

Chương 8

ĐIỆN HÓA HỌC

1

Nội dung

1. Tính chất của dung dịch điện ly
2. Pin và điện cực

2

Tính chất của dung dịch điện ly

3

Chất điện ly

- **Chất điện ly** (chất điện phân): là các chất có thể tạo ra các dung dịch ion và hỗn hợp nóng chảy có chứa các ion.

4

Dung dịch chất điện ly

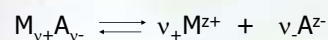
là dung dịch có tính chất:

- đồng nhất trong thể tích
- có thành phần thay đổi liên tục trong một giới hạn
- có khả năng cho dòng điện đi qua nhờ sự chuyển vận điện tích của các ion.

5

Sự điện ly

- là sự phân ly của các chất điện ly trong dung dịch.
- là một quá trình thuận nghịch



6

Hằng số điện ly K_D



Khi cân bằng:

$$K_D = \frac{(n_+)^{v_+} \cdot (n_-)^{v_-}}{n_{M_{v+}A_{v-}}}$$

n : nồng độ mol, ion-mol

7

Độ phân ly α

- là số phần phân tử đã phân ly so với số phân tử hoà tan trong dung dịch ban đầu.

$$K_D = \frac{n_0^{(v_+ + v_- - 1)} \cdot \alpha^{(v_+ + v_-)}}{(1 - \alpha)} \cdot (v_+)^{v_+} (v_-)^{v_-}$$

Khi $v_+ = v_- = 1 \rightarrow$

$$K_D = \frac{n_0 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

n_0 = số mol chất điện ly (ban đầu)

8

Hệ số Van t'Hoff i

- là tỉ số giữa số phần tử sau phân ly (ion + phân tử) so với số phần tử trước khi phân ly (số phân tử hoà tan)

$$i = \frac{(n_0 - n_0 \cdot \alpha) + v_+ \cdot n_0 \cdot \alpha + v_- \cdot n_0 \cdot \alpha}{n_0}$$

Đặt: $v = v_+ + v_-$

$$i = 1 + (v-1) \cdot \alpha$$

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

9

- Dung dịch loãng có $i \approx 1$
- Chất điện ly yếu: có α rất nhỏ, ≈ 0 ;
- Chất điện ly mạnh: $\alpha \approx 1$
– Ví dụ: Các muối tan, các acid, base vô cơ

10

- Trong dung dịch chất điện ly có tương tác tĩnh điện của các ion \rightarrow tạo ra sự khác biệt giữa dung dịch chất điện ly mạnh và dung dịch chất điện ly yếu.

11

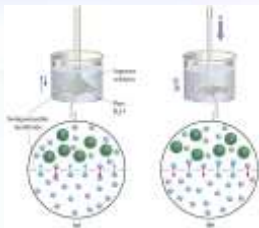
Tính chất của dung dịch chất điện ly

- Đồng nhất về tính chất hoá lý ở mọi điểm trong thể tích
- Thành phần có thể thay đổi liên tục trong một giới hạn
- Tăng điểm sôi
- Giảm điểm kết tinh
- Tăng áp suất thẩm thấu: $\pi = i \cdot C \cdot R \cdot T$ (do sự phân ly chất điện ly thành ion nên làm tăng số "hạt" phân tử trong dung dịch)

12

áp suất thẩm thấu: $\pi = i.C.R.T$

Áp suất cần phải tác dụng lên dung dịch để dung môi nguyên chất không thể thẩm thấu qua màng bán thấm sang dung dịch.



13

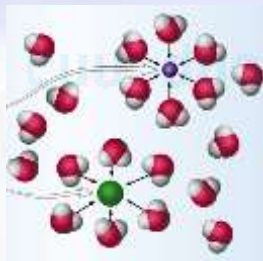
Lực tĩnh điện giữa 2 ion

$$f = \frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi\epsilon r^2} = \frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi\epsilon_0 D r^2} \text{ (ĐL Coulomb)}$$

- q_1, q_2 : điện tích của 2 ion trái dấu
- **Chú ý:** giữa dung môi và chất điện ly có thể có tương tác (hoá học, vật lý).

14

Sự solvat (hydrat) hoá



15

Sự solvat (hydrat) hoá

- Quá trình tác dụng của ion với các phân tử dung môi tạo tập hợp tương đối bền chắc – gọi là solvate hóa.
Dung môi nước: **hydrat hóa**.
- Số của các phân tử nước ràng buộc trong hydrat (phức nước) gọi là số của hydrat hóa (số phối tử).

16

Sự solvat (hydrat) hoá

- Với dung môi nước: (quan trọng nhất) dung dịch của cation kim loại kiềm, kiềm thổ tạo ra do tương tác tĩnh điện ion – lưỡng cực. Tương tác này phụ thuộc: điện tích, bán kính, khối lượng cation

17

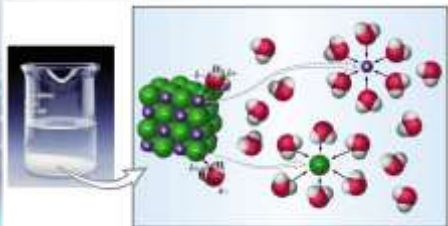
Sự solvat (hydrat) hoá

- Ở **lớp hydrat hóa gần**: liên kết cho nhận, do còn orbital trống của cation và cặp điện tử ghép đôi của nước.
- Ở **lớp hydrat hóa xa**: các phân tử dung môi định hướng không hoàn toàn, do liên kết lỏng lẻo hơn.
- Các ligand nước không ở cố định trong phức nước mà có thể thay đổi vị trí. Ligand này ra đi, ligand khác vào thế.

18

Nguyên nhân của sự điện ly

➢ Sự solvat hóa, hydrat hóa → giải phóng năng lượng → tinh thể rắn bị phá vỡ, liên kết hóa học bị phá vỡ.



19

Các loại nồng độ trung bình

$$m_{\pm} = (m_{+}^{v+} \cdot m_{-}^{v-})^{1/v} \quad \text{Molan}$$

$$x_{\pm} = (x_{+}^{v+} \cdot x_{-}^{v-})^{1/v} \quad \text{Phần mol}$$

$$c_{\pm} = (c_{+}^{v+} \cdot c_{-}^{v-})^{1/v} \quad \text{Mol/lit}$$

Quan hệ:

$$x_{\pm} = \frac{m_{\pm}}{m + 1000/M_1} = \frac{c_{\pm}}{c + (1000\rho - M_2 \cdot c)/M_1}$$

ρ : khối lượng riêng dung dịch (g/ml)

20

Các loại hệ số hoạt độ trung bình

$$\gamma_{m\pm} = (\gamma_{m+}^{v+} \cdot \gamma_{m-}^{v-})^{1/v} \quad \text{Molan}$$

$$\gamma_{x\pm} = (\gamma_{x+}^{v+} \cdot \gamma_{x-}^{v-})^{1/v} \quad \text{Phần mol}$$

$$\gamma_{c\pm} = (\gamma_{c+}^{v+} \cdot \gamma_{c-}^{v-})^{1/v} \quad \text{Mol/lit}$$

Quan hệ:

$$\ln \gamma_{x\pm} = \ln \gamma_{m\pm} + \ln \left(1 + \frac{m \cdot M_1}{1000}\right) = \ln \gamma_{c\pm} + \ln \left(\frac{\rho}{\rho_0} + \frac{c(M_1 - M_2)}{1000\rho_0}\right)$$

ρ, ρ_0 : khối lượng riêng dung dịch, dung môi (g/ml)

21

Ý nghĩa vật lý của γ_{\pm}

- xác định sự khác biệt giữa dung dịch thực và dung dịch lý tưởng
- Có hai loại lực tác động vào các ion trong dung dịch:
 - tương tác với phân tử dung môi
 - tương tác tĩnh điện với các ion khác
- Khi pha loãng dung dịch → tăng khoảng cách giữa các ion → giảm tương tác
- Dung dịch vô cùng loãng → tương tác solvat hoá là chủ yếu → dung dịch vô cùng loãng chỉ là gần đúng lý tưởng, xem như năng lượng solvat hoá không phụ thuộc nồng độ.

22

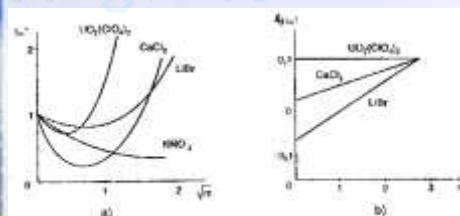
Lực ion (I)

- Trong vùng dung dịch loãng của chất điện ly mạnh, γ phụ thuộc vào lực ion:
- **Lực ion I** của một dung dịch:

$$I_m = 1/2 \cdot \sum (m_i \cdot Z_i^2)$$

23

Lực ion (I)



Hình 1.8: Các dạng đường thực nghiệm phụ thuộc của (a) γ_m theo \sqrt{m} ; (b) $\log \gamma_m$ theo \sqrt{m}

24

Lực ion (I)

- Nếu dung dịch chỉ có 2 loại ion:

$$I_m = 1/2(m_+.Z_+^2 + m_-.Z_-^2)$$

$$= 1/2(v_+.Z_+^2 + v_-.Z_-^2).m$$

$$I_c = 1/2.\Sigma(C_i.Z_i^2)$$

m_i : nồng độ molan

C_i : nồng độ thực của các ion, không kể đến phần không phân ly.

25

Lực ion (I)

- Như vậy trong một dung dịch chất điện ly mạnh, γ không phụ thuộc vào bản chất của chất điện ly khác thêm vào, chỉ phụ thuộc nồng độ và hoá trị của nó.

26

Lực ion (I)

Định luật thực nghiệm Lewis Randall

- Trong vùng nồng độ loãng của các dung dịch, hệ số hoạt độ trung bình của một chất điện ly mạnh có giá trị như nhau đối với tất cả các dung dịch có cùng lực ion.

27

Định luật giới hạn Debye-Huckel

- Tồn tại tương tác tĩnh điện giữa các ion \rightarrow Sự khác biệt của dd thực so với dd lý tưởng:

$$\mu_i = \mu_i^{lt} + \mu_i^{tt} = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i + RT \ln \gamma_i$$

Thế hóa lý tưởng

Thế hóa do tương tác

28

Định luật giới hạn Debye-Huckel

Từ sự khác biệt đó, Debye-Huckel đã đưa ra công thức xác định **hệ số hoạt độ ion** γ_i :

$$\lg \gamma_i = -A.Z_i^2.\sqrt{I_c} \quad (\text{Phương trình gần đúng bậc 1})$$

(PTGB bậc 1)

Với:

$$A = \frac{e_0^2}{2,303.2\pi kT} \sqrt{\frac{8\pi e_0^2 N_0}{\epsilon.k.T.1000}}$$

Z_i : Hóa trị (điện tích) của ion
 $I_c = 0.5\Sigma C_i.Z_i^2$: Lực ion (**ion-gam/l**)

29

Định luật giới hạn Debye-Huckel

Xác định hệ số hoạt độ ion: γ_i

$$\lg \gamma_i = -A.Z_i^2.\sqrt{I_c}$$

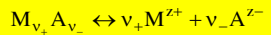
Với dung môi là H₂O ở 25°C:

$$\lg \gamma_i = -0,509.Z_i^2.\sqrt{I_c}$$

30

Định luật giới hạn Debye-Huckel

Xác định hệ số hoạt độ trung bình ion: γ_{\pm}



$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu}$$

$$\nu = \nu_+ + \nu_-$$

$$\nu \cdot \lg \gamma_{\pm} = \nu_+ \lg \gamma_+ + \nu_- \lg \gamma_-$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{\nu_+ Z_+^2 + \nu_- Z_-^2}{\nu} A \sqrt{I_C}$$

Do: $\nu_+ Z_+ = \nu_- Z_-$
(xem SGK)

$$\lg \gamma_{\pm} = -Z_+ Z_- A \sqrt{I_C} = -Z_+ Z_- A' \sqrt{I_m}$$

$$(A' = A \sqrt{\rho_0})$$

Với dung môi là H₂O ở 25°C: $A \approx A' = 0,509 \text{ (mol/l)}^{0,5}$

31

Định luật giới hạn Debye-Huckel

Xác định hệ số hoạt độ trung bình ion: γ_{\pm}

$$\lg \gamma_{\pm} = -Z_+ Z_- A \sqrt{I_C} = -Z_+ Z_- A' \sqrt{I_m}$$

Với dung môi là H₂O ở 25°C:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot Z_+ Z_- \sqrt{I}$$

32

Định luật giới hạn Debye-Huckel

$$\lg \gamma_i = -A \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{I_C} \quad (\text{Phương trình gần đúng bậc 1})$$

(PTGD bậc 1)

• Giới hạn của PTGD bậc 1:

dùng cho dd loãng ($C \leq 0.01M$, $I = 0.01-0.03$)
của chất điện ly 1-1

33

Định luật giới hạn Debye-Huckel

C (mol/l)	NaCl		ZnSO ₄	
	γ_{\pm} (Lý thuyết)	γ_{\pm} (Thực nghiệm)	γ_{\pm} (Lý thuyết)	γ_{\pm} (Thực nghiệm)
0,001	0,954	0,965	0,812	0,700
0,002	0,946	0,952	0,812	0,700
0,01	0,840	0,906	0,517	0,387

34

Định luật giới hạn Debye-Huckel

Xác định hệ số hoạt độ ion: γ_i

Với dung môi là H₂O ở 25°C:

$$\lg \gamma_i = \frac{-0,509 Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + (3,29 a \sqrt{I})} \quad (I \leq 0,1)$$

a (nm): is the radius of the hydrated ion.

(Extended Debye-Hückel equation)

Phương trình gần đúng bậc 2

35

Định luật giới hạn Debye-Huckel

Xác định hệ số hoạt độ ion: γ_i

Với dung môi là H₂O ở 25°C:

$$\lg \gamma_i = \frac{-0,509 Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + (3,29 a \sqrt{I})} + C \cdot I \quad (I \leq 0,5)$$

C: hằng số thực nghiệm

Phương trình gần đúng bậc 3

36

PT thực nghiệm Davies

$$\lg \gamma_{\pm} = -Z_+ Z_- A \sqrt{\frac{I_c}{1 + \sqrt{I_c}}} + 0,1(Z_+ Z_-) I_c \quad (I \leq 0,5)$$

Xác định hệ số hoạt độ trung bình ion, dùng để đánh giá kết quả

37

Áp dụng

- Hằng số cân bằng
- Giá trị pH
- Hệ số hoạt độ ion trong dung dịch nhiều ion

38

Ví dụ: Tính hệ số hoạt độ trung bình γ_{\pm} của dung dịch HCl 0,01M ở 25°C.

Giải: $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
 $0,01 \rightarrow 0,01 \quad 0,01$

Tính lực Ion:
 $I_c = 0,5 \cdot \sum C_i \cdot Z_i^2 = 0,5 \cdot (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,01$

Áp dụng PTGD bậc 1: $\lg \gamma_{\pm} = -A \cdot Z_+ \cdot Z_- \cdot \sqrt{I_c}$

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot Z_+ \cdot Z_- \cdot \sqrt{I_c} = -0,0509 \quad \rightarrow \gamma_{\pm} = 0,889$$

39

SỰ DẪN ĐIỆN CỦA DUNG DỊCH ĐIỆN LY

40

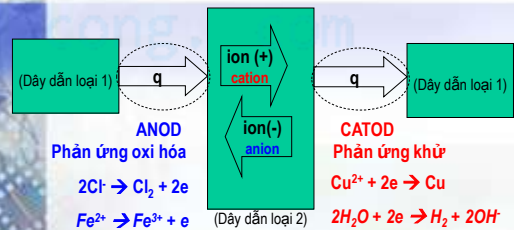
Các loại dây dẫn

Dây dẫn loại 1 (kim loại, chất bán dẫn) :
 Dẫn điện nhờ các **e** và các **lỗ trống**

Dây dẫn loại 2 (DDDL, chất điện ly nóng chảy,...) : Dẫn điện nhờ các **ion**.

41

Sự điện phân



42

Định luật điện phân Faraday

- ĐL 1: Lượng chất bị tách ra hay bị hòa tan khi điện phân tỉ lệ thuận với điện lượng đi qua dung dịch điện ly

$$m = k_0 It = k_0 \cdot q$$

k_0 : đương lượng điện hóa
 q : điện lượng (C- culong= 1 Ampe.giây)

43

Định luật điện phân Faraday

- ĐL 2: Cùng một điện lượng đi qua các chất điện ly khác nhau thì lượng chất bị chuyển hóa sẽ tỉ lệ thuận với đương lượng hóa học của chúng

Số Faraday: $F = 96.500 \text{ C}$: điện lượng cần thiết để chuyển hóa 1 đương lượng gam (đlg) của một chất bất kỳ.

Hiệu suất dòng điện: $\eta = m_{\text{thực}}/m_{\text{lý}}$ ($\eta < 1$) với $m_{\text{lý}}$ lượng chất tính dựa trên định luật Faraday.

44

Độ dẫn điện

- Độ dẫn điện riêng χ (/''kai/)

Chất	χ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ở 18°C
Ag	615.000
dd KCl 1N	0,0098
Paraffin	10^{-18}

45

Độ dẫn điện

- Độ dẫn điện riêng χ (/''kai/)

Đơn vị: - Hệ SI: $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ [với $S = \Omega^{-1}$: /''siemens/]
 - hoặc $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ với: $1 [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}] = 100 [\text{S} \cdot \text{m}^{-1}]$

– Dây dẫn loại 1: $\chi = \frac{1}{\rho}$ (ρ : điện trở suất)

– Dây dẫn loại 2: Độ dẫn điện của 1 cm^3 (1ml) dung dịch đặt giữa 2 điện cực phẳng song song có cùng diện tích S , cách nhau 1 cm.

46

Độ dẫn điện

- Ảnh hưởng của nhiệt độ đến χ :

$$\chi_T = \chi_{25} [1 - \alpha(T-25) + \beta(T-25)^2]$$

χ_T, χ_{25} : độ dẫn điện riêng ở nhiệt độ T °C và 25°C
 α, β : hệ số nhiệt độ (phụ thuộc chất điện ly)
 Phương trình thực nghiệm:
 $\beta = 0,0163 (\alpha - 0,0174)$

47

Độ dẫn điện

- Độ dẫn điện đương lượng λ ($\Omega^{-1} \cdot \text{dlg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$)

Độ dẫn điện của một thể tích dung dịch chứa 1 đlg chất điện ly nằm giữa 2 điện cực phẳng song song, cùng diện tích, cách nhau 1 cm.

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{C}$$

Với C : nồng độ đương lượng (đlg/l)

48

Độ dẫn điện

Ảnh hưởng của C đến λ :

- **Chất điện ly mạnh:** λ giảm chậm khi C tăng, quan hệ $\lambda = f(C^{1/2})$ là đường thẳng.

Định luật Kohlrausch 1:

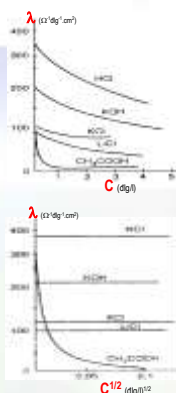
$$\lambda = \lambda_{\infty} - A \cdot C^{1/2}$$

Với:

λ_{∞} : Độ dẫn điện đương lượng giới hạn;

A: hệ số thực nghiệm

- **Chất điện ly yếu:** λ giảm nhanh khi C tăng, quan hệ $\lambda = f(C^{1/2})$ là đường cong.



49

Tốc độ vận chuyển ion & độ dẫn điện

- **Các ký hiệu và giải thích:** υ (upsilon)

υ_+ , υ_- : **tốc độ chuyển vận** của cation, anion (cm/s)
phụ thuộc bản chất, nồng độ, T, độ nhớt, cường độ điện trường ngoài,...

υ_{0+} , υ_{0-} : tốc độ tuyệt đối hay **hình độ** cation, anion ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$)

$$\upsilon_+ = \upsilon_{0+} \cdot (E/l); \upsilon_- = \upsilon_{0-} \cdot (E/l)$$

[E/l: cường độ điện trường ngoài]

50

Tốc độ vận chuyển ion & độ dẫn điện

Dung dịch vô cùng loãng- **ĐL Kohlrausch 2:**

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{+ \infty} + \lambda_{- \infty}$$

λ_{∞} , $\lambda_{+ \infty}$, $\lambda_{- \infty}$: ĐĐĐĐL giới hạn và ĐĐĐĐL giới hạn của các ion ($\Omega^{-1} \cdot \text{dl} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^2$)

Lưu ý: $\lambda_{\infty}(\text{axit}) > \lambda_{\infty}(\text{bazơ}) \gg \lambda_{\infty}(\text{muối})$

51

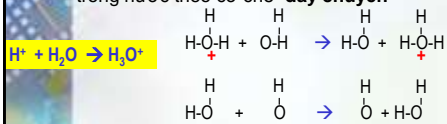
Tốc độ vận chuyển ion & độ dẫn điện

Linh độ của ion H^+ và OH^-

$\upsilon_0(\text{H}^+)$ và $\upsilon_0(\text{OH}^-)$ **rất lớn** so với υ_0 của các ion khác.

Nguyên nhân:

Dưới điện trường ngoài, ion H^+ và OH^- chuyển vận trong nước theo cơ chế "**dây chuyền**"



52

Tốc độ vận chuyển ion & độ dẫn điện

Ion	$\upsilon_{0i} \cdot 10^5$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$) (dd vô cùng loãng ở 25°C)
H^+	363,0
OH^-	205,0
Na^+	52,0
Cl^-	79,0

53

Số chuyển vận của ion (Số tải)

(Transport number, transference number)

Là tỉ số giữa điện lượng mang bởi ion đó qua tiết diện của dd CDDL và tổng điện lượng đi qua tiết diện đó.

$$t_i = \frac{q_i}{\sum q_i}$$

54

Số tải

– Nếu dd CDDL chỉ chứa 2 loại ion:

$$t_+ = \frac{q_+}{q_+ + q_-} = \frac{I_+}{I} = \frac{\nu_+}{\nu_+ + \nu_-} = \frac{\nu_{0+}}{\nu_{0+} + \nu_{0-}} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-}$$

$$t_- = 1 - t_+$$

– Nhận xét: t_i sẽ phụ thuộc vào ion cùng cặp với ion đó.

Chất điện ly	NaCl	HCl
$t_-(\text{Cl}_-)$	0.604	0.170

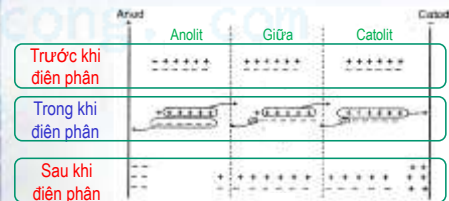
• Phương pháp Hittorf xác định số tải

Nguyên tắc:

Xác định t_i thông qua sự biến thiên nồng độ ion ở vùng anolit và vùng catolit.

• Phương pháp Hittorf xác định số tải

Ví dụ: điện phân dd HCl, điện cực trơ



• Phương pháp Hittorf xác định số tải

Lượng chất điện ly giảm:

– Ở anolit : Δn_a

– Ở catolit : Δn_c

$$\frac{\Delta n_a}{\Delta n_c} = \frac{\nu_{0+}}{\nu_{0-}} = \frac{\lambda_+}{\lambda_-}$$

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_- + \lambda_+} = \frac{1}{(\lambda_- / \lambda_+) + 1} = \frac{1}{(\Delta n_c / \Delta n_a) + 1}$$

Lưu ý: Do sự solvat hóa, dung môi cũng di chuyển theo ion \rightarrow có sự khác biệt T_i (thực) và t_i (biểu kiến, theo PP Hittorf). Trong các dd loãng, sự khác biệt này ít.

PIN VÀ ĐIỆN CỰC

Pin điện hóa

Các khái niệm

$$\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{Cu} \downarrow$$

$\Delta H^0_{298} = -51820 \text{ cal/mol}$
 $\Delta G^0_{298} = -50710 \text{ cal/mol}$




Nối 2 điện cực bằng dây dẫn loại 1 \rightarrow e⁻ sẽ di chuyển từ điện cực Zn qua điện cực Cu, tạo thành dòng điện- HÓA năng \rightarrow ĐIỆN năng.

61

Pin điện hóa

Các khái niệm



Electric energy \rightarrow Electrolysis \rightarrow Chemical energy

Chemical energy \rightarrow Galvanic cell \rightarrow Electric energy

62

Pin điện hóa

Các khái niệm

Hóa năng

↓

Điện năng

Pin điện hóa (pin, nguyên tố Galvanic): là một hệ biến đổi hóa năng thành điện năng, nhờ phản ứng oxy hóa khử trên điện cực.

63

Pin điện hóa

Ký hiệu pin

(-) Zn | ZnSO₄ || CuSO₄ | Cu (+)

(-) Zn | ZnSO₄ : CuSO₄ | Cu (+)

(-) Pt, H₂ | H⁺ || Fe³⁺ | Fe²⁺, Pt (+)

| : Điện cực- dung dịch

|| : dung dịch- dung dịch (không có thể khuếch tán)

: : dung dịch- dung dịch (có thể khuếch tán)


, : các thành phần của điện cực

64

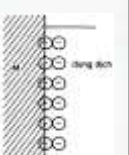
Pin điện hóa

Lớp điện tích kép

- Khi $\mu_e^k > \mu_e^{dd}$:
cation tách khỏi bề mặt kim loại đi vào dd, để lại e⁻ \rightarrow bề mặt tích điện (-) \rightarrow hút các cation \rightarrow cản trở quá trình hòa tan. Khi cân bằng : **lớp điện tích kép**



- Khi $\mu_e^k < \mu_e^{dd}$:
cation kết tủa trên mặt kim loại \rightarrow bề mặt tích điện (+) \rightarrow hút các anion \rightarrow cản trở quá trình kết tủa. Khi cân bằng : **lớp điện tích kép**



→ Bước nhảy thế

65

Pin điện hóa

Thế điện cực (ϕ)

- Do không thể xác định giá trị tuyệt đối của BNT nên dùng 1 điện cực chuẩn để so sánh.
- Ghép điện cực chuẩn, làm cực (-), với điện cực khảo sát, làm cực (+)
 \rightarrow Sức điện động của pin (E) = ϕ : **thế điện cực**
- ϕ : sự khác biệt **thế** của điện cực đó so với điện cực chuẩn
- Điện cực chuẩn: Điện cực Hydro : $\phi^0_{H^+/H_2} = 0 \text{ (V)}$

66

Pin điện hóa

Bảng thế điện cực chuẩn

Bảng thế điện cực chuẩn của các cặp **Ox/Kh**:
giá trị φ°_{298} ở điều kiện chuẩn (1 atm, 25°C)

Nếu **Ox** có tính oxy hóa $> \text{H}^+ : \varphi^\circ_{298} < 0$
Ví dụ: $\varphi^\circ_{298} (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,7628\text{V}$, nên
 $2\text{H}^+ + \text{Zn} = \text{H}_2 + \text{Zn}^{2+}$

Nếu **Kh** có tính khử $< \text{H}_2 : \varphi^\circ_{298} > 0$
Ví dụ: $\varphi^\circ_{298} (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,337\text{V}$, nên
 $\text{H}_2 + \text{Cu}^{2+} = 2\text{H}^+ + \text{Cu}$

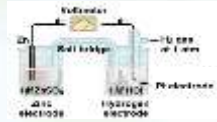
67

Pin điện hóa

Sức điện động

$$E_A = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)}$$

Sức điện động của một mạch điện hóa bằng hiệu thế giữa điện cực dương và điện cực âm (khi không có thể khuếch tán)



68

Nhiệt động học của pin & điện cực

Công điện của pin

Khi pin làm việc thuận nghịch nhiệt động thì công điện của pin là công hữu ích cực đại A'_{\max} . Công điện khi chuyển hóa 1 mol chất:

$$A'_{\max} = q.E = nF.E \quad (n: \text{số } e \text{ trao đổi})$$

Khi T, P = const, theo nguyên lý 2 nhiệt động học:
 $\Delta G = -A'_{\max}$

→ $\Delta G = -nFE$

69

Nhiệt động học của pin & điện cực

Phương trình NERNST

(ảnh hưởng của nồng độ đến E và φ)

Phản ứng xảy ra trong pin: $aA + bB \rightleftharpoons dD + eE$

PT đẳng nhiệt Vant' Hoff: $\Delta G = -RT \ln(K_a / I_a)$

$$nFE = RT \ln(K_a / I_a) = RT \ln K_a - RT \ln I_a$$

$$E = \frac{RT}{n.F} \ln K_a - \frac{RT}{n.F} \ln \frac{a_D^d \cdot a_E^e}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

Hay:

$$E = E^0 - \frac{R.T}{n.F} \ln \left(\frac{a_D^d \cdot a_E^e}{a_A^a \cdot a_B^b} \right) \quad (\text{Phương Trình NERNST})$$

70

Nhiệt động học của pin & điện cực

Phương trình NERNST

(ảnh hưởng của nồng độ đến E và φ)

Phản ứng xảy ra ở điện cực: $\text{Ox} + ne \rightleftharpoons \text{Kh}$

PT NERNST trở thành:

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{R.T}{n.F} \ln \left(\frac{a_{\text{Kh}}}{a_{\text{Ox}}} \right)$$

Ở 25°C:

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{0,059}{n} \lg \left(\frac{a_{\text{Kh}}}{a_{\text{Ox}}} \right)$$

φ^0 : thế điện cực khi hoạt độ của các cấu tử bằng 1

71

Nhiệt động học của pin & điện cực

Ảnh hưởng của nhiệt độ

$$E = -\frac{\Delta H}{n.F} + T \frac{dE}{dT}$$

$\frac{dE}{dT}$: hệ số nhiệt độ của SĐĐ

$\frac{dE}{dT} = -\frac{1}{n.F} \left| \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right|_p = \frac{\Delta S}{n.F}$ → Hệ số nhiệt độ của SĐĐ tỉ lệ với biến thiên entropy

$$\frac{d\varphi}{dT} = \frac{\Delta S}{n.F} \quad \text{Và:} \quad \varphi_T = \varphi_T^0 - \frac{d\varphi}{dT} \cdot (T - 298)$$

72

Nhiệt động học của pin & điện cực

Hệ thức Luther

Xét kim loại M có 2 cation M^{h+} và M^{n+}

$M^{h+} + he \rightarrow M \quad (1)$	$\Delta G_1 = -hF\varphi_h$
$M^{n+} + ne \rightarrow M \quad (2)$	$\Delta G_2 = -nF\varphi_n$
$M^{h+} + (h-n)e \rightarrow M^{n+} \quad (3)$	$\Delta G_3 = -(h-n)F\varphi_{h/n}$

Do: $(3) = (1) - (2)$ nên: $\Delta G_3 = \Delta G_1 - \Delta G_2$
 $-(h-n).F.\varphi_{h/n} = -h.F.\varphi_h + n.F.\varphi_n$

➔

 $(h-n).\varphi_{h/n} = h\varphi_h - n\varphi_n$ (Hệ thức Luther)

73

Phân loại điện cực- mạch điện hóa

Các loại điện cực

Điện cực loại 1:

Điện cực thuận nghịch cation/anion – gồm kim loại (hoặc phi kim) nhúng vào dd chứa ion của nó

$M^{n+} M:$	$M^{n+} + ne = M$
$A A^{n-}:$	$A + ne = A^{n-}$

Ví dụ:

$Cu^{2+} Cu:$	$Cu^{2+} + 2e = Cu$
$Se Se^{2-}:$	$Se + ne = Se^{2-}$

74

Phân loại điện cực- mạch điện hóa

Các loại điện cực

Điện cực loại 1:

$M^{n+} M:$	$M^{n+} + ne = M$
$A A^{n-}:$	$A + ne = A^{n-}$

PT NERNST:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{R.T}{n.F} \ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_M} = \varphi^0 + \frac{R.T}{n.F} \ln a_{M^{n+}}$$

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{R.T}{n.F} \ln \frac{a_A}{a_{A^{n-}}} = \varphi^0 + \frac{R.T}{n.F} \ln \frac{1}{a_{A^{n-}}}$$

75

Phân loại điện cực- mạch điện hóa

Các loại điện cực

Điện cực loại 1:

76

Phân loại điện cực- mạch điện hóa

Các loại điện cực

Điện cực loại 2:

Kim loại được phủ chất khó tan của chính nó, nhúng vào dd chứa anion của hợp chất khó tan

$A^{n-} MA M:$	$MA + ne = M + A^{n-}$
--------------------	------------------------

Ví dụ:

$Cl^- AgCl Ag:$	$AgCl + 1e = Ag + Cl^-$
-------------------	-------------------------

77

Phân loại điện cực- mạch điện hóa

Các loại điện cực

Điện cực loại 2:

$A^{n-} MA M:$	$MA + ne = M + A^{n-}$
--------------------	------------------------

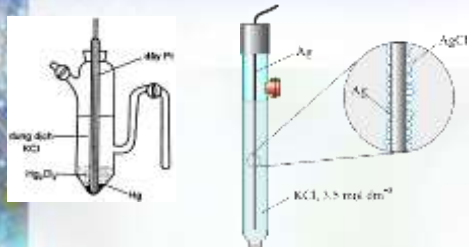
PT NERNST:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{R.T}{n.F} \ln \frac{1}{a_{A^{n-}}}$$

Là các điện cực so sánh điển hình. Ví dụ:

- Điện cực Calomel: $Cl^-|Hg_2Cl_2|Hg, Pt$
- Điện cực Bạc-clorua bạc: $Cl^-|AgCl|Ag$

78

Các loại điện cực**Điện cực loại 2:**

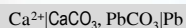
79

Các loại điện cực**Điện cực loại 3:**

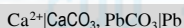
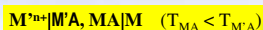
Kim loại tiếp xúc với 2 muối khó tan có chung anion, nhúng vào dd chứa cation của muối khó tan thứ hai



Ví dụ:



80

Các loại điện cực**Điện cực loại 3:**

Phản ứng: $PbCO_3 + Ca^{2+} + 2e = Pb + CaCO_3$

$$\varphi = \varphi_{Pb^{2+}/Pb}^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{Pb^{2+}}$$

$$T_{PbCO_3} = a_{Pb^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}}; \quad T_{CaCO_3} = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}}$$

$$a_{Pb^{2+}} = \frac{T_{PbCO_3}}{T_{CaCO_3}} a_{Ca^{2+}}$$

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{Ca^{2+}}$$

81

Các loại điện cực

Điện cực oxy hóa-khử

Điện cực khí

Điện cực hỗn hống

Điện cực thủy tinh

82

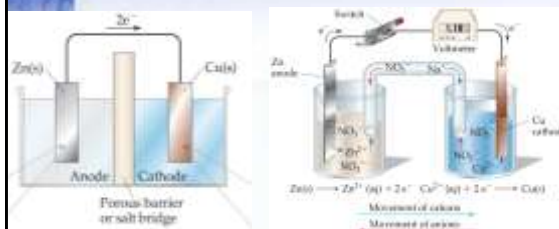
Các loại mạch điện hóa

Mạch hóa học- mạch nồng độ

Mạch có tải- mạch không tải

Mạch thuận nghịch và không thuận nghịch

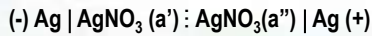
83

Các loại mạch điện hóa**Mạch có tải- mạch không tải:**

84

Các loại mạch điện hóaMạch có tải- mạch không tải:

Mạch có tải: dd của 2 điện cực tiếp xúc nhau qua màng xốp → **Có thể khuếch tán.**



Mạch không tải: dd của 2 điện cực không tiếp xúc nhau trực tiếp, ví dụ sử dụng cầu muối, mạch kép → loại bỏ thể khuếch tán.

85

Φ_{kt} : Tồn tại trong mạch có tải, tại ranh giới tiếp xúc giữa hai dd điện cực

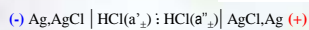
Nguyên nhân: do linh độ khác nhau của cation, anion → xuất hiện lớp điện tích kép → xuất hiện bước nhảy thế → Điện thể khuếch tán

86

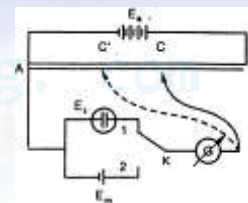
Biện pháp loại trừ Φ_{kt}

- **Dùng cầu muối:** dd đậm đặc của một muối có linh độ cation và anion gần bằng nhau trong dd keo aga. VD: KCl, KNO₃, NH₄Cl, NH₄NO₃, ... Φ_{kt} không đáng kể.

- **Tạo mạch kép:** Loại bỏ hoàn toàn Φ_{kt}



87

Phương pháp đo Sức điện động và ứng dụng (đọc thêm sgk)**Phương pháp xung đối**

88

- **Nguồn điện sơ cấp- pin:** chỉ dùng một lần.

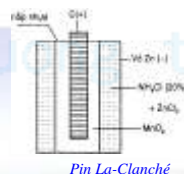
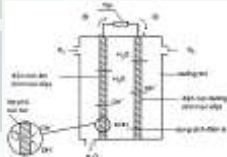
Ví dụ: pin khô La Clanché (Zn-C)

- **Nguồn điện thứ cấp- acquy:** Có thể nạp điện và sử dụng nhiều lần

Ví dụ: Acquy acid, acquy kiềm

- **Pin nhiên liệu:** làm việc liên tục, trực tiếp biến hóa năng thành điện năng

Ví dụ: pin Hydro-oxy

**Pin La-Clanché****Pin nhiên liệu**

89

Ăn mòn điện hóa

90

Cơ chế của quá trình ăn mòn điện hóa

Ở anod (cực (-) của pin)- quá trình anod:

$$Me - 2e \rightarrow Me^{2+}$$

Ở catod (cực (+) của pin)- quá trình catod:

$$0.5 O_2 + H_2O + 2e \rightarrow 2OH^-$$

Nếu môi trường acid: $0.5 O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O$

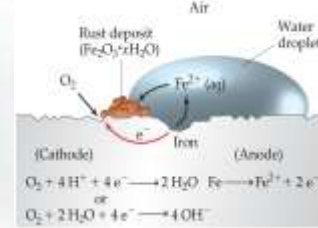
91

Cơ chế của quá trình ăn mòn điện hóa

Ví dụ: Sự ăn mòn của thép

Hình thành các pin tế vi trong môi trường ẩm:

(-) Fe | O_2 | H_2O , Fe (+)



92

Các phương pháp bảo vệ kim loại

Dùng lớp phủ bảo vệ

Xử lý môi trường

Dùng dòng điện ngoài

93

Các phương pháp bảo vệ kim loại

Dùng lớp phủ bảo vệ:

- Phủ bằng chất hữu cơ: sơn
- Phủ kim loại hoặc hợp kim bền vững: sắt tráng kẽm (tôn), sắt mạ kền, mạ crom,...
- Phủ bằng màng oxit bền, cách ly kim loại với môi trường: ví dụ dùng màng Al_2O_3

94

Các phương pháp bảo vệ kim loại

Xử lý môi trường:

- Giảm chất khử cực, O_2 : đun nóng, thổi khí,...
- Thêm vào các chất ức chế để làm giảm quá trình ăn mòn

Dùng dòng điện ngoài:

- Phương pháp bảo vệ catod
- Phương pháp bảo vệ anod

95