng thái cân bằng thì

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \bar{\mu}_i^\beta$$

1.1.2. Hiệu thế trên ranh giới pha

Một cách tổng quát, khi có sự chuyển cấu tử i từ pha α sang pha β thì $\bar{\mu}_i^\alpha > \bar{\mu}_i^\beta$, và hiệu giữa chúng được xác định bằng biểu thức:

$$\bar{\mu}_i^\alpha - \bar{\mu}_i^\beta = [\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta] + Z_i F (\phi^\alpha - \phi^\beta) \quad (1.5)$$

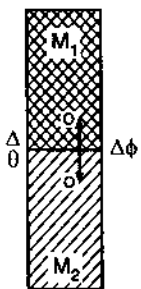
Biểu thức này cho thấy hiệu thế giữa hai pha chỉ có thể được xác định khi hai pha này có cùng một thành phần hoá học. Thực vậy, với điều kiện này $[\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta] = 0$ và

$$\phi^\alpha - \phi^\beta = \frac{\bar{\mu}_i^\alpha - \bar{\mu}_i^\beta}{Z_i F} \quad (1.6)$$

Hiệu thế giữa hai điểm nằm ở hai pha có cùng bản chất hoá học là một đại lượng đo được. Trái lại, giữa hai điểm nằm sâu trong lòng hai pha không cùng bản chất hoá học là một đại lượng không đo được, hiệu thế này $(\phi^\alpha - \phi^\beta)$ cũng được gọi là thế Galvani.

1.1.3. Vận dụng khái niệm thế điện hoá để xét cân bằng điện hoá trên một số ranh giới pha

- Trường hợp cân bằng pha xảy ra giữa hai kim loại M_1 và M_2 (hình 1.2).



Hình 1.2.

Thế Galvani
trên ranh giới M_1/M_2

Cân bằng được thiết lập khi thế điện hoá của electron là như nhau ở cả hai kim loại:

$$e(M_1) \rightleftharpoons e(M_2) \quad (1.7)$$

$$-M_1 = -M_2 \\ \mu_e = \mu_e \quad (1.8)$$

$$\mu_e^{M_1} - F\phi^{M_1} = \mu_e^{M_2} - F\phi^{M_2} \quad (1.9)$$

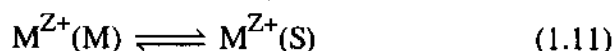
Thế Galvani trên ranh giới hai kim loại M_1 và M_2 được xác định từ phương trình (1.9):

$$(\phi^{M_2} - \phi^{M_1}) = \frac{(\mu_e^{M_2} - \mu_e^{M_1})}{F} \quad (1.10)$$

Như vậy khi cân bằng pha được thiết lập thì công chuyển electron từ kim loại này sang kim loại khác bằng không, song hiệu thế $(\phi^{M_2} - \phi^{M_1})$ lại khác không do electron ở hai kim loại khác nhau có thể hoá học không như nhau. Hiệu thế này được gọi là hiệu thế tiếp xúc nảy sinh giữa hai pha kim loại tiếp xúc nhau có độ lớn chừng một von.

- Trường hợp cân bằng pha giữa kim loại M và dung dịch S chứa ion kim loại này M^{Z+} . (hình 1.3)

Khi có cân bằng thì thế điện hoá của ion kim loại trong hai pha tiếp xúc nhau là dung dịch và kim loại phải bằng nhau. Ta có cân bằng



Kéo theo đẳng thức

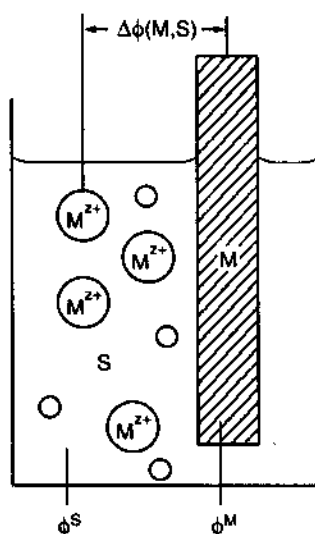
$$\overset{-M}{\mu_{M^{Z+}}} = \overset{-S}{\mu_{M^{Z+}}} \quad (1.12)$$

Hoặc

$$\mu_{M^{Z+}}^M + Z_+ F \phi^M = \mu_{M^{Z+}}^S + Z_+ F \phi^S \quad (1.13)$$

Từ đây hiệu thế Galvani (cũng được gọi thế điện cực tuyệt đối) được xác định bằng phương trình

$$\Delta\phi = \phi^M - \phi^S = \frac{(\mu_{M^{Z+}}^S - \mu_{M^{Z+}}^M)}{Z_+ F} \quad (1.14)$$



Hình 1.3. Thế Galvani trên ranh giới kim loại – dung dịch

Việc đầu tiên phải làm đối với phương trình trên là kiểm tra xem nó có phản ánh một thuộc tính mong muốn hay không. Thực vậy, nếu thế hoá học của ion kim loại trong dung dịch cao hơn thế hoá học của ion kim loại trong mạng tinh thể kim loại tức là $\mu_{M^{Z+}}^S > \mu_{M^{Z+}}^M$ thì $\Delta\phi > 0$, ion kim loại trong dung dịch có xu hướng rời bỏ dung dịch để chuyển tới kim loại, và làm cho kim loại tích điện dương khiến cho điện thế của kim loại sẽ dương hơn so với dung dịch. Đây là điều có thể tiên đoán được từ phương trình (1.14).

Thế Galvani $\Delta\phi$ phụ thuộc hoạt độ (nồng độ) của ion kim loại trong dung dịch. Sự phụ thuộc nồng độ có thể được suy ra từ hệ thức (1.14) khi biểu thị thế hóa học của ion là hàm của hoạt độ.

$$\mu_{M^{Z+}}^S = \mu_{M^{Z+}}^{oS} + RT \ln a_{M^{Z+}}$$

$$\Delta\phi = \left(\frac{1}{Z_+F} \right) \{ \mu_{M^{Z+}}^{oS} - \mu_{M^{Z+}}^M \} + \frac{RT}{Z_+F} \ln a_{M^{Z+}} \quad (1.15)$$

Đặt

$$\left(\frac{1}{Z_+F} \right) \{ \mu_{M^{Z+}}^{oS} - \mu_{M^{Z+}}^M \} = \Delta\phi^0$$

$\Delta\phi^0$ là thế chuẩn. Đó là điện thế khi hoạt độ ion bằng đơn vị ($a_{M^{Z+}} = 1$)

Cuối cùng phương trình (1.15) có dạng

$$\Delta\phi = \Delta\phi^0 + \frac{RT}{Z_+F} \ln a_{M^{Z+}} \quad (1.16)$$

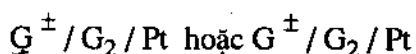
Từ phương trình này có thể rút ra một số tiên đoán có thể được chấp nhận về mặt vật lí. Thực vậy, khi hoạt độ ion trong dung dịch tăng thì khuynh hướng rời bỏ dung dịch của các ion càng lớn. Điều này dẫn tới sự tạo ra một điện tích dương trên điện cực và từ đó làm tăng điện thế của điện cực so với dung dịch. Phương trình (1.16) hoàn toàn phù hợp với điều vừa nêu vì nó tiên đoán được sự tăng $\Delta\phi$ khi $a_{M^{Z+}}$ tăng.

Phương trình (1.16) tương tự như phương trình Nernst ở đó nồng độ ion trong dung dịch được dùng thay cho hoạt độ, do đó có thể xem (1.16) là trường hợp riêng của phương trình Nernst đối với thế Galvani.

Thường biểu thức thế Galvani $\Delta\phi$ được biểu thị qua logarit thập phân. Tại nhiệt độ phòng $\frac{2,303RT}{F} = 0,059V$ và hiệu thế $\Delta\phi$ sẽ thay đổi đi 59 mV mỗi khi hoạt độ ion thay đổi đi 10 lần. Điều cần lưu ý là khi có cân bằng pha điện cực / dung dịch thì công chuyển ion M^{Z+} từ kim loại sang dung dịch hoặc ngược lại bằng không song giữa hai pha vẫn tồn tại một hiệu thế Galvani $\Delta\phi$ khác không, chỉ có thể tính được theo phương trình (1.16) mà không đo được bằng thực nghiệm, đây là lí do khiến thế Galvani được gọi là thế điện cực tuyệt đối để phân biệt với thế điện cực tương đối sẽ đề cập đến ở phần sau.

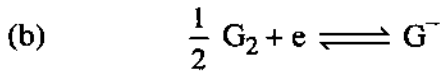
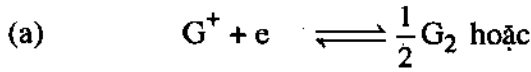
- Cân bằng pha giữa điện cực khí và kim loại trơ

Đối với hệ oxi hoá – khử điện hoá này kim loại trơ (thường là platin) không tham gia vào phản ứng mà chỉ đóng vai trò như một nguồn cung cấp hoặc tiếp nhận electron. Để tạo ra loại điện cực này người ta cho một dòng khí tinh khiết hấp phụ lên bề mặt kim loại trơ nhúng vào dung dịch chứa ion của khí đó. Nếu khí là clo thì dung dịch sẽ chứa ion clo; nếu khí là hidro thì dung dịch phải chứa ion hidro. Một cách khái quát hệ điện cực khí được sơ đồ hoá như sau:



ở đây dạng ion của khí được kí hiệu bằng $G^{\pm}$, còn G_2 là kí hiệu của phân tử khí.

Khi cân bằng pha được thiết lập ta có



Điều kiện cân bằng được biểu thị qua thế điện hoá như sau:

$$(a) \quad \frac{-S}{\mu_{G^+}} + \frac{-M}{\mu_e} = \frac{1-S}{2} \mu_{G_2} = \frac{1}{2} \mu_{G_2}$$

$$(b) \quad \frac{1}{2} \mu_{G_2} = \frac{1-S}{2} \mu_{G_2} + \frac{-M}{\mu_e} = \frac{-S}{\mu_{G^-}}$$

Vận dụng khái niệm thế điện hoá vào hai trường hợp trên, ta có:

$$(a) \quad \left\{ \mu_{G^+}^S + F\phi^S \right\} + \left\{ \mu_e^M - F\phi^M \right\} = \frac{1}{2} \mu_{G_2}$$

$$(b) \quad \frac{1}{2} \mu_{G_2} + \left\{ \mu_e^M - F\phi^M \right\} = \left\{ \mu_{G^-}^S - F\phi^S \right\}$$

Sau khi thay các số hạng thế hoá học của khí G_2 và của các ion G^+ và G^- bằng các biểu thức tương ứng, tức là

$$\mu_{G_2} = \mu_{G_2}^o + RT \ln f_{G_2}$$

$$\mu_{G^+}^S = \mu_{G^+}^{oS} + RT \ln a_{G^+}$$

$$\mu_{G^-}^S = \mu_{G^-}^{oS} + RT \ln a_{G^-}$$

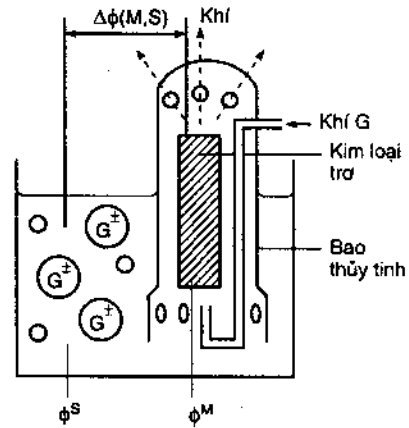
vào các trường hợp (a) và (b) rồi rút ra số hạng thế Galvani $\Delta\phi = \phi^M - \phi^S$, ta được:

Trường hợp (a) :

$$\Delta\phi = -\left(\frac{1}{F}\right) \left\{ \frac{1}{2} \mu_{G_2}^o - \mu_e^M - \mu_{G^+}^{oS} \right\} - \left(\frac{RT}{F}\right) \ln \frac{f_{G_2}^2}{a_{G^+}}$$

Trường hợp (b):

$$\Delta\phi = \left(\frac{1}{F}\right) \left\{ \frac{1}{2} \mu_{G_2}^o + \mu_e^M - \mu_{G^-}^{oS} \right\} + \left(\frac{RT}{F}\right) \ln \frac{f_{G_2}^2}{a_{G^-}}$$



Hình 1.4. Điện cực khí/Kim loại trơ

Hiệu thế $\Delta\phi$ trên ranh giới pha kim loại trơ M / dung dịch sẽ là hiệu thế chuẩn $\Delta\phi^0$ khi hoạt áp của khí G_2 là f_{G_2} bằng một, và khi hoạt độ ion cũng bằng một. Với những giá trị chuẩn này phương trình $\Delta\phi$ sẽ có dạng

$$\Delta\phi = \Delta\phi^0 - \left(\frac{RT}{F} \right) \ln \left(\frac{f_{G_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{G^+}} \right), \text{ trường hợp (a).} \quad (1.17)$$

$$\Delta\phi = \Delta\phi^0 + \left(\frac{RT}{F} \right) \ln \left(\frac{f_{G_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{G^-}} \right), \text{ trường hợp (b)} \quad (1.18)$$

Nếu G_2 là khí hidro thì vận dụng phương trình (1.17)

$$\Delta\phi = \Delta\phi^0 - \left(\frac{RT}{F} \right) \ln \left(\frac{f_{H_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H^+}} \right)$$

Nếu G_2 là khí clo thì vận dụng phương trình (1.18)

$$\Delta\phi = \Delta\phi^0 + \left(\frac{RT}{F} \right) \ln \left(\frac{f_{Cl_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{Cl^-}} \right)$$

Ta có thể kiểm tra ý nghĩa vật lí của các phương trình $\Delta\phi$, phương trình (1.18) chẳng hạn. Thực vậy, từ (1.18) thấy rằng khi tăng hoạt độ (nồng độ) ion G^- thì sẽ làm tăng khuynh hướng phóng điện của ion này lên kim loại trơ M dùng làm điện cực. Điều này khiến cho thế điện cực chuyển về phía các giá trị âm hơn, $\Delta\phi$ sẽ giảm (trở nên âm hơn) khi a_{G^-} tăng.

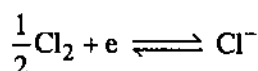
Khi các ion dương G^+ tham gia cân bằng điện hoá thì ta sẽ có hiệu ứng ngược lại, điều này được thể hiện ở sự đổi dấu giữa hai phương trình (1.17) và (1.18).

Thí dụ. Xác định độ biến thiên của thế Galvani kim loại /dung dịch khi áp suất của khí clo trên điện cực platin nhúng vào dung dịch natri clorua ở 25°C chuyển từ 1atm tới 2 atm.

Giải. Độ biến thiên và thế được xác định bằng phương trình (1.18). Hoạt độ của ion clorua được giữ không đổi ở điều kiện của bài toán. Ở áp suất đã cho, khí clo được coi là khí lí tưởng và thay hoạt áp bằng áp suất, khi đó độ biến thiên

$$\Delta\phi(2\text{atm}) - \Delta\phi(1\text{atm}) = \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{2}{1}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{8,314.298}{96500 \times 2} \ln 2 = 0,0089 \text{ V}$$

Kết quả này cho thấy khi áp suất của clo tăng từ 1atm lên 2atm thì thế Galvani $\Delta\phi$ dịch chuyển về phía các giá trị dương hơn do cân bằng

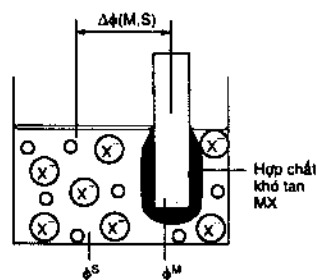


chuyển dịch sang phải, tạo thêm ra ion Cl^- trong dung dịch. Sự tiêu thụ electron trên điện cực platin làm cho điện cực trở nên dương hơn so với dung dịch.

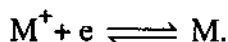
- Trường hợp cân bằng pha kim loại / hợp chất khó tan / ion.

Pha rắn là một kim loại M, phủ một lớp hợp chất khó tan của kim loại đó, thường là muối khó tan MX, toàn bộ nhúng trong một dung dịch chứa anion X^- . Thí dụ điển hình cho loại điện cực này là điện cực clorua/ bạc clorua, bạc.

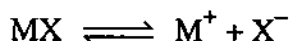
Thế Galvani xuất hiện ở ranh giới pha phụ thuộc vào hoạt độ ion X^- trong dung dịch. Loại điện cực này được coi như một hệ có hai ranh giới pha; một ranh giới pha giữa điện cực kim loại và ion kim loại trong muối khó tan (hình 1.5)



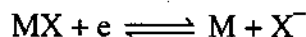
Hình 1.5. Điện cực kim loại/ muối khó tan/ ion



và ranh giới pha giữa anion X^- trong dung dịch và những anion X^- trong muối khó tan.



Tổ hợp hai cân bằng



Cân bằng trên được thiết lập khi có điều kiện sau về thế điện hoá:

$$\bar{\mu}_{\text{MX}} + \bar{\mu}_e = \bar{\mu}_{\text{M}} + \bar{\mu}_{\text{X}^-}$$

Thế điện hoá của hợp chất khó tan MX không gì khác là thế hoá học của nó do tính trung hoà điện của MX. Đối với trường hợp kim loại M cũng vậy; do độ đẳng thức trên có dạng:

$$\mu_{MX} + \mu_e^M - F\phi^M = \mu_M^M + \mu_{X^-}^S - F\phi^S$$

Từ đây rút ra
$$\phi^M - \phi^S = \Delta\phi = \left(\frac{1}{F}\right) \left\{ \mu_{MX} + \mu_e^M - \mu_{X^-}^S - \mu_M^M \right\}$$

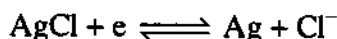
Ở trạng thái chuẩn

$$\Delta\phi^0 = \left(\frac{1}{F}\right) \left\{ \mu_{MX}^0 + \mu_e^{0M} - \mu_{X^-}^{0S} - \mu_M^{0M} \right\}$$

Với số hạng $\Delta\phi^0$, biểu thức thế Galvani đối với điện cực $X^- / MX / M$ sẽ có dạng

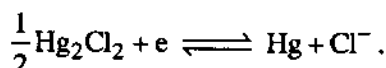
$$\Delta\phi = \Delta\phi^0 - \left(\frac{RT}{F} \ln a_{X^-}\right) \quad (1.19)$$

Như đã nói ở trên, hiệu thế pha đối với điện cực này phụ thuộc hoạt độ ion X^- . Nếu M là kim loại bạc, MX là bạc clorua thì phản ứng điện cực



sẽ có thể phụ thuộc hoạt độ ion clo.

Điện cực calomen $\text{Cl}^- / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}$ cũng có tính chất như vậy. Cân bằng phản ứng được viết



Thí dụ: xác định độ biến thiên thế Galvani đối với điện cực bạc / bạc clorua, thoát đầu nhúng vào dung dịch bão hoà bạc clorua, sau đó thêm dư dung dịch kali clorua $0,01 \text{ mol.kg}^{-1}$ vào đó.

Giải. Áp dụng phương trình (1.19) để tính thế Galvani cho hai trường hợp bão hoà bạc clorua và ion clorua nồng độ $0,1 \text{ mol.kg}^{-1}$.

Trong dung dịch bão hoà bạc clorua, độ molan của ion clorua rất nhỏ ($10^{-5} \text{ mol.kg}^{-1}$) song khi có thêm kali clorua thì độ molan tăng vọt tới 0,1. Tại nồng độ này hệ số hoạt độ bằng 0,906. Tại nồng độ 10^{-5} , hệ số hoạt độ bằng 0,996 (các giá trị của hệ số hoạt độ được lấy từ sách tra cứu hoá học)

Độ biến thiên thế Galvani bằng:

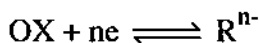
$$\Delta\phi(10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1}) - \Delta\phi(10^{-5} \text{ mol.kg}^{-1}) = \left[\frac{8,314 \times 298}{96500} \right] \ln \frac{0,01 \cdot 0,906}{10^{-5} \cdot 0,996} = -0,175 \text{ V}$$

Giá trị âm của độ biến thiên thế Galvani chứng tỏ khi chuyển ion clorua từ nồng độ thấp lên nồng độ cao thì có sự chuyển ion clorua từ dung dịch lên điện cực khiến cho điện cực trở nên âm hơn so với dung dịch. Ngoài ra từ kết quả này, người ta có thể xác định độ tan của bạc clorua.

- Trường hợp cân bằng pha giữa kim loại trơ và dung dịch chứa đồng thời dạng oxi hoá và dạng khử của một chất.

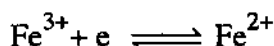
Điện cực ứng với cân bằng pha này được gọi là điện cực oxi hoá-khử (điện cực Redox). Đây là tên gọi điện cực có tính chất lịch sử để chỉ loại điện cực ở đó các chất trong dung dịch ở vào hai trạng thái oxi hoá khác nhau.

Khi cân bằng pha được thiết lập thì

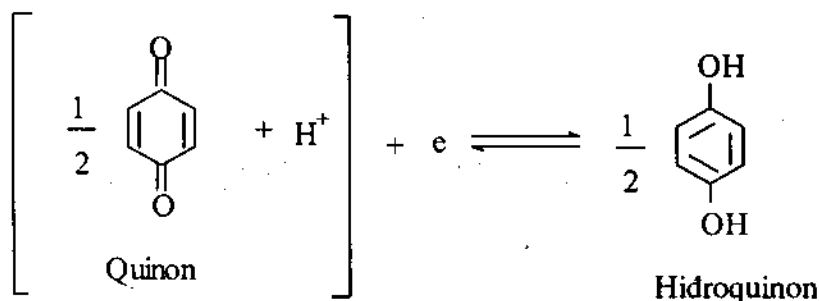


Ta sẽ xét sự chuyển n electron qua ranh giới pha. Song trước hết hãy lấy vài thí dụ:

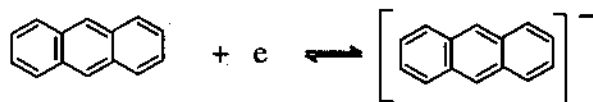
Thí dụ 1



Thí dụ 2



Thí dụ 3



Cũng như các trường hợp đã xét, cân bằng được biểu thị qua thế điện hoá của các chất trong các pha. Dạng oxi hoá và dạng khử ở trong dung dịch có điện thế ϕ^S . Các electron được tập hợp trên điện cực kim loại nhúng vào dung dịch, có vai trò như một nguồn cung cấp hoặc thu nhận electron tùy thuộc vào phản ứng.

Điều kiện cân bằng được viết

$$\overset{-S}{\mu_{ox}} + n \overset{-M}{\mu_e} = \overset{-S}{\mu_R}$$

Thay thế điện hoá bằng biểu thức của nó vào phương trình trên rồi sau một số các biến đổi toán, rút ra biểu thức của thế Galvani:

$$\Delta\phi = \left(\frac{1}{nF}\right) \left\{ \mu_{\text{ox}}^{\text{S}} - \mu_{\text{R}}^{\text{S}} + \mu_{\text{e}}^{\text{M}} \right\}$$

Thay thế hoá học bằng các biểu thức có chứa hoạt độ các ion vào phương trình $\Delta\phi$, ta được

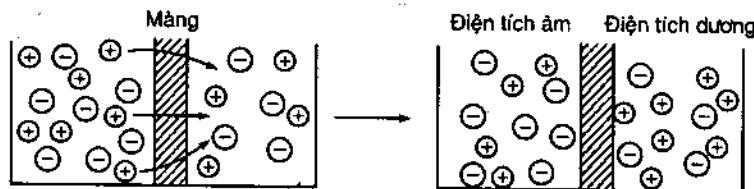
$$\Delta\phi = \left(\frac{1}{nF}\right) \left\{ \mu_{\text{OX}}^{\text{oS}} - \mu_{\text{R}}^{\text{oS}} + \mu_{\text{e}}^{\text{M}} \right\} + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \frac{a_{\text{OX}}}{a_{\text{R}}}$$

Cuối cùng thế Galvani đối với loại điện cực Redox có dạng

$$\Delta\phi = \Delta\phi^{\circ} + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \frac{a_{\text{OX}}}{a_{\text{R}}} \quad (1.20)$$

Với $\Delta\phi^{\circ}$ là điện thế chuẩn, khi $a_{\text{OX}} = a_{\text{R}} = 1$.

• Trường hợp cân bằng pha giữa hai dung dịch ngăn cách bằng một màng bán thấm cho một dạng ion; Hệ điện hoá được xét ở đây gồm hai dung dịch của một muối MX có nồng độ khác nhau và một màng ngăn giữa chúng. Màng ngăn có tính chất chỉ cho ion M^{+} đi qua. Ion M^{+} này có khuynh hướng khuếch tán từ dung dịch có nồng độ muối cao tới dung dịch nồng độ muối thấp. Sự khuếch tán cation M^{+} qua màng không kèm theo sự khuếch tán anion X^{-} , điều này làm phát sinh một hiệu thế ở phía bên này và bên kia của màng. Người đầu tiên đặt cơ sở nhiệt động lực cho hiện tượng này là W.J. Gibbs, về sau được Donnan F.G phát triển thêm nên hiệu ứng màng còn được gọi là hiệu ứng Donnan. Hình vẽ dưới đây mô tả sự hình thành thế màng Donnan.



Hình 1.6. Sự hình thành thế màng.

Sự khuếch tán các ion M^{+} qua màng ngăn xảy ra cho tới khi cân bằng được thiết lập. Lúc này thế điện hoá của M^{+} là như nhau ở hai dung dịch α và β .

$$\mu_{M^{+}}^{\alpha} = \mu_{M^{+}}^{\beta}$$

hoặc

$$\mu_{M^{+}}^{\alpha} + F\phi^{\alpha} = \mu_{M^{+}}^{\beta} + F\phi^{\beta}$$

Thay thế hoá học của ion M^{+} bằng biểu thức liên hệ hoạt độ ion M^{+} ta được biểu thức đối với thế màng Donnan $\Delta\phi = \phi^{\alpha} - \phi^{\beta}$

$$\Delta\phi = \left(\frac{RT}{F}\right) \ln \left[\frac{a_{M^+}(\beta)}{a_{M^+}(\alpha)} \right] \quad (1.21)$$

Nếu pha β đậm đặc hơn pha α thì $\Delta\phi > 0$. Hiệu ứng Donnan có ý nghĩa quan trọng về mặt sinh học. Màng sinh học là một màng thấm thấu đối với các ion K^+ và Na^+ . Nồng độ ion K^+ bên trong màng cao hơn bên ngoài màng từ 10 đến 30 lần. Sự chênh lệch nồng độ được duy trì nhờ một động tác bơm đặc biệt do ATP đảm nhiệm và được các enzym điều khiển. Khi hệ cân bằng, thì hiệu thế ϕ (trong) – ϕ (ngoài) có giá trị khoảng

$$\Delta\phi \approx (0,059V) \lg\left(\frac{1}{20}\right) \approx -70 \text{ mV}$$

Hiệu thế này đóng một vai trò đặc biệt quan trọng trong việc truyền tải ion vào hệ thần kinh. Thực vậy, những tế bào của hệ thần kinh có rất nhiều các bơm ion Na^+ và ion K^+ . Khi thần kinh ở trạng thái nghỉ, ở bên trong tế bào nồng độ ion K^+ cao trong khi đó ở bên ngoài tế bào nồng độ ion Na^+ cao. Hiệu thế ở bên này và bên kia của vách ngăn vào khoảng -70mV . Khi tế bào nhận một xung điện khoảng 20 mV trong khoảng 1ms thì cấu trúc của màng phát triển và trở thành thấm thấu đối với ion Na^+ . Vì ion Na^+ bị đẩy vào bên trong của tế bào nên hiệu thế trở nên dương hơn (thế màng thay đổi từ -70 mV tới 20 mV) rồi lại nhanh chóng trở về giá trị đầu. Sự tăng, giảm đột ngột trong thời gian cực ngắn, khoảng một phần nghìn giây (1ms) của thế màng được gọi là thế tác động (action potential).

1.2. LỚP ĐIỆN KÉP VÀ CẤU TRÚC

Ở mục 1.1 ta đã khảo sát sự xuất hiện thế Galvani $\Delta\phi$ trên một số ranh giới pha mà bỏ qua cấu trúc bề mặt phân chia pha. Nay để hiểu rõ nguyên nhân cũng như bản chất thế Galvani, đặc biệt khi khảo sát những hiện tượng không cân bằng trên điện cực thì sự hiểu biết về cấu trúc ranh giới pha lại trở nên hết sức cần thiết.

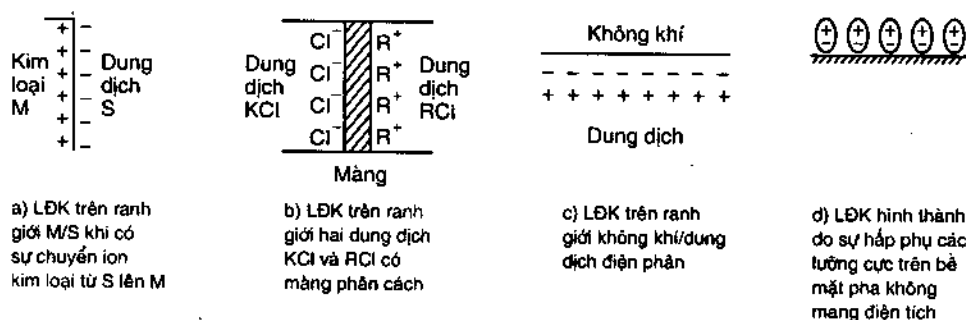
Trên ranh giới hai pha tiếp xúc nhau bao giờ cũng hình thành hai lớp điện tích phân bố trái dấu nhau được gọi là lớp điện tích kép (L.Đ.K). Hình 1.7 dưới đây cho hình ảnh về các trường hợp hình thành L.Đ.K.

Dưới đây ta chỉ giới hạn khảo sát LDK trên ranh giới kim loại / dung dịch. Mô hình đầu tiên và cũng là sơ khai nhất là mô hình của Helmholtz (1879) theo đó LDK được đồng nhất với một tụ điện phẳng do sự phân bố song song của hai lớp điện tích trái dấu (hình 1.7a).

Điện dung của tụ điện phẳng được xác định theo công thức.

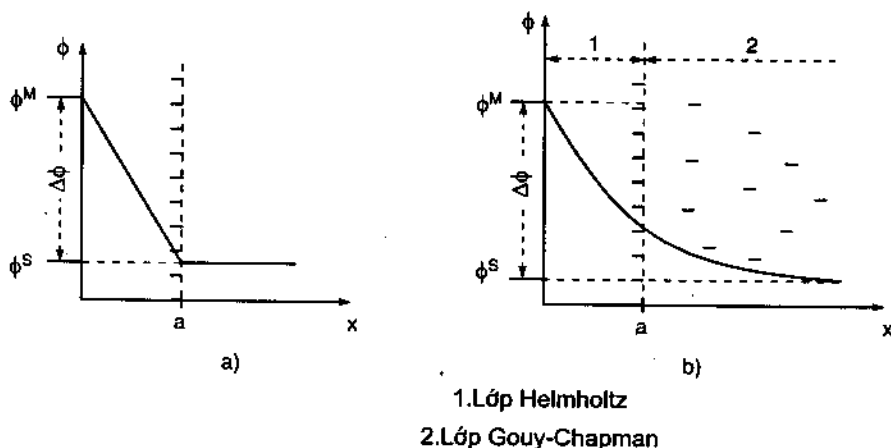
$$C = \frac{\epsilon}{4\pi d} \quad (1.22)$$

Ở đây C là điện dung, ϵ , hằng số điện môi của môi trường giữa hai lớp điện tích. d là bề dày LDK, khoảng bằng bán kính ion tức là $2 \cdot 10^{-8}$ cm.



Hình 1.7. Các trường hợp hình thành lớp điện kép.

Từ mô hình LDK Helmholtz (hình 1.7a), điện trường lớp điện kép là không đổi và hướng về phía dung dịch. Sự biến thiên thế của LDK được thể hiện trên hình (1.8(a))



Hình 1.8. Lớp Helmholtz và lớp khuếch tán.

Mô hình Helmholtz về LDK hay còn được gọi là mô hình tụ điện cứng chỉ đúng cho một số rất ít trường hợp ở đó dung dịch có nồng độ cao, bỏ qua chuyển động nhiệt của các phân tử trong dung dịch và không tính đến những hiện tượng hấp phụ ion và phân tử dung môi trên bề mặt kim loại điện cực.

Năm 1910 Gouy và Chapman đề xuất một mô hình LDK khác có chú ý tới chuyển động nhiệt, theo đó không thể có sự phân bố cứng nhắc của các điện tích mà sự phân bố này tuân theo quy luật phân bố Boltzman. Như vậy lớp điện tích của dung dịch không khu trú vào một khoảng cách nào tới bề mặt kim loại mà được trải rộng ra về phía lòng dung dịch. Lớp điện tích này được gọi là lớp khuếch tán và mang tên hai tác giả là Gouy và Chapman. Độ giảm thế của LDK theo mô hình của Gouy và Chapman được thể hiện trên hình (1.9).

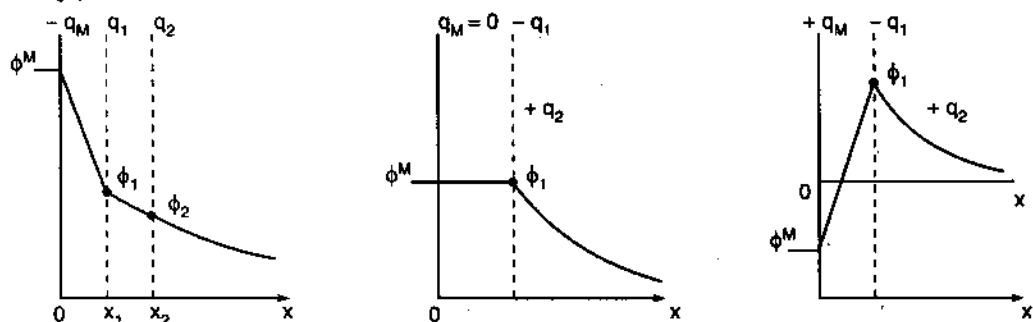
Cấu trúc LDK theo quan điểm Gouy - Chapman cho kết quả phù hợp với thực nghiệm về điện dung và điện thế chỉ trong trường hợp dung dịch loãng ở khu vực nồng độ cao và đặc biệt khi có hiện tượng hấp phụ đặc biệt các ion (sự hấp phụ không tương đương giữa điện tích kim loại và điện tích các ion bị hấp phụ) thì hình ảnh cấu tạo khuếch tán của Gouy và Chapman không phù hợp với thực tế. Để khắc phục những nhược điểm về cấu trúc LDK của cả Helmholtz và Gouy-Chapman, năm 1924 Stern cho rằng lớp Kép của Helmholtz có thể bắt đầu từ bề mặt kim loại điện cực và kéo dài tận lòng dung dịch bằng lớp khuếch tán của Gouy và Chapman (hình 1.7 (b)). Giữa điện cực và vật dẫn ion sẽ thiết lập một hiệu điện thế

$$\Delta\phi = \phi^M - \phi^S$$

Hiệu thế này gồm hai số hạng, một ứng với lớp Helmholtz $\Delta\phi_H$ và một số hạng ứng với Gouy $\Delta\phi_G$

$$\Delta\phi = \Delta\phi_H + \Delta\phi_G$$

Đại lượng $\Delta\phi$, như đã đề cập ở mục trước là thế điện cực Galvani hoặc cũng được gọi thế tuyệt đối.

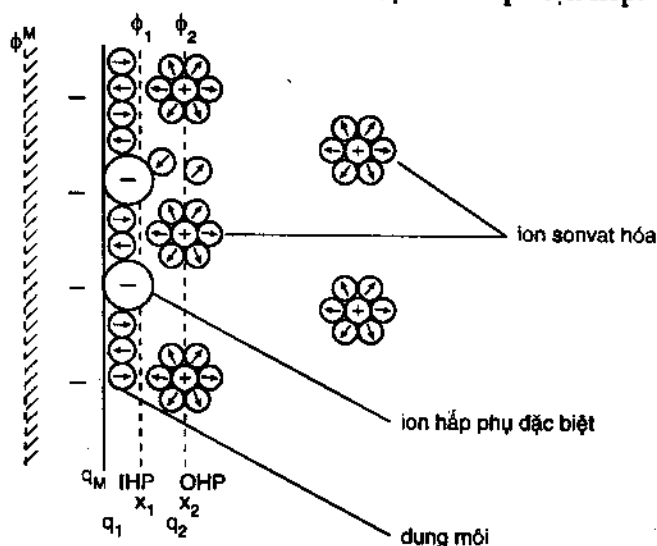


Hình 1.10. Độ giảm thế trong lớp điện kép

Vì LDK theo Stern là sự tổ hợp hai mô hình của Helmholtz và Gouy - Chapman nên LDK này đồng nhất với hai tụ điện ghép nối tiếp.

Hình ảnh LDK đề cập ở trên mang tính lí thuyết nhiều hơn là thực tế vì tùy theo bản chất của ion và điện cực mà điện tích của điện cực có thể thay đổi. Trong trường hợp này sự biến thiên điện thế theo khoảng cách tới bề mặt điện cực được biểu diễn trên hình (1.10).

LĐK trong thực tế có cấu trúc phức tạp, nhất là khi có sự hấp phụ đặc biệt các anion. LĐK được nghiên cứu kĩ nhất đối với loại điện cực phân cực lí tưởng mà điển hình là thủy ngân. Người ta chấp nhận rằng phía dung dịch của LĐK gồm nhiều lớp, lớp gần bề mặt điện cực nhất, gọi là lớp trong, chứa các phân tử dung môi và đôi khi chứa cả một số phân tử (ion hoặc phân tử) bị hấp phụ đặc biệt. Lớp trong cũng được gọi lớp đặc, lớp Helmholtz. Bản tập trung các tâm điện tích của ion hấp phụ đặc biệt, được gọi là bản Helmholtz trong I.H.P (Inter Helmholtz Plane). Bản I.H.P cách bề mặt điện cực một khoảng bằng X_1 , có điện tích là q_1 . Các ion bị sonvat hoá trong dung dịch chỉ có thể tập trung thành bản cách điện cực một khoảng bằng X_2 , đó là bản Helmholtz ngoài O.H.P (Outer Helmholtz Plane). Những ion sonvat hoá khác cũng như những phân tử dung môi không định hướng do bị tác động của chuyển động nhiệt, nằm ở bên ngoài bản O.H.P, tức là nằm trong vùng ba chiều của thể tích dung dịch, gọi là lớp khuếch tán có thể bắt đầu từ bản O.H.P rồi phát triển sâu vào lòng dung dịch. Hình 1.11 mô tả cấu trúc thực của lớp điện kép.



Hình 1.11. Cấu trúc lớp điện kép

Với cấu trúc LĐK trên và tương ứng với sự phân bố điện thế (hình 1.10), độ giảm thế $\phi^M - \phi^S$ sẽ bằng:

$$\begin{aligned}\Delta\phi = \phi^M - \phi^S &= (\phi^M - \phi_1) + (\phi_1 - \phi_2) + (\phi_2 - \phi^S) \\ &= \Delta\phi_{ad} + \Delta\phi_H + \Delta\phi_G\end{aligned}$$

Như vậy thế điện cực tuyệt đối là tổng của ba hiệu thế ứng với sự hấp phụ đặc biệt, vùng Helmholtz và vùng khuếch tán của Gouy–Chapman. Khi xét dấu của các hiệu thế thành phần, cấu tạo nên thế điện cực tuyệt đối, người ta thấy rằng $\Delta\phi_{ad}$ có thể dương hoặc âm tùy theo dấu của các ion và sự định hướng của những lưỡng cực hấp phụ lên bề mặt điện cực; $\Delta\phi_{ad}$

được gọi là thế bề mặt và thường được kí hiệu $\Delta\chi$. Dấu của $\Delta\phi_H$ thường (nhưng không bắt buộc) là âm vì bản Helmholtz trong (IHP) chứa các anion hấp phụ đặc biệt. Còn dấu của $\Delta\phi_G$ về nguyên tắc là dấu của $\Delta\phi_H$. $\Delta\phi_G$ thường được gọi là thế điện động học hoặc thế dzêta ξ bắt nguồn từ sự chuyển động của dung dịch so với điện cực.

Khi khảo sát cân bằng pha kim loại / dung dịch ta đã đề cập tới thế tuyệt đối như là hiệu $\Delta\phi = \phi^M - \phi^S$ các thế nội của hai pha $\Delta\phi$ là hiệu thế Galvani. Từ cấu trúc thực của LDK, hiệu thế Galvani gồm hai số hạng:

- Hiệu thế ở lớp Helmholtz và ở lớp khuếch tán:

$$\Delta\phi_H + \Delta\phi_G = \Delta\Psi.$$

$\Delta\Psi$ được gọi là hiệu thế ngoại hoặc hiệu thế Volta.

- Hiệu thế bề mặt, bắt nguồn từ lớp lưỡng cực của dung môi và đương nhiên là lớp ion bị hấp phụ.

Tổng cộng ta có:

$$\Delta\phi = \Delta\Psi + \Delta\chi$$

Sự chứng minh chặt chẽ cho thấy nếu hiệu thế Volta (hiệu thế ngoại) $\Delta\Psi$ là đại lượng đo được thì $\Delta\phi$ và cả $\Delta\chi$ lại không phải là những đại lượng đo được. Đây cũng là điều dễ hiểu vì để đo $\Delta\phi$ thì phải đưa vào điểm đo trong dung dịch một đầu của thiết bị đo thế, bằng cách đo này ta lại tạo ra một LDK mới khác mà thế nội của nó không phải là thế nội của dung dịch.

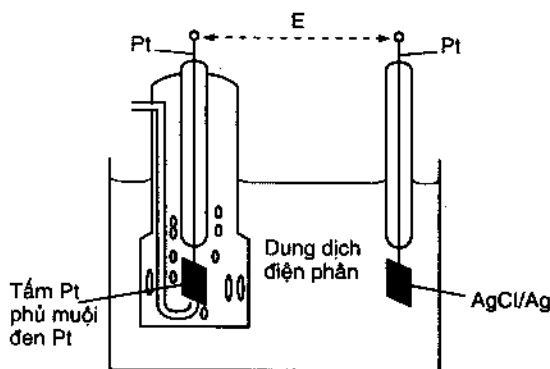
Người ta chỉ có thể đo được $\Delta\phi$ của điện cực so với $\Delta\phi_R$ của một điện cực khác được chọn làm điện cực quy chiếu mà ta sẽ đề cập tới ở phần sau khi đó hiệu giữa thế điện cực tuyệt đối $\Delta\phi$ và thế điện cực quy chiếu $\Delta\phi_R$ sẽ là thế điện cực tương đối:

$$\varphi = \Delta\phi - \Delta\phi_R$$

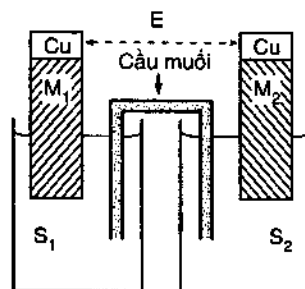
1.3. PIN ĐIỆN: SỨC ĐIỆN ĐỘNG VÀ THẾ ĐIỆN CỰC

Như đã đề cập ở phần trước, thế điện cực tuyệt đối (thế Galvani) $\Delta\phi$ là một đại lượng không xác định được bằng thực nghiệm. Người ta chỉ có thể đo được thế điện cực tương đối bằng cách ghép điện cực có thể cần xác định với một điện cực quy chiếu làm thành một mạch điện hoá được gọi là pin điện.

Pin điện đơn giản nhất là pin điện có một dung dịch điện phân chung cho cả hai điện cực. Pin điện kiểu này còn được gọi là pin không có cầu nối chất lỏng. Hình (1.12) mô tả pin không cầu nối chất lỏng để phân biệt với pin có cầu nối chất lỏng (hình 1-13)



Hình 1-12. Pin không cầu nối chất lỏng



Hình 1-13. Pin điện có cầu muối nối hai dung dịch S_1 và S_2

Đối với pin không cầu nối chất lỏng, hiệu thế giữa hai đầu điện cực bằng tổng hiệu thế ở hai ranh giới pha điện cực / dung dịch. Trường hợp có cầu nối chất lỏng (cầu muối) giữa hai dung dịch thì cần có thêm một hiệu thế do sự nối hai dung dịch gây ra; đó là thế khuếch tán. Hiệu thế này đóng góp vào hiệu thế tổng của pin điện. Để có thể giải thích sự phụ thuộc của hiệu thế vào các thuộc tính của điện cực thì cần phải tính thế khuếch tán. Muốn giảm thiểu hiệu ứng nối chất lỏng người ta thường dùng một chất điện phân thứ ba để nối hai nửa pin điện vào nhau. Trong thực tế người ta sử dụng một cầu muối chứa một dung dịch kali clorua bão hoà. Ở nồng độ cao này các ion K^+ và Cl^- bảo đảm sự chuyển tải phần lớn dòng điện ở khu vực nối các dung dịch theo hai chiều ngược nhau; hơn nữa do kích thước gần bằng nhau của hai ion này mà chúng tải đi gần như nhau các phân điện lượng của dòng điện.

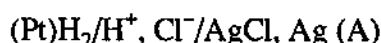
Đối với một pin điện người ta có thể đo hiệu thế giữa hai đầu của điện cực. Có hai trường hợp xảy ra khi đo hiệu thế này.

- Trường hợp đo khi có dòng điện lưu thông ở mạch ngoài của pin điện. Trong quá trình đo, ở mạch trong xảy ra các phản ứng điện cực, làm thay đổi nồng độ các chất phản ứng. Khi các phản ứng đạt tới trạng thái cân bằng thì dòng điện cũng bị triệt tiêu (người ta nói pin đã bị dùng hết điện).

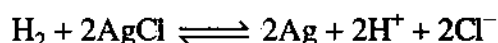
- Trường hợp đo khi thành phần của pin là không đổi. Muốn vậy sự đo được tiến hành khi không có dòng điện lưu thông trong mạch. Bằng kĩ thuật xung đối người ta có thể thực hiện được phép đo này. Phương pháp hiện đại đo hiệu thế của pin mà không làm phát sinh dòng điện là dùng một von kế điện tử. Hiệu thế đo được ở hai đầu điện cực ở điều kiện này được gọi là sức điện động (s.d.đ) của pin điện và được kí hiệu bằng chữ E. Như vậy s.d.đ luôn luôn gắn liền với tính thuận nghịch nhiệt động lực của pin. Thật khó mà khẳng định một pin làm việc thuận nghịch nhiệt động lực. Một trong các dấu hiệu cho thấy pin làm việc không thuận nghịch là có một dòng điện rất nhỏ lưu thông ở lân cận vị trí cân bằng

(điểm cân bằng rất khó xác định). Những pin thuận nghịch thường cho những dòng điện đáng kể khi chúng làm việc ở điều kiện rất gần với trạng thái cân bằng.

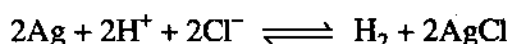
Một pin được gọi là thuận nghịch nhiệt động lực nếu quá trình xảy ra trong pin bị đảo chiều khi dòng điện ngoài tác dụng vào pin bị đảo ngược một đại lượng vô cùng nhỏ. Thực vậy đối với pin



Khi được mắc xung đối với một nguồn điện ngoài có s.d.đ nhỏ hơn s.d.đ của pin một lượng vô cùng nhỏ thì trong pin xảy ra phản ứng



Còn khi s.d.đ của nguồn điện xung đối lớn hơn s.d.đ của pin một lượng vô cùng nhỏ thì phản ứng trong pin bị đảo lại:



Hãy xét một pin khác xem có đáp ứng những điều kiện về tính thuận nghịch nhiệt động lực không? Đó là pin



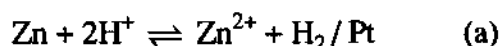
Khi được mắc xung đối với nguồn điện ngoài có s.d.đ E' nhỏ hơn s.d.đ E của pin một lượng vô cùng nhỏ tức là $E - E' = \varepsilon$ (ε bé bao nhiêu cũng được) thì kẽm bị hòa tan theo phản ứng :



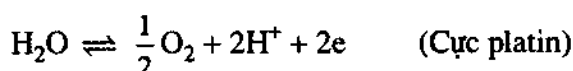
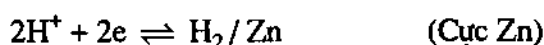
còn hidro thì thoát ra trên platin :



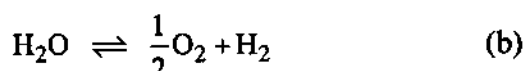
Phản ứng tổng quát của pin :



Nếu s.d.đ E' lớn hơn E một lượng vô cùng nhỏ, $E' - E = \varepsilon$ thì các phản ứng điện cực bây giờ sẽ là :

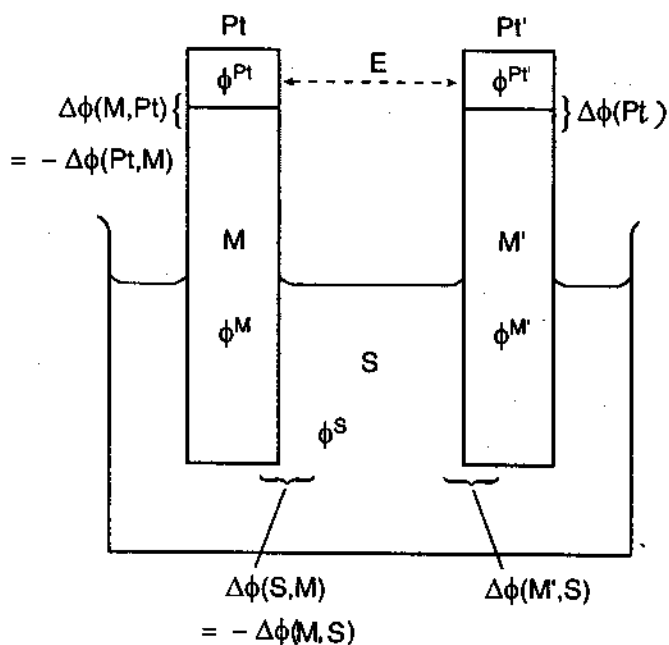


Tổng quát ta được :



So sánh hai phản ứng (a) và (b) ta thấy không có sự đảo ngược phản ứng khi đảo chiều dòng điện như đối với trường hợp pin (A). Một pin như vậy không phải là pin thuận nghịch nhiệt động lực.

Khi khảo sát cân bằng pha trên điện cực bằng thế điện hóa ta đã biết rằng thế điện cực chỉ có thể được xác định khi thành phần hóa học ở các pha là như nhau. Đối với pin điện cũng vậy. S.đ.đ chỉ có thể được xác định khi thành phần hóa học của hai đầu điện cực là như nhau. Hãy xét sự hình thành s. đ. đ đối với một pin đơn giản nhất, chỉ có một chất điện phân S (hình 1-14) và hai kim loại M, M' làm điện cực. Dùng Pt làm dây nối với máy đo.



Hình 1.14. Pin điện với sự xuất hiện các hiệu thế pha và sức điện động

Từ hình vẽ sơ đồ pin, s.đ.đ bằng hiệu các điện thế ở hai đầu pin điện:

$$E = \phi^{Pt'} - \phi^{Pt}$$

Hiệu điện thế này có thể được phân tích thành các hiệu điện thế trên các ranh giới pha (hiệu thế trên ranh giới pha cũng được gọi là bước nhảy thế) như sau:

$$\begin{aligned} E &= \phi^{Pt'} - \phi^{Pt} \\ &= (\phi^{Pt'} - \phi^{M'}) + (\phi^{M'} - \phi^S) + (\phi^S - \phi^M) + (\phi^M - \phi^{Pt}) \\ &= \Delta\phi(Pt', M') + \Delta\phi(M', S) + \Delta\phi(S, M) + \Delta\phi(M, Pt) \\ &= \Delta\phi(Pt', M') + \Delta\phi(M', S) - \Delta\phi(M, S) - \Delta\phi(Pt, M) \\ &= \Delta\phi(Pt', M') + \Delta\phi(M', S) - [\Delta\phi(M, S) + \Delta\phi(Pt, M)] \end{aligned}$$

Đặt tổng $\Delta\phi(Pt', M') + \Delta\phi(M', S) = \varphi_P$ và $\Delta\phi(Pt, M) + \Delta\phi(M, S) = \varphi_T$

với φ_P là thế điện cực của điện cực phải và φ_T là thế của điện cực trái.

Như vậy s.d.d E của pin bằng hiệu giữa hai thế điện cực phải và trái.

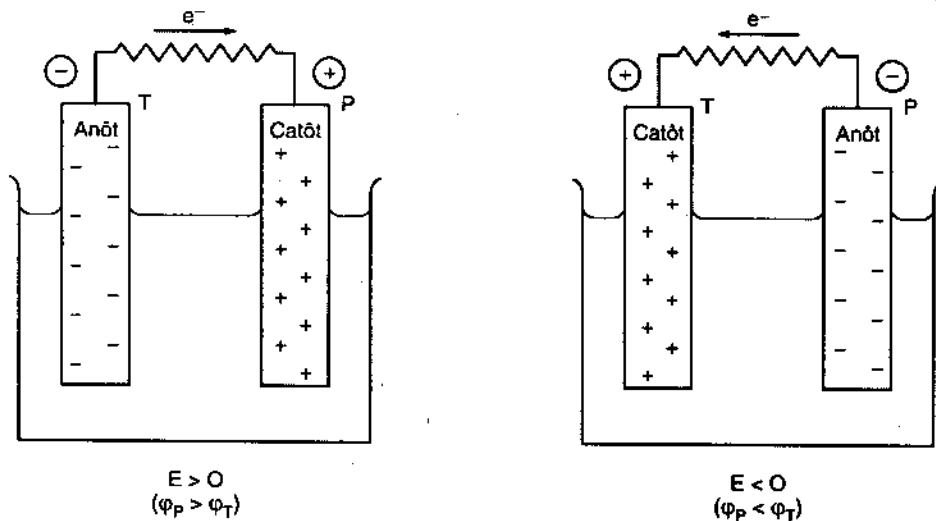
$$E = \varphi_P - \varphi_T \quad (1.23)$$

• Dấu của s.d.d E .

Đối với một pin điện có $E > 0$ thì điện cực bên phải có thế cao hơn thế của điện cực trái $\varphi_P > \varphi_T$.

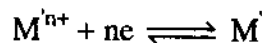
Điều này chứng tỏ rằng điện cực phải tích điện dương so với điện cực trái. Khi đoản mạch hai điện cực bằng một dây dẫn thì dòng electron sẽ lưu thông từ trái sang phải. Theo quy ước, dòng điện là sự chuyển rời các hạt tích điện dương, do đó đối với sơ đồ pin được viết với $E > 0$ thì dòng điện có chiều chuyển rời electron (hình 1.15)

Nếu đảo lại sơ đồ pin điện thì $E < 0$, điện cực phải sẽ tích điện âm so với điện cực trái (hình 1.15).



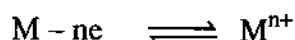
Hình 1.15. Dấu của sức điện động

Khi s.d.d dương, điện cực bên phải thiếu hụt electron. Sự thiếu hụt electron này là do phản ứng trong pin tiêu thụ electron của điện cực phải khiến cho điện cực này tích điện dương. Sự tiêu thụ electron trên điện cực phải tương ứng với sự khử

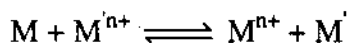


Điện cực phải là catôt của pin điện.

Điện cực trái có dư electron (với $E > 0$) sẽ ứng với sự oxi hoá. Đó là anôt của pin



Với $E > 0$, phản ứng tổng quát trong pin được viết



- Sức điện động của pin và năng lượng tự do Gibbs.

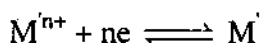
Nhiệt động lực học hoá học đã thiết lập được sự liên hệ của năng lượng tự do của phản ứng hoá học trong pin với công điện mà pin sản ra cho bên ngoài:

$$\Delta G = -nFE.$$

Từ biểu thức này thấy rằng dấu của s.d.đ sẽ quyết định dấu của ΔG cũng tức là quyết định chiều tự diễn biến của quá trình.

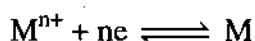
Để xét chiều tự diễn biến trong pin ta tiến hành những bước sau đây:

- a) Viết nửa phản ứng khử diễn ra trên điện cực phải:



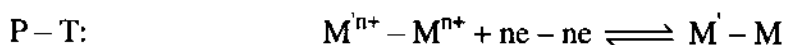
với thế điện cực φ_P

- b) Viết nửa phản ứng khử diễn ra trên điện cực trái:

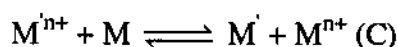


với thế điện cực φ_T

- c) Lấy nửa phản ứng phải trừ đi nửa phản ứng trái để nhận được phản ứng tổng quát trong pin



từ đây rút ra:



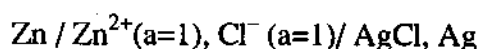
S.d.đ tương ứng sẽ bằng:

$$E = \varphi_P - \varphi_T$$

- d) – Nếu $E > 0$ thì $\Delta G < 0$; phản ứng (C) có khuynh hướng tự diễn ra theo chiều từ trái sang phải

– Nếu $E < 0$ sẽ kéo theo $\Delta G > 0$ và phản ứng (C) có khuynh hướng tự diễn ra trong pin theo chiều từ phải sang trái.

Thí dụ. – Cho pin điện có sơ đồ được viết như sau



Cho biết chiều tự diễn biến của phản ứng khi pin làm việc thuận nghịch nhiệt động với các thế điện cực phải và trái ở điều kiện bài toán là

$$\varphi_P^0 = 0,2223\text{V và } \varphi_T^0 = -0,763\text{V}.$$

Giải – Vận dụng các bước tiến hành ở trên ta có :

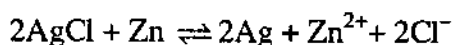
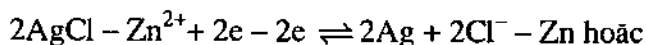
Ở điện cực phải:



Ở điện cực trái:



Lấy nửa phản ứng phải trừ đi nửa phản ứng trái ta được phản ứng tổng quát:



S.đ.đ tương ứng với phản ứng này bằng

$$E^0 = \varphi_P^0 - \varphi_T^0 = 0,2223 - (-0,763) = 0,9853 \text{ V}$$

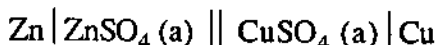
Vì $E^0 > 0$ nên phản ứng diễn ra trong pin theo chiều từ trái sang phải.

Chú ý: – Vì hoạt độ các ion bằng 1 (trạng thái chuẩn) nên các thế điện cực và s.đ.đ đều ứng với các giá trị chuẩn được gọi là thế điện cực chuẩn kí hiệu là φ^0 và s.đ.đ kí hiệu là E^0 .

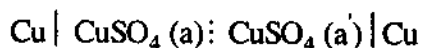
- Quy ước viết sơ đồ pin điện

Pin điện là một hệ điện hoá cho phép biến đổi năng lượng của phản ứng hoá học trên các điện cực thành điện năng. Pin điện được hình thành từ sự ghép hai nửa pin; mỗi nửa pin là một điện cực. Phản ứng hoá học trong pin là sự tổ hợp hai nửa phản ứng mà mỗi nửa phản ứng là một phản ứng điện cực. Từ đây ta có phản ứng anot (phản ứng oxi hoá) và phản ứng catot (phản ứng khử).

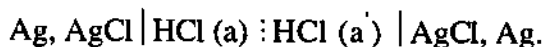
Để biểu thị một pin điện một cách ngắn gọn người ta sử dụng một sơ đồ mạch theo đó ranh giới giữa hai pha rắn, dung dịch được biểu thị bằng một vạch dọc; ranh giới hai pha rắn kim loại và hợp chất khó tan được biểu thị bằng dấu phẩy (hoặc vạch dọc); ranh giới hai dung dịch qua đó có sự tải ion được biểu thị bằng một vạch chấm chấm; trường hợp thế khuếch tán được loại trừ ở ranh giới hai dung dịch tiếp xúc nhau thì dùng hai vạch dọc. Thí dụ sơ đồ pin Daniell được viết:



Pin nồng độ có tải ion:



hoặc pin:

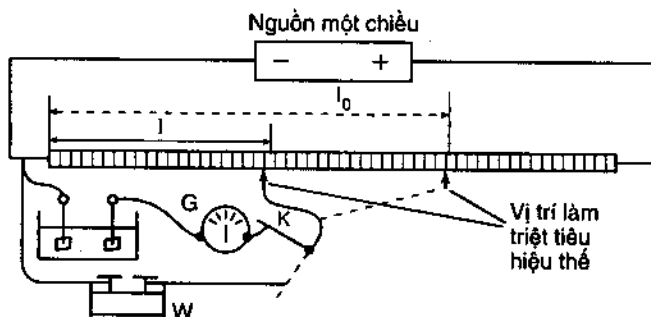


Theo quy ước được chấp nhận, sơ đồ pin điện được viết theo một thứ tự sao cho khi pin làm việc, dòng điện ở mạch ngoài lưu thông từ catôt (điện cực tích điện dương) sang anôt (điện cực tích điện âm). Với quy ước này, tại anôt (cực âm của pin) xảy ra sự oxi hoá; anôt sẽ là điện cực trái. Catôt (cực dương của pin) là nơi xảy ra sự khử, được xếp ở bên phải của sơ đồ mạch điện hoá. Phản ứng tổng quát trong pin ứng với độ giảm của năng lượng tự do Gibbs, do đó s.d.d của pin phải dương.

1.4. SỰ ĐO SỨC ĐIỆN ĐỘNG VÀ THẾ ĐIỆN CỰC. PHƯƠNG TRÌNH NERNST

1.4.1. Sự đo sức điện động. Phương trình Nernst đối với sức điện động

S.d.d của pin điện là một đại lượng thực nghiệm đo được giữa hai đầu điện cực có cùng thành phần hoá học. Vì s.d.d gắn liền với tính thuận nghịch nhiệt động lực trong sự hoạt động của pin nên nó phải được đo bằng cách mắc xung đối với một hiệu thế có thể điều chỉnh được nhờ một chiết áp (potentiometer). Hình 1.16.

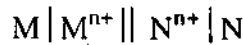


Hình 1.16. Đo s.d.d bằng xung đối.

Thoạt tiên ta gạt cần đảo điện K để nối pin chuẩn Weston (W) vào mạch xung đối (pin chuẩn Weston được tạo ra khi ghép điện cực $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}(\text{Hg})$ với điện cực $\text{SO}_4^{2-}/\text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{Hg}$, chất điện phân được dùng trong pin Weston là dung dịch bão hoà của CdSO_4 trong nước. Pin chuẩn Weston có s.d.d bằng 1,01807 ở 25°C và rất ít phụ thuộc nhiệt độ. Bằng cách di chuyển con chạy trên suốt chiều dài dây điện trở để tìm vị trí tại đó s.d.d chuẩn pin Weston được bù đủ và ngược chiều với hiệu thế nguồn một chiều. Giả sử vị trí này ứng với độ dài l_0 . Sau đó lại gạt cần đảo điện để nối pin có s.d.d E_x cần tìm với mạch xung đối. Giả sử sự xung đối đạt được, ứng với độ dài l của dây điện trở, khi đó s.d.d E_x được xác định bằng công thức:

$$E_x = \frac{1,01871}{l_0}$$

S.d.d là một đại lượng phụ thuộc hoạt độ hoặc nồng độ. Hãy thiết lập phương trình mô tả sự phụ thuộc này. Thực vậy, xét pin có sơ đồ



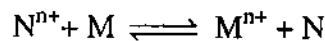
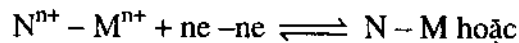
Nửa phản ứng phải được viết



Nửa phản ứng trái được viết



Phản ứng tổng quát được viết



Phản ứng này tự diễn biến một cách thuận nghịch nhiệt động lực trong pin nên $-\Delta G = nFE$

Với

$$E = \varphi_P - \varphi_T$$

$$= -\frac{\Delta G}{nF}$$

Áp dụng phương trình đẳng nhiệt VantHoff vào phản ứng trong pin ta được

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{M^{n+}} \cdot a_N}{a_{N^{n+}} \cdot a_M}$$

Đưa phương trình ΔG này vào phương trình E, ta được

$$E = \frac{1}{nF} \left[-\Delta G^0 - RT \ln \frac{a_{M^{n+}} \cdot a_N}{a_{N^{n+}} \cdot a_M} \right]$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{n+}} \cdot a_N}{a_{N^{n+}} \cdot a_M} \quad (1.24)$$

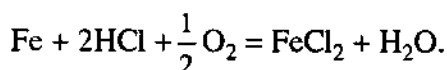
(1. 24) là phương trình Nernst đối với s.d.d, với E^0 là s.d.d chuẩn, đó là s.d.d E khi hoạt độ các chất bằng đơn vị. E^0 cũng chính là hiệu hai thế điện cực chuẩn:

$$E^{\circ} = \varphi_P^{\circ} - \varphi_T^{\circ}$$

Thay $R = 8,314$; $T = 298$; $F = 96500$ và chuyển logarit tự nhiên sang logarit thập phân, phương trình (1.24) có dạng thông dụng hơn:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{M^{n+}} \cdot a_N}{a_{N^{n+}} \cdot a_M} \quad (1.25)$$

Thí dụ. Sự ăn mòn sắt trong môi trường axit theo cơ chế điện hoá diễn ra theo phản ứng tổng quát

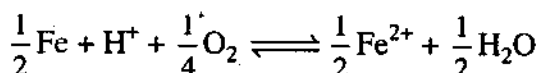


a) Cho biết chiều diễn biến của phản ứng khi hoạt độ của sắt (II) cũng như của H^+ bằng 1.

b) Với hoạt độ Fe^{2+} bằng bao nhiêu thì sự ăn mòn ngừng lại? Hoạt độ H^+ vẫn bằng 1.

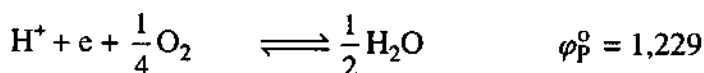
Giải.

a) Cơ chế ăn mòn điện hoá là cơ chế hoạt động của một pin đoản mạch trong đó xảy ra phản ứng

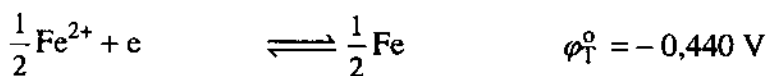


Phản ứng này là sự tổ hợp của hai nửa phản ứng ở điện cực phải và điện cực trái.

- Điện cực phải



- Điện cực trái



Với điều kiện của bài toán, $E = E^{\circ} = \varphi_P^{\circ} - \varphi_T^{\circ}$

$$= 1,229 + 0,440$$

$$= 1,669 \text{ V}$$

Với $E^{\circ} > 0$, phản ứng ăn mòn diễn ra ở điều kiện chuẩn là tự diễn biến theo chiều từ trái sang phải.

b) Sự ăn mòn sẽ dừng khi s.đ.đ của pin ăn mòn bằng không tức là $\varphi_P = \varphi_T$.

$$E = E^0 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{H}^+}^2} = 0$$

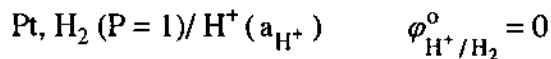
$$1,669 \times 2 = 0,059 \lg a_{\text{Fe}^{2+}} \text{ suy ra } \lg a_{\text{Fe}^{2+}} = 56,4$$

$$\text{và } a_{\text{Fe}^{2+}} = 2,5 \cdot 10^{56}$$

Kết quả này cho thấy sắt có thể bị hoà tan vô hạn vào axit.

1.4.2. Sự đo thế điện cực. Phương trình Nernst đối với thế điện cực

Như đã biết từ phần trước, thế điện cực tuyệt đối không phải là đại lượng thực nghiệm; chỉ có thể đo thế điện cực tương đối so với một điện cực quy chiếu nào đó. Điều này có nghĩa là đo s.d.đ của một pin gồm một điện cực chuẩn hydro (điện cực trái) và một điện cực có thể cần xác định (điện cực phải). Điện cực chuẩn hydro là một điện cực platin phủ đen platin nhúng vào dung dịch axit có hoạt độ bằng đơn vị (thực tế sử dụng dung dịch có $a_{\pm} = 1$ mặc dù trên lý thuyết là $a_{\text{H}^+} = 1$) bão hoà khí hydro sạch có áp suất bằng 1atm ($1,01 \cdot 10^5$ Pa). Điện cực chuẩn hydro có sơ đồ



Điện cực chuẩn hydro có thế theo quy ước bằng không ở mọi nhiệt độ.

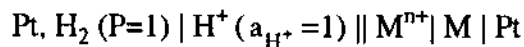
Nếu điện cực cần xác định cũng ở trạng thái chuẩn thì s.d.đ đo được chính là s.d.đ chuẩn

$$E^0 = \varphi_P^0 - \varphi_T^0 = + \varphi_P^0 - \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0$$

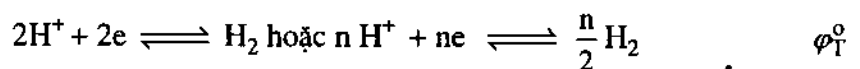
$$= \varphi_P^0 - 0$$

$$E^0 = \varphi_P^0$$

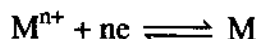
Từ phương trình này suy ra định nghĩa thế điện cực theo đó thế điện cực là sức điện động của một pin điện gồm điện cực chuẩn hydro xếp ở bên trái sơ đồ pin và điện cực nghiên cứu bên phải sơ đồ:



S.d.đ của pin này được xác định từ phương trình Nernst đã thiết lập ở phần trên. Thực vậy, đối với nửa trái của pin ta có

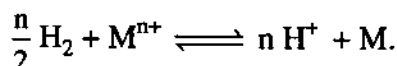


Đối với nửa phải của pin



φ_P

Phản ứng tổng quát trong pin được viết bằng cách lấy phản ứng (φ_P) trừ đi phản ứng (φ_T^0):



$$s.d.d E = \varphi_P - \varphi_T^0 = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_M \cdot a_{H^+}^n}{a_{H_2}^2 \cdot a_{M^{n+}}}$$

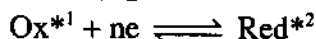
$$\text{Vì } \varphi_T^0 = 0 \text{ nên } E = \varphi_P = \varphi_P^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \quad (1.26)$$

(1. 26) là phương trình Nernst đối với thế điện cực

1.5. QUY ƯỚC QUỐC TẾ VỀ DẤU VÀ CÁCH VIẾT SƠ ĐỒ ĐIỆN CỰC, PIN.

1.5.1. Đối với điện cực

Năm 1953 Hiệp hội quốc tế về Hoá học lí thuyết và ứng dụng I.U.P.A.C chấp nhận quy ước Châu Âu (trừ Mỹ) về dấu và cách viết điện cực, theo đó dấu của thế điện cực tương đối theo thang hidro (gọi tắt là thế điện cực) là dấu của sức điện động của một pin hợp bởi điện cực chuẩn hidro được ghi ở phía trái sơ đồ pin và điện cực nghiên cứu được ghi ở phía phải của sơ đồ. Với quy ước viết sơ đồ pin này, nửa phản ứng của điện cực nghiên cứu được viết theo chiều từ dạng oxi hoá đến dạng khử



Phương trình Nernst tương ứng có dạng

$$\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (1.27)$$

Ở 25°C, khi thay R, F bằng các giá trị tương ứng và đổi ln sang lg, (1.27) có dạng thông dụng hơn:

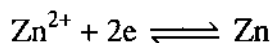
$$\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (1.28)$$

Cũng theo quy ước quốc tế, sơ đồ nửa pin được viết: Ox / Red.

Ví dụ đối với điện cực kẽm: $Zn^{2+} (a) / Zn$

¹ Ox: dạng oxi hoá

² Red: dạng khử



$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}$$

Nếu dung dịch muối kẽm là đủ loãng để có thể thay hoạt độ bằng nồng độ thì phương trình Nernst đối với điện cực kẽm được viết

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \ln [\text{Zn}^{2+}]$$

1.5.2. Đối với pin điện

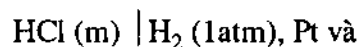
Sơ đồ pin được viết sao cho bên trong pin, dòng điện tích dương di chuyển từ trái sang phải. Điều này có nghĩa là anốt của pin (cực âm) được xếp bên trái sơ đồ pin; catốt của pin (cực dương) được xếp bên phải. Với cách viết này, phản ứng trong pin là tự diễn biến và ứng với sự giảm năng lượng Gibbs

$$-\Delta G = nFE$$

Với $\Delta G < 0$ thì s.d.đ E là dương $E > 0$

$$E = \varphi_P - \varphi_T > 0 \Rightarrow \varphi_P > \varphi_T$$

Thí dụ. – Cho hai điện cực



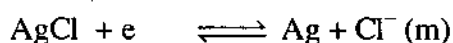
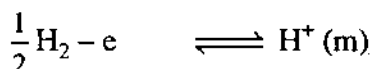
Hãy : 1. Viết sơ đồ pin biết $\varphi_{\text{HCl}/\text{AgCl,Ag}}^0 = 0,222\text{V}$

2. Viết phản ứng

3. Tính s.d.đ khi $m = 0,01$

Giải

Vì $\varphi_{\text{Cl}^-/\text{AgCl,Ag}}^0 > \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0$ nên $(-) \text{Pt, H}_2 (1\text{atm}) \mid \text{HCl (m)} \mid \text{AgCl, Ag (+)}$



$$E = E^0 - 0,059 \lg [\text{H}^+]. [\text{Cl}^-]$$

$$E = 0,222 - 0,059 \lg 10^{-4} = 0,222 + 0,236 = 0,458 \text{ V}$$

1.5.3. Dây điện hoá và ứng dụng

Từ phương trình tổng quát về thế điện cực (1.27) thấy rằng tại một nhiệt độ đã cho, độ lớn về thế của một điện cực bất kì phụ thuộc vào thành phần của hệ và vào thế điện cực chuẩn. Thế điện cực chuẩn là một đại lượng không đổi, đặc trưng cho một điện cực đã cho và đương nhiên không phụ thuộc vào hoạt độ các chất tham gia phản ứng điện cực. Thế điện cực chuẩn là một đại lượng không thể thiếu được trong tính toán về thế điện cực. Bằng sự đo s.d.đ của một pin gồm một điện cực chuẩn hydro (điện cực trái) và một điện cực khảo sát cũng ở trạng thái chuẩn (điện cực phải) ta thu được giá trị của thế điện cực chuẩn theo thang hidro. Thế điện cực này cũng được gọi là thế khử vì nó ứng với phản ứng khử trên catôt. Tập hợp các giá trị của thế điện cực chuẩn theo một trình tự từ thấp đến cao, ta nhận được bảng các trị số thế điện cực chuẩn hay còn được gọi là dãy điện hoá :

Bảng 1.1. Thế điện cực chuẩn ở 25⁰ C, $\varphi_{\text{Ox/Red}}^0$ (V)

Điện cực	Phản ứng điện cực	$\varphi_{\text{Ox/Red}}^0$ (V)
Li^+ / Li	$\text{Li}^+ + e \rightleftharpoons \text{Li}$	- 3,045
K^+ / K	$\text{K}^+ + e \rightleftharpoons \text{K}$	- 2,924
Rb^+ / Rb	$\text{Rb}^+ + e \rightleftharpoons \text{Rb}$	- 2,925
$\text{Ba}^{2+} / \text{Ba}$	$\text{Ba}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ba}$	- 2,90
$\text{Sr}^{2+} / \text{Sr}$	$\text{Sr}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sr}$	- 2,89
$\text{Ca}^{2+} / \text{Ca}$	$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ca}$	- 2,76
Na^+ / Na	$\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$	- 2,712
$\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$	$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}$	- 2,375
$\text{Be}^{2+} / \text{Be}$	$\text{Be}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Be}$	- 1,85
$\text{Al}^{3+} / \text{Al}$	$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	- 1,66
$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	- 0,763
$\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}$	$\text{Cr}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Cr}$	- 0,74

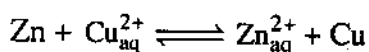
$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,441
$\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$	$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,403
$\text{Co}^{2+} / \text{Co}$	$\text{Co}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,283
$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,236
$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$	$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,136
$\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,126
$\text{H}^+ / \text{H}_2, \text{Pt}$	$\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2$	$\pm 0,00$
$\text{Br}^- / \text{AgBr}, \text{Ag}$	$\text{AgBr} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Br}^-$	0,071
$\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} / \text{Pt}$	$\text{Sn}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	0,154
$\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+ / \text{Pt}$	$\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	0,158
$\text{Cl}^- / \text{AgCl}, \text{Ag}$	$\text{AgCl} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,2223
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,340
$\text{OH}^- / \text{O}_2, \text{Pt}$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2e + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{OH}^-$	0,401
Cu^+ / Cu	$\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,522
$\text{I}^- / \text{I}_2, \text{Pt}$	$\text{I}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0,534
$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} / \text{Pt}$	$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0,77
$\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}$	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	0,799
Ag^+ / Ag	$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	0,7998
$\text{Br}^- / \text{Br}_2, \text{Pt}$	$\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1,065

$\text{H}^+ / \text{O}_2, \text{Pt}$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} (\text{l})$	1, 229
$\text{Cl}^- / \text{Cl}_2, \text{Pt}$	$\text{Cl}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1, 3583
$\text{Au}^{3+} / \text{Au}$	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Au}$	1, 50
$\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+} / \text{Pt}$	$\text{Ce}^{4+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	1, 61
$\text{SO}_4^{2-} / \text{PbSO}_4, \text{PbO}_2, \text{Pb}$	$\text{PbO}_2 + 2\text{e} + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1, 685
Au^+ / Au	$\text{Au}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Au}$	1, 70
$\text{H}^- / \text{H}_2, \text{Pt}$	$\text{H}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}^-$	2, 2
$\text{F}^- / \text{F}_2, \text{Pt}$	$\text{F}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	2, 87

Thế điện cực chuẩn được sử dụng như một công cụ để giải quyết nhiều vấn đề có liên quan đến cân bằng hoá học trong dung dịch.

Từ dãy điện hoá thấy rằng điện cực nào có thế chuẩn càng âm so với hiđro thì tính khử của nó so với hiđro càng mạnh. Như vậy đi từ trên xuống trong dãy điện hoá tính khử giảm dần. Trái lại điện cực nào có thế càng dương so với hiđro thì ion của nó hoặc phân tử càng dễ bị oxi hoá so với ion hiđro. Về tương quan giữa các điện thế chuẩn, thấy rằng điện cực nào nằm ở dưới của dãy điện hoá thì điện cực đó ở vào trạng thái oxi hoá cao hơn điện cực đó ở phía trên. Nếu từ hai điện cực bất kì được ghép vào nhau để tạo ra một pin điện thì sự oxi hoá sẽ xảy ra ở một điện cực, còn trên điện cực kia sẽ là sự khử. Tổ hợp hai nửa phản ứng này sẽ là phản ứng trong pin. Phản ứng tổng quát diễn ra trong pin sẽ làm thay đổi thành phần của hệ điện hoá và kết quả là các thế điện cực không còn ứng với trạng thái chuẩn nữa. Cân bằng trong hệ sẽ được thiết lập khi thế của hai điện cực bằng nhau. Lúc này s.d.đ bằng không, sẽ ứng với cân bằng hoá học của phản ứng trong pin.

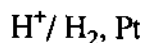
Trong dãy điện hoá, kim loại nào xếp ở trên sẽ khử được ion kim loại xếp ở dưới trong dung dịch. Chẳng hạn đối với điện cực Zn^{2+}/Zn ($\varphi^0 = -0,763 \text{ V}$) xếp trên điện cực Cu^{2+}/Cu ($\varphi^0 = +0,34 \text{ V}$) thì kẽm đẩy được đồng ra khỏi dung dịch theo phản ứng



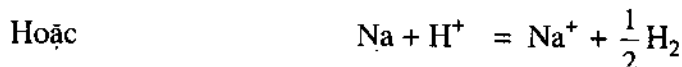
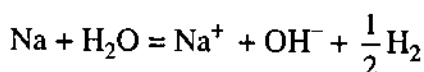
Khi cân bằng được thiết lập $E^0 = 0$ suy ra hằng số cân bằng hoá học bằng $1,5 \cdot 10^{27}$, chứng tỏ rằng ion Cu^{2+} rất dễ bị khử thành Cu trong dung dịch.

Đối với trường hợp các điện cực được phân bố rất gần nhau trong dãy điện hoá thì hằng số cân bằng của phản ứng oxi hoá-khử ít khác một và cân bằng oxi hoá-khử sẽ không có sự chuyển dịch đáng kể. Thí dụ các điện cực Sn^{4+} , Sn^{2+}/Pt và Cu^{2+} , Cu^+/Pt có thể chuẩn tương ứng là 0,154 và 0,158 V.

Một vấn đề có ý nghĩa lí thuyết và thực tiễn khác là vị trí của một điện cực trong dãy điện hoá so với hai điện cực hydro và oxi

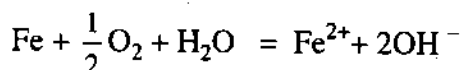


Mọi điện cực có thế âm hơn thế của điện cực hydro thì sẽ không bền nhiệt động lực trong dung dịch nước. Các phản ứng của điện cực này sẽ tự diễn biến theo chiều tạo ra những chất có tính oxi hoá cao hơn đồng thời có sự phân huỷ nước để sinh ra khí hydro. Chẳng hạn đối với kim loại natri ($\varphi_{\text{Na}^+/\text{Na}}^0 = -2,712$), nước sẽ bị natri phân huỷ theo phản ứng

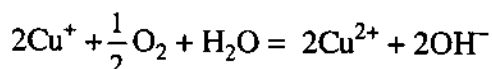


Khi cân bằng thiết lập, tỉ số hoạt độ Na^+ trên H^+ bằng khoảng 10^{-93} . Kết quả này không thể có được ngay cả trong dung dịch axit tại đó a_{H^+} gần bằng đơn vị, và cả trong dung dịch kiềm ở đó a_{H^+} bằng khoảng 10^{-14} . Như vậy có thể nói rằng kim loại Na không bền với nước.

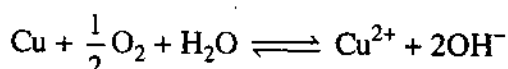
Những điện cực nào có thế kém dương hơn thế của điện cực oxi thì sẽ không bền nhiệt động lực khi tiếp xúc với không khí và nước. Trong trường hợp này xảy ra sự khử oxi để chuyển nó thành nước hoặc nước oxi già, đồng thời có sự oxi hoá các kim loại tương ứng. Thí dụ kim loại sắt ($\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ V}$) sẽ phản ứng với oxi của không khí theo phản ứng



Cu^+ bị oxi hoá tới ion Cu^{2+}

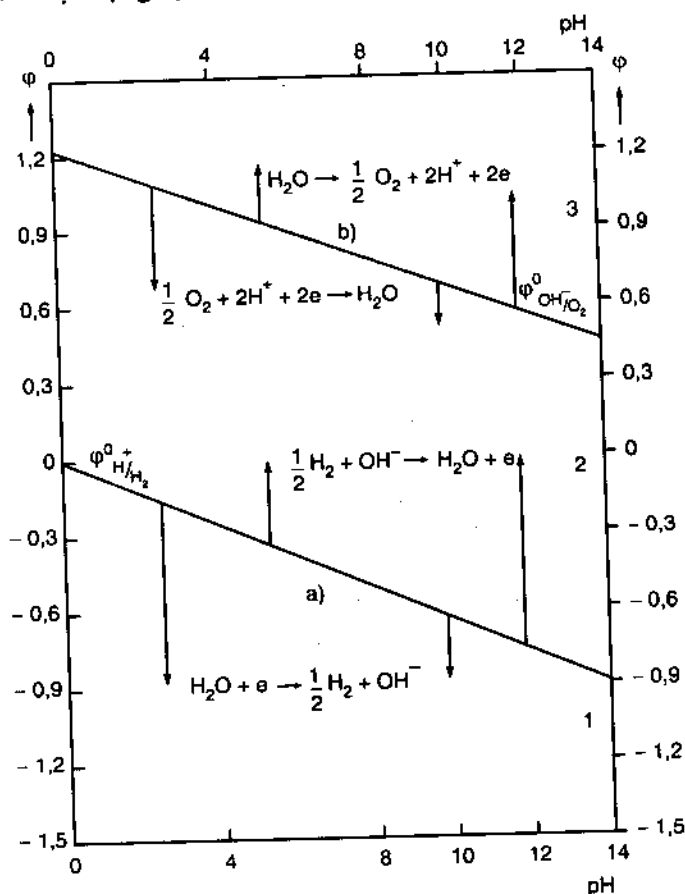


Cu bị chuyển thành Cu^{2+} trong dung dịch đồng thời với sự khử oxi:



Trong dãy điện hoá, điện cực nào nằm giữa điện cực hidro và oxi thì ít có khả năng phân huỷ nước để tạo ra khí hidro. Tuy vậy sự khử oxi vẫn có thể xảy ra đối với điện cực này và do đó điện cực sẽ không bền nhiệt động lực khi có nước và không khí. Nếu loại bỏ oxi khỏi dung dịch nước và thay vào đó là khí quynh tro thì sự khử oxi bị loại trừ và do đó điện cực trở nên bền nhiệt động lực.

Cuối cùng những điện cực nào có thế dương hơn thế cân bằng của điện cực oxi thì cũng sẽ không bền nhiệt động lực và kết quả là có sự phân huỷ nước với sự thoát oxi.



Hình 1.17. Giản đồ vùng bền điện hoá của nước và của các điện cực trong dung dịch nước

Để đánh giá tính bền nhiệt động lực của điện cực trong dung dịch nước, thường hay sử dụng giản đồ (hình 1.17) biểu thị sự phụ thuộc của thế điện cực cân bằng của điện cực hidro (đường a) và điện cực oxi (đường b) vào nồng độ H^+ trong giới hạn pH từ 0 đến 14. Trên giản đồ này vùng 1 nằm dưới đường (a) sẽ là vùng phân huỷ của nước với sự thoát hidro. Vùng 3 nằm trên đường (b) là vùng phân huỷ nước với sự thoát oxi. Vùng 2 nằm giữa hai vùng 1 và 3 là vùng bền của nước

Giản đồ 1.17 cho phép đánh giá tác dụng của một điện cực bất kỳ đối với dung dịch nước khi biết giá trị của thế ở một pH đã cho.

Khi sử dụng dãy điện hoá, điều cần phải lưu ý là những hệ quả rút ra chỉ mang tính khả năng lớn nhất về mặt nhiệt động lực và chỉ cho biết một quá trình đã cho là có hay không có khả năng xảy ra mà thôi. Trong thực tế có thể có những quá trình xảy ra ở những điều kiện riêng, trái với dự kiến xuất phát từ dãy điện hoá. Lí do của sự khác biệt giữa thực tế và khả năng nhiệt động lực rút ra từ dãy điện hoá là ở chỗ những phương trình nhiệt động cơ bản đối với các điện cực sẽ mất ý nghĩa khi hoạt độ hay nồng độ của các chất tham gia phản ứng điện cực là quá nhỏ bé. Đối với mỗi điện cực, hoạt độ hay nồng độ chất phản ứng có một giá trị giới hạn dưới đó các phương trình nhiệt động lực đối với thế điện cực sẽ không còn phù hợp với thực nghiệm nữa. Thực vậy, đối với đa số kim loại dùng làm điện cực, các phương trình nhiệt động lực không còn được dùng để mô tả sự biến thiên của thế điện cực theo hoạt độ khi nồng độ ion kim loại thấp hơn 10^{-6} ion-g / l. Ngay cả điều kiện theo đó có sự phù hợp giữa lí thuyết nhiệt động lực về điện cực và thực nghiệm thì vẫn có thể có những sự khác biệt vì quá trình điện cực không phải bao giờ cũng thuận nghịch nhiệt động lực. Như đã biết, nhiệt động lực học không giải thích được những quá trình xảy ra với tốc độ đáng kể, mà đây là lĩnh vực của động hoá học.

Một điều nữa cần phải lưu ý khi sử dụng dãy điện hoá đó là vấn đề không bao giờ được đồng nhất tính khử của đơn chất kim loại trong dung dịch nước với vị trí của các nguyên tử của nguyên tố trong hệ tuần hoàn. Điều khác nhau cơ bản là ở chỗ tính chất hoá học (tính khử) của nguyên tố trong hệ tuần hoàn được xác định bởi năng lượng tự do Gibbs trong sự ion hoá nguyên tử của nguyên tố, trong khi đó tính khử của đơn chất kim loại trong dung dịch nước lại được quy định bởi năng lượng tự do Gibbs trong sự chuyển hoá đơn chất kim loại thành ion kim loại hydrat hoá.

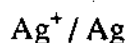
1.6. SỰ PHÂN LOẠI ĐIỆN CỰC VÀ PIN ĐIỆN

1.6.1. Sự phân loại điện cực

Ở mục trước, khi thiết lập phương trình Nernst về thế điện cực ta chưa nói rõ bản chất của các pha cấu thành nên hệ điện hoá. Các hợp phần của hệ có thể ở trạng thái rắn, lỏng hoặc khí. Tuy nhiên trong thực tế chế tạo điện cực thì vật liệu điện cực cũng như một số thuộc tính của điện cực lại phụ thuộc vào trạng thái vật lí của các hợp phần đó. Chính vì vậy mà phải đặt ra vấn đề phân loại điện cực là dựa vào bản chất hoá học của chất oxi hoá và khử tham gia vào quá trình điện cực, theo đó người ta phân biệt điện cực loại một, loại hai, loại ba, điện cực oxi hoá khử Redox.

- Điện cực loại một. Điện cực loại một là một hệ điện hoá ở đó dạng oxi hoá và dạng khử của cùng một chất điện cực nằm ở hai pha tiếp xúc nhau.

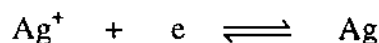
Trường hợp điện cực loại một là kim loại thì phải rắn là kim loại tiếp xúc với một dung dịch chứa hoặc ion của kim loại đó, hoặc ion phức của kim loại đó. Thí dụ điện cực loại một chứa ion đơn kim loại



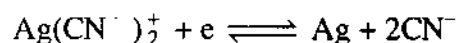
và điện cực loại một chứa ion phức của kim loại



Phản ứng điện cực được viết như sau đối với hai điện cực trên:



và



Phương trình Nernst tương ứng có dạng:

$$\varphi_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag}}}$$

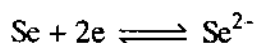
$$\varphi_{\text{Ag}(\text{CN}^-)_2^+ / \text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}(\text{CN}^-)_2^+ / \text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}(\text{CN}^-)_2^+}}{a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{CN}^-}^2}$$

Nếu chấp nhận hoạt độ của chất rắn nguyên chất ở nhiệt độ đã cho là không đổi và bằng đơn vị thì phương trình Nernst có dạng thông dụng hơn ở 25 °C là như sau:

$$\varphi_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}}^0 + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+}$$

$$\varphi_{\text{Ag}(\text{CN}^-)_2^+ / \text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}(\text{CN}^-)_2^+ / \text{Ag}}^0 + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Ag}(\text{CN}^-)_2^+}}{a^2_{(\text{CN}^-)}}$$

Có thể nói điện cực loại một là điện cực làm việc thuận nghịch với cation. Tuy nhiên còn gặp điện cực loại một làm việc thuận nghịch với anion. Đó là trường hợp điện cực loại một là một phi kim. Thí dụ điện cực selen $\text{Se}^{2-} / \text{Se}$



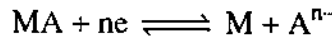
$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Se}^{2-} / \text{Se}} &= \varphi_{\text{Se}^{2-} / \text{Se}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Se}}}{a_{\text{Se}^{2-}}} \\ &= \varphi_{\text{Se}^{2-} / \text{Se}}^0 - \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Se}^{2-}} \end{aligned}$$

So với điện cực loại một phi kim thì điện cực loại một kim loại có ý nghĩa thực tiễn hơn do chúng dễ chế tạo.

- Điện cực loại hai. Điện cực loại hai là một hệ gồm một kim loại bị bao phủ một hợp chất khó tan (muối khó tan hoặc oxit, hidroxit), nhúng vào một dung dịch chứa anion của hợp chất khó tan. Điện cực loại hai có sơ đồ tổng quát



ở đó xảy ra phản ứng



Phương trình Nernst tương ứng có dạng

$$\varphi_{A^{n-}/MA, M} = \varphi_{A^{n-}/MA, M}^0 + \left(\frac{0,059}{n} \right) \lg \frac{a_{MA}}{a_M \cdot a_{A^{n-}}}$$

Hoạt độ của chất rắn nguyên chất ở nhiệt độ đã cho là không đổi và bằng đơn vị, do đó phương trình Nernst ở trên được viết lại như sau

$$\varphi_{A^{n-}/MA, M} = \varphi_{A^{n-}/MA, M}^0 - \left(\frac{0,059}{n} \right) \lg a_{A^{n-}} \quad (1.29)$$

Ở điện cực loại hai, dạng oxi hoá là hợp chất khó tan MA, còn dạng khử là kim loại M và hợp chất khó tan MA. Thế của điện cực loại hai phụ thuộc vào hoạt độ ion kim loại thông qua tích số tan T của hợp chất khó tan và hoạt độ anion $a_{A^{n-}}$. Do đó, phương trình Nernst đối với điện cực loại hai còn được viết

$$\varphi = \varphi_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{M^{n+}}$$

$$\varphi = \varphi_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{T_{MA}}{a_{A^{n-}}}$$

$$\varphi = \varphi_{A^{n-}/MA, M}^0 - \frac{0,059}{n} \lg a_{A^{n-}}$$

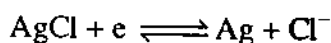
Với

$$\varphi_{A^{n-}/MA, M}^0 = \varphi_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0,059}{n} \lg T_{MA}$$

Từ đây thấy rằng thế của điện cực loại hai phụ thuộc hoạt độ anion của chất khó tan và như thế, điện cực loại hai làm việc thuận nghịch với anion.

Điện cực loại hai có ưu điểm là thế của nó dễ được lặp lại và ổn định ngay cả khi có dòng điện lưu thông qua điện cực; chính vì vậy mà điện cực loại hai được sử dụng một cách phổ biến như một điện cực so sánh. Những điện cực loại hai phổ biến nhất là điện cực bạc, bạc clorua; điện cực calomel; điện cực thủy ngân oxit...

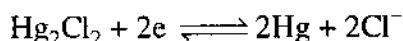
– Điện cực $Cl^- / AgCl, Ag$



$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad \varphi^0 = 0,2224\text{V}$$

Với giá trị φ đo được, khi biết φ^0 , ta xác định dễ dàng hoạt độ Cl^- vì vậy điện cực bạc, bạc clorua được xem là một điện cực chỉ thị đối với các ion Cl^- .

– Điện cực calomel $\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$.



$$\varphi_{\text{Cal}} = \varphi_{\text{Cal}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad \varphi^0 = 0,2678\text{V}$$

Thế của điện cực calomel phụ thuộc nồng độ dung dịch KCl. Có 3 nồng độ thông dụng đối với dung dịch KCl, đó là bão hoà, 1M và 0,1M. Thế của điện cực calomel theo thang hidro được biểu thị bằng các phương trình sau, chỉ đúng trong khoảng từ 0 đến 100°C:

+ Điện cực calomel 0,1M

$$\varphi_{\text{Cal}} = 0,3337 - 8,75 \cdot 10^{-5}(t - 25) - 3 \cdot 10^{-6}(t - 25)^2$$

+ Điện cực calomel 1M

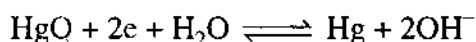
$$\varphi_{\text{Cal}} = 0,2801 - 2,75 \cdot 10^{-4}(t - 25) - 2,5 \cdot 10^{-6}(t - 25)^2$$

+ Điện cực calomel bão hoà

$$\varphi_{\text{Cal}} = 0,2412 - 6,61 \cdot 10^{-4}(t - 25) - 1,75 \cdot 10^{-6}(t - 25)^2$$

Điện cực calomel bão hoà hay được sử dụng nhất trong số ba điện cực calomel vì khi dùng nó thì thế khuếch tán xuất hiện ở ranh giới kali clorua bão hoà – dung dịch nghiên cứu sẽ rất nhỏ và có thể được bỏ qua nếu phép đo không đòi hỏi độ chính xác cao.

– Điện cực thuỷ ngân oxit $\text{OH}^-/\text{HgO}, \text{Hg}$



$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-}$$

Điện cực loại hai oxit kim loại làm việc thuận nghịch không những đối với anion OH^- mà còn cả đối với ion H^+ vì

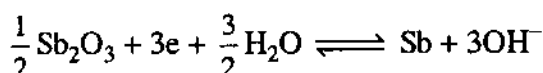
$$a_{\text{OH}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+} = K_w$$

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{F} \ln K_w + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

$$\varphi = 0,098 - 0,059 \text{ pH}$$

Nói chung các điện cực oxit kim loại có thể được dùng làm điện cực so sánh trong các dung dịch axit hay kiềm. Riêng đối với điện cực thuỷ ngân oxit, do độ tan của HgO là đáng kể trong môi trường axit nên chỉ dùng loại điện cực này đối với dung dịch có pH > 7

– Điện cực antimon $OH^- / Sb_2O_3, Sb$.

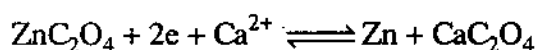
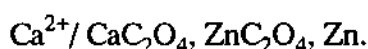


$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{OH^-}$$

$$\varphi = 0,145 - 0,059 \text{ pH}$$

Điện cực antimon không dùng được làm điện cực so sánh do tính không bền của thành phần oxit bề mặt điện cực song lại được dùng làm điện cực chỉ thị để đo pH của các dung dịch axit trung bình hoặc của môi trường trung tính.

• Điện cực loại ba. Điện cực loại ba là một hệ điện hoá trong đó một kim loại tiếp xúc với hai muối ít tan, còn dung dịch thì chứa cation của muối ít tan thứ hai. Loại điện cực cổ điển lần đầu tiên được chế tạo và nghiên cứu là vào năm 1933 do Le Blanc và Sachse, có sơ đồ:



$$\varphi = \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{2+}}$$

$$= \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{T_{ZnC_2O_4}}{T_{CaC_2O_4}} \cdot a_{Ca^{2+}}$$

$$= \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{T_{ZnC_2O_4}}{T_{CaC_2O_4}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Ca^{2+}}$$

$$\varphi = \varphi_{Ca^{2+}/CaC_2O_4, ZnC_2O_4, Zn}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Ca^{2+}}$$

Phương trình điện thế này cho thấy điện cực loại ba làm việc thuận nghịch với cation của hợp chất khó tan.

Ở 18°C tích số tan của hai muối CaC_2O_4 và ZnC_2O_4 gần bằng nhau,

$$T_{\text{ZnC}_2\text{O}_4} = 1,35 \cdot 10^{-9}$$

$$T_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 1,8 \cdot 10^{-9}$$

Nên phương trình Nernst đối với điện cực loại ba đã cho có dạng

$$\varphi = -0,76 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ca}^{2+}}$$

Như vậy điện cực loại ba này làm việc như một điện cực loại một Ca^{2+}/Ca , là một điện cực không thực hiện được trong thực tế do sự hoạt động mãnh liệt của Ca với nước.

Chính vì lẽ đó mà điện cực loại ba được sử dụng làm điện cực chỉ thị cho một cation của kim loại hoạt động.

- Điện Redox (điện cực oxi hoá – khử). Điện cực Redox hay còn gọi là điện cực oxi hoá-khử là một hệ điện hoá ở đó hai dạng oxi hoá và khử của cùng một chất nằm ở pha dung dịch còn pha rắn là một kim loại trơ, thường là platin, không tham gia phản ứng điện cực mà chỉ đóng vai trò vật truyền dẫn electron do sự trao đổi electron giữa chất oxi hoá và chất khử gây ra.

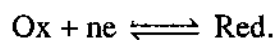
Sơ đồ tổng quát của điện cực Redox được viết



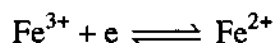
Phương trình Nernst có dạng

$$\varphi_{\text{Ox, Red} / \text{Pt}} = \varphi_{\text{Ox, Red} / \text{Pt}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}},$$

phù hợp với phản ứng điện cực



Thí dụ điển hình của hệ điện cực này là điện cực



$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} / \text{Pt}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} / \text{Pt}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

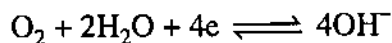
Thế của điện cực Redox đã cho, chỉ phụ thuộc tỉ số hoạt độ hay nồng độ của dạng oxi hoá và dạng khử. Đây là điện cực Redox đơn giản. Có trường hợp thế của điện cực Redox còn phụ thuộc pH của dung dịch. Đó là điện cực Redox phức tạp, chẳng hạn điện cực :

– Điện cực oxi:

Điện cực oxi được biểu thị bằng sơ đồ



Về mặt lí thuyết phản ứng điện cực được viết



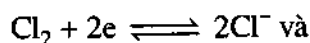
và phương trình Nernst có dạng

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{a_{\text{OH}^-}^4} \quad \varphi^0 = 0,401 \text{ V}$$

– Điện cực clo:



Về mặt lí thuyết ta có



$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2} \text{ với } P_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ atm thì } \varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad \varphi^0 = 1,358 \text{ V}$$

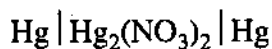
1.6.2. Sự phân loại pin điện

Không có một nguyên tắc cứng nhắc làm cơ sở cho sự phân loại pin điện. Sự phân loại tuân theo một số nguyên tắc khác nhau tùy theo các tác giả. Song tựu trung người ta phân biệt ba loại pin sau đây thường được gọi chung là mạch điện hoá.

- Mạch vật lí. Loại mạch này gồm hai điện cực giống nhau về mặt hoá học do đó, phản ứng điện cực là như nhau song lại khác nhau về trạng thái vật lí của điện cực. S.d.d E bằng sức điện động chuẩn E^0

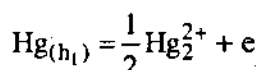
$$E = \varphi_p^0 - \varphi_t^0 = E^0$$

Nguồn điện năng của mạch vật lí được đo bằng năng lượng tự do Gibbs trong sự chuyển điện cực từ trạng thái vật lí kém bền hơn sang trạng thái bền hơn. Trong mạch vật lí không có sự tải chất. Thí dụ điển hình cho loại mạch này là mạch trọng trường có sơ đồ

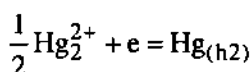


$$h_1 > h_2$$

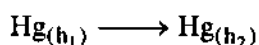
Điện cực với chiều cao h_1 của cột thủy ngân có dự trữ năng lượng tự do cao hơn điện cực với chiều cao h_2 , do đó điện cực trái bị hoà tan theo phản ứng



trong khi đó tại điện cực phải có sự phóng điện ion thủy ngân



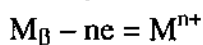
Quá trình tổng quát của mạch trọng trường sẽ là



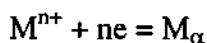
Quá trình sẽ tự diễn biến cho tới khi hai cột thủy ngân có độ cao bằng nhau. Như vậy đối với mạch trọng trường, cơ năng do sự khác nhau về trọng lực hai điện cực, chuyển thành điện năng một cách gián tiếp qua phản ứng điện hoá. Ở loại mạch vật lí người ta còn gặp mạch thù hình. Đó là mạch mà hai điện cực là hai dạng thù hình của cùng một chất liệu điện cực. Ở một nhiệt độ đã cho chỉ một dạng biến hoá là bền, còn dạng kia là giả bền. Điện cực nào chế tạo từ kim loại ở trạng thái giả bền sẽ có thế năng cao hơn điện cực ở trạng thái bền, do đó nó là anôt của mạch



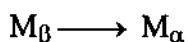
Nửa phản ứng trái



Nửa phản ứng phải



Phản ứng tổng quát



Thí dụ. – Tính s.đ.đ của mạch trọng trường nếu tại nhiệt độ đã cho, một đương lượng gam thủy ngân được chuyển đi ứng với độ chênh của cột thủy ngân $\Delta h = 20$ cm.

Giải. – Sự chuyển 1 đương lượng gam thủy ngân sẽ tương đương với 1F điện lượng, do đó công điện sẽ là $E.F$. Vì nguồn điện năng là thế năng được xác định bằng công thức m.g.h, với m là khối lượng thủy ngân; g là gia tốc trọng trường; h là độ cao cột thủy ngân. Do đó $E.F = m_{\text{Hg}} \cdot g \cdot \Delta h$ suy ra

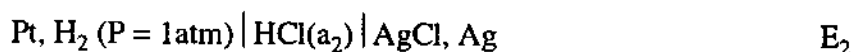
$$E = \frac{m_{\text{Hg}} \cdot g \cdot \Delta h}{F} = \frac{200,6 \cdot 10^{-3} \cdot 9,81 \cdot 0,20}{96500}$$

$$E = 0,4 \cdot 10^{-6} \text{ V}$$

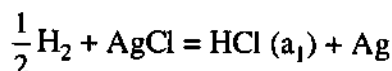
• **Mạch nồng độ.** Mạch nồng độ là một mạch điện hoá có hai cực giống nhau về trạng thái vật lí và thành phần hoá học, nhúng vào dung dịch của cùng một chất điện li song khác nhau về nồng độ. Điện năng do hệ sản ra là do sự san bằng nồng độ dung dịch. Mạch nồng độ được chia thành mạch nồng độ không tải và mạch nồng độ có tải. Trước hết hãy xét mạch không tải. Đó là mạch có sơ đồ như sau:



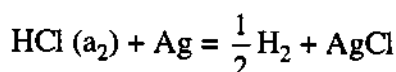
Mạch không tải này có hai dung dịch axit clohidric hoạt độ khác nhau nhưng không trực tiếp tiếp xúc nhau. Có thể xem mạch không tải trên là sự ghép ngược nhau của hai pin điện



S.d.đ E của mạch không tải bằng $E_1 - E_2$. Phản ứng ở nửa trái của mạch không tải ứng với một Faraday lưu thông là



Đối với nửa phải của mạch:



Kết quả tổng quát khi một Faraday điện lưu thông là

1. Sự chuyển khí hidro có áp suất 1 atm từ điện cực trái sang điện cực phải
2. Sự chuyển bạc clorua từ trái sang phải
3. Sự chuyển axit clohidric từ hoạt độ a_2 sang hoạt độ a_1 .

Vì hoá thế của khí hidro và của bạc clorua nguyên chất là không đổi nên ΔG của phản ứng chỉ do sự tải 1 mol HCl từ dung dịch có hoạt độ a_2 tới dung dịch có hoạt độ a_1 do đó

$$\Delta G = \left[(\mu_{\text{H}^+})_1 - (\mu_{\text{H}^+})_2 \right] + \left[(\mu_{\text{Cl}^-})_1 - (\mu_{\text{Cl}^-})_2 \right]$$

Thay hoá thế của các chất bằng phương trình liên hệ hoạt độ ở dạng tổng quát

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln a_i$$

vào phương trình ΔG ta được biểu thức

$$\Delta G = RT \ln \frac{(a_{\text{H}^+})_1}{(a_{\text{H}^+})_2} + RT \ln \frac{(a_{\text{Cl}^-})_1}{(a_{\text{Cl}^-})_2}$$

$$= RT \ln \frac{(a_{H^+})_1 \cdot (a_{Cl^-})_1}{(a_{H^+})_2 \cdot (a_{Cl^-})_2}$$

Điện năng do mạch nồng độ sản ra khi một Faraday lưu thông qua pin bằng EF do đó

$$\Delta G = -EF$$

và

$$E = -\frac{\Delta G}{F}$$

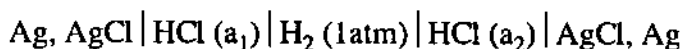
$$= \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{H^+})_2 (a_{H^+})_2}{(a_{H^+})_1 (a_{H^+})_1}$$

$$= \frac{2RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} \quad (1.30)$$

Một cách tổng quát nếu gọi $(a_{\pm})_1$ và $(a_{\pm})_2$ là hoạt độ ion trung bình của chất điện phân ở bên trái và bên phải của mạch nồng độ không tải thì s.d.đ bằng

$$E = \pm \frac{\nu}{\nu_{\pm}} \cdot \frac{RT}{Z_{\pm} F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} \quad (1.31)$$

Với ν là tổng số ion; ν_+ và ν_- là số cation và anion do chất điện li phân li ra; và Z_+ hoặc Z_- là hoá trị ion theo đó các điện cực trái và phải của mạch không tải làm việc thuận nghịch. Nếu ion này là cation thì dấu dương sẽ được áp dụng; còn nếu là anion như sơ đồ

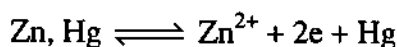


thì lấy dấu âm cho s.d.đ.

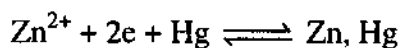
Cũng thuộc mạch không tải là mạch hỗn hống sau:



Ở cực trái có sự hoà tan kẽm:



Ở cực phải, phản ứng diễn ra theo chiều ngược lại



a_2

s.d.d bằng

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

với a_1 và a_2 là hoạt độ kim loại kẽm trong hỗn hống ở điện cực trái và phải của mạch.

Ở loại mạch không tải còn có thể nêu ra một số mạch khác nữa, chẳng hạn mạch :



$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P'}{P}$$

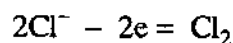
hoặc mạch $\text{Pt}, \text{Cl}_2 (P') \mid \text{HCl} \mid \text{Cl}_2 (P), \text{Pt}$

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P'}{P}$$

Đối với mạch này cần lưu ý rằng nếu $P' > P$ thì ở điện cực trái có phản ứng

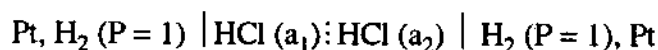


còn ở điện cực phải xảy ra sự oxi hoá Cl^-

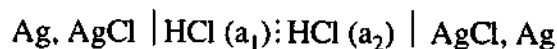


Kết quả là dòng điện lưu thông trong mạch theo chiều từ phải sang trái, ngược với quy ước quốc tế Stockholm về dấu của s.d.d, do đó $E < 0$.

Tóm lại ở mạch nồng độ không tải, khi mạch làm việc không có sự tải chất trực tiếp từ pha này sang pha kia. Trường hợp sự tải chất được thực hiện trực tiếp từ pha này sang pha kia qua ranh giới phân chia pha thì mạch tương ứng được gọi là mạch nồng độ có tải. Thí dụ mạch có tải làm việc thuận nghịch với cation có sơ đồ

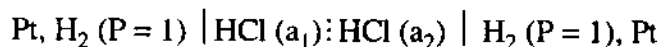


và mạch có tải thuận nghịch với anion



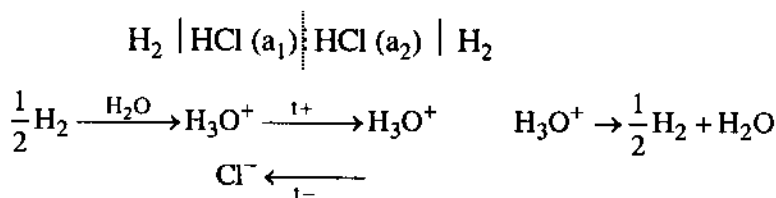
Ở hai mạch thí dụ trên, sự chuyển HCl từ dung dịch này sang dung dịch kia được thực hiện trực tiếp qua một cầu nối chất lỏng được biểu thị bằng vạch chấm chấm trên sơ đồ.

Hãy lấy mạch nồng độ có sự tải ion, làm việc thuận nghịch với cation, làm thí dụ để xét sự hình thành điện năng khi có sự san bằng nồng độ của hai dung dịch trực tiếp xúc với nhau.



$$a_1 < a_2$$

Với giả thiết $a_1 < a_2$, điện thế H_2 ở bên trái mạch sẽ dương hơn ở bên phải mạch. Khi đóng mạch thì điện cực trái là anôt và điện cực phải sẽ là catôt của pin điện, do đó cation H_3O^+ sẽ di chuyển trong mạch từ trái sang phải, tức là từ nơi dung dịch loãng hơn sang dung dịch đậm đặc hơn. Còn anion Cl^- thì di chuyển theo chiều ngược lại. Hình 1.18 biểu thị sơ đồ di chuyển ion bên trong mạch có tải khi có 1F điện lượng lưu thông



Hình 1.18. Sự tải ion qua cầu nối chất lỏng

Với 1 F điện lượng lưu thông qua mạch điện hoá thì sẽ có 1 mol nguyên tử hidro bị ion hoá ở điện cực trái để cho 1 mol ion H_3O^+ , đồng thời một lượng tương đương của H_3O^+ bị phóng điện ở điện cực phải để cho 1 mol nguyên tử hidro thoát ra.

Trong khi dòng điện lưu thông qua mạch điện hoá thì có t_+ mol ion hidro điện chuyển qua ranh giới hai dung dịch theo chiều của dòng điện tức là từ trái sang phải, và t_- mol ion Cl^- điện chuyển theo chiều ngược lại. t_+ và t_- là số tải của các ion hidro và clo tương ứng. (Cần lưu ý là t_+ và t_- là số tải xác định theo Hittorf).

Kết quả nhận được khi 1F điện lượng lưu thông là như sau:

	Dung dịch khu anôt	Dung dịch khu catôt
Quá trình điện cực	+ 1H^+	- 1H^+
Quá trình tải ion	+ $t_-(\text{Cl}^-)$	- $t_-(\text{Cl}^-)$
	- $(1 - t_-)\text{H}^+$	+ $(1 - t_-)\text{H}^+$
Tổng cộng	+ $t_-(\text{HCl})$	- $t_-(\text{HCl})$

Kết quả khi 1 F lưu thông, có sự chuyển t_- mol HCl từ khu catôt (điện cực phải) sang khu anôt (điện cực trái) tức là từ nơi dung dịch đậm đặc hơn sang nơi dung dịch loãng hơn. Ứng với quá trình tải chất này, năng lượng tự do Gibbs bằng :

$$\Delta G = t_- \left[(\mu_{H^+})_1 - (\mu_{H^+})_2 \right] + t_- \left[(\mu_{Cl^-})_1 - (\mu_{Cl^-})_2 \right]$$

Thay hoá thế μ_{H^+} và μ_{Cl^-} bằng phương trình liên hệ hoạt độ các ion tương ứng vào phương trình ΔG , ta được:

$$\Delta G = t_- RT \ln \frac{a_1}{a_2}$$

Mặt khác ứng với 1F, $\Delta G = -FE_t$ do đó

$$E_t = t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2(HCl)}{a_1(HCl)}$$

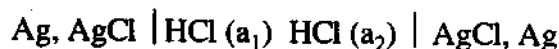
Chuyển hoạt độ chất điện phân thành hoạt độ ion trung bình đối với HCl, ta được:

$$E_t = 2t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} \quad (1.32)$$

Một cách tổng quát s.d.đ của mạch nồng độ có tải làm việc thuận nghịch với cation hoặc anion có dạng:

$$E_t = \pm t_- \frac{\nu}{\nu_{\pm}} \cdot \frac{RT}{Z_{\pm} F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} \quad (1.33)$$

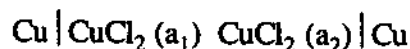
Áp dụng phương trình (1.33) cho mạch nồng độ



ta được biểu thức đối với s.d.đ E :

$$E_t = -2t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1}$$

Đối với mạch nồng độ có tải, kiểu



s.d.đ E được viết

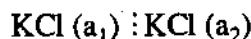
$$E_t = t_- \frac{3RT}{2F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1}$$

1.6.3. Thế khuếch tán

Năng lượng tự do Gibbs đối với quá trình xảy ra trong pin nồng độ có tải có thể được chia làm hai phần, tương ứng với phần đóng góp vào phản ứng điện cực và phần do sự tải ion qua ranh giới phân cách hai dung dịch. Điều hiển nhiên là khi hai dung dịch của cùng

chất điện phân hoặc hai chất điện phân khác nhau, tiếp xúc nhau, thì sẽ có một hiệu thế được thiết lập tại ranh giới hai dung dịch. Đó là thế khuếch tán có nguồn gốc là sự tải ion gây ra.

Để đơn giản, hãy xét thế khuếch tán xuất hiện trên ranh giới hai dung dịch của cùng một chất điện phân 1-1 có hoạt độ a_1 và a_2 , chẳng hạn :



Chấp nhận s.đ.đ có giá trị dương sao cho dòng điện bên trong mạch lưu thông từ trái sang phải; khi đó 1 F điện lượng lưu thông là kết quả của sự tải t_+ mol ion kali từ trái sang phải tức là từ dung dịch có hoạt độ a_1 tới dung dịch có hoạt độ a_2 đồng thời có sự tải t_- mol ion clorua theo chiều ngược lại. Một cách gần đúng xem số tải của ion không phụ thuộc nồng độ, năng lượng tự do kèm theo sự chuyển 1 F điện lượng qua ranh giới sẽ là :

$$\Delta G = -FE_D$$

với E_D là thế khuếch tán.

Mặt khác

$$\Delta G = t_+ RT \ln \frac{(a_+)_2}{(a_+)_1} + t_- RT \ln \frac{(a_-)_2}{(a_-)_1}$$

do đó

$$E_D = -t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_+)_2}{(a_+)_1} + t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_-)_2}{(a_-)_1}$$

Vì $t_+ + t_- = 1$ nên phương trình E_D ở trên được viết

$$E_D = -2t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} + \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_-)_1}{(a_-)_2}$$

Nếu chấp nhận một cách gần đúng tỉ số $\frac{(a_-)_2}{(a_-)_1} \approx \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1}$

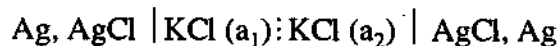
thì phương trình E_D có dạng:

$$E_D = (1 - 2t_+) \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} \quad (1.34)$$

Vì $1 - t_+ = t_-$ nên (1.34) có dạng mới:

$$E_D = (t_- - t_+) \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} \quad (1.35)$$

(1.35) cho thấy thế khuếch tán E_D có dấu tùy thuộc vào giá trị tương đối của số tải anion và cation. Nếu ranh giới hai dung dịch KCl đang xét nằm trong thành phần của mạch



thì sử dụng phương trình (1.33) cho ta

$$E_t = -2t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} \quad (1.36)$$

với E_t là s.d.đ có tải.

Từ (1.35) và (1.36) ta được

$$E_D = \frac{2t_+ - 1}{2t_+} E_t \quad (1.37)$$

Vì như trên đã nói, s.d.đ có tải E_t gồm thế khuếch tán E_D và hiệu thế giữa hai điện cực E , do đó

$$E = E_t - E_D \quad (1.38)$$

Đưa E_D từ (1.37) vào (1.38) ta được

$$E = \frac{E_t}{2t_+}$$

Trên đây là biểu thức thế khuếch tán E_D trong trường hợp hai dung dịch của cùng một chất điện phân. Trong trường hợp chung khi có vấn đề với E_D ở ranh giới hai dung dịch của hai chất điện phân khác nhau thì vấn đề có phức tạp hơn. Hãy khảo sát trường hợp chung nhất của sự tiếp xúc hai dung dịch I và II khác nhau về bản chất và về lượng. Trên ranh giới hai dung dịch hình thành một lớp khuếch tán qua đó có sự tải $\frac{t_i}{Z_i}$ mol của mỗi loại ion khi 1

F điện lượng lưu thông (t_i và Z_i là số tải và điện tích của ion i)

Sự tải ion qua lớp khuếch tán đã làm thành phần của hệ thay đổi do đó làm thay đổi năng lượng tự do của hệ một đại lượng $dG = \sum \left(\frac{t_i}{Z_i} \right) d\mu_i$.

$$\text{Vì } d\mu_i = RT d \ln a_i \text{ nên } dG = \sum \left(\frac{t_i}{Z_i} \right) RT d \ln a_i.$$

Đối với mạch nồng độ làm việc thuận nghịch, đẳng nhiệt thì biến thiên năng lượng tự do sẽ tương ứng với công điện, tức là

$$dG = -F dE_D$$

Thay dG bằng biểu thức đã có ở trên vào phương trình này rồi rút ra dE_D :

$$dE_D = -\frac{RT}{F} \sum \frac{t_i}{Z_i} d \ln a_i$$

Tích phân phương trình này trong toàn khoảng lớp khuếch tán giới hạn bởi hai dung dịch I và II ta sẽ được thế khuếch tán

$$E_D = -\frac{RT}{F} \int_I^{II} \sum \frac{t_i}{Z_i} d \ln a_i \quad (1.39)$$

Phương trình (1.39) là dạng tổng quát của thế khuếch tán E_D giữa hai dung dịch. Sự tính E_D từ (1.39) chỉ có thể được tiến hành khi biết sự phân bố ion ở lớp khuếch tán, và sự phụ thuộc của số tải ion vào nồng độ. Trường hợp đơn giản nhất theo đó hai dung dịch của cùng một chất điện phân 1-1 có nồng độ khác nhau và số tải ion không phụ thuộc nồng độ, (1.39) cho ta

$$E_D = -\frac{t_+}{Z_+} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_+)_{II}}{(a_+)_{I}} + \frac{t_-}{Z_-} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_-)_{II}}{(a_-)_{I}}.$$

Phương trình E_D này đã được thấy ở đầu mục 1.6.3.

Trường hợp hai chất điện phân khác nhau thì để có thể lấy tích phân phương trình (1.39) phải giả thiết rằng thành phần lớp khuếch tán biến thiên tuyến tính từ dung dịch I tới dung dịch II. Điều này có nghĩa là tại một điểm bất kì của lớp khuếch tán, nồng độ ion i bằng:

$$C_i = C_i^{II} + (C_i^I - C_i^{II})x$$

Với x biến thiên từ 0 đến 1. C_i^I và C_i^{II} là nồng độ ion i ở trong lòng dung dịch I và II. Để làm rõ ý nghĩa của đại lượng x trong phương trình nồng độ trên, ta viết lại phương trình đó ở dạng khác:

$$C_i = (1-x)C_i^{II} + xC_i^I.$$

Từ đây $(1-x)$ biểu thị phần đóng góp của dung dịch II vào nồng độ C_i tại một điểm của lớp khuếch tán;

Còn x là phần đóng góp của dung dịch I.

Với giả thiết này việc tích phân phương trình (1.39) trở nên không mấy khó khăn và kết quả thu được đối với thế khuếch tán thường được gọi là phương trình Henderson (1907)

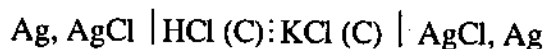
$$E_D = -\frac{RT}{F} \cdot \frac{\sum \frac{U_i}{Z_i} (C_i^{II} - C_i^I)}{\sum U_i (C_i^{II} - C_i^I)} \ln \frac{\sum U_i C_i^I}{\sum U_i C_i^{II}} \quad (1.40)$$

Với U_i là linh độ ion i ; Z_i là hoá trị ion i , có tính đến cả dấu. Dưới đây xét hai trường hợp riêng, đơn giản của phương trình (1.40).

1. Trường hợp mạch nồng độ có tải ở đó có hai dung dịch của cùng một chất điện phân

$$E_D = - \frac{RT}{F} \cdot \frac{\frac{U_+}{Z_+} - \frac{U_-}{|Z_-|}}{U_+ + U_-} \ln \frac{C_2}{C_1} \quad (1.41)$$

2. Trường hợp hay gặp trong thực tế là hai chất điện phân 1:1 có chung một ion, có cùng nồng độ như mạch điện hoá sau:



Vận dụng (1.40) vào trường hợp này ta được

$$E_D = - \frac{RT}{F} \ln \frac{U_+^{II} + U_-^{II}}{U_+^I + U_-^I} = - \frac{RT}{F} \ln \frac{\lambda_C^{II}}{\lambda_C^I} \quad (1.42)$$

Với λ_C là độ dẫn điện mol tại nồng độ C, và phụ thuộc vào lực ion của dung dịch.

Trong nhiều phép đo điện hoá cần phải loại trừ hoặc giảm thiểu thế khuếch tán. Phương pháp hay được sử dụng nhất được Bjerrum lần đầu tiên áp dụng là đặt một cầu muối KCl giữa hai dung dịch. Đối với hệ này, thay vì có một thế khuếch tán, sẽ có hai thế khuếch tán. Tuy vậy, tổng hai thế khuếch tán này lại nhỏ hơn rất nhiều thế khuếch tán sơ cấp. Đó là vì số tải của K^+ và Cl^- gần bằng nhau ($t_{K^+} = 0,49$) và rất ít phụ thuộc nồng độ.

Thí dụ xét hệ



$$E_D \quad E_D'$$

Áp dụng phương trình (1.40) để tính thế khuếch tán thứ nhất E_D

$$E_D = - \frac{RT}{F} \frac{4,2(U_{K^+} - U_{Cl^-}) - C_1(U_{H^+} - U_{Cl^-})}{4,2(U_{K^+} + U_{Cl^-}) - C_1(U_{H^+} + U_{Cl^-})} \ln \frac{C_1(U_{H^+} + U_{Cl^-})}{4,2(U_{K^+} + U_{Cl^-})}$$

Ở 25°C dung dịch KCl bão hoà có nồng độ 4,2 N. Vì $C_1 \ll 4,2$ N nên phương trình trên được viết đơn giản hoá:

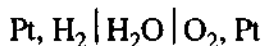
$$E_D \approx - \frac{RT}{F} \frac{(U_{K^+} - U_{Cl^-})}{(U_{K^+} + U_{Cl^-})} \ln \frac{C_1(U_{H^+} + U_{Cl^-})}{4,2(U_{K^+} + U_{Cl^-})}$$

Do $U_{K^+} \approx U_{Cl^-}$ nên biểu thức trước logarit sẽ rất nhỏ và bảo đảm cho giá trị rất nhỏ của thế khuếch tán E_D . Đối với thế khuếch tán thứ hai E_D' cũng vậy vì $C_2 \ll 4,2$ N.

Nếu cầu KCl bão hoà không thích hợp trong kĩ thuật đo điện hoá thì có thể thay bằng dung dịch NH_4NO_3 bão hoà.

- Mạch hoá học. Mạch hoá học là một hệ điện hoá ở đó nguồn điện năng là năng lượng tự do của phản ứng hoá học xảy ra trong hệ điện hoá.

Mạch điện hoá đơn giản nhất chỉ có một chất điện li, vậy là một mạch không tải ở đó một điện cực làm việc thuận nghịch với cation, còn điện cực kia làm việc thuận nghịch với anion. Thí dụ đối với mạch hoá học này là mạch có sơ đồ:

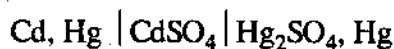


ứng với s.d.d $E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}$

Ở đây $E^\circ = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ + \varphi_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^\circ - \frac{RT}{F} \ln K_w$

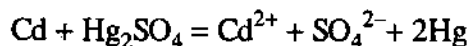
$$= 0 + 0,41 - 0,059 \lg 10^{-14} = 1,24 \text{ V}$$

Một thí dụ khác của mạch hoá học là pin chuẩn Weston dùng trong sơ đồ đo s.d.d bằng xung đối:



12,5% b.h

Phản ứng trong pin:



ứng với s.d.d

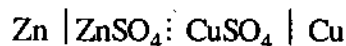
$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cd}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}$$

$$= E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\pm \text{CdSO}_4}$$

S.d.d ổn định với thời gian và có hệ số nhiệt độ thấp. Ở nhiệt độ thường pin Weston có s.d.d bằng

$$E = 1,0183 - 4 \cdot 10^{-5}(t - 20)$$

Phần lớn mạch hoá học là mạch có tải, chẳng hạn pin Daniell



(C) (C)

có s.d.d bằng:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} + \varphi_D$$

$$= 1,1 - 0,029 \lg \frac{\gamma_{\pm ZnSO_4}}{\gamma_{\pm CuSO_4}} + \varphi_D$$

Với nồng độ như nhau của $ZnSO_4$ và $CuSO_4$, phương trình Henderson đối với thế khuếch tán ở $25^{\circ}C$ cho ta

$$\varphi_D \approx \frac{RT}{2F} \ln \frac{\lambda_{\infty}(ZnSO_4)}{\lambda_{\infty}(CuSO_4)} \approx 0,059 \lg \frac{133,5}{134} \approx -9,5 \cdot 10^{-5} \text{ V}$$

Vậy :

$$E = 1,1 - 0,029 \lg \frac{\gamma_{\pm ZnSO_4}}{\gamma_{\pm CuSO_4}} - 0,0001 \approx 1,1 \text{ V.}$$

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

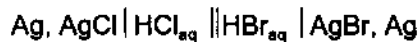
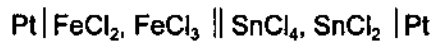
- 1.1. Phân biệt thế điện hoá với thế hoá học.
- 1.2. Phân biệt thế điện cực tuyệt đối với thế điện cực tương đối.
- 1.3. Sức điện động của một pin điện xuất hiện như thế nào?
- 1.4. Trình bày tính thuận nghịch và không thuận nghịch nhiệt động của một pin điện. Cho thí dụ.
- 1.5. Trình bày nguyên tắc xác định thế điện cực của một điện cực.
- 1.6. Cho biết phản ứng nào (oxi hoá hay khử) tiến hành trên catốt và anốt của một pin điện? trên cực dương và cực âm của bình điện phân?
- 1.7. Xét pin Daniell sau:



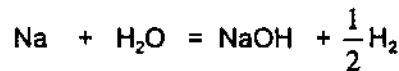
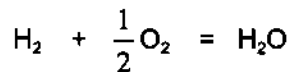
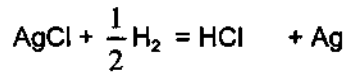
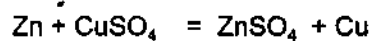
Hãy tiên đoán điều gì sẽ xảy ra đối với s.đ.đ khi thêm vào bên điện cực đồng: a) $0,1 \text{ M } CuSO_4$; b) $0,1 \text{ M } K_2SO_4$; c) $0,1 \text{ M } NH_3$ và d) $0,1 \text{ M } Na_2S$.

Chấp nhận sự thêm không gây ra sự pha loãng.

- 1.8. Viết các nửa phản ứng và phản ứng của pin đối với các pin cho dưới đây:



1.9. a) Viết sơ đồ pin ứng với các phản ứng



b) Cho biết E° của các pin cho trên

c) Điện cực nào là cực dương của pin

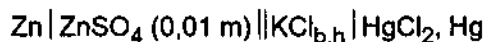
1.10. Ở 25°C , s.đ.đ của pin $\text{Pt, H}_2(\text{atm}) \mid \text{HCl}(m_1) \parallel \text{HCl}(m_2) \mid \text{H}_2(\text{atm}), \text{Pt}$

bằng bao nhiêu khi $m_1 = 0,1 \text{ m}$ và $m_2 = 0,2 \text{ m}$?

Khi áp suất khí ở điện cực phải tăng tới 10 atm thì s.đ.đ sẽ là bao nhiêu? Cho biết hệ số hoạt độ trung bình $\gamma_{\pm(1)} = 0,798$ và $\gamma_{\pm(2)} = 0,790$.

ĐS: $17,6 \text{ mV}$; -12 mV

1.11. Cho pin điện ở 25°C



a) Viết các phản ứng điện cực và phản ứng trong pin

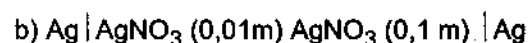
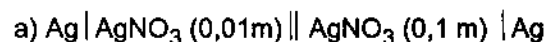
b) Tính s.đ.đ của pin biết $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ = -0,763 \text{ V}$; thế của điện cực calomel bão hoà bằng

$0,242 \text{ V}$ và hệ số hoạt độ ion trung bình của ZnSO_4 đặc nồng độ đã cho bằng $0,387$.

c) Khi đoản mạch hai đầu điện cực thì dòng điện ở mạch ngoài sẽ lưu thông theo chiều nào?

ĐS: $1,076 \text{ V}$

1.12. Tính s.đ.đ của mạch nồng độ ở 25°C đối với các mạch sau:



c) $\text{Ag, AgCl} \mid \text{NaCl (0,1 m)} \parallel \text{NaCl (0,01 m)} \mid \text{AgCl, Ag}$

d) $\text{Ag, AgCl} \mid \text{NaCl (0,1 m)} : \text{NaCl (0,01 m)} \mid \text{AgCl, Ag}$

Biết rằng hệ số hoạt độ ion trung bình của các chất điện phân và số tải được cho dưới đây:

	$\gamma_{\pm}$	t_{-}
AgNO_3 0,01 m	0,897	0,465
AgNO_3 0,1 m	0,734	0,468
NaCl 0,01 m	0,903	0,392
NaCl 0,1 m	0,778	0,385

ĐS 0,054V; 0,058 V; 0,055 V; 0,043 V

1.13. Vận dụng định luật giới hạn của Debye Hucken để tính hệ số hoạt độ rồi tính s.đ.đ ở 25°C đối với pin nồng độ không tải sau:

Pt, H_2 (1atm) $\mid \text{HCl (0,0025 m)} \mid \text{AgCl, Ag, AgCl} \mid \text{HCl (0,01 m)} \mid \text{H}_2$ (1atm), Pt

ĐS: 0,068 V

1.14. Xác định số tải của ion đồng trong dung dịch loãng của đồng sunfat, biết rằng ở 25°C s.đ.đ của mạch có tải

$\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4$ (0,001 m) : CuSO_4 (0,01 m) $\mid \text{Cu}$

bằng 0,0268 V; hệ số hoạt độ ion trung bình đối với dung dịch đồng sunfat 0,001 và 0,01 m bằng 0,74 và 0,44

ĐS: 0,415

1.15. Một mạch điện hoá gồm hai điện cực hidro nhúng vào cùng một dung dịch axit clohidric 0,1 mol/l. Một điện cực được phủ hidro tinh khiết dưới áp suất 1atm; điện cực kia được phủ hỗn hợp khí hidro và axon cũng ở áp suất khí quyển.

a) Xác định tỉ lệ phần mol của khí hidro trong hỗn hợp khí s.đ.đ của mạch bằng 10 mV ở 300 K

b) Khi đo mạch hai đầu điện cực thì dòng điện mạch ngoài sẽ lưu thông theo chiều nào?

ĐS: $x_{\text{H}_2} = 0,46$

1.16. Cho pin điện

$\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4$ (1 m) $\mid \text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{Hg}$

a) Viết các phản ứng điện cực và phản ứng trong pin

b) Tính s.đ.đ ở 25°C biết hệ số hoạt độ của CuSO_4 ở điều kiện đã cho là 0,043.

c) Tính giá trị của s.đ.đ nếu như hệ số hoạt độ của CuSO_4 là 1.

1.17. Xét một mạch điện hoá gồm hai điện cực hidro: Ở 25°C s.đ.đ bằng 0,0267 V. Nếu áp suất của khí hidro trên anôt là 4 atm thì áp suất khí trên catôt là bao nhiêu?

ĐS: 0,5 atm.

1.18. Một pin điện có hai nửa pin sau: nửa pin thứ nhất gồm một dây platin nhúng vào dung dịch chứa KBr 2 M và Br_2 0,05 M. Nửa pin thứ hai gồm một dây magiê nhúng vào dung dịch Mg^{2+} 0,38 M.

- Nửa pin nào là anôt, catôt?
- Tính s.đ.đ của pin.
- Viết phản ứng tự diễn biến trong pin.

Chương 2

MỘT SỐ ỨNG DỤNG CỦA NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC ĐIỆN HOÁ

MỤC TIÊU

Học xong chương này sinh viên có khả năng:

1. Vận dụng các phép đo s.d.đ của pin điện để xác định các đại lượng nhiệt động cơ bản đặc trưng cho phản ứng hoá học như ΔG , ΔH , ΔS .
2. Nắm được nguyên tắc và vận dụng nguyên tắc xác định thực nghiệm độ pH của dung dịch, tích số tan, hằng số cân bằng, hệ số hoạt độ, số tải ion dựa vào sự đo thế điện cực và s.d.đ.
3. Nắm và giải thích được quy ước được chấp nhận để xếp loại năng lượng tự do trong sự hình thành ion và thiết lập phương trình Born.
4. Nắm và vận dụng nguyên lí điện hoá cơ bản của phép chuẩn độ điện thế.

2.1. XÁC ĐỊNH BA ĐẠI LƯỢNG NHIỆT ĐỘNG LỰC CƠ BẢN ΔG , ΔH VÀ ΔS ĐỐI VỚI QUÁ TRÌNH XẢY RA TRONG PIN

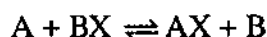
Những phép đo s.d.đ là những nguồn cung cấp rất hữu hiệu các dữ kiện về ΔG , ΔH và ΔS của các phản ứng hoá học. Nếu E là s.d.đ của pin và quá trình xảy ra trong đó kèm theo sự lưu thông của n Faraday, tức là nF culông với F bằng 96500 culông, tính tròn thì công do hệ điện hoá sản ra là nFE culông. Von hay jun. Nếu pin làm việc thuận nghịch nhiệt động lực thì công này là cực đại, do đó sẽ bằng độ giảm của năng lượng tự do Gibbs

$$\Delta G = -nFE \quad (2.1)$$

Trong thực tế người ta hay xác định những giá trị chuẩn ΔG° . Từ phương trình ΔG ở trên suy ra

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (2.2)$$

Từ đây thấy rằng chỉ cần biết E^0 của pin là có thể xác định được ΔG^0 của phản ứng trong pin. Giữa ΔG và ΔG^0 có mối quan hệ đã được biết từ nhiệt động lực hoá học. Thực vậy đối với phản ứng

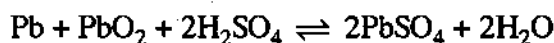


$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{A^{n+}} \cdot a_{X^{n-}} \cdot a_B}{a_A \cdot a_{B^{n+}} \cdot a_{X^{n-}}}$$

Từ đây suy ra
$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{A^{n+}} \cdot a_{X^{n-}} \cdot a_B}{a_A \cdot a_{B^{n+}} \cdot a_{X^{n-}}}$$

Để minh họa tầm quan trọng của ΔG^0 và ΔG có liên hệ với nồng độ hãy xét thí dụ dưới đây.

Thí dụ: Xác định ΔG^0 và ΔG của phản ứng



Ở $25^\circ C$ khi $pH = 4$.

Giải:

Trên điện cực phải, có phản ứng khử cùng điện thế tương ứng



Trên điện cực trái, có sự oxi hoá



$$E^0 = \varphi_P^0 - \varphi_T^0 = 1,68 - (-0,41) = 2,09 \text{ V}$$

$$\Delta G^0 = -2FE^0 = -2.96500.2,09$$

$$= -403 \text{ kJ / mol}$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{PbSO_4}^2 \cdot a_{H_2O}^2}{a_{Pb} \cdot a_{PbO_2} \cdot a_{H^+}^4 \cdot a_{SO_4^{2-}}^2}$$

Vì $a_{PbSO_4} = a_{H_2O} = a_{PbO_2} = 1$; $a_{Pb} = 1$ nên phương trình E trở thành

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{H^+}^4 \cdot a_{SO_4^{2-}}^2$$

$$\text{Vì } a_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{1}{2} a_{\text{H}^+} \text{ nên } E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}^+}^4 \cdot \left(\frac{1}{2} a_{\text{H}^+} \right)^2$$

hoặc
$$E = E^\circ + \frac{3RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{4}$$

$$E = E^\circ - \frac{3RT}{F} \ln 4 + 2,303 \frac{3RT}{F} \lg a_{\text{H}^+}$$

$$E = E^\circ - \frac{3RT}{F} \ln 4 - 2,303 \frac{3RT}{F} \text{pH}$$

$$= 2,09 - 3 \cdot 0,059 \lg 4 - 2,303 \cdot 3 \cdot 0,02569 \text{ V} \times 4$$

$$E = 1,27 \text{ V}$$

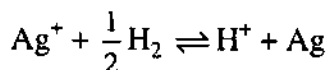
và
$$\Delta G = -2FE = -2 \cdot 96500 \cdot 1,27 = -246 \text{ kJ/mol}$$

Kết quả tính toán cho thấy công điện cực đại có thể thu được từ 1 mol (207 g) chì trong phản ứng ở đó mọi chất đều lấy ở trạng thái chuẩn là 403 kJ. Khi axit có độ loãng cao thì thu được ít công điện hơn.

Một ứng dụng thú vị khác của sự đo s.đ.đ chuẩn là có thể xác định được năng lượng tự do hình thành của ion trong dung dịch với giả định rằng năng lượng tự do chuẩn hình thành proton trong dung dịch nước bằng không (ở 25°C).

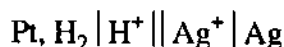


Dưới đây ta sẽ thấy năng lượng tự do chuẩn của sự hình thành Ag^+ trong nước có thể được suy ra từ năng lượng tự do của phản ứng



Đó là vì
$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= \Delta G_{\text{ht}}^\circ (\text{H}^+) - \Delta G_{\text{ht}}^\circ (\text{Ag}^+) \\ &= -\Delta G_{\text{ht}}^\circ (\text{Ag}^+) \end{aligned}$$

Phản ứng xảy ra trong pin



có s.đ.đ chuẩn bằng

$$E^\circ = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ - \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ$$

Vậy
$$-\Delta G^\circ = nFE^\circ$$

Với $n = 1$, $-\Delta G^\circ = FE^\circ$ hay $\Delta G_{ht}^\circ(\text{Ag}^+) = F\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = 77,10 \text{ kJ/mol}$

Năng lượng tự do hình thành ion có thể được tính lí thuyết khi sử dụng một kết quả của Born theo đó năng lượng tự do của sự son vat hoá ion ($M^+(\text{K}) \rightarrow M_{\text{aq}}^+$) được đồng nhất với công điện ứng với sự chuyển một ion từ chân không tới dung môi là điện môi liên tục có độ thẩm điện môi tương đối ϵ :

$$\Delta G_S^\circ = -N_A \frac{Z_i^2 \cdot e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \quad (2.3)$$

Với Z_i là điện tích ion; e_0 là điện tích cơ bản của electron, r_i là bán kính ion, ϵ_0 là độ thẩm điện môi trong chân không; N_A là số Avogadro.

Phương trình ΔG_S° ứng với sự sonvat hoá ion ở trên cho thấy điện hoá các quá trình điện cực được xem là một trong các phương pháp nghiên cứu hệ điện hoá đồng thể ở trạng thái cân bằng, đó là tương tác ion – dung môi. Ngoài ΔG , hai đại lượng còn lại là ΔH và ΔS có thể được xác định bằng con đường điện hoá khi khảo sát sự biến thiên của s.d.d theo nhiệt độ. Thực vậy, từ nhiệt động lực học ta đã biết

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S \quad (2.4)$$

$$\text{hay} \quad nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \Delta S. \quad (2.5)$$

Đại lượng $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$ được gọi là hệ số nhiệt độ của s.d.d. Như vậy, một khi đã xác định bằng thực nghiệm hệ số nhiệt độ của s.d.d đối với một pin ta có thể xác định biến thiên entropi của phản ứng xảy ra trong pin. Nếu cũng áp dụng trạng thái chuẩn cho s.d.d E thì suy ra được biến thiên entropi chuẩn ΔS° và đây sẽ là phương pháp phi nhiệt lượng kế trong việc xác định entropi của một ion, tương tự như đối với ΔG_S°

Một khi ΔG và ΔS đã được xác định bằng phương pháp điện hoá thì ΔH cũng sẽ được xác định nhờ hệ thức đã biết

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ hay}$$

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P$$

$$-nFE = \Delta H - nFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$$

do đó

$$\Delta H = -nFE + nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$$

$$\Delta H = -nF \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \right] \quad (2.6)$$

Phương trình (2.6) cho thấy nếu biết s.d.đ E của pin thuận nghịch và $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$ thì có thể xác định được ΔH của phản ứng. Bảng dưới đây ghi lại một số kết quả đạt được từ sự đo s.d.đ và hệ số nhiệt độ của s.d.đ đối với một số phản ứng trong pin. Kết quả từ sự đo điện hoá được đối chiếu với kết quả từ sự đo nhiệt hoá học

Bảng 2.1. Biến thiên entanpi từ sự đo s.d.đ

Phản ứng	E / von	$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) \cdot 10^4 / \text{V.K}^{-1}$	$\Delta H / \text{kJ}$	
			E	Nhiệt
$\text{Zn} + 2\text{AgCl} = \text{ZnCl}_2 + 2\text{Ag}$	1,015 (0°C)	-4,02	-217,318	-217,569
$\text{Cd} + \text{PbCl}_2 = \text{CdCl}_2 + \text{Pb}$	0,188 (25°C)	-4,80	-63,745	-61,237
$\text{Ag} + \frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 = \text{AgCl} + \text{Hg}$	0,0455 (25°C)	3,38	5,3295	7,942
$\text{Pb} + 2\text{AgCl} = \text{PbCl}_2 + 2\text{Ag}$	0,4900 (25°C)	-1,86	-105,2106	-101,0306

Từ sự so sánh các giá trị ΔH thu được từ hai phương pháp điện hoá và nhiệt hoá học, thấy rằng có sự phù hợp khá tốt giữa hai phương pháp.

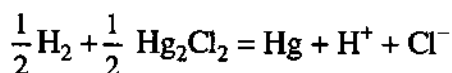
Cũng tương tự như đã làm đối với ΔG° và ΔS° trong sự sonvat hoá ion, bằng phương trình (2-6) ta xác định được nhiệt sonvat hoá chuẩn ΔH° của ion.

Thí dụ .- Sức điện động chuẩn của pin



ở 20°C và 30°C bằng 0,2699 và 0,2669 V. Xác định ΔG° , ΔH° và ΔS° đối với 1 mol chất.

Giải: – Để tính đối với 1 mol chất phản ứng trong pin được viết dưới dạng ứng với sự chuyển 1 electron



do đó

$$\Delta G^\circ = -FE^\circ$$

$$\text{ở } 20^{\circ}\text{C} \quad \Delta G_{293}^{\circ} = -96485 \cdot 0,2699 = -26041 \text{ J/mol} = -26,04 \text{ (kJ/mol)}$$

$$\text{ở } 30^{\circ}\text{C} \quad \Delta G_{293}^{\circ} = -96485 \cdot 0,2669 = -25751 \text{ J/mol} = -25,75 \text{ (kJ/mol)}$$

$$\left(\frac{-\partial \Delta G^{\circ}}{\partial T} \right) \approx \frac{-25751 - (-26401)}{303 - 293} = 29 \text{ (J/K.mol)}$$

$$\Delta S^{\circ} = \left(\frac{\partial G^{\circ}}{\partial T} \right) = -29 \text{ J/K.mol}$$

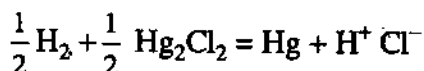
$$\Delta H^{\circ} = \Delta G^{\circ} + T\Delta S^{\circ}$$

$$= -25,75 + 298 \cdot 10^{-3} (-29)$$

$$= -34,40 \text{ (kJ/mol)}$$

Chú ý:

- Trong bài toán thí dụ này, $\Delta H^{\circ} < 0$ chứng tỏ phản ứng



toả nhiệt ra môi trường xung quanh khi nó được tiến hành một cách không thuận nghịch nhiệt động.

- Dấu của hệ số nhiệt độ của s.d.đ quyết định dấu của biến thiên entropi của phản ứng. Ở

$$\text{bài toán này} \quad \left(\frac{\partial E^{\circ}}{\partial T} \right) \approx \frac{E_{303}^{\circ} - E_{293}^{\circ}}{303 - 293} = \frac{0,2669 - 0,2699}{10} = -3 \cdot 10^{-4} \text{ V.K}^{-1}.$$

Như thế $\Delta S^{\circ} < 0$ và lượng nhiệt mà hệ trao đổi một cách thuận nghịch nhiệt động với môi trường xung quanh ở nhiệt độ không đổi, sẽ là $Q = T\Delta S = 298 \cdot (0,029) = -8,642 \text{ kJ}$. $Q < 0$ chứng tỏ quá trình thuận nghịch xảy ra trong pin là toả nhiệt. Vì lí do nào đó, hệ điện hoá bị cô lập với môi trường xung quanh thì hệ sẽ nóng lên. Từ sự so sánh lượng nhiệt mà hệ điện hoá trao đổi với môi trường xung quanh ở điều kiện thuận nghịch và không thuận nghịch (8,642 kJ so với 34,40 kJ), thấy rằng khi pin làm việc thuận nghịch thì nó sẽ mất ít nhiệt hơn là khi làm việc không thuận nghịch.

2.2. XÁC ĐỊNH THẾ ĐIỆN CỰC CHUẨN VÀ HỆ SỐ HOẠT ĐỘ ION TRUNG BÌNH CỦA CHẤT ĐIỆN PHÂN

Phương pháp thông dụng nhất và chính xác nhất để xác định hệ số hoạt độ là dựa trên sự đo s.d.đ của mạch không tải kiểu

$$M / M_{v+} A_{v-} / N,$$

với M là điện cực loại một làm việc thuận nghịch với cation M^{V+} và N là điện cực loại hai làm việc thuận nghịch với anion A^{V-} . Hãy xét vấn đề trên thí dụ mạch cụ thể sau đây (mạch Harned)



S.đ.đ được biểu thị bằng phương trình Nernst:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-})$$

Với

$$E^{\circ} = \phi_{\text{Cl}^- / \text{AgCl, Ag}}^{\circ}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln(m_{\text{H}^+} \cdot m_{\text{Cl}^-} \cdot \gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-})$$

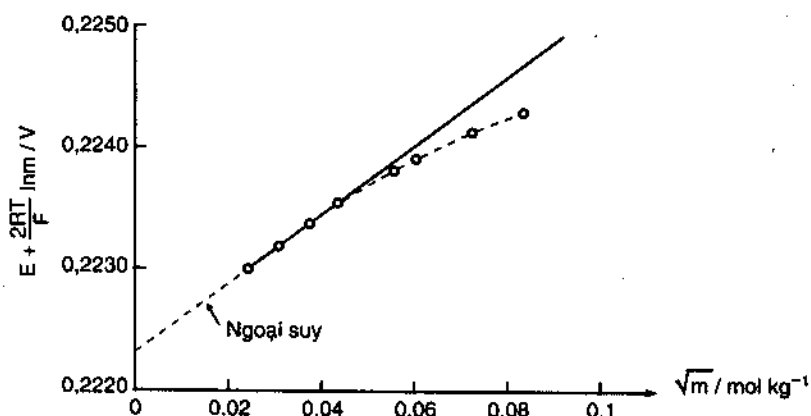
$$= E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln(m^2 \cdot \gamma_{\pm}^2)$$

$$= E^{\circ} - \frac{2RT}{F} \ln m - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm} \text{ hay}$$

$$E + \frac{2RT}{F} \ln m = E^{\circ} - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}$$

Theo thuyết Debye-Huckel, $\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \sqrt{m}$ áp dụng cho chất điện phân 1.1, do đó biểu thức trên được viết:

$$E + \frac{2RT}{F} \ln m = E^{\circ} + 2,34 \frac{RT}{F} \sqrt{m}$$



Hình 2.1. Xác định thực nghiệm E° của pin Harned

Đại lượng ở vế trái của phương trình này sẽ nhận những giá trị khác nhau với các giá trị m khác nhau và sẽ trở thành một hàm của $\sqrt{m}$. Đồ thị nhận được trong toạ độ $E + \frac{2RT}{F} \ln m$ sẽ là một đường thẳng ở khu vực nồng độ thấp, phù hợp với định luật giới hạn của Debye Huckel (hình 2.1).

Bằng sự ngoại suy đường thẳng tới gốc toạ độ ($m = 0$) ta nhận được giá trị s.d.đ chuẩn của pin Harned đồng thời là giá trị thế điện cực chuẩn của điện cực bạc / bạc clorua.

Một khi E° đã biết thì có thể xác định hệ số hoạt độ ion trung bình tại bất kì lực ion nào bằng cách đo s.d.đ của pin trong đó có nồng độ mong muốn. Thực vậy, đối với pin Harned, hệ số hoạt độ ion trung bình của HCl tại nồng độ m được xác định từ hệ thức rút ra từ phương trình liên hệ E với $\gamma_{\pm}$ ở trên:

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{F}{2RT} (E^\circ - E) - \ln m$$

2.3. XÁC ĐỊNH SỐ TẢI CỦA ION

Từ chương 1 ta đã biết rằng từ sự đo s.d.đ của mạch nồng độ có tải và không có tải, chứa cùng một chất điện phân, hoàn toàn có khả năng xác định số tải ion. Đối với mạch nồng độ không tải, s.d.đ được biểu thị bằng phương trình (1.31). Nếu tháo bỏ các điện cực trung gian chèn giữa hai điện cực của tổ hợp mạch nồng độ thì sẽ hình thành pin nồng độ có tải với s.d.đ E_t được cho bằng phương trình (1.33). Khi chia (1.33) cho (1.31) ta được:

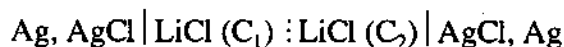
$$\frac{E_t}{E} = t_- \quad (2.7)$$

Ở đây t_- là số tải của anion nếu các điện cực là thuận nghịch với cation, và ngược lại.

Thí dụ nếu mạch nồng độ không tải, dạng



được xét thì mạch có tải tương ứng sẽ là



Tỉ số $\frac{E_t}{E}$ sẽ cho ta số tải của Li^+ vì các điện cực ở hai đầu (Ag, AgCl / LiCl) làm việc thuận nghịch với anion clorua. Cần lưu ý rằng số tải xác định theo (2.7) chỉ là số tải trung bình trong khoảng nồng độ C_1 và C_2 do số tải phụ thuộc nồng độ.

2.4. XÁC ĐỊNH CÁC HẰNG SỐ CÂN BẰNG

2.4.1. Hằng số phân li của axit yếu

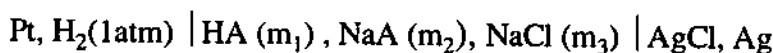
Hãy xét hằng số phân li nhiệt động lực của một axit yếu HA xác định bằng phương pháp đo s.d.đ của một pin thích hợp. Đối với một axit yếu HA trong dung dịch, cân bằng phân li được viết



Biểu thức hằng số phân li K_a có dạng

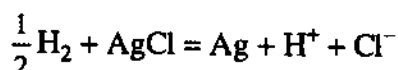
$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} = \frac{m_{\text{H}^+} \cdot m_{\text{A}^-}}{m_{\text{HA}}} \cdot \frac{\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{A}^-}}{\gamma_{\text{HA}}} \quad (2.8)$$

Để xác định thực nghiệm K_a , hãy sử dụng mạch không tải



với m_1, m_2, m_3 là nồng độ molal của axit yếu HA, của muối natri NaA và của muối NaCl.

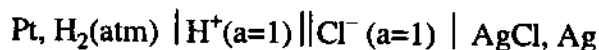
Ứng với 1 F điện lượng lưu thông, phản ứng trong mạch được biểu thị bằng phương trình



Phương trình Nernst đối với s.d.đ được viết:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} \quad (2.9)$$

với E° là s.d.đ chuẩn của pin hydro – bạc clorua, một pin giả định có sơ đồ



Như đã biết ở phần trước s.d.đ chuẩn E° của pin này chính là thế điện cực chuẩn $\varphi_{\text{Cl}^-/\text{AgCl, Ag}}^\circ$ của điện cực loại hai bạc – bạc clorua, tức là:

$$E^\circ = \varphi_{\text{Cl}^-/\text{AgCl, Ag}}^\circ = 0,2224 \text{ V ở } 25^\circ\text{C}$$

Trong phương trình s.d.đ ở trên, thay hoạt độ bằng tích nồng độ m với hệ số hoạt độ γ :

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln m_{\text{H}^+} \cdot m_{\text{Cl}^-} - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-} \quad (2.10)$$

Sự kết hợp phương trình này với phương trình K_a ở trên cho ta:

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{m_{HA} \cdot m_{Cl^-}}{m_{A^-}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{HA} \cdot \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{A^-}} - \frac{RT}{F} \lg K_a \quad (2.11)$$

Từ đây rút ra:

$$\frac{F(E - E^0)}{2,303RT} + \lg \frac{m_{HA} \cdot m_{Cl^-}}{m_{A^-}} = -\lg \frac{\gamma_{HA} \cdot \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{A^-}} - \lg K_a \quad (2.12)$$

Đặt các số hạng ở vế trái phương trình trên bằng $-\lg K'_a$, với K'_a là giá trị tạm thời của K_a , tức là K'_a sẽ trở thành K_a ở độ loãng vô tận, tại đó

$\frac{\gamma_{HA} \cdot \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{A^-}}$ sẽ bằng một do đó $\lg \frac{\gamma_{HA} \cdot \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{A^-}}$ sẽ bằng không.

Nồng độ molal các chất trong phương trình trên liên hệ với m_1 , m_2 và m_3 bằng các hệ thức:

$$m_{Cl^-} = m_3$$

$$m_{A^-} = m_2 + m_{H^+}$$

$$m_{HA} = m_1 - m_{H^+}$$

Sự thế các hệ thức này vào phương trình (2 – 12) cho ta:

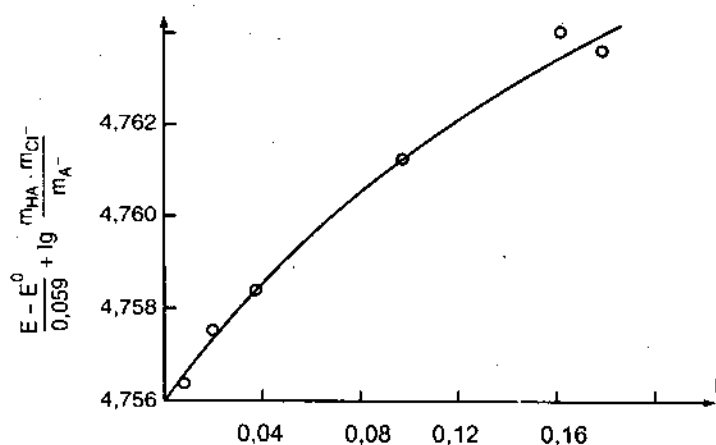
$$\frac{F(E - E^0)}{2,303RT} + \lg \frac{[m_1 - m_{H^+}] \cdot m_3}{m_2 + m_{H^+}} = \lg \frac{\gamma_{HA} \cdot \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{A^-}} - \lg K_a \quad (2.13)$$

Vì E^0 đã biết nên khi đo sdd E của pin ở các giá trị khác nhau của nồng độ m_1 , m_2 , m_3 thì có thể xác định được vế trái của phương trình nếu biết m_{H^+} là nồng độ molal của ion hidro do HA phân li ra. Vì nồng độ m_{H^+} chưa biết một cách chính xác nên có thể xác định m_{H^+} gần đúng bằng phương trình:

$$pH = pK + \lg \frac{\text{muối}}{\text{axit}} = pK + \lg \frac{m_2}{m_1}$$

Với K là hằng số phân li gần đúng.

Sự chấp nhận tính gần đúng m_{H^+} chỉ được thoả mãn khi hằng số phân li có giá trị khoảng 10^{-4} hoặc nhỏ hơn. Nếu các giá trị của vế trái phương trình (2.13) được đặt trên một trục của tọa độ, còn lực ion được đặt ở trục kia rồi ngoại suy đồ thị



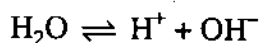
Hình 2.2. Hằng số phân li của axit axetic ở 25°C

tới độ loãng vô tận thì sẽ nhận được $-\lg K_a$ và từ đây sẽ xác định được hằng số phân li nhiệt động K_a của axit yếu. Hình 2.2 sẽ minh họa sự xác định hằng số phân li của axit axetic ở 25°C.

Trong thực tế tính toán người ta giữ tỉ số axit trên muối $\frac{m_1}{m_2}$ hằng định và gần bằng một đối với một dãy các thí nghiệm; còn lực ion thì được biến thiên nhờ các nồng độ NaCl khác nhau. Với cách làm này đối với axit axetic, hằng số phân li $\lg K_a$ (hình 2.2) bằng $-4,756$ tức là K_a bằng $1,754 \cdot 10^{-5}$ ở 25°C. So sánh giá trị K_a của axit axetic thu được từ phương pháp đo độ dẫn điện và phương pháp đo s.d.d thấy có sự khác nhau mà nguyên nhân là cách biểu thị nồng độ ở hai phương pháp là khác nhau; ở phép đo điện dẫn thành phần dung dịch là nồng độ mol / l, trong khi đó ở phép đo s.d.d, thành phần là nồng độ molal. Nếu K_C và K_m là hai hằng số phân li ứng với nồng độ mol / l và nồng độ molal thì $K_C = K_m \cdot \rho$ với ρ là khối lượng riêng của dung môi. Đối với nước ở 25°C, $\rho = 0,9971$. Với cách tính này thì K_C của axit axetic đo bằng phương pháp s.d.d sẽ là $1,749 \cdot 10^{-5}$ so với $1,753 \cdot 10^{-5}$ từ phương pháp điện dẫn.

2.4.2. Tích số ion của nước K_w

Đối với nước ta có cân bằng phân li:

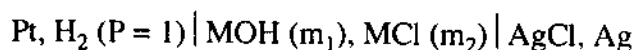


ứng với hằng số cân bằng K_w

$$K_w = \frac{a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}}$$

Phương pháp tốt nhất để xác định K_w bằng phương pháp đo s.d.đ là sử dụng một mạch không tải tương tự mạch dùng để xác định hằng số phân li ở 2.4.1.

Sức điện động của mạch:



với M là kim loại kiềm như Li, Na, K... là

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$$

vì $a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = K_w$; $a_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$ nên

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln K_w - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{OH}^-}} = E^0 - \frac{RT}{F} \ln K_w - \frac{RT}{F} \ln \frac{m_{\text{Cl}^-}}{m_{\text{OH}^-}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{\text{Cl}^-}}{\gamma_{\text{OH}^-}}$$

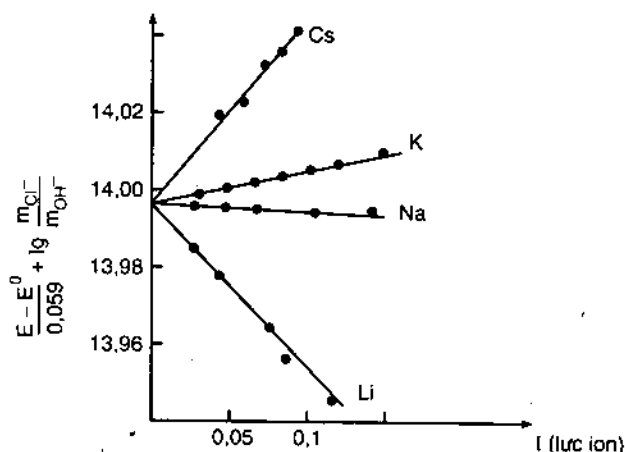
Sau khi biến đổi toán, phương trình trên có dạng

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{m_{\text{Cl}^-}}{m_{\text{OH}^-}} = -\frac{RT}{F} \ln K_w - \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{\text{Cl}^-}}{\gamma_{\text{OH}^-}}$$

Rút ra:

$$\frac{F(E - E^0)}{2,303RT} + \lg \frac{m_{\text{Cl}^-}}{m_{\text{OH}^-}} = -\lg K_w - \lg \frac{\gamma_{\text{Cl}^-}}{\gamma_{\text{OH}^-}} \quad (2.14)$$

Ở độ loãng vô tận, $\frac{\gamma_{\text{Cl}^-}}{\gamma_{\text{OH}^-}}$ bằng một và do đó vế phải của (2.14) trở thành $-\lg K_w$. Từ đây suy ra nếu ngoại suy đồ thị của sự phụ thuộc vế trái (đo E ở các giá trị khác nhau của nồng độ MCl và MOH; E^0 đã biết và bằng 0,2224 V) vào trục tung, tới gốc tọa độ, ta

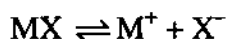


Hình 2.3. Xác định tích số ion của nước ở 25°C

sẽ nhận được giá trị của $-\lg K_w$. Kết quả thực nghiệm đối với K_w , ở 25°C có sự trùng hợp tốt bất ngờ đối với các kim loại M khác nhau như Cs, K, Na, Li: $-\lg K_w = 13,9965$, suy ra $K_w = 1,008 \cdot 10^{-14}$ ở 25°C . Hình (2.3) thể hiện kết quả ngoại suy đồ thị để xác định tích số ion của nước ở 25°C .

2.4.3. Tích số tan của chất ít tan

Xét cân bằng tan của chất ít tan MX:

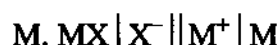


Hằng số cân bằng đối với cân bằng trên không gì khác là tích số tan T:

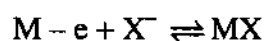
$$T = a_{\text{M}^+} \cdot a_{\text{X}^-} \quad (a_{\text{MX}} = 1)$$

Tích số tan T được xác định từ các thế điện cực chuẩn được chọn sao cho phản ứng tổng quát trong pin phù hợp với cân bằng tan đã cho ở trên.

Theo nguyên tắc này, pin thích hợp cho việc xác định tích số tan phải gồm một điện cực kim loại loại một, còn điện cực thứ hai sẽ là điện cực loại hai chứa chất ít tan cần xác định T, chẳng hạn pin có sơ đồ khái quát



Trên anốt có phản ứng:



Phương trình Nernst tương ứng:

$$\varphi_{\text{X}^-/\text{MX},\text{M}} = \varphi_{\text{X}^-/\text{MX},\text{M}}^0 - \frac{RT}{F} \ln \text{X}^-$$

Trên catốt có phản ứng



$$\varphi_{\text{M}^+/\text{M}} = \varphi_{\text{M}^+/\text{M}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{M}^+}$$

s.d.d E bằng $\varphi_p - \varphi_t$:

$$E = \left(\varphi_{\text{M}^+/\text{M}}^0 - \varphi_{\text{X}^-/\text{MX},\text{M}}^0 \right) + \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{M}^+} \cdot a_{\text{X}^-})$$

Khi có cân bằng, $E = 0$ suy ra :

$$\varphi_{M^+/M}^{\circ} - \varphi_{X^-/MX,M}^{\circ} = -\frac{RT}{F} \ln T_{MX}$$

và

$$T_{MX} = \exp \left\{ \frac{F}{RT} \left(\varphi_{X^-/MX,M}^{\circ} - \varphi_{M^+/M}^{\circ} \right) \right\} \quad (2.15)$$

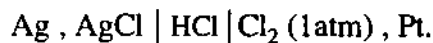
Áp dụng (2.15) cho trường hợp AgCl ở 25°C ta được :

$$T_{AgCl} = \exp \left\{ \frac{0,2224 - 0,7991}{0,059} \right\} \approx 10^{-10}$$

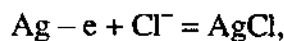
Tích số tan còn được xác định từ sự đo sđđ của một pin có sơ đồ nguyên tắc :



gồm một điện cực thuận nghịch với anion của chất ít tan và điện cực kia là điện cực loại hai chứa hợp chất ít tan khảo sát. Thí dụ xác định T_{AgCl} bằng sơ đồ :



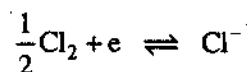
Trên anốt có phản ứng :



và

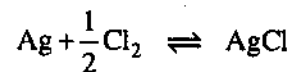
$$\varphi_{Cl^-/AgCl,Ag} = \varphi_{Cl^-/AgCl,Ag}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}.$$

Trên catốt :

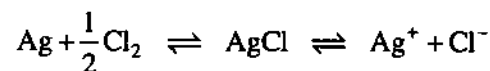


$$\varphi_{Cl^-/Cl_2} = \varphi_{Cl^-/Cl_2}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

Phản ứng tổng quát trong pin :



Vì AgCl nằm cân bằng với Ag^+ và Cl^- trong dung dịch bão hòa nên :



Do đó s.d.đ E của pin được viết :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln T_{AgCl}$$

với

$$E^0 = \varphi_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2}^0 - \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 1,358 - 0,799 = 0,559 \text{ V}$$

$$T_{\text{AgCl}} = \exp \left\{ \frac{F}{RT} (E^0 - E) \right\}$$

Ở 25°C, $E = 1,136 \text{ V}$ do đó :

$$T_{\text{AgCl}} = \exp \left\{ \frac{0,559 - 1,136}{0,059} \right\} = 1,78 \cdot 10^{-10}$$

Giá trị này phù hợp khá tốt với giá trị thu được từ sự đo độ tan theo phương pháp đo điện dẫn là $1,71 \cdot 10^{-10}$.

Tích số tan còn được xác định với mức độ chính xác kém hơn bằng cách sử dụng pin có sơ đồ nguyên tắc :



Từ giá trị sđđ E đo được, khi biết thế của điện cực calomel, sẽ suy ra thế của điện cực có chứa MX ít tan. Điện cực này thuận nghịch với cả cation M^+ và anion X^- , do đó phương trình Nernst được viết :

$$\varphi = \varphi_{\text{M}^+/\text{M}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{M}^+}$$

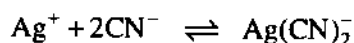
Từ đây tính được hoạt độ cation M^+ , một khi $\varphi_{\text{M}^+/\text{M}}^0$ đã biết và φ được biết từ giá trị E đo được và thế điện cực calomel.

Hoạt độ X^- trong dung dịch bão hòa MX được lấy gần đúng bằng hoạt độ ion trung bình của MX có nồng độ đã biết.

Tích số tan của MX sẽ được xác định bằng tích của hoạt độ a_{M^+} với a_{X^-} .

2.4.4. Hằng số cân bằng của phản ứng tạo phức

Xét sự tạo phức $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ từ Ag^+ và CN^- trong dung dịch nước. Cân bằng tạo phức ở nhiệt độ xác định được biểu thị bằng phương trình :



với hằng số cân bằng K' được cho bằng biểu thức :

$$K' = \frac{a_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-}}{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{CN}^-}^2}$$

Đại lượng $\frac{1}{K'}$ bằng K . K là hằng số không bền của phức bạc xianua.

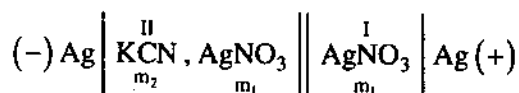
Từ biểu thức :

$$\frac{1}{K'} = K = \frac{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{CN}^-}^2}{a_{\text{Ag}(\text{CN}^-)_2}}$$

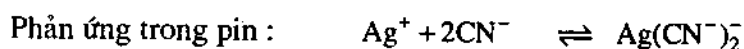
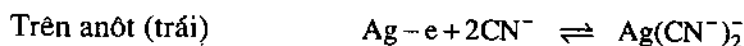
rút ra

$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{a_{\text{Ag}(\text{CN}^-)_2}}{a_{\text{CN}^-}^2} \cdot K$$

Để xác định hằng số không bền K từ biểu thức này, hãy sử dụng mạch có cầu muối dạng:



với m_1, m_2 là nồng độ molal ban đầu của các chất điện phân AgNO_3 và KCN sao cho $m_1 \ll m_2$.



Sức điện động có phương trình :

$$\begin{aligned} E &= \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+}^{\text{I}}}{a_{\text{Ag}^+}^{\text{II}}} \\ &= \frac{RT}{F} \ln \frac{m_1 \cdot \gamma_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{CN}^-}^2}{a_{\text{Ag}(\text{CN}^-)_2} \cdot K} \end{aligned}$$

Chấp nhận một cách gần đúng hệ số hoạt độ ion bằng hệ số hoạt độ ion trung bình của chất điện phân và toàn bộ ion bạc trong dd II đều tham gia hình thành phức, phương trình E được viết:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{m_1 \gamma_{\pm \text{AgNO}_3(\text{I})} \cdot m_2^2 \cdot \gamma_{\pm \text{KCN}}^2}{m_1 \gamma_{\pm \text{Ag}(\text{CN}^-)_2} \cdot K}$$

Trong sự gần đúng tiếp theo, lại giả định rằng

$$\gamma_{\pm \text{AgNO}_3} = \gamma_{\pm \text{KAg}(\text{CN})_2}$$

nên

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{m_2^2 \cdot \gamma_{\pm \text{KCN}}^2}{K} \quad (2.16)$$

Từ (2.16) hằng số không bền của phức $\text{Ag}(\text{CN}^-)_2$ được xác định khi đo được s.d.d E. Thực vậy với $\gamma_{\pm\text{KCN}} \approx 0,5$ khi $m_2 = 1 \text{ mol / kg}$ thì $E = 1,3276 \text{ V}$ tức là $1,3276 = 0,05773 \lg \frac{m_2^2 \gamma_{\pm\text{KCN}}^2}{K}$.

Từ đây suy ra $K = 2,5 \cdot 10^{-24}$

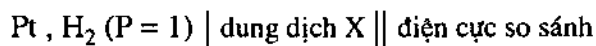
2.5. XÁC ĐỊNH pH BẰNG CÁC ĐIỆN CỰC CHỈ THỊ

Phép đo pH là phép đo cơ bản trong hoá học. Đó là cơ sở của sự kiểm soát một số lớn các quá trình sinh học và kỹ nghệ đồng thời sự đo pH là sự trợ giúp quan trọng của các thực nghiệm trong phòng thí nghiệm như chuẩn độ axit bazơ, tốc độ phản ứng...

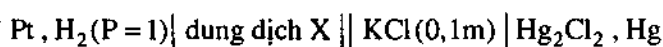
Về nguyên tắc phép đo pH rất đơn giản, dựa vào sự đo thế điện cực của một điện cực thuận nghịch với H^+ , được gọi là điện cực chỉ thị. Dưới đây ta sẽ xét sự đo pH bằng một số điện cực chỉ thị.

- Điện cực hiđro

Sơ đồ nguyên tắc của pin điện dựa vào đó pH được xác định qua sự đo sdd.



Điện cực so sánh hay được sử dụng là điện cực calomel 0,1 m, do đó sơ đồ đo trên trở thành :



Sdd E bằng :

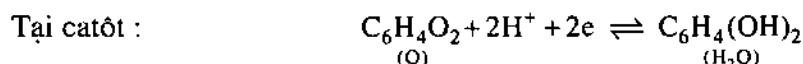
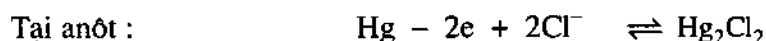
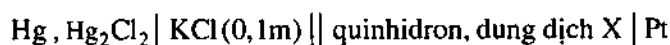
$$\begin{aligned} E &= \varphi_{\text{cal}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \\ &= \varphi_{\text{cal}} + 0,059 \text{pH} \quad (\text{ở } 25^\circ \text{C}) \\ \text{pH} &= \frac{E - \varphi_{\text{cal}}}{0,059} \end{aligned} \quad (2.17)$$

Điện cực chỉ thị hiđro được chế tạo từ một tấm (hoặc dây) platin được phủ (bằng điện phân dung dịch axit cloroplatinic có thêm chì axetat) muối đen platin, nhúng vào một dung dịch có pH cần xác định ; dung dịch này được bão hòa khí hiđro sạch ở áp suất khí quyển. Thế của điện cực hiđro dễ được lập lại.

- Điện cực quinhiđron

Việc đo pH bằng điện cực hiđro trong một số trường hợp gặp trở ngại do sự thay đổi thành phần dung dịch đo pH, mà nguyên nhân là khí hiđro hòa tan một phần vào lớp phủ

muối đen platin dưới dạng nguyên tử hidro và do đó gây ra phản ứng khử các chất trong dung dịch, khiến cho thế cân bằng không thiết lập được. Để khắc phục nhược điểm này của điện cực hidro, người ta sử dụng điện cực quinhidron (đã đề cập ở chương I) cũng có điện thế dễ lập lại và cân bằng điện cực nhanh chóng được thiết lập. Để đo pH bằng điện cực này người ta cũng sử dụng điện cực calomel 0,1m làm điện cực so sánh. Sơ đồ pin như sau :



Sức điện động

$$\begin{aligned} E &= \varphi_P - \varphi_T = \varphi_P - \varphi_{\text{cal}} \\ &= \varphi_P^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_Q \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} - \varphi_{\text{cal}} \end{aligned}$$

Từ đây thấy rằng thế của điện cực quinhidron phụ thuộc vào hoạt độ H^+ trong dung dịch. Để đo pH bằng điện cực này, dung dịch phải được bão hoà quinhidron (một hỗn hợp đồng mol của quinon và hidroquinon để tỉ số $a_Q / a_{\text{H}_2\text{O}}$ bằng một, khi ở 25°C).

$$E = \varphi_P^0 - 0,059\text{pH} - \varphi_{\text{cal}} \text{ và}$$

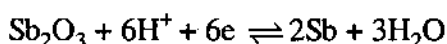
$$\text{pH} = \frac{\varphi_P^0 - \varphi_{\text{cal}} - E}{0,059} \quad (2.18)$$

Thế chuẩn của điện cực quinhidron phụ thuộc nhiệt độ:

$$\varphi_P^0 = 0,6994 + 0,00074 (t - 25)$$

Biết φ_P^0 , đo s.d.d E, ta tính được pH từ (2.18). Chỉ dùng điện cực quinhidron để đo pH tới 8. Trong dung dịch kiềm điện cực quinhidron cho kết quả đo pH kém chính xác do hidroquinon bị oxi trong dung dịch oxi hoá khiến cho tỉ số $\frac{a_Q}{a_{\text{H}_2\text{Q}}}$ không còn bằng đơn vị nữa.

- Điện cực antimon. Đó là một điện cực gồm antimon và oxit của nó. Phản ứng như sau:



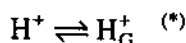
Phương trình Nernst tương ứng:

$$\varphi = \varphi_{\text{H}^+, \text{Sb}_2\text{O}_3 / \text{Sb}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$

hoặc
$$\varphi = \varphi_{\text{H}^+, \text{Sb}_2\text{O}_3 / \text{Sb}}^0 - 2,303 \frac{RT}{F} \text{pH}. \quad (2.19)$$

điện cực antimon được dùng để đo pH của dung dịch có pH biến thiên từ 2 đến 7. Trong môi trường có độ axit cao và kiềm cao thì sẽ không có sự phụ thuộc tuyến tính của điện thế vào độ pH do có sự thay đổi độ tan của Sb_2O_3 trong các môi trường đó.

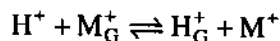
- Điện cực thủy tinh. Khác với những điện cực chỉ thị đã đề cập ở trên, theo đó các electron tham gia phản ứng điện cực, ở điện cực thủy tinh phản ứng điện cực xảy ra không có sự tham gia của electron mà chỉ có sự trao đổi các ion hydro giữa hai pha dung dịch và thủy tinh.



Vì điện tích của ion hydro tương ứng với điện lượng dương cơ bản nên sự chuyển ion hydro từ pha này sang pha khác sẽ tương đương với sự dịch chuyển của điện tích đơn vị, do đó trong phương trình thế của điện cực thủy tinh $n = 1$:

$$\varphi_G = \varphi_G^{o'} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_G^+}}$$

Trong phản ứng trao đổi giữa dung dịch và thủy tinh ngoài ion hydro còn có các ion kim loại kiềm (tham gia vào thành phần của thủy tinh) do đó phương trình trao đổi có dạng:



Tùy thuộc loại màng thủy tinh mà M^+ có thể là Li^+ , Na^+ hay các ion kim loại kiềm khác. Phương trình trao đổi trên được đặc trưng bằng một hằng số trao đổi K ở nhiệt độ xác định:

$$K = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{M}_G^+}}{a_{\text{H}_G^+} \cdot a_{\text{M}^+}}$$

Giá trị của K dao động trong khoảng 10^{-10} đến 10^{-14} ở nhiệt độ thường.

Giả thiết đối với một loại thủy tinh đã cho, tổng hoạt độ ion hydro và ion kim loại kiềm là một hằng số tức là:

$$a_{\text{H}_G^+} + a_{\text{M}_G^+} = a$$

thì biểu thức mới đối với hằng số trao đổi có thể được viết:

$$K = \frac{a_{\text{H}^+} (a - a_{\text{H}_G^+})}{a_{\text{H}_G^+} \cdot a_{\text{M}^+}}$$

Khi giải phương trình này đối với $\frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_G^+}}$, thu được $\frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_G^+}} = \frac{a_{\text{H}^+} + K \cdot a_{\text{M}^+}}{a}$

Đưa đại lượng $\frac{a_{H^+}}{a_{H_2^+}}$ từ phương trình này vào phương trình điện thế của điện cực thủy

tinh, ta được:

$$\varphi_G = \varphi_G^o + \frac{RT}{F} \ln \{a_{H^+} + K.a_{M^+}\} \quad (2.20)$$

Với
$$\varphi_G^o = \varphi_G^{o'} - \frac{RT}{F} \ln a$$

là thế chuẩn của điện cực thủy tinh. Trong dung dịch axit, trung tính và kiềm yếu (pH từ 10 đến 12), $a_{H^+} \gg K.a_{M^+}$. Khi đó phương trình thế của điện cực thủy tinh trở thành

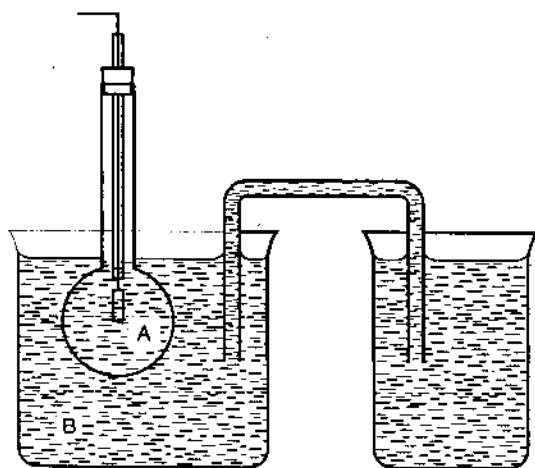
$$\varphi_G = \varphi_G^o + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

hay
$$\varphi_G = \varphi_G^o - 0,059 \text{pH} \text{ (ở } 25^\circ \text{C)} \quad (2.21)$$

Trường hợp $a_{H^+} \ll K.a_{M^+}$ (khu vực dung dịch kiềm (2.20) trở thành

$$\begin{aligned} \varphi_G &= \varphi_G^o + \frac{RT}{F} \ln K.a_{M^+} \\ &= \varphi_G^o + \frac{RT}{F} \ln K + \frac{RT}{F} \ln a_{M^+} \\ \varphi_G &= \varphi_G^* + \frac{RT}{F} \ln a_{M^+} \end{aligned} \quad (2.22)$$

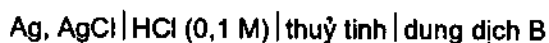
Với
$$\varphi_G^* = \varphi_G^o + \frac{RT}{F} \ln K$$



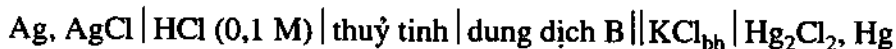
Hình 2.4. Điện cực thủy tinh

(2.22) cho thấy trong môi trường kiềm, thế của điện cực thủy tinh phụ thuộc hoạt độ ion kim loại kiềm, không phụ thuộc pH và như vậy điện cực thủy tinh là điện cực chọn lọc đối với cation kim loại kiềm.

Dạng đơn giản nhất của điện cực thủy tinh là một ống thủy tinh, đầu dưới gắn với một bầu thủy tinh rất mỏng (hình 2.4) có thành phần khoảng 72% SiO_2 , 22% Na_2O và 6% CaO . Loại thủy tinh này có điểm chảy tương đối thấp và khả năng dẫn điện cao. Bầu thủy tinh mỏng chứa một dung dịch A có nồng độ H^+ cố định, thường là dung dịch axit clohidric 0,1 M, và nhúng vào dung dịch này một điện cực kim loại, thường là điện cực bạc phủ bạc clorua. Nhúng điện cực thủy tinh này vào dung dịch B có pH cần xác định, ta đã có một hệ điện cực thủy tinh sau:



Thế của điện cực thủy tinh được đo so với một điện cực so sánh nào đó, chẳng hạn điện cực calomel làm thành một mạch điện hoá:



Vì điện trở của điện cực thủy tinh rất cao (từ 10 đến 100 triệu Ω (ohm)) nên để đo s.d.đ của mạch trên cần một thiết bị đo đặc biệt có điện trở vào rất cao. Nếu bầu thủy tinh chứa dung dịch có pH cố định là đồng nhất tức là mặt trong và mặt ngoài của bầu thủy tinh là như nhau thì từ (2.21) thế của hệ điện cực sẽ được xác định một cách đơn giản bằng hiệu pH của dung dịch ở hai phía của màng thủy tinh, không kể thế của điện cực bên trong dung dịch A, tức là điện cực Ag, AgCl. Điều này có thể dễ dàng được kiểm nghiệm khi đo s.d.đ của một pin điện trong đó dung dịch ở bên trong và bên ngoài màng thủy tinh là như nhau; điện cực so sánh cũng chính là điện cực Ag, AgCl nhúng vào dung dịch ở bên trong màng thủy tinh, nói một cách khác ta đo s.d.đ của mạch:



Nhìn vào mạch điện hoá trên, s.d.đ phải bằng không, song thực tế s.d.đ có giá trị vào khoảng $\pm 2\text{mV}$. Giá trị $\pm 2\text{mV}$ này đối với s.d.đ được gọi là thế bất đối xứng của điện cực thủy tinh. Nguyên nhân của sự xuất hiện thế bất đối xứng của điện cực thủy tinh là do những tính chất khác nhau của phía trong và phía ngoài của màng thủy tinh. Chính vì lí do này mà trước khi dùng điện cực thủy tinh làm điện cực chỉ thị để đo pH, cần phải chuẩn hóa điện cực bằng một loạt các dung dịch đệm có pH đã biết từ trước. Bằng cách này giá trị ϕ_G° trong phương trình (2.21) được xác định.

- Chuẩn độ điện thế

Một trong những ứng dụng thực tế quan trọng của thế điện cực là để xác định điểm tương đương của nhiều quá trình chuẩn độ. Chuẩn độ điện thế được sử dụng phổ biến hơn chuẩn độ điện dẫn trong việc nghiên cứu các dung dịch đục, có màu hoặc có độ loãng cao.

Một ưu điểm khác của chuẩn độ điện thế là có thể theo dõi toàn bộ quá trình chuẩn độ, điều này cho phép phát hiện những yếu tố gây nhiễu cũng như các phản ứng phụ trong suốt tiến trình chuẩn độ, điều mà các chất chỉ thị hoàn toàn bất lực. Để minh họa sự chuẩn độ điện thế hãy lấy thí dụ phản ứng kết tủa. Giả sử dung dịch muối tan MX (AgNO_3) được chuẩn độ bằng một muối khác, tan BA (KCl). Phản ứng xảy ra trong quá trình chuẩn độ là sự tạo ra muối khó tan MA (AgCl). Gọi C là nồng độ đầu (mol / l) của MX. Tại thời điểm bất kì trong quá trình chuẩn độ, lượng BA thêm vào MX là x mol / l. Tại thời điểm này, muối khó tan MA được hình thành có độ tan là y mol / l. Độ tan y thay đổi trong suốt tiến trình chuẩn độ vì nồng độ M^+ giảm đi khi thêm BA xuống dung dịch MX. Chấp nhận sự phân li hoàn toàn của MA thì tại bất kì thời điểm nào của sự chuẩn độ ta có:

$$C_{\text{M}^+} = C - x + y$$

Nồng độ A^- bằng: $C_{\text{A}^-} = y$

Vì sự có mặt của A^- trong dung dịch là do sự tan của MA. Vì dung dịch là bão hoà nên tích số tan của MA được viết (chấp nhận hệ số hoạt độ bằng đơn vị)

$$T_{\text{MA}} = C_{\text{M}^+} \cdot C_{\text{A}^-} = (C - x + y)y \quad (2.23)$$

Nếu nhúng điện cực kim loại M làm việc thuận nghịch với M^+ , vào dung dịch đem chuẩn độ MX thì trong suốt tiến trình chuẩn độ thế của điện cực sẽ là

$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi_{\text{M}^+/\text{M}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{M}^+} \\ &= \varphi_{\text{M}^+/\text{M}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln(C - x + y) \end{aligned} \quad (2.24)$$

Vì tích số tan T_{MA} đã biết từ trước, còn C và x được biết tại từng thời điểm của chuẩn độ, nên tính được y từ phương trình T_{MA} ở trên.

Một khi $(C - x + y)$ đã được xác định, ta tính được điện thế φ và như thế, ta sẽ có một dãy các giá trị φ trong suốt quá trình chuẩn độ. Tại điểm tương đương, kết thúc phản ứng, $C = x$. Khi đó φ trở thành

$$\varphi = \varphi_{\text{M}^+/\text{M}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln y \approx \varphi_{\text{M}^+/\text{M}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \sqrt{T_{\text{MA}}}$$

Khi sự chuẩn độ được tiếp tục ở ngoài điểm tương đương thì các giá trị của C_{A^-} trở thành $x - C + y$, trong khi đó nồng độ C_{M^+} là y, đó là vì dung dịch lúc này có dư A^- . Tích số tan sẽ là:

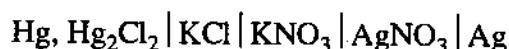
$$T_{\text{MA}} = (x - C + y).y$$

Phương trình Nernst đối với điện cực M^+ / M lúc này sẽ là:

$$\varphi = \varphi_{M^+ / M}^0 + \frac{RT}{nF} \ln y \quad (2.25)$$

Vì T_{MA} đã biết nên tính được y , từ đây xác định được điện thế φ .

Từ các phương trình (2.23), (2.24) và (2.25) ta tính được điện thế φ trong quá trình chuẩn độ từ lúc đầu cho tới lúc vượt qua điểm tương đương. Sự tính đối với φ cho thấy lúc ban đầu sự biến thiên của φ là từ từ song càng gần tới điểm tương đương có sự giảm đột ngột của φ . Đối với một độ tăng xác định của lượng chất chuẩn thêm vào, độ biến thiên của điện thế sẽ là cực đại tức là $\frac{d\varphi}{dx} = 0$ tại điểm tương đương hoặc $\frac{d^2\varphi}{dx^2} < 0$. Kết quả đặc sắc này cho thấy có thể xác định thực nghiệm điểm tương đương của phép chuẩn độ kết tủa bằng sự đo sức điện động của một pin điện có sơ đồ như:

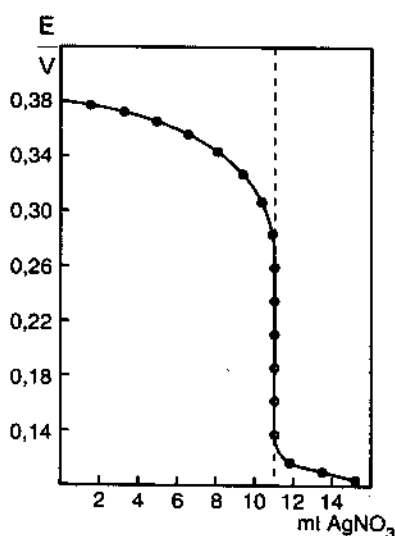


hoặc một cách khái quát

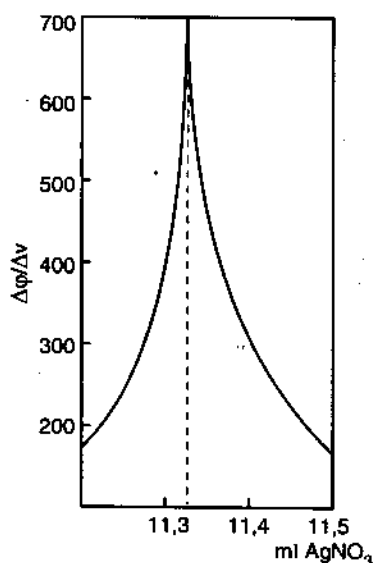


S.d.d E bằng:

$$E = \varphi_{M^+ / M}^0 + \frac{0,059}{n} \ln M^+ - \varphi_{Cal}$$



Hình 2.5. Đường cong chuẩn độ



Hình 2.6. Xác định điểm tương đương bằng cực đại trên đường cong chuẩn độ

Phương pháp chuẩn độ điện thế không những được sử dụng để xác định định lượng cation dựa trên nguyên tắc phản ứng kết tủa mà đặc biệt còn được dùng để xác định định lượng anion để cho các chất khó tan như các halogenua, xianua, tiocianat, photphat... Chẳng hạn trong phép chuẩn độ điện thế, lấy một thể tích xác định của dung dịch chứa anion phải xác định, nhúng vào đây một điện cực bạc- bạc clorua. Thế của điện cực này được đo so với một điện cực so sánh, thí dụ điện cực calomel. Ghi lại giá trị s.d.đ mỗi khi thêm một lượng xác định dung dịch AgNO_3 . Hình (2-5) minh họa đường cong chuẩn độ của 10 ml dung dịch NaCl nồng độ khoảng 0,1 N đối với dung dịch AgNO_3 0,1 N. Điện cực chỉ thị là điện cực bạc, điện cực so sánh là điện cực calomel.

Hình 2.6 minh họa phương pháp xác định điểm tương đương bằng cực đại trên đường cong của hệ tọa độ $\frac{\Delta\varphi}{\Delta v} - v$, vì $\frac{d\varphi}{dx} \approx \frac{\Delta\varphi}{\Delta v}$ với Δv là biến thiên thể tích dung dịch AgNO_3 thêm vào dung dịch NaCl trong quá trình chuẩn độ. Từ hình vẽ thấy rằng cực đại ứng với $v = 11,35$ ml.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

2.1. Nêu nguyên tắc điện hoá dựa vào đó để xác định các đại lượng nhiệt động lực đặc trưng cho phản ứng hoá học như ΔG , ΔH , ΔS .

2.2. ΔH của phản ứng hoá học xác định bằng phương pháp điện hoá học có phải là hiệu ứng nhiệt của phản ứng hoá học diễn ra trong pin điện không? Vì sao? Làm thế nào để xác định thực nghiệm lượng nhiệt trao đổi giữa môi trường và pin đang làm việc?

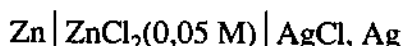
2.3. Nêu nguyên tắc theo đó, độ tan của muối khó tan, pH của dung dịch, hệ số hoạt độ ion được xác định bằng phương pháp điện hoá.

2.4. Cho biết điện cực chỉ thị nào thích hợp cho việc xác định độ tan của AgBr , Ag_2CrO_4 , $\text{Sb}(\text{OH})_3$?

2.5. Những nghiên cứu gần đây nhất nhằm đưa các khí hiđrocacbon vào sử dụng trong pin nhiên liệu. Hãy tính lượng nhiệt cực đại, lượng công cực đại, lượng công điện cực đại thu được trong sự oxi hoá butan ở 25°C dưới áp suất 1 atm.

ĐS: 2877; 2738 và 2746 kJ / mol

2.6. Sức điện động của pin



ở 25°C bằng 1,015 V. Hệ số nhiệt độ của s.đ.đ bằng $-0,000492 \text{ V.K}^{-1}$. Viết phản ứng trong pin và tính $\Delta G, \Delta H, \Delta S$ của phản ứng ở 25°C.

ĐS: $-196 \text{ kJ/mol}; -224 \text{ kJ/mol}; -95 \text{ J/K}$.

2.7. Cho pin



cùng với các dữ kiện:

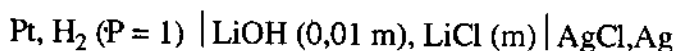
$m / \text{mol.kg}^{-1}$	0,009	0,014	0,025	0,055
E_{298} / Von	0,4695	0,4478	0,4196	0,3812

Xác định a) Thế chuẩn của điện cực bạc – bạc clorua ở 25°C.

b) Hệ số hoạt độ ion trung bình của HCl ở nồng độ 0,02 m.

ĐS: 0,2225 V; 0,875

2.8. Đối với pin



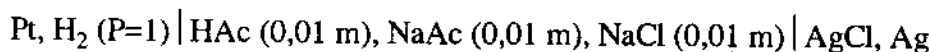
Harned và Copson đã thu được kết quả đo dưới đây

$m / \text{mol.kg}^{-1}$	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2
E_{298} / Von	1,0498	1,0318	1,0076	0,9888	0,9696

Xác định tích số ion của nước ở 25°C biết rằng thế chuẩn của điện cực bạc – bạc clorua ở 25°C bằng 0,2225 V.

ĐS: $1,01.10^{-14}$

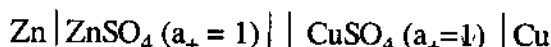
2.9. Ở 25°C, s.đ.đ của pin



bằng 0,622 V. Thế chuẩn của điện cực bạc – bạc clorua ở 25°C bằng 0,2225 V. Xác định hằng số phân li nhiệt động của axit axêtic ở 25°C.

ĐS $1,77.10^{-5}$

2.10. Cho pin



Sử dụng bảng thế điện cực, tính s.đ.đ chuẩn E° , ΔG° của phản ứng trong pin, hằng số cân bằng của phản ứng. Tìm tỉ số hoạt độ hai chất điện phân khi pin ngừng phát điện năng.

ĐS: 1,1 V; - 212 kJ / mol; $1,9 \cdot 10^{37}$;

2.11. Hoạt độ, hệ số hoạt độ cũng như s.đ.đ và thế điện cực chuẩn có thể được xác định từ sự đo s.đ.đ của một pin thích hợp. Đối với chất điện phân 1.1 ở 25°C, thuyết Debye Huckel được viết

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509\sqrt{m} + B$$

Hãy chứng tỏ rằng trong giai đoạn đo hệ số hoạt độ, đồ thị của $E^+ = 0,1183 \lg m - 0,0602\sqrt{m}$ phụ thuộc m là một đường thẳng có độ dốc là - 0,1183 V và gốc tung độ là E^0 (E là s.đ.đ của pin $\text{Pt, H}_2 (P = 1) | \text{HCl} (m) | \text{AgCl, Ag}$).

Một khi E^0 đã xác định được, đo E cho phép tính hệ số hoạt độ.

Dưới đây ghi lại giá trị E của pin trên ở các nồng độ m khác nhau:

m / mol.kg ⁻¹	0,1238	0,02562	0,009138	0,005619	0,003215
E / mV	341,99	418,24	468,60	492,57	520,53

Xác định E^0 của pin, φ^0 của điện cực bạc – bạc clorua

ĐS: 0,2223 V; 0,2223 V.

2.12. Đối với pin ở bài toán 2.11, s.đ.đ đo được ở 25°C và khi HCl có m = 0,1 là 0,3524 V.

a) Xác định hoạt độ của HCl và hệ số hoạt độ ion trung bình HCl ở nồng độ đã cho.

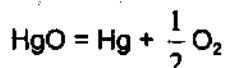
b) Xác định pH của dung dịch HCl

ĐS: 0,0796; 0,7957; 1,1

2.13. Ở 25°C, s.đ.đ chuẩn E^0 của pin $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 | \text{PbSO}_4 | \text{Pb}$ bằng 0,4085 V. S.đ.đ của pin đã cho bằng 0,595 V khi m của ZnSO_4 là 0,001 mol.kg⁻¹. Xác định $\gamma_{\pm}$ của ZnSO_4 ở nồng độ đã cho rồi so với giá trị tính theo Debye Huckel

ĐS :0,703; 0,744

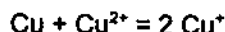
2.14. S.đ.đ chuẩn của pin $\text{Pt, H}_2 | \text{NaOH} | \text{HgO, Hg}$ ở 25°C bằng 0,926 V, ΔG^0 trong sự hình thành nước là - 237,2 kJ / mol. Tính hằng số cân bằng ở 25°C đối với phản ứng



ĐS: $6 \cdot 10^{-11}$

2.15. S.đ.đ của pin $\text{Pt, H}_2 (P = 1) | \text{HCl} (0,01 \text{ m}) | \text{AgCl, Ag}$ ở 25°C bằng 0,4645 V. Thế chuẩn của điện cực phải bằng 0,2225 V. Tính pH của dung dịch HCl 0,01 mol.kg⁻¹. So kết quả nhận được với kết quả tính pH dựa vào định luật giới hạn của Debye Huckel.

2.16. Ở 25 °C thế chuẩn của điện cực $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ bằng 0,337 V. Sau khi cân bằng của phản ứng

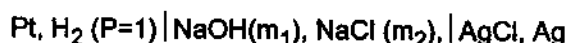


được thiết lập, tỉ số $\frac{C_{\text{Cu}^{2+}}}{C_{\text{Cu}^+}^2} = 1,7 \cdot 10^6$

Tính thế chuẩn của điện cực Cu^+ / Cu ở 25°C

ĐS: 0,521

2.17. a) Chứng tỏ rằng s.đ.đ của pin



được xác định bằng biểu thức

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{K_w \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{OH}^-}}$$

với K_w là tích số ion của nước.

b) Dưới đây là các kết quả đo ở 25°C đối với $m_1 = 0,01 \text{ mol.kg}^{-1}$

E / Von	1,0495	1,0324	1,0089	0,991	0,973
$m_2 / \text{mol.kg}^{-1}$	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2

Tính K_w nếu $\varphi_{\text{AgCl}}^0 = 0,2224 \text{ V}$. Làm thế nào để có thể xác định φ_{AgCl}^0 ?

2.18. Độ tan của bạc sunfat ở 25°C bằng 0,027 mol / l. Tính tích số tan nhiệt động của bạc sunfat (có sử dụng định luật giới hạn Debye Huckel). Biết thế chuẩn của điện cực Ag^+ / Ag là 0,799 V. Tính thế chuẩn của điện cực $\text{SO}_4^{2-} / \text{Ag}_2\text{SO}_4, \text{Ag}$.

ĐS $1,06 \cdot 10^{-5}$; 0,652 V

2.19. Người ta tiến hành chuẩn độ điện thế 25 ml KCN bằng dung dịch AgNO_3 0,1 N. Phép chuẩn độ có sử dụng điện cực bạc làm điện cực chỉ thị và điện cực calomel làm điện cực so sánh. Kết quả thực nghiệm được ghi lại dưới đây:

$v / \text{ml AgNO}_3$	E / V	v / ml	E / V
2,20	0,55	21,50	0,343
11,70	0,481	21,75	0,309

$v / \text{ml AgNO}_3$	E / V	v / ml	E / V
15,50	0,445	21,95	0,259
18,00	0,422	22,15	0,187
19,60	0,392	22,35	- 0,255
20,90	0,363	22,55	- 0,319

Vẽ đồ thị của sự phụ thuộc E vào v và ΔE vào Δv ở gần điểm tương đương từ đó xác định nồng độ dung dịch KCN.

2.20. Người ta chuẩn độ điện thế 10 ml dung dịch NaCl 0,1 N bằng dung dịch AgNO_3 có cùng nồng độ. Kết quả dưới đây ghi lại giá trị của s.đ.đ E phụ thuộc lượng AgNO_3 thêm vào.

$v_{\text{AgNO}_3} / \text{ml}$	E / mV	$v_{\text{AgNO}_3} / \text{ml}$	E / mV
0,1	114	11,35	277
5,0	130	11,40	303
10	168	11,50	328
11	202	12,00	364
11,10	210	13	389
11,30	250		

Vẽ đồ thị của s.đ.đ E phụ thuộc thể tích v / ml của AgNO_3 . Xác định thể tích AgNO_3 tại điểm tương đương.

Vẽ đồ thị $\frac{\Delta E}{\Delta v}$ phụ thuộc v_{AgNO_3} từ đó xác định điểm tương đương.

2.21. Pin điện hình thành từ điện cực thủy tinh sau :

$\text{Pt} \mid \text{Quinhidron, đệm pH} = 4 \parallel \text{thủy tinh} \parallel \text{đệm pH} = 7,63, \text{Quinhidron} \mid \text{Pt}$

có s.đ.đ $E = - 0,2265V$ ở 25°C . Tính thế bất đối xứng của điện cực thủy tinh.

ĐS : 0,01233V

Chương 3

ĐỘNG HỌC CÁC PHẢN ỨNG ĐIỆN HÓA

MỤC TIÊU

Học xong chương này, sinh viên có khả năng :

1. Phân biệt các đặc trưng cơ bản của quá trình điện cực không cân bằng so với các quá trình cân bằng trên điện cực.
2. Mô tả được hiện tượng phân cực, nguyên nhân phân cực.
3. Phân biệt được sự phân cực hóa học với sự phân cực nồng độ.
4. Nắm được mối liên hệ giữa tốc độ quá trình điện cực với thế điện cực và với hệ số chuyển.
5. Tính được mật độ dòng anôt và catôt.
6. Định nghĩa được quá thế trên điện cực, mật độ dòng trao đổi.
7. Thiết lập được phương trình Volmer – Butler đối với mật độ dòng.
8. Thiết lập các phương trình giới hạn của phương trình Volmer–Butler đối với các trường hợp riêng khi quá thế nhỏ hơn 10 mV và khi quá thế lớn hơn 100 mV.
9. Phân biệt điện cực phân cực lí tưởng với điện cực không phân cực lí tưởng.
10. Mô tả được sự phân cực khuếch tán và lớp khuếch tán Nernst, thiết lập được biểu thức mật độ dòng khuếch tán và mật độ dòng khuếch tán giới hạn.
11. Nêu được cơ sở của phương pháp cực phổ trong hóa học phân tích.
12. Nêu được cơ sở của các phương pháp nghiên cứu thực nghiệm các quá trình điện cực.
13. Nêu được cơ sở của thuyết lượng tử về các phản ứng điện hóa.

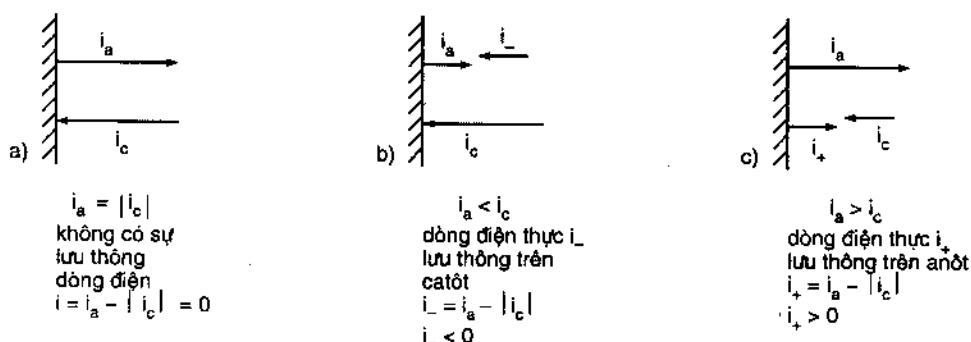
3.1. NHỮNG ĐẶC TRƯNG CỦA QUÁ TRÌNH ĐIỆN CỰC KHÔNG CÂN BẰNG

• Khác với trạng thái cân bằng trên điện cực cũng như trên toàn mạch điện hoá, ở đó không có dòng điện lưu thông ($I = 0$), đối với hệ điện hoá không cân bằng luôn luôn có một dòng điện lưu thông ($I \neq 0$). Nếu hệ điện hoá là một nguồn điện năng được nối với một thiết bị tiêu thụ điện thì điện áp của hệ bao giờ cũng nhỏ hơn sức điện động của hệ ($V < E$); còn nếu hệ điện hoá làm việc theo chế độ điện phân tức là dùng nguồn điện năng từ bên ngoài để gây ra sự biến đổi chất trên điện cực thì $V > E$. Như vậy, công suất của nguồn tiêu thụ điện năng sẽ nhỏ hơn công suất cực đại tính theo lý thuyết ($I.V < I.E$). Trong sự điện phân, trái lại, công suất tiêu thụ $I.V$ lại lớn hơn công suất lý thuyết $I.E$ ($I.V > I.E$). Nếu hệ điện hoá cân bằng là một điện cực thì tốc độ oxi hóa anốt theo một chiều nào đó sẽ bằng tốc độ khử catốt theo chiều ngược lại và bằng dòng trao đổi

$$i_o : i_a = |i_c| = i_o$$

(mật độ dòng i bằng cường độ dòng điện I lưu thông quy về một đơn vị bề mặt phân chia pha). Trạng thái không cân bằng trên điện cực được đặc trưng bằng sự khác nhau về mật độ dòng anốt và catốt: $i_a \neq |i_c| \neq i_o$.

Đối với một điện cực đã cho khi tốc độ oxi hoá anốt lớn hơn tốc độ khử catốt theo chiều ngược lại thì hiệu $i_a - |i_c| = i_+$ ($i_+ > 0$) với i_+ là tốc độ thực, đo được trên anốt. Ngược lại nếu tốc độ oxi hoá anốt nhỏ hơn tốc độ khử catốt thì hiệu $i_a - |i_c| = i_-$ ($i_- < 0$) với i_- là tốc độ thực đo được trên catốt. Hình (3.1) minh họa tốc độ thành phần và tốc độ thực của điện cực ở hai trạng thái cân bằng và không cân bằng:



Hình 3.1. Mật độ dòng thực và mật độ dòng thành phần ở trạng thái cân bằng (a) và không cân bằng: (b) dòng catốt; (c) dòng anốt

• Do trạng thái không cân bằng của hệ điện hoá (điện cực hoặc pin điện) mà phản ứng hoá học trong hệ diễn ra theo một chiều ưu tiên, điều này đã làm cho lượng chất của điện cực và thành phần của lớp dung dịch sát điện cực thay đổi so với trạng thái cân bằng.

- Thế của điện cực khi có dòng điện lưu thông φ_i không bằng thế điện cực cân bằng $\varphi_{i=0}$ tính theo phương trình Nernst. Độ lớn của điện thế φ_i không tính được bằng các phương trình rút ra từ nhiệt động lực học và nói chung ngoài các yếu tố phụ thuộc như bản chất của hệ điện hoá, nhiệt độ, áp suất, φ_i còn phụ thuộc cường độ dòng điện lưu thông.

- Tại trạng thái dừng của quá trình điện cực không cân bằng, độ lớn của điện thế không cân bằng φ_i không đổi theo thời gian do đó điện thế φ_i cũng được gọi là thế dừng.

- Đối với hệ điện hoá không cân bằng, giữa cường độ (hay mật độ) dòng điện lưu thông và tốc độ các quá trình hoá học xảy ra trong hệ; giữa cường độ (mật độ) dòng điện lưu thông và độ lớn của s.d.d hay thế điện cực luôn luôn có mối quan hệ hàm số.

3.2. ĐẶC TRƯNG PHÂN CỰC CỦA HỆ ĐIỆN HOÁ KHÔNG CÂN BẰNG

3.2.1. Sự phân cực của hệ điện hoá và s.d.d phân cực

Từ phần trước ta đã biết rằng một hệ điện hoá dù đóng vai trò một nguồn điện năng hoặc một bình điện phân thì khi có dòng điện lưu thông, điện áp V và s.d.d E không bằng nhau (V là hiệu điện thế đo được ở hai điện cực của hệ điện hoá khi có dòng điện lưu thông; E là hiệu điện thế của hệ ở trạng thái cân bằng tại đó không có dòng điện lưu thông, $I = 0$). Thực nghiệm cho thấy nếu hệ điện hoá không cân bằng làm việc theo chế độ điện phân thì:

$$V = E + \sum RI + E_p \quad (3.1)$$

Nếu hệ điện hóa cung cấp điện năng cho bên ngoài thì :

$$V = E + \sum RI - E_p \quad (3.2)$$

với $\sum RI$ là tổng độ sụt thế ohm của dung dịch và điện cực ; E_p là sức điện động phân cực. Nếu gọi $\Delta\varphi_a$ và $\Delta\varphi_c$ là độ biến thiên của các thế điện cực ứng với anốt và catốt khi có dòng điện lưu thông thì tổng đại số hai đại lượng này là sdd phân cực của E_p :

$$E_p = \Delta\varphi_a + \Delta\varphi_c \quad (3.3)$$

Từ (3 - 1) và (3 - 2), một cách khái quát, ta có :

$$\begin{aligned} |V - E| &= \sum RI + E_p \\ &= \sum RI + \varphi_a + \varphi_c \end{aligned} \quad (3.4)$$

Như thế trị tuyệt đối của hiệu điện áp và sdd gồm ba hợp phần : tổng độ sụt thế ohm $\sum RI$ và độ biến thiên của các thế điện cực ứng với quá trình anốt và catốt khi có dòng điện lưu thông $\Delta\varphi_a$ và $\Delta\varphi_c$. Nguyên nhân của sự xuất hiện s.d.d phân cực E_p là sự lưu

thông của một dòng điện mật độ i qua các điện cực. Độ lớn của E_p phụ thuộc vào độ lớn của mật độ dòng i . Hãy khảo sát ảnh hưởng của mật độ dòng i tới E_p , tức là tới từng độ biến thiên thế điện cực $\Delta\varphi$.

3.2.2. Sự phân cực điện cực

Khi có dòng điện mật độ i lưu thông trên điện cực thì hệ điện hoá (điện cực) chuyển từ trạng thái cân bằng (được đặc trưng bằng thế điện cực tính theo Nernst) sang trạng thái không cân bằng được đặc trưng bằng thế điện cực φ_i . Người ta gọi sự chênh lệch của thế điện cực cân bằng $\varphi_{i=0}$ đối với một điện cực qua đó có dòng điện lưu thông là sự phân cực điện cực, và độ lớn của sự chênh lệch này là độ phân cực điện cực π

$$\pi = \varphi_i - \varphi_{i=0}$$

Độ phân cực điện cực (trên đó chỉ xảy ra một phản ứng) còn được gọi là quá thế do đó (3.5) được viết ở dạng

$$\eta = \varphi_i - \varphi_{i=0} \quad (3.6)$$

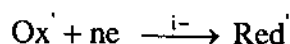
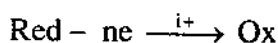
ở đây $\varphi_{i=0}$ hoàn toàn được tính dựa vào phương trình Nernst được rút ra từ nhiệt động lực điện hoá. Quá thế η và φ_i là hàm của mật độ điện i . Đường cong mô tả mối quan hệ hàm số giữa điện thế φ_i hoặc quá thế η vào mật độ dòng i được gọi là đường cong phân cực. Sự ghi lại đường cong phân cực, cho đến nay vẫn được xem là một trong những phương pháp nghiên cứu động học các quá trình điện cực không thể thiếu nếu muốn đi sâu vào lĩnh vực động học điện hoá.

Từ (3.6) thấy rằng khi thế cân bằng $\varphi_{i=0}$ chuyển dịch về phía dương hơn tức là $\varphi_i > \varphi_{i=0}$ thì quá thế có dấu dương ($\eta > 0$), đó là quá thế anốt, khi thế cân bằng $\varphi_{i=0}$ chuyển dịch sang phía âm hơn tức là $\varphi_i < \varphi_{i=0}$, thì quá thế sẽ mang dấu âm ($\eta < 0$), đó là quá thế catốt.

Trường hợp hệ điện hoá là một pin điện cung cấp điện năng cho bên ngoài thì tại catốt xảy ra phản ứng khử: $Ox + ne \longrightarrow Red$ với tốc độ i_-

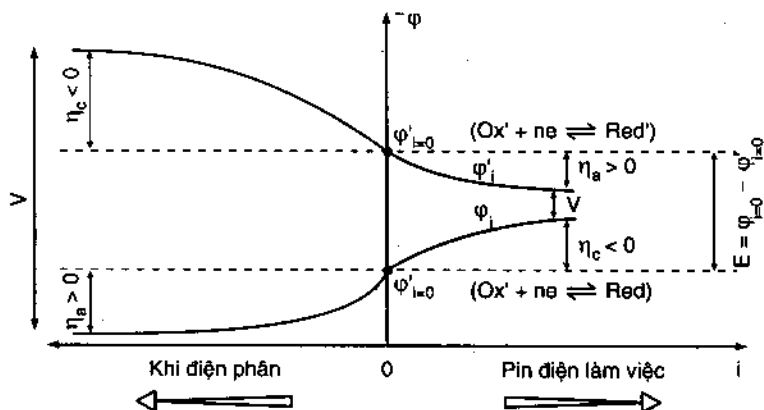
Trong khi đó tại anốt có quá trình oxi hoá: $Red - ne \longrightarrow Ox$ với tốc độ i_+

Nếu pin làm việc theo chế độ điện phân bằng nguồn điện bên ngoài thì các quá trình sẽ ngược lại tức là



Như thế, anốt của pin điện sẽ là catốt của bình điện phân và catốt của pin điện sẽ là anốt của bình điện phân; Tóm lại có sự đổi dấu ở các điện cực của hệ điện hoá. Hình 3.2

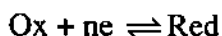
mô tả sự biến thiên của thế điện cực phụ thuộc mật độ dòng đối với hệ điện hoá làm việc như một nguồn điện năng và làm việc theo chế độ điện phân.



Hình 3.2 Sự biến thiên thế điện cực phụ thuộc mật độ dòng theo hai chế độ làm việc (nguồn điện năng-bên phải và điện phân-bên trái) của hệ điện hóa.

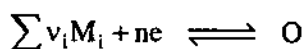
3.3. TỐC ĐỘ CỦA PHẢN ỨNG ĐIỆN HÓA

Hãy xét một phản ứng xảy ra trên bề mặt điện cực :



Phản ứng trên là một phản ứng điện hoá vì để có thể thực hiện được phản ứng thì phải có sự chuyển n electron từ pha dẫn điện electron (kim loại, bán dẫn) sang pha dẫn điện ion (dung dịch lỏng chất điện phân) hoặc ngược lại. Vì sự chuyển điện tích xảy ra trên ranh giới phân chia pha có bản chất khác nhau nên phản ứng điện hoá thuộc hệ phản ứng dị thể.

Giả sử phản ứng điện hoá được biểu thị bằng một phương trình phản ứng khái quát:



Ở đây hệ số hợp thức v_i được tính là dương đối với chất tham gia phản ứng và âm đối với sản phẩm phản ứng. Giống như động hoá học cổ điển, tốc độ phản ứng đã cho được xác định bằng hệ thức:

$$v = -\frac{1}{v_i} \frac{dN_i}{dt}$$

Ở đây $\frac{dN_i}{dt}$ là biến thiên số mol chất M_i quy về đơn vị thời gian và đơn vị diện tích bề mặt điện cực. Do sự chuyển n electron khi thực hiện phản ứng điện hoá nên tốc độ v cũng tỉ lệ với số mol electron, do đó:

$$v = -\frac{1}{n} \frac{dN_e}{dt}$$

với $\frac{dN_e}{dt}$ là số mol electron tham gia phản ứng điện hoá trong khoảng thời gian dt và quy về đơn vị diện tích bề mặt điện cực. Vì $\frac{dN_e}{dt}$ tỉ lệ với mật độ dòng i nên biểu thức v trở thành:

$$v = -\frac{1}{nF} \cdot i$$

Theo quy ước của Liên đoàn quốc tế về Hoá học lí thuyết và ứng dụng thì mật độ dòng i được tính là dương nếu phản ứng điện hoá là một sự oxi hoá và âm nếu là phản ứng khử, do đó:

$$i_a = nFv_{Ox}$$

$$i_c = -nFv_{Red}$$

Vì cả hai quá trình oxi hoá và khử diễn ra ngược chiều nhau và trên cùng một điện cực nên mật độ dòng tổng hợp i sẽ bằng:

$$i = i_a + i_c = nF(v_{Ox} - v_{Red}).$$

Từ mối quan hệ mật độ dòng i và tốc độ phản ứng v đã thiết lập, ta thấy rằng mật độ i tỉ lệ thuận với tốc độ v , do đó hoàn toàn có thể dùng mật độ dòng i để biểu thị tốc độ của phản ứng điện hoá.

Khác với động học ở đó tốc độ tỉ lệ với nồng độ chất tham gia phản ứng thông qua hằng số tốc độ k là hàm của nhiệt độ, áp suất; ở động học điện hoá, tốc độ phản ứng còn phụ thuộc một tham số phụ trợ, đó là thế điện cực. Một cách khái quát tốc độ v của phản ứng điện hoá được biểu thị bằng phương trình.

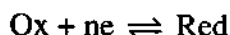
$$v = k_{(T, P, \varphi)} \cdot f(C_i)$$

Ở đây $f(C_i)$ là một hàm của nồng độ chất phản ứng M_i , và thường được viết dưới dạng tích của nồng độ C_i của các chất tham gia phản ứng với lũy thừa ω_i là bậc riêng của mỗi chất M_i $f(C_i) = \prod_{C_i}^{\omega_i} \cdot k_{(T, P, \varphi)}$ là hằng số tốc độ phản ứng điện hoá.

Các quá trình điện cực bao giờ cũng là những quá trình động vì các electron không ngừng được tải đi theo hai hướng. Khi điện cực ở trạng thái cân bằng, sự tải electron vẫn tiếp diễn với tốc độ bằng nhau theo hai hướng ngược nhau nên kết cục không có sự tải thực nào xảy ra. Khi quá trình điện cực là không cân bằng thì sự tải electron theo một hướng là ưu tiên và kết quả là sẽ có một dòng thực của electron lưu thông trên điện cực. Dòng electron này hoặc sẽ hướng từ bề mặt điện cực tới dung dịch (kèm theo sự khử trên catốt), hoặc từ dung dịch tới điện cực (kèm theo sự oxi hoá trên anốt). Để một ion có thể tham gia vào sự tải điện tích trên điện cực thì sau khi tới được bản Helmholtz ngoài của lớp kép phải có sự khử hydrat hay sonvat để trở thành một ion trần trụi rồi ion này mới vượt qua lớp kép để tới bản Helmholtz trong rất gần bề mặt điện cực, tại đây dạng oxi hoá sẽ tiếp nhận

electron từ điện cực để thực hiện phản ứng khử. Cũng tương tự, một chất khử đã có sẵn ở bản Helmholtz trong của lớp kép phải rời bỏ bản này để điện chuyển vào lòng dung dịch. Ở cả hai quá trình khử và oxi hoá này, các ion phải vượt qua hàng rào điện năng của lớp điện kép; muốn vậy chúng phải được hoạt hoá.

Đối với phản ứng điện cực được viết dưới dạng khái quát:



tốc độ v của quá trình có dạng phù hợp với quy luật động học dị thể bậc một: $v = k' \cdot C_{\text{Ox}}$

Ở đây v biểu thị lượng chất hình thành trong đơn vị thời gian và đơn vị diện tích bề mặt ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ hoặc $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$); C_{Ox} là nồng độ chất oxi hoá biểu thị ra $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ hoặc $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$... k' là hằng số tốc độ của phản ứng hoá học được cho bằng phương trình arhenius quen thuộc:

$$k' = A \cdot \exp \frac{-E_a}{RT}$$

Vì phản ứng điện hoá có liên quan đến sự chuyển điện tích qua lớp điện kép nên ngoài hàng rào năng lượng biểu thị qua E_a còn phải có thêm hàng rào điện năng do sự có mặt của điện thế ϕ giữa điện cực và dung dịch; do đó hằng số tốc độ chuyển điện tích bây giờ có dạng

$$k = A \cdot \exp \frac{-(E_a + nF\phi)}{RT} \quad (3.7)$$

Phản ứng điện cực là một phản ứng hai chiều trong đó có một chiều ưu tiên, đó là chiều khử hoặc chiều oxi hoá. Phần điện năng $nF\phi$ sẽ khác nhau đối với quá trình khử và oxi hoá. Hãy xét quá trình khử trên catốt đối với chất oxi hoá Ox. Để quá trình xảy ra dễ dàng thì phần điện năng gây bởi điện trường lớp kép tạo thuận lợi cho chất oxi hoá tiếp nhận electron từ điện cực sẽ là $\alpha nF\phi$, khi đó từ 3.7 hằng số tốc độ khử có dạng

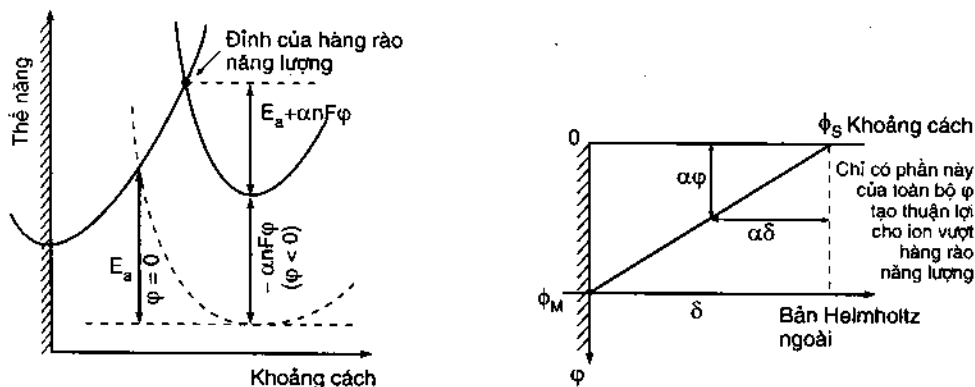
$$k_- = k'_- \exp \left(\frac{-\alpha nF\phi}{RT} \right) \quad (3.8)$$

α là hệ số chuyển có giá trị giữa 0 và 1 và thường bằng $\frac{1}{2}$ do tính đối xứng của hàng rào năng lượng, chính vì lẽ này mà α còn gọi là hệ số đối xứng.

Một cách tương tự đối với sự oxi hoá của chất khử Red, theo chiều ngược lại, hằng số tốc độ có dạng

$$k_+ = k'_+ \exp \frac{(1 - \alpha)nF\phi}{RT} \quad (3.9)$$

Hình 3.3 minh hoạ giản đồ thế năng trong sự khử catôt với điện thế âm (tạo thuận lợi cho quá trình chuyển điện tích qua lớp kép).



Hình 3.3. Giản đồ thế năng của quá trình khử

(đường chấm chấm --- không có điện trường do $\phi = 0$). Không phải toàn bộ điện thế ϕ mà chỉ có $\alpha \phi$ giúp cho chất Ox đạt tới đỉnh hàng rào thế năng.)

Với các giá trị của hằng số tốc độ phản ứng điện hoá được cho bằng các phương trình (3.8) hoặc (3.9), tốc độ phản ứng khử catôt và phản ứng oxi hoá anôt sẽ có dạng

$$\begin{aligned} v_{\text{Ox}} &= k_+ \cdot C_{\text{Red}} \text{ (tốc độ oxi hoá anôt)} \\ &= k_+ \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF\phi}{RT} \right] \cdot C_{\text{Red}} \\ v_{\text{Red}} &= k_- \exp \left[\frac{-\alpha nF\phi}{RT} \right] \cdot C_{\text{Ox}} \text{ (tốc độ khử catôt)} \end{aligned}$$

3.4. CƠ CHẾ CỦA PHẢN ỨNG ĐIỆN HOÁ

3.4.1. Các giai đoạn phản ứng

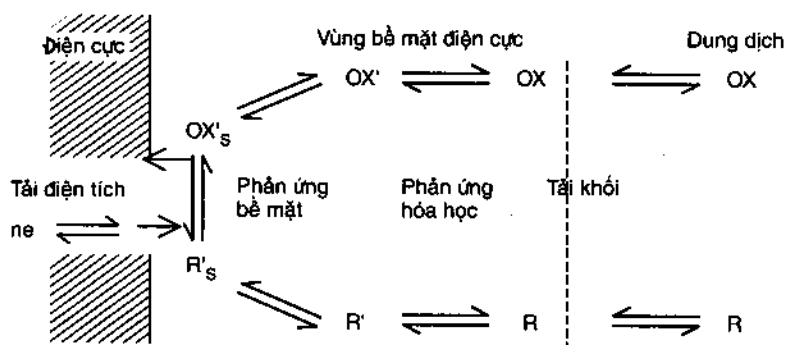
Quá trình diễn biến của phản ứng điện hoá bao gồm nhiều giai đoạn. Một cách tổng quát, các giai đoạn này được tập hợp trên sơ đồ sau (hình 3.4).

Cũng như phản ứng hoá học, các phản ứng điện hoá là sự nối tiếp các giai đoạn sơ cấp, đó là giai đoạn:

- Tải khối: sự tải khối là sự chuyển chất giữa lòng dung dịch và bề mặt điện cực (sự tải chất tới bề mặt điện cực, các sản phẩm thoát khỏi bề mặt điện cực).

Người ta phân biệt ba cách chuyển chất trong dung dịch:

– Sự điện chuyển: sự di chuyển các ion dưới tác dụng của điện trường khi có một gradien điện thế



Hình 3.4. Các giai đoạn của phản ứng điện hoá

– Sự khuếch tán: sự di chuyển chất từ nơi có nồng độ cao tới nơi có nồng độ thấp hơn. Sự khuếch tán chất được thực hiện dưới tác dụng của một gradien hoá thế. Do thực hiện phản ứng điện hoá mà nồng độ các chất không như nhau ở bề mặt điện cực và dung dịch.

– Sự đối lưu: sự di chuyển chất gây bởi các hiện tượng ngoài sự điện chuyển và sự khuếch tán, được gộp chung dưới cái tên *đối lưu*. Sự đối lưu có thể có nguyên nhân là gradien nhiệt độ, áp suất ... Sự khuấy cơ học dung dịch là quan trọng nhất.

- Sự tải điện tích : sự tải electron, ion qua lớp kép tới bề mặt điện cực.
- Các phản ứng hóa học như sự khử hydrat, sự tạo phức, sự trao đổi proton ... có thể xảy ra trước hoặc sau sự tải electron.
- Các phản ứng bề mặt như sự hấp phụ, sự khử hấp phụ hoặc sự tăng trưởng các tinh thể.

Như vậy những hiện tượng có bản chất khác nhau có thể cản trở sự tiến triển của hệ dưới tác dụng của một sự phân cực điện cực, và hạn chế tốc độ của phản ứng điện hoá trong toàn bộ. Đó là sự phân cực nồng độ khi sự giới hạn là do sự tải khối; sự phân cực hoạt hoá khi sự giới hạn là do sự phóng điện – ion hoá. Trong một số trường hợp còn có sự phân cực điện trở gắn liền với sự sụt thế ohm trong dung dịch.

3.4.2. Cơ chế

Cũng như động hoá học, tốc độ phản ứng toàn bộ phải được tính từ các quy luật tốc độ của các giai đoạn sơ cấp. Những giai đoạn này phải được phép về mặt nhiệt động lực và đáp ứng các tiêu chí sau:

– Mỗi giai đoạn sơ cấp chỉ có một số ít các liên kết hoá học bị phá vỡ hay hình thành, hoặc chỉ có sự tải của một số ít electron.

- Có thể vận dụng nguyên lí trạng thái dừng như đối với động hoá học.
- Đối với phản ứng phức tạp là kết quả của các phản ứng nối tiếp, giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng trong toàn bộ được gọi là giai đoạn quyết định về mặt động học, hoặc một cách ngắn gọn là giai đoạn giới hạn.

3.5. ĐỘNG HỌC CỦA SỰ CHUYỂN ĐIỆN TÍCH. QUÁ THỂ HOẠT HOÁ. PHƯƠNG TRÌNH VOLMER-BUTLER

Ở đây chúng ta quan tâm tới tốc độ chuyển điện tích (electron hoặc ion) qua ranh giới pha điện cực / dung dịch. Giai đoạn chuyển điện tích mang đặc trưng điện hoá thực thụ.

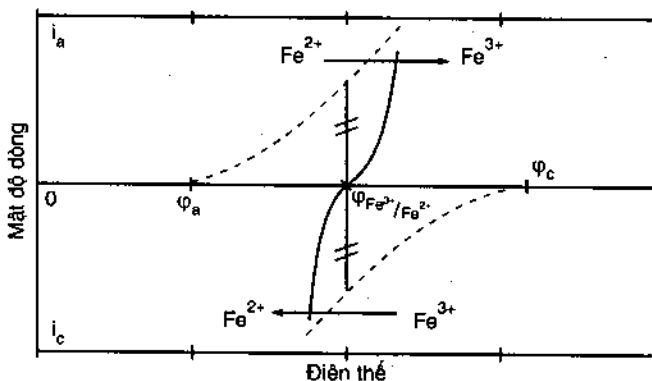
Ngày nay người ta đã chứng tỏ được rằng giai đoạn phóng điện - ion hóa của bất kì quá trình điện cực nào cũng diễn biến với một tốc độ hữu hạn. Về mặt thực nghiệm, để đạt được điều này người ta phải tạo ra các điều kiện sao cho các giai đoạn khác, ngoài giai đoạn chuyển điện tích, không phải là giai đoạn giới hạn, do đó thuyết về sự chuyển điện tích qua ranh giới pha còn được gọi là thuyết phóng điện chậm.

3.5.1. Mô tả hiện tượng

Từ dáng điệu của đường cong phân cực (đường cong trong hệ tọa độ mật độ dòng - điện thế) hệ điện hoá được chia thành hệ nhanh và hệ chậm.

- Hệ nhanh. Xét hệ điện hoá gồm một điện cực platin nhúng vào dung dịch Fe^{2+} , Fe^{3+} . Khi không có dòng điện lưu thông, điện cực có điện thế cân bằng $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ được tính bằng phương trình Nernst. Nếu đặt một điện thế $\varphi > \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$, trên điện cực có một dòng điện (dòng anốt) tương đối mạnh lưu thông, ngay cả khi $(\varphi - \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}})$ nhỏ. Hoàn toàn tương tự, khi $\varphi < \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$, một dòng điện (catốt) cường độ tương đối lớn lưu thông, ngay cả khi quá thế nhỏ. Ở cả hai trường hợp, trên điện cực platin có một dòng điện mạnh lưu thông ngay cả khi điện thế φ ít khác với điện thế cân bằng $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$, điều này cho thấy tốc độ chuyển electron trên platin là cao. Hệ điện hoá đang xét thuộc hệ nhanh. Hiện tượng cường độ dòng lưu thông trên điện cực là cao có thể được phân tích như sau. Trong dung dịch chỉ chứa hầu hết là Fe^{2+} , điện thế cân bằng sẽ là φ_a nhỏ hơn điện thế cân bằng $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ đã xét ở trên. Khi đặt vào điện cực một điện thế $\varphi > \varphi_a$ thì chỉ gây ra được sự oxi hoá Fe^{2+} (đường cong chấm chấm anốt trên hình vẽ 3.5).

Trường hợp dung dịch chỉ chứa hầu hết là Fe^{3+} , điện thế sẽ là $\varphi_C > \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$. Khi đặt một điện thế $\varphi < \varphi_C$ vào điện cực thì đã gây ra sự khử Fe^{3+} (đường cong chấm chấm catốt).

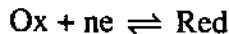


Hình 3.5. Đường cong phân cực trong hệ nhanh

Khi trộn hai ion Fe^{2+} và Fe^{3+} vào nhau thì đường cong phân cực tổng hợp nhận được (đường liền nét trên hình 3.5) sẽ là sự tổ hợp của hai đường cong thành phần (các đường chấm chấm).

$$i = i_a + i_c$$

Đối với các hệ nhanh sẽ tồn tại một miền điện thế theo đó hai phản ứng điện hoá ngược chiều nhau xảy ra đồng thời với tốc độ ngang nhau

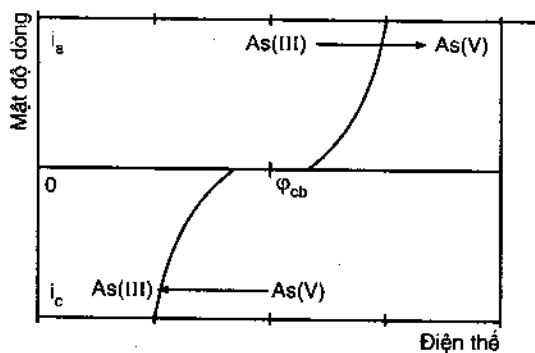


Tại điện thế cân bằng $\varphi_{\text{Ox/Red}}$, mật độ dòng bằng không ($i = 0$) do đó

$$i_{a,0} = i_{c,0} = i_0$$

Đối với hệ nhanh, dòng trao đổi i_0 biến thiên từ 10^{-3} đến 1 A/dm^2

- Hệ chậm



Hình 3.6. Đường cong phân cực của hệ chậm

Xét cặp oxi hoá – khử $\text{As(V)} / \text{As(III)}$ trong môi trường axit. Đối với cặp này điện thế cân bằng là φ_{cb} . Nếu đặt vào điện cực platin nhúng vào dung dịch một điện thế φ cao hơn

φ_{Cb} ($\varphi > \varphi_{Cb}$); cường độ dòng lưu thông vẫn gần như bằng không chừng nào chưa đạt một điện thế rất khác với điện thế cân bằng (xem hình 3.6).

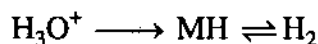
Tương tự, để quan sát được cường độ dòng điện của sự khử As (V) thì điện thế catốt phải khác xa điện thế cân bằng. Một hệ điện hoá như vậy là hệ chậm. Sở dĩ phải đặt vào điện cực một điện thế khác xa điện thế cân bằng vì các phản ứng điện hoá xảy ra chậm. Trái với hệ nhanh, ở hệ chậm không tồn tại miền điện thế để hai phản ứng điện hoá ngược nhau xảy ra đồng thời. Dòng trao đổi i_0 rất nhỏ ($i_0 < 10^{-6}$ A / dm²). Từ đây suy ra, điện cực platin nhúng vào dung dịch As (V) / As (III) không có điện thế xác định. φ_{Cb} được xác định từ sự tính nhiệt động lực và không đo được.

Cần lưu ý rằng một cặp oxi hoá – khử có thể là hệ nhanh đối với một điện cực song là hệ chậm đối với điện cực khác. Thí dụ đối với cặp H^+ / H_2 . Với điện cực platin, $i_0 = 10^{-3}$ A / cm²; với điện cực thủy ngân $i = 10^{-12,3}$ A / cm². Với ba giai đoạn sơ cấp và bốn cơ chế có thể có, thực nghiệm cho thấy:

- Với platin và rôđi (M): giai đoạn giới hạn là sự khuếch tán khí hiđrô vào dung dịch



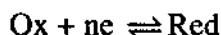
- Với thủy ngân và chì (M): giai đoạn giới hạn là sự phóng điện của proton



Các điện cực loại một và loại hai là các hệ nhanh. Các cặp oxi hoá – khử thuộc hệ chậm thì có nhiều hơn. Điển hình là cặp oxi hoá – khử có chứa oxi, thí dụ cặp AsO_4^{3-} / AsO_3^{3-} ; cặp O_2 / H_2O , không phụ thuộc bản chất kim loại làm điện cực.

3.5.2. Phương trình Volmer–Butler đối với sự phóng điện – ion hoá

Nếu quá trình điện cực được giới hạn bởi giai đoạn phóng điện – ion hoá thì đối với dạng khái quát của phản ứng điện cực.



ta có biểu thức tốc độ i :

$$i = i_a - |i_c| \text{ với:}$$

$$i_a = nFv_{Ox}$$

$$= nFk'_+ \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF\varphi}{RT} \right] \cdot C_{Red} \quad (3.10)$$

và

$$|i_c| = nFv_{Red}$$

$$= nFk'_- \exp \left[\frac{-\alpha nF\varphi}{RT} \right] \cdot C_{Ox} \quad (3.11)$$

Khi $i_a = |i_c| = i_0$ thì điện thế φ trong các phương trình (3.10) và (3.11) trở thành điện thế cân bằng φ_{cb} được tính theo phương trình Nernst (φ là điện thế khi có sự lưu thông dòng điện trên điện cực). Do đó từ (3.10) và (3.11) ta có

$$i_0 = nFk'_+ \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF\varphi_{cb}}{RT}\right] C_{Red} = nFk'_- \exp\left[\frac{-\alpha nF\varphi_{cb}}{RT}\right] C_{Ox}$$

Vì $\eta = \varphi - \varphi_{cb}$ nên từ (3.10) và (3.11) rút ra

$$i_a = i_0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right]$$

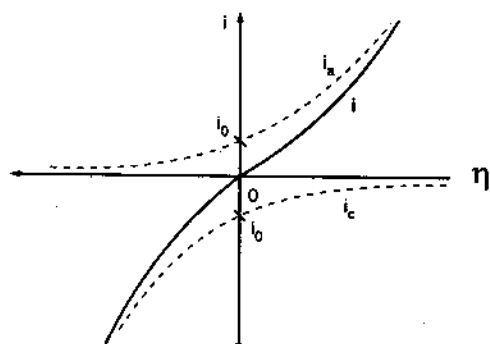
và

$$|i_c| = i_0 \exp\left[\frac{-\alpha nF\eta}{RT}\right]$$

Tốc độ của quá trình chuyển điện tích i , bây giờ sẽ bằng

$$i = i_0 \left\{ \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right] - \exp\left[\frac{-\alpha nF\eta}{RT}\right] \right\} \quad (3.12)$$

Phương trình (3.12) mô tả sự phụ thuộc của mật độ dòng i vào quá thế hoạt hoá η và là phương trình cơ bản động học của sự chuyển điện tích. Phương trình (3.12) được gọi là phương trình Volmer–Butler. Sự biểu diễn đồ thị của phương trình Volmer – Butler cho ta các đường cong phân cực ứng với các thành phần anốt, catốt cũng như đường cong phân cực tổng hợp (hình 3.7).



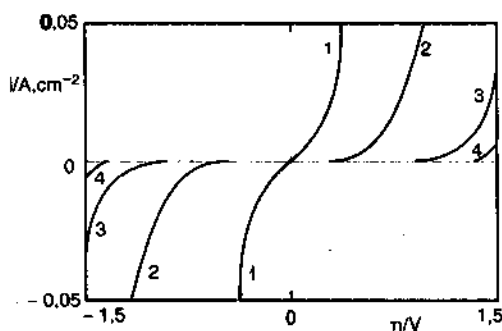
Hình 3.7. Các đường cong phân cực anốt và catốt (đường chấm chấm). Đường cong phân cực tổng hợp i (đường liền nét)

- Một số hệ quả của phương trình Volmer–Butler.

Khi quá thế hoạt hoá η bằng không (trạng thái cân bằng của điện cực) thì không có dòng điện lưu thông ($i = 0$), từ phương trình Volmer–Butler, ta thấy lại phương trình Nernst đối với thế điện cực cân bằng

$$\varphi_{cb} = \varphi_{cb}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$

– Từ phương trình Volmer – Butler có thể xây dựng các đường cong phân cực ứng với các giá trị khác nhau của dòng trao đổi và từ đây sẽ thấy lại một cách định lượng những khái niệm đã được đưa ra một cách định tính trong phần mô tả hiện tượng ở mục 3.5.1.



Hình 3.8. Các đường cong phân cực Volmer – Butler tại các giá trị i_0 khác nhau (1) 10^{-3} ; (2) 10^{-5} ; (3) 10^{-7} ; (4) 10^{-9}

Hình 3.8 biểu thị các đường cong dòng – thế của một cặp Ox / Red theo phương trình Volmer – Butler với các tham số $n = 1$; $\alpha = 0,5$; $T = 298$ và $i_0 / \text{A.cm}^{-2}$ là 10^{-3} ; 10^{-5} ; 10^{-7} ; 10^{-9} ứng với các đường cong 1–2–3–4. Từ hình vẽ suy ra nếu dòng trao đổi có giá trị rất lớn thì quá thế η thực tế là bằng không, không phụ thuộc độ lớn của dòng điện lưu thông, đây là trường hợp của điện cực không phân cực. Trái lại nếu dòng trao đổi có giá trị nhỏ thì điện cực sẽ bị phân cực: phải đặt một quá thế khá lớn vào điện cực thì mới có được một dòng điện có cường độ đáng kể. Bảng 3.1, ghi lại các giá trị của dòng trao đổi i_0 đối với cặp H^+ / H_2 và một số cặp oxi hoá-khử khác theo thứ tự giảm dần.

Bảng 3.1. Dòng trao đổi $i_0 / \text{A.cm}^{-2}$

Cặp H^+ / H_2				Những cặp Redox khác		
Kim loại	$-\lg i_0$	Kim loại	$-\lg i_0$	Kim loại	Ox / Red	$-\lg i_0$
Pd	3	Fe	7	Pd	$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	2,2
Pt	3,1	Sn	9	Pt	$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	2,6
Rh	3,6	Cd	10,8	Pt	$\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$	4,4
Ni	5,2	Mn	10,9	Cu	$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	4,7
Au	5,4	Pb	12	Zn	$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	4,7
Cu	6	Hg	12,3	Fe	$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	8
				Pt	$\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$	11

- Một số trường hợp giới hạn khi vận dụng phương trình Volmer – Butler.

Như vừa đề cập ở trên, phương trình cơ bản của sự phóng điện – ion hóa biểu thị sự phụ thuộc lẫn nhau của hai đại lượng mật độ dòng và quá thế hoạt hóa. Mật độ dòng này có độ lớn phụ thuộc vào hai yếu tố, đó là dòng trao đổi và cấu trúc lớp kép. Dòng trao đổi lại thay đổi khá nhiều tùy theo từng loại điện cực, chẳng hạn, i_0 của $N_3^-, N_2/Pt$ bằng 10^{-76} A.cm⁻² trong khi đó đối với Hg^{2+} , Hg / Pt thì i_0 bằng 10^{10} A.cm⁻² tức lớn hơn 86 lần. Để làm sáng tỏ phương trình Volmer – Butler hãy xét hai trường hợp giới hạn :

- Trường hợp khi quá thế hoạt hoá có giá trị khá nhỏ ($\eta << \frac{RT}{nF}$) khoảng 10 mV.

Phương trình Volmer-Butler sẽ có dạng đơn giản hơn khi khai triển hàm mũ ($e^x \approx 1 + x$):

$$i \approx i_0 \left\{ \left[1 + \frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \right] - \left[1 - \frac{\alpha nF\eta}{RT} \right] \right\}$$

$$i \approx i_0 \frac{nF\eta}{RT} \quad (3.13)$$

hoặc
$$\eta = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{i}{i_0} \quad (3.14)$$

Các phương trình (3.13) và (3.14) cho thấy khi quá thế có giá trị nhỏ thì mật độ dòng tỉ lệ thuận với quá thế. Nếu gọi đại lượng $\frac{RT}{nFi_0} = R_p$ thì (3.14) có dạng

$$\eta = R_p \cdot i \quad (3.15)$$

(3.15) biểu thị mối quan hệ tuyến tính của quá thế vào dòng, tương tự như nội dung của định luật Ohm đối với vật dẫn loại một, do đó R_p được gọi là điện trở phân cực và như vậy ranh giới pha điện cực / dung dịch được xem như là một thứ vật dẫn loại một.

Từ (3.14), thấy rằng tại một mật độ dòng i đã cho, dòng trao đổi i_0 càng lớn thì độ phân cực điện cực càng nhỏ. Tại giới hạn khi $i_0 \rightarrow \infty$ thì $\eta \rightarrow 0$, điện cực nào đáp ứng điều kiện này được gọi là điện cực không phân cực lí tưởng. Những điện cực so sánh được chế tạo dựa trên cơ sở của những hệ có dòng trao đổi lớn.

Thí dụ: – Đối với điện cực H^+ / H_2 , Pt, dòng trao đổi bằng 0,79 mA /cm². Tính cường độ dòng trên điện cực chuẩn có diện tích 5 cm² khi điện thế đặt vào điện cực là 5 mV; cho $t^\circ C = 25$ và $a_{H^+} = 1$.

Giải: Ở điều kiện đã cho về nhiệt độ và hoạt độ proton điện thế cân bằng Nernst bằng không, do đó 5 mV là quá thế. Đưa giá trị này vào phương trình (3.13) và lưu ý rằng $\frac{RT}{F} = 25,68 \text{ mV}$; $n = 1$ ứng với phương trình phản ứng khử proton $\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2$

$$i = -0,79 \text{ mA.cm}^{-2} \times \left(\frac{5 \text{ mV}}{25,68 \text{ mV}} \right) = -0,154 \text{ mA.cm}^{-2}$$

$$I = |i| \times s = 0,154 \times 5 = 0,77 \text{ mA.}$$

Chú ý:

- Giá trị âm của i chứng tỏ dòng electron xuất phát từ điện cực, hướng về phía dung dịch chứa H^+ .
- $\frac{\alpha \eta F}{RT} = 0,097 \ll 1$ chứng tỏ giả thiết sự gần đúng tuyến tính là đúng.

Những điện cực có $i_o \rightarrow 0$ được gọi là điện cực phân cực lí tưởng. Điện cực giọt thủy ngân trong phương pháp đo điện mao quản thuộc loại điện cực này.

– Trường hợp quá thế hoạt hoá có giá trị lớn ($\frac{RT}{nF} \ll \eta$) khoảng 100 mV trở lên (quá thế dương và âm), một trong hai số hạng mũ có thể được bỏ qua:

+ Nếu $\eta = \eta_a > 0$ thì

$$i = i_a \approx i_o \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF\eta_a}{RT} \right] \text{ hoặc}$$

$$\eta_a = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln i - \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln i_o \quad (3.16)$$

+ Nếu $\eta = \eta_c < 0$ thì

$$i \approx i_c = -i_o \exp \left[\frac{-\alpha n F \eta_c}{RT} \right] \text{ hoặc}$$

$$\eta_c = \frac{RT}{-\alpha n F} \ln i + \frac{RT}{\alpha n F} \ln i_o \quad (3.17)$$

Từ hai phương trình quá thế anốt (η_a) và quá thế catốt (η_c) ở trên ta có hai phương trình tuyến tính của Tafel:

$$\eta_a = a + b \lg i \quad (3.18)$$

với

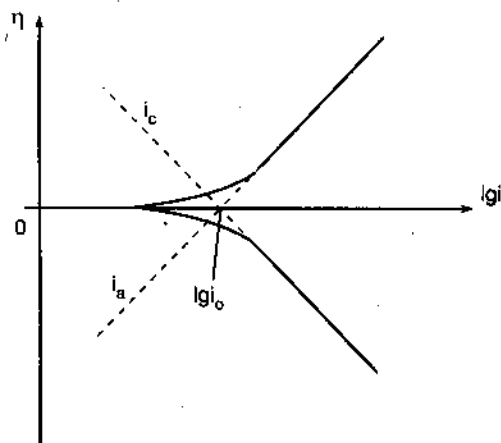
$$b = \frac{2,303RT}{(1-\alpha)nF} = \frac{0,059}{(1-\alpha)n}$$

và $a = -b \lg i_0$

$$\eta_c = a' + b' \lg i \quad (3.19)$$

với $b' = -2,303 \frac{RT}{\alpha nF} = -\frac{0,059}{\alpha n}$

và $a' = -b' \lg i_0$



Hình 3.9. Đường cong phân cực của sự chuyển điện tích khi $\alpha = 0,5$

Như vậy khi quá thế khá lớn dù mang dấu dương hay âm thì quá thế sẽ phụ thuộc tuyến tính vào logarit của mật độ dòng. Phương trình tuyến tính này mang tên Tafel khi ông nghiên cứu thực nghiệm sự phóng điện của H_3O^+ từ dung dịch H_2SO_4 loãng trên điện cực platin.

Hình (3.9) biểu thị đường phân cực Tafel đối với $\alpha = \frac{1}{2}$. Đường biểu diễn làm xuất hiện hai nhánh phân cực anốt và catốt. Các nhánh này sẽ trở thành những đoạn thẳng khi quá thế có giá trị đủ lớn. Bằng ngoại suy đồ thị các đoạn Tafel đối với quá trình anốt và catốt ta nhận được dòng trao đổi hai đoạn thẳng sẽ cắt nhau tại trục

hoành tại điểm $\lg i_0$. Từ độ dốc của hai nhánh anốt và catốt ta còn xác định được hệ số chuyển α .

Thí dụ: – Những dữ kiện thực nghiệm dưới đây, thu được đối với điện cực $Fe^{3+}, Fe^{2+} / Pt$ ở $25^\circ C$:

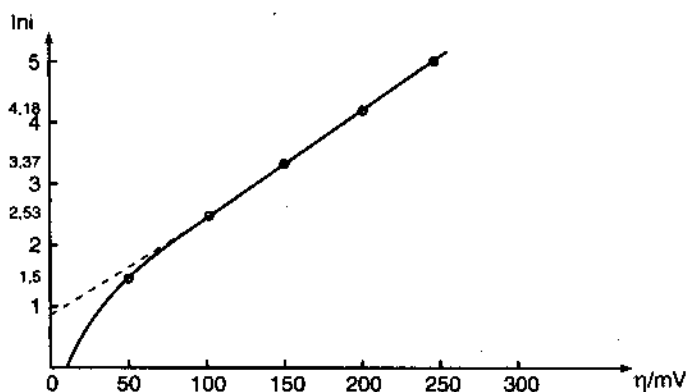
η/mV	50	100	150	200	250
I / mA	8,8	25	58	131	298

Xác định mật độ dòng trao đổi và hệ số chuyển đối với quá trình điện cực (cho biết diện tích điện cực Pt bằng 2 cm^2).

Giải. Sử dụng phương trình Tafel. Vẽ đồ thị $\ln i$ phụ thuộc η . Sự phóng điện $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$ đòi hỏi một electron chuyển qua lớp kép, sẽ là giai đoạn giới hạn.

Lập bảng:

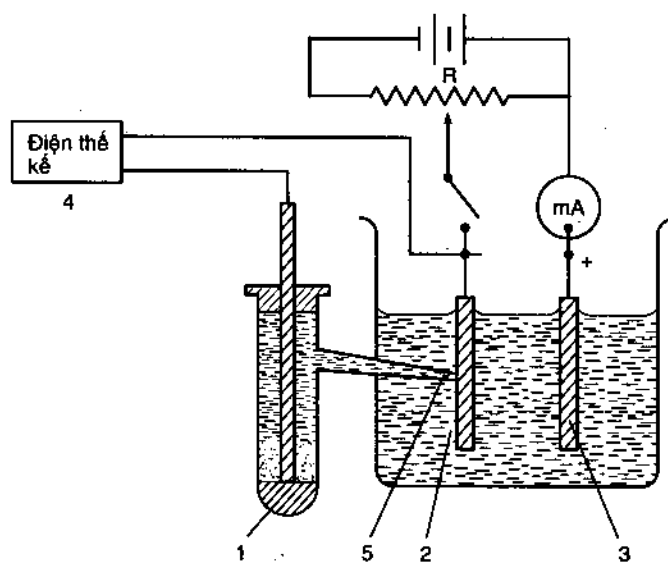
η/mV	50	100	150	200	250
$I/\text{mA.cm}^{-2}$	4,4	12,5	29	65,6	149
$\ln i$	1,5	2,53	3,37	4,18	5



Hình 3.10. Đường thẳng Tafel đối với hệ $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

Hình 3.10 cho thấy ở miền quá thế cao, đường biểu diễn $\ln i$ phụ thuộc η là một đường thẳng. Ở miền $\eta < 150 \text{ mV}$, đường Tafel không thẳng. Sự ngoại suy đường thẳng tới gốc toạ độ cho giá trị trục tung bằng 0,916, đó là giá trị của $\ln i_0$, suy ra $i_0 = 2,5 \text{ mA / cm}^2$. Đường thẳng có độ dốc bằng 0,0163; đó là giá trị của $\frac{(1-\alpha).F}{RT} = 0,063 \text{ mV}$, suy ra $\alpha = 0,58$.

Để xây dựng giản đồ Tafel cần biết hai tham số quá thế và mật độ dòng. Để xác định thực nghiệm hai đại lượng này người ta sử dụng một thiết bị ba điện cực như hình vẽ 3-11.



Hình 3.11. Thiết bị đo quá thế

1. Điện cực so sánh; 2. Điện cực làm việc; 3. Đối cực; 4. Điện thế kế; 5. Mao quản Luggin.

Trên sơ đồ thiết bị, điện cực làm việc là điện cực trên đó người ta nghiên cứu quá trình điện hoá. Dòng điện tới hoặc đi khỏi điện cực làm việc, được kiểm tra qua nguồn điện ngoài. Nếu S là diện tích điện cực và I là cường độ dòng thì mật độ dòng $i = \frac{I}{S}$. Thế của điện cực làm việc được đo so với một điện cực so sánh, thường là điện cực calomel. Nhờ điện thế kế, điện cực làm việc và điện cực so sánh được đặt vào trạng thái cân bằng, như thế sẽ không có dòng điện tổng hợp nào lưu thông qua phần này của mạch. Khi cường độ dòng thay đổi thì làm cho điện thế của điện cực làm việc thay đổi theo. Bằng điện thế kế xác định được giá trị mới của điện thế so với điện cực so sánh.

Để đo quá thế bằng hệ ba điện cực, người ta nối điện cực so sánh với điện cực làm việc bằng mao quản Luggin để tiêu giảm độ sụt thế ohmic. Hình 3.10 cho thấy có sự phù hợp tuyến tính tốt giữa η và $\ln i$, từ đây hai đại lượng quan trọng là i_0 và α được xác định, cho phép nhìn nhận đúng đắn về cấu trúc lớp kép. Bảng 3.2 ghi lại một vài trị số của hai đại lượng α và i_0 đối với các phản ứng điện hoá khác nhau trên một số kim loại khác nhau được dùng làm điện cực.

Bảng 3.2. Các giá trị của mật độ dòng i_0 và hệ số chuyển α ở 25°C

Phản ứng	Điện cực	$A \cdot cm^{-2} / i_0$	α
$H^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2$	Pt	$7,9 \cdot 10^{-4}$	0,58
	Ni	$6,3 \cdot 10^{-6}$	
	Pb	$5,01 \cdot 10^{-12}$	0,5
$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	Hg	$0,79 \cdot 10^{-12}$	0,58
	Pt	$2,5 \cdot 10^{-3}$	
$Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$	Pt	$4 \cdot 10^{-5}$	0,75

3.5.3. Ảnh hưởng của cấu trúc lớp kép tới động học của sự chuyển điện tích

Khi thiết lập phương trình cơ bản của động học quá trình chuyển điện tích, ta đã có hai đơn giản hoá sau:

- Nồng độ chất tham gia phản ứng điện hoá được lấy là nồng độ ở trong lòng dung dịch.
- Thế điện cực ϕ được xem là hiệu điện thế của điện cực và dung dịch

$$\phi = \Delta\phi = \phi^M - \phi^S.$$

Với hai đơn giản hoá trên, phương trình Volmer-Butler được thiết lập trên cơ sở bỏ qua cấu trúc lớp kép. Sự bỏ qua này sẽ không có nghĩa khi trên điện cực có sự hấp phụ đặc biệt (sự hấp phụ không có bản chất tĩnh điện) các ion. Vì lớp kép bao giờ cũng có mặt ở ranh giới điện cực / dung dịch nên sự chuyển điện tích bị cản trở động học ở phần cứng của lớp kép tại đó có điện thế ϕ , như thế không phải toàn bộ điện thế φ tham gia vào sự chuyển điện tích mà chỉ một hợp phần của φ tức là $(\varphi - \phi_2)$ khu trú ở lớp cứng của lớp điện kép trực tiếp đóng góp vào giai đoạn sơ cấp của sự chuyển điện tích. Hợp phần ϕ_2 của điện thế φ là điện thế của lớp khuếch tán Gouy. Đây là sự hiệu chỉnh thứ nhất đối với điện thế. Sự hiệu chỉnh thứ hai được tiến hành đối với nồng độ chất oxi hoá hay khử. Nồng độ của chúng ở bề mặt lớp kép tuân theo định luật phân bố Boltzmann, tức là sự liên hệ giữa nồng độ bề mặt và nồng độ trong lòng dung dịch tuân theo phương trình

$$C_i = C_i^0 \exp \frac{-Z_i F \phi_2}{RT} \quad (3.20)$$

Ở đây Z_i là điện tích (kể cả dấu) của chất phản ứng, điện cực. Điện thế lớp khuếch tán ϕ_2 có dấu trùng với dấu của điện cực và ngược với dấu của chất phản ứng. Phương trình (3.20) cho thấy đối với sự khử catốt nồng độ cation ở bản Gouy cao hơn so với trong lòng dung dịch, trong khi đó nồng độ anion lại thấp hơn. Với hai hiệu chỉnh này do sự có mặt của lớp kép, các dòng thành phần anốt và catốt có dạng

$$i_a = n F k'_+ C_{Red} \exp \frac{-Z_{Red} F \phi_2}{RT} \cdot \exp \frac{(1-\alpha) n F (\varphi - \phi_2)}{RT}$$

$$|i_c| = n F k'_- C_{Ox} \exp \frac{-Z_{Ox} F \phi_2}{RT} \cdot \exp \frac{-\alpha n F (\varphi - \phi_2)}{RT}$$

Trường hợp chất khử Red không mang điện tích ($Z_{Red} = 0$ và $Z_{Ox} = n$) thì hai phương trình dòng thành phần ở trên trở thành:

$$i_a = n F k'_+ C_{Red} \exp \frac{(1-\alpha) n F \varphi}{RT} \cdot \exp \frac{-(1-\alpha) n F \phi_2}{RT} \quad (3.21)$$

$$|i_c| = n F k'_- C_{Ox} \exp \frac{-\alpha n F \varphi}{RT} \cdot \exp \frac{-(1-\alpha) n F \phi_2}{RT}$$

So sánh (3.21) với (3.10) và (3.11) thấy rằng có thêm số hạng $\exp \frac{-(1-\alpha) n F \phi_2}{RT}$. Số hạng này phản ánh ảnh hưởng của lớp kép tới tốc độ quá trình điện cực theo đó đặc trưng của ảnh hưởng này phụ thuộc vào điện thế ϕ_2 của lớp khuếch tán.

3.6. LÍ THUYẾT QUÁ THỂ HIĐRO

Như đã đề cập ở phần trước, quá thế của sự thoát kim loại trên catốt nhỏ, không đáng kể trong khi đó sự thoát khí đòi hỏi quá thế lớn. Quá thế của sự thoát khí hydro phụ thuộc nhiều vào bản chất vật liệu kim loại làm catốt và có giá trị biến thiên trong một dải rộng từ không đến 0,78 V tùy thuộc từng kim loại. Việc khảo sát về mặt động học của sự thoát hydro chẳng những góp phần làm sáng tỏ cơ chế của quá trình điện cực nói chung mà còn có ý nghĩa công nghệ của các quá trình điện hoá như ăn mòn kim loại, mạ điện, tổng hợp điện hoá... Ngay từ 1905 Tafel đã là người đầu tiên nghiên cứu thực nghiệm sự thoát hydro trên các kim loại catốt khác nhau và đã thiết lập được phương trình kinh nghiệm của sự phụ thuộc tuyến tính quá thế vào logarit của mật độ dòng. Đó là phương trình mang tên ông có dạng khái quát:

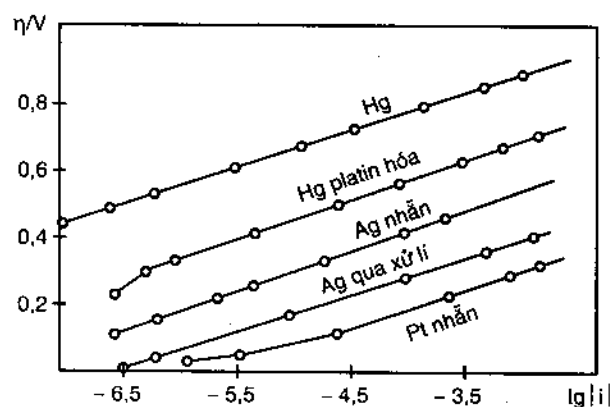
$$\eta = a - b \lg[i]$$

Các giá trị thực nghiệm của b đối với một số kim loại làm catốt được ghi lại ở bảng 3.3 dưới đây.

Bảng 3.3. Các giá trị của b (V) đối với sự phóng điện ion hydro ở 25°C

Kim loại	b	Kim loại	b
Ag	0,12	Hg	0,12 – 0,15
Al	0,12	Ni	0,11
Au	0,08 – 0,12	Pb	0,23 – 0,3
Bi	0,10	Pt nhẵn	0,19 – 0,3
C	0,84	Pt phủ đen Pt	0,02 – 0,08
Cd	0,25	Rh	0,14
Cu	0,12 – 0,16	Ta	0,34
Fe	0,12	Tl	0,08

Bảng trên cho thấy tham số Tafel b thay đổi với bản chất điện cực; song đối với nhiều kim loại, b có giá trị gần với 0,12, điều này có nghĩa là b bằng $\frac{2RT}{F}$ khi dùng logarit tự



Đồ thị 3.12. Biến thiên quá thế với mật độ dòng.

nhiên thay cho logarit thập phân, và như vậy phương trình Tafel sẽ có dạng

$$\eta = a - \frac{2RT}{F} \ln|i|$$

Đồ thị (3.12) minh họa quy luật tuyến tính của Tafel đối với một số kim loại catốt trên đó có sự phóng điện của ion hydro từ dung dịch axit sunfuric loãng với mật độ dòng catốt biến thiên từ 10^{-6} đến 10^{-1} A/cm^2 .

Đồ thị cho thấy các đường thẳng hầu như song song chứng tỏ tham số b là như nhau đối với một số catốt được xét. Nhằm cố gắng giải thích lí thuyết quy luật tuyến tính của quá thế hydro, nhiều nhà điện hoá từ thời Tafel đã đưa ra các thuyết khác nhau song đáng lưu ý có hai thuyết, đó là thuyết xúc tác của Tafel và thuyết phóng điện chậm của Frumkin.

3.6.1. Thuyết Tafel về quá thế hydro

Nghiên cứu ảnh hưởng của bản chất catốt tới sự phóng điện hydro từ dung dịch axit sunfuric loãng, Tafel đi tới kết luận: có những kim loại xúc tác tốt cho sự hình thành phân tử hydro như Pt, Pd, Ni, Cu... song cũng có kim loại xúc tác âm, cản trở sự tạo khí hydro, chẳng hạn như Hg, Sn, Cd... Để lí giải tác dụng xúc tác của kim loại làm catốt trong sự thoát hydro, Tafel cho rằng sự khử ion hydro gồm hai giai đoạn sơ cấp liên tiếp:



Mỗi giai đoạn sơ cấp có một tốc độ riêng và trong trường hợp chung cả hai tốc độ đều có mặt trong phương trình tốc độ tổng quát của toàn bộ quá trình điện cực, vì vậy động học điện hoá tuân theo chế độ động học hỗn hợp. Trong trường hợp này, từ động học khái quát người ta đã chứng minh được rằng quá trình trong toàn bộ tiến tới trạng thái dừng ở đó tốc độ của hai giai đoạn sẽ bằng nhau, tức là nồng độ nguyên tử hydro trên bề mặt điện cực không thay đổi nữa. Về mặt lí thuyết trạng thái dừng chỉ đạt tới trong thời gian lâu vô cùng. Tuy nhiên nếu một trong các giai đoạn xảy ra cực nhanh thì quá trình tương ứng sẽ tức khắc đạt tới trạng thái cân bằng và do đó giai đoạn kia sẽ quyết định tốc độ của quá trình trong toàn bộ (giai đoạn giới hạn). Chế độ động học lúc này được gọi là động học thuần khiết và trạng thái dừng xảy ra ngay từ lúc bắt đầu phản ứng điện hoá. Đối với trường hợp hydro với hai giai đoạn điện hoá và hoá học thì từ thời Arrhenius cho đến những năm 20 hoặc chậm hơn của thế kỉ hai mươi, ý kiến chủ đạo vẫn cho rằng giai đoạn điện hoá xảy ra nhanh hơn nhiều giai đoạn hoá học. Chính vì lẽ đó mà Tafel cho rằng giai đoạn kết hợp hai nguyên tử thành phân tử hydro là giai đoạn giới hạn, và tác dụng xúc tác của kim loại làm điện cực có ảnh hưởng quan trọng tới giai đoạn giới hạn này. Vì trạng thái dừng đạt tới ngay từ đầu nên

$$\frac{d[H]}{dt} = \left(\frac{d[H]}{dt} \right)_1 + \left(\frac{d[H]}{dt} \right)_2 = 0 \quad (a)$$

Theo giai đoạn (1) tốc độ tạo thành nguyên tử H tỉ lệ với mật độ dòng i :

$$\left(\frac{d[H]}{dt} \right)_1 = \frac{|i|}{F} \quad (b)$$

Theo giai đoạn (2), tốc độ mất đi của các nguyên tử H được biểu thị bằng biểu thức:

$$\left(\frac{d[H]}{dt}\right)_2 = k[H]^2 \quad (c)$$

Mặt khác, do giai đoạn 1 đạt trạng thái cân bằng, thế điện cực được tính theo phương trình Nernst:

$$\varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]}{[H]} \quad (d)$$

Từ (a), (b), (c) rút ra $[H] = \sqrt{\frac{|i|}{kF}}$ rồi thay vào (d)

Ta được

$$\varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]}{\sqrt{\frac{|i|}{kF}}} \text{ hoặc}$$

$$\varphi = \frac{RT}{F} \ln [H^+] - \frac{RT}{2F} \ln |i| + \frac{RT}{2F} \ln kF$$

$$\varphi - \frac{RT}{F} \ln [H^+] = \frac{RT}{2F} \ln kF - \frac{RT}{2F} \ln |i|$$

hay

$$\eta = \frac{RT}{2F} \ln kF - \frac{RT}{2F} \ln |i|$$

Phương trình này có dạng của phương trình đã được Tafel tiên đoán

$$\eta = a - b \ln |i|$$

song hệ số b có giá trị $\frac{0,059}{2}$ thay vì giá trị thực nghiệm bằng $2 \times 0,059$. Như thế thuyết xúc tác của Tafel không cho được kết quả phù hợp với thực nghiệm. Tuy nhiên ở thời điểm đó lí thuyết của Tafel đã giải thích được tác dụng xúc tác của kim loại tới sự kết hợp hai nguyên tử H thành phân tử H_2 và điều này đã đưa tới những giá trị rất khác nhau về quá thế hydro trên các kim loại khác nhau.

3.6.2. Thuyết hiện đại về quá thế hydro (thuyết phóng điện chậm của Frumkin)

Thuyết Tafel về quá thế hydro đã đưa tới giá trị b bằng một phần tư trị số thực nghiệm là điều không thể chấp nhận được. Hơn nữa ảnh chụp trên dao động kí cho thấy thoát đầu khi vừa nối điện quá thế tăng tuyến tính với thời gian và như vậy quá thế tỉ lệ với điện tích lưu thông rồi mới tỉ lệ với lượng nguyên tử H. Điều này cho phép giả định rằng giai đoạn điện hoá là giai đoạn giới hạn tốc độ quá trình điện cực. Người đầu tiên (1930) đặt nền móng cho cơ chế điện hoá này là Erdey Gruz và Volmer và được Frumkin hoàn thiện vào năm 1933.

Nếu giai đoạn điện hoá của sự phóng điện ion hydro trở thành giai đoạn giới hạn thì áp dụng phương trình Volmer – Butler đối với quá trình catốt ta có

$$|i| = i_0 \exp \frac{-\alpha F \eta}{RT} \text{ hay } \eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln i_0 - \frac{RT}{\alpha F} \ln |i|$$

Một lần nữa ta thấy lại dạng của phương trình Tafel với gradien

$$\frac{d\eta}{d \ln i} = -\frac{RT}{\alpha F} = -\frac{2RT}{F}$$

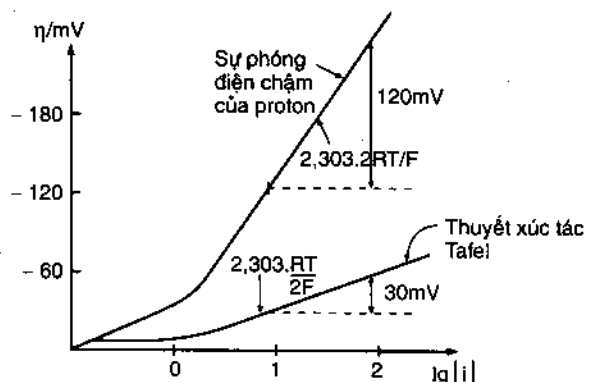
nếu $\alpha = \frac{1}{2}$.

Như thế nếu sự phóng điện proton là giai đoạn giới hạn thì độ dốc của đường thẳng thực nghiệm sẽ là

$$-2,303 \cdot \frac{2RT}{F} = -0,120 \text{ V}$$

Kết quả này cho thấy mỗi khi mật độ dòng catốt tăng mười lần thì quá thế trở nên âm hơn 0,120 V.

Hình (3.13) biểu thị quá thế hydro theo hai thuyết Tafel và Frumkin.



Hình 3.13. Đồ thị quá thế hydro phụ thuộc mật độ dòng theo hai thuyết phóng điện chậm và xúc tác.

3.7. ĐỘNG HỌC KHUẾCH TÁN VÀ QUÁ THẾ NỒNG ĐỘ

Một trong những giả thiết được sử dụng để thiết lập phương trình động học của quá trình phóng điện ion hoá – phương trình Volmer-Butler – đó là sự đồng nhất về nồng độ dung dịch ở khu vực gần điện cực và điều này cũng được vận dụng cho cả trường hợp khi hệ chưa cân bằng. Giả thiết này sẽ không còn đúng nữa khi mật độ dòng có giá trị lớn khiến cho quá trình khuếch tán chất về điện cực trở nên rất chậm, khi đó sự khuếch tán có thể trở thành giai đoạn quyết định tốc độ quá trình điện cực. Hiệu ứng này gọi là sự phân cực nồng độ, và để quá trình điện hoá có thể diễn ra với tốc độ đáng kể thì phải đặt một quá thế khá lớn: quá thế phụ này là quá thế nồng độ (cũng được gọi là quá thế khuếch tán).

3.7.1. Sự thiết lập phương trình động học khuếch tán

Khi mật độ dòng tổng quát trên hệ điện hoá bằng không thì cân bằng được thiết lập, khi đó áp dụng phương trình Nernst cho chất phản ứng có hoạt độ $a_{M^{n+}}$ trong lòng dung dịch, ta có:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}}$$

Đối với hệ điện hoá không cân bằng (mật độ dòng tổng quát khác không), nồng độ lớp dung dịch sát điện cực thay đổi. Khi đó hoạt độ $a_{M^{n+}}$ trở thành $a'_{M^{n+}}$ và thế điện cực có dòng điện lưu thông có dạng:

$$\varphi' = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a'_{M^{n+}}$$

Quá thế nồng độ η_D gây bởi sự thay đổi nồng độ sẽ bằng:

$$\eta_D = \varphi' - \varphi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a'_{M^{n+}}}{a_{M^{n+}}}$$

Nếu dung dịch là đủ loãng để có thể thay hoạt độ bằng nồng độ, phương trình quá thế nồng độ trở thành:

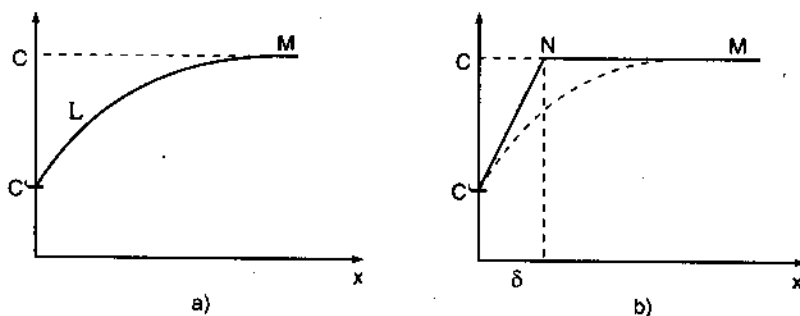
$$\eta_D = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C'}{C} \quad (3.22)$$

với C và C' là nồng độ chất M^{n+} ở dung dịch và trên bề mặt điện cực.

Độ lớn của quá thế nồng độ sẽ được xác định khi biết nồng độ C' của chất phản ứng trên bề mặt điện cực. Sự khác nhau giữa C' và C phụ thuộc và độ lớn của hệ số khuếch tán ion trong dung dịch: nếu linh độ các ion là khá lớn và hệ số khuếch tán D có giá trị lớn thì sự khác nhau giữa C' và C không đáng kể, ngay cả khi mật độ dòng lớn.

Cách đơn giản nhất để xác định nồng độ bề mặt C' là xuất phát từ định luật Fick về khuếch tán. Định luật này liên hệ thông lượng khuếch tán chất (lượng chất khuếch tán thẳng góc với bề mặt điện cực quy về đơn vị diện tích bề mặt phẳng, trong đơn vị thời gian) với gradien của nồng độ:

$$j = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)$$



Hình 3.14. Sự biến thiên nồng độ theo khoảng cách tới điện cực

Ở đây D là hệ số khuếch tán có thứ nguyên trong hệ SI là $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (đơn vị thông dụng của D là $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). D có độ lớn khoảng $10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ đối với các chất trong dung dịch. x là khoảng cách tới bề mặt điện cực và $\frac{\partial C}{\partial x}$ là gradien của nồng độ.

Định luật Fick được áp dụng cho chế độ khuếch tán dừng, không tính đến sự điện chuyển và sự đối lưu. Sự biến thiên nồng độ chất do khuếch tán, theo khoảng cách x tới bề mặt điện cực được biểu thị trên hình (3.14).

Trên hình 3.14 a, đường cong C'_{LM} mô tả gradien nồng độ lý thuyết theo đó sự biến thiên nồng độ có thể triển khai từ bề mặt điện cực tại đây nồng độ là C' , tới sâu vào lòng dung dịch có nồng độ C . Đây là trường hợp dung dịch tĩnh không bị khuấy trộn. Khi có sự khuấy dung dịch, nồng độ có thể xem gần đúng là không đổi tại một điểm nào đó của lớp bề mặt cách điện cực một khoảng cách bằng δ , đó là bề dày lớp khuếch tán Nernst, tại đây nồng độ biến thiên tuyến tính theo khoảng cách x (hình 3-14 b) và như vậy đồ thị gradien nồng độ C'_{LM} được thay bằng C'_{NM} .

Phương trình Fick bây giờ được viết:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

$$J \approx -D \frac{C' - C}{\delta}$$

Thông lượng khuếch tán của chất mang điện tích ne sẽ ứng với mật độ dòng i theo phương trình:

$$i = nFj$$

$$i = -nFD \frac{C' - C}{\delta} \quad (3.23)$$

Bề dày δ của lớp khuếch tán sẽ giảm nếu tăng tốc độ chuyển động của dung dịch so với điện cực. Tại giá trị hằng định của δ , mật độ dòng sẽ tăng khi C' giảm. Khi nồng độ bề mặt C' giảm tới không thì mật độ dòng đạt tới giá trị giới hạn i_L .

$$i_L = \frac{nFDC}{\delta} \quad (3.24)$$

Chia phương trình (3.23) cho (3.24), ta được:

$$\frac{i}{i_L} = \frac{C - C'}{C} \text{ hay } \frac{i}{i_L} = 1 - \frac{C'}{C}$$

Từ đây $\frac{C'}{C} = 1 - \frac{i}{i_L}$. Thay $\frac{C'}{C}$ từ phương trình này vào (3.22) ta được:

$$\eta_D = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (3.25)$$

Phương trình (3.25) còn được viết dưới dạng đối với dòng khuếch tán

$$i = i_L \left[1 - \exp \frac{nF\eta_D}{RT} \right] \quad (3.26)$$

Thí dụ. Xác định mật độ dòng giới hạn trên điện cực nhúng vào dung dịch chứa Cu^{2+} có nồng độ 0,01 mol/l. Cho biết $\delta = 0,5\text{mm}$ và $D_{\text{Cu}^{2+}} = 7,1 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$.

Giải: Sử dụng phương trình (3.24) để tính mật độ dòng giới hạn i_L với $n = 2$; $F = 96500$; $D = 7,1 \cdot 10^{-6}$; $C = 10^{-5} \text{mol/cm}^3$; $\delta = 5 \cdot 10^{-2} \text{cm}$

$$\begin{aligned} i_L &= \frac{nFDC}{\delta} \\ &= \frac{2 \times 96500 \times 7,1 \cdot 10^{-6} \times 10^{-5}}{5 \cdot 10^{-2}} \\ &= 2,74 \cdot 10^{-4} \text{A/cm}^2 \text{ hay } 0,274 \text{mA/cm}^2. \end{aligned}$$

Giá trị 0,274 mA / cm² cho thấy dòng điện hướng tới điện cực 1 cm² không thể vượt quá 0,274 mA trong dung dịch. Trường hợp dung dịch được khuấy trộn và có sự thay đổi bề mặt điện cực (như trong cực phổ), sự tính dòng giới hạn sẽ phức tạp hơn.

Các phương trình (3.23), (3.25) và (3.26) là những phương trình cơ bản của động học khuếch tán dừng.

Từ phương trình (3.26) có thể rút ra mấy nhận xét sau đây:

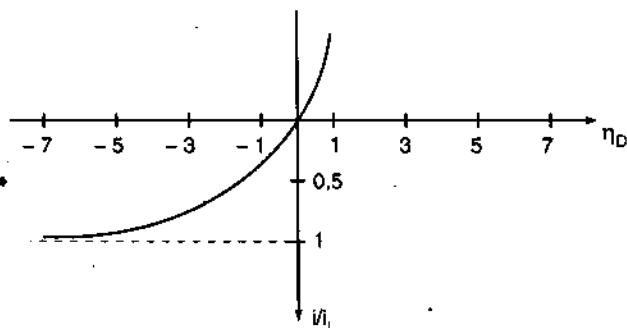
- Khi $\eta_D = 0$ thì $i = 0$ (hệ điện hoá cân bằng).
- Khi η_D có giá trị âm , lớn thì $i \rightarrow i_L$.
- Khi η_D có giá trị rất nhỏ ($|\eta_D| \ll \frac{RT}{nF}$) , sự khai triển hàm mũ đối với η_D làm cho

phương trình (3.26) trở thành:

$$\begin{aligned} i &= i_L \left[1 - 1 - \frac{nF\eta_D}{RT} \right] \\ i &= -i_L \left[\frac{nF\eta_D}{RT} \right] \end{aligned}$$

i phụ thuộc tuyến tính vào η_D

Có thể tóm tắt các trường hợp khác nhau của sự phụ thuộc dòng khuếch tán vào quá thế nồng độ bằng đồ thị trong toạ độ $\frac{i}{i_L}$ phụ thuộc η_D (hình 3.15).



Hình 3.15. Đường cong phân cực đối với sự khuếch tán dừng

Để quá trình điện hoá được thuận lợi, phải giảm quá thế. Quá thế nồng độ η_D tại một giá trị đã cho của mật độ dòng, sẽ giảm khi tăng nồng độ C của dung dịch. Mặt khác quá thế nồng độ cũng còn có thể bị giảm khi giảm bớt bề dày lớp khuếch tán δ bằng cách khuấy trộn hoặc tăng hệ số khuếch tán ion bằng sự tăng nhiệt độ.

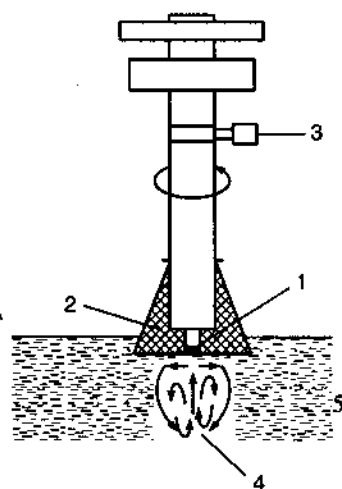
Động học khuếch tán cùng với các phương trình định lượng cơ bản đề cập ở trên, ứng với trạng thái dừng, không có sự khuấy trộn dung dịch. Điều này ít có ý nghĩa thực tiễn đó là vì để đạt tới chế độ khuếch tán này cần nhiều thời gian (hàng giờ đồng hồ). Vì vậy trong thực tế, quá trình điện cực được thực hiện hoặc theo chế độ dừng có sự khuấy trộn dung dịch hoặc theo chế độ không dừng. Theo hướng thứ nhất của động học điện hoá, quá trình điện cực được tiến hành với một điện cực đĩa quay; Còn ở hướng thứ hai người ta sử dụng phương pháp cực phổ hoặc các phương pháp hồi phục.

3.7.2. Động học khuếch tán dừng với điện cực đĩa quay

Để thiết lập chế độ dừng với sự khuấy dung dịch người ta sử dụng một loại điện cực được gọi là điện cực đĩa quay (hình 3.16).

Đó là một đĩa kim loại (thường là platin) kích thước nhỏ được gắn vào một vật cách điện.

Vật cách điện cùng điện cực đĩa được gắn với một trục quay nối với mô-tơ điện. Trong khi quay, điện cực đĩa được phân cực bằng một dòng điện ngoài. Khi điện cực quay, dung dịch chuyển động theo hướng từ tâm điện cực sang hai phía góc, từ



Hình 3.16. Điện cực đĩa quay

1. Đĩa platin; 2. Nhựa Teffon cách điện; 3. Dây dẫn điện; 4. Hướng chuyển động của chất lỏng; 5. Dung dịch.

phía dưới lên phía trên hướng tới tâm điện cực. Theo lý thuyết thủy động lực học, tại tốc độ không đổi của dòng chảy tầng của dung dịch gần điện cực, bề dày lớp khuếch tán đạt giá trị giới hạn không đổi, được xác định bằng phương trình:

$$\delta = \sqrt{\frac{vx}{u^0}}$$

Ở đây v là độ nhớt động lực học; x là khoảng cách tới bề mặt điện cực; u^0 là tốc độ dòng chảy tầng giới hạn.

Mặt khác với điện cực đĩa quay, thuyết thủy động lực học còn thiết lập mối quan hệ giữa bề dày lớp khuếch tán và vận tốc góc của điện cực:

$$\delta = 1,62D^{1/3}v^{1/6}\omega^{-1/2} \quad (3.27)$$

với ω là vận tốc góc của điện cực đĩa quay.

Thay δ từ (3.27) vào phương trình (3.23) ta được phương trình dòng khuếch tán

$$i = -0,062nFD^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}(C' - C) \quad (3.28)$$

Các hệ số 1,62 và 0,62 trong hai phương trình (3.27) và (3.28) là do thứ nguyên được chọn đối với i là A/cm^2 , đối với D và v là cm^2/s ; đối với C là mol/cm^3 và ω là rad/s . Phương trình (3-28) được nghiệm đúng trong trường hợp chất nền phải dư và nhờ vậy mà có thể loại trừ sự điện chuyển. Phương trình dòng khuếch tán dừng với điện cực đĩa quay được thiết lập bằng lý thuyết cho kết quả phù hợp khá tốt với thực nghiệm (sai số 1%). Ở những độ phân cực lớn, khi đó $C' \rightarrow 0$, dòng khuếch tán i trở thành:

$$i_L = 0,62nFD^{2/3}v^{1/6}\omega^{1/2}C \quad (3.29)$$

Khi lấy phương trình (3-28) chia cho phương trình (3-29) sẽ thấy lại các phương trình đã thiết lập ở phần trên:

$$\frac{i}{i_L} = \frac{(C - C')}{C} \text{ và } i = i_L \left[1 - \exp\left(-\frac{nF\eta_D}{RT}\right) \right]$$

Điều này chứng tỏ sự khuấy dung dịch không làm biến đổi dạng của đường cong phân cực, mà còn rút ngắn rất nhiều thời gian thiết lập trạng thái dừng từ vài giờ xuống còn chưa đầy một giây.

3.7.3. Phương pháp cực phổ

Từ (3-29) thấy rằng tại $\delta = \text{const}$, dòng giới hạn tỉ lệ với nồng độ C của chất trong dung dịch. Sự phụ thuộc này là cơ sở để nhà điện hóa học Tiệp Khắc Heyrovsky xây dựng nên một phương pháp phân tích, đó là phương pháp cực phổ (1923) trong phân tích định tính và định lượng các chất có khả năng bị khử trên catốt thủy ngân. Hình (3-17) trình bày sơ đồ nguyên lý của phương pháp cực phổ với điện cực giọt thủy ngân. Thiết bị đo cực phổ gồm một

bình cực phổ A chứa dung dịch nghiên cứu. Một dòng hiđro được thổi qua ống dẫn B vào dung dịch để đuổi oxi. Từ bầu chứa thủy ngân C, thủy ngân chảy vào dung dịch qua một mao quản D có đường kính khoảng 1– 2mm cho phép tốc độ nhỏ giọt từ 20 – 30 giọt trong một phút. Những giọt thủy ngân sẽ đóng vai trò catốt thường xuyên được đổi mới và tinh khiết. Một lớp thủy ngân được trải ở đáy bình A sẽ đóng vai trò anốt E. Catốt C và anốt E được đấu vào cực âm và cực dương của nguồn điện F. Hiệu thế giữa anốt và catốt được biến đổi nhờ con chạy J chuyển dịch dọc theo điện trở HI. Cường độ dòng điện trong mạch được chỉ trên điện kế G. Vì diện tích của anốt E rất lớn so với diện tích giọt thủy ngân, hơn nữa cường độ dòng điện thường lại nhỏ, khoảng 10^{-6} A, nên có thể xem anốt không bị phân cực và sự phân cực catốt được thực hiện nhờ hiệu thế biến đổi từ bên ngoài. Thế của catốt bị phân cực, được đo so với một điện cực so sánh nào đó. Do dòng điện lưu thông trên diện cực giọt thủy ngân là một hàm của thời gian nên trong khi đo, giá trị của dòng được lấy trung bình theo chu kì nhỏ giọt của điện cực. Đồ thị của dòng trung bình $\bar{I}$ phụ thuộc thế φ được gọi là phổ đồ. Dòng trung bình $\bar{I}$ được Ilkovic tính toán đối với điện cực giọt thủy ngân, có dạng :

$$\bar{I} = 607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}(C - C') \quad (3.30)$$

với m là khối lượng (mg) giọt thủy ngân rơi xuống trong một giây ; t là thời gian trung bình (s) sống của một giọt thủy ngân; C là nồng độ chất (mol / cm³); D là hệ số khuếch tán (cm² / s).

Tại giới hạn khi $C' \rightarrow 0$, phương trình dòng trung bình giới hạn có dạng:

$$\bar{I}_L = 607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C \quad (3.31)$$

Khi giải phương trình thế điện cực của điện cực giọt thủy ngân đối với dòng trung bình ứng với các phản ứng và sản phẩm của sự khử catốt, và đối với dòng giới hạn, thu được biểu thức đối với thế:

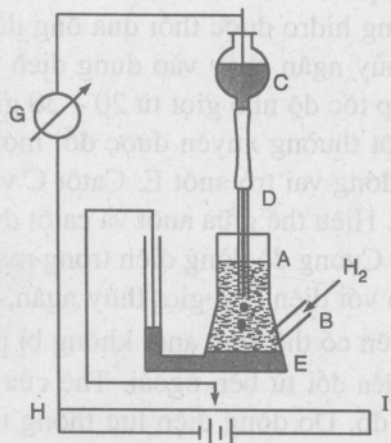
$$\varphi = \varphi_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{I}_L - \bar{I}}{\bar{I}} \quad (3.32)$$

với $\varphi_{1/2}$ được gọi là thế nửa sóng, chỉ phụ thuộc bản chất hệ oxi hoá – khử.

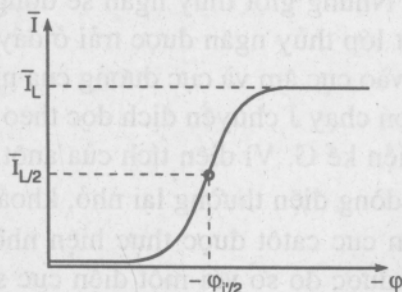
Từ (3.32) suy ra phương trình đối với $\bar{I}$:

$$\bar{I} = \frac{\bar{I}_L}{1 + \exp \left[\frac{nF}{RT} (\varphi - \varphi_{1/2}) \right]} \quad (3.33)$$

Phổ đồ ứng với phương trình (3.33) có dáng điệu của một sóng, đó là sóng cực phổ (hình 3.18)



Hình 3.17. Sơ đồ thiết bị đơn giản nhất về cực phổ



Hình 3.18. Sóng cực phổ

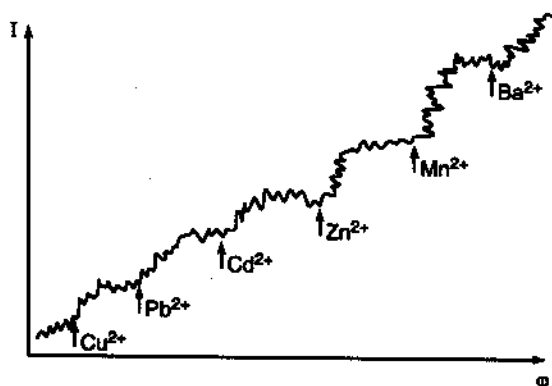
Trường hợp dung dịch chứa nhiều chất phản ứng trên catốt thì cùng với sự tăng dần của hiệu thế giữa C và E (con chạy sẽ đi chuyển từ I tới H), cường độ dòng tăng theo hình "sóng", đó là sóng cực phổ. Mỗi sóng sẽ ứng với sự khử điện của một chất. Hình (3.19) biểu thị sóng cực phổ trong dung dịch CaCl_2 0,1 N chứa các ion đồng, chì, cadimi, kẽm, mangan và bari nồng độ 10^{-4}M . Nếu dòng giới hạn $\bar{I}_L$ được sử dụng để xác định định lượng chất trong dung dịch thì thế nửa sóng $\varphi_{1/2}$ được dùng để xác định tính chất. Thế nửa sóng là thế ứng với điểm uốn của đường cong cường độ thế (xem hình (3.18)).

Bảng 3.4 dưới đây ghi lại thế nửa sóng đối với một số ion.

Bảng 3.4. Thế nửa sóng so với điện cực so sánh calomel 1N

Cation	Dung dịch nền	$\varphi_{1/2}/\text{Von}$
Cu^{2+}	0,1N KNO_3	-0,02
Sb^{3+}	1N KCl	-0,19
Ag^+	$\text{KCN} + \text{KNO}_3$	-0,34
Pb^{2+}	1N KCl	-0,47
Cd^{2+}	1N KCl	-0,68
Zn^{2+}	1N KCl	-1,06
Ni^{2+}	1N KCl	-1,14
Mn^{2+}	1N KCl	-1,55

Cation	Dung dịch nền	$\varphi_{1/2}/V_{on}$
Al^{3+}	0,05N KCl	- 1,75



Hình 3.19. Sóng cực phổ

Ưu điểm nổi bật của phương pháp phân tích cực phổ là cho phép phân tích lượng nhỏ ($10^{-4} - 10^{-3}$ mol/l) của một số lớn các chất trong dung dịch. Hạn chế của phương pháp là ở chỗ bên cạnh dòng Faraday còn có dòng để tích điện lớp kép, do đó không phải toàn bộ chiều cao sóng cực phổ tỉ lệ với nồng độ chất trong dung dịch mà chỉ một phần nào đó của sóng là ứng với dòng Faraday. Nếu dòng Faraday nhỏ hơn dòng tích điện lớp kép thì độ chính xác của phương pháp cực phổ giảm nhanh.

3.8. CƠ SỞ THUYẾT LƯỢNG TỬ VỀ PHẢN ỨNG ĐIỆN CỰC

3.8.1. Cấu trúc electron của kim loại

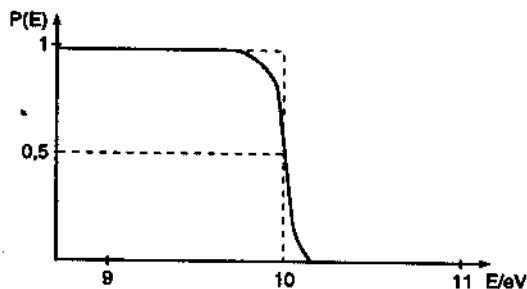
Ở đây chỉ giới hạn xét các electron linh động trong mạng tinh thể kim loại. Đó là những electron hoá trị sẽ tham gia vào sự trao đổi giữa điện cực và dung dịch. Trong sự gần đúng bậc nhất, những electron hoá trị này được xem là chuyển động tự do trong mạng tinh thể, tạo ra một lớp khí electron. Năng lượng các electron này có nguồn gốc là động năng, do đó về nguyên tắc có thể biến thiên từ không đến vô cùng.

Các electron được phân bố theo các mức năng lượng khác nhau, theo luật thống kê Fermi - Dirac, theo đó xác suất $P(E)$ để một mức năng lượng E bị chiếm được xác định bằng biểu thức:

$$P(E) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{(E - E_f)}{kT}\right]} \quad (3.34)$$

với E_F là năng lượng Fermi của kim loại, có giá trị không đổi ở nhiệt độ thường.

Từ (3.34) thấy rằng để $E = E_F$ thì hàm Fermi $P(E)$ bằng $\frac{1}{2}$. Tại OK, $P(E)$ bằng 1 nếu $E < E_F$ và $P(E) = 0$. Khi $E > E_F$. Sự phụ thuộc của $P(E)$ vào năng lượng E được biểu thị trên hình (3.20). Ở những nhiệt độ cao hơn, đường cong có một điểm uốn tại $E = E_F$.



Hình 3.20. Hàm Fermi – Dirac

Ở điều kiện nhiệt độ thường (25°C) do năng lượng kT quá nhỏ so với năng lượng Fermi ($0,025\text{ eV}$ so với $2 - 10\text{ eV}$), mà $P(E)$ có những giá trị rất khác 0 hoặc 1 tại vùng tương đối hẹp của năng lượng ở hai phía của mức Fermi.

Như vậy mặc dù được xem là hoàn toàn tự do, các electron có năng lượng thấp hơn mức giới hạn nào đó (mức Fermi chẳng hạn) thì thực tế không tham gia vào sự dẫn điện vì nếu $P(E) = 1$ thì tất cả các mức năng lượng có thể có đã bị chiếm, electron mất khả năng di chuyển do không còn chỗ trống. Trái lại nếu $P(E) = 0$, có nhiều mức trống để có thể tới song lại không có electron.

Tóm lại một cách gần đúng có thể xem các electron hoá trị của kim loại có mức năng lượng trung bình bằng mức Fermi.

Từ phương trình (3.34) ta tính được xác suất chiếm của một electron (quy về một đơn vị thể tích) có năng lượng nằm giữa E và $E + dE$, phải nhân xác suất này với mật độ trạng thái năng lượng (bị chiếm hay không bị chiếm) ρdE . Hàm mật độ trạng thái năng lượng có phương trình:

$$\rho(E) = 4\pi \left[\frac{2m}{h^2} \right]^{3/2} E^{1/2} \quad (3.35)$$

Ở đây h là hằng số Planck, m là khối lượng electron. Số electron trong đơn vị thể tích có năng lượng nằm giữa E và $E + dE$, sẽ bằng:

$$n(E).d(E) = \rho(E).P(E)dE = \rho(E) \frac{1}{1 + \exp \left[\frac{(E - E_F)}{kT} \right]} \quad (3.36)$$

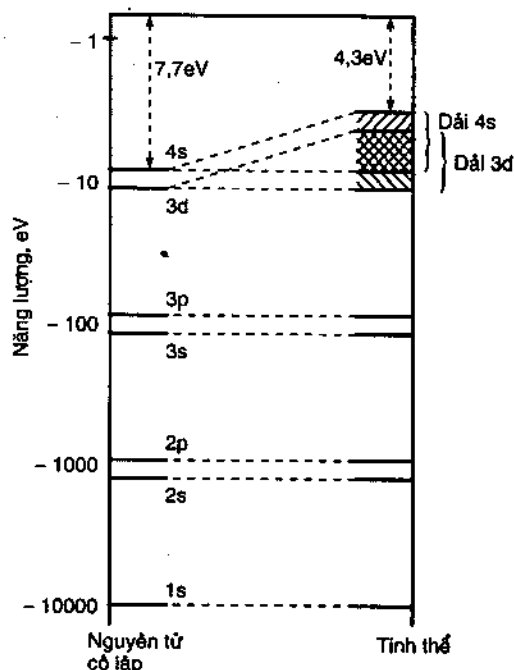
Từ đây tổng số electron trong kim loại được xác định bằng cách lấy tích phân phương trình (3.36) từ 0 đến ∞ . Trong số electron này, những electron nào được xem là linh động thì phải có năng lượng lớn hơn một giá trị giới hạn nào đó.

Một cách tương tự, mật độ trạng thái không bị chiếm (lỗ hổng electron) được cho bằng công thức

$$n'(E).d(E) = \rho(E).[1 - P(E)]dE = \rho(E) \frac{1}{1 + \exp\left[-\frac{(E - E_F)}{kT}\right]} dE \quad (3.37)$$

Cho đến nay electron hoá trị vẫn được xem là khí electron di chuyển tự do trong kim loại và không tương tác với mạng tinh thể. Sự thực những tương tác này tồn tại và không thể bỏ qua được. Những mức năng lượng có thể có của electron đáng lẽ biến thiên từ 0 đến ∞ thì lại chỉ biến thiên trong một khoảng giới hạn nào đó, được gọi là những dải. Đối với đơn chất mỗi dải sẽ ứng với một trong số các mức năng lượng electron trong một nguyên tử cô lập tức là ứng với một obitan nguyên tử. Trường hợp các hợp chất, một dải sẽ ứng với một obitan phân tử.

Trong kim loại, một electron được xem là linh động nếu dải năng lượng của nó phải có những chỗ trống. Từ đây phát sinh hai khái niệm đó là dải hoá trị và dải dẫn.

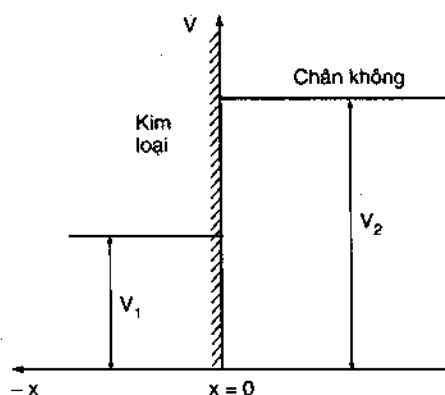


Hình 3.21. Cấu trúc dải của đồng

Dải hoá trị là dải năng lượng thấp trong đó các mức electron đều đã bị chiếm. Dải dẫn sẽ ứng với mức năng lượng cao ở đó các mức hầu còn trống hoặc bị chiếm một phần. Trong thực tế người ta chỉ có vấn đề với những dải hoá trị và dải dẫn có mức năng lượng rất gần nhau. Trong trường hợp này người ta gọi dải hoá trị là dải cuối cùng hoàn toàn bị chiếm theo trình tự tăng dần của năng lượng. Dải ở ngay phía trên dải hoá trị là dải dẫn. Như vậy đối với kim loại đồng ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$) chỉ những mức 3d và 4s là có cấu trúc dải. Mức 3d hoàn toàn bị chiếm sẽ ứng với dải hoá trị còn mức 4s còn trống sẽ là dải dẫn. Hai dải này một phần xen phủ vào nhau, điều này làm tăng khả năng điện chuyển của electron. Hình (3.21) mô tả sự sắp xếp các dải. Trên hình vẽ, năng lượng ion hoá của

nguyên tử cô lập là 7,7 eV, còn năng lượng thoát electron là 4,3 eV.

Đối với kim loại nhẹ hơn như natri thì dải dẫn là mức 3s. Dải này xen phủ một phần vào dải 3p còn trống.



Hình 3.22. Thế năng của electron trong kim loại và trong chân không ($V_1 \neq V_2$)

3.8.2. Hiệu ứng hầm của electron

Mục trên đã đề cập tới sự phân bố mức năng lượng electron trong kim loại qua hàm phân bố Fermi – Dirac $P(E)$.

Vấn đề đặt ra ở đây là trong phản ứng chuyển điện tích ở ranh giới kim loại – dung dịch, electron sẽ vượt qua hàng rào năng lượng này như thế nào để có thể tới được chất nhận electron trong dung dịch. Để có thể giải đáp được vấn đề không đơn giản này, trước hết hãy xét sự chuyển electron qua ranh giới kim loại – chân không bằng giản đồ thế năng electron, V

theo khoảng cách x trong kim loại và trong chân không (Hình 3.22).

Giả thiết trong kim loại, thế năng electron tại $x < 0$ là V_1 , còn ở bên ngoài kim loại (chân không) tại $x > 0$, thế năng tương ứng là V_2 .

Hàng rào năng lượng được dựng lên tại ranh giới $x = 0$ giữa 2 pha. Electron sẽ vượt hàng rào năng lượng như thế nào để chuyển từ kim loại vào chân không?

Trong kim loại, năng lượng toàn phần của electron E_1 được xác định bằng biểu thức :

$$E_1 = \frac{p_1^2}{2m} + V_1 \quad (3.38)$$

Năng lượng toàn phần của electron trong chân không E_2 bằng

$$E_2 = \frac{p_2^2}{2m} + V_2 \quad (3.39)$$

Chừng nào không có sự phát và thu bức xạ (sự chuyển electron được xem là không bức xạ), năng lượng toàn phần của electron ở hai phía của hàng rào năng lượng là như nhau, tức là $E_1 = E_2$ hoặc

$$\frac{p_2^2}{2m} = \frac{p_1^2}{2m} - (V_2 - V_1) \quad (3.40)$$

Giả thiết động năng electron trong kim loại, $\frac{p_1^2}{2m}$, thấp hơn chiều cao hàng rào năng lượng ($V_2 - V_1$) tức là $\frac{p_1^2}{2m} < (V_2 - V_1)$ thì theo quan niệm cổ điển electron không thể nhảy từ kim loại vào chân không.

Từ (3.40) $\frac{p_2^2}{2m} < 0$. Mặt khác đại lượng mômen động bình phương (p_2^2) không thể âm, khối lượng m của electron là đại lượng dương, như vậy động năng của electron trong chân không không thể âm. Kết quả âm của động năng không thể được chấp nhận theo quan điểm cổ điển của cơ học Newton áp dụng cho các vật thể vĩ mô đối với trường hợp xét trên hình (3.22).

Để giải quyết bài toán đối với vật thể vi mô như electron phải vận dụng quy luật lượng tử theo đó xác suất tìm thấy electron tại một điểm trong chân không được tính bằng bình phương biên độ xác suất Ψ_2 trong chân không. Đại lượng Ψ_2 phụ thuộc vào động năng và thế năng electron trong chân không như sau (sự tính toán dựa vào các hệ thức Planck và de Broglie):

$$\Psi_2 \sim \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \left[\left(\frac{p_2^2}{2m} + V_2 \right) t - p_2 x \right] \right\} \quad (3.41)$$

với $i = \sqrt{-1}$; $\hbar = \frac{h}{2\pi}$; t là thời gian.

Từ sự phân tích ở trên về đại lượng $\frac{p_2^2}{2m} < (V_2 - V_1)$, đã thấy $\frac{p_2^2}{2m} < 0$ tức là $p_2^2 < 0$. Về mặt toán học p_2 là đại lượng ảo, sẽ bằng đại lượng thực p_2 nhân với số ảo i :

$$p_2 = i p_2 \quad (3.42)$$

Đưa p_2 từ (3.42) vào (3.41) ta được

$$\Psi_2 \sim \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \left[\left(\frac{(i p_2)^2}{2m} + V_2 \right) t - i p_2 x \right] \right\} \quad (3.43)$$

Nếu bỏ qua yếu tố thời gian, chỉ xét yếu tố khoảng cách x từ kim loại đến chân không, (3.43) trở thành:

$$\Psi_2 \sim \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \frac{i p_2^2 x}{2m} \right\} = \exp \left[-\frac{p_2^2 x}{\hbar} \right] \quad (3.44)$$

(3.44) cho thấy khi xem electron là tiểu phân mang tính chất sóng thì sự có mặt của electron trong chân không được xác định bằng bình phương biên độ xác suất Ψ_2 ; Ψ_2 bây giờ chỉ gồm các đại lượng thực p_2 , x , $\hbar$. Như vậy sự nhảy electron từ kim loại vào chân không bị ngăn cấm bởi cơ học Newton thì lại được phép bằng cơ học lượng tử.

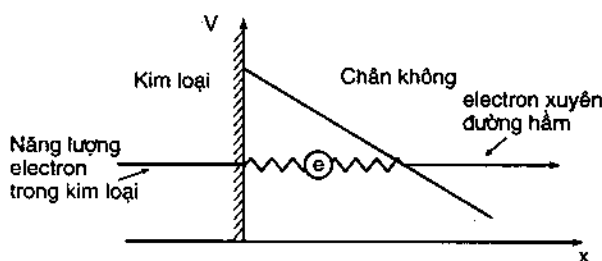
Sự có mặt của electron trong chân không mặc dù động năng electron trong kim loại thấp hơn trong chân không được giải thích bằng hiệu ứng hầm theo đó thay vì phải leo qua hàng năng lượng, electron đã xuyên qua đường hầm của hàng rào năng lượng để chuyển vào chân không, điều tưởng chừng không thể xảy ra đối với electron trên ranh giới pha kim loại – chân không.

Xác suất tìm thấy electron trong chân không cũng có nghĩa là xác suất hầm P_T được xác định bằng phương trình

$$P_T = |\Psi|^2 = \exp\left[\frac{-2p_2x}{\hbar}\right] \quad (3.45)$$

(3.45) cho thấy xác suất có mặt electron trong chân không sẽ giảm theo hàm mũ với khoảng cách x tính từ bề mặt kim loại. Những điểm trong chân không càng xa bề mặt kim loại càng ít khả năng tìm thấy electron.

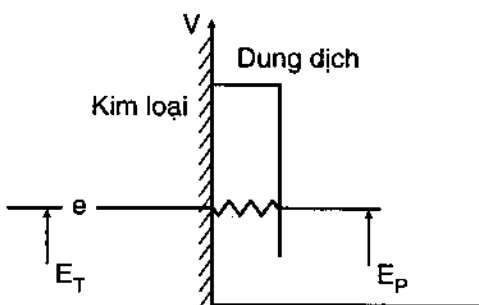
Hình (3.23) minh họa hiệu ứng hầm của electron trên ranh giới kim loại – chân không.



Hình 3.23. Hiệu ứng hầm của electron

3.8.3. Hiệu ứng hầm của electron giữa điện cực và ion trong dung dịch

Như đã biết, cơ sở của thuyết lượng tử về hiệu ứng hầm của electron không bức xạ là: năng lượng toàn phần của electron là như nhau ở phía bên này và phía bên kia của hàng rào năng lượng. Trường hợp điện cực – dung dịch, electron xuyên hầm có cùng năng lượng trên điện cực cũng như trong dung dịch. Điều này được thể hiện trên hình (3.24).



Hình 3.24. Hiệu ứng hầm của electron giữa điện cực và dung dịch

Điều kiện để electron xuyên hầm chuyển từ kim loại vào dung dịch là năng lượng trên kim loại E_T phải bằng năng lượng trong dung dịch E_p .

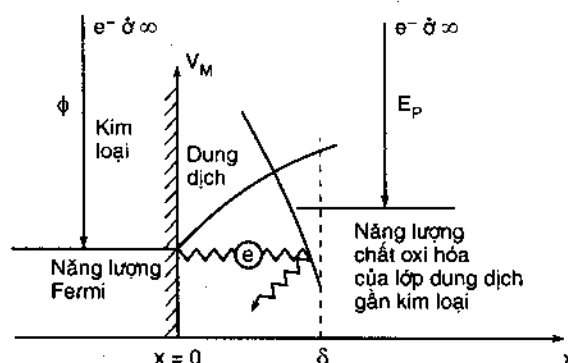
Từ mục trước ta đã thấy rằng năng lượng trung bình của electron trong dải dẫn kim loại bằng năng lượng Fermi E_F . Để bật electron khỏi mức Fermi, chuyển vào chân không ở xa vô cực thì phải tiêu tốn công Φ . Một cách tương tự, từ xa vô cùng trong chân không (ứng với mức năng lượng không của electron) khi chuyển về mức Fermi, electron phải sinh công Φ ; Như vậy Φ được xem là năng lượng trung bình của electron trong kim loại (so với năng lượng không trong chân không), do đó

$$E_T = \Phi$$

Từ điều kiện xuyên hầm ($E_T = E_p$) suy ra

$$E_p = \Phi$$

Để electron có thể xuyên hầm chuyển từ kim loại vào dung dịch có chứa chất oxi hoá thì trạng thái năng lượng electron của chất oxi hoá trong dung dịch phải phù hợp với nguyên lí ngoại trừ Pauli. Giả sử $E_p < \Phi$, hiệu ứng hầm của electron không xảy ra do nguyên lí Pauli bị vi phạm (hình 3.25).



Hình 3.25. Hiệu ứng hầm bị cản trở do chất oxi hoá (nhận electron) không còn obitan trống

Để electron có thể xuyên hầm và thực hiện phản ứng khử thì $\Phi \leq E_p$.

Điều này được minh hoạ trên hình (3.26) với $\Phi < E_p$.

Nghiên cứu hiệu ứng hầm đối với sự chuyển electron giữa kim loại điện cực và proton hydrat hoá H_3O^+ trong dung dịch theo phản ứng



Người ta thiết lập được mối quan hệ giữa năng lượng E_p và các đại lượng

- năng lượng hấp phụ A của nguyên tử H với kim loại M
- năng lượng của tương tác đẩy R giữa nguyên tử H và nguyên tử O của H_2O ở khoảng cách gần.
- năng lượng ion hoá hydro để thu được một electron ở xa vô tận trong chân không, I
- năng lượng hydrat hoá ion H^+ , L

$$E_p = -A - R + I + L$$

$$= (I + L) - (A + R)$$

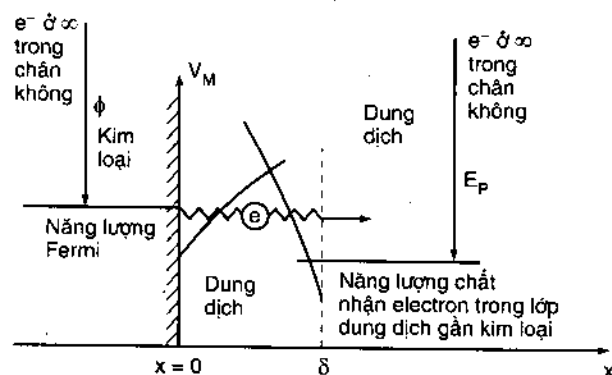
Điều kiện để electron xuyên hầm, chuyển từ kim loại tới H_3O^+ trong phản ứng khử proton hydrat hoá là

$$\Phi \leq E_p$$

$$\Phi \leq (I + L) - (A + R)$$

hoặc

$$(A + R) \leq (I + L) - \Phi$$



Hình 3.26. Electron được phép xuyên hầm do $E_p > \Phi$, tại đó trạng thái trống năng lượng tạo thuận lợi cho electron chuyển vào.

Các số hạng năng lượng trong phương trình (3.46) được cho trong bảng (3.5) đối với sự khử hydro trên platin.

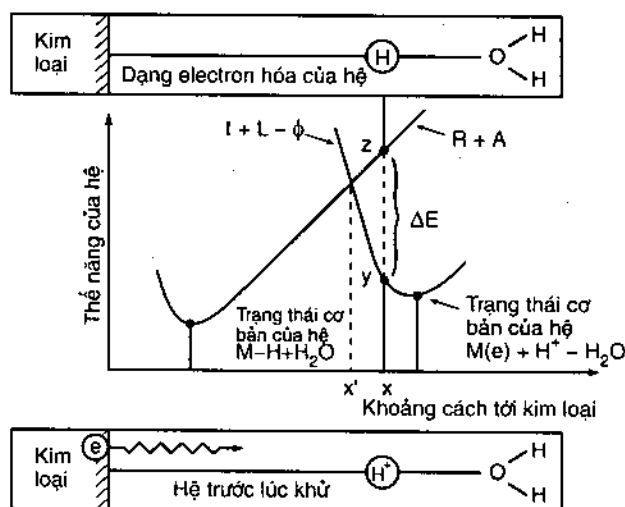
Bảng 3.5. Các giá trị của số hạng năng lượng đối với sự khử hydro trên platin

Số hạng	Năng lượng, kJ / mol
R	96,14
A	-209,00
I	1308,34
L	-1124,42

Số hạng	Năng lượng, kJ / mol
Φ	501,60
$R + A$	- 112,86
$I + L - \Phi$	- 250,80

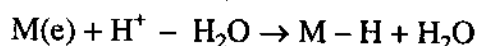
Các trị số về năng lượng ghi trong bảng trên đều ứng với khoảng cách cố định giữa nhân hydro và bề mặt kim loại, và do đó $R + A > I + L - \Phi$; Với kết quả này electron không tới được H_3O^+ bằng hiệu ứng hầm để thực hiện phản ứng khử hydro. Mâu thuẫn này được lí giải bằng sự không hằng định của R, A, và L theo khoảng cách giữa H – H₂O (đối với R), giữa M – H (đối với A) và H⁺ – H₂O (đối với L).

Nếu biểu diễn sự phụ thuộc của thế năng theo khoảng cách tới bề mặt điện cực đối với hai hệ $M(e) + H^+ - H_2O$ và $M - H + H_2O$ ta thu được 2 đường cong thế năng tương ứng (hình 3.27).



Hình 3.27. Sự khử ion hydro chỉ xảy ra khi liên kết $H^+ - H_2O$ được kéo căng để năng lượng ΔE bị thu hẹp tới không

Giả thiết trước khi thực hiện phản ứng khử, ion hydro chiếm vị trí x giữa bề mặt kim loại và phân tử nước, thế năng của hệ $M(e) + H^+ - H_2O$ được biểu thị bằng điểm Y trên đường cong thế năng $I + L - \Phi$. Nếu tại x sự chuyển electron từ kim loại tới H^+ được thực hiện thì xảy ra sự biến đổi:



và hệ sẽ ở vào trạng thái bị electron hoá, $M - H + H_2O$, với năng lượng được biểu diễn bằng điểm Z trên đường cong thế năng $R + A$ ứng với điểm x.

Khi H^+ ở vị trí x thì $R + A > I + L - \Phi$ tức là

$(R + A) - (I + L - \Phi) = \Delta E$, như vậy hiệu ứng hãm của sự chuyển electron từ kim loại hướng tới H^+ trong dung dịch bị ngăn cấm.

Hình 3.27 cho thấy chừng nào H^+ còn cách xa bề mặt kim loại một khoảng lớn hơn khoảng cách tới hạn x' thì electron không thể xuyên hầm. Nếu ion hidro hidrat hoá ở vào trạng thái năng lượng cơ bản thì khoảng cách giữa nó và kim loại là cực đại ứng với giá trị cực đại của ΔE , điều này làm electron không thể xuyên hầm tới H^+ . Dân theo sự kéo căng liên kết $H^+ - H_2O$, ΔE giảm dần và sự kéo căng đạt cực đại ứng với vị trí x' của H^+ thì $\Delta E = 0$ khi đó

$$R + A = I + L - \Phi$$

Điều kiện xuyên hầm được thoả mãn và electron có thể tới được proton để thực hiện sự khử. Một khi nguyên tử H được hình thành thì sự phối hợp của hai hiệu ứng đẩy giữa H và H_2O và hút giữa H và kim loại làm nguyên tử H bị hấp phụ lên kim loại.

Tới đây cơ chế của sự chuyển electron trên ranh giới pha điện cực – dung dịch đã được sáng tỏ.

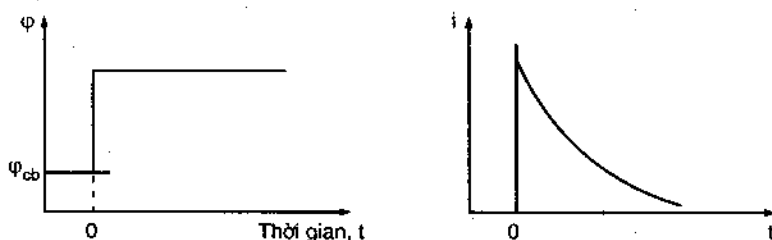
3.9. PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM VỀ ĐỘNG HỌC CÁC PHẢN ỨNG ĐIỆN HOÁ

Trong nghiên cứu thực nghiệm về động học điện hoá, người ta chia các phương pháp nghiên cứu làm hai loại. Loại phương pháp cổ điển và loại phương pháp hồi phục (relaxation method).

Trong phương pháp cổ điển, đường cong phân cực thu được bằng sự đo dòng một chiều lưu thông trong hệ điện hoá phụ thuộc vào thế đặt vào hệ; đây là phương pháp thế tĩnh (potentiostatic method). Nếu đường cong phân cực thu được nhờ sự đo thế phụ thuộc vào mật độ dòng đặt vào hệ thì ta có phương pháp dòng tĩnh (galvanostatic method). Phương pháp ghi đường cong phân cực cổ điển được áp dụng cho hệ điện hoá không cân bằng ở đó tốc độ phản ứng điện hoá là nhỏ bé, do đó dòng trao đổi i_0 nhỏ, quá thế hoạt hoá lớn hơn nhiều quá thế nồng độ, các thông số điện hoá cơ bản như hệ số chuyển α , dòng trao đổi i_0 , cũng như các hệ số Tafel $b_a, b_c \dots$ được xác định dễ dàng từ các đoạn Tafel của đường cong phân cực. Trong trường hợp này khi cho đi qua hệ điện hoá một dòng điện có mật độ dòng đáng kể trong một thời gian khá dài thì nồng độ chất trên ranh giới điện cực – dung dịch cũng không bị thay đổi đáng kể.

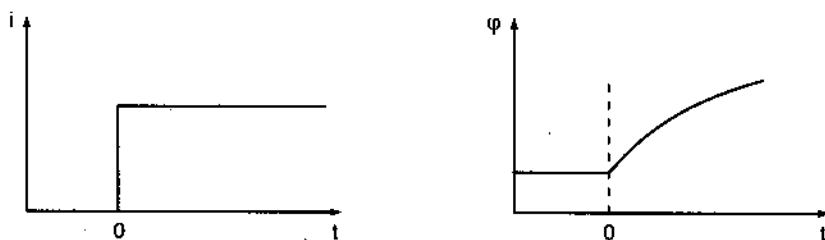
Trường hợp khi tốc độ phản ứng điện hoá là đáng kể (dòng trao đổi i_0 khá lớn) thì quá trình điện cực được xem là cân bằng (tốc độ phản ứng thuận không khác mấy so với tốc độ phản ứng nghịch khi có dòng điện lưu thông). Khi đó bằng phương pháp dòng tĩnh hay thế

tính cổ điển, ta không đo được các thông số điện hoá của quá trình. Trong trường hợp này ta phải dùng phương pháp hồi phục (còn được gọi là phương pháp tích thoát). Thực chất của phương pháp hồi phục là trong một thời gian cực ngắn ($10^{-5} - 10^{-4}$ giây) nhờ một xung điện vuông ta làm chuyển dịch thế cân bằng rồi giữ cố định thế này, đo biến thiên mật độ dòng theo thời gian (hình 3.28).



Hình 3.28. Sự phụ thuộc thế và dòng theo thời gian theo phương pháp thế tĩnh xung

Phương pháp đo này được gọi là phương pháp thế tĩnh xung. Sự đo được thực hiện nhờ một thiết bị chuyên dụng, được gọi là potentiostat. Nếu trong phương pháp thế tĩnh xung người ta đo dòng theo thời gian, thì ngược lại trong phương pháp dòng tĩnh xung người ta đo thế theo thời gian nhờ thiết bị galvanostat, khi đặt vào điện cực cân bằng ($i = 0$) một xung dòng trong thời gian rất ngắn (hình 3.29).



Hình 3.29. Sự phụ thuộc dòng i và thế ϕ theo thời gian t

Kết quả của tác động xung dòng là thế điện cực bị chuyển dịch khỏi trạng thái cân bằng. Sự chuyển dịch thế là do: (1) sự giảm thế ohm iR , (2) Quá thế hoạt hoá, (3) Quá thế nồng độ, (4) sự tích điện lớp kép.

Phương pháp ghi đường cong phân cực trong chế độ dòng xung được gọi là phương pháp dòng tĩnh xung. Đường cong phân cực còn có thể được ghi theo chế độ thế động (potentiodynamic) hoặc dòng động (galvanodynamic). Trong chế độ thế động, thế được tăng tuyến tính theo thời gian ($\frac{d\phi}{dt}$) và ghi lại dòng nhờ một thiết bị được gọi potentiomet điện từ. Cũng bằng thiết bị này người ta ghi thế khi dòng được tăng tuyến tính theo thời gian ($\frac{di}{dt}$). Tốc độ quét thế hay quét dòng được chọn tùy thuộc vào mục đích của phép đo và có thể thay đổi trong một giới hạn rộng.

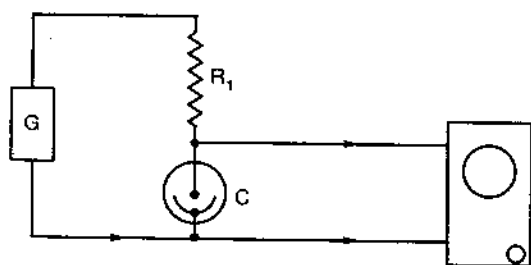
3.9.1. Phương pháp thế tĩnh xung (Pulse potentiostatic method)

Bằng potentiostat, trong khoảng 10^{-7} giây, thế điện cực được dịch khỏi giá trị cân bằng khoảng vài mV và được giữ không đổi; khi đó điện dung lớp kép là một hằng số, còn sự phụ thuộc của dòng i vào thời gian t được xác định chỉ bằng biến thiên nồng độ chất của lớp dung dịch gần kề điện cực. Với $t < 10^{-3}$ s sự phụ thuộc i vào t có dạng phương trình

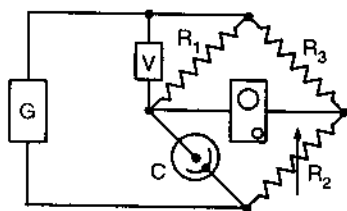
$$i = \frac{\eta}{\theta} (1 - k\sqrt{t}) \quad (3.47)$$

Với η là độ phân cực điện cực; $\theta = \frac{RT}{nFi_0}$ là điện trở phân cực, k là một hệ số, có giá trị bằng

$$k = \frac{2i_0}{\sqrt{\pi nF}} \left(\frac{1}{C_{Ox}^0 \sqrt{D_{Ox}}} + \frac{1}{C_{Red}^0 \sqrt{D_{Red}}} \right) \quad (3.48)$$



Hình 3.30. Sơ đồ đo theo phương pháp dòng tĩnh
(G: máy phát xung; C bình đo điện hoá;
O: dao động kí; R_1 : điện trở)



Hình 3.31. Sơ đồ đo theo phương pháp dòng
tĩnh có sự bù trừ độ giảm thế ôm

(G – máy phát xung; C – bình đo điện hoá; O: dao động kí; V: Von kế; R_1 và R_2 : các điện trở cố định; R_2 : điện trở biến đổi để bù trừ độ giảm thế ôm)

Khi ngoại suy đồ thị của dòng i phụ thuộc thời gian $\sqrt{t}$ tới $t = 0$, sẽ xác định được điện trở phân cực θ , từ đây suy ra dòng trao đổi i_0 .

3.9.2. Phương pháp dòng tĩnh xung

Phương pháp này cho phép xác định các thông số động học điện cực khi làm biến đổi đột ngột mật độ dòng từ giá trị $i = 0$ (cân bằng) tới một giá trị xác định nào đó rồi ghi lại sự biến thiên điện thế theo thời gian. Sơ đồ nguyên tắc của phương pháp dòng tĩnh được thể hiện trên hình 3.30.

Trong sơ đồ đo trên, điện cực phụ trợ đồng thời là điện cực so sánh. Điện trở R_1 được chọn sao cho $R_1 \gg R_{dd}$. Trong trường hợp này khi điện áp của máy G cố định thì $I = \text{const}$. Với sơ đồ đo này, độ giảm thế ôm không bị loại trừ và bằng $R_{dd} \cdot I$. Để triệt tiêu nó cần sử dụng sơ đồ đo thích hợp (hình 3.31)

Khi $\frac{R_1}{R_{dd}} = \frac{R_3}{R_2}$ thì độ giảm thế ôm trong bình đo sẽ bằng độ giảm thế ôm trên R_2 và

dao động kí chỉ ghi lại η . Dòng điện lưu thông trong bình đo điện hoá sẽ bằng $\frac{V}{R_1}$. Sự phụ

thuộc quá thế η vào thời gian t được cho bằng phương trình:

$$\eta = \frac{RT}{nF} i \left(\frac{2N}{\sqrt{\pi}} \sqrt{t} + \frac{1}{i_0} \right) \quad (3.49)$$

với

$$N = \frac{1}{nF} \left(\frac{1}{C_{Ox}^0 \sqrt{D_{Ox}}} + \frac{1}{C_{Red}^0 \sqrt{D_{Red}}} \right)$$

Phương trình (3.49) được sử dụng để xác định i_0 từ sự phụ thuộc thực nghiệm của η vào t . Song, (3.49) không cho kết quả phù hợp thực nghiệm. Thực vậy khi $t = 0$ thì $\eta = 0$ vì

$i = 0$. Khi $t = 0$ thì từ (3.49), $\eta \approx \frac{RT}{nF} \frac{i}{i_0}$, như thế khi $t = 0$, quá thế chuyển từ 0 tới $\frac{RT}{nF} \frac{i}{i_0}$,

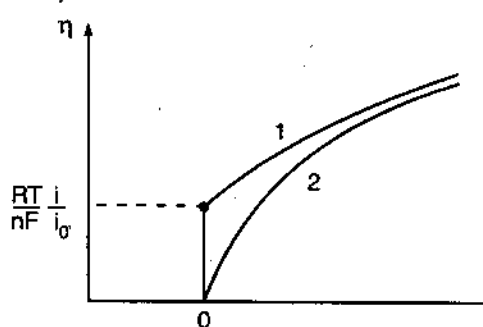
rồi lại tăng tỉ lệ với $\sqrt{t}$. (xem hình 3.32)

Nguyên nhân của sự khác biệt với thực nghiệm của (3.49) là ở chỗ không tính đến dòng tích điện lớp kép.

Nếu chú ý tới yếu tố này, (3.49) sẽ có dạng khác:

$$\eta = \frac{RT}{nF} i \left(\frac{2N}{\sqrt{\pi}} \sqrt{t} - \frac{RT}{nF} N^2 C_d + \frac{1}{i_0} \right) \quad (3.50)$$

với C_d là điện dung lớp kép.



Hình 3.32. Sự phụ thuộc quá thế η vào thời gian t trong phương pháp đo dòng tĩnh
đường 1 (phương trình 3.49)
đường 2 thực nghiệm.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

3.1. Nêu những đặc trưng của quá trình điện cực không cân bằng đối với pin điện và đối với bình điện phân.

3.2. Phân biệt sự phân cực hoá học với sự phân cực nồng độ.

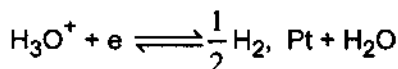
3.3. Ở 25°C tốc độ tan của Ag trong dung dịch AgNO_3 0,1 M bằng $100 \text{ A} / \text{m}^2$ tại điện thế 0,74 V. Tính tốc độ tan của Ag khi điện thế dương hơn 0,24 V nữa.

Khi điện thế giảm đi 0,24 V thì tốc độ tan của Ag thay đổi thế nào ? Cho hệ số chuyển $\alpha = 0,5$; $F = 96500$

$$\text{ĐS: } i_{0,98} = 10^4 \text{ A / m}^2$$

$$i_{0,50} = 1 \text{ A / m}^2$$

3.4. ở 25°C đối với sự phóng điện ion H_3O^+ trên Pt



từ dung dịch axit, $i_0 = 0,79 \text{ mA / cm}^2$.

Xác định cường độ dòng điện lưu thông trên 5 cm^2 điện cực khi đặt vào điện cực một điện thế 5 mV.

$$\text{ĐS: } 0,77 \text{ mA.}$$

3.5. Đối với điện cực Pt diện tích 2 cm^2 tiếp xúc với dung dịch Fe^{3+} , Fe^{2+} ở 25°C, kết quả đo quá thế phụ thuộc dòng được ghi lại như sau:

$\eta(\text{mV})$	50	100	150	200	250
$I(\text{mA})$	8,8	25	58	131	298

Bằng đồ thị hãy xác định dòng trao đổi i_0 và hệ số chuyển α .

$$\text{ĐS: } 2,5 \text{ mA / cm}^2; \alpha = 0,58$$

3.6. Tính hệ số Tafel của quá trình anốt (b_a) ở 25°C đối với sự chuyển điện tích ở đó có một electron, 2 electron tham gia phản ứng. Cho hệ số chuyển $\alpha = 0,5$.

$$\text{ĐS: } 0,12 \text{ V; } 0,06 \text{ V.}$$

3.7. Xác định dòng khuếch tán giới hạn đối với sự khử catốt từ dung dịch CuSO_4 1 M ở 25°C biết rằng hệ số khuếch tán D đối với Cu^{2+} bằng $2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 / \text{s}$ và bề dày lớp khuếch tán bằng $100 \mu\text{m}$.

$$\text{ĐS: } 386 \text{ A / m}^2$$

3.8. Cho biết thế chuẩn của điện cực $\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$ bằng $-0,403 \text{ V}$; dòng trao đổi đối với hệ H^+ / H_2 , Pt bằng $0,79 \text{ mA / cm}^2$. Liệu có thể phủ Cd lên Pt từ dung dịch Cd^{2+} và H^+ có hoạt độ bằng nhau và bằng đơn vị ?

3.9. Cho biết trong những điều kiện nào một kim loại có thể được thoát ra từ dung dịch axit mà không có sự thoát đáng kể hydro? Tại sao bạc lại thoát ra dễ dàng từ dung dịch bạc nitrat? Tại sao Cd có thể thoát ra từ dung dịch CdSO_4 ? (Quá thế của sự thoát hydro trên Cd gần bằng 1 V khi mật độ dòng khoảng 1 mA / cm^2).

3.10. Đối với sự phóng điện của H^+ trên kẽm, dòng trao đổi vào khoảng $5 \cdot 10^{-11} \text{ A/cm}^2$. Hỏi kẽm có thể thoát ra từ dung dịch có hoạt độ kẽm bằng đơn vị?

3.11. Hỏi điện thế tối thiểu nhiệt động học để từ đó kẽm, đồng có thể thoát ra từ dung dịch 1M? Tính điện thế tương ứng đối với nồng độ 0,01 M.

ĐS: - 0,76; 0,34; - 0,82; 0,28 V.

3.12. Thế chuẩn của điện cực bạc, đồng, kẽm bằng 799 mV, 337 mV và - 763 mV. Trong dung dịch xianua, ba kim loại trên thoát ra đồng thời. Giải thích kết quả này.

3.13. Bằng thiết bị đo potentiostat người ta ghi được đường cong phân cực catốt của cặp H^+/H_2 từ dung dịch H_2SO_4 có pH = 1 ở $25^\circ C$. Điện cực so sánh là điện cực calomel bão hoà; điện cực làm việc là Pt có diện tích $0,5 \text{ cm}^2$. Kết quả đo như sau:

$\varphi_{SCE} \text{ (mV)}$	- 550	- 600	- 650	- 700	- 750
$i_C \text{ (mA)}$	- 2,2	- 3,6	- 5,2	- 7,4	- 12,2

Tính hệ số chuyển α đối với quá trình catốt và dòng trao đổi của cặp H^+/H_2 trong điều kiện thí nghiệm. Thế của điện cực calomel bão hoà bằng 241 mV.

ĐS: 0,23; 0,59 mA / cm^2 .

3.14. Dòng trao đổi của hệ H^+/H_2 trên điện cực kim loại nhúng vào dung dịch axit pH = 2, bằng 10^{-5} A/cm^2 . Đặt vào điện cực một thế bằng - 0,70 V so với thế của điện cực calomel bão hoà. Tính dòng catốt i_C . Cho biết $T = 298 \text{ K}$; thế của điện cực calomel bão hoà bằng 0,24 V; hệ số Tafel catốt $b_C = - 0,13 \text{ V}$.

ĐS: 41,2 A/ m^2

MỘT SỐ LĨNH VỰC ỨNG DỤNG CỦA ĐỘNG HỌC ĐIỆN HOÁ

MỤC TIÊU

Học xong chương này, sinh viên có khả năng:

1. Nắm được nguyên nhân gây ra ăn mòn điện hoá kim loại
2. Tính toán được trong điều kiện đã cho, kim loại bị phá huỷ theo cơ chế nào.
3. Tính được điện thế ăn mòn, tốc độ ăn mòn.
4. Nắm vững và vận dụng các biện pháp thực tế chống lại sự ăn mòn .
5. Hiểu được sự chế tạo cũng như hoạt động của các loại nguồn điện năng như pin, acquy, pin nhiên liệu.
6. Nắm được một số ứng dụng của sự điện phân (mạ điện, tinh chế kim loại).
7. Nắm được nguyên lí của quá trình sản xuất điện hoá học một số sản phẩm hoá học.
8. Nắm được nguyên lí của sự vận dụng động học điện hoá vào một số lĩnh vực của hoá học phân tích.

4.1. ĂN MÒN KIM LOẠI

4.1.1. Đại cương về ăn mòn kim loại

Ăn mòn kim loại là một lĩnh vực mà không một nước nào trên thế giới không quan tâm, nhất là các quốc gia có nền kinh tế phát triển bởi vì theo đánh giá hàng năm của cơ quan phát triển Liên hợp quốc (UNDP), ăn mòn kim loại làm tổn thất khá lớn nền kinh tế quốc dân, và chiếm tới 3% tổng sản phẩm quốc gia (GNP). Bởi vậy, nghiên cứu về ăn mòn và bảo vệ kim loại đã được quan tâm từ lâu. Ngày nay, lĩnh vực ăn mòn kim loại vẫn còn được nghiên cứu rất mạnh với những phương pháp và thiết bị ngày càng được cải tiến và đã đem lại hiệu quả ngày càng lớn. Hàng năm trên toàn thế giới hàng ngàn công trình trong lĩnh vực này được công bố. Ở nước ta, ăn mòn và bảo vệ kim loại được quan tâm nghiên

cứu nhiều hơn trong mấy chục năm qua ở một số viện nghiên cứu và các trường đại học như Viện Kỹ thuật nhiệt đới thuộc TTKHTN và CNQG chuyên về ăn mòn biển, Trung tâm Ăn mòn kim loại thuộc ĐHBKHN chuyên về nghiên cứu bảo vệ protector.

Người ta gọi ăn mòn kim loại là một quá trình tự phá huỷ kim loại do tác động hoá học, điện hoá học của môi trường xung quanh (môi trường xâm thực) để chuyển sang dạng bền nhiệt động lực của các hợp chất như oxit, hidroxit, muối.

Dựa vào cơ chế phá huỷ kim loại, người ta phân biệt ăn mòn hoá học với ăn mòn điện hoá học.

Ăn mòn hoá học xảy ra khi phản ứng hoá học dị thể diễn ra giữa các nguyên tử kim loại với phi kim, thí dụ phản ứng ở nhiệt độ cao giữa kim loại và oxi, sự oxi hoá bề mặt của nhôm trong không khí... Sự ăn mòn điện hoá chỉ xảy ra trong dung dịch điện phân và quá trình oxi hoá – khử xảy ra bằng con đường điện hoá học... Tốc độ ăn mòn điện hóa phụ thuộc vào điện thế của kim loại bị ăn mòn.

4.1.2. Phân loại ăn mòn điện hoá

Căn cứ vào đặc trưng của môi trường ăn mòn, ăn mòn kim loại được phân thành:

- Ăn mòn khí quyển khi bề mặt kim loại có hơi nước ngưng tụ.
- Ăn mòn biển.
- Ăn mòn trong môi trường axit, trung tính hoặc kiềm.
- Ăn mòn dòng dò gây bởi sự dò điện khiến các cấu kiện kim loại ở trong đất bị phân cực thành anốt và catốt.

Người ta còn phân loại ăn mòn theo đặc trưng phá huỷ kim loại, dựa vào đây ta có:

- Ăn mòn đều: sự ăn mòn xảy ra đồng đều trên toàn bộ bề mặt, có thể kèm theo sự thay đổi thành phần bề mặt do sự hoà tan chọn lọc của các cấu tử hoạt động nhất của dung dịch rắn, thí dụ đồng thau bị ăn mòn trong nhiều dung dịch nước do cấu tử kẽm bị hoà tan..

- Ăn mòn khu trú: dạng ăn mòn này dù ở tấm vi mô hay vĩ mô đều gắn liền với hình học của ranh giới kim loại / dung dịch dẫn tới sự thông khí vi phân của dung dịch. Đặc trưng khái quát của dạng ăn mòn khu trú là sự tồn tại của vô vàn các pin ăn mòn khu trú; chúng không khác mấy so với dạng ăn mòn Galvani do sự ghép nối hai kim loại bản chất khác nhau. Ở dạng ăn mòn khu trú (ăn mòn hang) sự thông khí vi phân gây ra sự thay đổi tại chỗ hàm lượng oxi. Vùng nào giàu oxi trở thành catốt, vùng nghèo oxi đóng vai trò anốt tại đây sự hoà tan (ăn mòn) kim loại xảy ra.

Sự ăn mòn khu trú xảy ra càng mạnh nếu tỉ số diện tích catốt và anốt càng lớn. Từ lý thuyết về ăn mòn, sự ăn mòn xảy ra khi tổng tốc độ phản ứng catốt phải bằng tổng tốc độ anốt:

$$\sum I_a = \sum I_c$$

Trường hợp ăn mòn đều, diện tích anốt và catốt bằng nhau ($S_A = S_C$), do đó

$$\sum \frac{I_a}{S_A} = \sum \frac{I_c}{S_C} \text{ hay}$$

$$\sum I_a = \sum I_c$$

Trường hợp ăn mòn khu trú $S_A \ll S_C$ do đó $i_a \gg I_c$

Ăn mòn khu trú lại được phân thành các dạng :

+ ăn mòn hang

+ ăn mòn lỗ

+ ăn mòn nứt

- Ăn mòn galvani xảy ra khi hai kim loại khác nhau tiếp xúc nhau trong cùng một môi trường xâm thực. Hai kim loại này tạo với nhau một cặp galvani và được xem như một điện cực duy nhất trên đó xảy ra nhiều phản ứng anốt và catốt.

- Ăn mòn nứt: Dạng ăn mòn này thường gặp khi vật liệu bị tác động của ứng suất nội hoặc ngoại của môi trường xâm thực và kết quả là vật liệu bị gãy hay bị nứt.

4.1.3. Đặc trưng điện hoá của ăn mòn kim loại

Một kim loại bị ăn mòn trong môi trường nước (sự phá huỷ mạng tinh thể kim loại) được xem là một điện cực kép trên đó xảy ra các phản ứng:

– Hoà tan anốt $M = M^{n+} + ne$ (1)

– Khử catốt của chất khử phân cực D

$$D + ne = D_{nc} \quad (2)$$

Phản ứng catốt là cần thiết để sự hoà tan anốt có thể tiếp tục xảy ra vì phản ứng này "tiêu thụ" các electron sinh ra từ phản ứng anốt. Nếu gọi i_a và i_c là mật độ dòng anốt và catốt tương ứng với hai phản ứng anốt và catốt của sự ăn mòn kim loại thì khi không có dòng điện ngoài, $i_a + i_c = 0$, từ đây suy ra $i_a = |i_c| = i_{a/m}$ là mật độ dòng ăn mòn.

- Nhiệt động lực học về ăn mòn kim loại

Điều kiện nhiệt động lực để một kim loại bị ăn mòn trong điều kiện đã cho của môi trường xâm thực là điện thế cân bằng (điện thế Nernst) của phản ứng hoà tan anốt phải âm hơn điện thế Nernst của phản ứng khử catốt, tức là

$$\varphi_{N,a} < \varphi_{N,c}$$

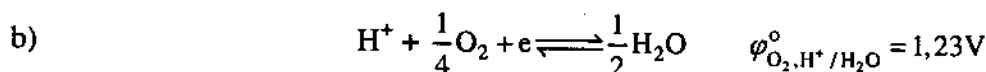
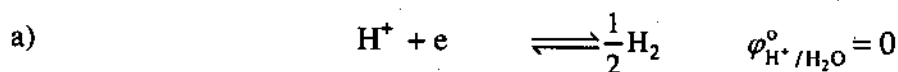
$\varphi_{N,a}$ và $\varphi_{N,c}$ là thế Nernst của quá trình anốt và catốt trong ăn mòn kim loại.

Đối với phản ứng anốt (1), điện thế cân bằng $\varphi_{N,a}$ được xác định bằng phương trình :

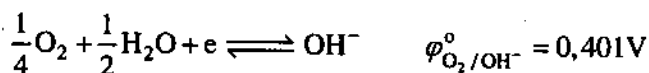
$$\varphi_{N,a} = \varphi_{N,a}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}}$$

Để phản ứng (1) có thể diễn ra theo chiều từ trái sang phải, phản ứng (2) được ghép với phản ứng (1) để sự tiêu thụ electron có thể xảy ra. Chất D trong ăn mòn thường là proton hoặc oxi:

(*) Trong dung dịch axit, sự khử proton hoặc oxi theo phản ứng:



(*) Trong dung dịch kiềm chỉ xảy ra sự khử oxi



Như vậy ở điều kiện chuẩn, ba điện thế ứng với ba phản ứng khử H^{+} và O_2 trong ba môi trường axit, bazơ, trung tính đều dương do đó các kim loại đứng trước hidro trong dãy điện hoá đều có thể bị ăn mòn. Nhận xét này chỉ đúng ở điều kiện chuẩn. Ở ngoài điều kiện chuẩn, điện thế có thể chênh lệch nhiều so với giá trị chuẩn và sự ăn mòn nhiệt động có thể xảy ra ngay cả đối với kim loại đứng sau hidro trong dãy điện hoá. Thực vậy, đối với sự khử H^{+} và oxi trong môi trường axit, điện thế Nernst của hidro và oxi phụ thuộc vào pH của môi trường:

$$\varphi_{H^{+}/H_2} = \frac{RT}{F} \ln a_{H^{+}} = -0,059pH \text{ ở } 25^{\circ}C$$

$$\varphi_{O_2, H^{+}/H_2O} = 1,23 - 0,059 pH \text{ ở } 25^{\circ}C$$

Thí dụ: Liệu đồng có thể bị phá huỷ trong môi trường có pH = 3?

Ứng với phản ứng điện cực $Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$,

$$\text{điện thế cân bằng } \varphi_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34 + \frac{RT}{2F} \ln [Cu^{2+}].$$

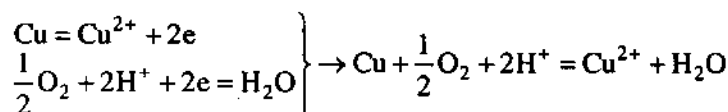
Điện hoá học về ăn mòn kim loại đã chấp nhận một ngưỡng chung cho nồng độ ion kim loại bằng 10^{-6} mol/l, dưới ngưỡng này sự ăn mòn không xảy ra. Như vậy ở $25^{\circ}C$

$$\varphi_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34 + 0,0295 \lg 10^{-6} = 0,163 V$$

$$\varphi_{O_2, H^{+}/H_2O} = 1,23 - 0,059 \times 3 = 1,053 V (P_{O_2} = 1 \text{ atm}).$$

Điều kiện nhiệt động lực về ăn mòn đồng được thoả mãn:

($\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} < \varphi_{\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}$) và do đó đồng bị ăn mòn với sự khử phân cực oxi theo phản ứng



Chú ý: Kết luận về ăn mòn đồng trên đây được tính khi độ tan của oxi trong nước $P_{\text{O}_2} = 1$. Bình thường ở 25°C , oxi tồn tại trong nước dưới áp suất riêng $P_{\text{O}_2} = 0,21\text{atm}$, khi đó thế của oxi bằng $\varphi_{\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 + 0,0295 \lg \sqrt{P_{\text{O}_2}} - 0,059 \text{ pH}$

$$= 1,23 + 0,0295 \lg \sqrt{0,21} - 0,059 \times 3 = 1,043 \text{ V}$$

- Động học của ăn mòn điện hóa

Nghiên cứu ăn mòn dưới góc độ nhiệt động lực học cho biết khả năng và điều kiện xảy ra ăn mòn song vấn đề có tầm quan trọng hàng đầu của ăn mòn lại là vấn đề động học tức là tốc độ và những yếu tố ảnh hưởng tới tốc độ ăn mòn.

Xét một hệ ăn mòn gồm một kim loại tiếp xúc với dung dịch điện phân. Quá trình ăn mòn ở đây bao gồm phản ứng oxi hoá kim loại xảy ra ở khu vực anốt của kim loại và phản ứng khử tại khu vực catốt. Hệ ăn mòn này tương đương với một pin điện đoản mạch do đó mọi dòng điện xuất phát từ khu vực anốt I_a (Cường độ dòng chứ không phải mật độ dòng) phải tới khu vực catốt. Đây là cường độ dòng ăn mòn $I_{a/m}$.

$$I_{a/m} = I_a = -I_c$$

Ngoài đặc trưng này, còn một đặc thù nữa gắn liền với điều kiện đoản mạch của pin ăn mòn, đó là sự triệt tiêu của hiệu thế V của pin:

$$V = 0 = \varphi_c - \varphi_a + IR.$$

Với φ_c và φ_a là điện thế catốt và anốt của pin ăn mòn, IR là độ giảm thế ôm. Trường hợp chung của pin ăn mòn ở đó khoảng cách khu vực anốt và catốt vào khoảng vài micron thì có thể coi $IR \cong 0$ khi ấy

$$\varphi_c = \varphi_a = \varphi_{a/m} \quad (4.1)$$

Xét mặt động học của ăn mòn kim loại, hai thông số đặc trưng cần triển khai là tốc độ và thế ăn mòn.

a) Tốc độ ăn mòn

Nếu S_a là diện tích khu vực anốt thì

$$I_{a/m} = I_a = i_a \cdot S_a$$

Trong trường hợp ăn mòn không kèm sự tạo lớp oxit và ăn mòn bị khống chế bởi quá trình chuyển điện tích, có thể vận dụng phương trình Volmer-Butler đối với mật độ dòng i_a , i_c

$$I_{a/m} = I_a = S_a \cdot i_a = S_a \cdot i_{O,M} \cdot \exp \frac{\alpha_M n F \eta_M}{RT} \quad (4.2)$$

Ở đây $i_{O,M}$ là dòng trao đổi của phản ứng $M^{n+} + ne \rightleftharpoons M$. α_M là hệ số chuyển của phản ứng oxi hoá anốt kim loại M. η_M là quá thế hoạt hoá của sự hoà tan kim loại ($\eta_M = \varphi_a - \varphi_{N,M}$) và có giá trị dương.

Một cách tương tự, đối với phản ứng khử catốt trên kim loại ăn mòn, ta có:

$$\begin{aligned} I_{a/m} &= -I_c = -S_c \cdot i_c \\ &= S_c \cdot i_{O,D} \cdot \exp \left(\frac{-\alpha_D n F \eta_D}{RT} \right) \end{aligned} \quad (4.3)$$

Với α_D là hệ số chuyển của quá trình khử catốt đối với chất khử phân cực D. $i_{O,D}$ là dòng trao đổi đối với phản ứng $D + ne \rightleftharpoons D_{ne}$.

η_D là quá thế hoạt hoá của phản ứng khử catốt

$$\eta_D = \varphi_c - \varphi_{N,D} \quad (\eta_D < 0)$$

Để đơn giản hoá vấn đề mà không làm mất ý nghĩa của ăn mòn, giả thiết rằng $\alpha_M = \alpha_D = 0,5$ và có 1 electron trao đổi trong phản ứng anốt và catốt. Khi đó:

$$i_a = i_{O,M} \exp \left(\frac{F \eta_M}{2RT} \right) = i_{O,M} \exp \left(\frac{\varphi_{a/m} F}{2RT} \right) \cdot \exp \left(\frac{-\varphi_{N,M} F}{2RT} \right) \quad (4.4)$$

$$i_c = i_{O,D} \exp \left(-\frac{F \eta_D}{2RT} \right) = -i_{O,D} \exp \left(-\frac{\varphi_{a/m} F}{2RT} \right) \cdot \exp \left(\frac{\varphi_{N,D} F}{2RT} \right) \quad (4.5)$$

Vì

$$\begin{aligned} I_{a/m} &= I_a = |I_c| \\ &= i_a \cdot S_a = |I_c| \cdot S_c \\ &= \sqrt{i_a |i_c|} \cdot S_a \cdot S_c \end{aligned} \quad (4.6)$$

Thay i_a và $|i_c|$ từ (4.4) và (4.5) vào (4.6) ta được cường độ dòng ăn mòn $I_{a/m}$:

$$I_{a/m} = \sqrt{S_a \cdot S_c} \cdot \sqrt{i_{O,M} \cdot i_{O,D}} \exp \left\{ \frac{F}{2RT} [\varphi_{N,D} - \varphi_{N,M}] \right\} \quad (4.7)$$

Phương trình (4.7) cho thấy độ lớn của cường độ dòng ăn mòn phụ thuộc vào diện tích và các yếu tố cân bằng như dòng trao đổi và các thế Nernst.

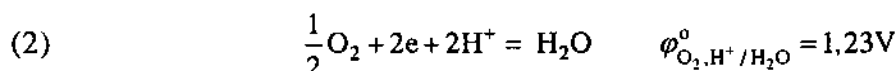
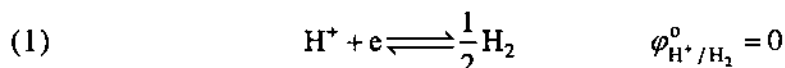
Về yếu tố diện tích, tỉ số $\frac{S_C}{S_a}$ càng lớn thì tốc độ ăn mòn càng lớn. Thực vậy, tốc độ ăn

$$\text{mòn } v_{a/m} = \frac{i_a}{nF}.$$

$$v_{a/m} = \frac{I_a}{S_a \cdot nF} = \frac{-i_C}{S_a \cdot nF} = \frac{-i_C \cdot S_C}{nF S_a} = -\frac{i_C}{nF} \cdot \frac{S_C}{S_a} \quad (i_C < 0)$$

Về yếu tố điện thế cân bằng Nernst, khi $i_{O,M} \approx i_{O,D}$, sự ăn mòn càng nhanh nếu hiệu thế Nernst của phản ứng catốt và anốt càng lớn.

Để thấy rõ vai trò của dòng trao đổi của phản ứng anốt và catốt tới tốc độ ăn mòn hãy xét trường hợp của sắt. Sắt có thể bị ăn mòn nhiệt động lực từ hai phản ứng catốt



song khả năng bị ăn mòn từ (2) nhiều hơn vì $(\varphi_{O_2, H^+/H_2O} - \varphi_{Fe^{2+}/Fe})$ lớn. Dòng trao đổi của

(2) bằng $10^{-14} \text{ A / cm}^2$ trong khi đó dòng trao đổi của (1) là 10^{-6} A / cm^2 do đó phản ứng

(1) xảy ra nhanh hơn và sắt bị ăn mòn với sự khử phân cực hydro trong axit

b) Thế ăn mòn

Khi $I_a = -I_C = I_{a/m}$ ta có điện thế tương ứng là thế ăn mòn $\varphi_{a/m}$.

$$S_a \cdot i_{O,M} \exp \frac{\varphi_{a/m} F}{2RT} \cdot \exp \frac{-\varphi_{N,M} F}{2RT} = S_C \cdot i_{O,D} \exp \frac{-\varphi_{a/m} F}{2RT} \cdot \exp \frac{\varphi_{N,D} F}{2RT}$$

$$\text{suy ra} \quad \exp \left(\frac{\varphi_{a/m} F}{RT} \right) = \frac{S_C \cdot i_{O,D}}{S_a \cdot i_{O,M}} \cdot \exp \left\{ \frac{F}{2RT} (\varphi_{N,M} + \varphi_{N,D}) \right\} \quad (4.8)$$

$$\text{hoặc} \quad \varphi_{a/m} = \frac{RT}{F} \ln \left\{ \frac{S_C \cdot i_{O,D}}{S_a \cdot i_{O,M}} \right\} + \frac{1}{2} (\varphi_{N,M} + \varphi_{N,D}) \quad (4.9)$$

Đừng quên rằng các phương trình cường độ dòng ăn mòn (4 – 7) và thế ăn mòn (4.9) được thiết lập trong trường riêng ở đó các hệ số chuyển của quá trình anốt và catốt là bằng nhau và bằng 0,5; sự chuyển điện tích ứng với một electron.

Trong trường hợp tổng quát nếu α_M và α_D là hệ số chuyển của sự oxi hoá kim loại và sự khử chất D thì

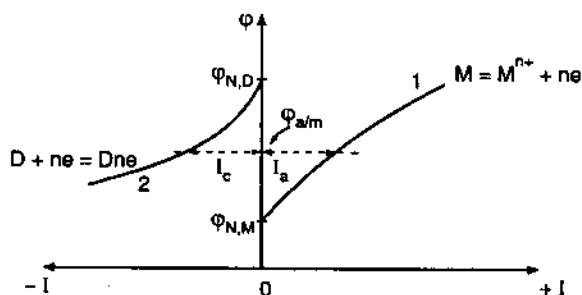
$$I_{a/m} = I_a^{\alpha_D/\alpha_D+\alpha_M} \cdot I_{O,D}^{\alpha_M/\alpha_M+\alpha_D} \cdot \exp \frac{\alpha_M \cdot \alpha_D}{\alpha_M + \alpha_D} \frac{F}{RT} (\varphi_{N,D} - \varphi_{N,M}) \quad (4.10)$$

và

$$\varphi_{a/m} = \frac{RT}{(\alpha_M + \alpha_D)F} \ln \frac{I_{O,D}}{I_{O,M}} + \frac{\alpha_M}{\alpha_M + \alpha_D} \varphi_{N,M} + \frac{\alpha_D}{\alpha_M + \alpha_D} \varphi_{N,D} \quad (4.11)$$

4.1.4. Đường cong phân cực và giản đồ Evans về ăn mòn

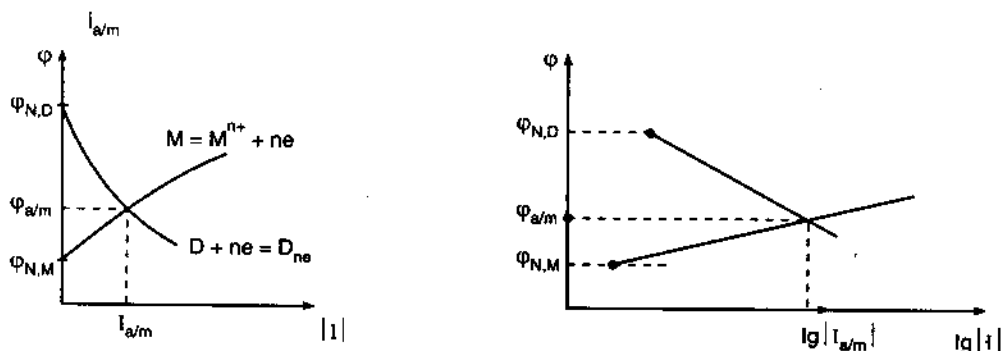
Cũng như mọi phản ứng điện hoá khác, trong ăn mòn kim loại, các phản ứng anốt và catốt có thể được biểu diễn bằng đường cong phân cực $\varphi = f(I)$. φ là điện thế của kim loại / dung dịch so với thế của một điện cực so sánh nào đó ($\varphi = \varphi_N + \eta$). Nếu chỉ tính tới quá thế hoạt hoá, đường cong phân cực có dạng như hình vẽ (4.1).



Hình 4.1. Các đường cong phân cực anốt (1) và catốt (2)

Cường độ dòng tại đó $I_a = |I_c|$ là cường độ dòng ăn mòn $I_{a/m}$ ứng với thế ăn mòn $\varphi_{a/m}$.

Giản đồ Evans (4.1) cũng được xây dựng trong hệ tọa độ $\varphi = f(|I|)$ hoặc $\varphi = f(\lg |I|)$. Xem hình 4.2.



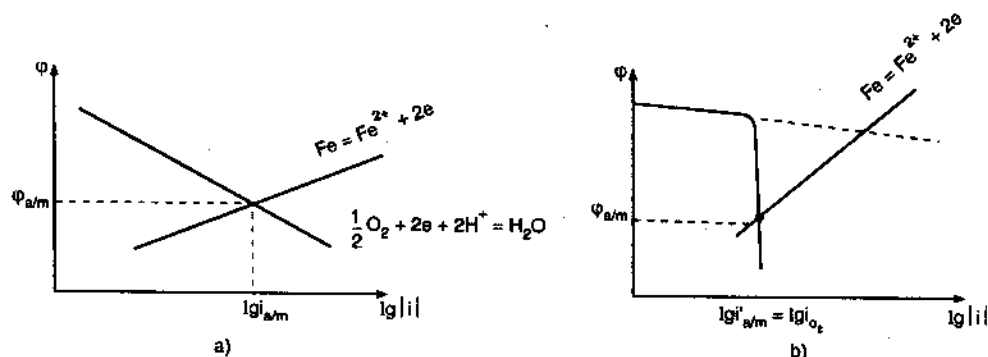
Hình 4.2. Giản đồ ăn mòn Evans đối với ăn mòn bị khống chế bởi sự chuyển điện tích.

4.1.5. Những yếu tố động học quyết định tốc độ ăn mòn

Phản ứng ăn mòn gồm nhiều giai đoạn sơ cấp. Giai đoạn nào có tốc độ nhỏ nhất sẽ quyết định tốc độ ăn mòn.

Trường hợp tốc độ chuyển electron trên ranh giới kim loại – dung dịch điện phân là giai đoạn quyết định ăn mòn (sắt bị ăn mòn trong môi trường axit) thì thế ăn mòn và tốc độ ăn mòn được xác định từ phương trình Tafel suy ra từ định luật Volmer–Butler ở những giá trị lớn của quá thế ăn mòn

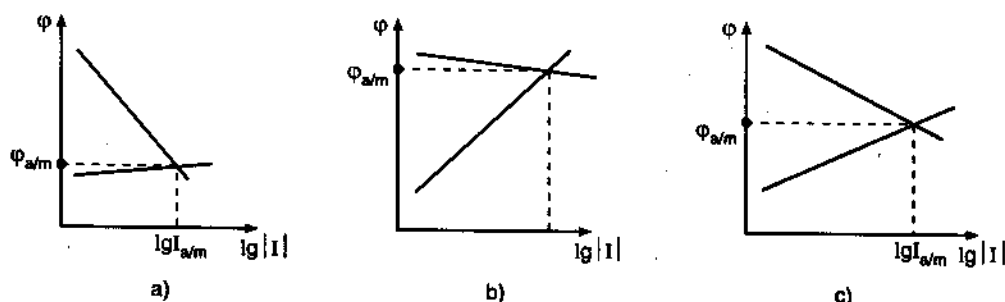
Trường hợp sự tải chất khử phân cực D là giai đoạn quyết định tốc độ ăn mòn (sự ăn mòn thép trong môi trường trung tính có oxi hoà tan) do độ tan nhỏ của oxi trong môi trường xâm thực gây ra thì tốc độ ăn mòn trong toàn bộ sẽ được quyết định bởi tốc độ khử của oxi trên kim loại. Hình 4.3 sẽ thể hiện điều này.



Hình 4.3. Giản đồ Evans trong trường hợp ăn mòn không bị khống chế bởi sự tải oxi (a) và có sự khống chế bởi sự tải oxi (b) $i'_{a/m} < i_{a/m}$ $i'_{a/m} = i_{\text{O}_2}$

Trong ăn mòn kim loại, hai phản ứng anốt hoà tan kim loại và phản ứng khử catốt xảy ra đồng thời. Tuy nhiên một vấn đề đặt ra là phản ứng nào sẽ có vai trò quyết định trong quá trình phá huỷ kim loại. Để trả lời vấn đề này hãy xét độ lớn của dòng trao đổi đối với quá trình anốt và catốt.

Nếu $i_{\text{O},M} \gg i_{\text{O},D}$ thì hiển nhiên rằng độ lớn của dòng ăn mòn, tức là vị trí của giao điểm hai đường cong phân cực, sẽ chủ yếu phụ thuộc vào đường cong phân cực catốt; điều này có nghĩa là tốc độ ăn mòn bị khống chế bởi phản ứng khử catốt (ăn mòn do quá trình catốt khống chế)



Hình 4.4. Giản đồ Evans trong sự khống chế catốt (a) (độ dốc của đường phân cực catốt nhỏ); khống chế anốt (độ dốc đường phân cực anốt nhỏ) (b) và khống chế hỗn hợp (c) (độ dốc 2 đường phân cực gần bằng nhau).

Cũng tương tự như vậy, nếu $i_{\text{O},D} \gg i_{\text{O},M}$ thì sự ăn mòn do quá trình anốt khống chế. Cũng có thể xảy ra sự khống chế hỗn hợp theo đó tốc độ ăn mòn được quyết định bởi cả hai

tốc độ quá trình anốt và catốt. Hình 4.4 minh hoạ sự khống chế catốt, khống chế anốt và khống chế hỗn hợp.

4.1.6. Bảo vệ kim loại chống ăn mòn

Để ngăn chặn hoặc hạn chế ăn mòn, đã có nhiều phương pháp khác nhau. Những phương pháp này đều bắt nguồn từ đặc trưng phá huỷ kim loại hoặc từ những điều kiện sử dụng khai thác vật liệu kim loại.

- Phương pháp che phủ. Phương pháp này nhằm cô lập bề mặt kim loại khỏi môi trường xâm thực. Lớp phủ có thể là một lớp sơn không thấm nước. Lớp phủ sẽ mất tác dụng bảo vệ một khi những khuyết tật của lớp phủ tạo điều kiện cho không khí ẩm có thể tới được kim loại, khi đó oxi hoà tan sẽ cung cấp electron, để rồi các electron này sẽ được tiêu thụ tại những điểm trên bề mặt của khuyết tật là nơi nghèo oxi hơn. Như vậy ăn mòn sẽ xảy ra ở dưới lớp sơn phủ và sẽ lan truyền làm tăng diện ăn mòn.

Ngoài sơn, người ta còn có thể phủ lên kim loại cần bảo vệ (còn gọi là kim loại nền) một kim loại khác. Có hai loại phủ kim loại: phủ catốt và phủ anốt. Trong sự phủ catốt, kim loại phủ có thế dương hơn thế của kim loại nền, thí dụ phủ thiếc lên sắt ($\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 > \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0$). Vì một lý do kỹ thuật nào đó, lớp phủ có khuyết tật để lộ ra một điểm của kim loại nền thì kim loại cần bảo vệ bị ăn mòn rất nhanh. Ngược với sự che phủ catốt trong sự phủ anốt, kim loại nền có điện thế dương hơn kim loại phủ. Thí dụ phủ kẽm lên sắt ($\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 < \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0$). Nếu lớp phủ có khuyết tật thì lớp kim loại phủ bị phá huỷ và chừa ra kim loại nền.

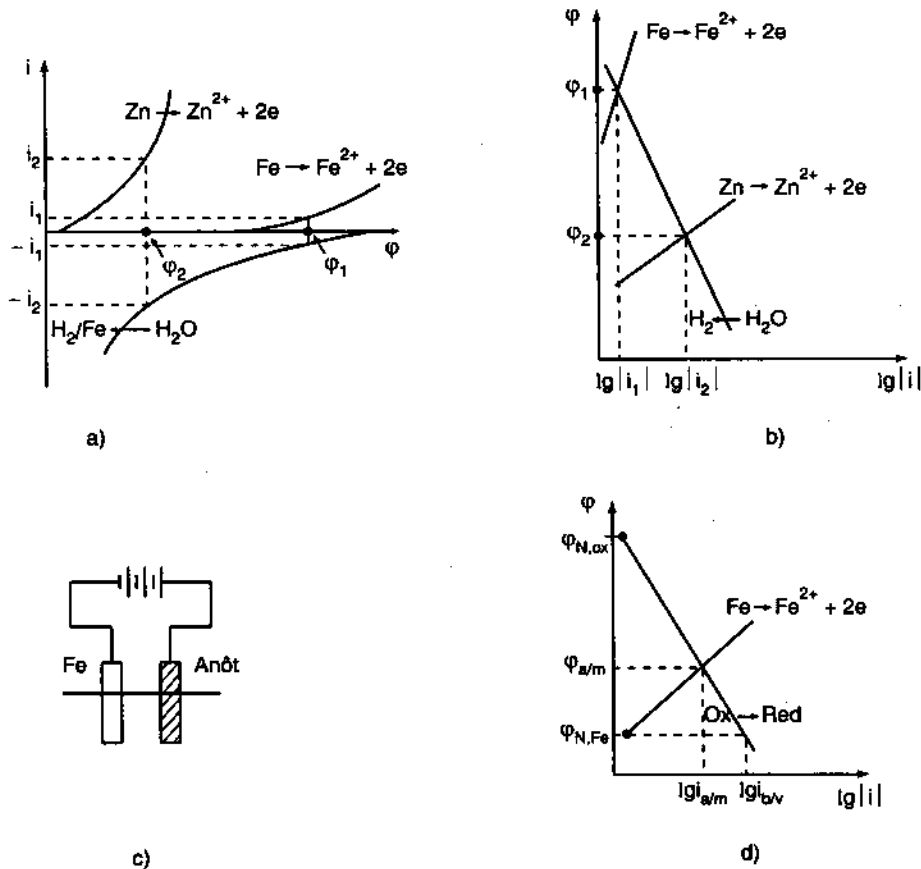
- Phương pháp điện hoá học. Thực chất của phương pháp này là làm cho thế của kim loại cần bảo vệ thay đổi theo hướng đưa kim loại vào vùng được bảo vệ (phương pháp bảo vệ catốt) hoặc vào vùng thụ động (phương pháp bảo vệ anốt).

a) Phương pháp bảo vệ catốt bằng điện cực "hi sinh". Trong phương pháp này, kim loại cần bảo vệ được ghép nối với một kim loại khác có thế thấp hơn nhiều, kim loại magiê chẳng hạn ($\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -2,363 \text{ V}$). Magiê đóng vai trò "anốt hi sinh" trong quá trình cung cấp electron cho kim loại cần bảo vệ và bằng cách này magiê tự huỷ hoại để bảo vệ kim loại khỏi ăn mòn.

b) Phương pháp bảo vệ catốt bằng dòng điện catốt

Trong phương pháp này nguồn cung cấp electron cho kim loại cần bảo vệ là nguồn điện một chiều từ bên ngoài. Kim loại cần bảo vệ được nối với cực âm của nguồn điện; cực dương của nguồn được nối với một kim loại bất kỳ cũng được đặt vào cùng một môi trường xâm thực. Điện áp nguồn được đặt sao cho thế của kim loại cần bảo vệ phải ứng với vùng điện thế bảo vệ (xem hình vẽ d).

Phương pháp bảo vệ catốt được tóm tắt bằng hình vẽ (4.5)



Hình 4.5. Phương pháp bảo vệ catốt (a,b) bằng điện cực hi sinh, (c, d) bằng nguồn một chiều.

c) Phương pháp bảo vệ anôt. Trong phương pháp này kim loại cần bảo vệ được phân cực

Bảng 4.1. Thế thụ động của kim loại ở pH = 0 và 25°C

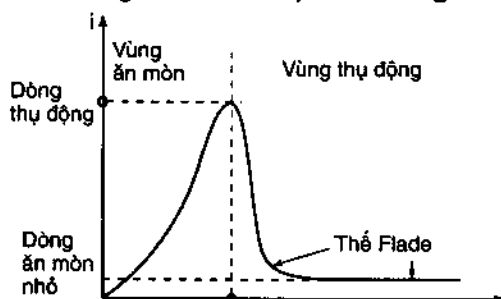
Kim loại	Thế thụ động (V)
Au	1,36
Pt	0,91
Fe	0,58
Ag	0,40
Ni	0,36
Cr	-0,22
Ti	-0,24

bằng dòng điện anôt, khi đó thế của kim loại sẽ bị chuyển dịch vào vùng thế của trạng thái thụ động. Đường cong phân cực trong sự thụ động hoá kim loại được thể hiện ở hình vẽ 4.6.

Hình (4.6) cho thấy khi thế chuyển dịch sang phía dương hơn thì thoát tiên dòng ăn mòn tăng; tại một giá trị nào đó của thế, đường phân cực bắt đầu đổi hướng

và giảm nhanh với thế. Điện thế tại đó có sự giảm nhanh của mật độ dòng là thế thụ động. Các kim loại khác nhau thể hiện thế thụ động khác nhau như trong bảng (4.1).

Một khi kim loại được đưa vào trạng thái thụ động thì dòng điện lưu thông không đáng kể, thường nhỏ hơn dòng hoà tan tại cực đại của đường phân cực, 100 tới 1000 lần. Và như thế, sự ăn mòn dừng lại do kim loại được bảo vệ anốt bằng cách bơm electron ra khỏi kim loại thay vì bơm electron tới kim loại như trong phương pháp bảo vệ catốt.



Hình 4.6. Đường cong phân cực trong phương pháp bảo vệ anốt

Kim loại cũng có thể chuyển vào trạng thái thụ động khi được xử lý bằng dung dịch có chứa các chất oxi hoá. Thực vậy, sắt sẽ bị thụ động hoá bằng axit sunfuric đặc, axit nitric đặc. Hiện tượng thụ động gắn liền với sự hình thành trên bề mặt kim loại một màng hấp phụ oxit hoặc màng muối. Sự hình thành những màng này chẳng những ảnh hưởng nhiều tới sự hoà tan anốt kim loại mà còn kìm hãm nhiều quá trình điện cực khác. Chính vì vậy việc nghiên cứu cơ chế của sự thụ động, sự hình thành và các thuộc tính của màng thụ động vẫn còn là vấn đề thời sự của điện hoá học.

d) Biến đổi môi trường xâm thực

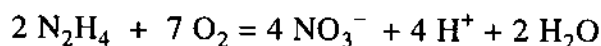
Để làm giảm tính xâm thực của môi trường, người ta sử dụng chất ức chế ăn mòn; đó là chất hoá học với liều sử dụng nhỏ đưa vào môi trường có thể kìm hãm các quá trình điện cực. Tác dụng ức chế là do:

- Hấp phụ phân tử chất ức chế hữu cơ lên bề mặt.
- Thụ động hoá kim loại.
- Tạo lớp kết tủa muối lên bề mặt, ngăn oxy có thể tiếp cận kim loại.
- Loại bỏ tác nhân ăn mòn (oxi hoà tan)...

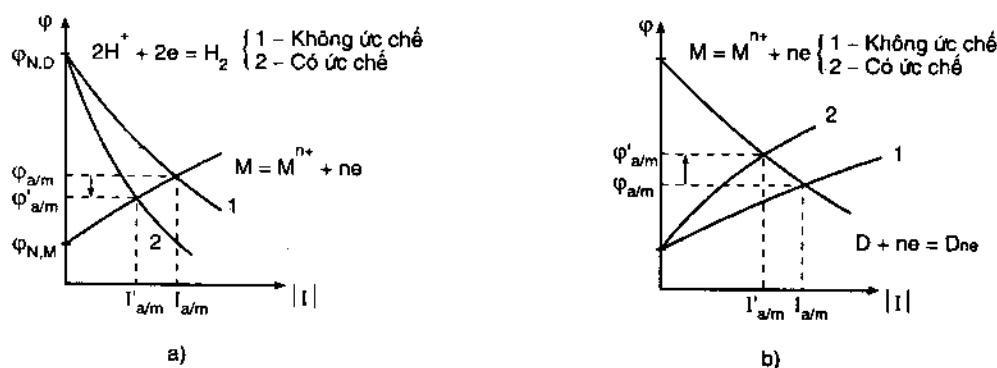
Những tác động trên, tựu chung hoặc làm giảm $I_{O, M}$, $I_{O, D}$ hoặc làm giảm $i_{O, M} S_a$, $I_{O, D} S_C$ trong phương trình dòng ăn mòn (4.7).

Tuỳ theo sự kìm hãm xảy ra ở catốt hoặc anốt mà chất ức chế ăn mòn được phân loại thành chất ức chế catốt hay chất ức chế anốt. Chất ức chế catốt làm tăng sự phân cực catốt, thí dụ như các hợp chất của photpho, asen, antimon làm giảm đồng trao đổi $i_{O, H}$ của sự thoát hidro đối với ăn mòn với sự khử phân cực hidro (hình 4.7a). Đối với ăn mòn với sự

khử phân cực oxi, hidrazin có thể được dùng để làm giảm hàm lượng oxi hoà tan do đó làm giảm dòng trao đổi i_{O_2} đối với sự khử oxi



Chất ức chế anốt kim hãm quá trình hoà tan anốt kim loại (hình 4.7b). Những chất này thường là các hợp chất hữu cơ có chứa nitơ (các amin thẳng hoặc amin vòng thơm), chứa lưu huỳnh (tioure và các dẫn suất) hoặc chứa oxi (các aldehyt). Chúng bị hấp phụ lên phần bề mặt anốt kim loại và làm giảm tốc độ hoà tan do sự giảm của dòng trao đổi $i_{O,M}$.



Hình 4.7. Giảm độ ăn mòn ức chế. (a) ức chế catốt, (b) ức chế anốt

Cần lưu ý rằng sự hấp phụ chất ức chế không chỉ phụ thuộc bản chất hoá học của chúng mà còn phụ thuộc vào điện tích của điện cực, do đó độ che phủ θ bề mặt phụ thuộc vào kim loại bị phân cực catốt hoặc anốt so với thế ăn mòn.

Trên đây đề cập tới ảnh hưởng của chất ức chế tới dòng trao đổi catốt $i_{O,D}$ hoặc anốt $i_{O,M}$.

Để làm giảm tích số $(S_a \cdot i_{O,M})(S_c \cdot i_{O,D})$ thì phải thu hẹp phần diện tích anốt hoặc catốt. Phần diện tích anốt được thu hẹp bằng cách tạo ra sản phẩm rắn trong quá trình hòa tan kim loại. Để thu hẹp phần diện tích catốt, người ta sử dụng một chất ức chế có khả năng tạo màng rắn trên catốt của kim loại bị ăn mòn. Một thí dụ chất ức chế tạo màng là HCO_3^- . Ion này tác dụng với OH^- tạo bởi sự khử oxi, để cho một chất kết tủa là màng cacbonat bao phủ phần diện tích catốt. Ion PO_4^{3-} cũng có tác dụng tương tự, tạo màng photphat sắt (II) và sắt (III) trên bề mặt thép. Tiêu chí để phân biệt sự tạo màng anốt với sự tạo màng catốt do ức chế là sự chuyển dịch thế ăn mòn về phía dương hơn đối với ức chế anốt; thế ăn mòn chuyển dịch về phía âm hơn nếu là sự tạo màng catốt.

Trong ức chế ăn mòn, sự phân loại chất ức chế còn dựa vào tác dụng của chúng trong từng loại môi trường, theo đó người ta phân biệt ức chế trong môi trường axit, trung tính và kiềm. Bảng 4 – 2 ghi lại một số chất ức chế dùng trong các môi trường khác nhau.

Bảng 4.2. Một số chất ức chế vô cơ và hữu cơ trong môi trường axit, trung tính và kiềm

Kim loại	Môi trường	Chất ức chế	
		hữu cơ	vô cơ
sắt	axit	anilin ; etyl và dietylamin; piridin, quinolin ; β-naphthoquinolin ; aldehyt fomic ; thiodiglicol	As ₂ O ₃ ; NaAsO ₂ ; K ₂ Cr ₂ O ₇
	trung tính	natibenzoat, hidrazin	Na ₂ SO ₃
thép	axit	(như đối với sắt)	
	trung tính	natri benzoat	
đồng	axit	thioure	K ₂ Cr ₂ O ₇ ; KMnO ₄
	trung tính	–	Ca(HCO ₃) ₂ ; CrO ₄ ²⁻
	trung tính	–	Ca(HCO ₃) ₂ ; natri và canxi hexametaphotphat
nhôm và kẽm			
	kiềm	glucoza	S ²⁻ và SiO ₃ ²⁻

4.2. NGUỒN ĐIỆN NĂNG

Người ta gọi máy phát điện hoá, một thiết bị cho phép biến đổi hoá năng thành điện năng trên cơ sở các quá trình oxi hoá – khử diễn ra trong đó. Nếu chỉ đơn thuần dựa vào tiêu chí này thì có thể chế tạo một số rất lớn các máy phát điện hoá. Thực ra số lượng các nguồn điện năng được đem vào khai thác không nhiều, đó là vì để có giá trị sử dụng thì các nguồn điện năng phải đạt được các yêu cầu sau đây:

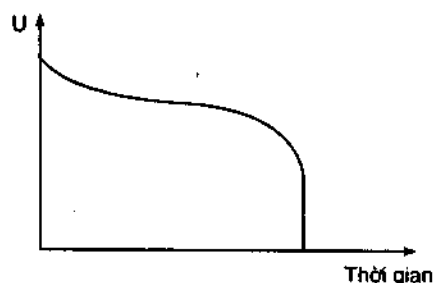
Sức điện động phải lớn.

Sự phân cực phải nhỏ, tức là điện áp của nguồn điện làm việc phải có giá trị ít khác với sức điện động. Sự giảm của s.d.đ khi có dòng điện lưu thông là do sự phân cực điện cực và độ giảm thế ohm gây ra:

$$\begin{aligned}
 U &= (\varphi_C - \varphi_a) - I.R_{dd} \\
 &= (\varphi_{C,cb} + \eta_C) - (\varphi_{a,cb} + \eta_a) - I.R_{dd}
 \end{aligned}$$

$$U = E + \eta_C - \eta_a - I.R_{dd}$$

Ở đây U là điện áp, E – s.d.đ, η_C và η_a là độ phân cực catôt ($\eta_C < 0$) và anôt.



Hình 4.8. Đường cong phóng điện tại dòng cố định.

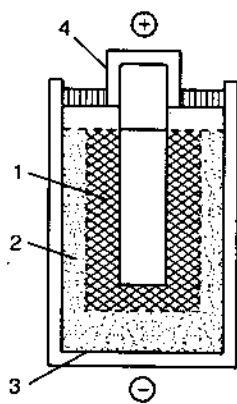
Đối với một nguồn điện năng thì điện áp U và cường độ dòng điện I là hai đại lượng có ý nghĩa quan trọng. Thực vậy để có điện áp cao thì phải giảm độ phân cực catốt và anốt, giảm tối đa điện trở R của dung dịch bằng cách sử dụng chất điện phân có độ dẫn điện cao.

- Dung lượng riêng (dự trữ điện quy về đơn vị thể tích hay khối lượng có đơn vị tính bằng Wh/cm^3 hoặc Wh/kg) lớn. Đặc trưng này được xác định từ đường cong phóng điện biểu thị sự phụ thuộc U theo thời gian phóng điện tại $I = \text{const.}$ (Hình 4.8). Thời gian sử dụng cực đại của máy phát điện hoá được xác định từ sự giảm đột ngột và nhanh của dòng điện phát ra.

- Công suất riêng (điện năng quy về đơn vị thời gian và đơn vị khối lượng hay thể tích, có đơn vị tính bằng W/kg hoặc W/m^3) lớn cực đại. Để đạt được điều này phải dùng những điện cực xốp có diện tích tiếp xúc lớn giữa điện cực và dung dịch.

- Khả năng tự phóng điện nhỏ nhất. Nguyên nhân của hiện tượng tự phóng điện là sự hình thành các pin ăn mòn có xuất xứ từ sự không đồng nhất của vật liệu làm điện cực hoặc các chất nhiễm có trong chất điện phân. Cho đến nay các nguồn điện năng được chế tạo dựa trên năm tiêu chí trên. Chúng được phân chia làm ba loại: nguồn điện sơ cấp (pin), nguồn điện thứ cấp (ac quy) và pin nhiên liệu.

1. *Nguồn điện sơ cấp* được chế tạo trên cơ sở các phản ứng không thuận nghịch; các sản phẩm hình thành trong quá trình làm việc của pin không thể chuyển hoá trở lại thành các chất đầu và khi hết khả năng phát điện pin được bỏ đi.

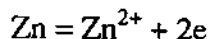


Hình 4.9. Pin khô Leclanché

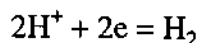
1. $\text{MnO}_2 + \text{C} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$
2. Keo nhão NH_4Cl
3. Vỏ kẽm
4. Đầu đồng thau

Pin đầu tiên là pin Volta có sơ đồ $(-)\text{Zn} | \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{Cu}(+)$

Tại cực âm, kẽm bị oxi hoá và giải phóng electron



tại cực dương, H^+ bị khử để giải phóng H_2



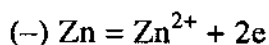
Sự tích tụ H_2 xung quanh cực dương đã tạo ra một sự phân cực lớn trên điện cực. Để khắc phục tình trạng này cực dương là một cặp oxi hoá – khử có thế cao hơn thế của cặp $2\text{H}^+/\text{H}_2$. Điển hình cho loại pin này là pin Leclanché (còn gọi là pin khô) có sơ đồ



Cặp oxi hoá – khử của pin Leclanché là $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ và



Các phản ứng chính như sau:

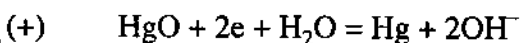
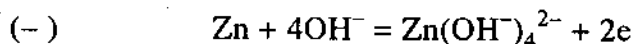


(Mn_2O_3 ngậm nước cũng được viết là $\text{MnO}(\text{OH})$).

Bên cạnh phản ứng chính còn có phản ứng phụ gây ra sự phân cực điện cực do sự có mặt của NH_3 , NH_4^+ và Cl^- ; chúng sẽ phản ứng với Zn^{2+} để tạo ra các sản phẩm phụ như ZnMn_2O_4 ; ZnCl_2 , $\text{Zn}(\text{OH})_2$; $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. Pin Leclanché được cải tiến nhiều lần chủ yếu nhằm vào bản chất hoá học và vật lí của chất điện phân như ZnCl_2 , NH_4Cl ở dạng keo nhão được thay bằng KOH , do đó pin mang một cái tên mới là pin kiềm. Pin kiềm có ưu thế so với các pin muối khác là dung lượng riêng rất lớn (Xem bảng 4.3), mặc dù s.d.đ không khác bao nhiêu do không có sự khác biệt về các điện thế của hai cặp oxi hoá – khử trong hai trường hợp. Dung lượng quy về đơn vị thể tích của pin kiềm có sự cải tiến rõ nét do MnO_2 được thay bằng HgO hoặc Ag_2O , khiến cho pin có kích thước khá nhỏ bé (pin cúc áo). Sơ đồ của pin kiềm, loại HgO được viết:



Phản ứng điện cực:



Vì thuỷ ngân thoát ra, gây ô nhiễm nên loại pin kiềm này có xu hướng ít được chế tạo và sử dụng.

Bảng 4.3. Các loại pin thường dùng

	Pin muối	Pin kiềm			Pin Liti
Anốt	Zn	Zn			Li
Chất điện phân	$\text{ZnCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ (keo nhão)	KOH			LiBr
Catốt	C, MnO_2	C, MnO_2	C, Hg	C, Ag_2O	C, SO_2 lỏng
s.d.đ [V]	1,5	1,5	1,35	1,4	3
Dung lượng riêng [Wh/kg]	84	100	123	136	330

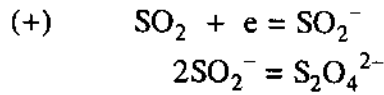
Ngày nay loại pin được dùng khá phổ biến là pin Liti. Gọi là pin Liti vì anốt của pin là kim loại kiềm Liti rất hoạt động. Sức điện động của pin Liti rất lớn (3V). Điện năng quy về đơn vị khối lượng cũng cao. Kim loại Liti có khối lượng riêng nhỏ. Với ưu thế này, pin Liti rất nhẹ, rất thuận lợi cho sử dụng, di chuyển. Một vấn đề đặt ra cho pin Liti là Liti khử nước rất mạnh do đó dung môi được dùng buộc phải khan như tetrahydrofuran (THF), các ete hữu cơ ... Các hợp chất dùng chế tạo loại pin này thường là SO_2 lỏng, tionyl clorua SOCl_2 hoặc sunfuryl clorua SO_2Cl_2 . Pin Liti cũng có nhiều loại tùy thuộc vào trạng thái vật lí của chất oxi hoá. Với chất oxi hoá rắn như CuO hoặc mangan oxit ta có sơ đồ pin Liti:



Với chất oxi hoá lỏng như SO_2 đóng vai trò dung môi ta có



Đối với pin SO_2 , các phản ứng sơ cấp như sau:



Động học điện hoá đóng vai trò rất lớn trong nghiên cứu chế tạo loại pin Liti này vì sự khử của dung môi không được phép xảy ra trên bề mặt Liti mà xảy ra khi tiếp xúc với điện cực kia của pin.

2. *Nguồn điện thứ cấp* là những hệ điện hoá có thể sử dụng được nhiều lần do khả năng tái tích điện của hệ sau quá trình phóng điện. Điều này đòi hỏi hai hệ điện cực phải thuận nghịch tức là phản ứng thuận trong quá trình phóng điện có thể đảo ngược trong quá trình tích điện.

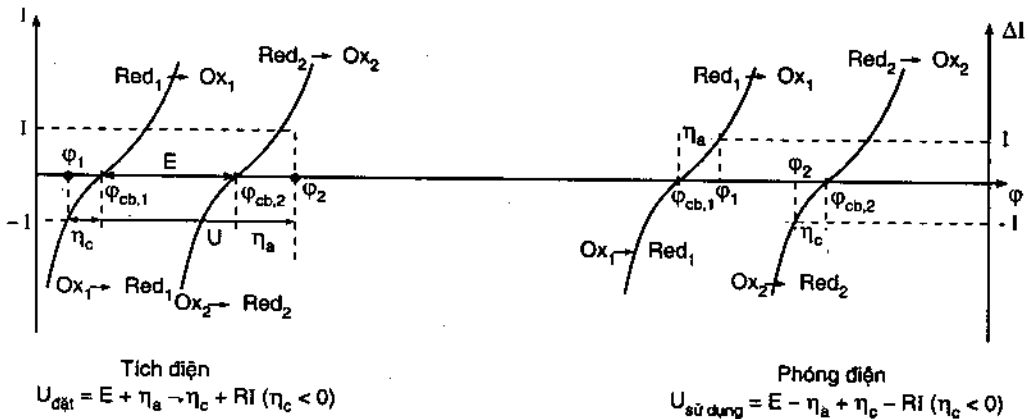
Nguồn điện thứ cấp là những acquy mà điển hình và cổ điển nhất là acquy chì (còn gọi là acquy axit).

Sự hoạt động của một acquy gồm hai giai đoạn: Giai đoạn tích điện và giai đoạn phóng điện.

Ở giai đoạn tích điện, đặt một điện áp U cao hơn sức điện động E (Xem hình 4.10)

$$U = E + \eta_a - \eta_c + RI$$

Ở giai đoạn phóng điện, acquy cung cấp điện năng cho bên ngoài. Hoạt động của acquy ở giai đoạn này được minh hoạ trên hình (4.10).



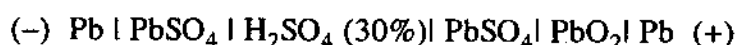
Hình 4.10. Đường cong phân cực trong sự tích và phóng điện

Bảng 4.4. ghi lại các loại acquy chính đã thương mại hoá.

Bảng 4.4. Các loại acquy

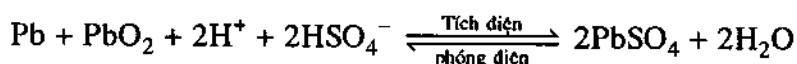
	Axit	Kiềm		
	Chì	Niken – sắt	Bạc-kẽm	Niken-Cadimi
Anốt	Pb	Fe	Zn	Cd
Catốt	Pb, PbO ₂	C, NiOOH	Ag, Ag ₂ O ₂	C, NiOOH
s.d.d [V]	2	1,36	1,6	1,3

- Acquy chì. Loại acquy này rất hay được sử dụng trong đời sống. Sơ đồ như sau:



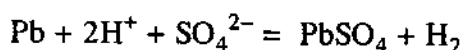
Anốt của acquy là cực âm, tại đó xảy ra sự oxi hoá khi phóng điện và là cực dương khi tích điện.

Phản ứng điện cực như sau:

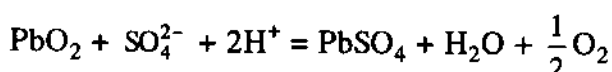


Nhược điểm chính của acquy chì là dung lượng điện quy về đơn vị khối lượng nhỏ, thời gian sử dụng không dài do sự sunfat hoá dần các điện cực (sự chuyển hoá không hoàn toàn của PbSO₄ thành Pb và PbO₂ trong quá trình tích điện).

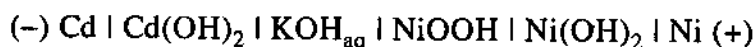
Ngoài phản ứng chính của quá trình phóng và tích điện ở trên còn có những phản ứng phụ do sự tự phóng điện của acquy gây ra. Đó là sự khử proton ở cực âm



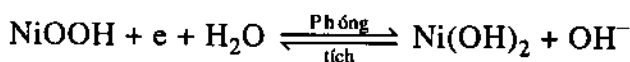
và sự thoát oxi ở cực dương



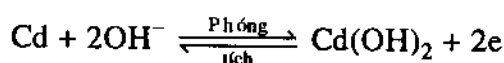
- Acquy kiềm, được gọi do kiềm là chất điện phân. Acquy kiềm phổ biến nhất là acquy Niken-Cadimi có sơ đồ:



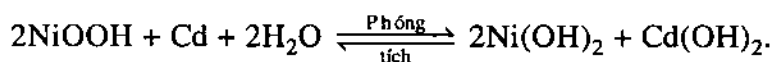
Tại cực dương, niken ở hai mức oxi hoá Ni(II) và Ni(III), kim loại niken chỉ làm nhiệm vụ thu nạp dòng điện:



Tại cực âm:

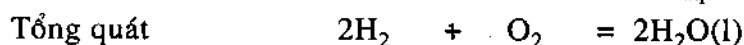
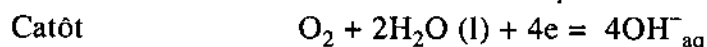
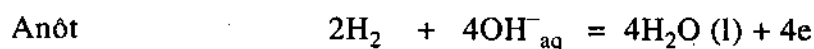


Phản ứng tổng quát:



3. *Pin nhiên liệu.* Đó là một máy phát điện hoá biến đổi năng lượng của phản ứng đốt cháy thành điện năng. Khác với nguồn điện sơ cấp và thứ cấp đã xét, ở đó năng lượng điện được tích lại, ở pin nhiên liệu không có vấn đề tích tụ điện năng mà điện năng liên tục được sinh ra nhờ không ngừng cung chất nhiên liệu và chất oxy hoá.

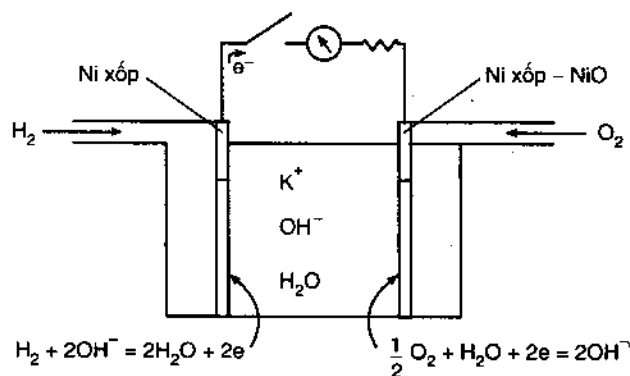
Một thí dụ điển hình cho pin nhiên liệu là pin hidro-oxi gồm một chất điện phân là dung dịch đậm đặc của KOH trong nước và hai điện cực làm từ vật liệu kim loại mang hoạt tính xúc tác cao như Pt chẳng hạn. Khí hidro và oxi được bơm vào khu vực anốt và catốt, tại đây xảy ra phản ứng:



S.d.d chuẩn của pin $E^\circ = \varphi^\circ_{\text{ox}} + \varphi^\circ_{\text{Red}} = 0,83 + 0,40 = 1,23 \text{ V}$

Các điện cực platin có hai chức năng, dẫn điện và điện xúc tác cho sự phân tích ban đầu các phân tử thành nguyên tử trước khi xảy ra phản ứng chuyển electron. Ngoài platin, còn có thể dùng niken, rodi v.v...

Hình vẽ 4.11 minh hoạ pin nhiên liệu hidro-oxi

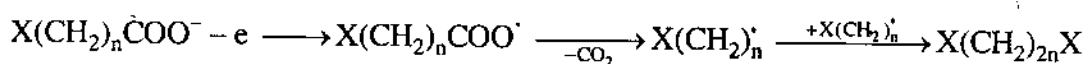


Hình 4.11. Sơ đồ pin hidro - oxi.

4.3. ĐIỆN TỔNG HỢP VÀ ĐIỆN XÚC TÁC

Đây là một lãnh vực rất to lớn của điện hoá học ứng dụng vào sản xuất. Thực vậy, công nghệ sản xuất xút clo có cơ sở là sự điện phân dung dịch muối NaCl trong nước. Sự điện phân nước để thu được hidro, oxi cũng như nước nặng đều dựa trên cơ sở các phản ứng điện cực. Sản phẩm hidro, oxi là nguồn nguyên liệu cho các pin nhiên liệu không gây ô nhiễm môi trường. Nhiều hoá phẩm vô cơ được sản xuất bằng con đường điện hoá và mang lại ý nghĩa kinh tế to lớn như công nghệ sản xuất hipoclorit, clorat, perclorat, hidroperoxít, persulfat, permanganat, mangan đioxit v. v...

Điện tổng hợp còn mở ra một hướng sản xuất mới các chất hữu cơ như sự khử catốt các liên kết đôi trong các phản ứng dime hoá điện hoá để thu được các hidrođime. Bên cạnh sự khử catốt người ta còn sử dụng sự oxi hoá anốt trong điện tổng hợp các hợp chất hữu cơ, thí dụ sự oxi hoá các axit cacboxylic ở điện thế anốt cao để tạo ra các gốc tự do, những gốc này sẽ tham gia tiếp vào các phản ứng decacboxyl hoá, kèm theo sự dime hoá.



với X là C_nH_{2n+1} , F, Cl, CH_3COO , CN ...

Một số phản ứng oxi hoá – khử được xúc tác bằng kim loại. Những kim loại đóng vai trò xúc tác này được gọi là chất xúc tác điện hoá: Sự oxi hoá các muối Mn^{2+} thành MnO_4^- bằng $S_2O_8^{2-}$ có tốc độ đáng kể khi dùng muối Ag^+ . Tốc độ khử catốt ion hidro có tốc độ tăng 10^{11} lần khi chuyển từ kim loại chì sang rơđi. Tiêu chí để đánh giá hoặc so sánh khả năng điện xúc tác của các kim loại hay hợp kim là giá trị lớn nhất của mật độ dòng tại một điện thế đã cho. Hình (4.12) cho thấy hợp kim 80% Pt và 20% Ru xúc tác tốt hơn Pt đối với sự oxi hoá etylen ở điện thế thấp hơn 0,45 V, trong khi đó ở điện thế cao hơn 0,45 V thì Pt lại điện xúc tác tốt hơn hợp kim Pt–Ru.

Nếu gọi i_1 và i_2 là mật độ dòng trên hai chất điện xúc tác 1 và 2 thì từ phương trình Volmer – Butler ta có:

$$i_1 = i_{o,1} \exp \frac{-b_1 F \eta}{RT}$$

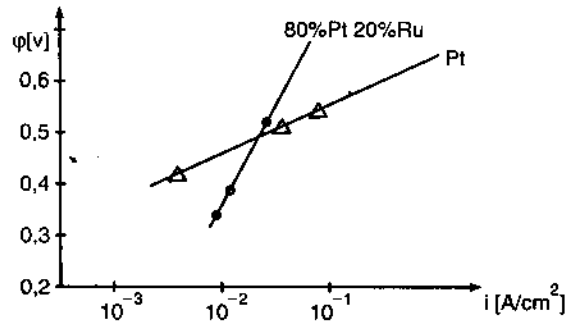
$$i_2 = i_{o,2} \exp \frac{-b_2 F \eta}{RT}$$

(b_1 và b_2 là hệ số Tafel)

Nếu phản ứng điện cực trên cả hai chất điện xúc tác có cùng một cơ chế (đường phản ứng và giai đoạn quyết định tốc độ) thì có thể xem $b_1 = b_2$, khi đó các số hạng mũ của hai hệ thức trên bằng nhau và ta có :

$$\frac{i_1}{i_2} \approx \frac{(i_o)_1}{(i_o)_2}$$

Như vậy khi so sánh mật độ dòng tại một điện thế đã cho đối với hai chất điện xúc tác, ta so sánh hai giá trị tương ứng của dòng trao đổi.



Hình 4.12. Đường phân cực đối với sự oxy hoá etylen trên hai chất điện xúc tác là Pt và hợp kim 80% Pt 20% Ru.

Để làm nổi bật vai trò xúc tác của vật liệu điện cực, phương trình Volmer-Butler được viết lại dưới một dạng khác như sau:

$$i = nFck_R \exp \frac{-bF\phi}{RT}$$

với

$$k_R = \frac{kT}{h} \exp \left[\frac{-\Delta G^*}{RT} \right]$$

Khi lưu ý tới hợp phân điện thế bề mặt χ và điện thế Volta ψ của điện thế ϕ , phương trình mật độ dòng i ở trên trở thành:

$$i = nFck_R \exp \frac{-bF\phi_{pzc}}{RT} \exp \frac{-bF(\phi - \phi_{pzc})}{RT}$$

ϕ_{pzc} là thế điện tích không.

Với phương trình này vai trò xúc tác của điện cực đã thể hiện rõ. Thực vậy tốc độ phản ứng điện cực phụ thuộc trước hết vào hiệu thế qua ranh giới bề mặt tích điện, sau đó là vào chất xúc tác (số hạng k_R). Như vậy điện xúc tác có hai đặc trưng, đặc trưng điện và đặc trưng hoá học.

Để phân biệt hiện tượng xúc tác hoá học với điện xúc tác người ta căn cứ vào biểu thức tốc độ phản ứng. Đối với xúc tác của phản ứng hoá học dị thể, tốc độ có dạng

$$v = c \frac{kT}{h} \exp \left[\frac{-\Delta G^*}{RT} \right]$$

Tốc độ phản ứng điện xúc tác có dạng:

$$v = \frac{i}{nF} = c \frac{kT}{h} \exp\left[\frac{-\Delta G^*}{RT}\right] \exp\frac{-bF\phi}{RT}$$

Đối với điện xúc tác, khi thay đổi điện thế, tốc độ phản ứng trên một chất điện xúc tác đã cho có thể thay đổi đáng kể; trong một số trường hợp, tốc độ có thể tăng 10 lần. Trong trường hợp xúc tác hoá học, sự tăng nhiệt độ, không làm tăng quá lớn tốc độ theo hai chiều thuận và nghịch.

Bảng (4.5) ghi lại một số đặc trưng của hai dạng xúc tác.

Bảng 4.5. Đặc trưng của hai dạng xúc tác, xúc tác hoá học và điện xúc tác

	Xúc tác hoá học	Điện xúc tác
Tốc độ phụ thuộc	$\exp\left[\frac{-\Delta G^*}{RT}\right]$	$\exp\left[\frac{-\Delta G^*}{RT}\right] \exp\frac{-bF\phi}{RT}$
Phụ thuộc điện thế	Không	có
Phụ thuộc nhiệt độ	có	có
Khoảng nhiệt độ phản ứng	Thường trên 150°C	Thường thấp hơn 150°C
Năng lượng hoạt hoá [kJ / mol]	41,8 – 418	21 – 146

4.4. MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐIỆN HOÁ

Các quá trình điện cực đã được vận dụng có kết quả vào hoá học phân tích định lượng cũng như định tính đối với các chất và môi trường khác nhau. Phương pháp phân tích điện hoá đã được hình thành từ thế kỉ 19 và cho đến nay vẫn không ngừng phát triển và hoàn thiện thêm. Ưu điểm lớn của phương pháp là ở chỗ khi hệ đo chịu tác động điện (dòng, thế) thì đáp tuyến nhận được cũng là tín hiệu điện. Đặc điểm nổi bật của phương pháp phân tích điện hoá là độ nhạy và độ chọn lọc cao, không đòi hỏi thể tích dung dịch lớn (nhỏ hơn 1 ml). Phương pháp phân tích điện hoá được chia thành các phương pháp:

- Đo điện dẫn.
- Đo điện lượng (Coulometry), xác định điện lượng Q cần cho sự chuyển hoá (oxi hoá hoặc khử) hoàn toàn chất nghiên cứu.
- Đo von – ampe (Voltamperometry), xác định những đặc trưng phân cực ở trạng thái dừng, không dừng của điện cực trong các phản ứng điện cực.
- Đo điện thế (Potentiometry), xác định thế cân bằng của điện cực chỉ thị ở đó có mặt chất nghiên cứu là chất có nồng độ phụ thuộc thế.

4.4.1. Phương pháp đo điện lượng

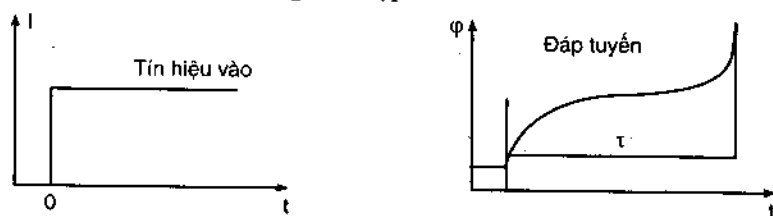
Cơ sở định lượng của phương pháp là định luật Faraday theo đó một lượng điện Q cần để chuyển hoá chất nghiên cứu thành sản phẩm được xác định. Điều kiện cần cho việc sử dụng phương pháp đo điện lượng trong hoá học phân tích là chất nghiên cứu phải phản ứng với hiệu suất dòng 100% tức là không có phản ứng phụ kèm theo.

Để tránh phản ứng phụ, phương pháp đo điện lượng được tiến hành trong chế độ tĩnh (Potentiostatic) theo đó người ta đặt một điện thế cố định và đo dòng lưu thông qua hệ đo theo thời gian. Lúc đầu dòng có giá trị cực đại sau đó sẽ giảm dần theo sự chuyển hoá chất nghiên cứu. Điểm kết thúc quá trình đo điện lượng sẽ ứng với sự giảm tới không của dòng. Sự giảm của dòng trong quá trình phân tích điện lượng kể là do hai nguyên nhân; một là sự giảm nồng độ chất nghiên cứu ở trong lòng dung dịch, thứ hai là sự giảm nồng độ bề mặt của chất nghiên cứu gây bởi gradien của nồng độ.

4.4.2. Phương pháp đo von – ampe

Các phương pháp đo von – ampe dựa trên sự đo các thông số điện hoá như thế nửa sóng, dòng giới hạn, thế hoặc dòng tại các điểm cực trị; sự đo các đường cong phân cực trong chế độ dừng (không phụ thuộc thời gian), không dừng (có phụ thuộc thời gian).

Một trong các phương pháp đo von - ampe khá phổ biến trong phương pháp phân tích điện hoá hiện đại là phương pháp đo thế – thời (chronopotentiometry) dựa trên sự phụ thuộc của điện thế theo thời gian tại một giá trị cho trước của dòng. Để tiến hành phép đo này người ta sử dụng một thiết bị được gọi là amperostat (máy phát dòng không chế) để đặt dòng lưu thông giữa điện cực chỉ thị và điện cực phụ trợ, rồi đo hiệu thế giữa điện cực chỉ thị và điện cực so sánh. Phương pháp thế – thời đơn giản nhất là phương pháp thế – thời ở dòng hằng định. Nội dung phương pháp là đặt một dòng catốt có cường độ $I_c = \text{const}$. Sự lưu thông của dòng I_c kéo theo sự khử với tốc độ không đổi các chất điện hoạt ở gần điện cực, khi đó điện cực có điện thế ứng với cặp oxi hoá



Hình 4.13. Phép đo thế – thời tại cường độ dòng không đổi

khử của chất nghiên cứu và điện thế này biến thiên với tỉ số nồng độ chất oxi hoá và chất khử. Đường cong thế - thời có dạng tương tự đường cong nhận được trong quá trình chuẩn độ điện thế cổ điển (hình 4.13).

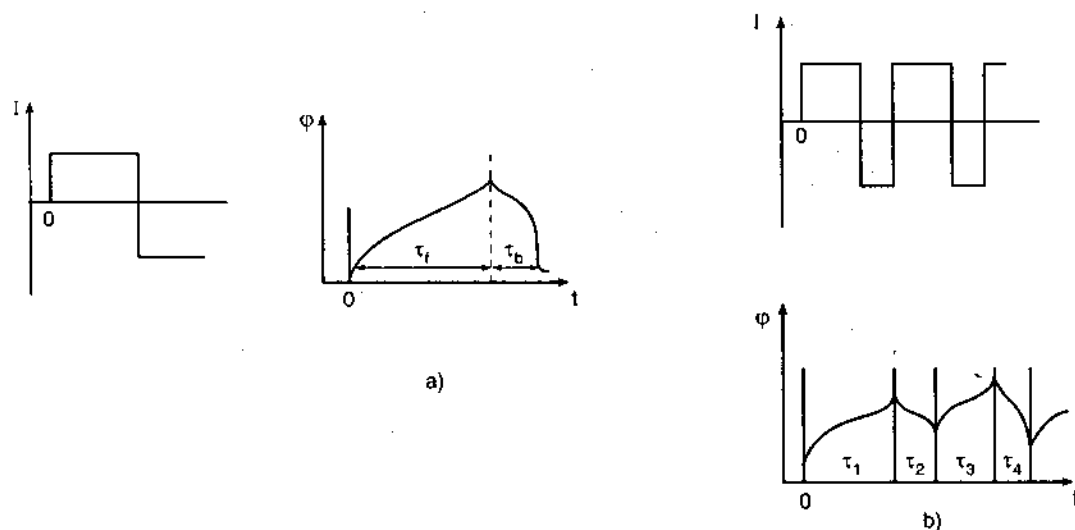
Sau một thời gian nồng độ chất oxi hoá tại điện cực bị triệt tiêu, và sự tái chất oxi hoá từ lòng dung dịch về điện cực không đáp ứng được sự tiêu thụ electron trên điện cực do đó điện thế thay đổi rất nhanh và trở nên âm hơn làm cho sự khử của chất điện hoạt tiếp theo có thể xảy ra. Thời gian tính từ lúc đặt dòng có cường độ $I = \text{const}$ tới lúc có sự biến thiên đột ngột của điện thế được gọi là thời gian chuyển tiếp (transition time) τ .

Thời gian τ liên hệ với nồng độ và hệ số khuếch tán của chất điện hoạt khảo sát được H.J.S.Sand thiết lập lần đầu tiên vào năm 1901:

$$\frac{i\tau^{1/2}}{C^0} = \frac{nFAD^{1/2}\pi^{1/2}}{2} = 85500nD^{1/2}A \text{ (hệ đơn vị S.I)}$$

Phương trình Sand cho thấy sự phụ thuộc của nồng độ C^0 của chất nghiên cứu vào $i\tau^{1/2}$, do đó có thể xác định C^0 từ đường chuẩn trong hệ tọa độ $i\tau^{1/2} - C^0$. Nồng độ C^0 sẽ được xác định chính xác từ đường chuẩn nếu bỏ qua dòng dùng để tích điện lớp kép. Phương pháp phân tích thế – thời cho phép xác định nồng độ tới $2 \cdot 10^{-4} \text{ đ/g}$.

Thay vì giữ cố định dòng trong phép đo thế thời, người ta lại đảo dòng trong một thời gian nào đó sau khi đóng mạch. Đây là phương pháp đo thế – thời đảo chiều (Inversion chronopotentiometry). Thực chất của phương pháp này như sau: giả sử thoát tiên dung dịch chỉ chứa chất điện hoạt Q có nồng độ C^0 . Đặt một dòng catốt $i = \text{const}$ trong thời gian t_1 ($t_1 \leq \tau_1$). Tại thời điểm t_1 , đảo chiều dòng điện, tức là chuyển dòng catốt thành dòng anốt sao cho dạng khử R được tạo ra ở giai đoạn đầu bị oxi hoá trở lại thành O. Ghi lại thời gian τ_2 (tính từ thời điểm t_1) ứng với nồng độ bề mặt C_R triệt tiêu. Tại thời điểm τ_2 điện thế điện cực tăng đột ngột.



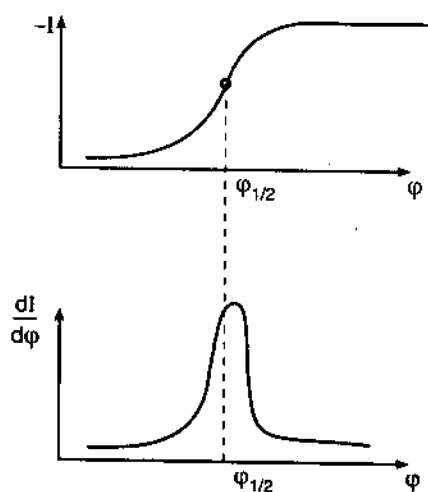
Hình 4.14. Phương pháp đo thế thời đảo chiều (a) và chu kì (b)

Phương pháp thế – thời đảo chiều có thể được cải tiến thêm một bước bằng cách đảo chiều ở mỗi giai đoạn chuyển tiếp. Với cách làm này phép đo thế – thời được gọi là phép đo thế – thời chu kì (Cyclic chronopotentiometry). Hình 4.14 minh họa phép đo thế – thời đảo chiều (a) và phép đo thế – thời chu kì.

4.4.3. Phương pháp cực phổ

Phân tích cực phổ là một trường hợp riêng của phân tích hoá học dựa vào sự đo von ampe. Phương pháp này gắn liền với việc sử dụng điện cực giọt thuỷ ngân làm điện cực làm việc. Phương pháp cực phổ được áp dụng trong phân tích định tính (dựa vào thế nửa sóng) và định lượng (dựa vào mối quan hệ tuyến tính giữa dòng khuếch tán giới hạn và nồng độ chất nghiên cứu trong dung dịch). Nhìn chung phân tích cực phổ có nhiều ưu điểm so với một số phương pháp phân tích phi điện hóa ở chỗ bề mặt điện cực thường xuyên được đổi mới, độ lặp lại của giọt thuỷ ngân cao; hai yếu tố này làm cho phép đo có độ chính xác cao. Một ưu điểm khác của cực phổ là quá thế hidrô cao trên điện cực giọt thuỷ ngân đã hạn chế được sự nhiễu trong quá trình khử catốt các chất nghiên cứu. Nhược điểm chính của phương pháp cực phổ là với điện cực giọt thuỷ ngân người ta không thể làm việc ở các điện thế cao hơn 0,0 V/ SCE. Trong phân tích cực phổ cổ điển, người ta đo đường cong phân cực ở chế độ gần dừng khi đặt vào điện cực giọt thuỷ ngân một điện thế quét tuyến tính đủ chậm sao cho trong thời gian sống của từng giọt thuỷ ngân, điện thế thay đổi không quá 3 – 5 mV. Phương pháp cực phổ cổ điển có thể được cải tiến để làm tăng độ nhạy và độ chọn lọc bằng cách ghi sóng cực phổ không phải trong tọa độ $I - \varphi$ mà trong tọa độ $\frac{dI}{d\varphi} - \varphi$.

Với hệ tọa độ này dòng cực phổ thể hiện các pic (hình vẽ 4.15) đối xứng có chiều cao tỉ lệ với dòng khuếch tán giới hạn trung bình $\bar{I}_d$, và do đó cũng vào nồng độ chất trong dung dịch, còn điện thế của pic là thế nửa sóng. Cực phổ dạng này gọi là cực phổ vi phân.



Hình 4.15. Sóng cực phổ

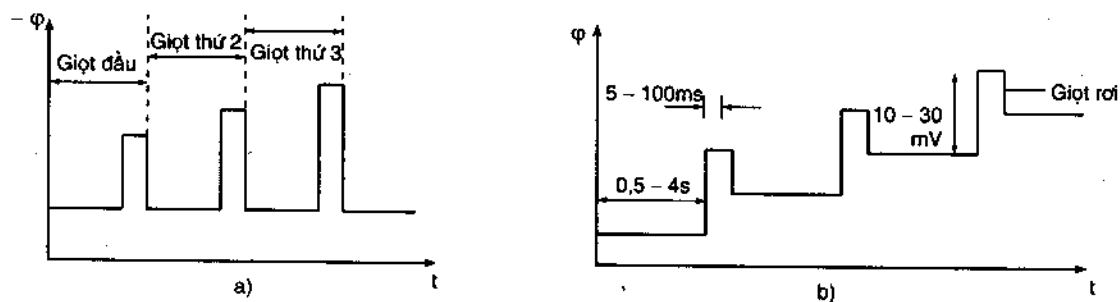
Với hệ tọa độ này dòng cực phổ thể hiện các pic (hình vẽ 4.15) đối xứng có chiều cao tỉ lệ với dòng khuếch tán giới hạn trung bình $\bar{I}_d$, và do đó cũng vào nồng độ chất trong dung dịch, còn điện thế của pic là thế nửa sóng. Cực phổ dạng này gọi là cực phổ vi phân.

Để gia tăng độ nhạy của phương pháp cực phổ lên một bậc (từ $10^{-5}M$ lên $10^{-6}M$) người ta tìm cách làm tăng hợp phần Faraday I_F và đồng thời làm giảm hợp phần điện dung I_C của dòng đo. Để làm việc này có ba phương pháp cực phổ được sử dụng, đó là phương pháp cực phổ dò (Tast Polarography), theo đó dòng được đo biến thiên không liên tục theo thời gian sống của giọt thuỷ ngân (từ 5 đến 20 ms, trước khi giọt tách khỏi mao quản). Phương pháp này có một hiệu ứng phụ ảnh

hưởng tới độ nhạy do vùng gần sát điện cực nghèo chất điện hoạt, do đó cản trở sự chuyển chất về điện cực tại đúng thời điểm chính xác của phép đo. Để khắc phục nhược điểm này người ta sử dụng một phương pháp mới – phương pháp cực phổ xung có biên độ tăng dần

(Normal Pulse Polarography) do G. C. Barker xây dựng năm 1957; trong phương pháp này điện cực được tác động bởi một loạt các xung điện có biên độ tăng dần; trong khoảng thời gian giữa các xung điện cực có điện thế được duy trì để không xảy ra điện phân trong phần lớn thời gian sống của giọt. Sau mỗi xung, người ta đo dòng trong thời gian cực ngắn (5–15ms). Thời gian này, dòng tích điện lớp điện kép I_c thực tế bị triệt tiêu, do đó dòng đo mang đặc trưng của dòng Faraday I_F . Vì thời gian tác động của xung rất ngắn nên sự khuếch tán là khuếch tán không dừng do đó dòng khuếch tán này lớn hơn dòng khuếch tán dừng rất nhiều lần, điều này cho phép xác định tạp chất có hàm lượng nhỏ.

Độ nhạy của phân tích còn có thể được tăng thêm so với phương pháp cực phổ xung có biên độ tăng dần, bằng cách đặt vào điện cực những xung có biên độ nhỏ (10 – 30 mV) cố định, trong khoảng thời gian 40 ms, (hình 4.16b). Đây là phương pháp cực phổ xung vi phân; sóng cực phổ ghi được ở dạng các pic mà vị trí của chúng xác định bản chất của chất nghiên cứu, còn chiều cao thì xác định nồng độ.



Hình 4.16. Kỹ thuật xung có biên độ tăng dần (a) và có biên độ cố định (b)

Với phương pháp cực phổ xung vi phân (Differential Pulse Polarography) giới hạn phân tích có thể đạt tới $10^{-8}M$, song điều này còn tùy thuộc việc chọn môi trường.

4.4.4. Phương pháp điện hoá bản mỏng

Trong phương pháp này người ta sử dụng những điều kiện để sự điện phân được thực hiện hoàn toàn mà không cần tới sự tái chất bằng đối lưu. Muốn vậy, dung dịch điện phân có thể tích cực nhỏ (vài μl) được bố trí thành một lớp mỏng (2 – 100 μm) đối diện với bề mặt điện cực. Chùm nano bề dày của tế bào điện hoá nhỏ hơn bề dày của lớp khuếch tán trong khoảng thời gian đo (tức là $l \ll (2Dt)^{1/2}$) thì có thể bỏ qua sự tái chất bên trong tế bào điện hoá. Nếu sự quét thế trên điện cực làm việc theo chiều giảm dần bắt đầu từ điện thế tại đó chưa xảy ra sự điện phân thì dòng cực đại (pic) được xác định bằng biểu thức:

$$i_p = n^2 F^2 v V C^0 / 4RT$$

với v là tốc độ quét thế, V là thể tích dung dịch.

Phương trình này cho thấy pic của dòng tỉ lệ thuận với nồng độ C^0 của dung dịch và vào tốc độ quét thế.

4.4.5. Phương pháp phân tích điện thế kế (Potentiometry)

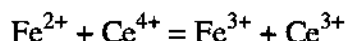
Phương pháp điện thế kế được dùng để xác định điểm tương đương trong quá trình chuẩn độ. Cơ sở của sự xác định này dựa trên sự đo thế của điện cực chỉ thị. Tùy thuộc vào điều kiện đo mà có thể sử dụng một điện cực chỉ thị hoặc hai điện cực chỉ thị. Trường hợp một điện cực chỉ thị thì cần có thêm một điện cực so sánh. Trong phép chuẩn độ điện thế người ta phân biệt các trường hợp sau:

a) Cường độ dòng trên điện cực chỉ thị bằng không. Đây là phép đo điện thế cổ điển. Thế của điện cực chỉ thị là điện thế cân bằng Nernst, phụ thuộc vào hoạt độ hay nồng độ của ion chất xác định.

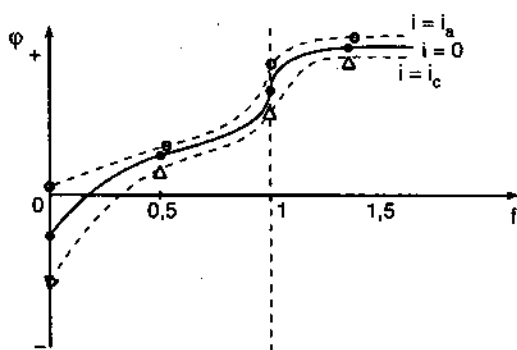
b) Đặt một dòng điện có cường độ không đổi vào hệ đo một hoặc hai điện cực chỉ thị.

Điện cực chỉ thị trong phép đo điện thế có thể là điện cực giọt thủy ngân, vì điện cực platin có khuấy dung dịch, hoặc điện cực đĩa quay. Điện cực so sánh được chọn, thường là điện cực calomel bão hòa SCE.

Trong phương pháp đo thế một điện cực chỉ thị, người ta đo hiệu thế giữa điện cực chỉ thị và điện cực so sánh; dòng điện lưu thông trên điện cực so sánh nhỏ (có thể dương, âm hoặc bằng không). Đường cong chuẩn độ Fe^{2+} bằng Ce^{4+} theo phản ứng:



được thể hiện trên hình (4. 17).

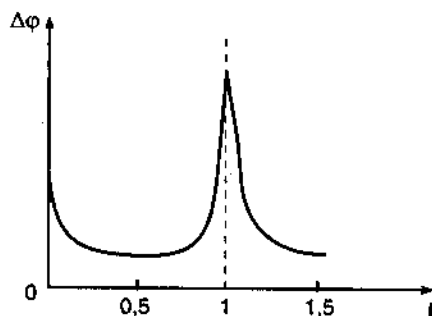


Hình 4.17. Chuẩn độ điện thế với Pt làm điện cực chỉ thị, SCE là điện cực so sánh đối với hệ $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$; $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, khi $i = 0$ (—); $i = i_a$ (---) và $i = i_c$ (-.-). $f = [\text{Ce}^{4+}]_{\text{thêm}} / [\text{Fe}^{2+}]_{\text{ban đầu}}$

Trên hình (4.17) đường cong $i = 0$ là đường cong chuẩn độ cổ điển, cho thấy sự biến thiên của điện thế cân bằng Nernst phụ thuộc vào tỉ số lượng (số mol) Ce^{4+} thêm vào trên lượng Fe^{2+} ban đầu. Nếu có một dòng anốt cường độ nhỏ lưu thông trên điện cực chỉ thị, thì điện thế của điện cực này chỉ lớn hơn điện thế Nernst một chút. Cũng như vậy, khi $i = i_c$, điện thế sẽ thấp hơn thế Nernst một chút. Trong cả ba trường hợp ($i = 0$; $i = i_a$; $i = i_c$) tại điểm tương đương ($f = 1$) đều có bước nhảy thế.

Trong phương pháp điện thế kế hai điện cực có dòng điện lưu thông, người ta theo dõi hiệu số hai thế điện cực của hai điện cực chỉ thị phụ thuộc f . Hai điện cực chỉ thị thường

được chế tạo từ cùng một vật liệu và có kích thước xấp xỉ nhau, dòng anôt và catôt phải bằng nhau. Điểm tương đương được thể hiện bằng pic của đường cong chuẩn độ (hình 4.18).



Hình 4.18. Chuẩn độ điện thế vi phân đối với hệ hai điện cực trong chuẩn độ $Fe^{2+} - Ce^{4+}$

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

- 4.1. Cho biết những đặc trưng của ăn mòn điện hoá.
- 4.2. Cho biết những điều kiện nhiệt động lực và điều kiện động học của ăn mòn điện hoá.
- 4.3. Trong số các kim loại sau đây, kim loại nào có xu hướng bị ăn mòn trong không khí ẩm ở pH = 7: Fe, Cu, Pb, Al, Ag, Cr, Co? Chấp nhận nồng độ ion kim loại tối thiểu để ăn mòn xảy ra là 10^{-6} M.
- 4.4. Khi đồng và thép non tiếp xúc nhau, kim loại nào sẽ bị ăn mòn?
- 4.5. Tại pH bằng bao nhiêu thì các kim loại ở bài tập 4.3 bị ăn mòn ở $25^{\circ}C$?
- 4.6. Tính độ lớn của dòng ăn mòn trên một tấm kẽm $0,25\text{ cm}^2$ tiếp xúc với một tấm sắt cùng diện tích trong môi trường nước ở $25^{\circ}C$. Dòng trao đổi của kẽm và sắt bằng nhau và bằng 10^{-6} A/cm^2 , $[Fe^{2+}] = [Zn^{2+}] = 10^{-6}\text{ mol/l}$.
ĐS. 0,13 mA
- 4.7. Hai kim loại sắt và thiếc tiếp xúc nhau trong dung dịch có pH = 4. Dựa vào bảng các thế chuẩn của kim loại và quá thế hiđro trên sắt (0,08 V) và trên thiếc (0,53 V) hãy tính hiệu thế của pin ăn mòn khi không có không khí. Giả thiết trong dung dịch chỉ có sự hình thành các ion đơn của sắt và thiếc. Cho biết ảnh hưởng của không khí (tức oxi có áp suất riêng 0,2 atm) tới độ lớn của hiệu thế pin ăn mòn và bản chất của ăn mòn.
- 4.8. Viết những phương trình tỉ lượng đối với các phản ứng sau:
 - a) Ăn mòn sắt trong dung dịch H_2SO_4 đã đuổi hết oxi.
 - b) Ăn mòn đồng trong dung dịch H_2SO_4 có oxi hoà tan.
 - c) Ăn mòn đồng trong dung dịch HCl có oxi hoà tan.
 - d) Ăn mòn kẽm trong dung dịch HCl.

4.9. Đối với phản ứng $2H^+ + 2e = H_2$, diễn ra trên điện cực kim loại nhúng trong dung dịch axit pH = 3, dòng trao đổi $i_{0,H} = 10^{-4} A/cm^2$ ở $25^\circ C$. Hệ số Tafel catốt $\beta_C = 55 mV$.

Tính mật độ dòng catốt khi đặt vào điện cực một điện thế $\varphi = -600 mV$ so với điện cực calomel bão hoà.

ĐS: $0,21 mA/cm^2$

4.10. Vẽ đường cong phân cực đối với các phản ứng điện cực sau và xác định thế ăn mòn, tốc độ ăn mòn i với giả thiết các quá trình anốt và catốt là do sự khống chế chuyển điện tích (theo ăn mòn và dòng ăn mòn phải được xác định bằng đồ thị).

$$\begin{array}{llll} M = M^+ + e & \varphi_{anốt} = -0,7 V & i_{0,M} = 10^{-8} A/cm^2 & \beta_a = 0,1 V \\ 2H^+ + 2e = H_2 & \varphi_{catốt} = 0,1 V & i_{0,H} = 10^{-6} A/cm^2 & \beta_C = -0,1 V \end{array}$$

ĐS $\varphi_{a/m} = -0,3 V_{SHE}$
 $i_{a/m} = 10^{-3} A/cm^2$

4.11. Xác định sức điện động của acquy kẽm – cadimi và công suất cực đại biết rằng acquy cung cấp một dòng điện cường độ 100 mA ở $25^\circ C$.

ĐS: 1,299 V; 0,13 W

4.12. Dựa vào bảng dữ kiện dưới đây đối với phản ứng thoát H_2 hãy tính hoạt độ điện xúc tác tương đối của điện cực sắt so với điện cực niken.

Điện cực	Quá thế tại mật độ dòng xác định [V]	$d\eta/d(\lg i)$ [V]
Fe	-0,427	-0,120
Ni	-0,350	-0,112

4.13. Đối với pin Leclanché, tại một điện cực Zn bị oxi hoá tới $Zn(OH)_2 (r)$, ở điện cực kia $MnO_2 (r)$ bị khử tới $MnOOH (r)$ với sự có mặt của dung dịch NH_4Cl tạo ra $NH_3 (aq)$. Hãy viết các phản ứng điện cực và phản ứng tổng quát trong pin. Hãy xác định khối lượng tối thiểu của các chất tham gia phản ứng tổng quát trong pin nếu pin sản ra một dòng điện 0,01 A trong 10 giờ.

ĐS: 0,122 g Zn; 0,324 g MnO_2 ; 0,2 g NH_4Cl ; 0,0634 g OH^-

4.14. Trong quá trình tích điện acquy chì, $PbSO_4 (r)$ bị khử tới Pb và $PbSO_4 (r)$ bị oxi hoá tới $PbO_2 (r)$; cả hai quá trình đều xảy ra trong dung dịch H_2SO_4 . Hãy viết các phản ứng xảy ra. Nếu trong quá trình tích điện cho acquy, người ta dùng dòng điện 10 A cho đi qua acquy trong một giờ rưỡi thì có bao nhiêu $PbSO_4$ bị phân tích?

ĐS: 170g $PbSO_4$

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Trần Hiệp Hải, Trần Kim Thanh, Giáo trình hoá lí tập III, NXBGD, 1983.
2. Trương Ngọc Liên, Điện hoá lí thuyết, NXBKHK 2000.
3. P. W. Atkins, Physical chemistry, Oxford University Press 1992.
4. J. O'M. Bockris, Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Vol 2, Plenum Press, New York 1981.
5. A.J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, Inc. Publishers, 1980.
6. C. Rochaix, Electrochimie. Editions Nathan 1996.
7. J. Sarrazin, M. Verdager, L'oxydoreduction – Concepts et expériences, Edition Marketing 1991.
8. J. Besson, Précis de Thermodynamique & cinétique Electrochimiques Edition Marketing 1984.
9. B.B. Damaskin, O. A. Petrii, Osnovy teoreticheskoi elektrokhimii, Moskva, vysshaya shkola 1978
10. V. S. Bagotszki, osnovy Elektrokhimii, Moskva "Khimiya" 1988.

PHỤ LỤC 1. ĐƠN VỊ VÀ CÁC THỪA SỐ HOÁN ĐỔI

Bảng 1. Các đơn vị cơ sở

Đại lượng vật lí	Đơn vị SI	Đơn vị CGS
Chiều dài l	mét (m)	xăngtimet (cm)
Khối lượng m	kilogam (kg)	gam (g)
Thời gian t	giây (s)	giây (s)
Dòng điện I	Ampe (A)	Ampe (A)
Nhiệt độ T	Kenvin (K)	Kenvin (K)
Cường độ sáng I_v	Candela (Cd)	—
Lượng chất n	mol	—

Bảng 2. Các đơn vị dẫn xuất (hệ SI)

Đại lượng vật lí	Tên	Kí hiệu	Đơn vị
Năng lượng	Jun	J	$\text{kg m}^2\text{s}^{-2}$
Lực	Niuton	N	kgms^{-2}
Công suất	Oat	W	$\text{kgm}^2\text{s}^{-3}$
Điện tích	Culông	C	As
Điện trở	Ôm	Ω	$\text{kgm}^2\text{s}^{-3}\text{A}^{-2}$
Điện thế	Von	V	$\text{kgm}^2\text{s}^{-3}\text{A}^{-1}$
điện dung	Fara	F	$\text{A}^2\text{s}^4\text{kg}^{-1}\text{m}^{-2}$
Tần số	Héc	Hz	s^{-1}
Áp suất	Patcan	Pa	$\text{kgm}^{-1}\text{s}^{-2}$

Bảng 3. Các hằng số vật lí cơ bản (hệ SI)

Số Avogadro	$N_a = 6,0225.10^{23}$
Hằng số khí lí tưởng	$R = 8,314 \text{ J. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Hằng số Boltzmann	$k = \frac{R}{N_a} = 1,3805.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
Hằng số Plack	$h = 6,6256.10^{-34} \text{ J.s}$
Điện tích electron	$e_o = 1,602.10^{-19} \text{ C}$
Khối lượng tĩnh của electron	$m_e = 9,1096.10^{-31} \text{ kg}$
Hằng số Faraday	$F = 96486,7 \text{ C.mol}^{-1}$
Khối lượng proton	$m_p = 1,6725.10^{-27} \text{ kg}$
Hằng số điện môi trong chân không	$\epsilon_o = \frac{1}{\mu_o C^2} = 8,8541.10^{-12} \text{ Fara.m}^{-1}$
Độ thấm chân không	$\mu_o = 4\pi.10^{-7} \text{ H.m}^{-1}$
Tốc độ ánh sáng trong chân không	$c = 299\,792\,458 \text{ m.s}^{-1}$

Bảng 4. Các thừa số hoán chuyển thông dụng

$$1 \text{ angstrom } (\text{\AA}) = 10^{-8} \text{ cm} = 0,1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr} = 1,01325.10^6 \text{ dyn.cm}^{-2} = 101325 \text{ N.m}^{-2}$$

$$1 \text{ bar} = 10^6 \text{ dyn cm}^{-2} = 0,987 \text{ atm} = 100\,007,8 \text{ N.m}^{-2}$$

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J} = 4,184.10^7 \text{ éc}$$

$$1 \text{ culong} = 2,9979.10^9 \text{ đơn vị tĩnh điện (esu)}$$

$$1 \text{ dyn} = 10^{-5} \text{ N}$$

$$1 \text{ éc} = 2,39.10^{-8} \text{ cal} = 10^{-7} \text{ J}$$

$$1 \text{ eV} = 23,06 \text{ kcal.mol}^{-1} = 1,602.10^{-12} \text{ éc}$$

$$= 1,602.10^{-19} \text{ J} = 8066 \text{ cm}^{-1}$$

$$1 \text{ F} = 96\,487 \text{ culông. mol}^{-1}$$

$$= 23\,062 \text{ cal.V}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$1 \text{ R} = 8,314 \text{ J. mol}^{-1}.\text{K}^{-1} = 1,987 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$= 82,06 \text{ cm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$= 0,08206 \text{ l.atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$1 \text{ lit. atmophe} = 24,22 \text{ cal}$$

$$= 101,34 \text{ J}$$

Bảng 5. Các thừa số nhỏ và lớn

Pico (P)	10^{-12}
Nano (n)	10^{-9}
Micro (μ)	10^{-6}
Milli (m)	10^{-3}
Centi (c)	10^{-2}
Deci (d)	10^{-1}
Deka (da)	10
Hecto (h)	10^2
Kilo (k)	10^3
Mega (M)	10^6
Giga (G)	10^9
Tera (T)	10^{12}

PHỤ LỤC 2. THẾ ĐIỆN CỰC CHUẨN Ở 25°C 1 BAR

Bảng thế điện cực chuẩn ở 25°C dưới đây được ghi lại đối với một số điện cực quan trọng dựa trên điện cực chuẩn hydro ở 1 bar thay vì 1 atm truyền thống. Đối với những điện cực không có khí tham gia phản ứng, sự khác biệt về thế được thể hiện bằng phương trình :

$$\varphi^{\circ}(\text{bar}) - \varphi^{\circ}(\text{atm}) = \frac{RT}{2F} \ln \frac{1\text{bar}}{1\text{atm}} = -0,169 \text{ mV.}$$

Như vậy chỉ những thế điện cực chuẩn có 4 số thập phân mới có sự thay đổi về trị số khi chuyển từ 1 atm sang 1 bar.

Bảng 6. Các thế điện cực chuẩn ở 25°C và 1 bar

Phản ứng	φ^0/V	Phản ứng	φ^0/V
$\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}$	-3,045	$\text{H}^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$	0
$\text{K}^+ + e^- \rightarrow \text{K}$	-2,925	$\text{AgBr} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$	0,0711
$\text{Ba}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ba}$	-2,90	$\text{CuCl} + e^- \rightarrow \text{Cu} + \text{Cl}^-$	0,137
$\text{Sr}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sr}$	-2,89	$\text{AgCl} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,2222
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ca}$	-2,87	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0,2674
$\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$	-2,714	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$	0,137
$\text{Ce}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Ce}$	-2,48	$\text{PtCl}_4^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{Pt} + 4\text{Cl}^-$	0,73
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mg}$	-2,37	$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al}$	-1,66	$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$	0,799
$\text{Ti}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ti}$	-1,63	$2\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$	0,920
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mn}$	-1,18	$\text{AuCl}_4^- + 3e^- \rightarrow \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	1,00
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,763	$\frac{1}{2} \text{Br}_2(\text{l}) + e^- \rightarrow \text{Br}^-$	1,065
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Cr}$	-0,74	$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,19
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,44	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
	-0,41	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cd}$	-0,402	$\frac{1}{2} \text{Cl}_2 + e^- \rightarrow \text{Cl}^-$	1,36
$\text{PbI}_2 + 2e^- \rightarrow \text{Pb} + 2\text{I}^-$	-0,365	$\text{Au}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Au}$	1,50
$\text{PbSO}_4 + 2e^- \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,356	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Co}$	-0,277	$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,685
$\text{PbCl}_2 + 2e^- \rightarrow \text{Pb} + 2\text{Cl}^-$	-0,268	$\text{Co}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$	1,82

Phản ứng	φ^0/V	Phản ứng	φ^0/V
$AgI + e^- \rightarrow Ag + I^-$	- 0,151	$\frac{1}{2} F_2 (K) + e^- \rightarrow F^-$	2,65
$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	- 0,136		
$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	- 0,126		

PHỤ LỤC 3. CÁC THÔNG SỐ ĐỘNG HỌC ĐIỆN HOÁ

Bảng 7. Mật độ dòng trao đổi của một số phản ứng điện cực trong dung dịch nước ở nhiệt độ phòng

Điện cực	Dung dịch	Dòng trao đổi $i_0 / A.cm^{-2}$
$H^+/H_2, Hg$	H_2SO_4 0,5M	6.10^{-12}
Ni^{2+}/Ni	$NiCl_2$ 1M + H_3BO_3 2%	$10^{-8} - 10^{-9}$
$H^+/H_2, Zn$	H_2SO_4 1M	10^{-11}
Fe^{2+}/Fe	$FeSO_4$ 1,25M	10^{-8}
$H^+/H_2, Ni$	H_2SO_4 0,5M + $NiSO_4$ 1M	10^{-7}
Zn^{2+}/Zn	$ZnSO_4$ 0,25M đã axit hoá	10^{-5}
$H^+/H_2, Pd$	H_2SO_4 1M	2.10^{-5}
Cu^{2+}/Cu	$CuSO_4$ 2M + H_2SO_4 0,5M	10^{-5}
$H^+/H_2, Pt$	H_2SO_4 1M	10^{-3}
$Na^+/Na, Hg$	$Na(CH_3)_4OH$ $10^{-3}M$ + $NaOH$ 1M	4.10^{-2}
Hg^{2+}/Hg	$Hg(NO_3)_2$ $10^{-3}M$ + $HClO_4$ 2M	5.10^{-1}
$Pb^{2+}/Pb, Hg$	$Pb(NO_3)_2$ $10^{-3}M$ + KNO_3 1M	10^{-1}

Bảng 8. Mật độ dòng trao đổi $i_{0,H}$ đối với sự thoát hiđro từ dung dịch H_2SO_4 1M

Kim loại	$-lg i_0 [A/cm^2]$	Kim loại	$-lg i_0 [A/cm^2]$
Pd	3	Nb	6,8
Pt	3,1	Ti	8,2
Rh	3,6	Cd	10,8
Ir	3,7	Mn	10,9
Ni	5,2	Tl	11,0
Au	5,4	Pb	12,0
W	5,9	Hg	12,3

Bảng 9. Các trị số a và b của phương trình Tafel đối với sự khử ion hiđro trên vật liệu catốt khác nhau ở 25°C

Điện cực	Dung dịch	a/V	b/V	Điện cực	Dung dịch	a/V	b/V
Pb	H_2SO_4 0,5M	1,56	0,110	Ag	H_2SO_4 2,5M	0,95	0,13
Tl	H_2SO_4 0,85M	1,55	0,140	Fe	HCl 1M	0,70	0,125
Hg	H_2SO_4 0,5M	1,415	0,113	Fe	NaOH 2M	0,76	0,112
Hg	HCl 1M	1,406	0,116	Ni	NaOH 0,11M	0,64	0,100
Hg	KOH 1M	1,51	0,105	Co	HCl 1M	0,62	0,140
Cd	H_2SO_4 0,65M	1,40	0,120	Pd	KOH 1,1M	0,53	0,130
Zn	H_2SO_4 0,5M	1,24	0,118	W	HCl 1M	0,23	0,040
Sn	HCl 1M	1,24	0,116	W	HCl 5M	0,55	0,11
Cu	H_2SO_4 0,5M	0,80	0,115	Pt (nhấn)	HCl 1M	0,1	0,13
Ag	HCl 1M	0,95	0,116	Pt (nhấn)	NaOH 1M + Na_2SO_4 1,5 N	0,31	0,097

Bảng 10. Quá thế thoát hiđro (dung dịch H_2SO_4 0,5M) và quá thế thoát oxi (dung dịch KOH 1M) ở nhiệt độ phòng trên các điện cực khác nhau.

Điện cực	Quá thế hiđro/V	Quá thế oxi/V
Pt platin hoá	~ 0,00	0,25
Pd	~ 0,00	0,43
Au	0,02	0,53
Fe	0,08	0,25
Pt nhẵn	0,09	0,45
Ag	0,15	0,41
Ni	0,21	0,06
Cu	0,23	—
Cd	0,48	0,43
Sn	0,53	—
Pb	0,64	0,31
Zn	0,70	—
Hg	0,78	—

PHỤ LỤC 4. MỘT SỐ HỆ THỨC TOÁN HỌC CƠ BẢN

Số mũ và lũy thừa

Nhiều số được biểu thị một cách thuận tiện hơn dưới dạng lũy thừa của 10:

$$1 = 10^0$$

$$100.000 = 10^5$$

$$0,1 = 10^{-1}$$

$$3,1623 = 10^{0,5}$$

Một cách tổng quát nếu viết a^n thì a là cơ số, n là số mũ.

Một số phép toán về số mũ và lũy thừa

$$a^m \times a^n = a^{m+n}$$

$$(a^m)^n = a^{m \times n}$$

$$\frac{a^m}{a^n} = a^{m-n}$$

Cần lưu ý rằng $a^0 = 1$ với mọi giá trị của a trừ phi $a = 0$. Khái niệm logarit là sự mở rộng tự nhiên của số mũ logarit cơ số a của một số x là lũy thừa y , một số mà x phải được nâng lên để $x = a^y$. Khi đó :

$$y = \log_a x$$

Thí dụ : $3^4 = 81$, ta có $4 = \log_3 81$

Nếu cơ số a là 10 thì :

logarit	số mũ
$\lg_{10} 1 = 0$	$10^0 = 1$
$\lg_{10} 2 = 0,3010$	$10^{0,301} = 2$
$\lg_{10} 10 = 1$	$10^1 = 10$
$\lg_{10} 100 = 2$	$10^2 = 100$
$\lg_{10} 0,1 = -1$	$10^{-1} = 0,1$

Theo quy ước, dùng kí hiệu $\lg$ thay cho $\lg_{10}$ để chỉ logarit của a.

Vì logarit của một số là số mũ nên nó cũng có chung tính chất của số mũ:

logarit	số mũ
$\lg AB = \lg A + \lg B$	$10^A \times 10^B = 10^{A+B}$
$\lg \frac{A}{B} = \lg A - \lg B$	$\frac{10^A}{10^B} = 10^{A-B}$
$\lg A^n = n \lg A$	

Một khi logarit được lấy cho cơ số e thì ta có loga tự nhiên. Đại lượng e là một số được cho như sau

$$e = 1 + \frac{1}{1!} + \frac{1}{2!} + \frac{1}{3!} + \dots$$

$$\sim 2,7183$$

Trong Hoá lí hàm mũ $y = e^x$ có tầm quan trọng lớn

$$\ln y = x \Leftrightarrow y = e^x$$

Nếu lấy loga cơ số 10 của $y = e^x$ thì

$$\lg y = x \lg e$$

$$= \ln y \cdot \lg e$$

$$= \ln y \cdot \lg 2,7183$$

$$= \ln y \cdot 0,4343 \text{ hay}$$

$$\ln y = 2,303 \lg y.$$

Các phương trình đơn giản

- Phương trình tuyến tính (bậc nhất) có dạng $y = mx + b$.

Đồ thị của y theo x là một đường thẳng có độ dốc m và cắt trục y (tại $x = 0$) tại b .

- Phương trình bậc hai có dạng

$$y = ax^2 + bx + c$$

với a, b, c là các hằng số và $a \neq 0$. Đồ thị của y theo x là một parabol.

Các trị trung bình

Khi lặp lại một phép đo, thường gặp trường hợp giá trị sau sai khác với giá trị trước do đó kết quả nhận được là trung bình của hai giá trị. Có hai loại trung bình, trung bình cộng thường gặp nhất, đó là $\frac{(a+b)}{2}$.

Nếu hai giá trị đo a và b không biến thiên một cách ngẫu nhiên thì sử dụng phép trung bình nhân $\sqrt{a \cdot b}$.

Chuỗi và phép khai triển

- Cấp số cộng 1, 2, 3, 4 ... hoặc $a, 2a, 3a, 4a \dots$
- Cấp số nhân 1, 2, 4, 8 ... hoặc $a, 2a, 4a, 8a \dots$
- Khai triển nhị thức

$$(1+x)^n = 1 + nx + \frac{n(n-1)}{2!}x^2 + \frac{n(n-1)(n-2)}{3!}x^3 + \dots$$

- Khai triển hàm mũ

$$e^{\pm x} = 1 \pm \frac{x}{1!} \pm \frac{x^2}{2!} \pm \frac{x^3}{3!} \pm \dots$$

$$e^{\pm ax} = 1 \pm \frac{ax}{1!} \pm \frac{(ax)^2}{2!} \pm \frac{(ax)^3}{3!} \pm \dots$$

- Khai triển lượng giác

$$\sin x = x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \frac{x^7}{7!} + \dots$$

$$\cos x = 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \frac{x^6}{6!} + \dots$$

- Khai triển loga

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots$$

Toán tử là một phép toán cần tác động vào một số hay một hàm

Toán tử	Hàm hoặc số	Dạng cuối cùng
lg	24,1	$\lg 24,1 = 1,382$
$\sqrt{\quad}$	974,2	$\sqrt{974,2} = 31,21$
sin	$61,9^\circ$	$\sin 61,9^\circ = 0,882$
cos	x	$\cos x$
$\frac{d}{dx}$	e^{kx}	$\frac{de^{kx}}{dx} = ke^{kx}$

Tính vi phân

- Hàm đơn biến

$y = f(x)$	$\frac{dy}{dx}$
x^n	nx^{n-1}
e^x	e^x
e^{kx}	ke^{kx}
$\sin x$	$\cos x$
$\sin(ax+b)$	$-a \sin(ax+b)$
$\ln x$	$\frac{1}{x}$
$\ln(ax+b)$	$\frac{a}{ax+b}$

- Vi phân toàn phần

Vi phân toàn phần của hàm hai biến $U = U(x,y)$ có dạng

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial U}{\partial y} \right)_x dy = f_1(x,y)dx + f_2(x,y)dy$$

Vì $\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 U}{\partial y \partial x}$ nên từ phương trình trên suy ra

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial f_2}{\partial x} \right)_y;$$

với đẳng thức này, $f_1(x,y)dx + f_2(x,y)dy$ là vi phân toàn phần đúng.

Nói chung, với hàm $U(x,y)$ thì dễ dàng thấy rằng dU là vi phân toàn phần đúng hoặc không đúng. Thực vậy giả sử có hàm $U = U(x,y)$ với

$$dU = (y^2 + 3x) dx + e^x dy$$

Ta có

$$\left(\frac{\partial (y^2 + 3x)}{\partial y} \right)_x = 2y$$

$$\left(\frac{\partial e^x}{\partial x} \right)_y = e^x$$

Vậy $2y \neq e^x$ do đó dU không phải là vi phân toàn phần đúng. Ý nghĩa của vi phân toàn phần đúng và không đúng là ở chỗ nếu dU là vi phân toàn phần đúng thì giá trị của tích

phân $\int_{U_1}^{U_2} dU$ chỉ phụ thuộc vào giới hạn của tích phân, tức là: $\int_{U_1}^{U_2} dU = U_2 - U_1$.

Trái lại nếu dU không phải là vi phân toàn phần đúng thì

$$\int_{U_1}^{U_2} dU \neq U_2 - U_1.$$

- Một số tích phân hay dùng

$$\int x^n dx = \frac{1}{n+1} x^{n+1} + c$$

$$\int \cos x dx = \sin x + c$$

$$\int \frac{dx}{x} = \ln x + c$$

$$\int \ln x dx = x \ln x - x + c$$

$$\int \frac{dx}{ax+b} = \frac{1}{a} \ln(ax+b) + c$$

$$\int e^x dx = e^x + c$$

$$\int \sin x dx = -\cos x + c$$

$$\int e^{kx} dx = \frac{e^{kx}}{k} + c$$

(Khối lượng nguyên tử dựa trên ^{12}C .

1	Nguyên tử số
C	Ký hiệu
12,011	Khối lượng nguyên tử
Nhóm	

1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000	1001	1002	1003	1004	1005	1006	1007	1008	1009	1010	1011	1012	1013	1014	1015	1016	1017	1018	1019	1020	1021	1022	1023	1024	1025	1026	1027	1028	1029	1030	1031	1032	1033	1034	1035	1036	1037	1038	1039	1040	1041	1042	1043	1044	1045	1046	1047	1048	1049	1050	1051	1052	1053	1054	1055	1056	1057	1058	1059	1060	1061	1062	1063	1064	1065	1066	1067	1068	1069	1070	1071	1072	1073	1074	1075	1076	1077	1078	1079	1080	1081	1082	1083	1084	1085	1086	1087	1088	1089	1090	1091	1092	1093	1094	1095	1096	1097	1098	1099	1100	1101	1102	1103	1104	1105	1106	1107	1108	1109	1110	1111	1112	1113	1114	1115	1116	1117	1118	1119	1120	1121	1122	1123
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

59	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
140.12		140.9077	144.24	(145)	150.4	151.96	157.25	158.9254	162.50	164.9304	167.26	168.9342	173.04	174.967

90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
232.0381	231.0359	238.0289	237.0482	(244)	(243)	(247)	(247)	(251)	(252)	(257)	(258)	(259)	(260)

Chịu trách nhiệm xuất bản:

Chủ tịch HĐQT kiêm Tổng Giám đốc NGÔ TRẦN ÁI
Phó Tổng Giám đốc kiêm Tổng biên tập VŨ DƯƠNG THỤY

Biên tập nội dung và sửa bản in :

PHÙNG PHƯƠNG LIÊN

Biên tập tái bản :

VŨ THỊ XUYẾN

Trình bày bìa và vẽ hình :

PHAN HƯỜNG

Chế bản :

BAN HOÁ (NXB GIÁO DỤC)
PHÒNG CHẾ BẢN (NXB GIÁO DỤC)

PHẢN ỨNG ĐIỆN HÓA VÀ ỨNG DỤNG

Mã số: 7K532T5 - TTS

In 1.500 bản (02TK), khổ 19x27cm, tại Công ty In Công Đoàn Việt Nam, 167 Tây Sơn, Đống Đa,
Hà Nội. Số in: 260. Số XB: 21/363-05. In xong và nộp lưu chiểu tháng 2 năm 2005.

TÌM ĐỌC SÁCH ĐẠI HỌC VÀ CAO ĐẲNG
BỘ MÔN HÓA HỌC CỦA NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

1. Hóa học Vô cơ - Tập 1, 2, 3
2. Hóa học Đại cương - Tập 1, 2, 3
3. Cơ sở lý thuyết Hóa học (Phần I : Cấu tạo chất)
4. Cơ sở lý thuyết Hóa học (Phần II : Nhiệt động hóa học, ...)
5. Cơ sở lý thuyết các quá trình Hóa học
6. Hóa học các hợp chất dị vòng
7. Hóa lí - Tập 1, 2, 3
8. Hóa lí - Tập 4
9. Hóa học Đại cương (khối Nông - Lâm - Ngư) - Tập 1, 2
10. Ăn mòn và bảo vệ kim loại
11. Phản ứng điện hóa và ứng dụng
12. Hóa học Phân tích
(Phần II :Phản ứng của ion trong dung dịch nước
Phần III : Các phương pháp định lượng hóa học)
13. Giáo trình Hóa lí - Tập 1, 2
14. Hóa học - Năm thứ nhất, năm thứ hai
(Giáo trình đào tạo kĩ sư chất lượng cao)
15. Hóa học Đại cương (CĐSP) - Tập 1
16. Thực hành Hóa học Đại cương (CĐSP)
17. Hóa học Vô cơ (CĐSP) - Tập 1, 2
18. Hóa học Phân tích (CĐSP)
19. Cơ sở Hóa học Hữu cơ (CĐSP) - Tập 1, 2, 3
20. Phương pháp dạy học hóa học (CĐSP) - Tập 1, 2, 3
21. Hóa học Công nghệ và Môi trường (CĐSP)

HOÀNG NHÂM
RENÉ DIDIER (VŨ ĐĂNG ĐỘ,...
dịch từ bản tiếng Pháp)
NGUYỄN ĐÌNH CHI
NGUYỄN HẠNH
VŨ ĐĂNG ĐỘ
NGUYỄN MINH THẢO
TRẦN VĂN NHÂN (Chủ biên)
NGUYỄN VĂN TUẾ
NGUYỄN VĂN TẤU (Chủ biên)
NGUYỄN VĂN TUẾ
TRẦN HIỆP HẢI

NGUYỄN TINH DUNG
NGUYỄN ĐÌNH HUẾ
ANDRÉ DURUPHTHY (ĐÀO QUÝ CHIỂU,
TỪ NGỌC ÁNH dịch từ bản tiếng Pháp)
TRẦN THÀNH HUẾ
HÀ THỊ NGỌC LOAN
NGUYỄN THẾ NGÔN, TRẦN THỊ ĐÀ
NGUYỄN TINH DUNG
TRẦN QUỐC SƠN, NGUYỄN VĂN TÔNG,
ĐẶNG VĂN LIỄU
NGUYỄN CƯỜNG, NGUYỄN MẠNH DUNG,
NGUYỄN THỊ SỬU
PHÙNG TIẾN ĐẠT (Chủ biên)

**Bạn đọc có thể mua tại các Công ty Sách - Thiết bị trường học ở địa phương
hoặc các Cửa hàng của Nhà xuất bản Giáo dục :**

81 Trần Hưng Đạo hoặc 57 Giảng Võ - Hà Nội
15 Nguyễn Chí Thanh - TP. Đà Nẵng
231 Nguyễn Văn Cừ - Quận 5 - TP. Hồ Chí Minh



8 934980 523643



Giá: 21.500đ