

ĐẠI HỌC ĐÀ NẴNG
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM
✂ 📖 ✂

PGS.TS. LÊ TỰ HẢI

GIÁO TRÌNH ĐIỆN HÓA HỌC



Đà Nẵng - 2009

Mục lục

	Trang
Mở đầu	3
Chương 1. Dung dịch chất điện li và lý thuyết điện ly Arrhenius	4
1.1. Khái niệm chất điện li	4
1.2. Những bằng chứng thực nghiệm về sự tồn tại các ion trong dung dịch chất điện li	4
1.3. Thuyết điện ly Arrhenius	5
1.4. Nguyên nhân sự điện li. Tương tác ion - lưỡng cực	6
Chương 2. Tương tác ion - lưỡng cực dung môi trong dung dịch chất điện li	10
2.1. Nguyên nhân của sự điện ly và tương tác ion - lưỡng cực dung môi	10
2.2. Năng lượng mạng lưới tinh thể	10
2.3. Năng lượng solvat hóa	14
Chương 3. Tương tác ion - ion trong dung dịch chất điện ly	17
3.1. Hoạt độ và hệ số hoạt độ	17
3.2. Thuyết Debey - Huckel	19
3.3. Năng lượng tương tác giữa ion và khí quyển ion	20
3.4. Tính hệ số hoạt độ theo thuyết Debey - Huckel	24
3.5. Sự phát triển của thuyết Debey - Huckel	25
3.6. Ứng dụng của thuyết Debey - Huckel cho chất điện ly yếu	26
3.7. Ứng dụng thuyết Debey - Huckel để tính độ tan	28
3.8. Sự liên hợp ion trong các dung dịch điện ly	29
3.9. Các chất đa điện ly và chất điện ly nóng chảy	30
Chương 4. Sự dẫn điện của dung dịch điện li	33
4.1. Độ dẫn điện của dung dịch chất điện li	33
4.2. Một số trường hợp đặc biệt của độ dẫn điện các dung dịch chất điện li	36
4.3. Tính chất của dung dịch chứa electron solvat hoá	23
4.4. Tốc độ chuyển động tuyệt đối và linh độ ion	23
4.5. Mối liên hệ giữa linh độ ion và độ dẫn điện	24
4.6. Phương pháp đo độ dẫn điện và ứng dụng	24
4.7. Số vận tải	26
Chương 5. Nhiệt động học điện hóa	30
4.1. Sự xuất hiện thế trên ranh giới phân chia pha	30
4.2. Thế điện cực	32
4.3. Nhiệt động học về nguyên tố Galvani	39
4.4. Các loại pin	43
4.5. Ứng dụng của phép đo sức điện động	47
Chương 6. Lớp điện kép trên ranh giới điện cực - dung dịch	54
5.1. Sự hình thành lớp điện kép	54

5.2. Các thuyết về cấu trúc lớp kép	55
5.3. Phương pháp nghiên cứu lớp kép	58
Chương 7. Động học các quá trình điện hoá	61
6.1. Đặc trưng chung của các quá trình điện hoá	61
6.2. Sự phân cực điện cực - quá thế	62
6.3. Thế phân huỷ	63
6.4. Tốc độ quá trình điện cực	63
6.5. Động học một số quá trình điện hoá	66
Chương 8. Một số ứng dụng của lĩnh vực điện hoá	70
7.1. Một số khái niệm cơ sở	70
7.2. Điện kết tinh kim loại	70
7.3. Một số ứng dụng trong phân tích điện hoá	71
7.4. Nguồn điện hoá học	71
7.5. Tổng hợp các hợp chất hữu cơ - vô cơ bằng phương pháp điện hoá	73
Chương 9. Ăn mòn và bảo vệ kim loại	76
8.1. Ăn mòn kim loại	76
8.2. Sự thụ động kim loại	79
8.3. Bảo vệ kim loại	79
Tài liệu tham khảo	83

Chương 1

DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LI VÀ THUYẾT ĐIỆN LY ARRHENIUS

1.1. Khái niệm chất điện li

Chất điện li là những hợp chất hoá học có khả năng phân li (hoàn toàn hay một phần) trong dung dịch thành những hạt mang điện trái dấu nhau được gọi là các ion (cation và anion).

1.2. Những bằng chứng thực nghiệm về sự tồn tại của các ion trong dung dịch chất điện li

Quan niệm về sự tồn tại các phân tử tích điện, các ion, trong dung dịch các chất điện li không phải đã được khẳng định ngay trong điện hoá, vì ở giai đoạn phát triển đầu tiên của mình môn khoa học điện hoá chưa có quan niệm này.

Bằng chứng về sự tồn tại của các ion trong dung dịch đã được khẳng định trên cơ sở những dữ kiện thực nghiệm về một số thuộc tính nhiệt động sau đây của dung dịch điện li.

1. *Áp suất thẩm thấu.* Từ thuyết dung dịch suy ra rằng, trong các dung dịch đủ loãng, áp suất thẩm thấu π liên hệ với nồng độ mol/l theo phương trình:

$$\pi = C.R.T \quad (1.1)$$

Ở đây: C là nồng độ mol/l; R là hằng số khí; T là nhiệt độ tuyệt đối.

Đối với các dung dịch chất không điện li, ví dụ như dung dịch đường trong nước, phương trình (1.1) phù hợp tốt với các số liệu thực nghiệm.

Đối với các dung dịch điện li, ví dụ dung dịch NaCl, giá trị thực nghiệm của π lớn hơn giá trị tính theo (1.1). Để giải thích một cách hình thức hiện tượng này, Vant-Hoff đưa vào hệ số đẳng trương Vant-Hoff (i) và biểu thức áp suất thẩm thấu trong các dung dịch điện li là:

$$\pi' = i.C.R.T \quad (1.2)$$

Ở đây $i > 1$. Từ (1.1) và (1.2) suy ra $\pi' > \pi$. Điều này dẫn tới ý nghĩa rằng tổng số các phân tử trong dung dịch điện li cao hơn trong dung dịch không điện li có cùng nồng độ mol.

2. *Áp suất hơi trên dung dịch:*

Chất tan làm giảm áp suất hơi của dung môi trên dung dịch so với dung môi nguyên chất (ΔP). Trong dung dịch không điện li đủ loãng thì:

$$\Delta P = \frac{P_0 M_0}{1000} \cdot C_m \quad (1.3)$$

với P_0 : áp suất hơi trên dung môi nguyên chất; M_0 : phân tử gam dung môi; ΔP : độ giảm áp suất hơi bão hoà của dung môi trên dung môi nguyên chất so với dung môi trên dung dịch; C_m : nồng độ molan chất tan.

Đối với dung dịch điện li, các giá trị thực nghiệm của ΔP lớn hơn giá trị tính theo (1.3). Do vậy, giả thiết rằng số tiểu phân trong các dung dịch điện li lớn và đưa vào (1.3) hệ số $i > 1$ để giải thích sự mâu thuẫn này. Điều này có nghĩa là trong các dung dịch điện li, các phân tử chất tan đã bị phân cắt để cho số phân tử trong dung dịch tăng lên so với dung dịch không điện li.

3. Độ hạ băng điểm và độ tăng điểm sôi của dung dịch:

Người ta thấy rằng các dung dịch điện li có nhiệt độ sôi cao hơn và nhiệt độ đông đặc thấp hơn các dung dịch không điện li có cùng nồng độ C. Điều này chứng tỏ số các phân tử trong dung dịch điện li lớn hơn trong dung dịch không điện li có cùng nồng độ.

4. Hiệu ứng nhiệt của phản ứng trung hoà:

Hiệu ứng nhiệt của phản ứng trung hoà axit mạnh bằng bazơ mạnh là một giá trị không đổi, không phụ thuộc vào bản chất của axit và bazơ.



$$\Delta H_1 = \Delta H_2 = -57,3 \text{ kJ/mol (ở } 25^\circ\text{C)}$$

Điều này chứng tỏ rằng phản ứng trung hoà trên là phản ứng giữa ion H^+ và OH^- do axit và bazơ phân li ra:



5. Sự liên quan giữa tác dụng xúc tác của các axit và độ dẫn điện của chúng:

Ở nồng độ đã cho, độ dẫn điện của axit càng lớn, hiệu ứng xúc tác của nó càng mạnh và ảnh hưởng đến quá trình thuỷ phân este. Điều này cho thấy, trong dung dịch các axit phân li ra ion H^+ .

1.3. Thuyết điện li Arrhenius

1.3.1. Các giả thuyết trước Arrhenius

Grothius (1805) và Faraday (1833) cho rằng, sự phân li ra các ion là do tác dụng của điện trường. Từ đó khái niệm “chất điện li” do Faraday đề nghị mang ý nghĩa là “bị phân ly bởi điện”. Các ion được sinh ra do sự phân ly như vậy chạy về các điện cực dưới tác dụng của điện trường. Tuy nhiên, các thí nghiệm về sự tồn tại ion trong dung dịch, như sự liên quan giữa tác dụng xúc tác của axit và độ dẫn điện cho thấy phản ứng thuỷ phân của este xảy ra khi không có mặt của điện trường.

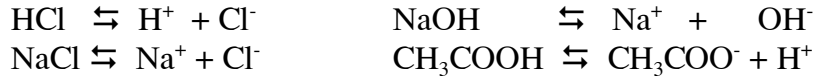
Kayander thì đề cập đến sự tồn tại trong dung dịch axit và kiềm những “phân tử bị cắt” không phụ thuộc vào sự có mặt của dòng điện. Song Kyander chưa đưa ra được lý thuyết điện li để giải thích sự điện li của các chất điện li.

1.3.2. Thuyết điện li Arrhenius

Trong khoảng thời gian 1883-1887 Arrhenius đưa ra thuyết điện li dựa trên cơ sở những luận điểm cơ bản sau:

1. Các phân tử axit, bazơ, muối khi hoà tan thì bị phân li thành các phân tử mang điện (ion).

Ví dụ:



Các ion có thể cấu tạo bởi các nguyên tử hay nhóm nguyên tử. Trong dung dịch các ion không tương tác gì với nhau và có tác dụng như các phân tử khí lí tưởng.

2. Trong dung dịch, sự phân li các phân tử thành các ion là không hoàn toàn, tức là không phải tất cả các phân tử chất điện li, mà chỉ một phần α nào đó của chúng, gọi là độ điện li, phân li thành các ion; phần các phân tử còn lại không phân li bằng $(1-\alpha)$.

$$\alpha = \frac{n'}{n} \quad (1.4)$$

n : tổng số phân tử chất tan; n' : số phân tử đã phân li.

Gọi C là nồng độ mol/l của dung dịch; 1 phân tử chất điện li phân li ra v ion thì tổng số tiểu phân trong hệ là:

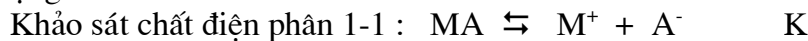
$$v\alpha C + (1-\alpha)C = C[1 + \alpha(v-1)] \quad (1.5)$$

Biểu thức $[1 + \alpha(v-1)]$ cho thấy nồng độ phân tử chung của các tiểu phân trong dung dịch tăng lên bao nhiêu lần do sự điện li gây ra và có ý nghĩa vật lí tương đương với hệ số đẳng trương i của Vant-Hoff. Do đó:

$$i = 1 + \alpha(v-1) \quad (1.6)$$

Vì $v > 1$ và $\alpha < 1$, nên $i > 1$ và phương trình (1.6) cho phép giải thích hợp lí các số liệu thực nghiệm về áp suất thẩm thấu, sự thay đổi áp suất hơi của dung môi trên dung dịch; cũng như sự hạ nhiệt độ đông đặc và sự tăng nhiệt độ sôi của dung dịch chất điện li.

3. Sự phân li được coi như một phản ứng hoá học và tuân theo định luật tác dụng khối lượng.



$$[\text{M}^+] = [\text{A}^-] = \alpha C ; [\text{MA}] = (1-\alpha)C$$

$$\text{Ta có} \quad K = \frac{[\text{M}^+][\text{A}^-]}{[\text{MA}]} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} \quad (1.7)$$

$$(1.7) \text{ suy ra } \alpha = \frac{K}{2C} \left(\sqrt{1 + \frac{4C}{K}} - 1 \right) \quad (1.8)$$

$$\text{Nếu } \alpha \text{ nhỏ } (1 - \alpha \sim 1) \text{ thì : } \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} \quad (1.9)$$

Nếu thay $C = 1/V$: độ pha loãng, thì (1.9) trở thành:

$$\alpha = \sqrt{K \cdot V} \quad (1.10)$$

Phương trình (1.10) gọi là định luật pha loãng Ostwald.

1.3.3. Ứng dụng của thuyết điện li Arrhenius

Thuyết điện li của Arrhenius đã giải thích tốt một số tính chất của dung dịch điện li như áp suất thẩm thấu, áp suất hơi của dung môi trên dung dịch, độ hạ băng điểm, độ tăng nhiệt độ sôi ...

Trên cơ sở thuyết điện li Arrhenius đã hình thành khái niệm axit và bazơ đầu tiên và giải quyết vấn đề cân bằng trong dung dịch điện li cùng với một số tính chất của hệ dung dịch điện li.

Theo thuyết Arrhenius thì axit HA là hợp chất phân li thành các ion hidro và gốc axit:



và bazơ MOH là hợp chất phân li cho cation kim loại và anion hydroxyl :



Vì vậy phản ứng trung hoà luôn luôn dẫn đến sự tương tác của các ion H^+ và OH^- . Do đó, hiệu ứng nhiệt của phản ứng giữa axit mạnh và bazơ mạnh trong các dung dịch loãng có giá trị không đổi và không phụ thuộc vào bản chất của axit và bazơ.

Thuyết Arrhenius được sử dụng rộng rãi để giải thích các cân bằng axit và bazơ và sự điện li của nước.

Sự điện li của nước xảy ra như sau:



$$\text{Hằng số điện li của nước: } K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad (1.11)$$

Vì độ điện li α của nước rất nhỏ, do đó nồng độ H_2O có thể được xem như không đổi.

$$(1.11) \Rightarrow K \cdot [H_2O] = [H^+][OH^-] = K_w \quad (1.12)$$

K_w được gọi là tích số ion của H_2O . Ở $25^\circ C$ $K_w = 10^{-14}$.

Do đó, $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$.

Hằng số K_w phụ thuộc rất lớn vào nhiệt độ, khi nhiệt độ tăng thì K_w tăng.

t, °C	20	30	60	70	80	90	100
$K_w \cdot 10^{14}$	0,681	1,470	9,610	15,800	25,10	38,000	55,000

Do vậy, ở giá trị pH = 7 dung dịch sẽ có tính axit nếu $t^0 < 25^\circ C$ và có tính kiềm nếu $t^0 > 25^\circ C$.

1.3.4. Những thiếu sót của thuyết Arrhenius

Bên cạnh những ưu điểm đã xét, thuyết Arrhenius có các nhược điểm chủ yếu sau:

1- Thuyết này không tính đến tương tác của các ion với lưỡng cực (dipol) nước hoặc của các dung môi khác tức là tương tác ion - dipol. Tương tác này là cơ sở vật lí tạo thành các ion trong dung dịch khi hoà tan các chất điện li. Vì không tính đến tương tác ion - dipol nên không giải thích được quá trình tạo thành ion và độ bền vững của các hệ ion. Thuyết Arrhenius không đề cập đến nguyên nhân của sự điện li.

2- Thuyết Arrhenius xem ion như những phần tử độc lập, không tính đến tương tác ion - ion do lực Coulomb gây ra. Việc bỏ qua tương tác ion - ion hoàn toàn không thể chấp nhận được về phương diện vật lí. Sự bỏ qua đó đã làm phá vỡ các hệ thức định lượng của thuyết Arrhenius và do đó không thể giải thích được sự thay đổi của hằng số phân li K theo nồng độ chất điện li. Sự thay đổi của K xuất hiện rõ nhất trong các dung dịch chất điện li mạnh, có độ điện li biểu kiến gần bằng 1. Nhưng ngay cả trong dung dịch axit axetic yếu, sự phụ thuộc K vào nồng độ CH_3COOH vượt đáng kể sai số của phép đo.

Giá trị hằng số phân li K của các dung dịch nước KCl và CH_3COOH ở $25^\circ C$:

C_{KCl} (mol/l)	0,0001	0,001	0,01	0,1
K(KCl) mol/l	0,0128	0,0456	0,1510	0,5349
$C(CH_3COOH)$ mol/l	0,001	0,02	0,10	0,20
$K(CH_3COOH) \cdot 10^5$ mol/l	1,751	1,740	1,700	1,653

3- Theo thuyết Arrhenius thì α là đại lượng đặc trưng, có giá trị không đổi dù đo bằng phương pháp nào và $\alpha < 1$. Tuy nhiên, thực nghiệm cho thấy đối với một dung dịch nhất định, nếu đo bằng phương pháp khác nhau thì α sẽ có giá trị khác nhau, thậm chí $\alpha > 1$.

Giá trị α của dung dịch axit HCl theo phương pháp đo độ dẫn (α_1) và sức điện động (α_2) như sau:

C (mol/l)	α_1	α_2
0,003	0,986	0,990
0,080	0,957	0,880
0,300	0,903	0,773
3,000	-	1,402
6,000	-	3,400
16,000	-	13,200

Sự khác nhau giữa các giá trị α đo được bằng các phương pháp khác nhau sẽ tăng khi nồng độ dung dịch tăng. Đặc biệt, giá trị độ điện li α đo được bằng phương pháp sức điện động lớn hơn 1 ở khoảng nồng độ cao. Do đó, trong trường hợp này khái niệm độ điện li α theo lý thuyết Arrhenius không còn ý nghĩa vật lý.

Như vậy, lý thuyết điện li của Arrhenius chỉ được áp dụng với dung dịch loãng của chất điện li yếu. Còn đối với dung dịch điện li yếu có nồng độ cao và dung dịch điện li mạnh ở bất cứ nồng độ nào thì lý thuyết của Arrhenius không thể áp dụng được về mặt định lượng.

Đ. I. Mendeleev cho rằng, nhược điểm chính của thuyết điện li Arrhenius là không tính đến tương tác giữa các phân tử chất tan với nhau cũng như tác động giữa các phân tử chất tan với các phân tử dung môi. Ông cho rằng đối với dung dịch không chỉ có quá trình phân li, mà còn có quá trình tạo thành hợp chất mới với sự tham gia của các phân tử dung môi. Quan điểm này được xem là đúng đắn và được nhiều nhà Bác học (Đ.P.Cônôvalôp, J.A.Cablucôp...) phát triển trong cuối thế kỉ 19 và đầu thế kỉ 20.

Câu hỏi và bài tập

1. Hãy nêu những bằng chứng thực nghiệm chứng minh sự tồn tại của ion trong dung dịch chất điện ly.
2. Độ phân li α của một chất điện ly yếu trong dung dịch nước có thay đổi không và thay đổi như thế nào khi tăng nhiệt độ?
3. Hằng số phân li K_c của một chất điện phân yếu sẽ thay đổi như thế nào khi thay dung môi nước bằng rượu metylic? Bỏ qua tương tác hoá học giữa chất tan và dung môi. Hằng số điện môi nước > hằng số điện môi rượu metylic.
4. Ở 25°C hằng số phân li của NH_4OH bằng $1,79 \cdot 10^{-5}$. Hỏi ở nồng độ nào độ phân li của NH_4OH bằng 2%. Tính nồng độ OH^- trong dung dịch này.
5. Hằng số phân li của axit benzoic bằng $6,3 \cdot 10^{-5}$, của axit axetic bằng $1,79 \cdot 10^{-5}$. Xác định tỉ số nồng độ ion H^+ trong hai dung dịch axit trên có cùng nồng độ.
6. Hằng số phân li nhiệt động của axit α -clopicric ở 298K bằng $1,47 \cdot 10^{-3}$. Tính độ phân li của axit này trong dung dịch nồng độ 0,01M.
7. Trình bày nội dung cơ bản của thuyết Arrhenius, ưu và nhược điểm của thuyết đó.

Chương 2

TƯƠNG TÁC ION - LƯỜNG CỰC DUNG MÔI TRONG CÁC DUNG DỊCH ĐIỆN LY

2.1. Nguyên nhân của sự điện li và tương tác ion - lưỡng cực dung môi

Thuyết điện li Arrhenius có ngụ ý là sự tạo thành các ion trong dung dịch chỉ xảy ra khi các phân tử trung hoà của chất tan bị phân huỷ. Song thực tế các ion tồn tại ngay cả trước khi hoà tan.

Người ta chia chất điện phân ra làm hai loại:

- Chất điện phân thật là chất điện phân ở trạng thái phân tử tồn tại liên kết ion.

Ví dụ: NaCl, KCl ..

- Chất điện phân tiềm năng là chất điện phân ở trạng thái phân tử chưa tồn tại ion.

Ví dụ: HCl ...

Đối với chất điện phân thật thì quá trình điện li bao gồm:

- Phá huỷ mạng lưới tinh thể do tương tác của các ion trong mạng lưới tinh thể với các dipol (lưỡng cực) của dung môi.

- Quá trình solvat hoá ion tạo thành bởi các phân tử dung môi.

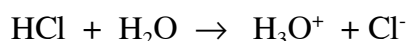
Đối với chất điện phân tiềm năng thì quá trình điện li bao gồm:

- Tương tác hoá học giữa phân tử với dung môi để bẻ gãy liên kết phân tử tạo ion.

- Quá trình solvat hoá ion.

Ví dụ: khi hoà tan khí HCl vào nước tạo thành chất điện li mạnh, axit clohidric.

Song sự thật ở đây không phải là sự phân li phân tử HCl mà là sự tương tác hoá học của chúng với các phân tử nước.



Ở đây proton chuyển từ phân tử HCl đến phân tử H_2O tạo thành ion hydroxonium. Ngoài ra, các ion H_3O^+ và Cl^- được tạo thành đã tham gia vào tương tác ion - dipol với các phân tử H_2O dư. Vì vậy, khi tạo thành dung dịch axit clohidric, năng lượng cần thiết để bẻ gãy liên kết hoá học H - Cl (khoảng 432kJ/mol), được bù trừ bởi năng lượng liên kết của proton (H^+) với phân tử nước trong ion H_3O^+ và năng lượng hydrat hoá của các ion H_3O^+ , Cl^- .

Đây là hai cơ chế cơ bản tạo thành các dung dịch điện ly.

2.2. Năng lượng mạng lưới tinh thể

Để chứng minh quá trình hình thành dung dịch chất điện ly theo cơ chế trên đối với chất điện phân thật, ta cần so sánh năng lượng cần thiết để phá vỡ mạng lưới tinh thể tạo ra ion với năng lượng solvat hóa các ion bởi các phân tử dung môi.

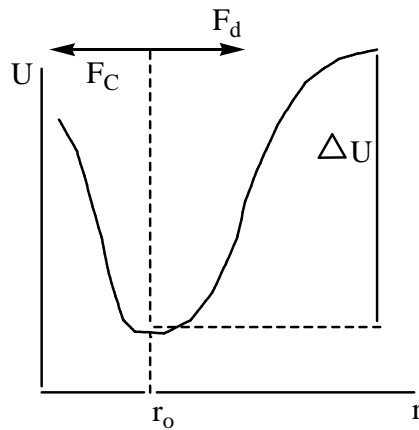
Năng lượng mạng lưới tinh thể là công cần tiêu tốn để phá vỡ mạng lưới. Năng lượng mạng lưới tinh thể được tính cho 1 mol chất nghiên cứu. Để tính năng lượng này, người ta dùng mô hình của M. Born.

Xét hợp chất ion được tạo bởi 2 ion tích điện trái dấu có điện tích tuyệt đối là Z_1e và Z_2e , và nằm cách nhau một khoảng r . Lực tương tác tĩnh điện của hai ion này được xác định theo định luật Coulomb là:

$$F_c = \frac{Z_1 Z_2 e_o^2}{4\pi\epsilon_o r^2} \quad (2.1)$$

Ở đây ϵ_o là độ thẩm điện môi trong môi trường chân không.

Đồ thị biểu diễn năng lượng tương tác của hai ion trình bày ở hình 2.1.



Hình 2.1: Đồ thị biểu diễn năng lượng tương tác giữa hai ion

Có thể giả thiết rằng ion thứ nhất được gắn ở vị trí $r = 0$ và lực F_c tác dụng lên ion thứ hai theo hướng của ion thứ nhất (hình 2.1). Do hướng của lực này trùng với hướng của trục r cho nên $F_c < 0$. Đồng thời lực đẩy F_d tác dụng lên các ion, lực này do tương tác của các lớp vỏ electron quyết định và không cho phép các ion tiến lại gần nhau ở một khoảng cách bất kỳ được.

Giả thiết rằng lực F_d cũng đặt lên ion thứ hai (hình 2.1). Do hướng của lực này trùng với hướng của trục r cho nên $F_d > 0$. Lực đẩy có thể biểu diễn dưới dạng:

$$F_d = \frac{B}{r^{n+1}} \quad (2.2)$$

Trong đó B và n là các hằng số, $n > 1$.

Vậy lực tương tác tổng cộng của các ion là:

$$F = F_c + F_d = \frac{Z_1 Z_2 e_o^2}{4\pi\epsilon_o r^2} + \frac{B}{r^{n+1}} \quad (2.3)$$

Theo định nghĩa $F = -dU/dr$, với U là thế năng của hệ. Vì vậy khi tích phân đại lượng F từ khoảng cách cân bằng (r_o) giữa các ion trong mạng lưới tinh thể đến $r = \infty$ ta có thể tích được thế năng U ứng với sự tách hai ion được xét đến khoảng cách vô cùng lớn (hình 2.1).

$$U = -\int_{r_o}^{\infty} \left(-\frac{Z_1 Z_2 e_o^2}{4\pi\epsilon_o r^2} + \frac{B}{r^{n+1}} \right) dr = \frac{Z_1 Z_2 e_o^2}{4\pi\epsilon_o r_o} - \frac{B}{n r_o^n} \quad (2.4)$$

Hằng số B có thể tính theo phương trình (2.3). Vì tại trạng thái cân bằng, khi đó $r = r_o$ và $F = 0$; nên ta có:

$$B = \frac{Z_1 Z_2 e_o^2 r_o^{n-1}}{4\pi\epsilon_o} \quad (2.5)$$

Phương trình (2.4) được viết lại:

$$U = \frac{Z_1 Z_2 e_o^2}{4\pi\epsilon_o r_o} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (2.6)$$

Công thức (2.6) được tính cho một cặp các ion. Để tính năng lượng mạng lưới tinh thể cho một mol chất cân nhân U với N_A (số Avôgadro) và tính tương tác giữa các ion này. Sự tương tác đó được xác định bởi sự phân bố tương hỗ của chúng trong thể tích mạng lưới. Sự bỏ chính cuối cùng tương đương với việc đưa vào một phần tử A (gọi là hằng số Madelung), nó được xem là tổng của chuỗi và phụ thuộc vào kiểu mạng lưới tinh thể.

Ví dụ với phân tử NaCl thì giá trị của $A = 1,7476$.

Vì vậy, mô hình Born đối với mạng lưới tinh thể dẫn tới công thức:

$$U = N_A \cdot A \cdot \frac{Z_1 Z_2 e_o^2}{4\pi\epsilon_o r_o} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (2.7)$$

Phân tích cấu trúc Rơngen cho phép xác định hình học của các tinh thể và xác định các thông số A và r_o . Hằng số n được tính từ các số liệu về độ lớn của tinh thể theo công thức:

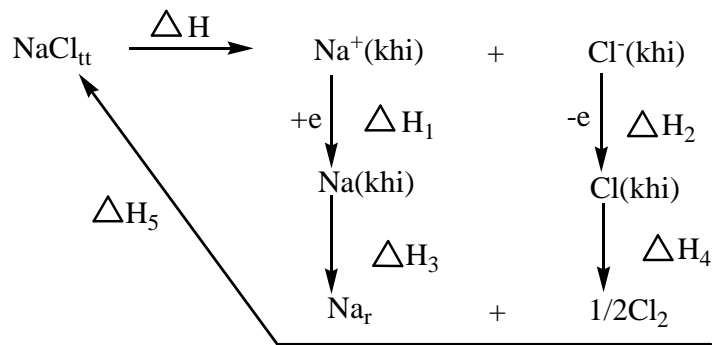
$$n = \frac{1 + 18r_o^4}{\beta A e_o^2} \quad (2.8)$$

Ở đây β là hệ số nén. Đối với NaCl ta thu được $n = 7,5$. Đối với các muối khác, giá trị của n dao động từ 5 đến 12.

Khi tính năng lượng mạng lưới tinh thể NaCl theo công thức (2.7) ta được giá trị sau:

$$\Delta G_{\text{NaCl}} \approx 762 \text{ kJ/mol}$$

Giá trị ΔG_{NaCl} thu được ở trên có thể so sánh với sự thay đổi entanpi trong quá trình phá vỡ mạng lưới tinh thể NaCl (ΔH_{NaCl}). Đại lượng ΔH_{NaCl} có thể xác định nhờ chu trình sau:



Với: $\Delta H_1 = -496 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_2 = 365 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_3 = 109 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_4 = -121 \text{ kJ/mol}$ và $\Delta H_5 = -411 \text{ kJ/mol}$.

$$\Rightarrow \Delta H_{\text{NaCl}} = -(\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5) = 772 \text{ kJ/mol}$$

Ngoài ra, giá trị $T \cdot \Delta S$ của NaCl ở 25°C gần bằng 15 kJ/mol . Vì vậy, đối với năng lượng mạng lưới tinh thể NaCl ta thu được: $\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 757 \text{ kJ/mol}$. Giá trị này phù hợp tốt với giá trị được tính từ (2.7).

Giá trị đại lượng thay đổi entanpi khi phá vỡ mạng lưới tinh thể của dãy các halogenua kim loại kiềm được trình bày ở bảng 2.1.

Bảng 2.1: Giá trị ΔH của các mạng lưới tinh thể của các halogenua kim loại kiềm ở 25°C

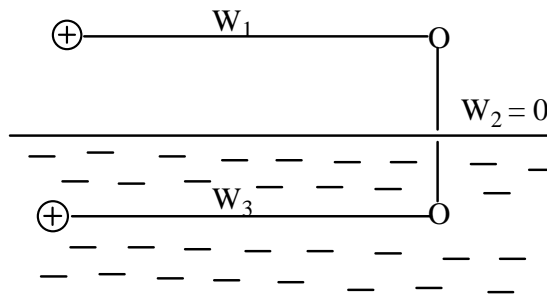
Cation	ΔH (kJ/mol)			
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Na ⁺	911	774	741	-
K ⁺	810	702	678	637
Rb ⁺	780	-	658	621
Cs ⁺	744	-	-	604

Như vậy, sự tạo thành các ion khi phá vỡ mạng lưới tinh thể đòi hỏi phải tiêu tốn một năng lượng rất lớn. Nếu năng lượng này không được bổ chính bởi năng lượng hydrat hóa, thì khả năng phân ly của chất tan bằng không.

2.3. Năng lượng solvat hóa

Năng lượng solvat hóa là năng lượng thu được khi chuyển một mol ion nghiên cứu từ chân không vào dung môi đã cho. Ở đây giả thiết rằng, trong năng lượng này không chứa tương tác tĩnh điện của các ion, tương tác này không thể tránh khỏi khi đưa vào dung môi ion thứ hai và mỗi một ion tiếp theo. Để tránh sự phức tạp này, dung dịch vẫn được giữ trung hoà điện, tức là đưa vào dung dịch lượng thích hợp các ion nghịch dấu và sự pha loãng dung dịch đủ lớn để làm triệt tiêu tương tác hút giữa các cation và anion.

M. Born đã đưa ra mô hình đơn giản nhất để tính năng lượng solvat hóa như hình 2.2.



Hình 2.2: Sơ đồ để tính năng lượng solvat hóa theo mô hình Born

Theo mô hình này, ion được xem như quả cầu tích điện có bán kính r_i và dung môi là môi trường đồng nhất liên tục có hằng số điện môi ϵ . Quá trình chuyển các quả cầu tích điện từ chân không vào môi trường được chia thành 3 giai đoạn:

- 1- Sự phóng điện quả cầu trong chân không.
- 2- Sự chuyển các quả cầu không tích điện từ chân không vào dung môi.
- 3- Sự tích điện của quả cầu trong môi trường.

Ở đây giả thiết rằng công của giai đoạn 2: $W_2 = 0$, và để tính công của các giai đoạn 1 và 3 (W_1 và W_3) ta sử dụng các định luật tĩnh điện cơ bản và ta thu được các biểu thức sau:

$$W_1 = \frac{Z_i e_o^2}{8\pi\epsilon_o r_i} \quad \text{và} \quad W_3 = \frac{Z_i e_o^2}{8\pi\epsilon_o \epsilon r_i} \quad (2.9)$$

Với ϵ là hằng số điện môi của môi trường và r_i là bán kính quả cầu i .

Nếu xem rằng năng lượng tự do solvat hóa $\Delta G_S = N_A \sum W_i$ thì ta có được công thức cơ bản sau của mô hình Born:

$$\Delta G = N_A \frac{Z_i e_o^2}{8\pi\epsilon_o r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \quad (2.10)$$

Mặt khác, ta có phương trình Gibb - Helmholt:

$$\Delta H = \Delta G - T \frac{d(\Delta G)}{dT} \quad (2.11)$$

Từ (2.10) và (2.11) ta được biểu thức entanpi solvat hóa:

$$\Delta H_S = N_A \frac{Z_i e_o^2}{8\pi\epsilon_o r_i} \left(1 - \frac{T}{\epsilon} \cdot \frac{d\epsilon}{dT}\right) \quad (2.12)$$

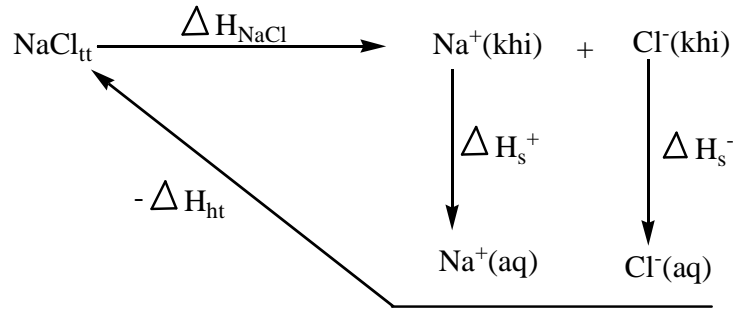
Phương trình (2.12) gọi là phương trình Born - Berrum. Các kết quả tính theo phương trình (2.10) và (2.12) đối với sự hydrat hóa các cation kim loại kiềm và các anion halogen được trình bày trong bảng 2.2.

Bảng 2.2: Năng lượng tự do và entanpi hydrat hóa tính theo mô hình Born ở 25°C

Ion	r_i (theo Pauing)	$-\Delta G_S$ (kJ/mol)	$-\Delta H$ (kJ/mol)
Li ⁺	0,60	1143	1163
Na ⁺	0,95	722	734
K ⁺	1,33	515	524
Rb ⁺	1,48	463	471
Cs ⁺	1,69	406	412
F ⁻	1,36	504	513
Cl ⁻	1,81	379	386
Br ⁻	1,95	352	358
I ⁻	2,16	317	323

Năng lượng hydrat hóa của phân tử là tổng năng lượng hydrat hóa của các ion trong phân tử và kết quả cho thấy năng lượng hydrat hoá phân tử tính theo mô hình Born khá lớn và hoàn toàn có thể đảm bảo phá vỡ mạng lưới tinh thể khi tạo thành dung dịch điện ly. Đây là kết luận quan trọng nhất về mặt định tính từ thuyết Born, nó cho thấy sự solvat hóa các ion là nguyên nhân chủ yếu tạo thành và độ bền vững của các dung dịch điện ly.

Hiệu ứng nhiệt hydrat hóa của phân tử muối cũng có thể được tính theo chu trình nhiệt động. Ví dụ đối với muối natri clorua:



Ở đây ΔH_{ht} là hiệu ứng nhiệt hoà tan được ngoại suy đến dung dịch muối rất loãng. Từ chu trình này ta thu được hiệu ứng nhiệt solvat hoá đối với NaCl như sau:

$$\Delta H_S^{(NaCl)} = \Delta H_S^+ + \Delta H_S^- = \Delta H_{ht} - \Delta H_{NaCl} = -768 \text{ kJ/mol}$$

Bằng phương pháp tương tự ta tính được ΔH_S với các muối khác.

Giá trị ΔH_S thu được từ nhiệt động và theo mô hình Born đối với các muối clorua kim loại kiềm được trình bày ở bảng 2.3.

Bảng 2.3: ΔH_S khi hydrat hoá các clorua kim loại kiềm ở 25°C

Phương pháp tính	ΔH_S (kJ/mol)				
	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
Từ chu trình nhiệt động	-883	-768	-685	-664	-639
Theo mô hình Born	-1549	-1120	-910	-857	-798

Bảng 2.3 cho thấy, các giá trị ΔH_S tính theo nhiệt động và chu trình Born có sự sai lệch tương đối lớn. Điều này cho thấy đặc trưng hoàn toàn gần đúng của các giả thiết được đưa ra trên cơ sở mô hình Born. Vì vậy, người ta đã đưa vào mô hình Born các hiệu chỉnh để chính xác hoá thuyết solvat hoá của Born. Ví dụ mô hình của Uebe đưa vào sự hiệu chỉnh về sự giảm hằng số điện môi của dung môi gần ion (do sự định hướng nghiêm ngặt của các dipol trong ion) và hiệu chỉnh về sự giảm công nén dung môi khi đưa chất điện ly vào nó (hiệu ứng điện giải). Những mô hình phức tạp hơn cho phép loại trừ sự khác nhau giữa giá trị ΔH_S theo nhiệt động và theo mô hình solvat hóa.

Chương 3

TƯƠNG TÁC ION - ION TRONG DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LY

Tương tác ion - dipol về mặt vật lý cho phép giải thích sự tạo thành và độ bền vững của các dung dịch điện ly. Song để mô tả định lượng các tính chất của những dung dịch này cần phải tính đến tương tác ion - ion.

3.1. Hoạt độ và hệ số hoạt độ

Trong các dung dịch loãng, khi đó các ion ở cách xa nhau, tương tác của chúng về cơ bản là tương tác tĩnh điện. Tùy theo sự gần nhau của các ion khi tăng nồng độ dung dịch mà bắt đầu có sự xen phủ giữa các lớp vỏ solvat của các ion riêng biệt và tương tác tĩnh điện giữa các ion bị phức tạp hoá và trở nên quan trọng. Ngoài ra, khi các cation và anion lại gần nhau còn xảy ra sự kết hợp, khi đó lực tương tác giữa các ion không thể xem là thuần túy tĩnh điện. Trong dung dịch chất điện ly tạo thành các ion phức và các phân tử không điện ly còn xuất hiện tương tác không có tính chất tĩnh điện mạnh hơn nhiều.

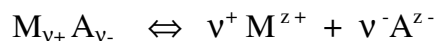
Để mô tả một cách hình thức tất cả các tổ hợp tương tác xuất hiện trong các dung dịch điện ly, Lewis đã đưa ra đại lượng hoạt độ (a) thay cho đại lượng nồng độ trong các phương trình nhiệt động. Ở đây, cũng như trong các dung dịch không điện ly, giả thiết rằng tất cả các hệ thức nhiệt động đều được biểu diễn ở dạng các phương trình của dung dịch lý tưởng, nhưng thay nồng độ bằng hoạt độ. Vì vậy, tất cả các dạng tương tác giữa các phân tử của dung dịch không tính đến bản chất của chúng dẫn tới sự sai lệch của hoạt độ tìm được bằng thực nghiệm với giá trị nồng độ tương ứng. Đây là phương pháp mô tả các tương tác được dùng cho các dung dịch điện ly.

Ta có biểu thức đối với thế hoá học của phân tử i có dạng:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P} \quad (3.1)$$

$$\text{Hay } \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (3.2)$$

Để xác định hoạt độ của các ion và hoạt độ của phân tử, ta xét sự phân li của chất điện phân $M_{v+} A_{v-}$:



với $v_+ + v_- = v$

Ta có biểu thức thế hoá học của các phân tử và ion như sau:

$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln a_s$$

$$\mu_+ = \mu_+^0 + RT \ln a_+$$

$$\mu_- = \mu_-^0 + RT \ln a_-$$

μ_0 là thế hoá học tiêu chuẩn; a_s , a_+ , a_- là hoạt độ của phân tử và các ion.

Ta có: $\mu_s = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-$ và $\mu_s^0 = \nu_+ \mu_+^0 + \nu_- \mu_-^0$

Suy ra: $RT \ln a_s = \nu_+ RT \ln a_+ + \nu_- RT \ln a_-$

$$\Rightarrow a_s = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-} \quad (3.3)$$

Để mô tả các tính chất của dung dịch điện li, người ta đưa vào khái niệm hoạt độ ion trung bình:

$$a_{\pm} = \sqrt[\nu]{a_s} = \sqrt[\nu]{a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}} \quad (3.4)$$

Hoạt độ của các ion riêng biệt là tích số của nồng độ ion với hệ số hoạt độ:

$$a_+ = \gamma_+ m_+; \quad a_- = \gamma_- m_- \quad (3.5)$$

m_+ , m_- : nồng độ molan của cation và anion.

γ_+ , γ_- : hệ số hoạt độ của cation và anion.

Ta có: $a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm}$ (3.6)

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (3.7)$$

$$m_{\pm} = (m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (3.8)$$

$$m_{\pm} = m \cdot \nu_{\pm} \quad (3.9)$$

$$\text{với } \nu_{\pm} = (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu}$$

Với các thang nồng độ khác nhau ta có:

$$a_c = \gamma_c \cdot C; \quad a_N = \gamma_N \cdot N$$

Trong tất cả các thang nồng độ, hệ số hoạt độ trung bình ở độ pha loãng vô cùng của dung dịch tiến tới đơn vị, do khi đó tương tác ion- ion tiến tới không và dung dịch có những tính chất như dung dịch lí tưởng.

Có một vài phương pháp xác định hoạt độ và hệ số hoạt độ chất điện li như áp suất hơi của dung môi trên dung dịch, phương pháp nghiệm sôi và nghiệm lạnh, phương pháp áp suất thẩm thấu. Ngoài ra, người ta còn sử dụng phương pháp đo hiệu thế của mạch điện hoá cân bằng. Phương pháp này dựa trên các định luật nhiệt động học điện hóa.

Hoạt độ và hệ số hoạt độ thu được bằng các phương pháp khác nhau trùng với nhau trong giới hạn độ chính xác của thí nghiệm. Điều này cho thấy rằng phương pháp nhiệt động mô tả tương tác trong các dung dịch điện ly là đúng đắn và tự phù hợp (chúng ta nhớ rằng, độ điện ly được xác định bằng các phương pháp khác nhau, mâu thuẫn với nhau).

3.2. Thuyết Debye-Huckel

3.2.1. Những giả thuyết ban đầu của Debye-Huckel

Phương pháp hoạt độ cũng như hệ số hoạt độ đóng góp rất quan trọng vào mô tả những thuộc tính nhiệt động của dung dịch chất điện li. Tuy nhiên, những quy luật về hoạt độ và hệ số hoạt độ còn mang tính kinh nghiệm. Để mô tả tương tác ion - ion cần phải biết sự phân bố của ion trong dung dịch và bản chất của lực tương tác giữa các ion. Do các ion và các dipol của dung môi chuyển động Brown và các ion có thể tạo thành các chất liên hợp, các phức chất và các phân tử không phân li, cho nên ở dạng tổng quát bài toán về sự phân bố các ion là cực kỳ phức tạp. Để có thể tính toán lí thuyết tương tác ion-ion, Debye và Huckel đã xây dựng thuyết tĩnh điện với các giả thuyết sau:

1. Trong dung dịch chất điện phân phân li hoàn toàn, $\alpha = 1$.
2. Ion được xem là các điện tích điểm không có kích thước vật lí.
3. Tương tác giữa các ion chỉ đơn thuần là tương tác Coulomb.
4. Sự phân bố ion trong dung dịch tuân theo định luật phân bố thống kê Boltzmann.
5. Chấp nhận hằng số điện môi của dung môi nguyên chất là hằng số điện môi của dung dịch. Debye-Huckel đã bỏ qua sự thay đổi hằng số điện môi của môi trường gây ra bởi điện trường của ion trong dung dịch.

3.2.2. Mô hình dung dịch điện li của Debye-Huckel

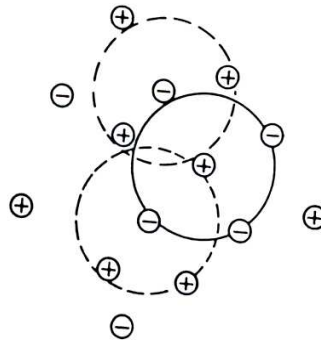
Debye-Huckel đưa ra mô hình về dung dịch chất điện li như sau:

Trong dung dịch điện li gồm có những ion trung tâm, xung quanh ion trung tâm đó luôn được bao bởi một khí quyển ion hình cầu. Trong khí quyển ion thì xác suất tìm thấy ion trái dấu với ion trung tâm lớn hơn xác suất tìm thấy ion cùng dấu với ion trung tâm. Các ion trong khí quyển không cố định mà luôn luôn đổi chỗ cho nhau. Chuyển động của ion trên khí quyển là chuyển động tịnh tiến chứ không phải dao động như các ion ở nút của mạng tinh thể. Tất cả các ion trong dịch đều bình đẳng. Mỗi một ion trong dung dịch vừa là ion trung tâm, vừa là ion trong khí quyển ion.

Mô hình khí quyển ion của Debye-Huckel dựa trên hai hiệu ứng:

- + Hiệu ứng tĩnh điện (có tính trật tự)
- + Hiệu ứng chuyển động nhiệt của các ion (có tính vô trật tự)

Việc tồn tại khí quyển ion như vậy theo Debye-Huckel là dấu hiệu nói lên rằng dung dịch thực khác dung dịch lí tưởng.



Hình 3.1: Mô hình khí quyển ion

Theo lí thuyết nhiệt động học, thế nhiệt động G của dung dịch thực cần phải lớn hơn thế nhiệt động \bar{G} của dung dịch lí tưởng một đại lượng G^* (năng lượng bổ sung):

$$G = \bar{G} + G^*$$

Như vậy, năng lượng G^* phải phản ánh hiệu quả của lực tương tác ion, cụ thể ở đây là tổng lực tương tác ion của các ion nằm trong khí quyển đối với các ion trung tâm.

Trên cơ sở mô hình của mình, Debye-Huckel tính năng lượng tương tác bổ sung G^* và từ đó tính hệ số hoạt độ theo công thức:

$$kT \ln \gamma_i = g_i^* = \left(\frac{\partial G^*}{\partial n_i} \right)_{P,T, n_j} \quad (3.10)$$

g_i^* : thế nhiệt động đẳng áp riêng phần

n_i : số lượng các phân tử của cấu tử i

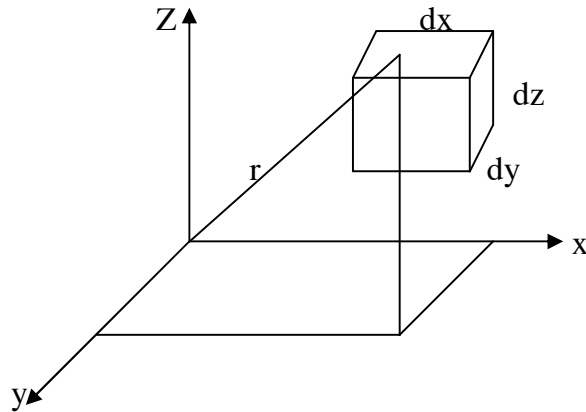
n_j : số lượng các phân tử của các cấu tử khác ngoài i .

Như vậy, nội dung chủ yếu của lí thuyết Debye-Huckel là xác định hệ số hoạt độ, một khái niệm định lượng rất quan trọng ứng dụng trong dung dịch điện li (dung dịch thực).

3.3. Năng lượng tương tác giữa ion trung tâm và khí quyển ion

Năng lượng tương tác giữa ion trung tâm và khí quyển ion là dạng điện năng; vì vậy năng lượng này phải là một hàm của mật độ điện tích và thế trung bình của khí quyển ion.

Chọn tùy ý một ion dương làm ion trung tâm và chọn một thể tích nguyên tố $dv = dx.dy.dz$ của dung dịch nằm tương đối gần ion trung tâm một khoảng cách r như sau:



Thế Ψ của một điện trường xung quanh một ion nào đó gồm thế Ψ_0 xác định bởi ion trung tâm và thế Ψ_a của khí quyển ion.

$$\Psi = \Psi_0 + \Psi_a$$

- Ta xét thế xác định bởi ion trung tâm: Theo định luật Coulomb, thế đó chính là năng lượng cần thiết để chuyển một ion dương từ vô cực đến ion trung tâm và có giá trị:

$$\Psi_0 = - \int_{\infty}^r f dr = - \int_{\infty}^r \frac{Z_i e}{D r^2} dr = \frac{Z_i e}{D r} \quad (3.11)$$

$Z_i e$: điện tích ion trung tâm; D : hằng số điện môi.

- Ta xét thế Ψ tại một điểm bất kì xung quanh ion trung tâm: Thế này được xác định bởi mật độ điện tích tại điểm đã cho và được tạo nên bởi ion trung tâm và khí quyển ion.

Theo phương trình Poisson ta có: $\Delta \Psi = -\frac{4\pi}{D} \cdot \rho \quad (3.12)$

Δ : toán tử Laplace $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

ρ : mật độ điện tích.

Mật độ điện tích của dung dịch là tổng số điện tích dương và âm trong một đơn vị thể tích.

Gọi dn_+ , dn_- là số ion (+) và (-) trong thể tích dv

n_+ , n_- là số ion (+) và (-) trung bình trong một đơn vị thể tích.

Áp dụng định luật phân bố thống kê Boltzmann ta có:

$$dn_+ = n_+ \cdot e^{-\frac{eZ_+\psi}{KT}} dv$$

$$dn_- = n_- \cdot e^{-\frac{eZ_-\psi}{KT}} dv$$

Mật độ điện tích sẽ bằng:

$$\rho = eZ_-n_- e^{-\frac{eZ_-\psi}{KT}} - eZ_+n_+ e^{-\frac{eZ_+\psi}{KT}} \quad (3.13)$$

Thay ρ vào (3.12) ta được:

$$\Delta\Psi = -\frac{4\pi}{D} \sum Z_i n_i N e^{-\frac{eZ_i\psi}{KT}} \quad (3.14)$$

Phương trình (3.14) là cơ sở của thuyết Debye-Huckel.

Hàm số mũ: $e^{-\frac{eZ_i\psi}{KT}} = 1 - \frac{Z_i e\psi}{1!KT} + \frac{1}{2!} \left(\frac{Z_i e\psi}{KT}\right)^2 - \frac{1}{3!} \left(\frac{Z_i e\psi}{KT}\right)^3 + \dots$

Nếu năng lượng tĩnh điện rất bé so với chuyển động nhiệt, nghĩa là $Z_i e\psi \ll K.T$ thì ta có thể bỏ các số hạng thứ ba trở đi. Lúc đó mật độ điện tích ρ là :

$$\rho = \sum N e \cdot Z_i \cdot n_i - \frac{e^2}{KT} \sum Z_i^2 n_i N \Psi \quad (3.15)$$

Theo định luật trung hoà điện tích thì $\sum e \cdot Z_i n_i = 0$, nên:

$$\rho = -\frac{e^2}{KT} \sum Z_i^2 n_i N \Psi \quad (3.16)$$

Thay ρ vào (3.12) ta có:

$$\Delta\Psi = \frac{4\pi e^2}{DKT} \sum Z_i^2 \cdot n_i \cdot N \cdot \Psi \quad (3.17)$$

hay $\Delta\Psi = \chi^2 \Psi \quad (3.18)$

với $\chi^2 = \frac{4\pi e^2}{DKT} \sum Z_i^2 \cdot n_i \cdot N \quad (3.19)$

Vì điện trường xung quanh ion trung tâm có dạng đối xứng cầu, nên ta thay tọa độ vuông góc bằng tọa độ cầu. Khi đó Ψ chỉ phụ thuộc vào bán kính r , mà không phụ thuộc vào x, y, z .

$$(3.18) \Rightarrow \Delta\Psi = A \cdot \frac{e^{-\chi r}}{r} + B \cdot \frac{e^{\chi r}}{r} \quad (3.20)$$

A, B là các hệ số và có thể được xác định từ các điều kiện biên. Khi $r \rightarrow \infty$ thì $\Psi \rightarrow 0$; do đó $B = 0$ và:

$$(3.20) \Rightarrow \Psi = A \cdot \frac{e^{-\chi r}}{r}$$

Đối với dung dịch rất loãng, lúc đó khoảng cách giữa các ion là khá lớn. Trong trường hợp đó khi $r \rightarrow 0$ thì Ψ bằng chính điện tích của ion đó:

$$\Rightarrow \Psi_{r \rightarrow 0} = \Psi_0 = \frac{Z_i e}{Dr} = A \cdot \frac{e^{-\chi r}}{r}$$

$$\Rightarrow \text{Do đó: } \Psi = \frac{Z_i e}{Dr} \cdot \frac{e^{-\chi r}}{r} \quad (3.21)$$

-Ta xác định thế Ψ_a của khí quyển ion:

$$\Rightarrow \Psi_a = \Psi - \Psi_0 = \frac{Z_i e}{Dr} \frac{e^{-\chi r}}{r} - \frac{Z_i e}{Dr} \quad (3.22)$$

Khi $r \rightarrow 0$ thì $e^{-\chi r} - 1 = -\chi r$, nên:

$$\Psi_a = -\frac{Z_i e}{D} \chi = -\frac{Z_i e}{D \frac{1}{\chi}} \quad (3.23)$$

So sánh (3.21) với (3.23): $\Psi_0 = Z_i e / D.r$ ta thấy giữa r và $1/\chi$ có sự tương đồng. Đại lượng $1/\chi$ được coi là bán kính của khí quyển ion.

Từ (3.19) nếu thay n_i bằng nồng độ ion gam/l (C_i) thì ta có:

$$1/\chi = \sqrt{\frac{1.000K}{4\pi e^2 N}} \sqrt{\frac{DT}{\sum Z_i^2 C_i}} \quad (3.24)$$

(3.24) cho thấy, $1/\chi$ phụ thuộc vào nồng độ, nhiệt độ và hằng số điện môi.

Theo thuyết gần đúng bậc nhất của Debye-Huckel, năng lượng tương tác giữa các ion là năng lượng tĩnh điện. Năng lượng đó được coi như năng lượng tích điện của ion trung tâm trong trường khí quyển ion.

Ta biết rằng năng lượng tích điện của một hạt từ 0 đến điện tích q trong trường Ψ' bằng:

$$g_i^* = \int_0^q \psi dq = 1/C \int_0^q q dq = 1/2 \frac{q^2}{C} = 1/2 q \cdot \Psi'$$

Mà $\Psi' = \Psi_{a(r \rightarrow 0)}$ và $q = Z_i e$. Do đó, năng lượng tương tác của ion trung tâm với khí quyển ion:

$$g_i^* = 1/2 e Z_i \left(-\frac{e Z_i}{D} \chi \right) \quad (3.25)$$

3.4. Tính hệ số hoạt độ theo thuyết Debye-Huckel

Hệ số hoạt độ đặc trưng cho sự khác nhau giữa dung dịch thật và dung dịch lí tưởng.

Đối với dung dịch lí tưởng ta có:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i$$

Đối với dung dịch thực ta có:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i + RT \ln \gamma_i$$

$$\text{Từ (1.20)} \Rightarrow \ln \gamma_i = -\frac{e^2 Z_i^2}{2DKT} \chi \quad (3.26)$$

Thay χ vào (3.26) ta được:

$$\ln \gamma_i = -\frac{e^3 Z_i^2}{(DKT)^{3/2}} \sqrt{\pi \sum Z_i^2 n_i} \quad (3.27)$$

Thay n_i bằng nồng độ mol/l ta có:

$$\ln \gamma_i = -\frac{e^3 Z_i^2}{(DKT)^{3/2}} \sqrt{\frac{\pi N}{1000}} \sqrt{\sum Z_i^2 C_i}$$

$$\ln \gamma_i = - \frac{e^3 Z_i^2}{(DKT)^{3/2}} \sqrt{\frac{2\pi N}{1000}} \cdot Z_i^2 \sqrt{I}$$

$$A = - \frac{e^3 Z_i^2}{(DKT)^{3/2}} \sqrt{\frac{2\pi N}{1000}} \cdot \frac{1}{2,303}$$

$$\lg \gamma_i = - AZ_i^2 \sqrt{I} \quad (3.28)$$

$I = 1/2 \sum Z_i^2 \cdot C_i$ gọi là lực ion.

Phương trình (3.28) biểu thị định luật giới hạn gần đúng bậc nhất của Debye - Huckel (không tính đến kích thước ion) về hệ số hoạt độ.

Người ta không xác định được hệ số của từng ion riêng biệt, mà chỉ xác định được hệ số của ion trung bình.

$$\lg \gamma_{\pm} = 1/v \sum v_i \lg \gamma_i$$

$$\text{hay } \lg \gamma_{\pm} = - A |Z_+ \cdot Z_-| \sqrt{I} \quad (3.29)$$

Hệ số hoạt độ này tính theo nồng độ mol/l. Tuy nhiên, ở nồng độ nhỏ cũng có thể áp dụng cho nồng độ molan.

Đối với chất điện phân 1-1, ở 25°C và $D = 78,3$ thì hệ số hoạt độ ion trung bình là:

$$\lg \gamma_{\pm} = - 0,505 \sqrt{C} \quad (3.30)$$

Từ phương trình (3.29) suy ra rằng hệ số hoạt độ trong các dung dịch có cùng lực ion phải như nhau. Thuyết Debye - Huckel cho phép tiên đoán hiệu ứng toả nhiệt khi pha loãng các dung dịch điện ly, do khi pha loãng làm giảm tương tác giữa các ion. Trong các dung dịch loãng, nhiệt pha loãng theo thuyết này tỷ lệ với \sqrt{C} , điều này đã được xác nhận trong thực nghiệm.

3.5. Sự phát triển thuyết Debye-Huckel

Các phương trình (3.28), (3.29), (3.30) của Debye-Huckel chỉ được áp dụng trong dung dịch có nồng độ loãng với $I < 0,02$. Khi nồng độ lớn thì sự sai lệch giữa lí thuyết và thực nghiệm càng tăng; khi điện tích ion tăng thì sự sai lệch cũng tăng.

Nguyên nhân của sự sai lệch đó là do:

- Khi giải phương trình (3.13) Debye-Huckel đã xem $Z_i e \Psi \ll K.T$. Điều này chỉ đúng đối với dung dịch loãng.

- Coi ion như những điện tích điểm. Rõ ràng rằng giả thiết này chỉ đúng trong các dung dịch loãng, khi đó có thể bỏ qua kích thước riêng của các ion.

- Xem hằng số điện môi D không thay đổi khi thay đổi nồng độ chất điện li. Trong thực tế đại lượng ϵ bị giảm, bởi vì các dipol của dung môi định hướng theo trường tạo bởi các ion (hiệu ứng bão hoà điện môi). Trong các dung dịch loãng, hiệu ứng này có thể không tính, bởi vì phân dung môi liên kết với các ion nhỏ so với lượng dung môi chung.

- Thuyết Debye - Huckel chỉ tính đến tương tác Coulomb ion - ion và bỏ qua các dạng tương tác khác (ví dụ tương tác ion - dipol, tạo nên các chất liên hợp, phức chất...)

Để việc tính toán phù hợp với thực nghiệm, Debye-Huckel đưa ra hệ số bổ sung $1/(1+a\chi)$ với a là đường kính hiệu dụng trung bình của các ion.

Sau khi đưa hệ số bổ sung vào thế Ψ_a , hệ số hoạt độ mới là:

$$\lg\gamma_{\pm} = - \frac{A|Z_+Z_-|\sqrt{I}}{1+aB\sqrt{I}} \quad (3.31)$$

a, B là hằng số phụ thuộc vào bản chất dung môi và nhiệt độ.

Ý nghĩa vật lý của đại lượng a đó là khoảng cách mà trung tâm điện của hai ion có thể xích lại gần nhau. Song sự solvat hoá các ion làm cho đại lượng này bất định. Vì vậy, giá trị a được chọn xuất phát từ sự phù hợp tốt nhất của công thức (3.31) với các số liệu thực nghiệm. Cho nên công thức (3.31) là bán kinh nghiệm.

Phương trình (3.31) là phương trình gần đúng bậc hai của Debye-Huckel, áp dụng tốt cho các dung dịch có $0,01 \leq I \leq 0,1$.

Ở nhiệt độ 25°C, a.B ~ 1, nên (3.31) được viết lại:

$$\lg\gamma_{\pm} = - \frac{A|Z_+Z_-|\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \quad (3.32)$$

Đối với những dung dịch đậm đặc hơn, I có thể $\rightarrow 1$, thì sự thay đổi của D gây ra bởi các ion là đáng kể. Huckel đã đưa ra một số hạng hiệu chỉnh vào (3.32):

$$\lg\gamma_{\pm} = - \frac{A|Z_+Z_-|\sqrt{I}}{1+aB\sqrt{I}} + CI \quad (C: \text{hằng số}) \quad (3.33)$$

Phương trình (3.33) gọi là sự gần đúng bậc ba của Debye-Huckel.

Như vậy: Thuyết Debye-Huckel đã tính được hệ số hoạt độ xuất phát từ thuyết đó. Tuy nhiên thuyết này mới chỉ chú ý đến bản chất vật lý của tương tác, mà chưa chú ý đến các tương tác hoá học giữa dung môi và chất tan. Ngày nay người ta đang tiếp tục phát triển thuyết này cho các dung dịch có nồng độ cao và chú ý đến các tương tác hoá học của các cấu tử trong dung dịch.

3.6. Ứng dụng thuyết Debye - Huckel cho các chất điện ly yếu

Khi xét các chất điện ly yếu cũng phải tính đến tương tác ion - ion và ion - dipol. Ta xét quá trình phân ly của chất điện ly yếu MA sau:



Theo định luật tác dụng khối lượng ta có:

$$K = \frac{a_{M^+} \cdot a_{A^-}}{a_{MA}} \quad (3.34)$$

Giữa hoạt độ a và nồng độ C liên hệ với nhau qua biểu thức:

$$a_{A^-} = f_- \cdot C_{A^-}; a_{M^+} = f_+ \cdot C_{M^+}; a_{MA} = f_{MA} \cdot C_{MA} \quad (3.35)$$

Trong đó f_+ , f_- , f_{MA} là hệ số hoạt độ của cation, anion và muối tương ứng. Thay giá trị ở (3.35) và (3.34) ta được:

$$K = \frac{f_+ C_{M^+} \cdot f_- C_{A^-}}{f_{MA} \cdot C_{MA}} = \frac{C_{M^+} \cdot C_{A^-}}{C_{MA}} \cdot \frac{f_+ f_-}{f_{MA}} = k \cdot \frac{f_+ f_-}{f_{MA}} \quad (3.36)$$

k là hằng số phân li biểu kiến. Theo Debye - Huckel, tương tác Coulomb giữa các ion là nguyên nhân làm sai lệch giữa hoạt độ và nồng độ. Do đó, các phân tử trung hoà điện có $f_{MA} = 1$. Biểu thức K trên có thể viết thành:

$$K = k \cdot f_+ \cdot f_- = k \cdot f_{\pm}^2 \quad (3.37)$$

$$\Rightarrow \text{pK} = \text{pk} - 2 \lg f_{\pm} \quad (3.38)$$

Vì độ phân li chất điện li là α nên lực ion của dung dịch bằng:

$$I = 1/2 \sum C_i Z_i^2 = 1/2(\alpha C + \alpha C) = \alpha C$$

Ứng dụng thuyết Debye - Huckel cho các dung dịch loãng của các chất điện li ta có:

$$r_{\min} = \frac{|z_+ Z_-| e^2}{8\pi \epsilon_0 \epsilon K T} \lg f_{\pm} = -0,5\sqrt{I} = -0,5\sqrt{\alpha C} \quad (3.39)$$

Thay $\lg f_{\pm}$ từ phương trình (3.38) vào (3.39) ta được:

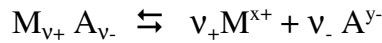
$$\text{pK} = \text{pk} - \sqrt{\alpha C} \quad (3.40)$$

Vậy pK phụ thuộc vào nồng độ chất điện ly yếu.

Những phép đo trong các dung dịch nước loãng của axit axetic, cũng như trong các dung dịch nước của các axit hữu cơ yếu khác đã xác nhận kết luận về sự phụ thuộc tuyến tính của pK vào $\sqrt{\alpha C}$ với độ dốc đã được tiên đoán bởi định luật giới hạn Debye - Huckel. Trong các dung dịch ít loãng hơn bắt đầu có sự sai lệch so với phương trình (3.40), nguyên nhân là do sự giới hạn của phương trình Debye - Huckel trong vùng nồng độ này. Trong các dung dịch hữu cơ, khi tăng nồng độ các chất hữu cơ cũng có thể xảy ra sự thay đổi tính chất của bản thân dung môi.

3.7. Ứng dụng thuyết Debye - Huckel để tính độ tan

Giả thiết rằng độ tan của muối khó tan bất kỳ $M_{v+} A_{v-}$ trong dung môi tinh khiết là s_0 và muối tan được phân ly hoàn toàn.



Khi đó nồng độ các cation trong dung dịch là $v_+ \cdot s_0$ và nồng độ anion là $v_- \cdot s_0$. Tích số tan của $M_{v+} A_{v-}$ là:

$$Tt_{M_{v+} A_{v-}} = (v_+ \cdot s_0)^{v_+} \cdot (v_- \cdot s_0)^{v_-} = (v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-}) \cdot s_0^{v_+ v_-} \quad (3.41)$$

Với chất điện ly 1 - 1:

$$Tt = s_0^2 \cdot f_0^2 \quad (3.42)$$

Trong đó f_0 là hệ số hoạt độ trung bình của muối trong dung dịch bão hoà muối. Nếu ta thêm một muối không có các ion của muối ít tan thì tích số tan của nó bằng:

$$Tt = s^2 \cdot f^2 \quad (3.43)$$

Trong đó s là độ tan khi thêm muối lạ vào dung dịch; f là hệ số hoạt độ trung bình. Độ hoà tan bị biến đổi do tương tác ion - ion và tương tác ion - dipol. Từ các phương trình (3.42) và (3.43) ta có:

$$\frac{s}{s_0} = \frac{f_0}{f} \quad (3.44)$$

Hay:
$$\lg \frac{s}{s_0} = \lg f_0 - \lg f \quad (3.45)$$

Ứng dụng phương trình Debye - Huckel ta được:

$$\lg \frac{s}{s_0} = |z_+ z_-| h(\sqrt{I} - \sqrt{I_0}) \quad (3.46)$$

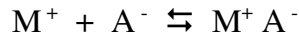
Trong đó I_0 là lực ion của dung dịch muối ít tan, I là lực ion của dung dịch muối ít tan có mặt chất điện ly lạ.

Ở nhiệt độ không đổi, đối với một muối ít tan nhất định $I_0 = \text{const}$, $\lg \frac{S}{S_0}$ phụ thuộc tuyến tính vào \sqrt{I} . Kết quả này đúng cho các dung dịch AgIO_3 , TlIO_3 , $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$.

3.8. Sự liên hợp ion trong các dung dịch điện ly

V.K. Xementrenko và N. Bjerrum cho rằng trong các phép tính của thuyết Debye - Huckel không tính đến khả năng lại gần của các ion tích điện ngược dấu đến khoảng cách mà tại đó năng lượng hút tĩnh điện của các ion lớn hơn năng lượng chuyển động nhiệt của chúng; do đó tạo thành các phân tử mới - Cặp ion. Đối với các dung dịch điện ly đối xứng, cặp ion nhìn chung là không tích điện, nhưng có momen dipol. Trong các dung dịch điện ly không đối xứng, các cặp ion mang điện, khác với điện tích của các ion trong dung dịch và có khả năng liên hợp tiếp theo với sự tham gia của các cặp ion này.

Các cặp ion nằm ở cân bằng động với các ion của dung dịch. Thời gian tồn tại của mỗi cặp ion riêng biệt là không lớn, một phần các ion được liên kết thành các cặp ion. Vì vậy khi xem xét về mặt nhiệt động học tất yếu phải tính đến sự loại trừ khỏi dung dịch một số nào đó các ion tự do. Tương tự như hằng số phân ly của thuyết Arrhenius đối với quá trình tạo thành các cặp ion, ta có:



Hằng số liên hợp của phản ứng này là:

$$K_{lh} = \frac{a_{\text{M}^+ \text{A}^-}}{a_{\text{M}^+} a_{\text{A}^-}} \quad (3.47)$$

Tuy nhiên, trong thực tế các cặp ion phải khác với các phân tử MA. Bởi vì các cặp ion được tạo thành chỉ bằng các lực tĩnh điện và khoảng cách giữa các phân tử M^+ và A^- trong chúng lớn hơn trong MA. Khi dùng hàm phân bố xuyên tâm của các ion ở gần ion trung tâm N. Bjerrum đã tính xác suất W tìm thấy ion trong nguyên tố thể tích hình cầu nào đó có bề dày dr trên khoảng cách r kể từ ion trung tâm và đã phát hiện thấy rằng sự phụ thuộc W vào r có sự biểu hiện cực tiểu rõ ràng tại $r_{\min} = \frac{|z_+ z_-| e_o^2}{8\pi\epsilon\epsilon_o KT}$. Đại

lượng r_{\min} ở 20°C bằng 3,56Å đối với các dung dịch nước của các chất điện ly 1-1 và 14,2Å đối với các chất điện ly 2-2. N. Bjerrum đã giả thiết rằng các cặp ion được tạo thành nếu các ion lại gần nhau với khoảng cách $r < r_{\min}$. Thuyết N. Bjerrum chỉ ra rằng xác suất tạo thành các cặp ion tăng khi tăng điện tích của các ion và giảm độ thẩm điện môi của dung môi. Việc xác nhận các kết luận này đã được thực hiện khi nghiên cứu các dung dịch $\text{La}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ trong nước và trong hỗn hợp nước với etanol, glycol, axeton, dioxan, glyxerin.

Thuyết N. Bjerrum là gần đúng, bởi vì xuất phát từ mô hình hình cầu của các ion không tính đến bản chất phân tán, phân tử của dung môi, sự solvat hóa của các cặp ion và những hiệu ứng khác. Một số nhà khoa học như Fouss, Kraus ... đã hoàn thiện thuyết N. Bjerrum và đưa ra sự phân loại các chất liên hợp ion và chia chúng thành các dạng sau:

- Các cặp ion tiếp xúc, ở đây cation và anion tiếp xúc trực tiếp với nhau.
- Các cặp cation và anion solvat hóa, ở đây các cation và anion liên kết với nhau qua một phân tử dung môi.
- Các cặp ion phân chia solvat, ở đây cation và anion được giữ đồng thời với các lực tĩnh điện, nhưng giữa chúng có một lượng bất định các phân tử dung môi.
- Các bộ ba, bộ bốn trung hoà và anion, cation có dạng $C^+A^-C^+$, $A^-C^+A^-$, $C^+A^-C^+A^-$...

Sự tồn tại các cặp ion đã được xác nhận bằng các phép nghiên cứu quang phổ cộng hưởng từ electron, cộng hưởng từ hạt nhân...

Sự kết hợp các ion thành cặp và thành các nhóm phức tạp hơn ảnh hưởng đến độ dẫn điện của các dung dịch và phản ảnh lên hoạt tính hóa học của các ion trong xúc tác đồng thể và trong nhiều phản ứng hữu cơ có sự tham gia của các phân tử tích điện. Vì thế khái niệm cặp ion được sử dụng rộng rãi khi giải thích cơ chế và các quy luật của các phản ứng ion trong pha lỏng.

3.9. Các chất đa điện ly và chất điện ly nóng chảy

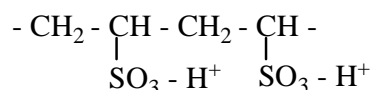
3.9.1. Các chất đa điện ly

Các chất polyme có chứa nhóm tạo ion (có khả năng tạo ion) gọi là các chất đa điện ly. Ví dụ điển hình của chất đa điện ly là natri polyacrilat. Ở đây anion là mạch cacbon dài kết hợp với các ion cacboxyl bằng các liên kết đồng hoá trị, cation là Na^+ (gọi là đối ion). Trong dung dịch đa điện ly có các macroion, những nhóm tích điện của chúng liên kết với nhau bởi liên kết hóa học và một lượng tương đương các ion ngược dấu.

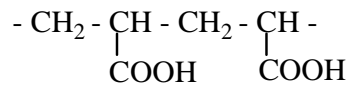
Khi pha loãng các dung dịch điện ly bình thường khoảng cách giữa các ion tăng và lực tương tác giảm. Đối với các chất đa điện ly, các nhóm tích điện của các macroion luôn luôn được phân bố cách nhau một khoảng không lớn; điều đó quyết định tính đặc thù của các dung dịch đa điện ly. Ngoài ra, trong dung dịch đa điện ly kích thước của các macroion lớn hơn rất nhiều kích thước của các ion đối.

Các chất đa điện ly được chia thành chất đa axit, đa bazơ và chất đa lưỡng tính. Các chất đa axit và đa bazơ được chia thành mạnh (ion hóa hoàn toàn ở pH bất kỳ) và yếu, điện tích của chúng được xác định bởi hằng số phân li của các nhóm tạo ion và pH của dung dịch.

Chất đa axit mạnh như:



Chất đa axit yếu như:



Các chất đa bazơ yếu là các chất cao phân tử chứa nitơ có khả năng nhận proton trong môi trường nước, ví dụ như polivinylpiridin.

Các chất đa lưỡng tính là chất mà trong mạch có chứa nhóm axit và nhóm bazơ. Điện tích tổng cộng của các ion lớn đa lưỡng tính phụ thuộc pH dung dịch và đổi dấu ở điểm đẳng điện. Anbumin và các axit nucleic là các chất đa lưỡng tính.

Các chất đa điện ly có thể là mạch thẳng, có thể có cấu trúc không gian. Các chất đa điện ly có cấu trúc không gian thường được dùng làm chất trao đổi ion.

Tính chất của các chất đa điện ly khác với tính chất của các chất điện ly có khối lượng phân tử nhỏ. Ví dụ khi so sánh tính axit của axit propionic $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$

với axit poliacyrylic $\left(\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \text{COOH} \end{array} \right)_n$ ta thấy axit poliacyrylic là một axit yếu hơn axit

propionic, mặc dầu số nhóm COOH của axit poliacyrylic nhiều hơn. Bởi vì nếu chất đa điện ly có z nhóm tạo ion thì độ phân ly của nó phụ thuộc vào z hằng số ion hóa khác nhau. Ví dụ, chất đa axit có z nhóm COOH có khả năng tạo ion thì việc tách H^+ đầu tiên ra khỏi phân tử đa axit trung hoà được biểu diễn qua hằng số K_o của nhóm COOH cá biệt. Việc tách các H^+ sau đó ra khỏi ion đa axit càng ngày càng khó do các nhóm cacboxyl đã bị tách proton tạo thành một điện trường gây nên. Các cation đa axit còn có các nhóm tạo ion khác nữa (ví dụ nhóm NH_3^+) trên mạch có khả năng tách proton. Trong trường hợp chất đa lưỡng tính, trường này đẩy hoặc hút proton phụ thuộc vào điện tích của mạch cao phân tử.

Nếu thế tĩnh điện đồng nhất với tất cả các phân tử, việc tách proton khỏi các nhóm cacboxyl đều có xác suất tách giống nhau. Từ đó, có thể nhận được biểu thức liên hệ pH dung dịch và độ trung hoà α :

$$pH = pK_o - \lg \frac{\alpha_i}{1 - \alpha_i} + (0,4343kT) \frac{\partial G_e}{\partial z} \quad (3.48)$$

Trong đó $\frac{\partial G_e}{\partial z}$ là công tách một proton từ phân tử ion hóa z lần. Công này phụ thuộc vào điện tích, lực ion dung dịch và sức căng của phân tử và không phụ thuộc vào phân tử lượng chất đa điện ly.

3.9.2. Chất điện ly nóng chảy

Nhiều quá trình điện hóa được tiến hành trong chất điện ly nóng chảy như sản xuất nhôm, điều chế các kim loại kiềm... Chất điện ly nóng chảy còn được sử dụng trong kỹ thuật hạt nhân, trong các pin nhiên liệu. Thành phần chủ yếu trong chất điện ly nóng chảy là các ion. Do đó, chất điện ly nóng chảy được gọi là chất lỏng ion nóng chảy và được chia thành hai loại sau:

- a) Chất lỏng ion của muối và hỗn hợp muối: Khi nấu chảy nhiều muối (500-1200°C) người ta nhận thấy thể tích của chúng tăng lên khoảng 10-25% và

khoảng cách giữa các ion ngược dấu ở trạng thái chảy lỏng xấp xỉ như khi ở trạng thái rắn. Nguyên nhân là do sự có mặt của các lỗ hổng trong cấu trúc chất lỏng ion.

- b) Chất lỏng ion của oxit và hỗn hợp oxit. Chất lỏng ion loại này được tạo thành khi trộn các oxit á kim (SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 ,...) với các oxit kim loại (LiO_2 , Na_2O , Al_2O_3 ,...) rồi nung chảy hỗn hợp các oxit này. Thành phần chung của oxit nhận được có công thức $\text{M}_x\text{O}_y - \text{N}_p\text{O}_q$. Các chất lỏng ion của các oxit được tạo thành ở nhiệt độ cao (1000 - 3000°C). Cấu trúc của chất lỏng ion oxit là kiểu polianion gián đoạn.

Câu hỏi và bài tập

1. Cho biết sự khác nhau cơ bản về lý thuyết dung dịch theo quan điểm cổ điển của Arrhenius và theo quan điểm hiện đại của Debye - Huckel.
2. Tại sao gọi sự gần đúng bậc nhất của phương trình Debye - Huckel là định luật giới hạn của Debye-Huckel.
3. Cho biết sự áp dụng thuyết Debye-Huckel vào dung dịch chất điện ly yếu.
4. Xác định hoạt độ và hoạt độ trung bình của ZnSO_4 trong dung dịch 0,1M nếu $\gamma_{\pm} = 0,148$.
5. Dựa vào định luật giới hạn của Debye-Huckel, hãy xác định hệ số hoạt độ ion trung bình của $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ trong dung dịch 0,001m nếu $A = 0,509$.
6. Tính lực ion của mỗi dung dịch sau đây: a) NaCl 0,1M; b) $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1M; c) NiSO_4 0,1M; d) Na_2HPO_4 0,1M và NaH_2PO_4 0,1M; e) CaCl_2 0,01M và Na_2SO_4 0,1M.
7. Cho lực ion của dung dịch NaCl là 0,24. Hãy tính:
a- Nồng độ của dung dịch này
b- Dung dịch Na_2SO_4 phải có nồng độ nào để có cùng lực ion
c- Dung dịch MgSO_4 phải có nồng độ nào để có cùng lực ion
8. ở 298K tích số tan của AgCl bằng $1,71 \cdot 10^{-10}$. Tìm độ tan của AgCl ở nhiệt độ trên. Độ tan này sẽ thay đổi thế nào khi hoà tan AgCl vào dung dịch KCl 0,01m (sử dụng phương trình Debye-Huckel)
9. Trình bày khái niệm bầu khí quyển ion. Bán kính khí quyển ion sẽ thay đổi như thế nào khi chuyển từ dung dịch nước (hằng số điện môi bằng 81) sang dung dịch rượu (hằng số điện môi bằng 24) ở cùng nồng độ và nhiệt độ.
10. Dung dịch nước của BaCl_2 có nồng độ 0,002m ở 298K
a- Tính lực ion của dung dịch
b- Dựa vào định luật giới hạn Debye-Huckel tính $\gamma_{\text{Ba}^{2+}}$ và γ_{Cl^-}
c- Tính γ_{\pm} của BaCl_2

Chương 4

SỰ DẪN ĐIỆN CỦA DUNG DỊCH ĐIỆN LY

4.1. Độ dẫn điện của dung dịch chất điện li

Dựa vào khả năng dẫn điện của các chất, người ta chia các chất thành năm nhóm dẫn điện sau:

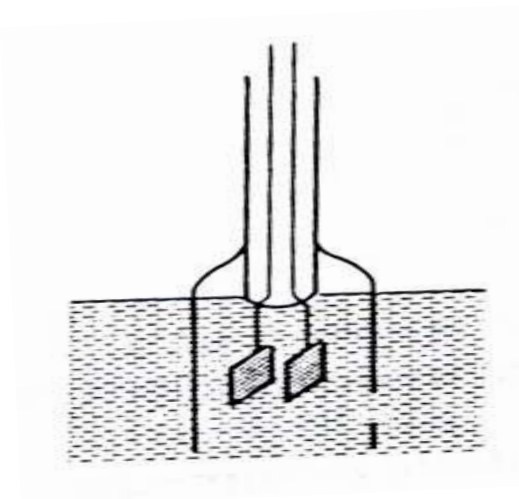
- 1- Chất điện môi còn gọi là chất cách điện có điện trở suất lớn hơn $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$.
- 2- Chất dẫn điện loại 1 hay chất dẫn điện electron. Đó là các kim loại, oxit... Điện trở suất bằng $10^{-6} \div 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$.
- 3- Chất dẫn điện loại 2 hay chất dẫn điện ion. Độ dẫn điện của nó do các ion quyết định.
- 4- Chất dẫn điện hỗn hợp bao gồm cả dẫn điện electron và dẫn điện ion. Ví dụ như các dung dịch kiềm và kiềm thổ trong amoniac.
- 5- Chất bán dẫn là chất mà cấu tử chuyển tải dòng điện là do các electron và các lỗ trống.

Như vậy, đối với dung dịch chất điện li (vật dẫn loại 2) thì khi có dòng điện đi qua, lượng điện được chuyển về hai cực là nhờ có những ion tự do. Khả năng dẫn điện của dung dịch chất điện li được đặc trưng bằng đại lượng độ dẫn điện.

Độ dẫn điện của chất điện li được biểu diễn qua độ dẫn điện riêng và độ dẫn điện đương lượng.

4.1.1. Độ dẫn điện riêng

Độ dẫn điện riêng là độ dẫn điện của một khối dung dịch có chiều dài $l = 1 \text{ cm}$ và tiết diện $S = 1 \text{ cm}^2$.



Hình 4.1: Sơ đồ bình đo độ dẫn điện

Độ dẫn điện riêng kí hiệu là χ .

Độ dẫn điện riêng bằng nghịch đảo của điện trở riêng ρ :

$$\chi = 1/\rho \quad (4.1)$$

$$\text{Ta có } R = \rho \cdot \frac{l}{S} \quad \Rightarrow \quad \rho = R \cdot \frac{S}{l}$$

$$\Rightarrow \chi = \frac{l}{RS} \quad (\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}) \quad (4.2)$$

Thứ nguyên của χ có thể dùng là: $\text{Sm}\cdot\text{cm}^{-1}$, với $\text{Sm} = \Omega^{-1}$ (đọc là simen).

4.1.2. Độ dẫn điện đương lượng

Độ dẫn điện đương lượng là độ dẫn điện của một khối dung dịch chứa đúng một đương lượng gam chất tan, đặt giữa hai điện cực cách nhau 1 cm.

Kí hiệu của độ dẫn điện đương lượng là: λ có thứ nguyên $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{dlg}^{-1}$.

Giữa độ dẫn điện riêng và độ dẫn điện đương lượng liên hệ với nhau theo biểu thức:

$$\lambda = \chi \cdot V \quad (4.2)$$

(V: độ pha loãng dung dịch, là số ml dung dịch chứa 1dlg chất điện ly).

$$V = \frac{1000}{C_N} \quad \Rightarrow \quad \lambda = \frac{1000}{C_N} \chi \quad (4.3)$$

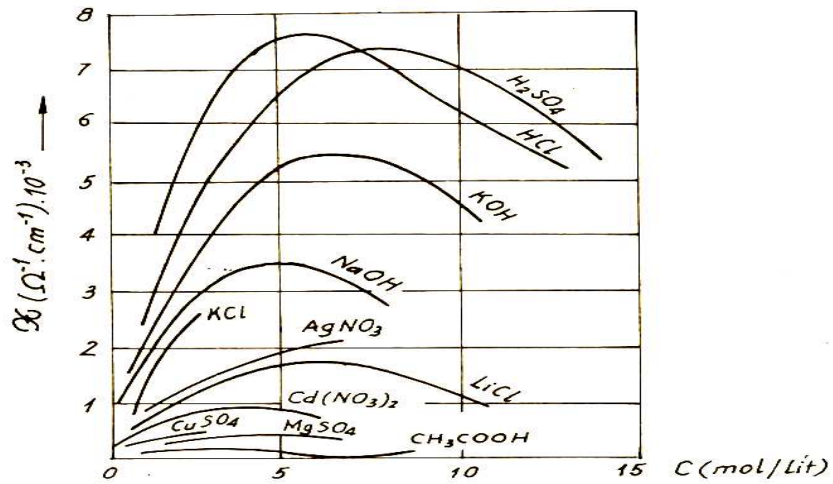
Từ (4.3) ta thấy, khi $C_N \rightarrow 0$ thì λ tiến tới một giá trị giới hạn, gọi là độ dẫn điện đương lượng giới hạn: λ_∞ .

4.1.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến độ dẫn điện

Độ dẫn điện của chất điện li bị ảnh hưởng bởi các yếu tố nồng độ, nhiệt độ, áp suất.

4.1.3.1. Ảnh hưởng của nồng độ: Trong dung dịch nước và trong hầu hết các dung dịch không nước, khi nồng độ tăng thì ban đầu độ dẫn điện riêng tăng và đạt đến giá trị cực đại. Sau đó χ giảm nếu tiếp tục tăng nồng độ. Vị trí của cực đại phụ thuộc vào bản chất của chất điện li và nhiệt độ dung dịch.

Sự phụ thuộc của độ dẫn điện riêng vào nồng độ trong dung dịch nước của một số chất điện li được trình bày ở hình 4.2.

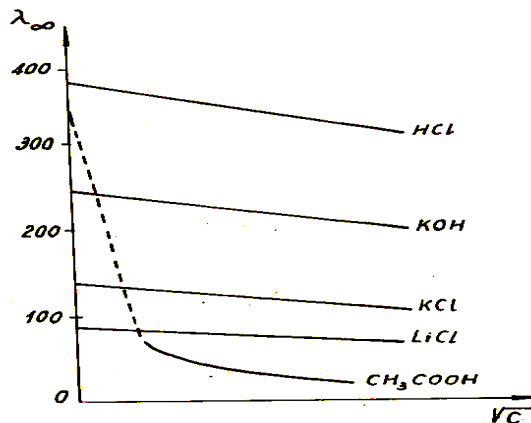


Hình 4.2: Ảnh hưởng của nồng độ đến độ dẫn điện riêng của dung dịch điện ly

Khi $C_N \rightarrow 0$ đại lượng χ tiến về độ dẫn điện riêng của nước nguyên chất, có giá trị vào khoảng $10^{-7} \text{ Sm}\cdot\text{cm}^{-1}$ và được quyết định bởi sự có mặt của các ion H_3O^+ và OH^- do sự phân ly của nước. Sự tồn tại điểm cực đại của các đường cong có thể được giải thích là trong các dung dịch loãng của chất điện ly mạnh tốc độ chuyển động của các ion hầu như không phụ thuộc vào nồng độ và độ dẫn điện tăng tỉ lệ thuận với số ion, nó tăng khi nồng độ tăng. Trong các dung dịch đậm đặc hơn của chất điện ly mạnh mây ion làm giảm tốc độ chuyển động ion vì thế làm giảm độ dẫn điện. Đối với chất điện ly yếu (CH_3COOH) mật độ mây ion nhỏ tốc độ chuyển động của ion ít phụ thuộc vào nồng độ, nhưng khi nồng độ dung dịch tăng làm giảm đáng kể độ điện ly, vì vậy làm giảm độ dẫn điện.

Độ dẫn điện đương lượng của dung dịch điện ly nước giảm khi tăng nồng độ.

Sự phụ thuộc độ dẫn điện đương lượng vào độ pha loãng của dung dịch muối KCl như hình 4.3.



Hình 4.3: Ảnh hưởng của nồng độ đến độ dẫn điện đương lượng

4.1.3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ: Khi nhiệt độ tăng thì độ dẫn điện của dung dịch điện li tăng. Sự phụ thuộc của χ đối với dung dịch loãng vào nhiệt độ tuân theo công thức Kohlrausch:

$$\chi_t = \chi_{25} [1 + \alpha(t-25) + \beta (t-25)^2] \quad (4.4)$$

α, β là các hệ số phụ thuộc vào bản chất của chất điện li.
Sự phụ thuộc của λ vào nhiệt độ:

$$\lambda_t = \lambda_0 (1 + \alpha' t - \beta t^2) \quad (4.5)$$

với λ_0 : độ dẫn điện đương lượng ở $t=0$
 β, α' : hệ số kinh nghiệm.

4.1.3.3. Ảnh hưởng của áp suất: Độ dẫn điện của chất điện li còn bị ảnh hưởng bởi áp suất đối với dung dịch.

Ví dụ: Ở nhiệt độ thấp, độ dẫn điện của CH_3COOH giảm khi áp suất tăng.
Ở nhiệt độ cao, độ dẫn điện của CH_3COOH tăng khi áp suất tăng.

4.2. Một số trường hợp đặc biệt của độ dẫn điện các dung dịch điện li

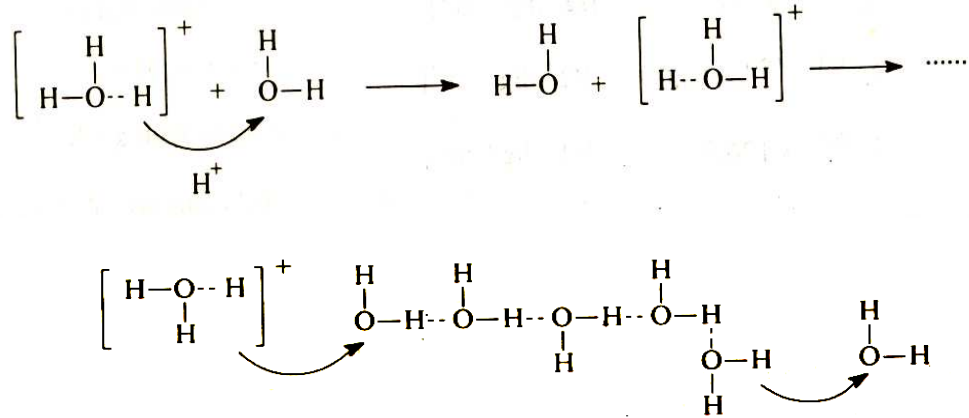
4.2.1. Độ dẫn điện của ion H^+ và OH^- trong dung dịch nước

Các ion H^+ và OH^- trong dung dịch nước có độ dẫn điện cao hơn nhiều so với các ion khác (bảng 4.1).

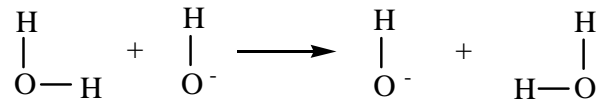
Bảng 4.1: Độ dẫn điện λ_∞ của các ion trong dung dịch nước ở 25°C

Cation	λ_∞^{25}	Anion	λ_∞^{25}
H^+	349,8	OH^-	197,6
Rb^+	77,8	$1/2\text{CrO}_4^{2-}$	83,0
NH_4^+	73,7	$1/2\text{SO}_4^{2-}$	80,0
K^+	73,5	Br^-	78,14
$1/2\text{Ba}^{2+}$	63,6	Cl^-	76,35
$1/2\text{Ca}^{2+}$	59,5	I^-	76,85
$1/2\text{Cu}^{2+}$	55,0	NO_3^-	71,4
$1/2\text{Zn}^{2+}$	54,0	$1/2\text{CO}_3^{2-}$	69,3
Li^+	38,7	HCOO^-	54,6
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$	44,9	HCO_3^-	44,5
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+$	32,7	CH_3COO^-	40,9
$[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]^+$	23,4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$	35,8
Cs^+	77,3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	32,3

Để giải thích độ dẫn điện cao của ion H^+ , người ta cho rằng H^+ của ion H_3O^+ hướng vào oxi của phân tử nước bên cạnh và có thể chuyển sang theo cơ chế đường hầm như sau:



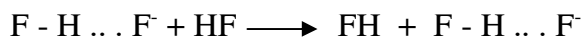
Độ dẫn điện cao của ion OH^- cũng có thể giải thích tương tự:



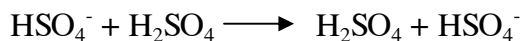
Vì năng lượng đứt proton từ gốc OH^- trong phân tử nước lớn hơn năng lượng đứt H^+ từ phân tử nước trong ion hydroxonium nên xác suất của hiệu ứng đường hầm nhỏ hơn và tốc độ chuyển dịch OH^- thấp hơn so với H_3O^+ . Ngoài ra, sự định hướng phân tử nước vừa tạo thành hoàn toàn không thuận lợi cho quá trình chuyển dịch sau đó, làm hạn chế tốc độ chuyển dịch ion OH^- .

Dựa vào cơ chế trên có thể giải thích độ dẫn điện bất thường của dung dịch HF đậm đặc và H_2SO_4 đậm đặc.

Đối với dung dịch HF đặc ta có:



Trong dung dịch H_2SO_4 đặc ta có:

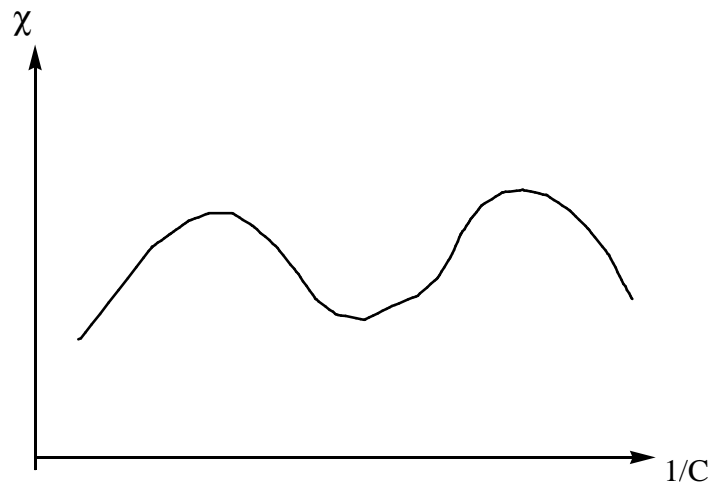


4.2.2. Độ dẫn điện của các dung dịch không nước

Trong các dung dịch nước cũng như trong các dung dịch không nước có hằng số điện môi cao, độ dẫn điện đương lượng thường tăng khi tăng độ pha loãng do tăng linh độ các ion. Quy luật này bị phá vỡ trong các dung môi không nước có độ thẩm điện

môi thấp. Độ dẫn điện của các dung môi này có nhiều thăng giáng. Hiện tượng như vậy gọi là độ dẫn điện bất thường.

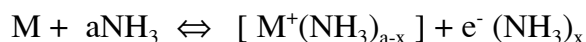
Độ dẫn điện bất thường có thể được giải thích là do sự liên hợp các ion thành các cặp ion và những phân tử phức tạp hơn (các ion phức , các ion bộ ba, bộ bốn..). Trong các dung dịch loãng chất điện li MA, độ dẫn điện được quyết định bởi các ion M^+ và A^- . khi tăng nồng độ dung dịch; các ion ngược dấu kết hợp với nhau tạo thành các cặp ion không tích điện, điều này dẫn tới sự giảm độ dẫn điện. Khi nồng độ tiếp tục tăng, độ dẫn điện có thể tăng do sự tạo thành các bộ ba ion $(MAM)^+$, $(AMA)^-$ tham gia trực tiếp vào sự vận tải dòng.



Hình 4.4: Sự phụ thuộc λ vào độ pha loãng trong các dung môi không nước

4.3. Tính chất của dung dịch chứa electron solvat hoá

Khi cho kim loại kiềm và kiềm thổ tiếp xúc với NH_3 lỏng sẽ tạo thành các dung dịch chứa các ion kim loại được solvat hoá và các electron được solvat hoá bởi NH_3 .



Các electron phân bố ở các lỗ trống của dung môi tạo thành màu xanh lơ và có độ dẫn điện cao.

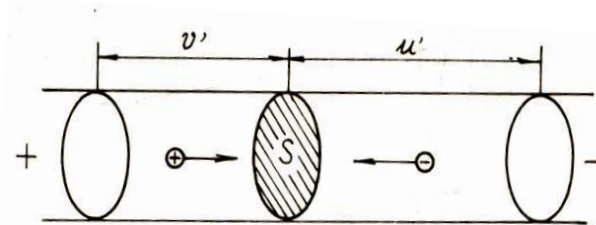
Quá trình tạo các dung dịch chứa e^- solvat hoá cũng có thể được tạo ra từ catốt trở của quá trình điện phân.

Các dung dịch chứa các electron solvat hoá có độ dẫn điện rất cao và có khả năng phản ứng rất lớn. Vì vậy thời gian sống của electron solvat hóa rất ngắn. Thời gian sống của electron solvat trong dung dịch nước nhỏ hơn 1milisec. Electron solvat ngày càng được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu. Khi nghiên cứu hoá học bức xạ ta thấy vai trò của các electron solvat hoá trong nhiều biến đổi hoá học. Các electron solvat được tạo ra bằng phương pháp điện hoá còn được ứng dụng trong tổng hợp các hợp chất hữu cơ và vô cơ.

4.4. Tốc độ chuyển động tuyệt đối và linh độ ion

Ta khảo sát sự phụ thuộc của λ vào tốc độ chuyển động ion.

Giả thiết cho một dòng điện đi qua dung dịch điện phân đặt trong ống hình trụ có tiết diện $S \text{ cm}^2$, khoảng cách giữa hai điện cực là $l \text{ cm}$, hiệu thế giữa hai điện cực là $E \text{ (V)}$.



Hình 4.5: Sơ đồ đo tốc độ tuyệt đối ion

Gọi V_+ , V_- là tốc độ của cation và anion (cm/s); nồng độ dung dịch (C), α : độ điện li

Suy ra nồng độ cation và anion bằng $\alpha.C_N/1000$

Trong 1 giây số đương lượng gam cation đi qua ống là $V_+.S.\alpha.C_N/1000$

số đương lượng gam anion đi qua ống là $V_-.S.\alpha.C_N/1000$

Điện lượng do hai ion chuyển qua $S \text{ cm}^2$ trong 1 giây bằng:

$$I = (V_+ + V_-) S.\alpha.C_N .F/1000 \quad (4.6)$$

$$\text{Ta có } V_+ = U_+ . E/l ; V_- = U_- . E/l \quad (4.7)$$

U_+ , U_- là tốc độ tuyệt đối của ion.

Từ (4.6) và (4.7) suy ra:

$$I = \frac{\alpha e C_N S}{1000l} F (U_+ + U_-) \quad (4.8)$$

$$I = \frac{\alpha e C_N S}{1000l} (\lambda_+ + \lambda_-) \quad (4.9)$$

Với $\lambda_+ = F.U_+$, $\lambda_- = F.U_-$: gọi là linh độ ion.

4.5. Mối liên hệ giữa linh độ ion và độ dẫn điện

Xét trường hợp $S = 1 \text{ cm}^2$, $l = 1 \text{ cm}$

$$I = E/\rho = E . \chi \quad (4.10)$$

$$\text{và (4.9) trở thành: } I = \frac{\alpha e C_N S}{1000l} (\lambda_+ + \lambda_-) \quad (4.11)$$

$$\text{Từ (4.10) và (4.11) suy ra : } \chi = (\lambda_+ + \lambda_-) \alpha . C / 1000 \quad (4.12)$$

Ta lại có: $\lambda = 1000\chi/C$

$$\Rightarrow \lambda = \alpha (\lambda_+ + \lambda_-) \quad (4.13)$$

Biểu thức (4.12) và (4.13) cho thấy độ dẫn điện phụ thuộc vào linh độ ion.

-Đối với chất điện phân mạnh, $\alpha = 1$:

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_- \quad (4.14)$$

-Đối với chất điện phân yếu $\alpha \neq 1$: $\lambda = \alpha (\lambda_+ + \lambda_-)$

ở độ loãng vô tận $\alpha = 1$, thì với chất điện phân mạnh và yếu ta có:

$$\lambda_\infty = \lambda_\infty^+ + \lambda_\infty^- \quad (4.15)$$

Phương trình (4.15) biểu thị sự chuyển động độc lập của các ion trong dung dịch.

Độ dẫn điện đương lượng giới hạn của một số dung dịch clorua kim loại kiềm trong dung môi nước ở 25°C như sau:

Muối	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
$\lambda^\circ \cdot 10^4 \text{Sm} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{dl}^{-1}$	115,0	126,5	149,9	154,2	153,6

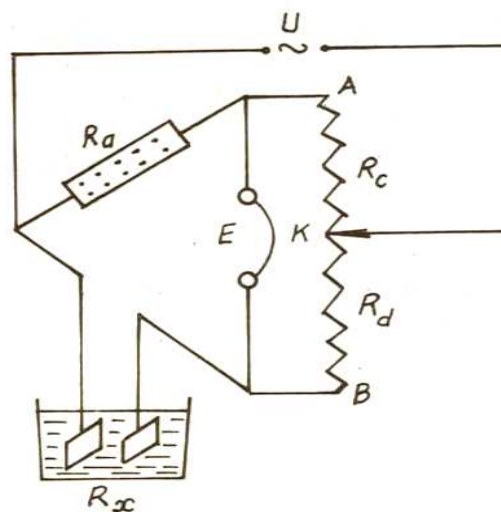
4.6. Phương pháp đo độ dẫn điện và ứng dụng

4.6.1. Phương pháp đo

Độ dẫn điện được đo bằng cầu dòng xoay chiều (mục đích là không làm xuất hiện gradien thế hoá học khi các ion chuyển động).

Nguyên tắc của phương pháp là dùng cầu Kohlrausch để đo điện trở của dung dịch, sau đó tính ra độ dẫn điện.

Sơ đồ cầu Kohlrausch được trình bày như hình sau:



Hình 4.6: Sơ đồ đo độ dẫn điện bằng cầu Kohlrausch

R_c, R_d : điện trở biến đổi được

R_a : điện trở so sánh, E: dao động kí

Khi cầu cân bằng $E = 0$. Theo định luật Kiécxop ta có:

$$\frac{R_x}{R_a} = \frac{R_c}{R_d} \Rightarrow R_x = \frac{R_a R_c}{R_d}$$

$$\text{mà } R_x = \rho \cdot \frac{l}{s} \Rightarrow \chi = \frac{1}{R_x} \cdot \frac{l}{s}$$

Đại lượng $l/s = K$ gọi là hằng số bình và được xác định nhờ dung dịch điện li chuẩn đã biết χ_m .

$$\Rightarrow \chi = K / R_x \quad (4.16)$$

Ngày nay, để đo độ dẫn điện người ta dùng các thiết bị đo độ dẫn điện (Conductometer) hiện đại có kết nối với vi tính để xử lí kết quả.

4.6.2. Ứng dụng của phép đo độ dẫn điện

Phép đo độ dẫn điện có nhiều ứng dụng trong thí nghiệm và trong thực tế. Nhờ phép đo độ dẫn điện người ta có thể xác định độ điện li α , độ tan của các chất ít tan, sử dụng trong phương pháp chuẩn độ điện thế.

a. Xác định độ phân li α của chất điện li yếu:

Đối với chất điện li yếu ta có:

$$\lambda_c = \alpha (U + V)$$

$$\text{suy ra } \alpha = \frac{\lambda_c}{U + V} \quad \text{hay } \alpha = \frac{\lambda_c}{\lambda_+ + \lambda_-}$$

λ_+, λ_- có thể tra bảng

b. Tính độ tan của chất ít tan.

Ví dụ xác định độ tan của muối AgCl. Nếu gọi S là độ tan của muối khó tan (đương lượng g/l). Vì muối ít tan nên mặc dù ở độ bão hoà, dung dịch vẫn rất loãng. Lúc đó độ tan của nó chính bằng nồng độ của nó trong dung dịch.

$$\text{Ta có : } \lambda = \frac{\chi}{C} \cdot 1000 = \frac{\chi}{S} \cdot 1000$$

Vì khó tan, nên lượng AgCl trong dung dịch rất ít (nồng độ rất loãng), do đó số muối tan coi như phân li hoàn toàn ($\alpha \sim 1$) nghĩa là $\lambda = \lambda_0$

$$\text{Mật khác } \lambda_0 = U + V$$

$$\Rightarrow S = \frac{\chi}{U + V} \cdot 1000$$

U, V tra trong bảng

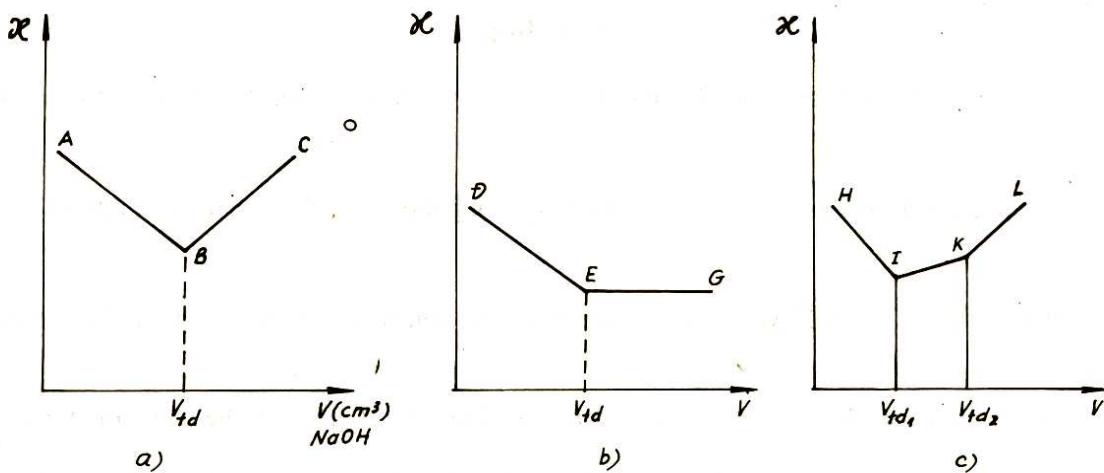
c. Xác định thành phần của phức chất

Phương pháp đo độ dẫn điện là một trong các phương pháp nghiên cứu phức chất, nghiên cứu các tính chất của phức chất, xác định cấu trúc của phức chất và tính hằng số không bền. Ở cùng độ pha loãng, độ dẫn điện phân tử tăng theo số ion do phức chất phân li ra.

d. Chuẩn độ dẫn điện kế

Chuẩn độ dẫn điện kế là phương pháp phân tích dựa vào sự biến thiên của độ dẫn điện của dung dịch nghiên cứu do xảy ra phản ứng giữa chất nghiên cứu và chất chuẩn độ trong thời gian chuẩn độ. Cơ sở của phương pháp là dựa vào sự khác nhau của linh độ ion của các ion trong dung dịch.

Ta xét ví dụ chuẩn độ axit mạnh (HCl) bằng bazơ mạnh (NaOH). Khi chuẩn độ axit bằng bazơ, H^+ và OH^- tạo thành hợp chất ít phân li H_2O . Do đó, khi chuẩn độ ion H^+ có linh độ ion lớn ($362 \text{ om}^{-1} \cdot \text{cm}^2$) bị thay thế dần bằng các ion có linh độ bé hơn nhiều (ví dụ Na^+ có linh độ $52 \text{ om}^{-1} \cdot \text{cm}^2$). Độ dẫn điện của dung dịch là tổng độ dẫn điện của từng ion, do đó càng thêm NaOH vào dung dịch, độ dẫn điện của dung dịch càng giảm đều cho đến điểm tương đương. Nếu tiếp tục thêm NaOH vào thì độ dẫn điện lại tăng do dư ion Na^+ và OH^- . Tại điểm tương đương ta có thể xác định nồng độ axit cần chuẩn độ. Đường cong chuẩn độ dẫn điện kế axit bằng bazơ được biểu diễn như sau:



Hình 4.7: Đường cong chuẩn độ điện kế axit - bazơ

4.7. Số vận tải

4.7.1. Khái niệm

Xét sự chuyển động của các ion dưới tác dụng của điện trường, người ta đưa ra khái niệm số tải hay là số vận tải.

“ Số tải t_i của dạng ion i chính là tỉ số giữa điện lượng q_i và điện lượng tổng quát được tải bởi các dạng ion trong dung dịch”.

$$t_i = \frac{q_i}{\sum q_i} \tag{4.17}$$

- Số tải cation:
$$t_+ = \frac{q_+}{q_+ + q_-} = \frac{V_+}{V_+ + V_-} = \frac{U_+}{U_+ + U_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-}$$

- Số tải anion:
$$t_- = \frac{q_-}{q_+ + q_-} = \frac{V_-}{V_+ + V_-} = \frac{U_-}{U_+ + U_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}$$

$$t_+ + t_- = 1$$

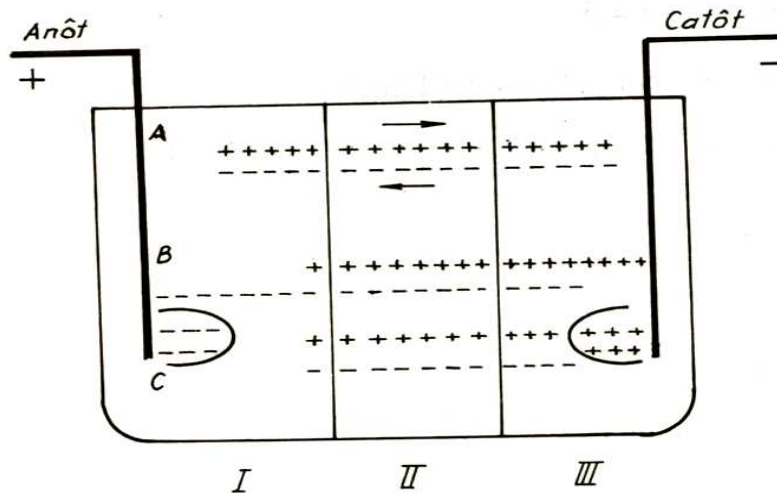
Số tải của một dạng ion sẽ có giá trị khác nhau đối với các chất điện phân khác nhau.

4.7.2. Phương pháp xác định số vận tải

a. Phương pháp Hittorf:

Cơ sở của phương pháp này là dựa vào sự thay đổi nồng độ của dung dịch ở vùng catốt và anốt của dung dịch điện phân.

Sơ đồ phương pháp Hittorf như sau:



Hình 4.8: Sơ đồ Hittorf xác định số tải ion

Sự giảm nồng độ ở khu catốt và khu anốt là do tốc độ chuyển động của cation và anion khác nhau.

Gọi ΔC_K , ΔC_A là độ biến thiên nồng độ tại catốt và anốt ứng với tốc độ V_+ , V_- của các ion.

Ta có:
$$\frac{V_-}{V_+} = \frac{\Delta C_K}{\Delta C_A} \Rightarrow \frac{\Delta C_K + \Delta C_A}{\Delta C_A} = \frac{V_- + V_+}{V_+} = \frac{1}{t_+}$$

$$\Rightarrow t_+ = \frac{\Delta C_A}{\Delta C_A + \Delta C_K}$$

Tương tự ta có:
$$t_- = \frac{\Delta C_K}{\Delta C_K + \Delta C_A}$$

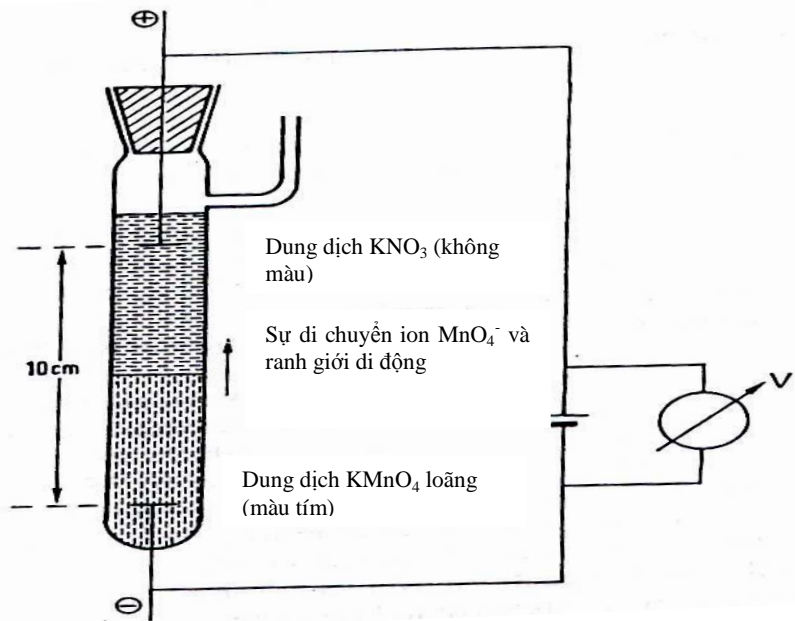
Nếu dùng điện cực anốt hoà tan, thì ở khu anốt nồng độ tăng lên.
ta có:

$$t_+ = \frac{\Delta C_K}{\Delta C_K + \Delta C_A} \qquad t_- = \frac{\Delta C_A}{\Delta C_A + \Delta C_K} \qquad (4.19)$$

b. Phương pháp ranh giới di động:

Cơ sở của phương pháp là sự chuyển dời ranh giới phân chia hai dung dịch có chung một ion dưới tác dụng của điện trường.

Bình đựng hai muối MX và M'X được phân chia bởi “màng ngăn”. Dưới tác dụng của điện trường ion dịch chuyển, màng ngăn chuyển dịch đến vị trí mới.



Hình 4.9: Sơ đồ phương pháp ranh giới di động

$$t_+ = \frac{x.S.F.C}{q} \quad (4.20)$$

với: q là điện lượng đi qua dung dịch
 S : tiết diện bình đo
 C : số đương lượng trong 1 cm³ dung dịch
 x : đoạn chuyển dời.

Câu hỏi và bài tập

- Thế nào là độ dẫn điện riêng, độ dẫn điện đương lượng của dung dịch chất điện phân? Mối quan hệ giữa hai đại lượng đó.
 - Có những ứng dụng quan trọng nào của sự đo độ dẫn điện? Cơ sở của phương pháp chuẩn độ dẫn điện kế là gì?
- Linh độ ion là gì? Cho biết ứng dụng của định luật chuyển động độc lập của ion trong dung dịch.
- Tính độ dẫn điện đương lượng vô cùng loãng của AgIO₃, biết độ dẫn điện đương lượng của NaIO₃, CH₃COONa, CH₃COOAg ở 298K lần lượt là 9,11; 9,10; 10,28 om⁻¹.cm².
- Độ dẫn điện riêng của dung dịch CH₃COOH 0,05N bằng 0,000324 om⁻¹.cm⁻¹. Xác định độ dẫn điện đương lượng, độ phân li, nồng độ ion H⁺ và hằng số phân li K_c của CH₃COOH nếu độ dẫn điện đương lượng của dung dịch axit ở độ loãng vô cùng bằng 347,8 om⁻¹.cm²đlq⁻¹.
- Ở 25°C, khi đo điện trở của dung dịch BaCl₂ ở các nồng độ khác nhau đã thu được kết quả sau:

C (mol/l)	0,0002	0,0005	0,001	0,002
R (Ohm)	27,520	11,160	5680	2905

Xác định độ dẫn điện đương lượng giới hạn của dung dịch BaCl₂. Biết hằng số bình bằng 1,5 cm⁻¹.

- Bình đo độ dẫn điện có điện trở 468 (Ohm) khi bình chứa dung dịch HCl 0,0001M; 1580 (Ohm) khi chứa dung dịch NaCl 0,001M và 1650 (Ohm) khi chứa dung dịch NaNO₃ 0,001M. Biết rằng độ dẫn điện đương lượng của NaNO₃ bằng 121. Bỏ qua sự thay đổi của λ theo nồng độ, hãy tính:
 - Độ dẫn điện riêng của NaNO₃ 0,001M
 - Hằng số bình
 - Độ dẫn điện đương lượng của HNO₃
 - Điện trở của bình đo khi bình chứa HNO₃ 0,001M

7. Khi điện phân dung dịch CuCl_2 0,01N với điện cực graphit thì có 0,3175g Cu bám vào catốt. Độ giảm CuCl_2 ở khu catốt tính theo Cu bằng 0,1905g. Tính t_+ và t_- .
8. ở 298K điện trở của một bình đo độ dẫn điện bằng 220000 Ohm khi bình này chứa nước nguyên chất; bằng 100 Ohm khi chứa dung dịch KCl 0,02M và bằng 102000 Ohm khi chứa dung dịch AgCl bão hoà. Cũng tại nhiệt độ này độ dẫn điện đương lượng của AgCl bằng $126,8 \text{ om}^{-1}\text{cm}^2 \text{ đlg}^{-1}$; của KCl bằng $138,3 \text{ om}^{-1}\text{cm}^2 \text{ đlg}^{-1}$.
9. Dung dịch ZnCl_2 0,15m được điện phân với anốt Zn. Sau khi điện phân ở khu anốt thấy có 0,8907g ZnCl_2 trong 38,6g nước; còn ở khu catốt có 0,6560g ZnCl_2 trong 37g nước. Trên catốt của culông kế bạc có 0,2728g Ag bám vào. Xác định t_+ và t_- .
10. Trong phương pháp ranh giới di động để xác định số tải, người ta sử dụng một ống hình trụ đường kính 1,5 cm và đặt vào hai dung dịch tiếp xúc nhau: dung dịch NiSO_4 0,02N và dung dịch K_2SO_4 . Cho một dòng điện cường độ 0,002A qua ống trong 3 giờ. Hỏi ranh giới tiếp xúc hai dung dịch sẽ dịch chuyển được một đoạn bằng bao nhiêu biết rằng $t_{\text{Ni}^{2+}} = 0,404$.

Chương 5

NHIỆT ĐỘNG HỌC ĐIỆN HOÁ

5.1. Sự xuất hiện thế trên ranh giới phân chia pha

5.1.1. Thế điện hoá.

Khi xét cân bằng trên ranh giới pha có mặt các phân tử tích điện, khái niệm thế điện hoá có ý nghĩa cơ bản. Một cách hình thức, thế điện hoá có thể định nghĩa tương tự thế hoá học.

Đối với các tiểu phân không tích điện ta có:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{P,T, N_j \neq i} \tag{5.1}$$

Đối với các tiểu phân tích điện, ta có:

$$\bar{\mu}_i = \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial N_i} \right)_{P,T, N_j \neq i} \tag{5.2}$$

với $d\bar{G} = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dN_i + F \sum Z_i \phi dN_i$ (5.3)

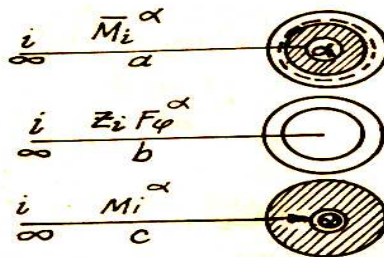
Do đó, thế điện hoá bao gồm một hợp phần hoá học và một hợp phần điện.

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + Z_i F \phi \tag{5.4}$$

Khi xét các hiện tượng trên ranh giới phân chia pha cần thiết nêu ra các đại lượng đó thuộc pha nào, ví dụ đối với pha α thì:

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i + Z_i F \phi \tag{5.5}$$

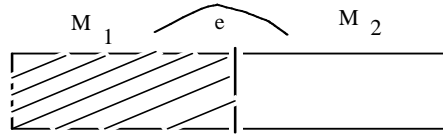
Như vậy, thế điện hoá được xem như là công để chuyển tiểu phân tích điện từ vô cùng trong chân không đến điểm đã cho nằm trong lòng pha. Công này ngoài hợp phần hoá học, còn một hợp phần nữa để thắng các lực điện.



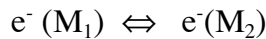
Hình 5.1: Sơ đồ biểu thị thế hóa học và thế điện hóa

5.1.2. Thế tiếp xúc giữa kim loại-kim loại

Cho hai kim loại tiếp xúc nhau, khi xác lập cân bằng trên ranh giới giữa hai kim loại xảy ra sự san bằng thế điện hoá của các electron trong các kim loại M_1 và M_2 .



Hình 5.2: Sự xuất hiện thế tiếp xúc kim loại - kim loại



Điều kiện cân bằng có dạng: $\mu_e(M_1) = \mu_e(M_2)$

$$\text{hay } \mu_e^{M_1} - F\phi^{M_1} = \mu_e^{M_2} - F\phi^{M_2}$$

$$\text{Suy ra } \Delta \phi_{M_1}^{M_2} = \phi^{M_2} - \phi^{M_1} = (\mu_e^{M_2} - \mu_e^{M_1}) / F \quad (5.6)$$

(5.6) là biểu thức thế trên ranh giới kim loại-kim loại, còn gọi là thế tiếp xúc.

5.1.3. Thế khuếch tán.

Khi cho hai dung dịch điện phân của cùng một chất có nồng độ khác nhau tiếp xúc nhau qua màng xốp. Tại ranh giới hai dung dịch xuất hiện một thế khuếch tán ϕ_D mà nguyên nhân là do sự khác nhau về linh độ cation và anion của chất trong quá trình khuếch tán từ nơi có nồng độ cao về nơi có nồng độ thấp.

Thế khuếch tán còn xuất hiện giữa ranh giới hai dung dịch khác nhau có chung nồng độ.

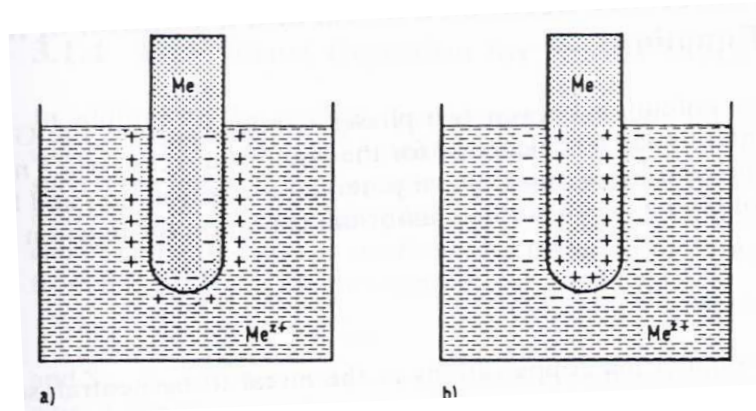
5.1.4. Thế tiếp xúc giữa kim loại - dung dịch

Khi cho kim loại M tiếp xúc với dung dịch chứa ion M^{n+} thì xảy ra quá trình khuếch tán ion M^{n+} từ kim loại vào dung dịch và ngược lại với tốc độ khác nhau:



Nếu tốc độ chuyển M^{n+} từ kim loại vào dung dịch lớn hơn quá trình chuyển M^{n+} từ dung dịch vào kim loại, thì trên bề mặt kim loại sẽ tích điện âm và trên ranh giới pha kim loại - dung dịch hình thành lớp điện kép làm xuất hiện bước nhảy thế ϕ gọi là thế tiếp xúc kim loại - dung dịch.

Trong trường hợp ngược lại thì bề mặt kim loại tích điện dương và trên ranh giới pha cũng xuất hiện thế ϕ .



Hình 5.3: Sự xuất hiện thế tiếp xúc kim loại - dung dịch

Như vậy, trên ranh giới kim loại - dung dịch có tạo bước nhảy thế mà nguyên nhân là do sự chuyển các ion từ pha này sang pha khác với những lượng không tương đương nhau.

Khi cân bằng đạt được, ta có: $\mu_{M^+}^{k.l} = \mu_{M^+}^{d.d}$

hay $\mu_{M^+}^M + Z_+ F \phi^M = \mu_{M^+}^{d.d} + Z_+ F \phi^{d.d}$

Do vậy thế galvani trên ranh giới kim loại-dung dịch tương ứng với muối có dạng:

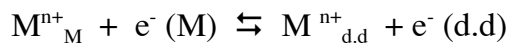
$$\Delta_{d.d}^M \phi = \phi^M - \phi^{d.d} = (\mu_{M^+}^{d.d} - \mu_{M^+}^M) / Z_+ F \quad (5.7)$$

Do $\mu_{M^+}^{d.d} = \mu_{M^+}^{0(d.d)} + RT \ln a_{M^+}$ và $\mu_{M^+}^M = \text{const}$

nên (5.7) trở thành:

$$\Delta_{d.d}^M \phi = \text{const} + RT / Z_+ F \ln a_{M^+} \quad (5.8)$$

Trên thực tế trên ranh giới điện cực dung dịch không chỉ tồn tại cân bằng ion mà cả cân bằng electron.



Quan niệm cân bằng electron (V.N. Novakopski, A.N.Frumkin, B.B.Damaxkin) cho phép đưa ra hàng loạt kết luận lí thú khi giải thích các mạch điện hoá và trong chừng mực nào đó nó tổng quát hơn quan niệm cân bằng ion. Trong thực tế khi xét cân bằng electron trong hệ điện cực trơ -dạng khử-dạng oxi hoá các dạng vật chất trong dung dịch được hình thành với sự tham gia của các electron solvat hoá và các electron của pha kim loại.

5.2. Thế điện cực

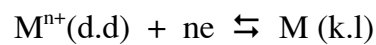
5.2.1. Khái niệm điện cực

Khi ngâm hai vật rắn có khả năng dẫn e^- (vật dẫn loại 1) vào dung dịch chất điện phân, nối hai đầu vật rắn này với dụng cụ đo điện ta thấy trong mạch có xuất hiện dòng điện. Các vật rắn này trong dung dịch điện phân gọi là điện cực.

Vậy: Điện cực là kim loại hay vật dẫn loại 1 nằm tiếp xúc với dung dịch chất điện phân.

5.2.2. Thế điện cực cân bằng-phương trình cơ bản của thế điện cực

Xét hệ điện cực gồm một kim loại M nhúng vào dung dịch chứa ion M^{n+} phương trình phản ứng:



Trong trường hợp tổng quát: $\text{oxy} + ne \rightleftharpoons \text{kh}$; ở đây ôxy và kh là hai dạng oxi hoá hay khử của một chất.

$$\text{Ở trạng thái cân bằng: } \mu_{\text{ox}} - \mu_{\text{kh}} = nF \Delta\varphi \quad (5.9)$$

$\mu_{\text{ox}}, \mu_{\text{kh}}$ là thế hoá học của dạng oxi hoá và khử; $\Delta\varphi$ là thế galvanic xuất hiện ở ranh giới kim loại-dung dịch và gọi là thế điện cực cân bằng.

$$\text{Ta có: } \mu_{\text{ox}} = \mu_{\text{ox}}^0 + RT \ln a_{\text{oxy}}$$

$$\mu_{\text{kh}} = \mu_{\text{kh}}^0 + RT \ln a_{\text{kh}}$$

$$(5.9) \Rightarrow \Delta\varphi = \frac{\mu_{\text{ox}}^0 - \mu_{\text{kh}}^0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{kh}}}$$

$$\text{hay } \Delta\varphi = \Delta\varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{kh}}} \quad (5.10)$$

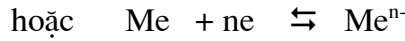
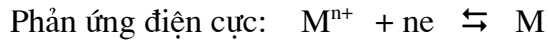
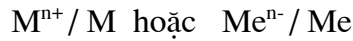
$$(5.10) \text{ thường được viết dưới dạng: } \varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{kh}}} \quad (5.11)$$

Phương trình (5.11) gọi là phương trình Nernst.

5.2.3. Các loại điện cực

Căn cứ vào bản chất hoá học của các dạng oxi hoá và khử của các chất tham gia phản ứng điện cực người ta chia điện cực thành các loại khác nhau.

5.2.3.1. Điện cực loại 1: Đó là một hệ gồm kim loại hoặc á kim đóng vai trò chất khử được nhúng vào dung dịch chứa ion của kim loại hoặc á kim đó.



Phương trình Nernst đối với điện cực kim loại:

$$\varphi_{M^{n+}/M} = \varphi^0_{M^{n+}/M} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \quad (5.12)$$

Phương trình Nernst đối với điện cực á kim:

$$\varphi_{Me/Me^{n-}} = \varphi^0_{Me/Me^{n-}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Me}}{a_{Me^{n-}}} \quad (5.13)$$

Người ta xem hoạt độ ở nhiệt độ đã cho của các chất rắn nguyên chất là không đổi và đưa vào thế tiêu chuẩn. Do đó, phương trình (5.12) và (5.13) được viết lại

$$\varphi_{M^{n+}/M} = \varphi^0_{M^{n+}/M} + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad (5.14)$$

$$\varphi_{Me/Me^{n-}} = \varphi^0_{Me/Me^{n-}} - \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n-}} \quad (5.15)$$

Một số điện cực loại 1:



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



$$\varphi_{Se/Se^{2-}} = \varphi^0_{Se/Se^{2-}} - \frac{RT}{nF} \ln a_{Se^{2-}}$$

5.2.3.2. Điện cực loại 2. Là hệ điện hoá gồm một kim loại được phủ một hợp chất khó tan (muối, oxit hoặc hydroxit) và nhúng vào dung dịch chứa anion của hợp chất khó tan đó.

Điện cực loại hai được biểu diễn như sau: $A^{n-} / MA, M$.



Bởi vậy, dạng oxi hoá ở đây là hợp chất khó tan MA và dạng khử là kim loại M và anion A^n . Thế điện cực loại hai được xác định bởi hoạt độ của các ion kim loại tương ứng a_M , nó có thể biểu diễn qua tích số tan của muối MA và hoạt độ của anion a_{A^-} .

$$a_{M^+} = \frac{Tt}{a_{A^-}}$$

Vậy phương trình Nernst đối với điện cực loại hai:

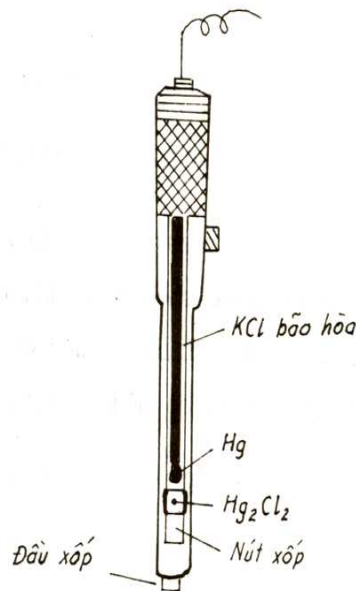
$$\varphi = \varphi^0_M + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^+} = \varphi^0_M + \frac{RT}{nF} \ln Tt - \frac{RT}{nF} \ln a_{A^-}$$

Như vậy, thế của điện cực loại hai được xác định bởi hoạt độ của anion hợp chất khó tan. Thế của điện cực loại hai dễ lặp lại và ổn định, nên điện cực loại hai được sử dụng làm điện cực so sánh.

Một số điện cực loại hai thường sử dụng trong thực tế như: điện cực calomen, điện cực sunfat thủy ngân, điện cực bạc - clorua bạc, điện cực oxit thủy ngân và điện cực antimon.

a. Điện cực calomen: Điện cực calomen gồm điện cực Hg có phủ bột calomen Hg_2Cl_2 và nhúng vào dung dịch KCl : Cl^-/Hg_2Cl_2 , Hg.

KCl đóng vai trò chất điện li, làm tăng độ dẫn điện của dung dịch, làm cho nồng độ anion Cl^- và Hg_2^{2+} ổn định.



Hình 5.4: Điện cực calomen



Phương trình Nernst:

$$\varphi_{\text{Cal}} = \varphi_{\text{cal}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}}^2 \quad (5.18)$$

$$\text{ở } 25^{\circ}\text{C} : \varphi_{\text{Cal}} = 0,2678 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}} \quad (5.19)$$

Điện cực calomen thường được sử dụng với dung dịch KCl bão hoà hoặc 1N hoặc 0,1N.

Phương trình Nernst của điện cực calomen ứng với 3 nồng độ khác nhau trong khoảng nhiệt độ từ 0 - 100°C như sau:

$$\text{- KCl 0,1N} : \varphi_{\text{Cal}} = 0,3337 - 8,75 \cdot 10^{-5} (t - 25) - 3 \cdot 10^{-6} (t - 25)^2$$

$$\text{- KCl 1,0N} : \varphi_{\text{Cal}} = 0,2801 - 2,75 \cdot 10^{-4} (t - 25) - 2,5 \cdot 10^{-6} (t - 25)^2$$

- KCl bão hoà:

$$\varphi_{\text{Cal}} = 0,2412 - 6,61 \cdot 10^{-4} (t - 25) - 1,75 \cdot 10^{-6} (t - 25)^2 - 9,0 \cdot 10^{-10} (t - 25)^3$$

Thường người ta hay sử dụng điện cực calomen bão hoà vì thế khuếch tán giữa dung dịch KCl bão hoà và dung dịch nghiên cứu là không đáng kể.

b. Điện cực thuỷ ngân - sunfat thuỷ ngân.

Điện cực thuỷ ngân-sunfat thuỷ ngân: $\text{SO}_4^{2-} / \text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{Hg}$. Giống như điện cực calomen, ở đây thay calomen bằng Hg_2SO_4 và được nhúng vào dung dịch H_2SO_4 hay K_2SO_4 . Thế của điện cực ở 25°C bằng:

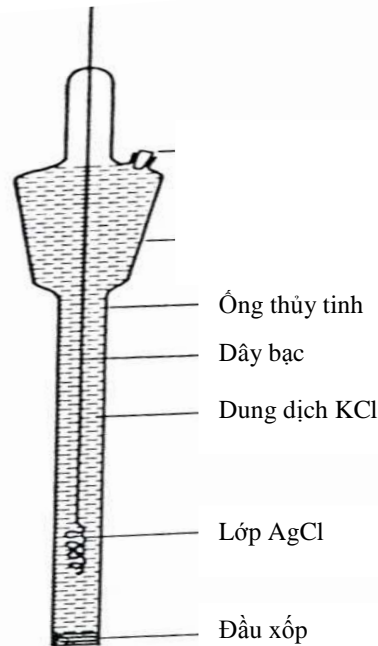
$$\varphi = 0,6156 - 0,2096 \lg a_{\text{SO}_4} \quad (5.20)$$

c. Điện cực bạc-clorua bạc: Ag, AgCl / Cl⁻



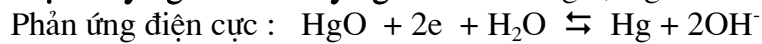
$$\text{Phương trình Nernst: } \varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}} \quad (5.21)$$

$$\text{ở } 25^{\circ}\text{C} : \varphi = 0,2224 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}} \quad (5.22)$$



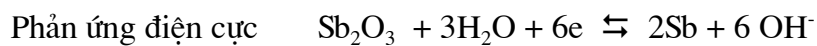
Hình 5.5: Điện cực bạc - clorua bạc

d. Điện cực thủy ngân-oxit thủy ngân: $\text{OH}^- / \text{HgO}, \text{Hg}$



Phương trình Nernst: $\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-}$ (5.23)

e. Điện cực antimon: $\text{OH}^- / \text{Sb}_2\text{O}_3, \text{Sb}$



Phương trình Nernst : $\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-}$ (5.24)

Ta có: $K_w = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} \Rightarrow a_{\text{OH}^-} = K_w / a_{\text{H}^+}$ (K_w : tích ion của H_2O)

(5.24) $\Rightarrow \varphi = \varphi^0 - 0,059 \lg K_w + 0,059 \lg a_{\text{H}^+}$

hay : $\varphi = \varphi^0 - 0,059 \text{pH}$ (5.25)

với $\varphi^0 = \varphi^0 - 0,059 \lg K_w$

Điện cực antimon được sử dụng để đo pH trong dung dịch axit trung bình và trung tính.

5.2.3.3. Điện cực loại 3: là một hệ điện hoá gồm kim loại tiếp xúc với hai muối khó tan có chung anion, được nhúng vào dung dịch chứa cation của muối khó tan thứ hai.

Ví dụ: $\text{Ca}^{2+} / \text{CaCO}_3, \text{PbCO}_3, \text{Pb}$

Phản ứng điện cực: $\text{PbCO}_3 + 2e + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{CaCO}_3$

Khi điện cực làm việc có sự chuyển hoá từ muối có độ tan nhỏ sang muối có độ tan lớn. $T.t(\text{CaCO}_3) \ll T.t(\text{PbCO}_3)$.

Thế điện cực loại 3 phụ thuộc vào hoạt độ của ion Pb^{2+}

$$\varphi = \varphi^0_{\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Pb}^{2+}} \quad (5.26)$$

ion Pb^{2+} liên hệ với ion CO_3^{2-} qua $T(\text{PbCO}_3)$; ion CO_3^{2-} liên hệ với Ca^{2+} qua $T(\text{CaCO}_3)$

$$\varphi = \varphi^0_{\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}} + \frac{RT}{2F} \ln T_{\text{PbCO}_3} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{CO}_3^{2-}}$$

$$\varphi = \varphi^0_{\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}} + \frac{RT}{2F} \ln T_{\text{PbCO}_3} - \frac{RT}{2F} \ln T_{\text{CaCO}_3} + \ln a_{\text{Ca}^{2+}}$$

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ca}^{2+}} \quad (5.27)$$

5.2.3.4. Điện cực khí: Là điện cực cấu tạo bởi kim loại trơ (Pt) tiếp xúc đồng thời với khí và dung dịch chứa ion của khí này.

Một số điện cực khí như hydro, clo, oxi.

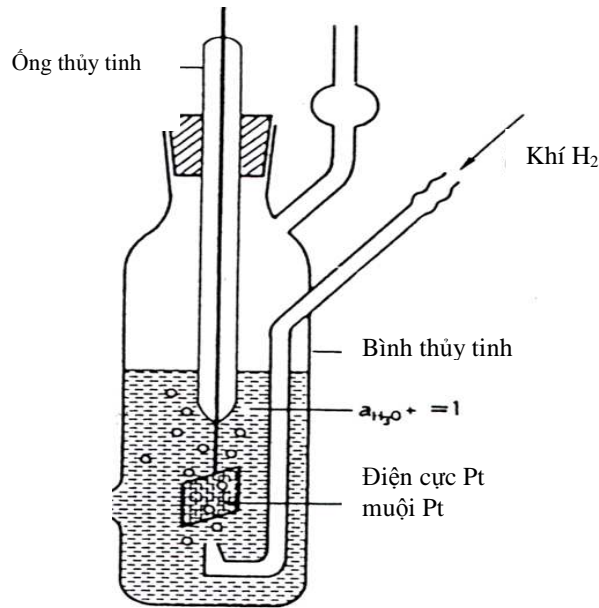
- Điện cực hydro: $\text{H}^+ / \text{H}_2, \text{Pt}$



$$\text{ở } 25^\circ\text{C: } \varphi_{\text{H}^+ / \text{H}_2} = \varphi^0 + 0,0591 \lg \frac{a_{\text{H}^+}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}} \quad (5.28)$$

Theo qui ước $\varphi^0_{\text{H}^+ / \text{H}_2} = 0$, nên:

$$\varphi_{\text{H}^+ / \text{H}_2} = -0,059\text{pH} - 0,059/2 \lg P_{\text{H}_2} \quad (5.29)$$



Hình 5.6: Điện cực khí hydro

- Điện cực oxi, clo: $\text{OH}^-/\text{O}_2, \text{Pt}$ và $\text{Cl}^-/\text{Cl}_2, \text{Pt}$.

5.2.3.5. Điện cực oxi hoá- khử

Điện cực oxi hoá-khử khác với dạng điện cực khác là dạng oxi hoá và khử cùng tồn tại trong dung dịch. Còn kim loại trơ Pt nhúng vào dung dịch chỉ đóng vai trò chất dẫn electron do phản ứng trong dung dịch gây ra (oxh,kh/Pt).

Phản ứng điện cực: $\text{oxh} + ne \rightleftharpoons \text{kh}$

Phương trình Nernst: $\varphi_{\text{oxh/kh}} = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{oxh}}}{a_{\text{kh}}}$

Một số điện cực oxh-kh có tầm quan trọng trong thực tiễn là điện cực quinhydrôn. Quinhydrôn là hỗn hợp đồng phân tử của quinon $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ và hydroquinon $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$.

Phản ứng điện cực: $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2e + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$

Thế điện cực: $\varphi_{\text{Q,HQ}} = \varphi^0_{\text{Q,HQ}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Q}} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{HQ}}}$

hay: $\varphi_{\text{Q,HQ}} = \varphi^0_{\text{Q,HQ}} + \frac{2,302}{2F} RT \lg \frac{a_{\text{Q}}}{a_{\text{HQ}}} + \frac{2,303}{F} RT \lg a_{\text{H}^+}$ (5.30)

$$\text{vì } a_Q = a_{\text{H}^+}, \text{ nên: } \varphi_{\text{Q,HQ}} = \varphi_{\text{Q,HQ}}^0 + \frac{2,303}{F} RT \lg a_{\text{H}^+} \quad (5.31)$$

Điện cực quin hydron được sử dụng để đo pH của dung dịch.

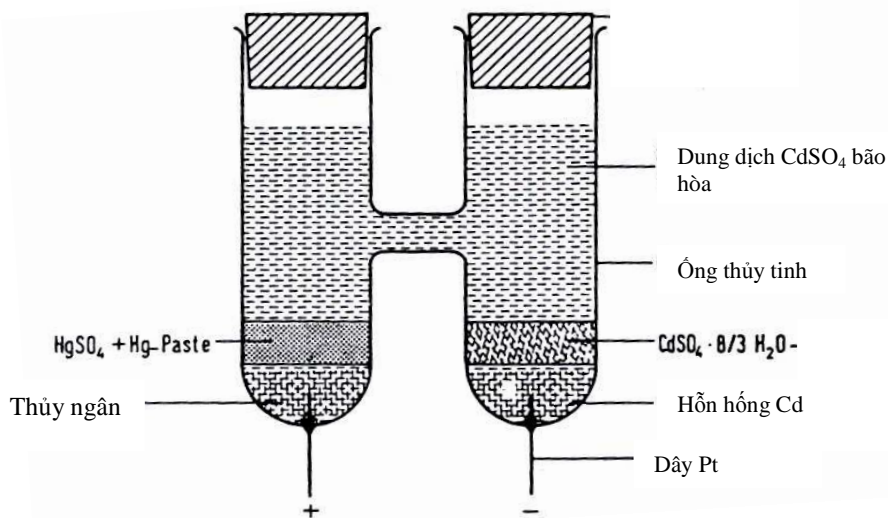
5.2.3.6. Điện cực hỗn hống: Là hệ gồm một hỗn hống của kim loại được nhúng vào dung dịch chứa ion của kim loại đó: $\text{M}^{n+}/\text{M}_m, \text{Hg}$.



Thế điện cực:

$$\varphi_{\text{M}^{n+}/\text{M}_m, \text{Hg}} = \varphi_{\text{M}^{n+}/\text{M}_m, \text{Hg}}^0 + \frac{2,302RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{M}^{n+}}}{a_{\text{M}(\text{Hg})}} \quad (5.32)$$

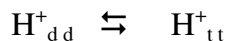
Điện cực hỗn hống được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp và phòng thí nghiệm là điện cực hỗn hống $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}, \text{Hg}$ để làm pin chuẩn Weston, vì có thế ổn định.



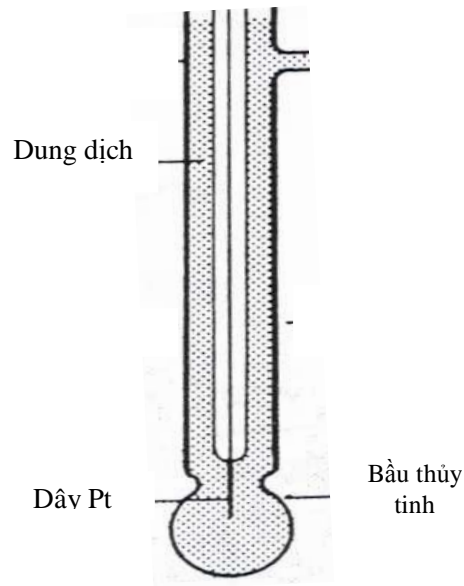
Hình 5.7: Pin chuẩn Weston

5.2.3.7. Điện cực thủy tinh

Điện cực thủy tinh khác với những loại điện cực đã nêu trên, ở đây không có sự trao đổi electron. Phản ứng điện cực là sự trao đổi ion H^+ giữa hai pha dung dịch và thủy tinh.



Sự chuyển ion H^+ từ pha này sang pha khác tương đương với sự chuyển một đơn vị điện tích, nghĩa là giá trị n trong phương trình Nernst bằng 1.



Hình 5.8: Điện cực thủy tinh

$$\text{ở } 25^{\circ}\text{C, thế điện cực: } \varphi_{t,t} = \varphi_{t,t}^0 + 0,059 \lg \frac{a_{H+dd}}{a_{H+tt}} \quad (5.33)$$

Trong thực tế ion kim loại kiềm chứa trong thủy tinh cũng tham gia vào phản ứng trao đổi:



Hằng số trao đổi:

$$K = \frac{a_{H+tt} a_{M+}}{a_{H+} a_{M+tt}}$$

Giả sử rằng loại thủy tinh sử dụng có: $a_{H+tt} + a_{M+tt} = a = \text{const.}$
 Khi đó ta có:

$$\frac{a_{H+}}{a_{H+tt}} = \frac{a_{M+} + Ka_{H+}}{Ka}$$

Thay giá trị này vào (5.33) ta được:

$$\varphi_{t,t} = \varphi_{t,t}^0 + 0,059 \lg \frac{a_{M+} + Ka_{H+}}{Ka}$$

$$\varphi_{t,t} = \varphi_{t,t}^0 - 0,059 \lg Ka + 0,059 \lg (a_{M+} + Ka_{H+})$$

$$\varphi_{t,t} = \varphi_{t,t}^0 + 0,059 \lg(a_{M^{+}} + K a_{H^{+}})$$

Vì $K a_{H^{+}} \gg a_{M^{+}}$ nên: $\varphi_{t,t} = \varphi_{t,t}^0 + 0,059 \lg K + 0,059 \lg a_{M^{+}} + 0,059 \lg a_{H^{+}}$

hay: $\varphi_{t,t} = \text{const} + 0,059 \lg a_{H^{+}}$

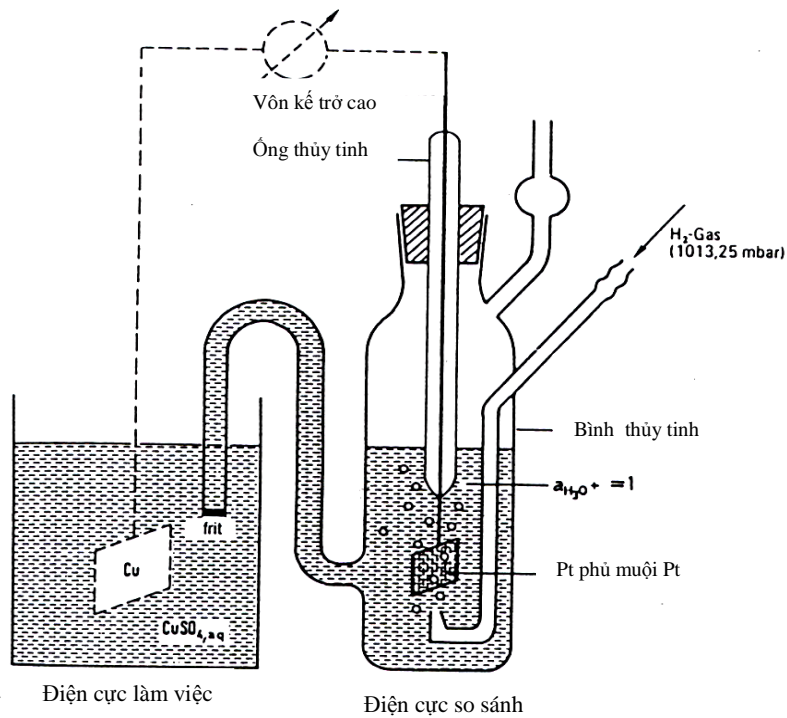
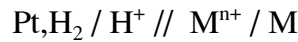
$$\varphi_{t,t} = \text{const} - 0,059 \text{ pH} \tag{5.34}$$

Trong thực tế người ta sử dụng điện cực thủy tinh để xác định pH của dung dịch.

5.2.4. Phương pháp xác định thế điện cực

Giá trị tuyệt đối của thế điện cực φ không xác định được bằng thực nghiệm. Trong thực tế, người ta đo sức điện động E của nguyên tố ganvani (Hiệu thế giữa hai điện cực) được tạo ra bởi điện cực cần xác định và điện cực so sánh đã biết trước, và từ đó ta tính được thế điện cực cần xác định.

Nếu sử dụng điện cực hydro tiêu chuẩn làm điện cực so sánh và chấp nhận thế chuẩn của nó bằng không, thì người ta lập mạch điện hoá sau:



Hình 5.9: Sơ đồ mạch đo thế điện cực

Sức điện động E sẽ bằng: $E = \varphi_{M^{+} / M} - \varphi_{H^{+} / H_2}^0$

Như vậy: - Dấu của thế điện cực là dương nếu $E > 0$

- Dấu của thế điện cực là âm nếu $E < 0$

Nếu sử dụng các điện cực khác làm điện cực so sánh như điện cực calomen, bạc-clorua bạc . . . thì ta đo thế điện cực bằng cách lập một hệ điện hoá gồm điện cực nghiên cứu và điện cực so sánh. Nối điện cực so sánh với đầu âm của máy đo sức điện động và điện cực nghiên cứu với đầu dương của máy đo sức điện động.

Sức điện động $E = \varphi_+ - \varphi_-$, E có thể > 0 hoặc < 0 .

Khi xác định thế với điện cực so sánh nào thì ta phải chỉ rõ điện cực so sánh.

Để đo sức điện động E người ta có thể dùng phương pháp xung đối hay còn gọi là phương pháp Poggendorff như sau:

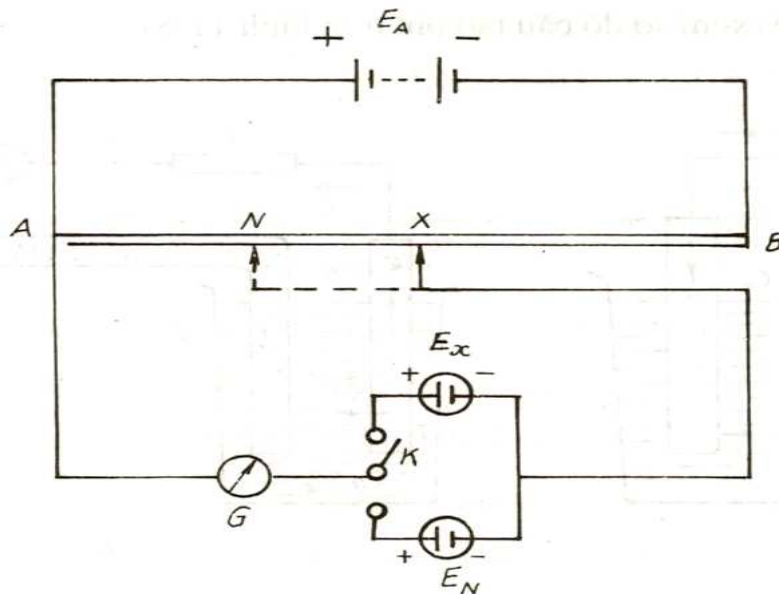
- Đưa khoá K vào vị trí 1, điều chỉnh con chạy C trên dây AB đến vị trí C nào đó sao cho kim điện kế G chỉ số 0.

Ta có:
$$\frac{E_x}{E} = \frac{AX}{AB}$$

- Đưa khoá K vào vị trí 2, điều chỉnh con chạy đến vị trí C' nào đó sao cho G chỉ số 0.

Ta có:
$$\frac{E_N}{E} = \frac{AN}{AB}$$

$\Rightarrow E_x = E_N \cdot \frac{AX}{AN}$ (E_N là sức điện động của pin chuẩn đã biết).



Hình 5.10: Sơ đồ đo sức điện động

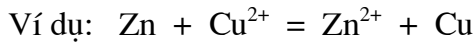
Ngoài ra để đo sức điện động người ta sử dụng von kế có điện trở nội $R > 10^{12} \Omega$.

Bảng 5.1: Thế điện cực chuẩn của một số quá trình điện cực trong môi trường nước ở 25°C

Điện cực	Phản ứng điện cực	ϕ^0 (V)
Li ⁺ /Li	Li ⁺ + e = Li	-3,045
K ⁺ /K	K ⁺ + e = K	-2,925
Ba ²⁺ /Ba	Ba ²⁺ + 2e = Ba	-2,900
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2e = Ca	-2,870
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2e = Mg	-2,363
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e = Al	-1,660
Ti ²⁺ /Ti	Ti ²⁺ + 2e = Ti	-1,630
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2e = Mn	-1,180
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e = Zn	-0,763
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e = Fe	-0,440
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2e = Cd	-0,403
Cu ₂ O/Cu	Cu ₂ O + 2e + H ₂ O = 2Cu + 2OH ⁻	-0,358
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e = Ni	-0,250
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e = Pb	-0,126
H ⁺ /H ₂	H ⁺ + e = 1/2H ₂	0,000
Cu ²⁺ /Cu ⁺	Cu ²⁺ + e = Cu ⁺	0,153
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e = Cu	0,337
O ₂ /OH ⁻	O ₂ + 4e + 2H ₂ O = 4OH ⁻	0,401
Cu ⁺ /Cu	Cu ⁺ + e = Cu	0,521
I ₂ (r)/I ⁻	I ₂ (r) + 2e = 2I ⁻	0,536
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	Fe ³⁺ + e = Fe ²⁺	0,771
Hg ₂ ²⁺ /Hg	Hg ₂ ²⁺ + 2e = 2Hg	0,789
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e = Ag	0,799
Br ₂ (l)/Br ⁻	Br ₂ (l) + 2e = 2Br ⁻	1,065
O ₂ /2H ₂ O	O ₂ + 4H ⁺ + 4e = 2H ₂ O	1,229
Cl ₂ /Cl ⁻	Cl ₂ (k) + 2e = 2Cl ⁻	1,360
MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e = Mn ²⁺ + 4H ₂ O	1,507
F ₂ /F ⁻	F ₂ + 2e = 2F ⁻	2,870

Một số không ít những giá trị thế điện cực chuẩn trong bảng này thu được trên cơ sở tính toán nhiệt động lực học dựa vào những dữ kiện nhiệt hoá học, ví dụ những giá trị điện thế của các kim loại kiềm hoặc kiềm thổ là những kim loại có phản ứng mãnh liệt với nước.

Theo hệ thống dấu đã được chấp nhận cho thế điện cực, điện thế càng âm thì khả năng chuyển từ dạng khử sang dạng oxi hoá càng mạnh và ngược lại điện thế càng dương thì khả năng chuyển từ dạng oxi hoá sang dạng khử càng mạnh. Như vậy, kim loại có thế âm hơn có thể dùng làm chất khử đối với cation có thế dương hơn.



Nhờ bảng thế điện cực tiêu chuẩn chúng ta có thể dễ dàng thành lập các phương trình phản ứng hoá học khác nhau, giải quyết vấn đề chiều của những phản ứng này và tính hoàn toàn của phản ứng.

Tuy nhiên, bảng thế điện cực chuẩn chỉ cho thông tin về khả năng của các quá trình này; trong các điều kiện thực, có lúc nào đó những quá trình này có thể không quan sát được do chúng xảy ra với tốc độ rất bé.

5.3. Nhiệt động học về nguyên tố galvanic

5.3.1. Nguyên tố galvanic

Nguyên tố galvanic hay nguyên tố điện hoá còn được gọi là nguồn điện hoá học (pin) là một hệ điện hoá cho phép biến đổi năng lượng hoá học trên điện cực thành năng lượng điện.

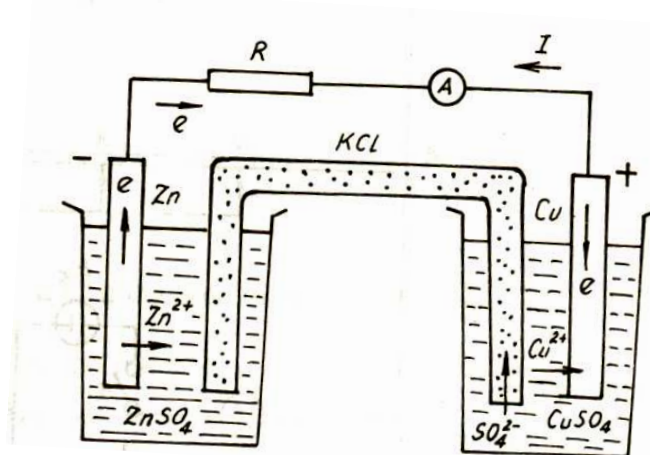
Về cấu tạo nguyên tố galvanic gồm hai điện cực bằng kim loại nhúng vào dung dịch điện phân. Trong nguyên tố galvanic điện cực nào có thế cân bằng âm hơn (ít dương hơn) sẽ là cực âm của nguyên tố. Điện cực nào có thế cân bằng dương hơn (ít âm hơn) sẽ là cực dương của nguyên tố.

Electron sẽ chuyển từ cực âm sang cực dương qua dây dẫn kim loại. Kết quả của hai phản ứng điện hoá trên hai điện cực cho ta dòng điện chạy trên dây dẫn kim loại.

Ví dụ điển hình cho nguyên tố điện hoá là nguyên tố Daniel - Jakobi:

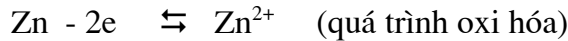


Điện cực Zn là điện cực âm của nguyên tố, vì thế tiêu chuẩn của Zn âm hơn của Cu ($\varphi_{Zn}^0 = -0,763V$; $\varphi_{Cu}^0 = +0,340V$).

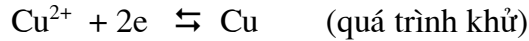


Hình 5.11: Sơ đồ pin điện hóa Daniel - Jakobi

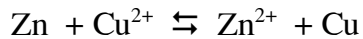
Trên điện cực Zn có phản ứng hoà tan Zn:



Trên điện cực Cu có phản ứng:



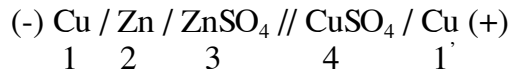
Phản ứng chung của hai phản ứng điện cực của nguyên tố galvanic:



5.3.2. Cơ chế xuất hiện sức điện động của nguyên tố galvanic

Xét trường hợp của nguyên tố Daniel-Jakobi, sức điện động E là hiệu thế giữa điện cực Cu và dây dẫn bằng Cu nối với cực Zn.

Sơ đồ của nguyên tố Daniel-Jakobi được viết như sau:



$$E = \varphi_1 - \varphi_1 = (\varphi_1 - \varphi_4) + (\varphi_4 - \varphi_3) + (\varphi_3 - \varphi_2) + (\varphi_2 - \varphi_1)$$

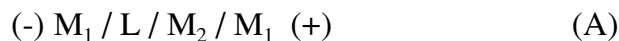
Như vậy, sức điện động E chính là tổng các bước nhảy thế ở ranh giới pha. Nếu bỏ qua bước nhảy thế ở ranh giới hai pha lỏng, thì E bằng tổng ba bước nhảy thế:

$$E = \varphi_1 - \varphi_1 = (\varphi_1 - \varphi_4) + (\varphi_3 - \varphi_2) + (\varphi_2 - \varphi_1)$$

$$\text{hay } E = \varphi_1 - \varphi_1 = \Delta_4^1 \varphi + \Delta_3^2 \varphi + \Delta_1^2 \varphi \quad (5.35)$$

Những đại lượng $\Delta\varphi$ gọi là thế galvanic. Thế galvanic không xác định được bằng thực nghiệm, do đó để đo E của một nguyên tố, người ta phải sử dụng một loại điện cực so sánh mà giá trị thế của nó được chấp nhận theo một quy ước nào đó.

Giả sử xác định sức điện động E của nguyên tố:



bằng cách sử dụng điện cực so sánh M_0 , ta lập được hai mạch nguyên tố sau:



$$\text{Đối với nguyên tố (B) ta có: } E_1 = \Delta_{\text{M}_1}^{\text{M}_0} \varphi + \Delta_{\text{L}}^{\text{M}_1} \varphi + \Delta_{\text{M}_0}^{\text{L}} \varphi$$

$$\text{Đối với nguyên tố (C) ta có: } E_2 = \Delta_{\text{M}_2}^{\text{M}_0} \varphi + \Delta_{\text{L}}^{\text{M}_2} \varphi + \Delta_{\text{M}_0}^{\text{L}} \varphi$$

Giả thiết $E_2 > E_1$:

$$E_2 - E_1 = \Delta_{M_2}^{M_0} \varphi + \Delta_L^{M_2} \varphi + \Delta_{M_0}^L \varphi - \Delta_{M_1}^{M_0} \varphi - \Delta_L^{M_1} \varphi - \Delta_{M_0}^L \varphi$$

$$\text{Vì } \Delta_{M_2}^{M_0} \varphi - \Delta_{M_1}^{M_0} \varphi = \Delta_{M_2}^{M_0} \varphi - \Delta_{M_0}^{M_1} \varphi = \Delta_{M_2}^{M_1} \varphi$$

$$\text{Nên } E_2 - E_1 = \Delta_L^{M_2} \varphi + \Delta_{M_1}^L \varphi + \Delta_{M_2}^{M_1} \varphi$$

Biểu thức này là sức điện động của nguyên tố (A), do vậy:

$$E = E_2 - E_1 = \Delta_{M_2}^{M_1} \varphi + \Delta_L^{M_2} \varphi + \Delta_{M_1}^L \varphi \quad (5.36)$$

Biểu thức (5.36) chứng tỏ sức điện động E của nguyên tố điện hoá bằng hiệu giữa các thế điện riêng φ_2 và φ_1 . Vì $\varphi_2 > \varphi_1$ nên φ_2 là thế của điện cực dương, còn φ_1 là thế của điện cực âm.

Trong trường hợp chung ta có: $E = \varphi_+ - \varphi_-$.

5.3.3. Quan hệ giữa sức điện động với các đại lượng nhiệt động

Nguyên tố galvanic là nguyên tố điện hoá làm việc thuận nghịch, khi đó công điện mà hệ thực hiện được cho bên ngoài là công cực đại $A' = A'_{\max}$.

Nếu hệ điện hoá tiến hành ở T, P = const, thì theo nguyên lí 2 của nhiệt động học, độ giảm thế đẳng áp sẽ bằng công cực đại A'_{\max}

$$\Delta G = -A'_{\max} = -nFE \quad (5.37)$$

Ta có phương trình Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta G = \Delta H + T \left[\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right]_P$$

$$\text{hay : } E = - \frac{\Delta H}{nF} + T \frac{dE}{dT} \quad (5.38)$$

Đại lượng dE/dT là hệ số nhiệt độ của sức điện động

$$\text{Vì } d(\Delta G)/dT = -\Delta S \text{ nên } dE/dT = \Delta S/nF \quad (5.39)$$

Biểu thức (5.39) cho thấy, hệ số nhiệt độ của sức điện động đặc trưng cho biến thiên entropi ΔS của phản ứng tiến hành trong nguyên tố galvanic.

5.3.4. Các yếu tố ảnh hưởng đến sức điện động

5.3.4.1. Ảnh hưởng của nồng độ

Xét nguyên tố galvanic: $(-) M_1 / M_1^{n+} // M_2^{n+} / M_2 (+)$

Ở anốt: $M_1 - ne \rightleftharpoons M_1^{n+}$

Ở catốt: $M_2^{n+} + ne \rightleftharpoons M_2$

$M_1 + M_2^{n+} \rightleftharpoons M_1^{n+} + M_2$

$$K = \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]}$$

Ta có $A' = -nFE$

Mà $A' = -\Delta G = RT \ln K - RT \ln \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]}$

Suy ra: $E = \frac{RT}{nF} \ln K - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]}$

Ta có $E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K$

Do đó $E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]}$ (5.40)

Xét cụ thể phản ứng: $Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu + Zn^{2+}$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

5.3.4.2. Ảnh hưởng của áp suất

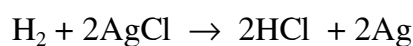
Áp suất có ảnh hưởng đến sức điện động của nguyên tố galvanic có các điện cực khí tham gia.

Từ nhiệt động học ta có: $(\frac{\partial \Delta G}{\partial P})_T = \Delta V$

Ta lại có: $\Delta G = -nFE$

Suy ra: $(\frac{\partial E}{\partial P})_T = -\Delta V/nF$ (5.41)

Xét ảnh hưởng của áp suất hydro đến phản ứng:



Bỏ qua sự biến thiên thể tích của tương lỏng và rắn, thì $\Delta V = -RT/P$ (vì thể tích của hệ giảm). Thay giá trị ΔV vào (5.36) ta có:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T = + \frac{RT}{2F} \cdot \frac{1}{P} \quad (5.42)$$

Lấy tích phân (4.52) ta được:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln P_{H_2} \quad (5.43)$$

5.3.4.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Từ biểu thức (5.38) ta có : $E = - \frac{\Delta H}{nF} + T \frac{dE}{dT}$

Biểu thức này cho thấy sự phụ thuộc của E vào nhiệt độ. Cũng có thể viết (5.38) dưới dạng:

$$E = - \frac{\Delta H}{nF} + T \frac{\Delta S}{nF} \quad (5.44)$$

5.4. Các loại pin

Trên cơ sở của các phản ứng oxi hoá-khử và sự chênh lệch về năng lượng khi chuyển từ dạng tồn tại này sang dạng tồn tại khác, người ta đã xây dựng các loại pin (nguồn điện hoá) khác nhau.

5.4.1. Các qui ước trong pin

- Trong pin điện cực nào có thế dương hơn đóng vai trò điện cực dương (gọi là điện cực catôt) ; trên điện cực dương xảy ra quá trình khử. Điện cực nào có thế âm hơn đóng vai trò điện cực âm (gọi là anôt) ; trên điện cực âm xảy ra quá trình oxi hóa.

- Điện cực (-) được đặt bên phía tay trái và điện cực dương đặt bên phía tay phải của pin điện hóa.

- Sức điện động của pin điện hóa bằng thế điện cực dương trừ thế điện cực âm :

$$E = \Phi_{(+)} - \Phi_{(-)}$$

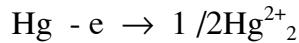
- Khi pin hoạt động thì dòng electron chuyển từ điện cực âm sang điện cực dương và dòng điện chuyển từ điện cực dương sang điện cực âm.

5.4.2. Pin vật lí

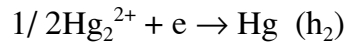
5.4.2.1. Pin trọng lực: Pin trọng lực gồm hai điện cực lỏng của cùng một kim loại có chiều cao khác nhau và được nhúng vào dung dịch muối của cation kim loại đó.

Ví dụ pin trọng lực Hg: $(-) \text{Hg} / \text{Hg}_2\text{A}_2 / \text{Hg} (+)$
 $h_1 \qquad h_2 \qquad (h_1 > h_2)$

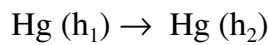
Điện cực có chiều cao h_1 có năng lượng tự do lớn, nên bị hoà tan để tạo ion Hg_2^{2+} :



và



Phản ứng chung của pin là sự chuyển Hg từ điện cực cao hơn sang điện cực thấp hơn



Quá trình này xảy ra cho đến khi chiều cao của hai điện cực bằng nhau.

Như vậy, trong pin trọng lực năng lượng cơ học do sự khác nhau về trọng lực của điện cực được chuyển thành năng lượng điện. Sức điện động của pin trọng lực phụ thuộc vào sự khác nhau về chiều cao của hai điện cực, (h_1-h_2) càng lớn thì E càng lớn.

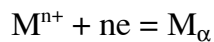
Sức điện động của pin trọng lực thường bé, $\Delta h = 100\text{cm}$, $E \sim 2 \cdot 10^{-5} \text{ V}$.

5.4.2.2. Pin thù hình: Là pin gồm hai điện cực của cùng một kim loại nhưng có thù hình khác nhau (M_α, M_β) được nhúng vào dung dịch hoặc muối nóng chảy của hợp chất dẫn điện ion của kim loại đó. ở nhiệt độ xác định, chỉ một dạng thù hình của kim loại là bền vững, còn dạng thù hình khác nằm ở trạng thái bán bền vững.

Điện cực kim loại bán bền vững (M_β) có năng lượng tự do lớn, nên đóng vai trò điện cực âm của pin và bị hoà tan để tạo ion:



Điện cực kim loại bền vững (M_α) là cực dương của pin:



Quá trình chung của pin là: $M_\beta \rightarrow M_\alpha$

Từ sự thay đổi năng lượng tự do ứng với sự thay đổi thù hình, người ta có thể tính sức điện động E của pin và ngược lại.

Pin thù hình cũng có thể được tạo ra trong trường hợp hai điện cực có kích thước tinh thể khác nhau hoặc có ứng suất nội khác nhau.

Điện cực có kích thước hạt nhỏ hay ứng suất nội lớn đóng vai trò cực âm của pin và ngược lại.

Sức điện động của pin thù hình thường nhỏ.

5.4.3. Pin hoá học

5.4.3.1. Pin hoá học đơn giản: Pin hoá học đơn giản là hệ điện hoá trong đó điện cực thứ nhất thuận nghịch với cation của chất điện li, còn điện cực thứ hai thuận nghịch với anion.

Một số pin hoá học đơn giản:

- Pin hydro - oxi: $M, H_2 / H_2O / O_2, M$

Các phản ứng điện cực: $H_2 - 2e \rightleftharpoons 2H^+$

$1/2 O_2 + 2e + H_2O \rightleftharpoons 2OH^-$

Phản ứng chung: $H_2 + 1/2 O_2 \rightleftharpoons H_2O$

$$\text{Sức điện động } E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2} \quad (5.45)$$

$$\text{Ở } 25^\circ C \quad E = 1,24 + 0,03 \lg P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2} \quad (5.46)$$

Pin hydro-oxi được gọi là pin nhiên liệu, năng lượng điện được hình thành từ năng lượng hoá học của phản ứng giữa hydro và oxi.

Vì H_2O có độ dẫn điện kém, do đó người ta thay H_2O bằng dung dịch KOH hoặc NaOH 27%:

$M, H_2 / KOH / O_2, M$

Ngày nay pin nhiên liệu $H_2 - O_2$ là một hướng nghiên cứu được các nhà khoa học quan tâm, vì nó không gây ô nhiễm môi trường.

- Pin chuẩn Weston: $Cd, Hg / CdSO_4 / Hg_2SO_4, Hg$

Phản ứng điện cực: $Cd - 2e \rightleftharpoons Cd^{2+}$

$Hg_2SO_4 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + SO_4^{2-}$

$$\text{Sức điện động } E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{Cd^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}} = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\pm CdSO_4} \quad (5.47)$$

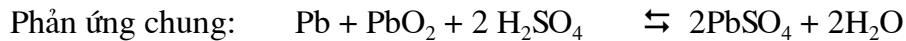
Pin chuẩn Weston có E ổn định và hệ số nhiệt độ nhỏ, nên được sử dụng làm pin chuẩn để đo sức điện động trong phương pháp bổ chính Poggendorff.

-Ắc qui chì: (-) Pb, $PbSO_4 / H_2SO_4 / PbO_2, Pb$ (+)

Phản ứng điện cực:

$Pb - 2e + SO_4^{2-} \rightleftharpoons PbSO_4$

$PbO_2 + 2e + 4H^+ + SO_4^{2-} \rightleftharpoons PbSO_4 + H_2O$



$$\text{Sức điện động } E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^4 a_{\text{SO}_4}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{SO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (5.48)$$

$$\text{hay } E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (5.49)$$

$$\text{ở } 25^\circ\text{C} : E = 2,04 + 0,059 \lg \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (5.50)$$

Ắc qui chì là nguồn điện thứ cấp, có thể phóng nạp nhiều lần.

Ngoài ắc qui chì ta còn có một số ắc qui khác như ắc qui sắt - niken, niken - cadmi, bạc - kẽm.

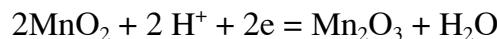
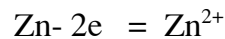
5.4.3.2. Pin hoá học phức tạp

Một số pin hoá học phức tạp điển hình như pin Daniel-Jakobi và pin Leclanché.

- Pin Daniel-Jakobi: (-) Zn / ZnSO₄ // CuSO₄ / Cu (+)

- Pin Leclanché: (-) Zn / ZnCl₂, NH₄Cl / MnO₂, C (+)

Phản ứng điện cực:



Phản ứng chung của pin:



Pin Leclanché còn gọi là pin khô, không có khả năng dùng lại bằng cách tái nạp điện.

5.4.4. Pin nồng độ

Pin nồng độ là hệ điện hoá gồm hai điện cực giống nhau về bản chất song khác nhau về hoạt độ của một hay nhiều chất tham gia phản ứng điện cực. Điện năng của hệ là sự sang bằng nồng độ của các chất khi pin hoạt động.

Pin nồng độ gồm hai loại: pin nồng độ có tải và pin nồng độ không tải.

5.4.4.1. Pin nồng độ không tải: Gồm 3 loại:

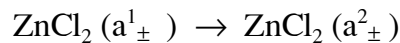
a. Hệ điện hoá có hai điện cực giống nhau nhúng vào hai dung dịch giống nhau về bản chất nhưng khác nhau về nồng độ; hai điện cực này không trực tiếp tiếp xúc với nhau.

Ví dụ: (-) Zn / ZnCl₂ (a_±²) / Hg₂Cl₂, Hg, Hg₂Cl₂ / ZnCl₂ (a_±¹) / Zn (+)

Phản ứng ở điện cực : (-): Zn + Hg₂Cl₂ = ZnCl₂ (a_±²) + 2Hg

(+): ZnCl₂ (a_±¹) + 2Hg = Zn + Hg₂Cl₂

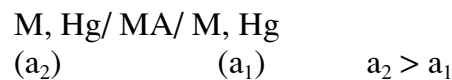
Phản ứng chung xảy ra trong pin:



Điện năng thu được là do sự san bằng nồng độ ZnCl₂.

Sức điện động: $E = E_- - E_+ = (3/2) \cdot 0,059 \lg(a_{\pm}^1 / a_{\pm}^2)$ (5.51)

b. Hệ điện hoá có hai điện cực hỗn hống cùng bản chất song khác nhau về nồng độ và được tiếp xúc với một dung dịch điện phân.



Ví dụ: (-) Cd, Hg / CdSO₄ / Cd, Hg (+)

Phản ứng điện cực: (-) Cd (a₂) - 2e = Cd²⁺ (a₁)

(+) Cd²⁺ + 2e = Cd (a₁)

Phản ứng chung: Cd (a₂) → Cd (a₁)

Sức điện động: $E = 0,059/2 \lg a_2/a_1$ (5.52)

c. Hệ điện hoá với hai điện cực khí cùng bản chất nhưng khác nhau về áp suất khí trên điện cực, tiếp xúc với một dung dịch điện phân.

Ví dụ: Pt, H₂ / HCl / H₂, Pt
(P₁) (P₂)

Phản ứng điện cực:

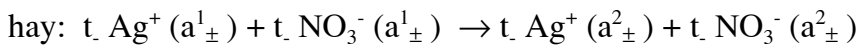
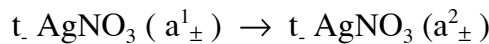
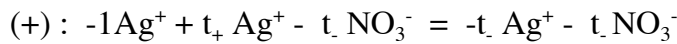
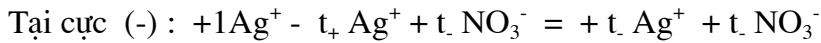
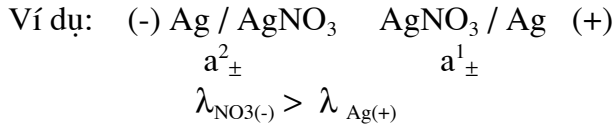
(-) H₂ (P₂) - 2e = 2H⁺

(+) 2H⁺ + 2e = H₂ (P₁)

Phản ứng chung: H₂ (P₂) → H₂ (P₁)

$$\text{Sức điện động } E = (0,059/2)\lg (P_2/P_1) \quad (5.53)$$

5.4.4.2. Pin nồng độ có tải: Là hệ điện hoá gồm hai điện cực giống nhau được nhúng vào hai dung dịch cùng bản chất nhưng khác nhau về nồng độ. Hai dung dịch này tiếp xúc nhau qua màng xốp để hạn chế sự pha trộn. Tại ranh giới hai dung dịch xuất hiện thế khuếch tán ϕ_D do sự khác nhau về linh độ cation và anion của chất điện phân trong quá trình khuếch tán từ nơi có nồng độ cao về nơi có nồng độ thấp.



$$\text{Sức điện động } E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+(a1+)}^{t-} a_{\text{NO}_3^-(a1-)}^{t-}}{a_{\text{Ag}^+(a2+)}^{t-} a_{\text{NO}_3^-(a2-)}^{t-}} \quad (5.54)$$

vì $E^0 = 0$ do hai điện cực giống nhau nối ngược chiều nhau, nên:

$$E = t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{a_+^1 a_-^1}{a_+^2 a_-^2} \quad (5.55)$$

$$\text{hay } E = 2t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm}^1}{a_{\pm}^2} \quad (5.56)$$

5.5. Ứng dụng của phép đo sức điện động

5.5.1. Xác định hệ số hoạt độ ion trung bình

Hệ số hoạt độ ion trung bình của chất điện phân được xác định chính xác bằng phương pháp đo sức điện động của mạch hoá học không tải.



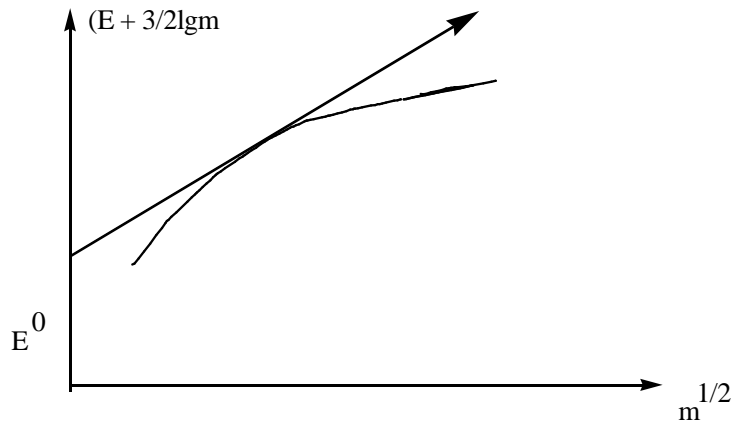
$$E = E_0 - 3/2 \cdot 0,059 \lg a_{\pm \text{ZnCl}_2}$$

$$E = E_0 - \frac{3}{2} \cdot 0,059 \lg \gamma_{\pm} \cdot m \cdot v_{\pm} \quad (v_{\pm} = v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-})$$

$$\text{Hay } E + \frac{3}{2} \cdot 0,059 \lg m \cdot v_{\pm} = E_0 - \frac{3}{2} \cdot 0,059 \lg \gamma_{\pm} \quad (5.57)$$

Phương trình (5.57) cho thấy tại một giá trị m có hai đại lượng E_0 và γ_{\pm} chưa biết. Ta xác định E_0 bằng cách vẽ đồ thị $(E + \frac{3}{2} \cdot 0,059 \lg m \cdot v_{\pm}) - \sqrt{m}$.
(vì sự phụ thuộc của $\lg \gamma_{\pm}$ vào \sqrt{m} là đường thẳng)

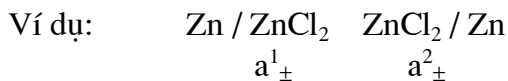
Ngoại suy phân tuyến tính của đồ thị tới $m = 0$, nó cắt trục tung tại đại lượng E_0 , vì khi $m = 0$ thì $\gamma_{\pm} = 1$ suy ra $\lg \gamma_{\pm} = 0$.



Biết E_0 và E tại m nào đó, ta xác định γ_{\pm} theo (5.57).

5.5.2. Xác định số tải

Để xác định số tải người ta xác định sức điện động của pin nồng độ có tải.



$$E = t_- \frac{3RT}{2F} \ln \frac{a_{\pm}^2}{a_{\pm}^1} \quad (5.58)$$

$$t_+ = (1 - t_-)$$

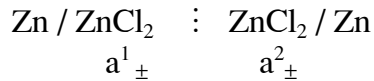
Nếu như hoạt độ của các chất chưa biết thì để xác định số tải người ta tiến hành đo E của pin không tải và có tải như sau:

- Pin nồng độ không tải:



$$\text{Ta có : } E_1 = 3/2 \cdot \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\pm}^2}{a_{\pm}^1} \quad (\text{a})$$

- Pin nồng độ có tải :



$$\text{Ta có: } E_2 = t \cdot 3/2 \cdot \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\pm}^2}{a_{\pm}^1} \quad (\text{b})$$

Từ (a) và (b) suy ra

$$E_2 / E_1 = t \quad (5.58)$$

5.5.3. Xác định pH của dung dịch

Nguyên tắc của phép đo là lập một nguyên tố galvanic gồm một điện cực so sánh (thường là điện cực calomen) và một điện cực có thế phụ thuộc vào pH của dung dịch được gọi là điện cực chỉ thị (thường là điện cực hiđro, điện cực quinhiđron hay điện cực thủy tinh).

a- Điện cực chỉ thị là điện cực hiđro

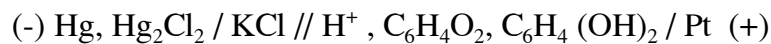


$$E = \varphi_{\text{Cal}} + 0,059\text{pH} \quad (5.59)$$

$$\text{pH} = 1/0,059 \cdot (E - \varphi_{\text{Cal}}) \quad (5.60)$$

Khoảng đo pH từ 1- 8

b- Điện cực chỉ thị là điện cực quinhiđron

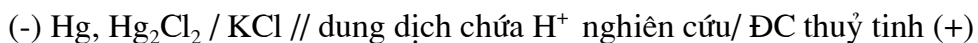


$$E = \varphi_{\text{QH}}^0 - 0,059\text{pH} - \varphi_{\text{Cal}}$$

$$\text{pH} = (\varphi_{\text{QH}}^0 - \varphi_{\text{Cal}} - E) / 0,059 \quad (5.61)$$

Giới hạn pH từ 1- 8 và dung dịch nghiên cứu không chứa chất oxi hoá hoặc khử.

c- Điện cực chỉ thị là điện cực thủy tinh.



$$E = \varphi_{t,t} - \varphi_{\text{Cal}} = \varphi_{t,t}^0 - 0,059\text{pH} - \varphi_{\text{Cal}}$$

$$\text{pH} = (\varphi_{t,t}^0 - \varphi_{\text{Cal}} - E) / 0,059 \quad (5.62)$$

Giá trị pH có thể đo được đến 12.

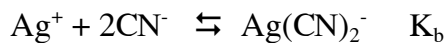
Hiện nay người ta sử dụng các máy đo pH với điện cực chỉ thị là điện cực thủy tinh và máy đã được chuẩn hoá sao cho có thể đọc trực tiếp giá trị pH trên màn hình.

5.5.4. Xác định hằng số bền của phức chất

Ví dụ hằng số bền của phức chất $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$

Lập nguyên tố điện hoá: (-) $\text{Ag} / \text{Ag}(\text{CN})_2^-$, $\text{KCN} // \text{AgNO}_3 / \text{Ag}$ (+)

- Ở cực âm: $\text{Ag} - e \rightleftharpoons \text{Ag}^+ \quad \varphi_1$



$$\varphi_1 = \varphi_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}$$

$$\text{Mà } K_b = \frac{a_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-}}{a_{\text{Ag}^+} a_{\text{CN}^-}^2} \Rightarrow a_{\text{Ag}^+} = \frac{a_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-}}{a_{\text{CN}^-}^2 K_b}$$

$$\Rightarrow \varphi_1 = \varphi_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-} - \frac{RT}{F} \ln K_b \cdot a_{\text{CN}^-}^2$$

$$\varphi_1 = \varphi_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-} - \frac{RT}{F} \ln K_b - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{CN}^-}^2$$

- Ở cực dương: $\text{Ag}^+ + e = \text{Ag} \quad \varphi_2$

$$\varphi_2 = \varphi_{\text{Ag} / \text{Ag}^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}$$

Sức điện động:

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 = \varphi_{\text{Ag} / \text{Ag}^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} - (\varphi_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-} - \frac{RT}{F} \ln K_b - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{CN}^-}^2)$$

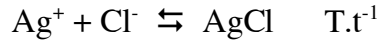
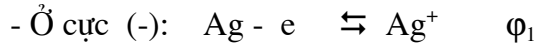
$$E = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} + \frac{RT}{F} \ln K_b - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{CN}^-}^2 \quad (5.63)$$

Từ (5.63) ta xác định được hằng số K_b .

5.5.5. Xác định hằng số tan của chất ít tan

Xác định hằng số tan của AgCl .

Lập nguyên tố điện hoá (-) Ag, AgCl / HCl / Cl₂, Pt (+)

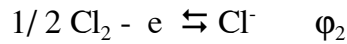


$$\varphi_1 = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + RT/F \ln a_{\text{Ag}^+}$$

Mà: $a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = T.t \Rightarrow a_{\text{Ag}^+} = T.t / a_{\text{Cl}^-}$

Suy ra: $\varphi_1 = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + RT/F \ln T.t - RT/F \ln a_{\text{Cl}^-}$

- Ở cực dương:



$$\varphi_2 = \varphi_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2}^0 - RT/F \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Sức điện động

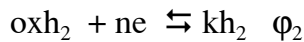
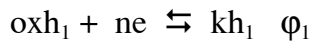
$$E = \varphi_2 - \varphi_1 = \varphi_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2}^0 - RT/F \ln T.t + RT/F \ln a_{\text{Cl}^-}$$

hay $E = \varphi_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2}^0 - \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - RT/F \ln T.t \quad (5.64)$

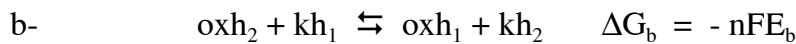
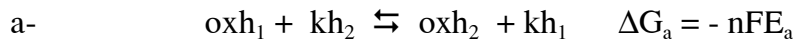
Từ (5.64) ta xác định giá trị T.t

5.5.6. Xác định hằng số cân bằng của phản ứng oxi hoá - khử

Giả sử có hai cặp phản ứng oxi hoá khử:



Phản ứng có thể xảy ra theo hai khả năng:



Phản ứng xảy ra theo cách nào mà $\Delta G < 0$, do đó: $E > 0$

Ta có: $E_a = \varphi_1 - \varphi_2 > 0 \Rightarrow \varphi_1 > \varphi_2$

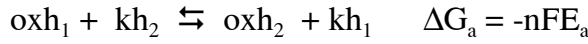
$$E_b = \varphi_2 - \varphi_1 > 0 \Rightarrow \varphi_2 > \varphi_1$$

Do vậy:

Nếu $\varphi_1 > \varphi_2$ thì phản ứng xảy ra theo a-
 Nếu $\varphi_2 > \varphi_1$ thì phản ứng xảy ra theo b-
 Tóm lại phản ứng oxi hoá khử xảy ra theo chiều nào có $E > 0$

- Hằng số cân bằng của phản ứng oxi hoá khử:

Xét phản ứng a-



Khi phản ứng đạt cân bằng thì $\Delta G = 0 \Rightarrow E = 0$

hay $\varphi_{1c.b} = \varphi_{2c.b}$

$$\varphi_{1c.b} = \varphi_1^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[a_{ox1}]}{[a_{kh1}]}$$

$$\varphi_{2c.b} = \varphi_2^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[a_{ox2}]}{[a_{kh2}]}$$

Ở 25°C :

$$\lg \frac{[a_{ox2}][a_{kh1}]}{[a_{ox1}][a_{kh2}]} = \frac{n}{0,059} (\varphi_1^0 - \varphi_2^0)$$

$$K = \frac{[a_{ox2}][a_{kh1}]}{[a_{ox1}][a_{kh2}]}$$

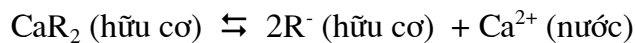
$$\lg K = \frac{n}{0,059} (\varphi_1^0 - \varphi_2^0) \quad (5.65)$$

5.5.7. Xác định nồng độ ion

Tương tự như cách sử dụng điện cực thuỷ tinh để xác định nồng độ ion H^+ , ở đây để xác định nồng độ của một dạng ion xác định như Li^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ , Pb^{2+} , Cl^- , F^- , S^{2-} ... người ta đã chế tạo các loại điện cực màng ion mà thế điện cực chỉ phụ thuộc một dạng ion xác định. Điện cực màng có thể ở dạng rắn hay lỏng.

Phương pháp xác định là lập một hệ điện hoá gồm điện cực màng và điện cực so sánh có thể biết trước. Đo sức điện động của hệ, từ đó tính được thế của điện cực màng và xác định nồng độ của ion cần xác định.

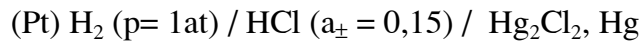
Ví dụ: Xác định nồng độ ion Ca^{2+} trong dung dịch.



$$\varphi (\text{màng}) = \varphi^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Ca^{2+}} \quad (5.66)$$

Câu hỏi và bài tập

1. Cho pin điện với sơ đồ:



ở 298K $\varphi^0 (Cl^- / Hg_2Cl_2, Hg) = 0,2681$.

Hãy tính sức điện động E.

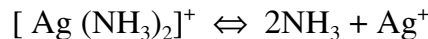
2. Ở 298K s.đ.đ của pin $Zn/ ZnCl_2 (0,05M) / AgCl, Ag$ bằng 1,015V. Hệ số nhiệt độ của sức điện động bằng $-0,000492V.K^{-1}$. Viết các phản ứng điện hóa và tính các đại lượng ΔG , ΔH và ΔS của phản ứng xảy ra trong pin ở 298K.

3. Ở 298K thế chuẩn của hệ redox $Ce^{3+}, Ce^{4+} / Pt$ và $Fe^{2+}, Fe^{3+} / Pt$ bằng 1,61 và 0,77V. Có thể có kết luận gì về các dữ kiện trên đối với dung dịch chứa cả hai hệ redox này?

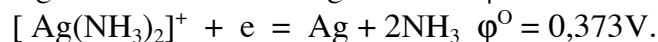
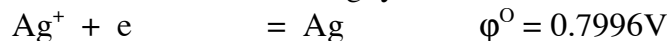
4. Ở 298K thế chuẩn của điện cực Ag là 0,799V, của điện cực bạc-clorua bạc là 0,222V. Xác định tích số tan của AgCl và độ tan của nó trong nước nguyên chất.

5. Hằng số không bền của phức $Cu[(NH_3)_2]^{2+}$ bằng $7,1.10^{-5}$. Thế chuẩn của điện cực đồng bằng 0,337V. Hỏi thế của điện cực đồng nhúng vào dung dịch được tạo bởi sự pha trộn cùng thể tích của dung dịch amoniac và đồng sunphat có nồng độ như nhau bằng 0,1M là bao nhiêu?

6. Cho phản ứng tổng quát xảy ra trong nguyên tố



Hãy thiết lập nguyên tố điện hóa và tính hằng số không bền của phức $[Ag(NH_3)_2]^+$. Biết rằng đối với các nửa nguyên tố ở 298K



7. Ở 25°C sức điện động của pin:

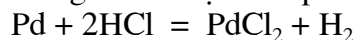


Biết $\varphi^0(Cd^{2+} / Cd) = -0,400V$; $\varphi^0(OH^- / HgO, Hg) = 0,114V$.

a- Viết các phản ứng điện cực và phản ứng tổng quát.

b- Tính tích số tan của $Cd(OH)_2$.

8. a- Thiết lập nguyên tố ganvani dựa trên phản ứng sau:

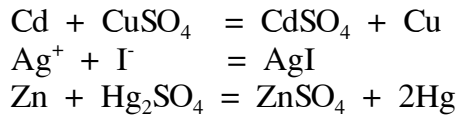


b- Viết các phản ứng điện cực và phản ứng tổng quát xảy ra trong nguyên tố sau: $Cd / Cd(OH)_2 / NaOH / H_2$.

9. a- Thế điện cực là gì? Bằng thực nghiệm người ta xác định thế điện cực như thế nào?

b- Cho biết qui ước về cách viết sơ đồ, về dấu của sức điện động và thế điện cực.

10. Thiết lập nguyên tố ganvani dựa trên các phản ứng sau:

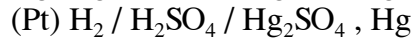
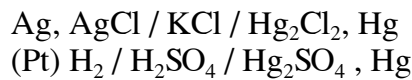


11. Thế nào là điện cực loại 1, 2, 3? Cho ví dụ và viết phương trình tính thế điện cực.

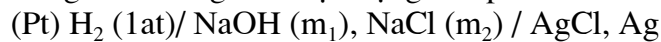
12. a- Trình bày cơ chế xuất hiện bước nhảy thế ở ranh giới kim loại và dung dịch chất điện phân.

b- Phân biệt điện cực oxi hóa khử và điện cực của nguyên tố ganvani thông thường (ví dụ các điện cực của nguyên tố Daniel-Jakobi). Cho ví dụ và viết phương trình thế điện cực.

13. a- Viết các phản ứng điện cực và phản ứng tổng quát xảy ra trong các nguyên tố sau:



b- Chứng minh rằng sức điện động của pin



được xác định bằng công thức:

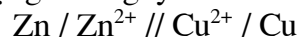
$$E = E^0 - \frac{RT \ln K_w \cdot a_{\text{Cl}}}{F \cdot a(\text{OH})}$$

14. Sức điện động của nguyên tố $\text{Cd} / \text{CdCl}_2 / \text{AgCl, Ag}$ bằng 0,67V ở 25°C. Hệ số nhiệt độ sức điện động bằng $-6,5 \cdot 10^{-4} \text{V} \cdot \text{độ}^{-1}$.

a- Viết phương trình phản ứng điện cực và phản ứng tổng quát.

b- Tính $\Delta G, \Delta S, \Delta H$ ở 298K đối với phản ứng tổng quát.

15. Tính sức điện động của nguyên tố sau ở 298K

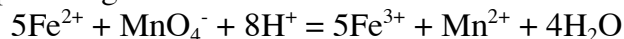


Với $a(\text{Zn}^{2+}) = a(\text{Cu}^{2+})$. Biết $\varphi^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{V}$; $\varphi^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34\text{V}$.

Có thể thay đổi nồng độ Cu^{2+} và Zn^{2+} để đổi chiều dòng điện trong nguyên tố được không?

16. Tính tích số tan của AgI ở 25°C. Biết rằng ở 25°C khi thiết lập một pin gồm điện cực hidro tiêu chuẩn và một điện cực Ag trong KI 0,001M bão hòa AgI thì pin này có sức điện động là 0,033V và dòng điện bên ngoài đi từ điện cực Ag sang điện cực hidro. Cho thế oxy hóa khử tiêu chuẩn của Ag^+ / Ag là 0,8V.

17. Dựa vào phản ứng :



Người ta chế tạo một pin điện như sau: Nhúng một điện cực Pt vào một cốc đựng dung dịch KMnO_4 được axit hóa bằng dung dịch H_2SO_4 . Một điện cực Pt thứ hai nhúng vào dung dịch chứa FeSO_4 . Hai cốc này nối với nhau bằng một cầu muối. Nối hai điện cực Pt vào vôn kế.

a) Viết phản ứng xảy ra trên điện cực âm và dương của pin.

b) Cho biết chiều chuyển dịch electron ở mạch ngoài.

- c) Cho biết chiều chuyển dịch ion trong dung dịch
d) Sức điện động của pin
18. Cho biết φ^0 của $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd} = -0,403 \text{ V}$ và $\text{I}^-/\text{I}_2 = +0,54 \text{ V}$.
- Lập sơ đồ mạch điện hóa với hoạt độ $\text{Cd}^{2+} = 1$ và hoạt độ $\text{I}^- = 1$. Viết các phản ứng xảy ra trong pin. Chỉ rõ điện cực âm và dương.
 - Tính sức điện động của pin.
19. Nước oxy già H_2O_2 có thể bị khử thành nước với thế chuẩn là $\varphi^0(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,77 \text{ V}$. Xét dung dịch H_2O_2 nồng độ 1 mol/l .
- Viết nửa phản ứng oxy hóa khử ứng với sự khử oxy già thành nước.
 - Biết rằng pH trong khoảng từ 0 đến 2, các ion Fe^{2+} và Fe^{3+} tồn tại trong dung dịch và $\varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = \varphi^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$. Chứng tỏ rằng tại pH = 1, ion Fe^{2+} bị oxy hóa bởi H_2O_2 . Viết phương trình phản ứng.
20. Cho biết thế chuẩn ở 25°C của các cặp oxy hóa khử sau:
- $$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \quad \varphi_1^0 = 1,233 \text{ V}$$
- $$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \quad \varphi_2^0 = 1,690 \text{ V}$$
- Tính thế chuẩn ở 25°C (φ_3^0) của cặp $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.
 - Mô tả thí nghiệm để xác định φ_3^0 .
 - Từ thế chuẩn của $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, viết phương trình phản ứng của ion MnO_4^- trong dung dịch có pH = 0 và tính ΔG^0 của phản ứng. Cho biết thế chuẩn của cặp $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ là $\varphi^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$.

Chương 6

LỚP ĐIỆN KÉP TRÊN RANH GIỚI ĐIỆN CỰC DUNG DỊCH

6.1. Sự hình thành lớp điện kép

Khái niệm lớp điện kép được sử dụng để mô tả sự phân bố các điện tích hay các lưỡng cực trên ranh giới tiếp xúc giữa hai pha, hay định hướng trên bề mặt tiếp xúc giữa hai pha.

Mục đích nghiên cứu lớp điện kép để ứng dụng trong việc xác định tốc độ phản ứng điện hoá và cơ chế của các phản ứng đó, làm phương tiện nghiên cứu động học các quá trình điện hoá.

Lớp điện kép trên ranh giới pha điện cực dung dịch có thể được hình thành trong các trường hợp sau:

a- Sự trao đổi ion giữa hai pha điện cực và dung dịch điện li:

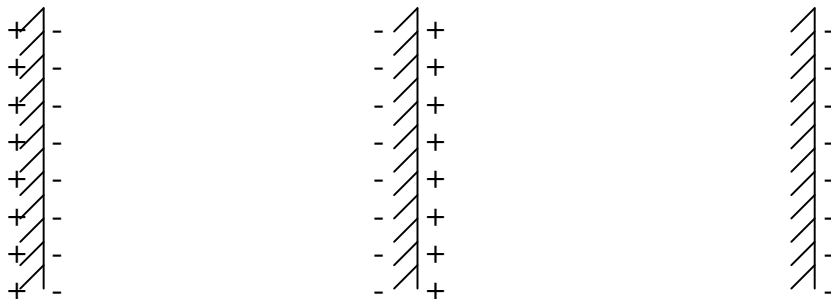
Nếu hoá thế của ion kim loại trong kim loại lớn hơn hoá thế của ion kim loại trong dung dịch thì ion kim loại từ kim loại sẽ chuyển vào dung dịch, do đó bề mặt kim loại sẽ tích điện âm và hút về phía mình các ion kim loại từ dung dịch và tạo thành lớp điện kép.

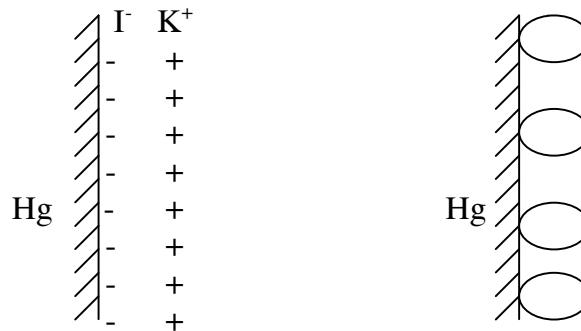
Ngược lại, nếu hoá thế của ion kim loại trong kim loại nhỏ hơn hoá thế của ion kim loại trong dung dịch thì ion kim loại sẽ chuyển từ dung dịch lên bề mặt kim loại làm cho bề mặt kim loại tích điện dương, do đó hút về phía mình các anion từ dung dịch và tạo thành lớp điện kép.

Nếu hoá thế của ion kim loại trong kim loại bằng hoá thế của ion kim loại trong dung dịch thì sự chuyển ion từ tương này sang tương kia không xảy ra. Bề mặt kim loại sẽ không tích điện. Dung dịch đó được gọi là dung dịch không.

b- Lớp điện kép cũng xuất hiện do kim loại hấp phụ một loại ion của chất điện li khác. Chẳng hạn trên bề mặt của điện cực thuỷ ngân ngậm trong dung dịch KI sẽ có các ion I^- bị hấp phụ. Các anion I^- này sẽ hút lại gần mình các cation K^+ và tạo thành lớp điện kép.

c- Lớp điện kép cũng xuất hiện do sự hấp phụ định hướng các phân tử phân cực, các chất hữu cơ phân cực ... lên bề mặt kim loại.





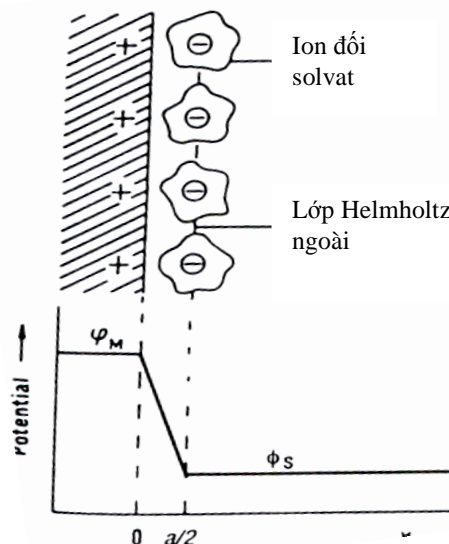
Ngoài ra, ta cũng có thể dùng dòng điện bên ngoài để tạo thành lớp điện kép. Cho kim loại vào dung dịch chất điện li chứa ion kim loại này, chẳng hạn cho Hg vào dung dịch KCl, nhờ dòng điện bên ngoài, bề mặt Hg sẽ tích điện âm. Dưới tác dụng của lực hút tĩnh điện các cation K^+ sẽ bị hút lại gần bề mặt điện cực và tạo thành lớp điện kép.

6.2. Các thuyết về cấu trúc lớp kép

6.2.1. Thuyết Helmholtz

Helmholtz đưa ra mô hình tụ điện phẳng để mô tả ranh giới giữa điện cực và dung dịch (lớp điện kép). Theo thuyết Helmholtz, các ion ngược dấu bị hút mạnh về lớp điện tích trên bề mặt kim loại, vì vậy lớp kép là tụ điện phẳng hoàn chỉnh được tạo thành từ hai bản điện tích trái dấu.

- Khoảng cách giữa hai bản rất bé, xấp xỉ đường kính phân tử nước.
- Thế trong lớp kép thay đổi tuyến tính từ bản điện tích này sang bản điện tích khác.



Hình 6.1: Sự phân bố điện tích của lớp kép theo Helmholtz và sự biến thiên thế ϕ

Mật độ điện tích của điện cực: $q = C \cdot \varphi$ (6.1)
 với C: điện dung lớp kép

$$C = \frac{\epsilon}{4\pi d} \quad (6.2)$$

ϵ : hằng số điện môi ; d : khoảng cách hai bản

φ : bước nhảy thế giữa hai bản

Suy ra: $q = \frac{\epsilon}{4\pi d} \varphi$ (6.3)

Phương trình (6.2) và (6.3) không giải thích được trong thực tế điện dung C và mật độ điện tích q phụ thuộc vào nồng độ dung dịch và thế φ .

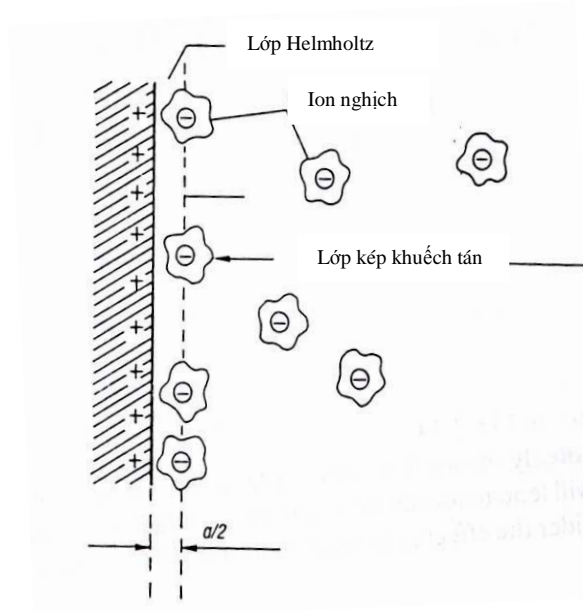
Như vậy, mô hình của Helmholtz chỉ là sự gần đúng thô thiển, vì chuyển động nhiệt không cho phép các ion trái dấu phân bố một cách cứng nhắc đối với nhau.

6.2.2. Thuyết Gouy-Chapmann (thuyết khuếch tán)

Theo thuyết này các ion nghịch được phân bố khuếch tán trong lớp điện kép. Lớp kép được xác định bởi hai yếu tố:

- Điện trường của bề mặt điện cực.
- Sự chuyển động nhiệt của ion nghịch.

Kết quả là nồng độ của các ion nghịch sẽ giảm từ bề mặt điện cực vào sâu trong lòng dung dịch, tại đó nó bằng nồng độ của ion cùng loại.



Hình 6.2: Sơ đồ lớp điện kép theo Gouy - Chapmann

Ngược lại, ở gần điện cực nồng độ ion cùng dấu với điện cực bằng không và càng xa điện cực nồng độ ion này càng tăng. Sự biến đổi nồng độ này tuân theo phương trình Boltzmann:

$$C_+ = C \cdot \exp(-F\phi/RT)$$

$$C_- = C \cdot \exp(F\phi/RT)$$

C_+ , C_- là nồng độ cation và anion tương ứng; C là nồng độ chung của dung dịch; ϕ là thế điện cực.

Dựa vào định luật thống kê Boltzmann và phương trình Poisson, Gouy-Chapmann đã đưa ra biểu thức về điện tích lớp kép khuếch tán.

$$Q_s = -q_M = \sqrt{\frac{\epsilon RT}{2\pi}} \sum C_i \left(e^{\frac{-Z_i F \phi}{RT}} - 1 \right) \quad (6.4)$$

Bề dày lớp kép khuếch tán:

$$d = \sqrt{\frac{RT}{8\pi C F^2}} \quad (6.5)$$

Các phương trình này dẫn đến việc tính toán điện dung lớp kép khuếch tán:

$$C = \frac{F}{RT} \sqrt{\frac{\epsilon RT}{2\pi}} \cdot C_i \left(e^{\frac{ZF\phi}{2RT}} + e^{\frac{-ZF\phi}{2RT}} \right) \quad (6.6)$$

Các phương trình (6.4), (6.5), (6.6) mô tả sự phụ thuộc của các đại lượng điện tích, độ dày lớp kép khuếch tán và điện dung vào nồng độ C của dung dịch và bước nhảy thế ϕ .

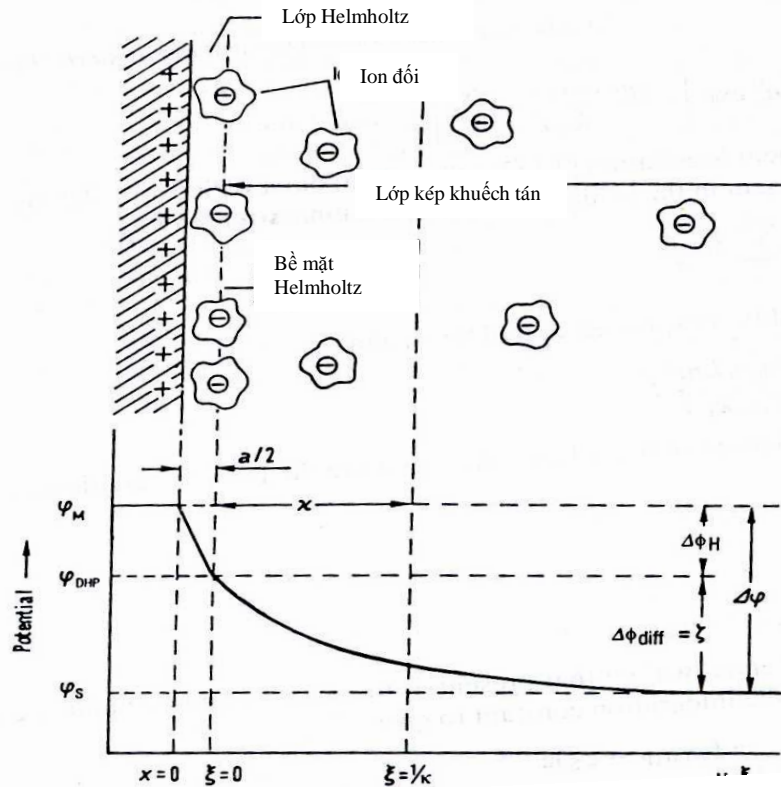
Tuy nhiên, mô hình lớp kép theo Gouy - Chapmann chỉ cho kết quả phù hợp với thực nghiệm ở vùng nồng độ thấp của dung dịch; khi nồng độ tăng thì sự sai lệch giữa các giá trị điện dung lý thuyết và thực nghiệm càng lớn. Nguyên nhân là do thuyết Gouy - Chapmann cho rằng các ion là những phân tử có kích thước điểm, vì vậy chúng có thể lại vô cùng gần bề mặt điện cực.

Ngoài ra, thuyết Gouy - Chapmann không tính đến sự hấp phụ đặc biệt của các ion. Vì vậy không giải thích được hiện tượng đổi dấu điện của bề mặt.

6.2.3. Thuyết Stern

Theo thuyết Stern các ion có kích thước xác định; do đó tâm điểm của các ion không tiến đến sát bề mặt điện cực một khoảng cách bé hơn bán kính ion. Giữa các ion và bề mặt điện cực có một tương tác đặc biệt không có tính chất điện. Tương tác đó là do trường lực phân tử gây ra tại một khoảng cách rất bé cách bề mặt điện cực. Do vậy,

lớp ion trong dung dịch đầu tiên bị hút vào bề mặt điện cực bởi điện trường và trường lực hấp phụ tạo ra tụ điện phẳng như trong thuyết Helmholtz, nên thế giảm nhanh theo đường thẳng. Phần ion còn lại được phân bố khuếch tán tạo nên lớp khuếch tán của lớp kép như thuyết Gouy-Chapmann, do đó thế giảm từ từ. Như vậy, mô hình cấu trúc lớp điện kép của Stern là mô hình tổng hợp của hai thuyết Helmholtz và Gouy-Chapmann.



Hình 6.3: Sơ đồ lớp điện kép và sự biến đổi thế theo mô hình Stern

Mô hình lớp điện kép như vậy được coi như gồm hai tụ điện ghép nối tiếp, ứng với điện dung C_H và C_d .

Công thức tính điện dung tổng quát:
$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_d} \quad (6.7)$$

và điện tích:
$$q_S = -q_M = q_H + q_d \quad (6.8)$$

Với q_H , q_d là điện tích bản Helmholtz và bản khuếch tán.

Thuyết Stern đã mô tả đúng đường cong điện mô quản và đường cong điện dung thực nghiệm, giải thích một cách định tính hiện tượng đổi dấu điện của bề mặt điện cực và giải thích đúng sự phụ thuộc của thế khuếch tán vào nồng độ.

6.3. Phương pháp nghiên cứu lớp kép

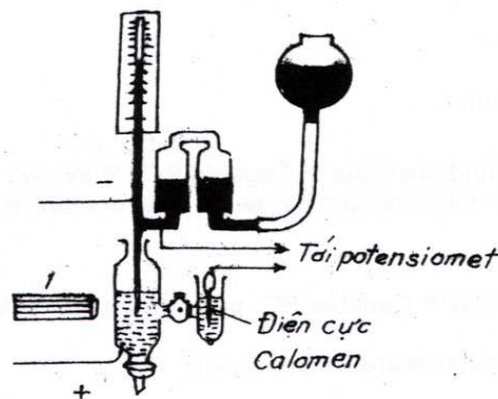
Mục đích của các phương pháp nghiên cứu cấu trúc lớp điện kép là xác định sự phụ thuộc của điện tích q của bề mặt điện cực và điện dung C của lớp kép vào thế ϕ .

Có ba phương pháp chủ yếu được áp dụng để nghiên cứu cấu trúc lớp kép là phương pháp đường cong điện mao quản, phương pháp xác định sức căng bề mặt trên điện cực rắn và phương pháp đo điện dung lớp kép.

6.3.1. Phương pháp đường cong điện mao quản.

Đó là phương pháp dựa vào sự đo sức căng bề mặt (δ) tại ranh giới pha điện cực Hg - dung dịch phụ thuộc vào thế điện cực và nồng độ dung dịch.

Sơ đồ máy đo δ hay còn gọi máy đo điện mao quản Gouy như sau:



Hình 6.4: Sơ đồ máy đo điện mao quản

Người ta thường nghiên cứu lớp điện kép trên điện cực Hg vì nó là một điện cực phân cực lí tưởng, thế của điện cực Hg ít biến thiên theo dòng ngoài và bề mặt điện cực Hg đồng nhất về thành phần hoá học.

Ngâm Hg vào dung dịch Na_2SO_4 , khi chưa cho dòng điện ngoài vào điện cực, bề mặt Hg đã mang điện dương vì công tách ion Hg^{2+} khỏi Hg lớn hơn công khử hydrat hoá của nó. Điện tích dương ở bề mặt Hg sẽ hút anion SO_4^{2-} vào gần mình. Các điện tích dương trong Hg sẽ đẩy nhau, các anion SO_4^{2-} trên bề mặt Hg cũng đẩy nhau làm cho bề mặt Hg bị căng rộng ra, điện tích bề mặt lớn lên. Trong khi đó sức căng bề mặt của Hg có khuynh hướng làm cho bề mặt Hg giảm đi. Bề mặt điện cực lớn lên làm cho sức căng bề mặt δ giảm đi.

Nếu bây giờ ta truyền cho điện cực một lượng điện tích âm nào đó, thì điện tích dương của điện cực sẽ giảm đi, các anion SO_4^{2-} trên bề mặt cũng giảm đi. Vì thế, lực đẩy giữa các điện tích cùng dấu giảm làm cho điện tích bề mặt Hg giảm và sức căng bề mặt δ tăng.

Cứ như vậy sức căng δ sẽ tăng tiếp nếu điện cực còn được truyền điện tích âm vào bề mặt điện cực, lúc này Hg mang điện tích âm và sẽ hút các cation Na^+ vào gần mình. Thế âm truyền vào càng nhiều, điện tích âm trên Hg càng lớn, các ion Na^+ cũng

vào gần bề mặt càng nhiều. Các điện tích cùng dấu càng đẩy nhau nhiều. Vì thế, điện tích bề mặt điện cực Hg càng tăng và sức căng δ càng giảm nếu thế âm càng tăng.

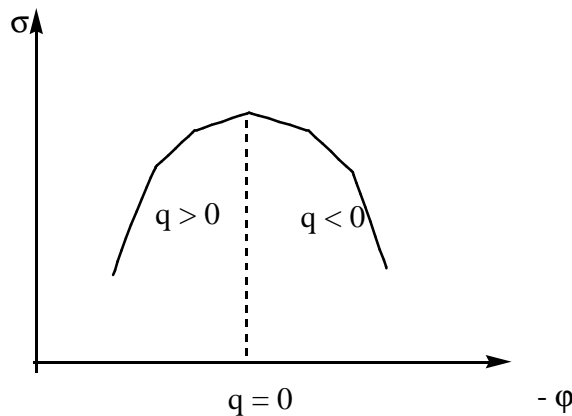
Trên đường cong $\delta - \varphi$ ở miền Hg mang điện tích âm, đường cong đi xuống.

Khi ta đặt vào điện cực Hg một thế âm (phân cực catôt) thì sức căng bề mặt δ thay đổi và đồng thời chiều cao h của cột Hg cũng thay đổi. Giữa δ và h liên hệ nhau qua hệ thức:

$$\delta = k.h \quad (6.9)$$

k là hằng số máy.

Như vậy, bằng cách đo chiều cao h ở các giá trị thế áp đặt khác nhau vào điện cực và tính toán δ theo (6.9) ta sẽ xây dựng đồ thị đường cong điện mao quản biểu diễn sự phụ thuộc của δ vào φ như hình 6.5 :



Hình 6.5: Đồ thị đường cong điện mao quản

Để tính điện tích q ở bề mặt điện cực, Lipmann đưa ra phương trình sau:

$$d\delta = -qd\varphi \quad (6.10)$$

- Phương trình (6.10) cho thấy $d\varphi < 0$ (vì phân cực catôt), nên ở nhánh trái của đồ thị $\delta - \varphi$ ứng với $d\delta > 0$, do đó $q > 0$ bề mặt điện cực tích điện dương.

- Ở nhánh phải $d\delta < 0$, nên $q < 0$ bề mặt điện cực tích điện âm.

- Tại giá trị φ mà $\delta = \delta_{\max}$ thì $q = 0$. Thế tương ứng với bề mặt điện cực không tích điện ($q=0$) gọi là thế điện tích không hay điểm điện tích không.

- Điện dung C được tính bằng:

$$C = dq/d\varphi = -d^2\delta / d\varphi^2 \quad (6.11)$$

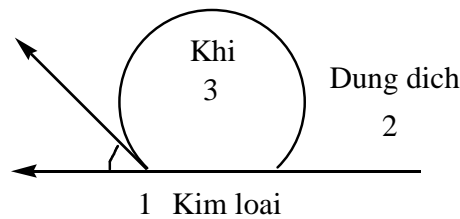
Thế điện tích không của bề mặt điện cực là một hằng số điện hoá quan trọng. Biết thế điện tích không ta có thể hiểu các quá trình điện hoá và các hiện tượng hoá-lí khác xảy ra trên điện cực. Ở các thế gần điểm điện tích không hàng loạt tính chất bề mặt liên quan đến điện tích sẽ đạt giá trị giới hạn. Chẳng hạn, khi điện tích bề mặt nhỏ, sự hấp phụ chất hữu cơ hoạt động bề mặt sẽ lớn, sức căng bề mặt và độ rắn sẽ lớn, khả năng dung dịch thấm ướt bề mặt sẽ nhỏ v.v...

6.3.2. Phương pháp xác định sức căng bề mặt trên điện cực rắn

Đối với những điện cực rắn, không thể dùng phương pháp điện mao quản để xác định δ . Đồng thời cũng không thể đo δ bằng phương pháp trực tiếp, mà chỉ có thể đo δ gián tiếp dựa vào sự thay đổi tính chất vật lí của điện cực theo thế như độ rắn tính chất dẫn điện, dẫn nhiệt...

Ở đây ta nghiên cứu cách đo δ trên điện cực rắn dựa vào tính thấm ướt của nó.

Xác định δ theo góc thấm ướt dung dịch: Khi có một bọt khí nằm trên bề mặt điện cực rắn đặt trong dung dịch, bọt khí đó chịu tác dụng của 3 đại lượng sức căng bề mặt tác dụng lên nó: sức căng bề mặt giữa dung dịch và kim loại $\delta_{1,2}$, giữa dung dịch và khí $\delta_{2,3}$, giữa kim loại và khí bão hoà hơi nước $\delta_{1,3}$.



Hình 6.6: Sơ đồ đo sức căng bề mặt

Ta có cân bằng lực tương tác:

$$\delta_{1,3} = \delta_{1,2} + \delta_{2,3} \cos \theta \quad (6.12)$$

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{1,3} - \sigma_{1,2}}{\sigma_{2,3}} \quad (6.13)$$

θ là góc thấm ướt.

$\delta_{2,3}$ không phụ thuộc vào thế, $\delta_{2,3} = \text{const} = k_1$; $\delta_{1,3}$ phụ thuộc thế vì giữa kim loại và bọt khí có màng mỏng dung dịch, nhưng $\delta_{1,3}$ ít thay đổi theo thế so với $\delta_{1,2}$ nên có thể coi $\delta_{1,3} = \text{const} = K_2$.

Phương trình (6.11) có thể viết lại: $\delta_{1,2} = K_1 - K_2 \cos \theta$.

Khi phân cực điện cực thì θ thay đổi theo sự biến thiên của thế. Xây dựng đồ thị $\theta - \varphi$ và tính $\delta_{1,2}$ sau đó tính q và C như trên.

Chương 7

ĐỘNG HỌC CÁC QUÁ TRÌNH ĐIỆN HOÁ

7.1. Đặc trưng chung của các quá trình điện hoá

Nếu dẫn qua mạch điện hoá dòng điện I , thì hiệu thế trên các đầu mạch E_1 không bằng sức điện động của mạch, tức là $E_1 \neq E_{I=0}$. Trong đó nếu mạch làm việc như một nguồn điện, nguồn tiêu tốn năng lượng cho phụ tải bên ngoài, thì $E_1 < E_{I=0}$ và nếu mạch làm việc như máy điện phân, tức là dùng năng lượng bên ngoài áp đặt vào để xảy ra biến đổi hoá học các chất thì $E_1 > E_{I=0}$. Như vậy, công suất thực của nguồn điện IE_1 bé hơn công suất lí thuyết cực đại của nó $IE_{I=0}$; còn khi xảy ra sự điện phân, công suất tiêu tốn IE_1 lớn hơn công suất cần thiết về mặt lí thuyết. Do đó, hệ số tác dụng hữu ích khi hệ điện hoá làm việc nhỏ hơn 100%.

Để khảo sát các quá trình điện hoá, động học điện hoá đã vận dụng những qui luật chung nhất của động hoá học như khái niệm tốc độ phản ứng, năng lượng hoạt hoá, ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng. . . Song điện hoá học cũng có những qui luật riêng đóng góp vào việc nghiên cứu tốc độ phản ứng điện hoá.

Khác với các phản ứng hoá học đồng thể bình thường, chúng xảy ra ở một điểm trong lòng dung dịch, ở nơi có chất phản ứng; phản ứng điện hoá xảy ra trên ranh giới giữa điện cực và dung dịch, tức là phản ứng dị thể. Như vậy, một quá trình điện cực luôn luôn gồm hàng loạt các giai đoạn nối tiếp nhau:

1- Giai đoạn chuyển ion (hoặc phân tử) từ trong lòng dung dịch đến mặt ngoài của lớp kép, chuyển ion qua lớp kép khuếch tán. Tại đây ion sẽ tham gia vào bản dung dịch của lớp kép Helmholtz, nằm cách bề mặt điện cực một khoảng bằng bán kính ion.

Giai đoạn này xảy ra chủ yếu là do sự khuếch tán ion từ nơi có nồng độ cao (trong lòng dung dịch) đến nơi có nồng độ thấp (trên bề mặt điện cực). Ở bề mặt điện cực các ion có nồng độ thấp vì chúng bị mất đi trong quá trình phản ứng điện hoá.

2- Giai đoạn phản ứng điện hoá thuần tuý.

Trong giai đoạn này các ion tham gia trong lớp kép Helmholtz sẽ bị mất lớp vỏ solvat và bị thay đổi điện tích. Trên catốt ion sẽ nhận electron của điện cực; trên anốt ion nhường electron cho điện cực.

3- Giai đoạn tạo thành tương mới, tạo thành sản phẩm cuối cùng của phản ứng điện hoá.

Nếu sản phẩm là chất khí thì giai đoạn 3 này có thể chia thành 3 giai đoạn nhỏ:

- Các nguyên tử khí hấp phụ trên điện cực sẽ liên kết với nhau để tạo thành các phân tử.

- Các phân tử tập hợp với nhau tạo thành bọt khí.

- Giai đoạn tách bọt khí khỏi bề mặt điện cực.

Nếu sản phẩm là chất rắn, giai đoạn 3 là giai đoạn tạo mạng lưới tinh thể.

Nếu sản phẩm là các chất còn nằm trong dung dịch thì giai đoạn 3 là giai đoạn hình thành phân tử các chất và tách khỏi bề mặt điện cực đi vào dung dịch.

Giai đoạn thứ nhất và giai đoạn 3 có cùng qui luật và được gọi là quá trình chuyển chất. Các giai đoạn chuyển chất và phóng điện ion hoá có mặt trong tất cả không loại trừ các quá trình điện cực.

Tuy nhiên, ngoài những giai đoạn chính này, thì các quá trình điện cực đôi khi bị phức tạp hoá bởi các phản ứng hoá học xảy ra trước hoặc sau phản ứng điện hoá.

Trong tiến trình của phản ứng điện hoá có thể xảy ra sự chuyển dịch các phân tử theo bề mặt (giai đoạn khuếch tán bề mặt) từ các trung tâm xảy ra sự phóng điện đến những vị trí khác thuận lợi hơn về mặt năng lượng đối với các sản phẩm của phản ứng. Nếu như bề mặt điện cực mang điện tích cùng loại với điện tích của các phân tử phản ứng, thì điện trường của lớp kép sẽ ngăn cản sự hấp phụ các phân tử này và cần phải tính đến giai đoạn đưa các phân tử phản ứng vào lớp kép.

Theo động học học thì tốc độ của quá trình gồm hàng loạt giai đoạn nối tiếp nhau được xác định bởi giai đoạn chậm nhất. Do đó, nếu tốc độ của giai đoạn điện hoá là chậm nhất thì tốc độ quá trình được xác định bởi tốc độ phản ứng điện hoá.

Nếu giai đoạn khuếch tán là giai đoạn chậm nhất thì tốc độ của quá trình được xác định bằng tốc độ khuếch tán. Động học của quá trình do tốc độ khuếch tán quyết định được gọi là động học khuếch tán.

7.2. Sự phân cực điện cực - Quá thế

Sự phân cực điện cực được gây nên bởi nhiều nguyên nhân như sự thay đổi nồng độ chất phản ứng ở gần bề mặt điện cực, hoặc bởi các giai đoạn chậm quyết định tốc độ phản ứng. . .

Nếu bản chất của giai đoạn chậm quyết định tốc độ phản ứng được biết thì khi đó khái niệm sự phân cực được thay bằng khái niệm quá thế.

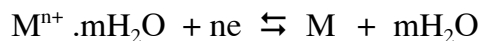
Như vậy: Quá thế là sự phân cực điện cực được gây nên bởi giai đoạn chậm quyết định tốc độ phản ứng điện cực.

Khái niệm quá thế đôi khi cũng được sử dụng kèm với tên của một phản ứng điện cực nghiên cứu như: quá thế hiđro, quá thế oxi. . .

7.2.1. Quá thế khuếch tán

Ta xét phản ứng điện hoá khử ion kim loại hidrat $M^{n+}.mH_2O$.

Phản ứng tổng quát xảy ra theo sơ đồ sau:



Quá trình này gồm một số giai đoạn nối tiếp nhau: giai đoạn khuếch tán ion tới điện cực, giai đoạn phóng điện của ion M^{n+} , giai đoạn kết tinh.

Như đã nói trên, tốc độ của toàn bộ quá trình sẽ được quyết định bởi giai đoạn nào có tốc độ chậm nhất. Nếu giai đoạn chậm nhất là giai đoạn khuếch tán ion $M^{n+}.mH_2O$ đến điện cực thì sự phân cực sẽ do giai đoạn này quyết định; nồng độ ion M^{n+} ở bề mặt điện cực sẽ thay đổi khi có dòng điện chạy qua. Vì thế điện cực bị khống chế bởi nồng độ ion gần bề mặt điện cực, nên sự biến thiên nồng độ chất tham gia vào phản ứng điện cực làm cho thế điện cực bị thay đổi, có nghĩa là điện cực bị phân cực.

Vì vậy, quá thế được gây nên bởi sự phân cực này gọi là quá thế khuếch tán; và sự phân cực trong trường hợp này cũng gọi là sự phân cực nồng độ.

7.3.2. Quá thế hoá học

Hầu hết các quá trình điện cực đều có kèm theo sự biến đổi hoá học thuần túy. Sự biến đổi hoá học này xảy ra trước hoặc sau quá trình điện hoá và theo cơ chế đồng thể hoặc dị thể.

Chính sự biến đổi hoá học này đã làm thay đổi nồng độ chất phản ứng ở bề mặt điện cực và làm cho thế điện cực lệch khỏi giá trị cân bằng. Do đó, quá thế xuất hiện trong trường hợp này gọi là quá thế hoá học.

Quá thế khuếch tán và quá thế hoá học thuộc loại phân cực nồng độ.

7.3.3. Quá thế điện hoá

Nếu trong quá trình điện hoá giai đoạn phản ứng điện hoá thuần túy (giai đoạn chuyển electron ở bề mặt điện cực) là giai đoạn chậm quyết định tốc độ quá trình, thì sự phân cực điện cực được gây nên bởi giai đoạn này gọi là sự phân cực điện hoá. Quá thế xuất hiện trong trường hợp này gọi là quá thế điện hoá.

Như vậy, quá thế điện hoá là sự lệch thế điện cực khỏi giá trị cân bằng do các phản ứng điện hoá ở điện cực gây nên.

Có hai loại phân cực điện hoá: phân cực anốt và phân cực catốt.

Sự phân cực anốt (quá thế anốt) đặc trưng cho khả năng bất thuận nghịch của quá trình anốt.

Sự phân cực catốt (quá thế catốt) đặc trưng cho khả năng bất thuận nghịch của quá trình catốt.

$$\eta_K = \varphi - \varphi_{c.b} \quad (7.1)$$

$$\eta_A = \varphi - \varphi_{c.b} \quad (7.2)$$

Quá thế phụ thuộc vào mật độ dòng, bản chất của các tiểu phân tham gia phản ứng điện cực, vào vật liệu và tính chất của bề mặt điện cực, vào sự có mặt của chất hoạt động bề mặt, vào nhiệt độ...

Sự phụ thuộc của η vào các yếu tố được biểu thị qua phương trình kinh nghiệm Tafel:

$$\eta = a + b \lg i \quad (7.3)$$

i : mật độ dòng; a, b là hằng số.

a : phụ thuộc chủ yếu vào vật liệu điện cực; b : đặc trưng chủ yếu cho các quá trình điện hoá.

7.3.4. Ý nghĩa của quá thế

Quá thế có ý nghĩa lớn trong điện hoá ứng dụng; do có quá thế cao của hydro mà người ta có thể giải phóng kim loại từ dung dịch. Những giá trị lớn của quá thế hydro và oxi còn là cơ sở của nhiều phản ứng hoá học hoặc oxi hoá bằng con đường điện hoá.

7.4. Thế phân huỷ

Trong quá trình điện phân để cho các quá trình xảy ra ở bề mặt điện cực thì người ta phải áp đặt vào trong hệ một hiệu thế :

$$V = (\varphi_{cb}^A - \varphi_{c.b}^K) + (\eta_A - \eta_K) + IR. \quad (7.4)$$

Với đại lượng IR là độ sụt thế ohm của dung dịch. Thế V gọi là thế phân huỷ của chất phản ứng.

7.5. Tốc độ quá trình điện cực

7.4.1. Mật độ dòng điện

Đối với phản ứng điện hóa tốc độ phản ứng được đo bằng số mol chất chuyển từ tương này sang tương khác trên 1cm^2 bề mặt trong một đơn vị thời gian ($\text{mol}/\text{cm}^2.\text{s}$). Vì các tiểu phân tham gia phản ứng là các phân tử tích điện, sự chuyển động của chúng tạo nên dòng điện; do đó trong hệ điện hoá thay cho việc biểu thị tốc độ phản ứng bằng $\text{mol}/\text{cm}^2.\text{s}$, người ta dùng đại lượng điện lượng.

Với 1mol chất : nF Coulomb/mol

Như vậy: $i = n.F.V = \text{ampe}/\text{cm}^2$ gọi là mật độ dòng điện và được xem là đại lượng để đo tốc độ điện hoá.

$$i = \frac{I}{S} \quad (\text{A}/\text{cm}^2) \quad (7.5)$$

I: cường độ dòng điện qua điện cực; S: diện tích điện cực.

7.5.2. Tốc độ quá trình quyết định bởi tốc độ phóng điện chậm

Xét quá trình điện hoá:



\vec{i} : mật độ dòng catốt; \bar{i} : mật độ dòng anốt

Quá trình điện hoá này gồm nhiều giai đoạn nối tiếp nhau. Giả sử giai đoạn phóng điện là giai đoạn quyết định tốc độ của toàn bộ quá trình.

Từ các kết quả của động học học và động học điện hoá, ta được:

$$\vec{i} = nF.k_0 . C_{\text{oxy}} . e^{-\alpha nF \varphi / RT} \quad (7.7)$$

$$\bar{i} = nF. k_0 . C_{\text{kh}} . e^{(1-\alpha) n.F \varphi / RT} \quad (7.8)$$

Với n là số electron trao đổi, k_0 và k_0 là hằng số ứng với hai quá trình khi $\varphi = 0$; C_{oxy} , C_{kh} là nồng độ dạng oxh và dạng khử; φ là thế điện cực không cân bằng, α là hệ số chuyển $0 < \alpha < 1$.

Nếu $\vec{i} = \bar{i} = 0$ thì hệ đạt trạng thái cân bằng ứng với thế cân bằng $\varphi_{c.b}$ và i_0 được gọi là dòng trao đổi.

$$\text{Do đó: } \vec{i} = \bar{i} = i_0 = nF k_0 . C_{\text{oxy}} . e^{-\alpha.n.F\varphi / RT} = nF. k_0 . C_{\text{kh}} . e^{(1-\alpha) n.F \varphi / RT} \quad (7.9)$$

Vì hệ ở trạng thái cân bằng nên: $i = \bar{i} - \bar{i} = 0$

Nếu quá trình điện hoá là không cân bằng; giả sử quá trình xảy trên catôt thì $\bar{i} > \bar{i}$.

Tốc độ phản ứng sẽ là: $i_k = \bar{i} - \bar{i}$.

$$i_k = nF [k_0 \cdot C_{\text{oxy}} \cdot e^{-\alpha \cdot n \cdot F \phi / RT} - k_0 \cdot C_{\text{kh}} \cdot e^{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \phi / RT}] \quad (7.10)$$

Vì $\eta = \phi - \phi_{c,b}$, nên:

$$i_k = i_0 \{ e^{-\alpha \cdot n \cdot F \eta / RT} - e^{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \eta / RT} \} \quad (7.11)$$

Phương trình (7.11) là phương trình Volmer-Butler về tốc độ phản ứng điện cực.

7.3.2. Tốc độ phản ứng điện cực được quyết định bởi tốc độ giai đoạn chuyển chất tới điện cực

Nếu xem sự chuyển chất tới điện cực là giai đoạn chậm nhất quyết định tốc độ của quá trình, thì sự chuyển chất được thực hiện bởi:

a- Hoặc bằng sự khuếch tán các chất từ lòng dung dịch tới bề mặt điện cực khi có một gradien nồng độ.

b- Hoặc bằng sự điện chuyển ion tới điện cực dưới tác dụng của điện trường.

c- Hoặc bằng sự khuếch tán đối lưu do sự chuyển động của các chất lỏng. Dưới điều kiện nào đó ta có thể bỏ qua sự điện chuyển và chỉ xem sự chuyển chất tới điện cực là do quá trình khuếch tán và khuếch tán đối lưu đảm nhiệm.

- Xét phản ứng điện cực: $M^{n+} + ne \rightarrow M$

$$\text{Ta có } \phi_{c,b} = \phi^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_i^0 f_i^0 \quad (7.12)$$

C_i^0 : nồng độ ion kim loại trong dung dịch; f_i^0 : hệ số hoạt độ

Khi có dòng lưu thông:

$$\phi = \phi^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_i^s f_i^0 \quad (7.13)$$

C_i^s : nồng độ ion kim loại tại bề mặt điện cực.

Vì $C_i^s \neq C_i^0$ nên ta có sự phân cực:

$$\Delta\phi_k = \phi - \phi_{c,b} = \frac{RT}{nF} \ln C_i^s / C_i^0 \quad (7.14)$$

Tốc độ quá trình catôt được biểu thị bằng phương trình:

$$i_k = nFD(C_i^0 - C_i^s)/\delta \quad (7.15)$$

D: hệ số khuếch tán, δ : bề dày lớp khuếch tán.
 Khi $C_i^s = 0$ thì i_k đạt đến giá trị giới hạn i_L

$$i_L = nFDC_i^0/\delta \quad (7.16)$$

Chia (7.15) cho (7.16) ta được:

$$\frac{C_i^s}{C_i^0} = 1 - \frac{i_k}{i_L} \quad (7.17)$$

Thay (7.17) vào (7.14) ta được:

$$\Delta\phi_k = \frac{RT}{nF} \ln(1 - i_k/i_L) \quad (7.18)$$

$$\Rightarrow i_k = i_L (1 - e^{nF\Delta\phi / RT}) \quad (7.19)$$

-Tương tự ta xét cho quá trình anốt: $M - ne \rightarrow M^{n+}$

$$\text{Ta được } i_a = i_L(e^{nF \cdot \Delta\phi} - 1) \quad (7.20)$$

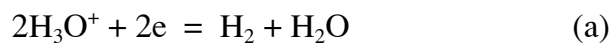
Biểu thức (7.19) và (7.20) là biểu thức biểu thị tốc độ quá trình catốt và anốt của phản ứng điện hoá bị không chế bởi giai đoạn chuyển chất tới điện cực.

7.6. Động học một số quá trình điện hoá

7.6.1. Quá trình giải phóng hiđro

Phản ứng thoát hiđro trong dung dịch axit và trong dung dịch kiềm xảy ra theo các cách khác nhau.

Đối với dung dịch axit, H_2 được thoát ra từ phản ứng:



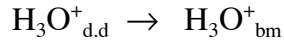
Trong dung dịch kiềm, các phân tử H_2O trực tiếp nhận e để tạo thành H_2 và ion OH^- :



Phản ứng (a) và (b) là phản ứng tổng quát của sự thoát H_2 . Phản ứng này xảy ra qua nhiều giai đoạn nối tiếp nhau, và xảy ra theo các con đường khác nhau phụ thuộc vào điều kiện phản ứng.

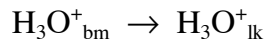
Phản ứng phóng điện của ion H_3O^+ có thể xảy ra qua các giai đoạn nối tiếp nhau:

1- Chuyển ion H_3O^+ từ dung dịch đến bề mặt điện cực



Giai đoạn này do quá trình khuếch tán và điện di đảm nhiệm.

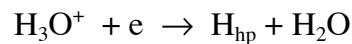
2- Các ion H_3O^+ ở bề mặt tham gia vào mặt ngoài của lớp điện kép.



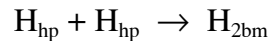
Trong giai đoạn này các ion H_3O^+ bị thay đổi cấu trúc, chuyển từ trạng thái ít hoạt động sang trạng thái hoạt động hơn. Điều đó làm cho quá trình chuyển dịch electron từ điện cực sang H_3O^+ xảy ra dễ hơn.

3- Giai đoạn phóng điện chậm.

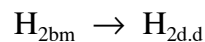
Các ion H_3O^+ tham gia phản ứng điện hoá ở điện cực:



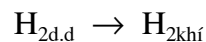
4- Giai đoạn khử H_{hp} : Sau khi phóng điện các nguyên tử H sẽ bị các trung tâm xúc tác bề mặt điện cực hấp phụ tạo thành các H_{hp} . Sau đó các H_{hp} này có thể tổ hợp với nhau tạo thành những phân tử H_2 hấp phụ bề mặt $\text{H}_{2\text{hp}}$.



5- Giai đoạn khuếch tán phân tử H_2 hòa tan từ bề mặt điện cực vào dung dịch



6- Giai đoạn tạo bọt khí từ phân tử H_2 hòa tan và tách khỏi dung dịch.



Qua việc nghiên cứu các giai đoạn phóng điện của ion hydro ta thấy, chỉ có hai giai đoạn có thể là chậm và gây ra quá thế hydro: Đó là giai đoạn phóng điện ion hydro (giai đoạn 3) và giai đoạn khử hydro hấp phụ (giai đoạn 4).

Tương ứng với hai giai đoạn xuất hiện hai thuyết chủ yếu về quá thế hydro là thuyết phóng điện chậm của Volmer-Frumkin và thuyết tổ hợp chậm của Tafel.

Thuyết phóng điện chậm chỉ đúng trên những kim loại ít hấp phụ hydro hay nói cách khác trên các kim loại có quá thế hydro cao và trung bình.

Thuyết tổ hợp chậm chỉ đúng trên những kim loại hấp phụ hydro mạnh, nghĩa là những kim loại có quá thế hydro thấp.

Quá thế hydro của một số kim loại tăng theo dãy sau:

Pt Pd W Ni Fe Ag Cu Zn Sn Pb Hg
—————→

Bảng 7.1: Quá thế hydro trên một số điện cực

Điện cực	Quá thế η (V)	
	Tại $i = 10^{-2} \text{A/cm}^2$	Tại $i = 10^{-1} \text{A/cm}^2$
Pt (phủ muối Pt)	-0,03	-0,05
Pt (trơn)	-0,10	-0,40
Fe	-0,56	-0,64
Cu	-0,58	-0,82
C(graphit)	-0,70	-0,99
Ni	-0,75	-
Ag	-0,76	-
Pb	-1,08	-1,12
Hg	-1,04	-1,21

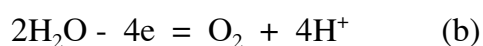
7.6.2. Quá trình giải phóng oxi

Quá trình giải phóng O_2 có thể xảy ra theo những con đường khác nhau tùy thuộc vào thành phần của các dung dịch điện phân.

Trong dung dịch kiềm, O_2 được giải phóng từ sự phóng điện của ion OH^-



Trong dung dịch axit, phân tử H_2O bị phóng điện để tạo O_2



Trong dung dịch muối trung tính O_2 có thể được giải phóng bởi sự phóng điện của ion OH^- hoặc của phân tử H_2O .

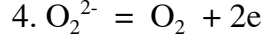
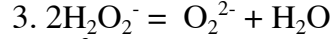
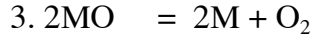
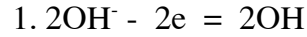
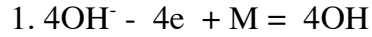
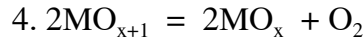
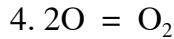
Động học của quá trình giải phóng O_2 là một cơ chế phức tạp bao gồm nhiều giai đoạn và phụ thuộc vào nhiều yếu tố.

Giai đoạn chậm của quá trình giải phóng oxi có thể là một trong các giai đoạn sau:

- 1- Sự phóng điện của ion OH^- hay của phân tử H_2O .
- 2- Sự kết hợp của các nguyên tử oxi.
- 3- Sự khử hấp phụ điện hoá của gốc hydroxyl OH^-
- 4- Sự hình thành và phân huỷ của các oxit trung gian kém bền của kim loại điện cực.

Một số cơ chế của phản ứng thoát oxi từ dung dịch kiềm như sau:

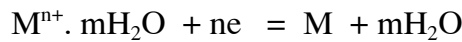
- | | |
|--|--|
| 1. $2\text{OH}^- - 2e = 2\text{OH}^\cdot$ | 1. $2\text{OH}^- - 2e = 2\text{OH}^\cdot$ |
| 2. $2\text{OH}^\cdot + 2\text{OH}^+ = 2\text{O}^\cdot + 2\text{H}_2\text{O}$ | 2. $2\text{OH}^\cdot + 2\text{OH}^- = 2\text{O}^\cdot + 2\text{H}_2\text{O}$ |
| 3. $2\text{O}^\cdot - 2e = 2\text{O}$ | 3. $2\text{O}^\cdot + 2\text{MO}_x = 2\text{MO}_{x+1} + 2e$ |



7.6.3. Quá trình giải phóng kim loại

Sự khử catốt các cation kim loại là cơ sở cho nhiều quá trình và có ứng dụng lớn trong thực tiễn. Điện kết tinh kim loại được sử dụng trong luyện kim để thu nhận kim loại sạch từ quặng thiên nhiên.

Quá trình giải phóng kim loại trên catốt xảy ra theo phản ứng chung sau:



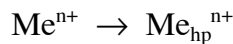
Quá trình giải phóng kim loại từ dung dịch chỉ xảy ra khi thế điện cực:

$$\varphi < \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_M = \varphi_{c.b}$$

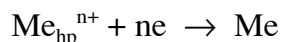
Quá trình này có thể xảy ra qua nhiều giai đoạn theo các cách khác nhau phụ thuộc vào bản chất kim loại và dung môi, vào điều kiện kết tinh của kim loại.

Sau khi đã chuyển các ion kim loại tới bề mặt điện cực bằng sự khuếch tán, kim loại có thể kết tinh lên bề mặt bằng nhiều cách khác nhau:

1. Ion kim loại có thể bị hấp phụ lên bề mặt điện cực



Sau đó ion kim loại hấp phụ sẽ bị phóng điện để tạo nguyên tử kim loại

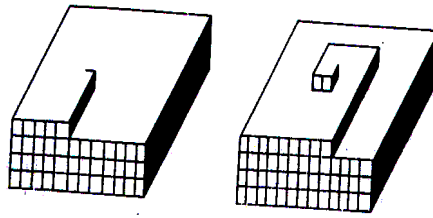


Các nguyên tử kim loại này sẽ liên hợp với nhau tạo thành các tinh thể rất nhỏ, hoặc sẽ di chuyển trên bề mặt kim loại cho đến khi rơi vào mạng lưới tinh thể của kim loại.

2. Ion kim loại bị hấp phụ lên bề mặt kim loại Me_{hp}^{n+} . Các ion bị hấp phụ này di chuyển trên bề mặt điện cực đến một vị trí thuận lợi nhất về mặt năng lượng sẽ bị phóng điện và nằm luôn vào mạng lưới tinh thể.

3. Ion kim loại có thể vừa bị hấp phụ, vừa bị thay đổi cấu trúc (bỏ lớp vỏ hydrat, giảm số phối trí trong phức...), sau đó lại biến đổi theo một trong hai cách trên.

4. Ion kim loại có thể vừa bị hấp phụ, vừa phóng điện rồi nguyên tử kim loại sẽ di chuyển trên bề mặt điện cực như trên.



Hình 7.1: Sơ đồ quá trình sắp xếp các nguyên tử kim loại

Các nguyên tử kim loại tạo thành sẽ kết hợp với nhau để tạo thành các tinh thể nhỏ. Trên bề mặt điện cực xuất hiện một tương mới.

Việc nghiên cứu động học quá trình giải phóng kim loại gặp nhiều khó khăn do bởi sự thay đổi thể theo thời gian, sự thay đổi bề mặt điện cực và nhiều yếu tố khác.

Câu hỏi và bài tập

1. Hãy nêu những đặc trưng chung của quá trình điện cực.
2. Quá thế là gì? Hãy cho biết thứ tự phóng điện của các cation sau trên catốt Fe: Al^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , H^{+} ? Cho biết $\varphi^{\circ}(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,67\text{V}$; $\varphi^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44\text{V}$; $\varphi^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{V}$; $\varphi^{\circ}(\text{H}^{+}/\text{H}_2) = 0,00\text{V}$ và $\eta_{\text{Zn}/\text{Fe}} = \eta_{\text{Al}/\text{Fe}} = \eta_{\text{Fe}/\text{Fe}} = 0,00\text{V}$; $\eta_{\text{H}_2/\text{Fe}} = -0,80\text{V}$ (Sử dụng khái niệm quá thế để giải thích).
3. Cần phải điện phân trong bao lâu một dung dịch NiSO_4 với cường độ dòng là 2A để thu được hoàn toàn Ni trên catốt, biết rằng hiệu suất dòng bằng 90%, thể tích dung dịch NiSO_4 là 0,5 lit và nồng độ dung dịch là 0,1N.
4. Điện phân một dung dịch muối kẽm với catốt bằng Fe có diện tích 1.000cm^2 . Xác định bề dày của lớp kẽm phủ nếu điện phân trong 25 phút với mật độ dòng trung bình bằng $2,5\text{A}/\text{dm}^2$. Khối lượng riêng của kẽm bằng $7,15\text{g}/\text{cm}^3$.
5. Sức điện động của nguyên tố: (-) Pt, H_2 / HClO_4 / / HClO_4 / O_2 , Pt (+) bằng 1,23V. Phản ứng điện cực và phản ứng chung của pin này xảy ra như thế nào? Để chuyển phản ứng chung theo chiều nghịch cần một thế bằng 1,7. Hỏi quá thế bằng bao nhiêu?
6. Biết quá thế hydro trên điện cực Ni bằng 0,21V và quá thế oxi trên điện cực Pt bằng 0,46V, Hãy tìm thế phân hủy NiSO_4 khi điện phân dung dịch này bằng các điện cực Pt và cho biết trên catốt có thể xảy ra quá trình thoát Ni hoàn toàn mà không có sự giải phóng khí hydro không?

Chương 8

MỘT SỐ ỨNG DỤNG CỦA LĨNH VỰC ĐIỆN HOÁ

8.1. Một số khái niệm cơ sở

Các phương pháp điện hoá được sử dụng rộng rãi trong các lĩnh vực khác nhau của kĩ thuật và sản xuất hiện đại, chúng tạo thành cơ sở khoa học điện hoá ứng dụng.

Điện hoá ứng dụng sử dụng một số khái niệm cơ sở sau:

8.1.1. Định luật Faraday

a- Định luật Faraday thứ nhất: *Khi cho dòng điện một chiều đi qua dung dịch chất điện li (hay chất điện li nóng chảy) thì khối lượng các chất thoát ra ở anôt hay catôt tỷ lệ với điện lượng Q đi qua dung dịch (hay qua chất điện li nóng chảy), tức là tỷ lệ với cường độ dòng I và thời gian t.*

$$m = K. Q = K.I.t \quad (8.1)$$

Trong đó: m là khối lượng chất thoát ra trên một điện cực, tính theo gam.

I là cường độ dòng tính theo ampe (A)

t: thời gian điện phân (h)

K: đương lượng điện hoá (g/A.h)

b- Định luật Faraday thứ hai: *Những lượng điện như nhau khi điện phân sẽ làm thoát ra những lượng tương đương các chất khác nhau.*

Để làm thoát ra một đương lượng gam một chất bất kỳ nào đó cần tiêu tốn một điện lượng là 96.500 Coulomb (1 C = 1A.s). Và 1F = 96.500 C = 26,8 A.h.

Ta có biểu thức chung cho định luật Faraday:

$$m = \frac{A}{n.F} I.t \quad (8.2)$$

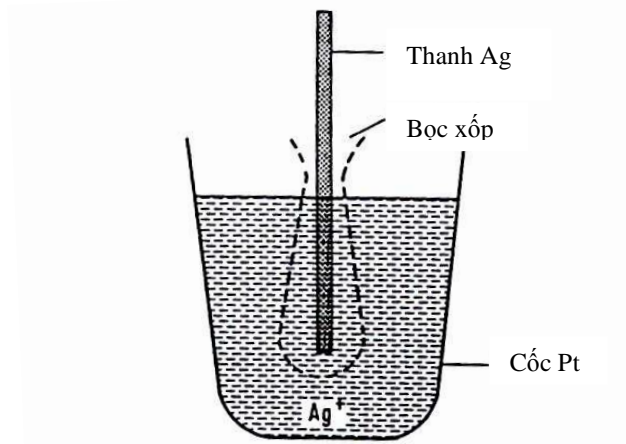
Nếu t tính bằng giờ (h) thì F = 26,8 và t tính bằng giây (s) thì F = 96.500.

8.1.2. Điện lượng kế (Coulometer)

Để xác định điện lượng tiêu tốn cho một quá trình điện hóa người ta tiến hành quá trình điện phân trong một điện lượng kế và đo khối lượng chất thoát ra trên bề mặt điện cực. Thông thường người ta thường đo khối lượng kim loại kết tinh trên một điện cực catôt trơ như Pt. Từ khối lượng kim loại thu được, điện lượng Q được xác định bằng công thức sau:

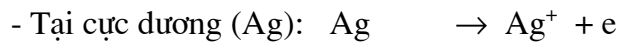
$$Q = \frac{m}{M / zF} \quad (8.3)$$

Điện lượng kế thường được sử dụng là điện lượng kế bạc, gồm một cốc bằng Pt chứa dung dịch AgNO₃ 30% và một thanh Ag như hình 8.1.



Hình 8.1: Điện lượng kế bạc

Cốc Pt được nối với cực âm và thanh Ag được nối với cực dương của nguồn điện. Khi cho dòng điện đi qua, thì trên các điện cực xảy ra phản ứng sau:



Như vậy, tại anốt thanh Ag tan ra, tại catốt (cốc Pt) Ag được kết tinh và bám vào cốc Pt. Đồng thời xung quanh thanh Ag được bọc bởi một lưới xốp nhằm ngăn cản các chất rất rắn rơi ra từ điện cực bạc (do sự phá huỷ cơ học điện cực Ag) trong quá trình điện phân lên bề mặt cốc Pt. Cân cốc Pt trước và sau khi điện phân để xác định lượng bạc tạo thành (m) và tính điện lượng:

$$Q(\text{Coulomb}) = \frac{m(\text{mg})}{1,118} \quad (8.4)$$

8.1.3. Hiệu suất dòng điện

Trong quá trình điện phân, lượng chất thoát ra ở điện cực thường nhỏ hơn lượng chất tính theo định luật Faraday. Nguyên nhân là do ngoài các phản ứng chính luôn có kèm theo các phản ứng phụ như sự thoát H_2 ở catốt và sự thoát O_2 ở anốt.

Tỉ số lượng chất thu được và lượng chất tính theo lí thuyết được gọi là hiệu suất dòng (Y).

$$Y = \frac{m_{tt}}{m_m} \cdot 100\% \quad (8.5)$$

8.1.4. Pin điện hóa và bình điện phân

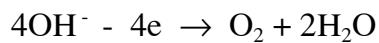
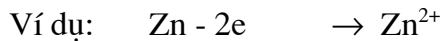
Trong điện hóa có hai quá trình có thể được xem là trái ngược nhau đó là pin điện hóa và bình điện phân. Pin điện hóa là hệ điện hóa biến năng lượng của phản ứng

oxi hóa - khử xảy ra trên hai điện cực thành năng lượng điện. Ngược lại, bình điện phân là hệ điện hóa sử dụng năng lượng điện bên ngoài để tiến hành phản ứng oxi hóa - khử trên bề mặt điện cực.

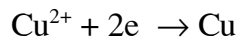
Một pin điện hóa và bình điện phân gồm có hai điện cực (vật dẫn loại I) và hệ điện ly (vật dẫn loại II).

Trong cả hai hệ điện hóa trên, thì điện cực anốt là nơi xảy ra phản ứng oxi hóa và điện cực catốt là nơi xảy ra phản ứng khử.

- Anốt là điện cực ở đó xảy ra phản ứng oxi hóa:

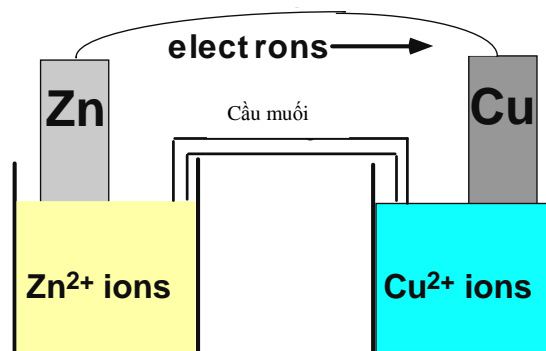


- Catốt là điện cực ở đó xảy ra phản ứng khử:



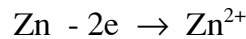
Khi pin điện hóa và bình điện phân hoạt động thì luôn luôn có một dòng điện chạy qua hai điện cực và hệ điện ly. Theo quy ước thì dòng điện chạy từ điện cực dương sang điện cực âm và dòng electron chuyển từ cực âm sang cực dương. Do vậy, chúng ta cần lưu ý dấu của các điện cực trong pin điện hóa và bình điện phân.

- Xét pin điện hóa: $(-) \text{Zn} / \text{Zn}^{2+} (1\text{M}) // \text{Cu}^{2+} (1\text{M}) / \text{Cu} (+)$



Hình 8.2: Sơ đồ pin điện hóa Zn - Cu

* Điện cực Zn có thế âm hơn điện cực Cu nên Zn đóng vai trò điện cực âm và Cu là điện cực dương. Khi pin hoạt động, dòng electron sẽ chạy từ cực Zn sang cực Cu và làm cho thế của điện cực Zn phân cực về phía dương hơn thế cân bằng $\varphi^{cb}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$, do đó cân bằng của điện cực Zn dịch chuyển về phía hoà tan Zn:



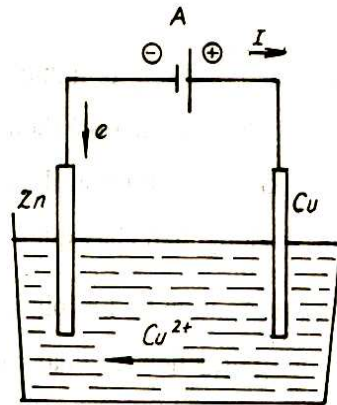
Đây là phản ứng oxi hóa, nên điện cực Zn (cực âm) gọi là điện cực anôt.

* Điện cực Cu nhận dòng electron từ Zn nên thế của điện cực Cu bị phân cực về phía dương hơn thế cân bằng $\varphi^{cb}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$, do đó cân bằng của điện cực Cu dịch chuyển về phía tạo Cu:



Đây là phản ứng khử, nên điện cực Cu (cực dương) gọi là điện cực catôt.

- Xét bình điện phân: (-) Zn / dung dịch CuSO_4 / Cu (+)



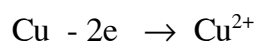
Hình 8.3: Sơ đồ bình điện phân dung dịch CuSO_4

* Điện cực Zn được nối với cực âm của nguồn điện nên bề mặt điện cực Zn dư electron và dưới tác dụng của dòng điện, ion Cu^{2+} trong dung dịch di chuyển đến bề mặt điện cực Zn. Ở đó xảy ra phản ứng khử của Cu^{2+} :



Đây là phản ứng xảy ra trên catôt, nên catôt là cực âm.

* Điện cực Cu được nối với cực dương của nguồn điện nên bề mặt điện cực Cu thiếu electron. Do đó, cân bằng của điện cực Cu dịch chuyển về phía hoà tan Cu (phản ứng oxi hóa Cu):



Đây là phản ứng xảy ra trên anôt, nên anôt là cực dương.

Như vậy:

- 1- *Đối với pin điện hóa: catốt là cực dương (+) và anốt là cực âm (-).*
- 2- *Đối với bình điện phân: catốt là cực âm (-) và anốt là cực dương (+).*
- 3- *Catốt là nơi xảy ra quá trình khử và anốt là nơi xảy ra quá trình oxy hóa (dù là pin hay bình điện phân).*

8.2. Điện kết tinh kim loại

Sự khử catốt các cation kim loại là cơ sở cho nhiều quá trình điện kết tinh kim loại và có ứng dụng trong thực tiễn. Điện kết tinh kim loại được sử dụng trong luyện kim để thu nhận kim loại sạch từ quặng thiên nhiên. Một số kim loại được sản xuất và tinh chế bằng phương pháp điện kết tinh như Cu, Zn, Ni, Cd, Sn, Pb, Ag, Au, Mn, ...

Theo nhiệt động học thì quá trình phóng điện của các cation kim loại từ dung dịch có thể xảy ra khi điều kiện sau đây được thoả mãn:

$$\varphi < \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln [Me^{n+}] = \varphi_{c,b} \quad (8.6)$$

Phương pháp điện kết tinh kim loại được sử dụng để tạo một màng mỏng kim loại lên một kim loại, còn gọi là phương pháp mạ điện. Ngày nay, kĩ thuật mạ kim loại đã trở thành một kĩ thuật phát triển mạnh mẽ ở hầu hết các nước trên thế giới, phục vụ cho mọi ngành khoa học kĩ thuật, sản xuất và đời sống của con người.

Điện kết tinh kim loại được sử dụng để tạo lớp mạ trên bề mặt các chi tiết máy, dụng cụ sinh hoạt, phương tiện sản xuất, giao thông vận tải, khai thác mỏ địa chất, thông tin liên lạc, kĩ thuật điện, cơ khí chính xác, thiết bị y tế, dụng cụ phòng thí nghiệm...

Mạ kim loại có khả năng tạo ra lớp mạ bền chắc, chịu mài mòn, chịu áp lực... đối với các chi tiết sử dụng trong ngành kĩ thuật. Kĩ thuật mạ còn giúp phục hồi các chi tiết máy móc quý giá, các mạch in trong kĩ thuật điện tử. Mạ kim loại không chỉ nhằm mục đích bảo vệ kim loại nền khỏi bị ăn mòn, mà còn có tác dụng bảo vệ, trang trí các tác phẩm nghệ thuật.

8.3. Một số ứng dụng trong phân tích điện hoá

Các phương pháp điện hoá được ứng dụng rộng rãi khi tiến hành phân tích trong khi kiểm tra các quá trình sản xuất khác nhau và trong nghiên cứu khoa học.

Phương pháp chuẩn độ đo độ dẫn điện dựa trên các qui luật độ dẫn điện của dung dịch, đây là phép đo độ dẫn điện của dung dịch nghiên cứu. Phương pháp này cho phép tìm hàm lượng của các chất riêng rẽ trong dung dịch, nếu ta xây dựng được đường chuẩn của sự phụ thuộc độ dẫn điện vào nồng độ chất nghiên cứu. Nhờ phương pháp này có độ chính xác cao, nên người ta xác định độ tan của hợp chất khó tan và hằng số cân bằng ion. Trong phương pháp chuẩn độ độ dẫn, người ta dùng các phép đo độ dẫn để xác định điểm cuối của phép chuẩn độ. Phép chuẩn độ độ dẫn dùng ngay trong các phản ứng tạo thành kết tủa.

Phép đo thế điện cực là cơ sở của phương pháp điện thế. Tùy theo loại phản ứng được dùng khi chuẩn độ, người ta chia phép chuẩn độ điện thế theo phương pháp kết tủa, tạo phức, trung hoà và chuẩn độ oxi hoá - khử.

Trên cơ sở định luật Faraday người ta đưa ra các phương pháp phân tích điện trọng lượng và phép đo Coulomb. Phân tích điện trọng lượng gồm sự tách trên điện cực cấu tử xác định ở dạng sản phẩm đã biết (kết tủa kim loại, oxit, muối...) và ghi sự thay đổi khối lượng sau đó của điện cực. Trong phép đo Coulomb, hàm lượng của chất được xác định theo lượng điện tiêu tốn để biến đổi điện hoá nó thành sản phẩm khác. Tùy thuộc vào thành phần của dung dịch nghiên cứu, phép phân tích điện lượng và Coulomb được tiến hành trong chế độ dòng tĩnh (galvanostatic) hoặc thế tĩnh (potentiostatic).

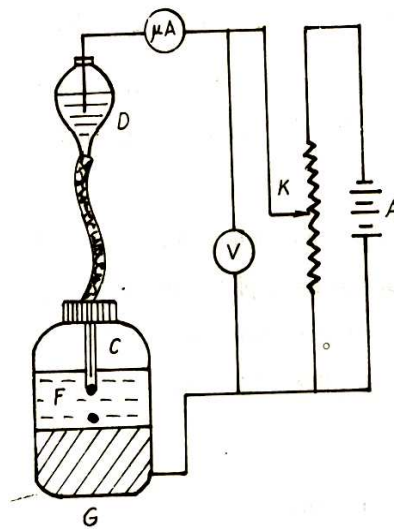
Trong số các phương pháp phân tích điện hoá, phương pháp cực phổ và nhiều biến thể của phương pháp cực phổ chiếm vị trí đặc biệt về tính phổ biến và có ứng dụng rộng rãi, bởi vì phương pháp cực phổ có độ nhạy cao $10^{-7} - 10^{-8}$ mol/l.

a) Nguyên tắc chung của phương pháp cực phổ

Phương pháp phân tích cực phổ do Jaroslav Heyrovsky (Tiệp Khắc) phát minh năm 1922 và dựa trên quá trình phân cực ở catốt Hg. Nội dung của phương pháp là theo dõi sự biến đổi giữa cường độ dòng và thế trong quá trình điện phân trên điện cực giọt Hg khi chất phản ứng chuyển đến catot chỉ bằng công đường khuếch tán.

Cấu tạo bình điện phân gồm:

- Catốt làm bằng mao quản 0.03 → 0.05 mm chứa Hg. Để đo thế catốt thường sử dụng điện cực Calomen bão hoà.
- Anốt là lớp Hg có diện tích lớn gấp 100 lần diện tích catốt.



Hình 8.4: Sơ đồ bình đo cực phổ cổ điển

Khi điện phân, điện áp E đặt vào 2 cực là: $E = \varphi_A - \varphi_K + IR$

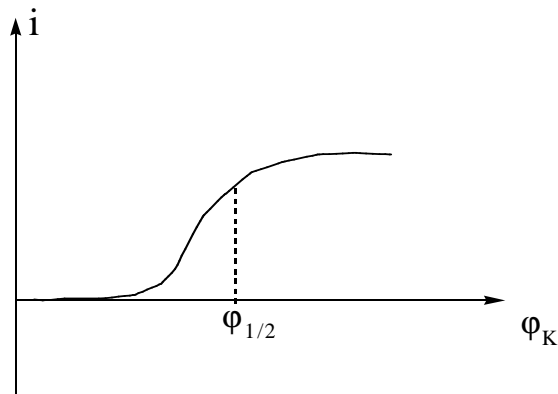
R là điện trở thuần chất điện phân, do nồng độ chất điện phân nên rất lớn nên điện trở R rất bé và độ giảm thế IR rất nhỏ có thể bỏ qua.

Cường độ dòng điện dòng điện phân rất bé, khoảng $10^{-6}A$ nên mật độ dòng anốt rất nhỏ. Khi thay đổi điện áp E trong giới hạn nhất định, mật độ dòng anốt coi như không đổi., do đó thế φ_A coi như không đổi.

Trái lại điện tích catot rất bé, mật độ dòng catot rất lớn vì vậy coi như điện áp E tác dụng chủ yếu cho quá trình phân cực catot:

$$E = - \varphi_K$$

Bằng cách chuyển dịch con chạy trên R với tốc độ $0.1V/s$ và ghi chép cường độ dòng điện trên điện kế A, ta xây dựng được cực phổ đồ có dạng như sau:



Hình 8.5: Dạng đường cong thế - dòng trong phân tích cực phổ

Do sự có mặt của một lượng lớn chất điện li nên, vì thế ion M^{n+} chuyển đến bề mặt điện cực bằng con đường khuếch tán, tốc độ khuếch tán tỉ lệ với gradien nồng độ, M^{n+} trong dung dịch và nồng độ của nó trên bề mặt giọt Hg.

Khi đạt đến thế khử ion phân tích:



Do đó nồng độ ion M^{n+} ở trên bề mặt giọt Hg giảm xuống tốc độ khuếch tán của M^{n+} tăng lên, cường độ dòng tăng lên. Khi nồng độ ion M^{n+} trên bề mặt Hg bằng không, tốc độ khuếch tán đạt đến tốc độ cực đại và tỉ lệ với M^{n+} trong dung dịch. Cường độ dòng điện đạt đến giá trị giới hạn i_L , thường gọi là dòng khuếch tán giới hạn. Khi đó dù tiếp tục tăng thế thì cường độ dòng cũng không tăng nữa

Ở anot có quá trình:



Calomen tạo ra trên chính bề mặt điện cực anot, hình thành điện cực calomen.

Khi giảm nồng độ phân tích ion M^{n+} , thế phân tích chuyển dịch về phía âm ta thu được một hệ các đường cong, nhưng các đường cong này đều đối xứng với thế bán sóng $\varphi_{1/2}$.

b) Phương trình dòng khuếch tán i_d

Giọt Hg chảy từ ống mao quản chuyển động theo chiều thẳng đứng trong lòng chất lỏng, bán kính giọt Hg bị thay đổi thường xuyên và bề mặt giọt Hg lớn dần từ 0 đến giá trị cực đại S. Tốc độ khuếch tán ion phản ứng đến bề mặt giọt Hg phải thay đổi theo thời gian nghĩa là $dC / dt \neq 0$, do đó $dC / dt \neq \text{const}$.

Để tìm gradien nồng độ dC / dt trong điều kiện khuếch tán không ổn định, ta sử dụng định luật Fick II . Trong tọa độ cầu:

$$\frac{dC}{dt} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{2}{3} \cdot \frac{x}{t} \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (8.7)$$

Giải phương trình (8.7) với các điều kiện:

$$C_{x,t} = C_o \text{ ở } t = 0, x = 0$$

$$C_{x,t} = C \text{ ở } t > 0, x \neq 0$$

$$\Rightarrow \frac{dC}{dx} = \frac{(C_o - C)}{\left(\frac{3}{7} \pi D t\right)^{1/2}} \quad (8.8)$$

Gradien nồng độ ở dC/dx thay đổi theo thời gian nên dòng khuếch tán i_d cũng thay đổi theo thời gian.

$$i_t = nFD \frac{dC}{dx} = nFD \frac{C_o - C}{\left(\frac{3}{7} \pi D t\right)^{1/2}} \quad (8.9)$$

Gọi S là diện tích điện cực giọt Hg, thì cường độ dòng:

$$I_t = S \cdot i_t = n \cdot F \cdot D \cdot S \frac{C_o - C}{\left(\frac{3}{7} \pi D t\right)^{1/2}} \quad (8.10)$$

Diện tích bề mặt giọt Hg (S) được xác định như sau:

Gọi m là tốc độ rơi của giọt Hg tính ra mg/s thì khối lượng 1 giọt Hg là:

$$Q = m \cdot t = 4/3 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho \quad (8.11)$$

Q: khối lượng 1 giọt Hg

t: Thời gian tạo ra 1 giọt Hg

ρ : khối lượng riêng Hg = 13,534 g/cm³

Từ (8.11) ta được:

$$r = \left(\frac{3.m.t}{4.\pi.\rho} \right)^{2/3} \quad (8.12)$$

Thay S theo r vào (8.10) ta được:

$$I_t = n.F.D.4\pi \left(\frac{3.m.t}{4.\pi.\rho} \right)^{2/3} \cdot \frac{C_o - C}{\left(\frac{3}{7}.\pi.D.t \right)^{1/2}} \quad (8.13)$$

Thay các giá trị π , ρ vào (8.13) và đơn giản ta được:

$$I_t = 0.732 n.F.m^{2/3} . t^{1/6} . D^{1/2} . (C_o - C) \quad (8.14)$$

t (s); C_o , C (mmol/l); D (cm²/s); m (mg/s); I_t ($\mu A = 10^{-6}A$)

Khi thể tích tăng đủ lớn thì $C = 0$, ta được dòng giới hạn:

$$I_L = 0.732.n.F.m^{3/2} . t^{1/6} . D^{1/2} . C_o \quad (8.15)$$

Dòng I_L theo (8.15) là dòng đột biến. Trong thực tế người ta không đo dòng đột biến mà đo trị số trung bình của dòng này nhờ dao động ký điện từ:

$$\bar{I}_L = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} I_L dt = a . \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} t^{1/6} dt$$

$$\bar{I}_L = \frac{6}{7} a \tau^{1/6}$$

Với $a = 0,732.n.F.C_o.m^{2/3} . D^{1/2}$

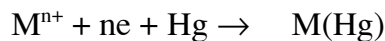
Và phương trình Inkovit với dòng trung bình là:

$$\bar{I}_L = 0,627.nF.m^{2/3} . D^{1/2} \tau^{1/6} . C_o \quad (8.16)$$

τ là chu kỳ rơi của giọt thủy ngân.

C) Phương trình sóng cực phổ thuận nghịch

Ta chỉ xét các quá trình điện cực ứng với trạng thái cân bằng. Cường độ dòng chỉ phụ thuộc vào tốc độ khuếch tán chất từ lòng dung dịch tới bề mặt điện cực và từ bề mặt điện cực đi ra.



Quá trình có các giai đoạn sau:

$$\varphi = \varphi^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_s}{C_s^M}$$

C_s^M : Nồng độ kim loại trên bề mặt catốt

C_s : Nồng độ ion kim loại trên bề mặt giọt Hg

Quá trình khuếch tán ion M^{n+} đến bề mặt catốt được mô tả bằng phương trình Inkovit:

$$I = 0.732.n.F.m^{2/3}.t^{1/6}.D^{1/2}.(C_o - C_s) = a_1(C_o - C_s) = I_L - a_1C_s$$

Với $a_1 = 0.732.n.F.m^{3/2}.t^{1/6}.D^{1/2}$

$$\Rightarrow C_s = \frac{I_L - I}{a_1} \quad (8.17)$$

Sự khuếch tán nguyên tử kim loại từ bề mặt catốt vào trong lòng Hg có nồng độ nguyên tử kim loại C_o^M cũng tuân theo phương trình Inkovit:

$$I = 0.732.n.F.m^{3/2}.t^{1/6}.D^{1/2}.(C_s^M - C_o^M)$$

$$I = a_2 (C_s^M - C_o^M) \quad (8.18)$$

Thực tế thì nồng độ kim loại trong lòng giọt Hg $C_o^M = 0$. Do đó, phương trình (8.18) trở thành:

$$I = a_2 C_s^M \Rightarrow C_s^M = \frac{I}{a_2} \quad (8.19)$$

Thay C_s ở (8.17) và C_s^M ở (8.19) vào phương trình thế:

$$\varphi = \varphi^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_s}{C_s^M} = \varphi^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\bar{I}_L - I)}{\frac{I}{a_2}}$$

$$\text{hay } \varphi = \varphi^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{I}_L - I}{I} \quad (8.20)$$

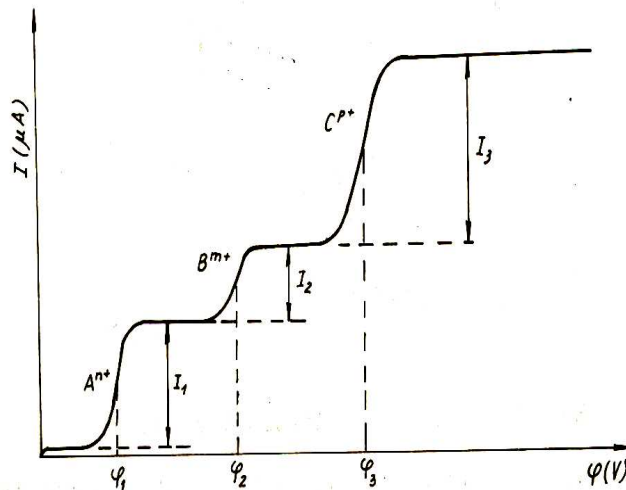
$$\text{vì } \frac{a_2}{a_1} = \frac{D_M}{D}, \text{ nên (14) } \Rightarrow \varphi = \varphi^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_M}{D} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{I}_L - I}{I}$$

$$\varphi = \varphi_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{I}_L - I}{I}$$

$\varphi_{1/2}$ không phụ thuộc nồng độ ion trong dung dịch mà chỉ phụ thuộc vào bản chất ion và vì độ nhớt của Hg và nước gần đồng nhất nên $D \sim D_M$, nên:

$$\varphi_{1/2} \sim \varphi^o$$

Mỗi cation M^{n+} có một thế bán sóng $\varphi_{1/2}$ xác định, vì vậy dựa vào giá trị thế bán sóng ta xác định được cation M^{n+} và đo dòng giới hạn để xác định nồng độ M^{n+} trong dung dịch.



Hình 8.6: Dạng đường cong phân tích cực phổ của dung dịch chứa nhiều ion M^{n+}

Ngoài ra, người ta còn dùng phương pháp điện hoá để nghiên cứu cấu tạo lớp điện kép; quá trình hấp phụ hiđro, oxi, các chất vô cơ và hữu cơ trên các điện cực; nghiên cứu động học và cơ chế các quá trình điện cực.

8.4. Nguồn điện hoá học

Nguồn điện hoá học là thiết bị cho phép biến đổi trực tiếp năng lượng hoá học thành năng lượng điện. Trên cơ sở các quá trình oxi hoá-khử khác nhau có thể tạo nên rất nhiều nguồn điện hoá học. Song chỉ có một số hệ điện hoá đáp ứng yêu cầu thực tế đặt ra. Sau đây là những yêu cầu của các nguồn điện hoá học hiện đại.

1- Có khả năng cho đại lượng sức điện động lớn: Đại lượng sức điện động của nguồn điện có thể tính theo các qui luật nhiệt động điện hoá. Song cần phải tính đến khả năng khi đạt được hiệu thế xác định, trên các điện cực của nguồn điện xuất hiện khả năng xảy ra phản ứng có sự tham gia của dung môi.

Ví dụ trong các dung dịch nước, khi hiệu thế của các điện cực vượt 1,23V thì trên các điện cực xảy ra phản ứng thoát hiđro và oxi. Vì vậy việc tạo nên nguồn điện với dung dịch nước của các chất điện li có $E \sim 1,23 \text{ V}$ là không có khả năng. Tuy nhiên, trong thực tế có thể tạo được các nguồn điện với dung dịch nước của các chất điện li có $E > 1,23 \text{ V}$. Điều này được giải thích rằng dòng trao đổi của các phản ứng tách hiđro và oxi trên hàng loạt điện cực là bé, tức là các quá trình này xảy ra với quá thế lớn. Do đó, sức điện động của các nguồn điện dùng dung dịch điện li nước đạt tới 2,0 - 2,2V.

2- Có sự sai lệch hiệu thế giữa các điện cực so với sức điện động khi nguồn điện làm việc rất bé. Sự sai lệch này gắn liền với sự phân cực các điện cực của nguồn và sự hạ thế trên điện trở nội R_n của nguồn. Hiệu thế U ở hai đầu điện cực chịu tải là :

$$U = E - \Delta\varphi_K - \Delta\varphi_A$$

Với $\Delta\varphi_K$, $\Delta\varphi_A$ là độ phân cực catốt và anốt, I là cường độ dòng điện. Việc tăng U có thể đạt được bằng hai cách. Một mặt làm giảm sự phân cực anốt và catốt nhờ tạo những điều kiện để tại đó quá trình điện hoá xảy ra cực nhanh. Mặt khác làm giảm tới đa điện trở nội R của nguồn điện bằng cách làm giảm khoảng cách giữa các điện cực hay dùng các chất có độ dẫn điện cao...

3- Có điện dung của nguồn lớn, tức là dự trữ điện năng của nguồn tình cho một đơn vị khối lượng hay đơn vị thể tích lớn. Người ta xác định đại lượng này nhờ phóng điện, đó chính là sự phụ thuộc giữa điện áp của nguồn vào thời gian phóng điện khi $I = \text{const}$.

4- Có công suất riêng lớn, tức là có lượng năng lượng lớn cực đại mà nguồn cung cấp trong một đơn vị thời gian của một đơn vị khối lượng hay thể tích của nguồn điện. Bề mặt tiếp xúc của vật liệu điện cực với dung dịch là một trong những yếu tố quan trọng quyết định đại lượng này. Vì vậy người ta thường dùng điện cực xốp có bề mặt lớn. Ngoài ra, việc dùng các điện cực như vậy sẽ làm giảm sự phân cực điện cực, do tại I đã cho mật độ dòng bị giảm vì S lớn.

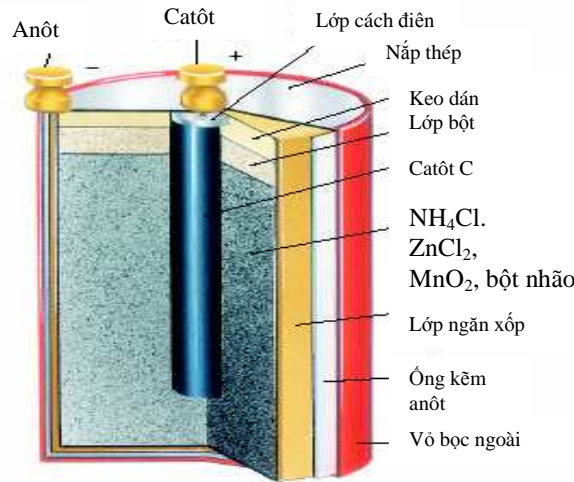
5- Có sự tự phóng điện thấp.

Tự phóng điện là sự mất mát điện dung của nguồn khi mạch hở. Nguyên nhân tự phóng điện là do sự hình thành các vi nguyên tố cục bộ trên điện cực, dẫn tới sự tiêu tốn các chất hoạt động điện hoá một cách vô ích và làm hỏng điện cực.

Các nguồn điện hoá học được chia thành 3 nhóm: các nguồn sơ cấp, các nguồn thứ cấp và máy phát điện hoá.

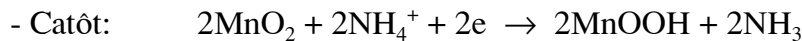
a- Nguồn sơ cấp:

- Pin Leclanché: (-) Zn / NH_4Cl (20%), ZnCl_2 / MnO_2 , C (+)
có $E = 1,5 - 1,6 \text{ V}$.

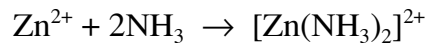


Hình 8.7: Cấu tạo pin Leclanché

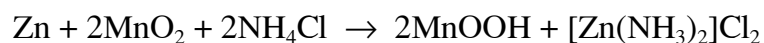
Phản ứng xảy ra tại các điện cực như sau:



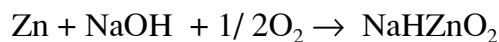
Và phản ứng ở chất điện ly:



Phản ứng tổng cộng xảy ra trong pin:

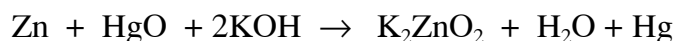


- Pin kẽm-không khí: $\text{Zn} / \text{NaOH} / \text{O}_2$ (C) có $E = 1,4\text{V}$



- Pin oxit thủy ngân: $\text{Zn} / \text{KOH} / \text{HgO} / \text{C}$ có $E = 1,34\text{V}$

Pin này có công suất riêng lớn, tự phóng điện thấp, độ phân cực bé và có thể sản xuất dưới dạng viên nhỏ.

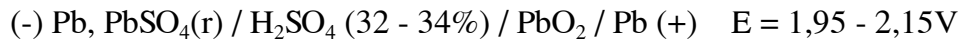


Các nguồn sơ cấp sẽ hỏng sau khi tiêu phí hết các chất tham gia phản ứng tạo dòng.

b- Nguồn thứ cấp: Nguồn thứ cấp hay còn gọi ắc qui, đó là những nguyên tố galvanic cho phép sử dụng nhiều lần. Các chất tạo dòng ban đầu sẽ được tái tạo khi dẫn qua ắc qui nguồn một chiều từ bên ngoài.

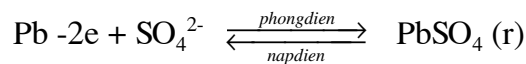
- Ắc qui chì: Ắc qui chì được phát minh năm 1859 bởi nhà vật lý Pháp Gaston Planté.

Sơ đồ cấu tạo của ắc qui chì:

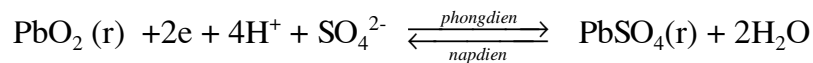


Các phản ứng xảy ra trên điện cực:

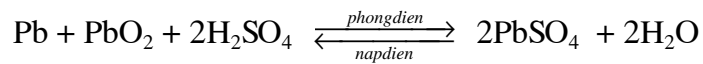
- Tại điện cực âm:



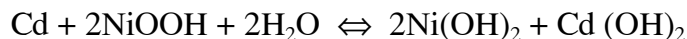
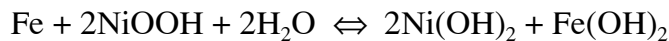
- Tại điện cực dương:



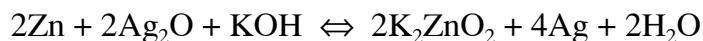
Phản ứng tổng cộng:



- Ắc qui kiềm- Fe hay Cd- Ni:

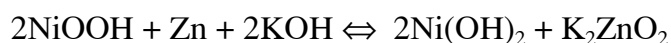


- Ắc qui bạc-kẽm: $\text{Zn} / \text{KOH} + \text{K}_2\text{ZnO}_2 / \text{Ag}_2\text{O} / \text{Ag}$ có $E = 1,85\text{V}$



Ắc qui bạc - kẽm là nguồn điện có công suất riêng và điện dung riêng cao.

- Ắc qui Ni- Zn: $\text{Zn} / \text{KOH} + \text{K}_2\text{ZnO}_2 / \text{NiOOH} / \text{Ni}$ $E = 1,7\text{V}$

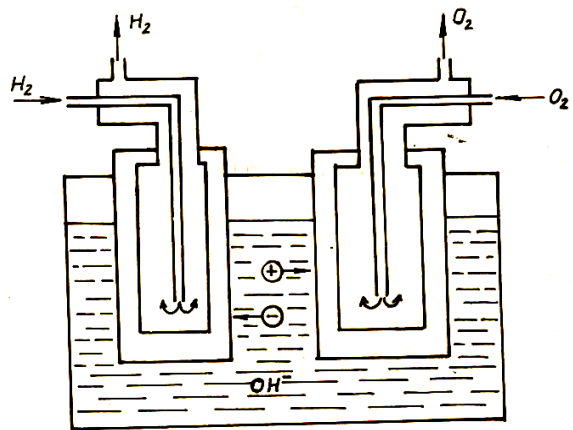


c- Máy phát điện hoá:

Máy phát điện hoá hay pin nhiên liệu là thiết bị biến trực tiếp hoá năng thành điện năng bỏ qua giai đoạn tích tụ năng lượng như đối với các nguồn điện hoá học khác (pin, ắc qui).

Trong các pin nhiên liệu, chất oxi hoá hầu như dùng oxi nguyên chất hay oxi không khí. Chất khử (hay gọi là nhiên liệu) là hiđro, metanol, hydrazin, axit formic, oxitcacbon, hydrocacbon, than... Cho đến nay mới có ba loại pin nhiên liệu với các chất nhiên liệu H_2 , hydrazin, metanol có ứng dụng thực tế; và đạt được thành tựu lớn nhất là chế tạo pin nhiên liệu $H_2 - O_2$.

Trong những năm gần đây, những nhóm nguồn điện hoá mới đã được chế tạo. Đó là những nguồn dùng các kim loại kiềm và những nguồn các chất điện li rắn có độ dẫn điện ion cao.



Hình 8.8: Sơ đồ pin nhiên liệu $H_2 - O_2$

8.5. Tổng hợp các hợp chất hữu cơ - vô cơ bằng phương pháp điện hoá

Từ thế kỷ 19 Reynol và Irman đã biết sử dụng điện hoá vào việc tổng hợp các chất hữu cơ nhằm nâng cao hiệu suất phản ứng hữu cơ. Grothus đã quan sát được một hiện tượng lí thú: Khi điện phân indigo trắng trong môi trường kiềm, trên anốt có cặn màu xanh. Cặn này mất đi khi đổi chiều dòng điện. Nhưng nguyên tắc điện khử và điện oxi hoá chỉ được thiết lập từ sau phát hiện của Kolbe năm 1845 khi ông nghiên cứu việc thế clo bằng hidro trong axit clometylsunfonic.

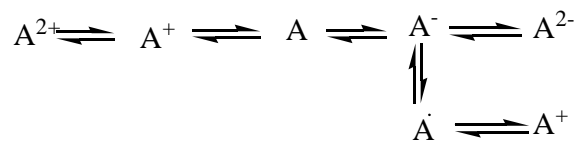
Trong những năm cuối thế kỉ 19 Gatterman, Haber, Tafel đã có công đóng góp rất nhiều vào việc nghiên cứu các quan hệ định lượng khi nghiên cứu điện khử hữu cơ. Ngày nay phương pháp điện khử điện hoá đã được sử dụng khá phổ biến ở nhiều nước để sản xuất các hợp chất hữu cơ có giá trị cao, đáp ứng nhu cầu cho các ngành dược phẩm, mỹ phẩm và công nghiệp hoá chất.

Do các phản ứng điện hoá dùng tác nhân oxi hoá khử là dòng điện một chiều, nên trong một số trường hợp phương pháp tổng hợp điện hoá các hợp chất hữu cơ có tính ưu việt hơn so với các phương pháp hoá học và tiết kiệm hoá chất, dễ điều khiển,

phản ứng xảy ra trong điều kiện nhiệt độ và áp suất bình thường. Sản phẩm tạo ra có độ tinh khiết cao, độ chọn lọc cao, dễ tách; do đó cho phép hạ giá thành và nâng cao hiệu quả kinh tế, kỹ thuật của phản ứng tổng hợp các hợp chất hữu cơ.

Tổng hợp điện hoá hữu cơ thường là sự kết hợp của 2 quá trình: Quá trình điện hoá (E) và quá trình hoá học (C). Thứ tự này có thể được lặp lại hoặc quá trình (C) và (E) có thể được kết hợp trong những cách khác nhau như E.E.C, E.C.E, C.E.C.E; cũng có thể là C.E. Cơ sở của quá trình (E) là sự trao đổi electron giữa điện cực và các chất phản ứng, vào loại quá trình oxi hoá khử.

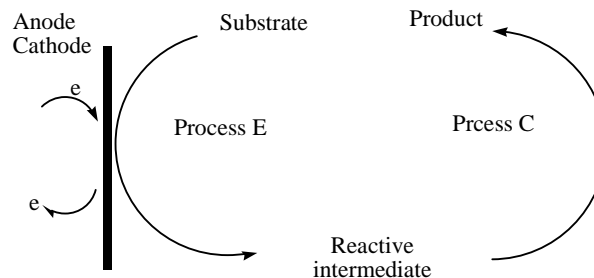
Các quá trình (E) có thể xảy ra như sau:



Nếu tất cả các yếu tố của điều kiện thí nghiệm trong tổng hợp điện hoá được giữ không đổi, thì yếu tố cơ bản ảnh hưởng đến quá trình điện hoá (E) là thế điện cực.

Cơ sở của quá trình hoá học (C) trong quá trình điện hoá là sự tham gia phản ứng của các chất trung gian được hình thành từ quá trình (E). Các chất trung gian này có thể tham gia phản ứng cộng, tách, phản ứng thế... để tạo thành các sản phẩm có cấu trúc mong muốn. Sản phẩm cuối cùng tạo thành phụ thuộc vào dung môi, bản chất của chất điện li, vật liệu điện cực, mật độ dòng hay thế điện cực, nhiệt độ, pH...

Sơ đồ chung cho quá trình điện hoá có thể được mô tả như sau:



Sản xuất các hợp chất hoá học bằng các phương pháp điện hoá là một ngành lớn của công nghiệp hoá học hiện đại. Việc điều chế xút, clo bằng phương pháp điện hoá trên cơ sở điện phân dung dịch NaCl chiếm vị trí hàng đầu trong nền điện hoá qui mô lớn.

Điện phân nước để thu hydro và oxi cũng như nước nặng đã biết từ lâu và dựa trên qui luật tách hiddro trên catôt và oxi trên anôt.

Sản xuất điện hoá hipoclorit, axit cloric, peclorat, H₂O₂, MnO₂ và các chất vô cơ khác có ý nghĩa quan trọng trong công nghiệp. Các phương pháp điện hoá đã mở ra khả năng to lớn trong tổng hợp các hợp chất hữu cơ khác nhau.

Bằng phương pháp điện hoá người ta có thể thực hiện một số quá trình chuyển hoá các hợp chất hữu cơ mà bằng phương pháp hoá học thuần tuý không thực hiện được hoặc khó tiến hành.

Quá trình tổng hợp các hợp chất hữu cơ bằng phương pháp khử điện hoá đã được ứng dụng rộng rãi như quá trình khử axetylen thành etilen, khử axit phtalic thành dihidro phtalic. Một số hợp chất cơ kim đã được điều chế khi tiến hành phản khử các anđehyt, xeton và một số hợp chất chưa no trên catôt kim loại.

P.aminophenol có thể được điều chế bằng phản ứng catôt của nitrobenzen trong dung dịch axit sunfuric mạnh trên catôt Pt. Các nhà khoa học Ấn độ đã sản xuất benzindin bằng quá trình khử nitrobenzen trong môi trường rượu-nước với catôt Na(Hg). Phản ứng khử piridin trong H_2SO_4 là phương pháp để tổng hợp piperidin.

Một quá trình khử điện hóa có qui mô công nghiệp và được áp dụng từ năm 1940 là quá trình khử acrylonitril để sản xuất adiponitril, một chất đầu dùng điều chế hexametylendiamin để sản xuất polime nylon 6.6.

Trong công nghiệp hương liệu, xitronellol được điều chế bằng phản ứng khử xitronellal và anđehyt salixylic thu được nhờ quá trình khử axit salixilic...

Một số dược phẩm cũng được tổng hợp bằng phương pháp khử điện hoá như sobitol từ gluco, manitol từ mano và mentol từ menton...

Trên điện cực anôt, người ta cũng có thể tiến hành oxi hoá các hợp chất hữu cơ khác nhau như axit cacboxylic trong phản ứng Kolbe, oxi hoá rượu, ete, xeton, anđehyt, oxi hoá amin và các hợp chất hữu cơ khác chứa S, Se...

Phương pháp oxi hoá anôt được sử dụng để thay thế phương pháp hoá học trong sản xuất benzaldehyt từ toluen và quinon từ benzen trên anôt PbO_2 . Axit phtalic và α -naphtal có thể thu được khi oxi hoá naphtalen. Axit nicotic, một chất dùng để tổng hợp vitamin P.P, có thể được điều chế bằng phản ứng oxi hoá nicotin hoặc β -nicolin trên anôt Pt hoặc Pb.

Axit xebaxinic và dẫn suất của nó rất cần cho ngành công nghiệp nhựa cao cấp và công nghiệp chất thơm. Ở các nước phát triển, công nghiệp sản xuất các hợp chất xebaxinic bằng phương pháp điện hoá đã được sử dụng để thay thế phương pháp hoá học hiệu suất thấp dùng nguyên liệu là dầu thầu dầu.

Quá trình oxi hoá các rượu có mạch cacbon $C_3 - C_5$ như propylancol, n.butylancol, izobutylancol để điều chế các axit tương ứng có ý nghĩa quan trọng trong sản xuất dược phẩm, thuốc trừ sâu, và nhất là để điều chế các este làm dung môi và làm hương liệu cho mỹ phẩm, thực phẩm.

Một số dược phẩm cũng được tổng hợp bằng phương pháp oxi hoá điện hoá như gluconatcanxi từ gluco, lactobionatcanxi từ lacto...

Trong công nghiệp polime người ta đã sử dụng phương pháp oxi hoá anôt để tạo tiến hành tổng hợp một số polime như polipyrol, polithyol... có tính chất dẫn điện, làm vật liệu tạo màng và sensor điện hoá có giá trị ứng dụng cao.

Ngày nay, trong công nghiệp xử lí môi trường, ngoài các phương pháp hoá học, phương pháp hoá lí, phương pháp sinh học; người ta còn sử dụng phương pháp oxi hoá anôt và khử catôt điện hoá các hợp chất hữu cơ - vô cơ để xử lí các chất ô nhiễm nhờ tính hiệu quả cao, dễ điều khiển và khử độc triệt để.

Các hợp chất hữu cơ gây ô nhiễm được xử lí bằng phương pháp oxi hoá anốt là các dẫn xuất của benzen với nhóm thế $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3^{2-}$, $-\text{NO}_2$. Sản phẩm tạo ra trong quá trình oxi hoá là CO_2 và các hợp chất không gây độc hại cho môi trường.

Các dẫn xuất clo của hydrocacbon không bị phá huỷ bằng các phương pháp sinh học, hoá học nhưng lại dễ bị khử điện hoá để tạo thành ion Cl^- không gây độc hại và hợp chất cacbon có thể bị phá huỷ bằng các phương pháp sinh học..

Một số dẫn xuất clo trong nước được xử lí bằng phương pháp khử điện hoá như pentaclophenol, tetracloetylen, tricloetan, DDT...

Câu hỏi và bài tập

1. Xác định sức điện động của acquy niken - cadimi và công suất cực đại biết rằng acquy cung cấp một dòng điện cường độ 100mA ở 25°C.
2. Cho biết các quá trình phản ứng điện cực, cực dương, cực âm, anốt, catốt, chiều dịch chuyển electron, chiều vận chuyển ion xảy ra trong pin điện hóa và bình điện phân.
3. Trình bày cơ sở định tính và định lượng của phương pháp phân tích cực phổ.
4. Trình bày các ưu điểm của phương pháp tổng hợp các chất hữu cơ - vô cơ bằng phương pháp điện hóa. Cho ví dụ về một số quá trình điện phân tổng hợp các chất hóa học.
5. Đối với pin Leclanché, tại một điện cực Zn bị oxi hóa thành Zn(OH)_2 (r), ở điện cực kia MnO_2 (r) bị khử thành MnOOH (r) với sự có mặt của dung dịch NH_4Cl tạo ra NH_3 . Hãy viết các phản ứng điện cực và phản ứng tổng quát trong pin. Hãy xác định khối lượng tối thiểu các chất tham gia phản ứng tổng quát trong pin nếu pin tạo ra một dòng điện là 0,01A trong 10 giờ.
6. Trong quá trình tích điện acquy chì, PbSO_4 (r) thành Pb và PbSO_4 bị oxi hóa thành PbO_2 ; cả hai quá trình đều xảy ra trong dung dịch H_2SO_4 .
 - a) Hãy viết các phản ứng xảy ra trên các điện cực.
 - b) Nếu trong quá trình tích điện cho acquy, người ta dùng dòng điện 10A cho đi qua acquy trong 1h30 phút thì có bao nhiêu PbSO_4 bị phân tích.

Chương 9

ĂN MÒN VÀ BẢO VỆ KIM LOẠI

9.1. Ăn mòn kim loại

9.1.1. Định nghĩa và phân loại ăn mòn kim loại

a- Định nghĩa: Ăn mòn kim loại là sự phá huỷ kim loại khi chúng tiếp xúc với môi trường xung quanh.

Hiện tượng ăn mòn là quá trình chuyển kim loại thành trạng thái oxi hoá (ion).

b- Phân loại ăn mòn kim loại:

Tùy theo cơ chế xảy ra quá trình ăn mòn, người ta chia hiện tượng ăn mòn kim loại ra làm 3 loại: ăn mòn hoá học, ăn mòn sinh học và ăn mòn điện hóa.

* Ăn mòn hoá học: Là sự ăn mòn kim loại do quá trình tương tác của bề mặt kim loại với môi trường xung quanh, xảy ra theo cơ chế của các phản ứng hoá học dị thể, nghĩa là phản ứng chuyển kim loại thành ion chỉ xảy ra ở cùng một giai đoạn.

Quá trình ăn mòn hoá học có thể xảy ra trong môi trường khí khô (SO_2 , CO_2 , H_2S , O_2 ,...) ở nhiệt độ cao hoặc trong môi trường các chất không điện li dạng lỏng (như sự ăn mòn thiết bị, ống dẫn nhiên liệu lỏng có lẫn các hợp chất lưu huỳnh).

* Ăn mòn sinh học: Là sự ăn mòn kim loại gây ra do tác động của một số vi sinh vật có trong môi trường đất, nước...

* Ăn mòn điện hoá: Là sự ăn mòn kim loại do tương tác của bề mặt với môi trường xung quanh, xảy ra theo cơ chế điện hoá, tuân theo các qui luật của động học điện hoá.

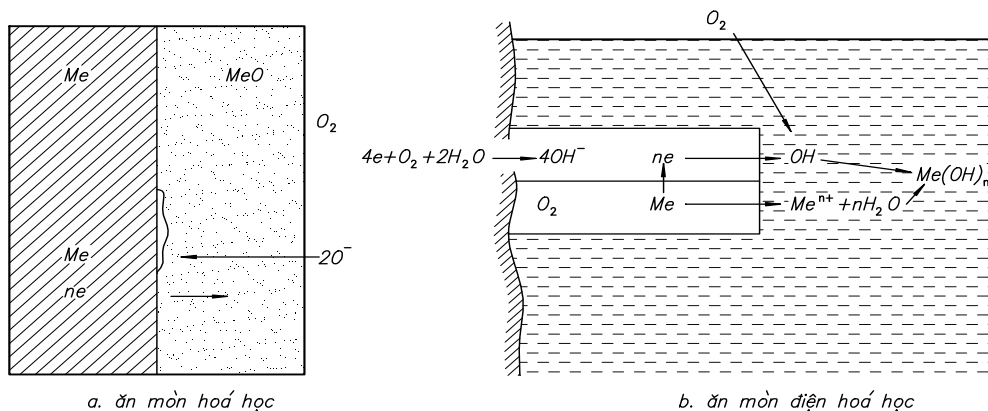
Ăn mòn điện hoá xảy ra theo hai quá trình kèm nhau sau đây:

- Quá trình anot là quá trình chuyển kim loại vào dung dịch ở dạng các ion hydrat hoá.

- Quá trình catot là quá trình nhận electron từ kim loại của các chất khử cực.

Đối với các kim loại tinh khiết và đồng nhất phản ứng anot và catot của ăn mòn kim loại xảy ra trên cùng một diện tích bề mặt.

Đối với kim loại không đồng nhất hoặc không tinh khiết, phản ứng catot và anot của ăn mòn điện hoá xảy ra ở hai vùng khác nhau trên bề mặt kim loại.



Hình 9.1. Quá trình ăn mòn hóa học (a) và điện hóa kim loại (b)

9.1.2. Các chỉ tiêu đánh giá mức độ ăn mòn:

* Các chỉ tiêu ăn mòn được chia làm hai loại: chỉ tiêu định tính và chỉ tiêu định lượng.

- Định tính quá trình ăn mòn nhằm sơ bộ phân loại hiện tượng, xem xét nguyên nhân và đặc tính của quá trình ăn mòn thông qua quan sát bằng mắt thường, bằng kính hiển vi.

- Định lượng ăn mòn bao gồm:

+ Tốc độ ăn mòn khối lượng (P_{kl}):

Tốc độ ăn mòn khối lượng kim loại được xem là khối lượng kim loại bị mất đi do ăn mòn tính trên một đơn vị diện tích bề mặt, trong một đơn vị thời gian:

$$P_{kl} = \frac{m_1 - m_2}{S.t} \quad (\text{g/cm}^2 \cdot \text{ngày}) \quad (9.1)$$

m_1, m_2 : khối lượng kim loại trước và sau khi bị ăn mòn (g);

S : diện tích bề mặt kim loại (cm^2);

t : thời gian (ngày);

+ Tốc độ thâm nhập (P_{tn}):

Tốc độ thâm nhập (P_{tn}) là chiều sâu trung bình tính từ bề mặt ban đầu của kim loại bị ăn mòn sau một năm:

$$P_{tn} = \frac{P_{kl} \cdot 365}{\rho} \quad (\text{cm/năm hoặc mm/năm}) \quad (9.2)$$

ρ : là khối lượng riêng của kim loại (g/cm^3)

+ Ngoài ra, tốc độ ăn mòn có thể được đo bằng mật độ dòng ăn mòn i_{am} hoặc theo thể tích khí hiđrô thoát ra..

* Dựa vào tốc độ thâm nhập P_{tn} người ta chia kim loại thành 3 nhóm:

1. Nhóm các kim loại có $P_{tn} < 0,125$ mm/năm được coi là rất bền ăn mòn.

2. Nhóm các kim loại có $P_{tn} = 0,125 - 1,25$ mm/năm được coi là kim loại bền ăn mòn trung bình.

3. Nhóm các kim loại có $P_{tn} > 1,25$ mm/năm được coi là không bền ăn mòn.

Tương ứng, người ta cũng chia tốc độ ăn mòn thành 3 loại: chậm, trung bình và nhanh.

Cách phân loại này chỉ mang tính tương đối vì còn phụ thuộc vào quan hệ giữa bản chất của vật liệu và hoạt tính của môi trường.

Ví dụ: một kim loại được coi là không bền ăn mòn trong nước ngọt, nhưng với cùng tốc độ ăn mòn ấy trong nước biển lại được xem là khá bền.

* Tốc độ ăn mòn khối lượng (P_{kl}) tỉ lệ thuận với mật độ dòng ăn mòn (i_{am}) theo định luật Faraday:

$$P_{kl} = \frac{i_{am}}{n.F} \cdot M \cdot t \quad (\text{g/cm}^2 \cdot \text{ngày}) \quad (9.3)$$

i_{am} (A/cm^2);

M: Nguyên tử lượng của kim loại (g);

t: thời gian (s) trong một ngày đêm (= $24 \cdot 3600$ s);

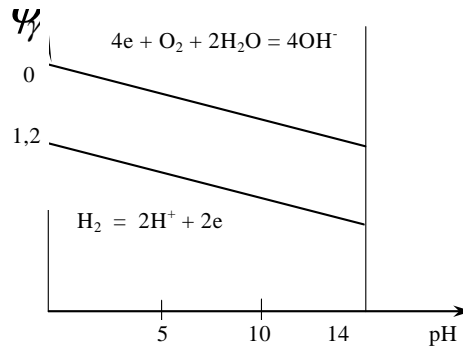
n: số electron trao đổi của một nguyên tử kim loại;

F: hằng số Faraday ($F = 96500$)

9.1.3. Cơ sở nhiệt động học của ăn mòn điện hoá

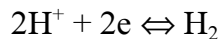
Tất cả mọi quá trình ăn mòn có một nguyên nhân chung: kim loại không bền nhiệt động trong các điều kiện tương tác với môi trường xung quanh.

Để nghiên cứu nhiệt động học của ăn mòn điện hóa, người ta xây dựng các giản đồ mô tả tương quan giữa thế (φ) và pH của dung dịch, còn gọi là giản đồ Pourbaix.

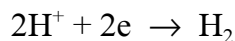


Hình 9.2. Giản đồ Pourbaix của điện cực hidro và oxi

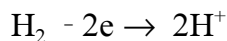
- Đường ab biểu diễn thế cân bằng của điện cực H^+/H_2 ở áp suất 1atm.



+ Nếu thế của một điện cực nào đó thấp hơn đường ab thì trên điện cực đó xảy ra quá trình khử H^+ :

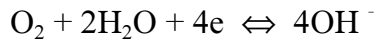


+ Ở thế cao hơn (dương hơn) đường ab xảy ra phản ứng oxi hóa H_2 :

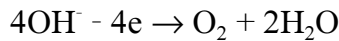


⇒ Một hợp phần của nước là ion H^+ được hình thành do đó nước bền.

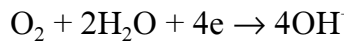
- Đường cd biểu diễn thế cân bằng của oxi:



+ Ở thế cao hơn đường cd xảy ra phản ứng oxi hóa OH^- thành O_2 :



+ Ở thế thấp hơn đường cd xảy ra phản ứng khử O_2 thành OH^- :



⇒ Vùng nằm giữa hai vùng ab và cd là vùng ổn định điện hóa của nước ở áp suất 1 atm.

* Như vậy, điều kiện cần thiết để kim loại bị ăn mòn điện hóa kèm theo việc giải phóng H_2 ở 1 atm, $25^\circ C$ là:

$$\varphi_{Me^{n+}/Me} < \varphi_{H^+/H_2} = -0,059 pH$$

- Khi pH của dung dịch tăng thì điện cực hiđrô càng âm nên quá trình ăn mòn điện hóa giảm.

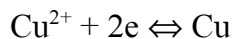
- Sự ăn mòn điện hóa có kèm theo quá trình khử ion H^+ thường được gọi là sự ăn mòn có hiện tượng khử phân cực hiđrô.

* Trong thực tế, các dung dịch nước để ngoài không khí luôn có oxi hòa tan và oxi đóng vai trò là chất oxi hóa.

Nếu $\varphi_{H^+/H_2} < \varphi_{Me^{n+}/Me} < \varphi_{O_2/OH^-} = 1,23 - 0,059pH$ thì kim loại bền nhiệt động đối với sự ăn mòn điện hóa bởi sự khử phân cực hiđrô nhưng lại không bền khi có oxi do có sự khử phân cực oxi xảy ra.

Vậy $\varphi_{Me^{n+}/Me} < \varphi_{O_2/OH^-} = 1,23 - 0,059 pH$: kim loại bị ăn mòn điện hóa kèm theo sự khử phân cực oxi.

Ví dụ: Xem Cu có thể bị phá hủy trong môi trường có pH = 3 hay không?



$$\varphi_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln[Cu^{2+}] = 0,34 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg[10^{-6}] = 0,163V$$

$$\varphi_{O_2/H_2O} = 1,23 - 0,059pH = 1,23 - 0,059 \cdot 3 = 1,053V$$

$$\varphi_{H^+/H_2} = -0,059pH = -0,059 \cdot 3 = -0,177V$$

Vậy $\varphi_{H^+/H_2} < \varphi_{Cu^{2+}/Cu} < \varphi_{O_2/H_2O}$ do đó Cu không bị ăn mòn bởi H^+ nhưng bị ăn mòn bởi oxi hòa tan.

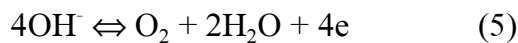
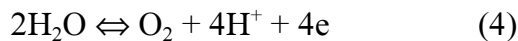
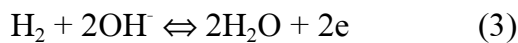
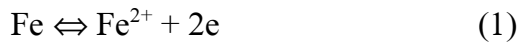
* Các kim loại có thế dương hơn thế của oxi như Au, Pt không bị ăn mòn ngay trong dung dịch chứa oxi.

9.2. Cơ chế quá trình ăn mòn điện hoá kim loại

9.2.1. Ăn mòn kim loại đồng thể trong dung dịch axit

Khảo sát quá trình ngâm Fe vào dung dịch axit ($\text{pH} < 2$).

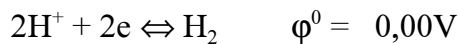
Có 5 phản ứng điện cực:



Theo quan điểm nhiệt động học thì phản ứng (2) và (3) là như nhau; phản ứng (4) và (5) là như nhau, có cùng cân bằng.

Giả thuyết là dung dịch được bão hoà sạch khí O_2 và phản ứng (3) xảy ra rất yếu.

Ta chỉ xét cân bằng:



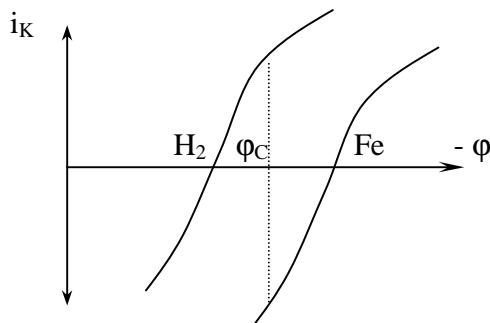
- Khi $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{cb} = \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg C_{\text{Fe}^{2+}}; \quad \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{cb} = -0,059 \text{ pH}$

- Khi có H^+ thì H^+ sẽ lấy e của Fe làm cho thế của Fe^{2+}/Fe dịch chuyển về phía dương tạo điều kiện cho Fe hòa tan thành Fe^{2+} và H^+ thành H_2 .

Về mặt động học có thể chia phản ứng thành hai phần:



Thế điện cực của Fe sẽ thay đổi và có giá trị nằm giữa hai giá trị thế cân bằng và đạt đến giá trị điện thế hỗn hợp (điện thế ổn định) hoặc thế ăn mòn φ_c . Tại giá trị này hệ đạt đến trạng thái ổn định.



Hình 9.3. Đường cong phân cực của H_2 và Fe

Ban đầu $i_a^{Fe} > i_c^{H^+}$ đến một lúc nào đó $i_a^{Fe} = i_c^{H^+}$

- Nếu xét từng nhánh một với từng phản ứng:

+ Với Fe:

$$i_a^{Fe} = \overset{\leftarrow}{i}_{Fe} - \vec{i}_{Fe}$$

+ Với H^+ :

$$i_c^{H^+} = \vec{i}_{H_2} - \overset{\leftarrow}{i}_{H_2}$$

Tại thế ổn định: $\overset{\leftarrow}{i}_{Fe} - \vec{i}_{Fe} = \vec{i}_{H_2} - \overset{\leftarrow}{i}_{H_2}$

Hay: $\overset{\leftarrow}{i}_{Fe} + \vec{i}_{H_2} = \vec{i}_{H_2} + \overset{\leftarrow}{i}_{Fe}$

Đối với hệ nhiều quá trình thì: $\sum \overset{\leftarrow}{i}_a = \sum \vec{i}_k$ (tổng tốc độ quá trình anot bằng tổng tốc độ quá trình catot)

Ở giá trị thế ăn mòn φ_c thì $i_a^{Fe} = i_c^{H^+} = i_{corr}$

Ta có:

$$i_{corr} = (i_a^{Fe})_{\varphi_{corr}} = i_{Fe}^0 \cdot \exp\left\{\frac{\alpha n F}{RT} (\varphi_{corr} - \varphi_{cb}^{Fe})\right\}$$

$$i_{corr} = (i_c^{H^+})_{\varphi_{corr}} = i_H^0 \cdot \exp\left\{\frac{-(1-\alpha)nF}{RT} (\varphi_{corr} - \varphi_{cb}^H)\right\}$$

Phương trình đối với đường cong phân cực tổng:

$$i = i_a^{Fe} - i_c^{H^+}$$

Trong đó:

$$i_a^{Fe} = i_{Fe}^0 \cdot \exp\left\{\frac{\alpha n F}{RT} [(\varphi - \varphi_{corr}) + (\varphi_{corr} - \varphi_{cb}^{Fe})]\right\}$$

$$= i_{corr} \cdot \exp\left\{\frac{\alpha n F}{RT} [(\varphi - \varphi_{corr})]\right\}$$

$$i_c^{H^+} = i_0^{H^+} \cdot \exp\left\{-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} [(\varphi - \varphi_{corr}) + (\varphi_{corr} - \varphi_{cb}^{H^+})]\right\}$$

$$= i_0^{H^+} \exp\left\{-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} (\varphi - \varphi_{corr})\right\} \cdot \exp\left\{-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} (\varphi_{corr} - \varphi_{cb}^{H^+})\right\}$$

$$i_c^{H^+} = i_{corr} \cdot \exp\left\{-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} (\varphi - \varphi_{corr})\right\}$$

$\varphi - \varphi_{corr} = \Delta\varphi$ là giá trị phân cực của điện cực bị ăn mòn.

Phương trình đường cong phân cực tổng:

$$i = i_a^{Fe} - i_c^{H^+} = i_{corr} \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha^{Fe} n F \Delta\varphi}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha^{H^+}) n F \Delta\varphi}{RT}\right) \right] \quad (*)$$

- Nếu thừa nhận $\alpha_{Fe} = \alpha_{H^+} = 0,5$ và ở giá trị $|\Delta\phi| \ll RT/nF$ thì phương trình (*) trở thành:

$$i = i_{corr} \cdot nF\Delta\phi/RT \text{ (áp dụng: khi } x \ll 1 \text{ thì } e^x = 1+x)$$

Hoặc: $\Delta\phi = RT/nF \cdot i/i_{corr}$

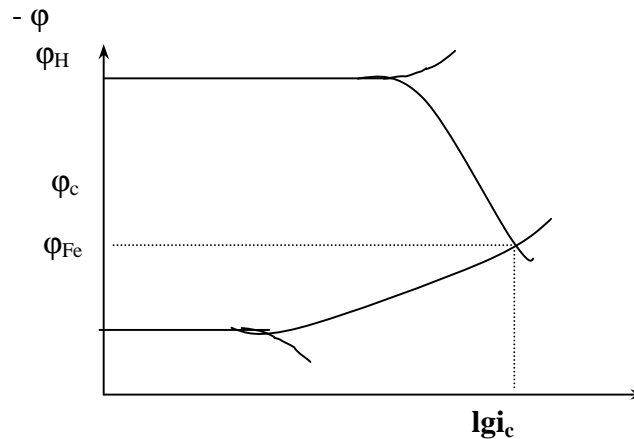
Điện trở phân cực: $R_p = RT/nF \cdot 1/i_{corr}$

Do vậy, từ đường cong phân cực của phản ứng ăn mòn, ta có thể xác định được tốc độ ăn mòn.

- Ở $|\Delta\phi| \gg RT/nF$

$$i = i_a^{Fe} = i_{corr} \cdot \exp\left(\frac{\alpha^{Fe} nF\Delta\phi}{RT}\right) \text{ (khi phân cực về phía rất dương)}$$

$$\text{và: } i = i_c^{H^+} = -i_{corr} \cdot \exp\left(\frac{-(1-\alpha^{H^+})nF\Delta\phi}{RT}\right) \text{ (khi phân cực về phía rất âm)}$$



Hình 9.4. *Giản đồ đường cong phân cực $\phi - lgi$ xác định ϕ_{corr} và i_{corr}*

Từ giản đồ Evans và đường cong phân cực ta thấy tốc độ ăn mòn kim loại phụ thuộc vào dạng đường cong phân cực anốt và catốt. Do vậy, không chỉ những tính chất nhiệt động (điện thế cân bằng) mà cả tính chất động học của phản ứng cũng rất quan trọng. Điện thế cân bằng có thể dùng để xét xem liệu phản ứng ăn mòn có xảy ra hay không. Ví dụ có thể dễ dàng nhận thấy Cu sạch không bị ăn mòn trong dung dịch H_2SO_4 không có oxi vì $E_{Cu^{2+}/Cu}^{cb}$ luôn luôn dương hơn E_{H^+/H_2}^{cb} . Tuy nhiên, điều này không có nghĩa là Cu không bị ăn mòn trong dung dịch axit có hàm lượng oxi nhỏ. Các ion

tạo phức (như Cl^- , NH_3) có thể ảnh hưởng làm cho $E_{\text{Cu}/\text{Cu phức}}^{cb} < E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{cb}$ và như vậy ăn mòn có thể xảy ra.



$$E_{\text{CuCl}_2^-/\text{Cu}}^{cb} = +0,194 + 0,059 \cdot \lg \frac{C_{\text{CuCl}_2^-}}{C_{\text{Cl}^-}^2}$$

Với $C_{\text{Cl}^-} = 1$ và $C_{\text{CuCl}_2^-} = 10^{-6}$ thì $E_{\text{Cu}/\text{CuCl}_2^-}^{cb} = -0,16\text{V}$

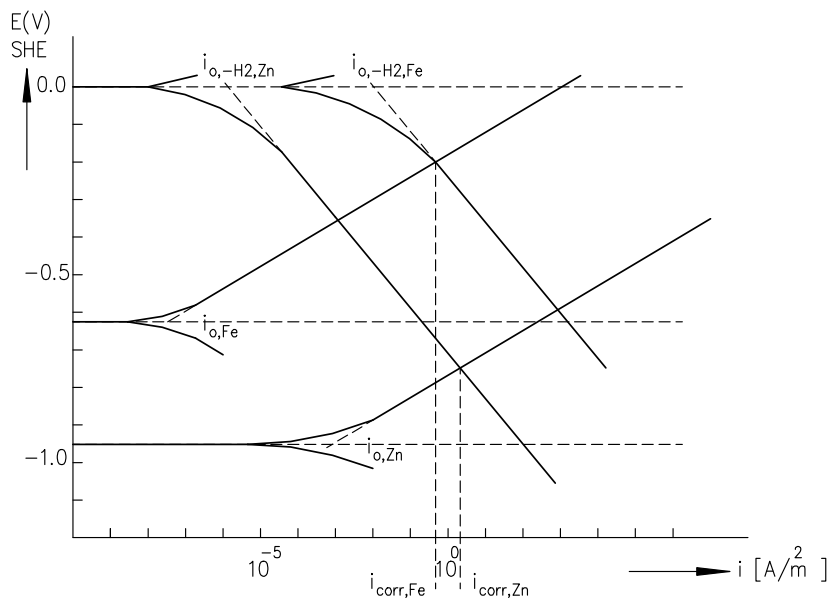
Vậy tại giá trị pH nào đó Cu có thể hòa tan trong dung dịch HCl và giải phóng H_2 .

- Xét tốc độ ăn mòn Fe sạch và Zn sạch trong H_2SO_4 đã đuổi khí

Sơ đồ đường cong phân cực (xây dựng trên cơ sở các giá trị ước tính của các thông số động học của các phản ứng) cho thấy ảnh hưởng của các thông số động học đối với quá trình ăn mòn. Mặc dù $\phi_{\text{cb}}^{\text{Zn}}$ âm hơn $\phi_{\text{cb}}^{\text{Fe}}$ rất nhiều nhưng tốc độ ăn mòn của Fe và Zn hầu như là bằng nhau.

$C_{\text{H}^+} = 1$; $i_{\text{H}_2/\text{Zn}}^0 = 10^{-6} \text{A/m}^2$; $i_{\text{H}_2/\text{Fe}}^0 = 10^{-2} \text{A/m}^2$

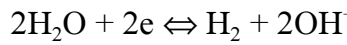
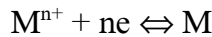
$C_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-6}$; $i_{\text{Fe}}^0 = 10^{-7} \text{A/m}^2$; $C_{\text{Zn}^{2+}} = 10^{-6}$; $i_{\text{Zn}}^0 = 10^{-3} \text{A/m}^2$



Hình 9.5. Đường cong phân cực của Fe và Zn trong dung dịch H_2SO_4 đã được đuổi khí

9.2.2. Ăn mòn kim loại đồng thể trong dung dịch nước gần trung tính

Trong dung dịch nước gần trung tính ta có phản ứng:



$$i_{cb}^{H_2O} = i_{H_2O}^0 \cdot \exp\left\{ \frac{-(1-\alpha)nF\Delta\phi}{RT} \right\}$$

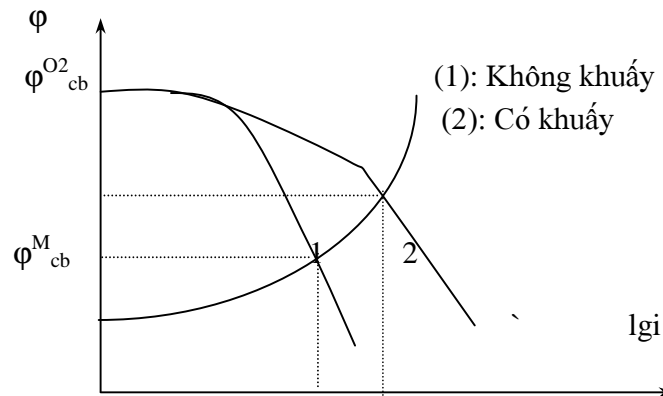
Nếu dung dịch tiếp xúc với không khí thì có phản ứng khử oxi hòa tan:

$$E_{O_2}^{cb} = E^0 + \frac{RT}{4F} \cdot \ln \frac{P_{O_2}}{C_{OH^-}^4}$$

Với pH = 7; P_{O₂} = 0,2 atm; t = 25⁰C thì E_{O₂}^{cb} = + 0,81V

Như vậy những kim loại có điện thế cân bằng dương hơn E_{H⁺}^{cb} có thể bị ăn mòn trong các dung dịch có chứa oxi hòa tan do sự khử oxi.

Trong trường hợp này tốc độ quá trình khuếch tán O₂ sẽ quyết định tốc độ của quá trình ăn mòn. Dạng đường cong phân cực như sau:



Hình 9.6. Đường cong phân cực của kim loại trong dung dịch chứa oxi hòa tan

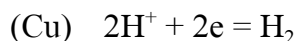
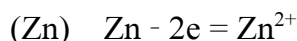
$$\text{Dòng ăn mòn } i_{\text{corr}} = - i_{L, O_2} = - 4FD_{O_2} \frac{C_{O_2}^0}{\delta}$$

9.2.3. Ăn mòn kim loại không nguyên chất

- Định tính quá trình ăn mòn:

Khảo sát sự ăn mòn Zn có lẫn Cu trong dung dịch H₂SO₄

Vì $\phi_{cb}^{Zn} < \phi_{cb}^{Cu}$ nên Zn và Cu tạo vi pin.



Vì $\eta_{H_2/Cu} < \eta_{H_2/Zn}$ nên tốc độ thoát H₂/Cu lớn hơn tốc độ thoát H₂/Zn, do đó tốc độ ăn mòn Zn trong trường hợp có nhiễm Cu lớn hơn Zn tinh khiết.

- Định lượng quá trình ăn mòn:

+ Zn nguyên chất:

$$\eta_{H_2} = E_c - E_{H_2}^{cb} = -0,76 - 0,00 = -0,76 \text{ V}$$

$$i_{\text{corr}} = \overset{\leftarrow}{i}_M - \vec{i}_M = \vec{i}_{H_2} - \overset{\leftarrow}{i}_{H_2}$$

$$\eta_{H_2} = a + b \lg i$$

$$\Rightarrow -0,76 = -1,24 - 0,12 \lg i_{H_2} \text{ (tra bảng hệ số a và b)}$$

$$\Rightarrow i_{H_2} = 10^{-4} \text{ A/cm}^2$$

+ Zn nhiễm bẩn:

$$\eta_{H_2/Zn} = -1,24 - 0,12 \lg i_{H_2}^{Zn} \text{ (các hệ số a, b tra bảng)}$$

$$\eta_{H_2/Pb} = -1,56 - 0,12 \lg i_{H_2}^{Pb}$$

$$\eta_{H_2/Ag} = -0,95 - 0,12 \lg i_{H_2}^{Ag}$$

$$\eta_{H_2/Fe} = -0,70 - 0,12 \lg i_{H_2}^{Fe}$$

$$i_{\text{corr}} = i_{H_2} = 0,99 \cdot i_H^{Zn} + 0,01 \cdot i_H^M \text{ (Zn nhiễm bẩn 1\%)}$$

Giả sử bề mặt kim loại hoàn toàn đẳng thế, đại lượng $i_{H_2}^M$ cho bất kỳ kim loại nào có thể biểu diễn là tốc độ thoát H_2 trên Zn.

Ví dụ:

$$\eta_{H_2/Pb} = \eta_{H_2/Zn} = E_{\text{corr}}^{Zn} - E_{cb}^{H_2}$$

$$\Rightarrow -1,24 - 0,12 \lg i_{H_2}^{Zn} = -1,56 - 0,12 \lg i_{H_2}^{Pb}$$

$$\Rightarrow i_{H_2}^{Pb} / i_{H_2}^{Zn} = 10^{-2,7}$$

$$\Rightarrow i_{\text{corr}} = i_{H_2} = 0,99 \cdot i_H^{Zn} + 0,01 \cdot 10^{-2,7} \cdot i_H^{Zn} = 0,99 \cdot i_H^{Zn}$$

Do đó, sự nhiễm bẩn Pb ở Zn không làm tăng tốc độ ăn mòn mà còn làm giảm nó.

$$+ \text{ Với sự nhiễm bẩn Ag: } i_{\text{corr}} = 3,5 \cdot i_{H_2}^{Zn}$$

$$+ \text{ Với sự nhiễm bẩn Fe: } i_{\text{corr}} = 317 \cdot i_{H_2}^{Zn}$$

Như vậy, khi kim loại bị nhiễm bẩn bởi một kim loại có quá thế hydro nhỏ hơn thì tốc độ ăn mòn kim loại do H^+ tăng; ngược lại nếu nhiễm bẩn bởi kim loại có quá thế hydro lớn hơn thì tốc độ ăn mòn kim loại bởi H^+ giảm.

9.3. Sự thụ động hóa kim loại

9.3.1. Động học ăn mòn kim loại thụ động

Sự thụ động hóa kim loại là quá trình tạo màng oxit, hydroxit lên bề mặt kim loại làm ngăn cản quá trình hòa tan anốt kim loại và do đó làm giảm đáng kể tốc độ ăn mòn kim loại.



Một số khá lớn kim loại (Al, Mg, Fe, Ni, Cr, Mo, Ti, Zr) và các hợp kim của chúng rất dễ bị thụ động. Lợi dụng tính chất của kim loại và hợp kim dễ bị thụ động hóa, tạo điều kiện thuận lợi để kim loại bị thụ động trong môi trường xâm thực.

Có hai cách thụ động kim loại:

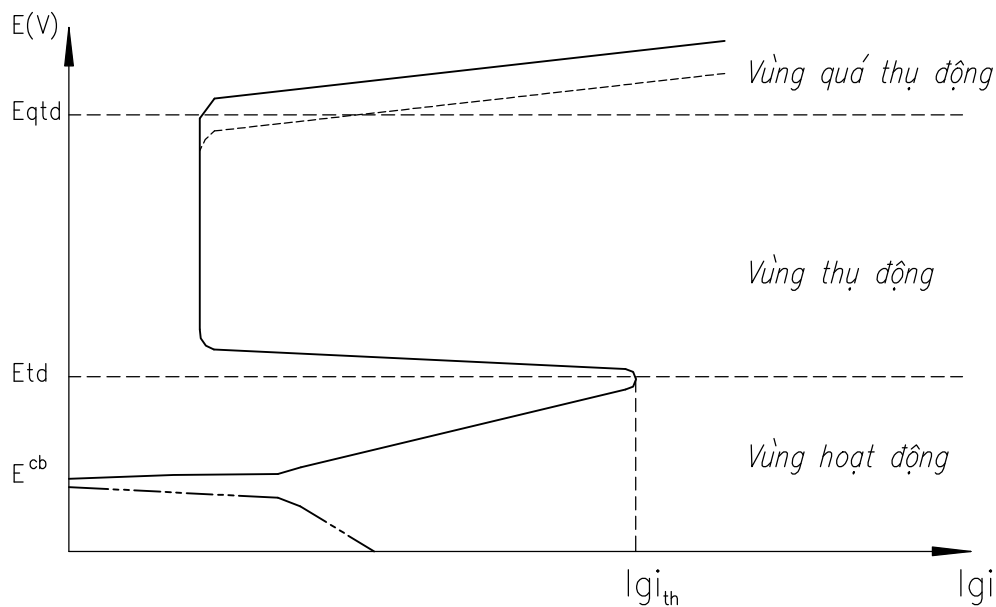
- Phân cực anốt chúng.
- Cho chúng vào dung dịch điện ly chứa các cấu tử oxi hóa thích hợp.

9.3.1.1. Phân cực anốt

Ví dụ: Fe bị phân cực anốt trong dung dịch H₂SO₄ 0,5M. Bắt đầu phân cực từ thế ăn mòn, ban đầu tốc độ hòa tan của Fe tăng lên, nhưng tiếp tục tăng thế dương hơn 0,5V thì mật độ dòng anốt giảm mạnh do tạo thành màng oxit:



Hình 9.8 biểu diễn dạng đường cong phân cực anốt khi kim loại bị thụ động.



Hình 9.7. Đường cong phân cực của anốt khi kim loại bị thụ động

Quan sát đường cong phân cực của kim loại bị thụ động (hình 1.8) ta thấy có ba vùng:

- *Vùng hoạt động (active):* có thế thấp, kim loại bị hòa tan (ăn mòn) bình thường.

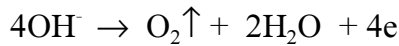
- *Vùng thụ động (passive):* từ điện thế E_{td} trở lên mật độ dòng điện đột ngột giảm xuống tới giá trị rất nhỏ, kim loại bắt đầu trở nên thụ động, ta gọi E_{td} là điện thế khởi đầu thụ động. Mật độ dòng ứng với E_{td} gọi là mật độ dòng tới hạn i_{th}.

- *Vùng quá thụ động (transpassive)*: tiếp tục dịch chuyển thế về phía dương hơn, có thể làm mật độ dòng ăn mòn lại tăng lên, ta gọi hiện tượng này là sự quá thụ động. Điện thế (lớn hơn E_{td}) mà từ đó, nếu ta tiếp tục tăng điện thế thì mật độ dòng tăng lên, được gọi là điện thế quá thụ động (E_{qtd}). Khi xảy ra quá thụ động, có thể lớp oxit (hay hydroxit) trên bề mặt kim loại bị hòa tan để tạo thành các oxit (hay hydroxit) bậc cao hơn, hoặc lớp màng bảo vệ bề mặt không còn tác dụng bảo vệ ở vùng điện thế này.

*** Lưu ý:**

- Đôi khi điện thế chưa đạt tới điện thế quá thụ động nhưng mật độ dòng điện đã bắt đầu tăng lên. Nguyên nhân của hiện tượng này là do có quá trình oxi hóa khác xảy ra trên bề mặt điện cực.

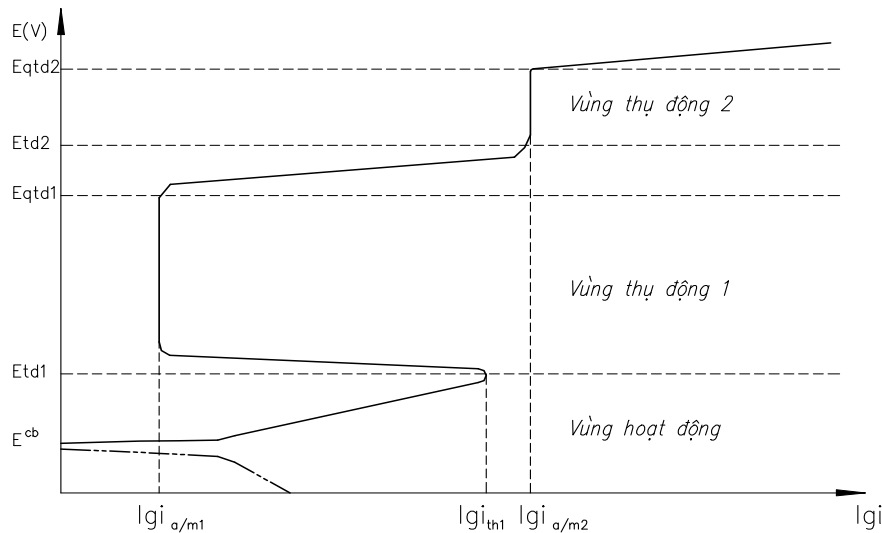
Ví dụ: Xảy ra phản ứng thoát oxy:



- Mật độ dòng tới hạn là giá trị cần thiết để đưa kim loại vào trạng thái thụ động. Dòng tới hạn càng nhỏ thì kim loại càng dễ chuyển vào trạng thái thụ động. Mật độ dòng tới hạn phụ thuộc vào bản chất kim loại.

Ví dụ: Trong dung dịch H_2SO_4 1M thì $i_{th(Cr)} < i_{th(Fe)}$, do đó khi hợp kim hóa Fe và Cr thì hợp kim nhận được dễ chuyển vào trạng thái thụ động hơn kim loại Fe nguyên chất.

Trong điều kiện nhất định, mỗi kim loại có thể có hai hoặc nhiều vùng thụ động, mỗi vùng thụ động có thể ứng với một hợp chất ổn định bảo vệ trên bề mặt (hình 9.8).



Hình 9.8. Đường cong phân cực anốt khi kim loại có hai vùng thụ động

Kim loại thụ động phải có hai đặc điểm:

- Tốc độ ăn mòn giảm nhanh và đạt đến giá trị cực tiểu trong khoảng thế nhất định. Khoảng thế càng rộng, trạng thái thụ động của kim loại càng bền; khoảng thế càng hẹp, trạng thái thụ động của kim loại càng ít bền.

- Khi kim loại bị thụ động, thế của nó chuyển dịch về phía dương hơn.

Trạng thái thụ động của kim loại có thể bị phá vỡ để chuyển sang trạng thái hoạt động bởi những nguyên nhân sau:

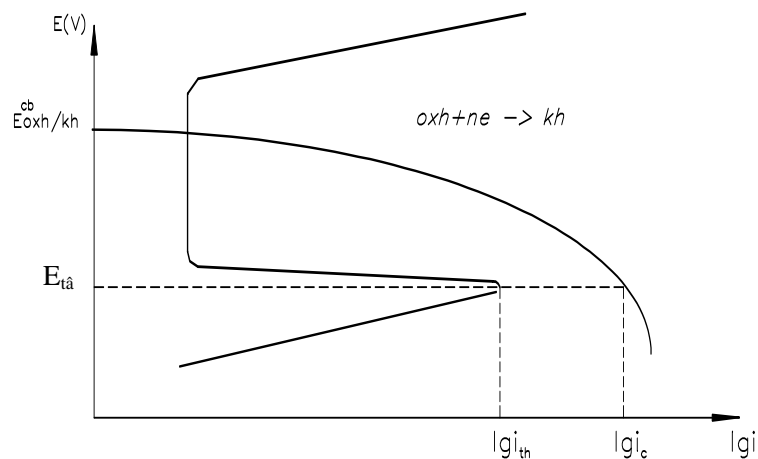
- Tăng nhiệt độ môi trường, làm giảm lượng oxi hòa tan trong dung dịch.

- Do sự xuất hiện của các ion halogenua như Cl^- , Br^- , I^- phá hủy màng thụ động của kim loại.

- Dùng chất khử màng oxit thì màng thụ động cũng bị phá hủy.

9.3.1.2. Thụ động bằng phương pháp hóa học

Sử dụng hệ oxi hóa - khử có điện thế $E_{\text{oxh/kh}}^{\text{cb}} > E_{\text{td}}$. Nếu tốc độ của phản ứng khử ở E_{td} lớn hơn tốc độ phản ứng anốt i_{th} thì kim loại sẽ bị thụ động.



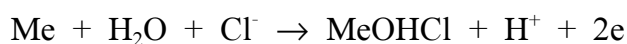
Hình 9.9. Đường cong phân cực anốt khi thụ động hoá học kim loại

Ví dụ: Ngâm Fe trong axit HNO_3 đậm đặc (>86%)



- Tốc độ khử của NO_3^- rất lớn nên Fe dễ rơi vào trạng thái thụ động.

- Khi có mặt các ion Cl^- , Br^- , I^- dẫn đến hiện tượng phá vỡ màng thụ động và gây ăn mòn cục bộ do phản ứng:

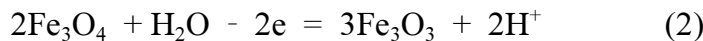


→ môi trường có tính axit dẫn đến ngăn thụ động trở lại.

Giải thích cơ chế:

Trong môi trường nước, ion nitrobenzoat bị proton hóa biến thành phức hoạt động và phức đó dễ dàng bị khử tạo thành ion hidroxylamin, rõ ràng sản phẩm trên không thể là màng bảo vệ kim loại. Mặt khác, quá trình khử ở trên không thể oxi hóa Fe₃O₄ trong vùng ứng với thế hòa tan Fe.

Vì vậy, có thể giả thiết rằng ở một giá trị thế xác định với vai trò là chất thụ động hóa học thì nó thể hiện không phải là chất ức chế mà đóng vai trò là một tác nhân thụ động.

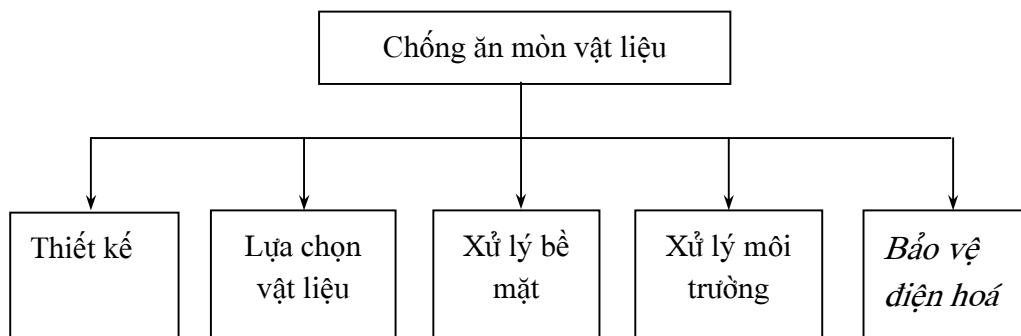


Phản ứng (2) nhường electron, do đó cần có phản ứng phụ để thu electron. Phản ứng phụ đó chính là phản ứng (1) ta đã xem xét ở trên. Do đó, có thể nói phản ứng (1) tạo nên động lực để phản ứng (2) xảy ra, tức phản ứng oxi hóa Fe thành màng oxit Fe có hóa trị cao che phủ bề mặt Fe gây ra trạng thái thụ động của Fe.

9.4. Một số phương pháp bảo vệ kim loại chống ăn mòn điện hoá

Có nhiều giải pháp khác nhau để chống ăn mòn vật liệu, phải xuất phát từ trình độ phát triển kinh tế và công nghiệp của mỗi nước, ở mỗi thời điểm cũng như mức độ quan trọng của công trình và nhu cầu sản xuất một sản phẩm cụ thể mà lựa chọn cho thích hợp.

Các giải pháp chung nhất để chống ăn mòn vật liệu được trình bày trong sơ đồ sau:



9.4.1. Sự phủ bọc để ngăn chặn ăn mòn

Có nhiều phương pháp để ngăn chặn sự ăn mòn, tạo lớp phủ bảo vệ là một phương pháp được ứng dụng rộng rãi để chống ăn mòn.

Lớp phủ bọc như là một rào chắn ngăn cản sự ăn mòn mạnh của các hợp chất hóa học khi tiếp xúc với chất nền.

9.4.1.1. Những thuộc tính chủ yếu của sự phủ bọc

Để sự phủ bọc hữu hiệu, lớp phủ chống ăn mòn phải được đặc trưng bởi nhiều thuộc tính chủ yếu. Những tính chất này có thể thay đổi, phụ thuộc ứng dụng khác nhau của sự phủ bọc, nhưng có nhiều đặc trưng cơ bản cần thiết chung cho tất cả vật liệu phủ bọc.

1. Tính chịu nước:

Tính chịu nước có lẽ là đặc trưng quan trọng nhất của tất cả sự phủ bọc phải có khi tiếp xúc với sự ẩm ướt của môi trường xâm thực. Nước, chất mà ảnh hưởng đến tất cả các vật liệu hữu cơ theo cách này hay cách khác là một phần không thể thiếu của một dung môi thông thường.

Phân tử nước là một phân tử cực kỳ nhỏ bé với khả năng thâm nhập vào và xuyên qua hầu hết hợp chất hữu cơ. Bởi khả năng thâm nhập cao này, nước có nhiều ảnh hưởng trên hợp chất hữu cơ hơn vật liệu đơn giản khác. Khi hầu hết sự phủ bọc trong tự nhiên là hợp chất hữu cơ thì chúng phải có sự chống cự hơi ẩm cao nhất có thể để duy trì những thuộc tính của nó và tạo nên hiệu quả chống ăn mòn trong một thời gian dài.

2. Chống lại dòng di chuyển của các ion

Để sự phủ bọc có hiệu quả, nó phải có một sự chống cự tốt nhất đối với cơ chế của sự chuyển ion qua. Nếu Cl^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , hay những ion khác đã xuyên qua lớp phủ bọc, chúng sẽ làm giảm sự cách điện mạnh trong lớp phủ bọc, tạo nên nhiều chất dẫn điện và vì vậy sự chống ăn mòn giảm xuống.

Một sự phủ bọc có trọng lượng phân tử rất cao và cấu trúc phân tử dày đặc cũng có sự chống cự lớn đối với sự chuyển ion xuyên qua lớp phủ.

3. Ngăn cản các tác nhân hóa học

Đây là một khả năng của sự phủ bọc, và đặc biệt những loại nhựa nhân tạo có khả năng chống lại sự cố lớn bởi hoạt động của hóa chất trên bề mặt chúng.

4. Sự dính bám hợp lý

Sự dính bám được tạo ra bởi sự tương tác giữa lực vật lý và hóa học tại mặt phân cách của lớp phủ và chất nền.

Một lớp phủ chống ăn mòn phải có độ dính bám cao. Tính chất của sự dính bám là quan trọng trong ngăn chặn những ảnh hưởng của nước trên bề mặt của sự phủ bọc và ngăn chặn những vấn đề gây ra bởi sự thay đổi nhiệt độ, xuyên qua lớp phủ bọc, sự thẩm thấu và sự điện ly,... Sự dính bám có lẽ là chìa khóa cần thiết trong sự phủ bọc chống ăn mòn.

5. Chống lại sự mài mòn;

6. Chống lại tính giòn nổ của kim loại nền và sự tiếp xúc giữa nó với môi trường ăn mòn;

7. Chống lại tác động của thời tiết;
8. Chống lại chất bẩn;
9. Chống lại vi khuẩn và nấm mốc;
10. Chống lại sự lão hóa của vật liệu;
11. Chống lại nhiệt độ cao, sự phát quang, phát nhiệt, năng lượng..
12. Chống lại sự ma sát...

*** Lưu ý:**

- Người ta thường thêm chất ức chế vào lớp phủ bọc để tăng khả năng bảo vệ của lớp phủ.
- Nền kim loại phải được làm sạch trước khi phủ các lớp bảo vệ lên. Bề mặt kim loại càng sạch thì độ gắn bám càng tốt, hiệu quả bảo vệ càng cao.
- Có nhiều phương pháp phủ bọc như phủ bọc bằng các dung dịch lỏng hữu cơ (Liquid-Applied Organic Coating), lớp phủ dày các hợp chất không kim loại (Thick Nonmetallic coating) và mạ kim loại...

9.4.1.2. Lớp phủ kim loại

Bao phủ bề mặt kim loại bằng một kim loại khác nhằm mục đích bảo vệ kim loại nền khỏi bị ăn mòn, đồng thời có tác dụng trang trí làm đẹp. Bao phủ kim loại là phương pháp cổ điển nhưng đến nay vẫn được sử dụng rộng rãi và không ngừng phát triển do các tính chất ưu việt của nó: dễ thực hiện, khả năng bảo vệ chống ăn mòn cao, chịu được nhiều môi trường ăn mòn... Căn cứ vào mục đích sử dụng, môi trường ăn mòn, điều kiện kinh tế... để lựa chọn kim loại mạ và vật liệu của lớp mạ.

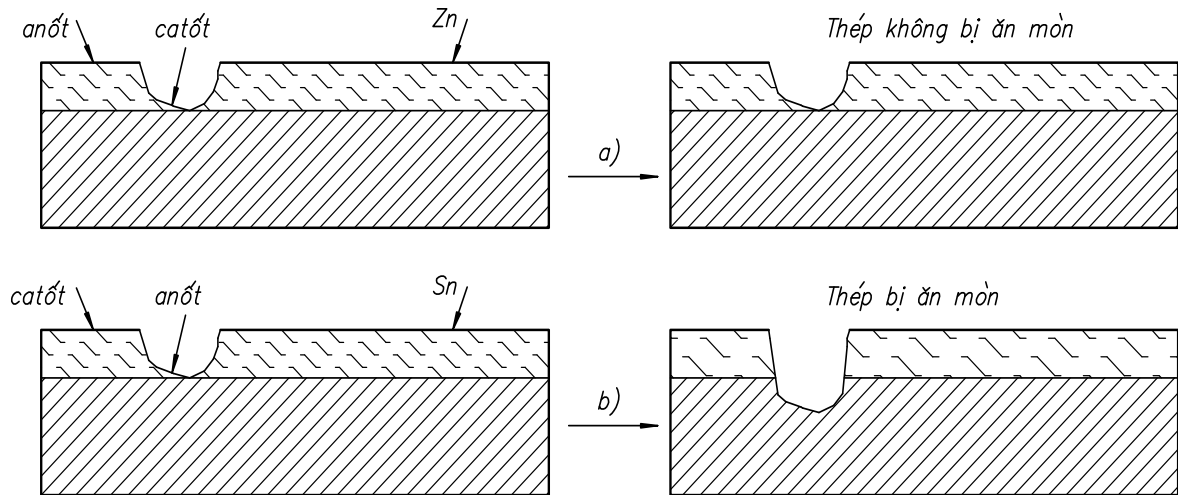
Trên cơ sở lý thuyết về cơ chế ăn mòn điện hóa, ta có thể lựa chọn lớp mạ bảo vệ kim loại thích hợp.

- *Bao phủ anốt:* kim loại mạ có thế điện cực âm hơn thế của kim loại nền trong môi trường ăn mòn và các điều kiện cho trước. Trong điều kiện thông thường, lớp bao phủ anốt ngăn cách kim loại nền với môi trường ăn mòn, khi lớp bao phủ bị phá hoại như xuất hiện khe nứt, lỗ xóp hay bị bong tróc... thì kim loại nền vẫn không bị ăn mòn. Bởi vì lúc này, *cặp nguyên tố ăn mòn gồm kim loại nền ở lỗ xóp đóng vai trò là catốt, còn lớp bao phủ là anốt*, do đó kim loại nền sẽ được bảo vệ điện hóa nhờ sự "hy sinh" của lớp bao phủ.

- *Bao phủ catốt:* kim loại mạ có thế điện cực dương hơn so với kim loại nền trong môi trường ăn mòn và điều kiện cho trước. Trong điều kiện thường, *lớp bao phủ catốt bảo vệ kim loại nền một cách cơ học*, nghĩa là ngăn cách nó với tác dụng ăn mòn của môi trường. Khi trên bề mặt có các vết xước hoặc lỗ xóp thì trong môi trường xâm thực, chỗ khuyết của kim loại nền trở thành anốt, còn lớp bao phủ lại là catốt. Do đó, *kim loại nền bị ăn mòn dưới lớp bao phủ*. Tuy nhiên, trong trường hợp đặc biệt, khi

kim loại bao phủ là catốt hoạt động và trong điều kiện thích hợp kim loại nền ở lỗ xóp bị thụ động hóa nên kim loại nền vẫn được bảo vệ.

Tóm lại, có thể nói lớp mạ catốt chỉ có hiệu quả khi lớp mạ liên tục, không bị bong tróc, lỗ xóp, vết xước... do đó lớp mạ này ít dùng và chỉ sử dụng trong môi trường ăn mòn nhẹ, kết hợp mạ với trang trí.



Hình 9.10: Cơ chế bảo vệ catốt và anốt của lớp phủ kim loại.

- a) Lớp phủ Zn có tác dụng bảo vệ catốt thép khi một phần lớp phủ bị bong ra;
 b) Lớp phủ Sn không có tác dụng bảo vệ catốt nên thép bị ăn mòn.

Để tạo được lớp bao phủ kim loại, người ta thực hiện các phương pháp công nghệ sau đây:

- Phương pháp nhúng trong kim loại nóng chảy (bao phủ nóng)
- Phương pháp khuếch tán nhiệt
- Phương pháp phun kim loại
- Phương pháp mạ điện...

9.4.1.3. Các lớp phủ phi kim, vô cơ

Tạo trên bề mặt kim loại một lớp muối hay một lớp oxit bền với ăn mòn.

a) Lớp phủ photphat

Vật bằng thép hoặc gang được nhúng vào dung dịch axit H_3PO_4 nóng, trong đó cho thêm các muối $Mn_3(PO_4)_2$ hay $Zn_3(PO_4)_2$.

Lớp photphat có độ gắn bám tốt nhưng khả năng bảo vệ không được tốt. Tuy nhiên, nó là lớp lót tốt cho các lớp sơn khác. Các lỗ xóp trong lớp photphat có thể được lấp kín bằng một loại sản phẩm dầu mỡ đặc biệt để tăng độ bền ăn mòn.

b) Lớp phủ cromat

Chúng thường được dùng để cải tiến hình thức bên ngoài của Zn hay lớp mạ Zn trên thép. Kim loại được nhúng vào dung dịch axit của cromat natri.

c) Lớp phủ oxit

Độ bền ăn mòn của nhôm và hợp kim của nhôm tăng khi tăng chiều dày của lớp oxit thụ động. Điều này được tiến hành bằng cách cho kim loại phân cực anốt trong dung dịch axit (ví dụ như axit H_2SO_4). Chiều dày của lớp oxit thu được theo cách này khoảng $10\mu m$.

9.4.1.4. Thủy tinh và tráng men

- Lớp phủ này gồm các loại thủy tinh có trộn với oxit kim loại. Thủy tinh và oxit kim loại được tráng lên bề mặt kim loại ở dạng vữa và sau khi đã khô, đem nung chảy trong lò, chúng thường được phủ lên thép như lớp phủ bảo vệ.

- Lớp men phủ có thể bền trong dung dịch axit cũng như kiềm tùy thuộc vào thành phần của lớp men.

9.4.1.5. Lớp phủ hữu cơ

Sự phủ hữu cơ được ứng dụng tiện lợi như một chất lỏng, chủ yếu bằng việc quét, cuộn, phun và xịt. Chất lỏng bao gồm dung môi, nhựa cây và chất màu.

a) Sơn

Sơn là huyền phù của các hạt màu (oxit kim loại hay muối kim loại) trong chất kết dính hữu cơ, ngoài ra còn thêm vào đó các dung môi và các chất pha loãng. Chất kết dính hữu cơ tạo nên trên bề mặt kim loại cần bảo vệ một màng rắn liên tục. Màng này có thể được hình thành bằng cách:

- Oxi hóa trong không khí và polyme hóa các chất kết dính hữu cơ (dầu thực vật như dầu lanh, nhựa tổng hợp như ankyl)
- Bay hơi dung môi đã hòa tan chất kết dính hữu cơ (bitum, nhựa than đá)
- Polime hóa có xúc tác (nhựa epoxy, nhựa polyurethan - thường kết hợp với nhựa than đá)

Có rất nhiều tổ hợp giữa chất kết dính hữu cơ, chất màu và dung môi. Những tổ hợp đó phải được lựa chọn cẩn thận, không phải mọi tổ hợp giữa chất kết dính và dung môi đều tốt. Thường người ta sơn 3 lớp:

- Lớp lót: tác dụng chính là bám dính tốt lên bề mặt và chống ăn mòn;
- Lớp trung gian (hay còn gọi là lớp tăng cường): có tác dụng tăng độ bền và tăng khả năng chống thấm của sơn;
- Lớp mặt: tạo độ bóng, tạo màu sắc và phần nào có tác dụng chống thấm và ngăn cản tác hại của tia sáng lên sơn.

Các lớp sơn trong chùng mực nào đó cũng bị thấm nước và bị oxi hóa. Để tránh ăn mòn, người ta cho thêm chất ức chế dưới dạng chất màu và lớp sơn lót (ví dụ như Pb_3O_4 , $ZnCrO_4$)

Có thể tiến hành sơn bằng nhiều cách, các vật nhỏ có thể nhúng, với diện tích lớn hơn có thể quét hoặc lăn. Phương pháp thường dùng là phun khí nén nay đã được cải tiến thành phun chất lỏng dưới áp suất cao. Sơn chuyển về vật cần sơn được là nhờ dùng một điện trường cao thế giữa súng phun và vật cần sơn (50000V). Có thể thu được lớp sơn phân bố đồng đều bằng cách sơn kết tủa điện từ dạng nhũ tương của sơn trong nước dưới tác dụng của điện trường, giọt sơn tích điện âm chuyển động đến vật cần sơn là cực dương, còn thành thép của thùng chứa sơn là cực âm.

b) Phủ chất dẻo

Nhiều loại nhựa tổng hợp khá bền trong các môi trường ăn mòn. Ví dụ như polyvinylclorua (PVC) và tetrafloruaetilen (teflon). Teflon là một trong những nhựa bền nhất, nó chịu được axit sôi, kiềm sôi và tất cả các dung môi hữu cơ đến 250°C. Lớp phủ này có thể dùng cho các cấu kiện thép.

- Nhựa tấm dày (cỡ 3 mm trở lên) được dán chặt vào thép bằng khí nóng (PVC, PE).

- Phủ chất dẻo bằng cách nhúng vào chất dẻo nóng chảy (PVC).

- Phủ bằng cách phun bột nhựa (nylon, PE, PVC, teflon), sau đó cho nóng chảy.

Để cải thiện tính chất của lớp phủ, người ta còn cho thêm vào các chất độn nhằm cải thiện các tính chất cơ học, lý học và hóa học cho lớp phủ. Các chất độn thường dùng là: SiO_2 , $BaSO_4$, $CaCO_3$, amiăng, mica,... Các chất độn để tạo màu, chống mài mòn, chịu nhiệt, cách điện,...

Hiện nay, người ta có thể kết hợp hai hoặc nhiều phương pháp bao phủ bảo vệ, ví dụ dùng lớp epoxy phủ lên trên bề mặt đã được cromat hóa sau khi phủ kẽm. Việc kết hợp cả ba phương pháp bảo vệ trên mang lại hiệu quả đồng thời: lớp epoxy chống lại tác động vật lý của môi trường, lớp cromat có tác dụng làm thụ động nếu có một lượng nhỏ môi trường bằng cách nào đó thâm nhập qua lớp epoxy, và lớp phủ kẽm có tác dụng bảo vệ catốt là bề mặt thép (phương pháp bảo vệ bằng protector).

Bảng 9.2: Một số lớp phủ hữu cơ và môi trường sử dụng

Loại lớp phủ	Công dụng
Môi trường khí quyển thông thường	
Sơn dầu	Nhà ở, xe cộ, cầu, máy móc thiết bị vật dụng cần bảo quản
Ankyl	Chuẩn bị cho sơn tiếp là lớp cuối

	cùng để bảo vệ kim loại
Nhựa amino ankyl biến tính	Lớp cuối cho nhiều loại sản phẩm kim loại
Lớp sơn Nitroxenlulo	Lớp cuối cho nhiều loại sản phẩm
Lớp acrylic	Lớp sơn cuối cùng
Khí quyển biển	
Lớp acrylic, cao su clorua, phenol, vinyl, vinyl-ankyl	Công trình quan trọng, công trình giáp biển.
Urethan	Tạo lớp véc ni màu sáng đẹp
Ngập trong nước	
Phenolic	Vỏ tàu
Vinyl	Vỏ tàu, nóc tàu
Cao su clorinat	Vỏ tàu, bể bơi
Urethan	Tạo lớp véc ni màu sáng đẹp
Hơi hóa chất	
Epoxy, cao su clorinat, vinyl, urethan	Thiết kế hóa chất
Kết cấu ngoài trời nắng	
Vinyl	Kết cấu kim loại
Acrylic	Lớp sơn tự động cuối cùng
Silicon ankyl	Dàn khoan, thiết bị lọc dầu
Công trình ở nơi có độ ẩm cao	
Nhựa amino ankyl	Tủ lạnh, máy giặt
Epoxy	Điều hòa nhiệt độ
Epoxy cao su clorinatphenolic xúc tác	Bảo quản các công trình giấy và hóa chất
Nhiệt độ cao	
Ankyl	Động cơ chịu tới 100 ⁰ C
Nhựa aminoankyl biến tính	Thiết bị sấy nhiệt độ tới 100 ⁰ C
Epoxy	Động cơ, ống dẫn làm việc tới 100 ⁰ C
Silicon biến tính	Lò sấy, lò nướng tới 200 ⁰ C
Silicon	Lò sấy, lò nướng tới 290 ⁰ C
Silicon có thêm phụ gia nhôm	Chịu nhiệt tới 650 ⁰ C

9.5. Xử lý môi trường ăn mòn

Môi trường có vai trò rất quan trọng đối với quá trình ăn mòn. Các biện pháp tác động vào môi trường nhằm làm giảm tốc độ ăn mòn đều tập trung vào 5 điểm chính sau đây:

- Hạ thấp nhiệt độ môi trường thì tốc độ ăn mòn giảm, vì nói chung khi nhiệt độ giảm thì tốc độ các phản ứng giảm. Tuy nhiên có một số trường hợp đặc biệt, khi hạ nhiệt độ thì tốc độ ăn mòn lại tăng. Ví dụ, trong nước biển sôi tốc độ ăn mòn lại chậm hơn trong nước biển nguội. Nguyên nhân là khi đun sôi, hầu hết oxi hòa tan trong nước biển bị đẩy ra ngoài nên tốc độ ăn mòn giảm.

- Giảm tốc độ chuyển động tương đối giữa môi trường và bề mặt vật liệu thì tốc độ ăn mòn giảm vì xói mòn do dòng chảy giảm đi. Tuy nhiên đối với các kim loại có thụ động ăn mòn, sự tù đọng dung dịch lại gây ăn mòn.

- Khử oxi hòa tan trong môi trường có thể làm giảm ăn mòn vì oxi là chất oxi hóa quan trọng nhất trong các môi trường ăn mòn. Tuy nhiên oxi cũng giúp cho các kim loại thụ động ăn mòn, khi đó khử oxi lại không mang lại hiệu quả mong muốn.

- Khử các ion thúc đẩy quá trình ăn mòn. Ví dụ trong dung dịch, các anion Cl^- làm cho màng thụ động khó tạo thành trên bề mặt thép không gỉ, khi khử đi, màng thụ động dễ hình thành làm giảm tốc độ ăn mòn thép.

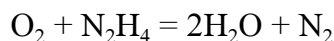
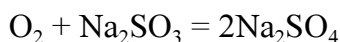
- Dùng chất ức chế ăn mòn.

9.5.1. Loại bỏ các cấu tử gây ăn mòn

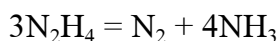
Phần lớn các kim loại dùng để chế tạo thiết bị đều bền trong môi trường trung tính đã loại oxi. Ta có thể trung hòa dung dịch một cách dễ dàng nhưng lại khó khử oxi. Độ hòa tan của oxi trong dung dịch nước phụ thuộc vào nhiệt độ, áp suất riêng phần của oxi (P_{O_2}) và nồng độ muối của dung dịch.

Để khử oxi có thể thực hiện theo các cách sau:

9.5.1.1. Sử dụng hóa chất



Ở nhiệt độ cao hydrazin (N_2H_4) sẽ bị phân hủy thành amoniac và nitơ:



Sử dụng hydrazin loại trừ được nguy cơ tạo thành muối.

9.5.1.2. Sử dụng phương pháp vật lý

- Đun nóng dung dịch hoặc nước.

- Xử lý chân không dung dịch hoặc nước, có thể giảm nồng độ oxi đến 0,005 ppm.

Những phương pháp vừa nêu được dùng để loại oxi trong các nồi hơi. Như đã nêu ở trên không phải khi nào cũng cần loại bỏ oxi bởi vì chất oxi rất cần cho thụ động ăn mòn. Hơn nữa, việc loại oxi trong nhiều trường hợp không thực hiện được, như khi thiết bị làm việc trên sông, trong nước biển...

9.5.1.3. Sử dụng các chất làm chậm ăn mòn (chất ức chế)

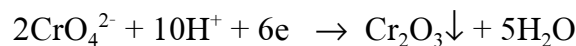
Những tác nhân ức chế ăn mòn là những hợp chất hóa học được làm giàu trên bề mặt kim loại từ môi trường ăn mòn. Những tác nhân ức chế này hình thành một lớp bảo vệ đồng nhất mà hoạt động như vật cản trở lý tính. Thường chỉ một vài lớp màng đơn phân tử hoặc ít hơn đủ để thay đổi phản ứng điện hóa trên bề mặt làm giảm tốc độ ăn mòn. Tác nhân ức chế tạo thành chiếc áo bảo vệ bằng phản ứng của dung dịch với quá trình ăn mòn bề mặt. Một hợp chất ức chế dù nhỏ đủ làm chậm ăn mòn hoặc làm giảm tốc độ ăn mòn.

Trong ba quá trình xảy ra khi ăn mòn kim loại là: quá trình anốt, quá trình catốt và quá trình dẫn điện, việc dùng chất ức chế ăn mòn tác dụng vào các quá trình này để kìm chế chúng. Khi bị kiềm chế, độ phân cực tăng lên, đường cong phân cực trở nên dốc hơn, do đó tốc độ ăn mòn giảm đi.

Tác dụng kìm hãm tốc độ ăn mòn của chất ức chế có thể do các nguyên nhân sau:

- Do các chất oxi hóa được đưa vào làm đẩy nhanh quá trình oxi hóa kim loại, giúp cho thụ động xảy ra sớm hơn.

- Do tạo thành các hợp chất không tan, kết tủa lên bề mặt kim loại bất kể là catốt hay anốt. Ví dụ:



- Do hấp phụ thành một lớp đơn phân tử trên bề mặt kim loại.

- Phản ứng với dung dịch làm mất đi nguyên nhân gây ăn mòn.

Cơ chế tác dụng của chất ức chế xảy ra phức tạp nên việc lựa chọn sử dụng chất ức chế phần nhiều dựa vào kinh nghiệm.

Để đánh giá tính hiệu quả của chất ức chế, người ta đưa ra khái niệm "hệ số tác dụng bảo vệ" Z:

$$Z = \frac{P_0 - P_{uc}}{P_0} \cdot 100\% \quad (9.4)$$

P_0 , P_{uc} là tốc độ ăn mòn khối lượng kim loại trong dung dịch không có và có chất ức chế.

9.5.1.4. Ứng dụng của chất ức chế

Có nhiều loại chất ức chế, một số như: sunfit, hydrazin,...kiểm soát oxi hòa tan; một số chất ức chế là các ion oxi hóa như muối Fe^{3+} , NO_2^- có tác dụng làm thụ động

những hợp kim; và một số chất ức chế khác như canxi tăng cường đặc tính bảo vệ lớp bề mặt bởi sự điều chỉnh chỉ số bão hòa; hay ngay cả những bazơ yếu như NH_3 và một số hợp chất amin hoạt động như chất ức chế bằng cách trung hòa hơi axit và do đó làm giảm quá trình ăn mòn.

Bảng 9.3: Một số chất ức chế thường dùng

Môi trường ăn mòn	Kim loại cần bảo vệ	Chất ức chế ăn mòn	Lượng dùng
Nước ăn	Thép, gang Fe, Cu, Zn Hợp kim Zn, Cu, Al	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ Na_2CrO_4 $\text{Ca}(\text{OH})_2$	10 ppm 0,1% để pH = 8
Nước ăn		Na_2SiO_3	10 - 20 ppm
Nồi hơi	Thép, gang, Zn, Cu	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	10 ppm
Nước biển	Fe Zn Tất cả các kim loại	NaNO_2 Na_2SiO_3 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	0,5% 10 ppm 10 - 20 ppm
Axit HCl	Fe	Etylanilin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_2\text{H}_5$) Mercaptobenzothiazol ($\text{HSCH}_2\text{C}_7\text{H}_5\text{NS}$)	0,5% 1%
Axit H_2SO_4	Fe và thép	Phenylacrydin	0,5%
Axit H_3PO_4 đặc	Fe và thép	Thioure (H_2NCHNH_2) Nal	1% 200 ppm
Axit HNO_3	Fe và thép	Thioure (H_2NCHNH_2)	0,7%
Khí quyển kín	Fe	Xiclohexylamin cacbonat ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2\text{CO}_3$) Dixiclohexylamin nitrit ($\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{NHNO}_2$	32 g/m ³ 32 g/m ³

Tác nhân ức chế trong nước uống bị hạn chế bởi độc hại và kinh phí. Bởi vì chỉ hợp chất hóa học không có độc tố mới được phép sử dụng và nó là một hệ thống không được lưu hành lại. Sự ăn mòn trong hơi nước là do CO_2 hòa tan. Bazơ yếu bao gồm chuỗi dài amin béo làm trung hòa axit. Sự tập trung CrO_4^{2-} cao được sử dụng trong hệ thống Cl⁻ và NO_3^- theo tỉ lệ % ngăn cản sự ăn mòn của nước biển. Sự ăn mòn trong việc sản xuất và tinh chế dầu có thể nhận được từ nước chiết suất ăn mòn có chứa H_2S , CO_2 và các axit hữu cơ.

Những chất ức chế trong hệ thống nước mát có tác dụng:

- Giảm ô nhiễm nước bởi kim loại.
- Giảm tốc độ ăn mòn và nhờ đó kéo dài tuổi thọ của hệ thống đường xe điện ngầm và các bình chứa khác.
- Giảm sự hư hại của nồi hơi và trang thiết bị trong máy phát điện hơi nước.

Trong hệ thống làm lạnh nước, hiệu quả về các thông số nước như: pH, sự kết tủa của ion Cl^- , mật độ sắt và các chất rắn lơ lửng cần phải được xem xét.

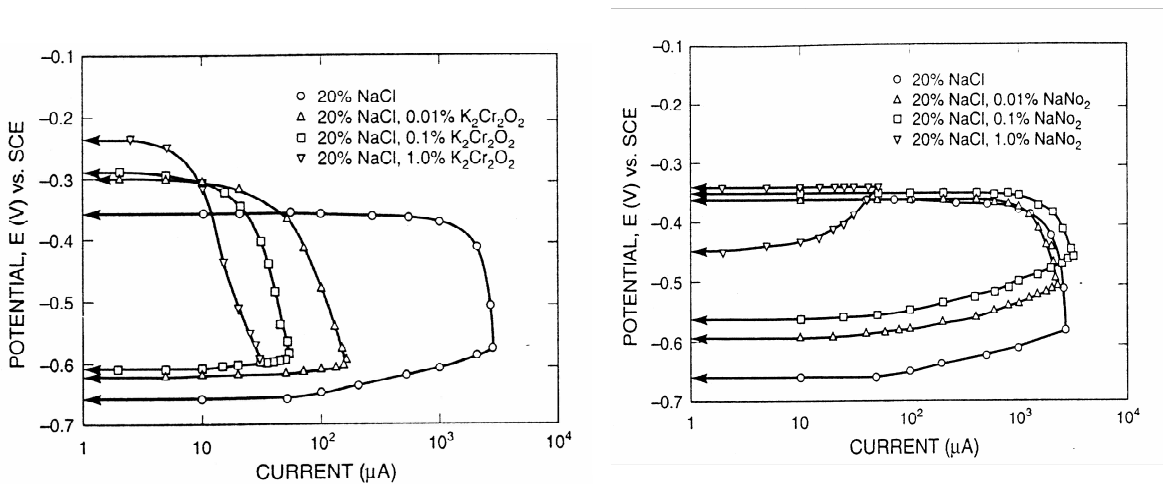
9.5.1.5. Chức năng cơ bản của chất ức chế

Sự ức chế về máy móc rất phức tạp và đa dạng phụ thuộc vào chất ức chế. Một anion vô cơ như CrO_4^{2-} hay NO_3^- hình thành một hợp chất liên kết ion trên bề mặt có tác dụng cản trở phản ứng ăn mòn. Chúng tự hình thành những lớp màng mỏng trên bề mặt tăng cường sự kháng cự của lớp mỏng thụ động nội tại.

Các tác nhân ức chế có khả năng kìm hãm quá trình anốt hòa tan kim loại hoặc kìm hãm quá trình catốt giải phóng H_2 , hoặc kìm hãm đồng thời hai quá trình anốt và catốt tùy thuộc vào bản chất của chất ức chế. Có thể phân loại gồm có chất ức chế vô cơ và chất ức chế hữu cơ.

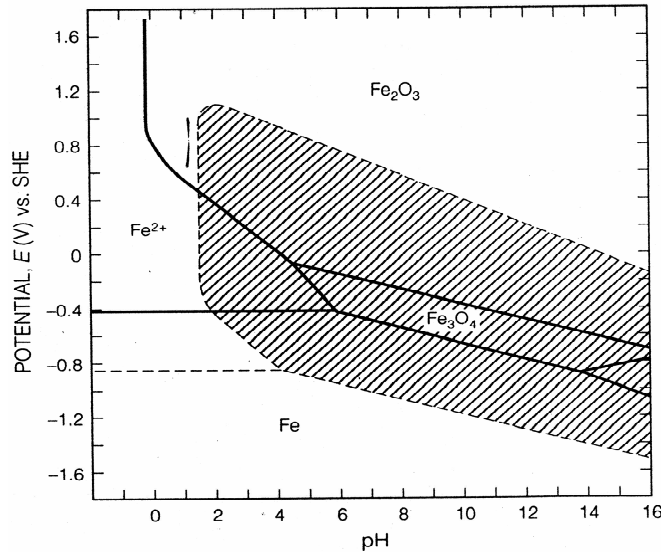
- *Tác nhân ức chế vô cơ:*

Anion NO_2^- được biết như một tác nhân ức chế anốt, CrO_4^{2-} ảnh hưởng đến cả hai phản ứng anốt và catốt cho nhiều hợp kim. Hình 2.2 chỉ ra sự ảnh hưởng của tác nhân ức chế NO_2^- , CrO_4^{2-} đến quá trình ăn mòn.



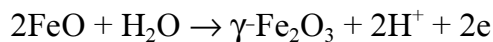
Hình 9.3. Ảnh hưởng của những chất ức chế đến đường cong phân cực Galvanic.

Cho Fe vào dung dịch nước, lớp bảo vệ được hình thành là $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 (hình 9.4).



Hình 9.4. *Giản đồ Pourbaix của Fe*

Sự phát triển và hồi phục của lớp bảo vệ này được xúc tiến bởi một số tác nhân ức chế như: CrO_4^{2-} , NO_2^- , PO_4^{3-} , ... Hàm lượng CrO_4^{2-} từ 15-25 mg/l hình thành lớp bảo vệ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ theo phản ứng sau:

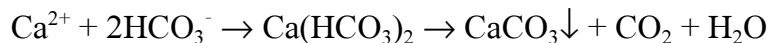


Chức năng của những tác nhân ức chế này chỉ thể hiện trong dung dịch trung tính hoặc dung dịch kiềm, còn trong dung dịch axit thì lớp $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ không bền và bị hòa tan.

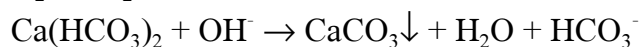
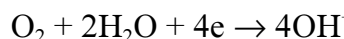
Lớp $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ thực tế hoạt động giống như một điện trở cao trong phản ứng anốt, làm giảm dòng anốt. Do đó, anốt bị phân cực nhanh hơn về phía cực dương. Vì vậy, nếu ta dùng CrO_4^{2-} làm chất ức chế anốt, khi giảm hàm lượng CrO_4^{2-} xuống qua thấp, tất cả phản ứng anốt sẽ không thụ động, trong khi catốt vẫn không đổi, hiện tượng tích điện trên anốt dẫn tới tạo lỗ hỏng.

- *Chất ức chế catốt* như cation Ca^{2+} , cản trở phản ứng catốt, ví dụ, nó làm giảm lượng oxi hòa tan bởi sự kết tủa trên bề mặt.

Ví dụ: Trong nước cứng:



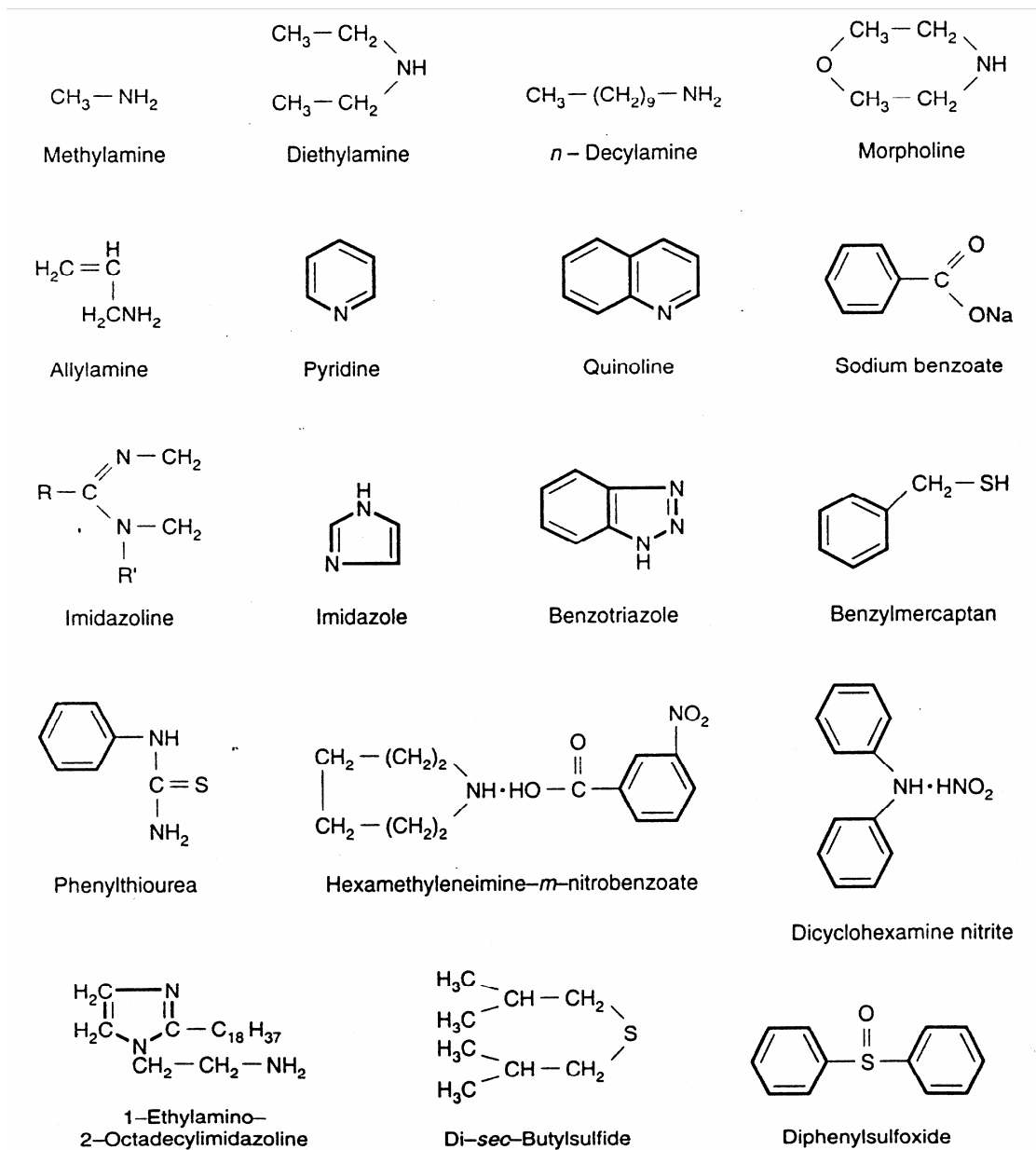
Ở catốt, OH^- được tạo ra bởi phản ứng của quá trình hòa tan oxi:



- Tác nhân ức chế hữu cơ cũng có hiệu quả ức chế ăn mòn khác nhau đối với những hệ thống hợp kim khác nhau. Tác nhân ức chế hữu cơ được cấu tạo bởi sự hiện diện của các nhóm phân cực như S, N, OH, Se, P. Những hiệu quả chống ăn mòn của phân tử hữu cơ được cải tiến bởi kích cỡ lớn, thiếu cân đối, phân tử nặng và tỉ lệ electron cao. Những hợp chất hữu cơ khác nhau được chỉ ra ở bảng 2.6

Một số tác nhân ức chế hữu cơ với áp suất bay hơi thích hợp sẽ dễ bay hơi và đọng trên toàn bộ bề mặt tích bề mặt. Những hợp chất ức chế này đều làm tăng khả năng chống lại sự ăn mòn của bề mặt kim loại đã được bao phủ.

Bảng 9.4. Cấu trúc của một số chất hữu cơ ức chế ăn mòn điển hình



a. Tác nhân ức chế của polyanilin

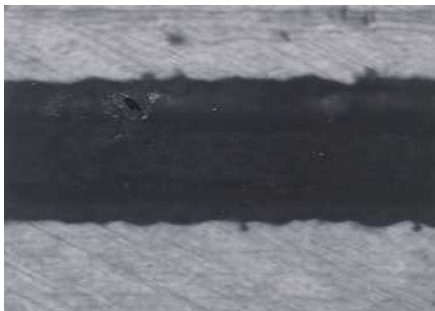
Hầu hết tác nhân ức chế vô cơ, hữu cơ tạo ra lớp bảo vệ trên bề mặt kim loại và ngăn cản kim loại bị ăn mòn. Nhưng một số hợp chất hữu cơ bảo vệ kim loại khỏi sự ăn mòn với nhiều cách khác nhau.

Một số polyme dẫn điện, đặc biệt là polyanilin được sử dụng ức chế ăn mòn. Lớp phủ polyme này có hiệu quả ức chế ăn mòn nhưng hoạt động không như màng thụ động. Lớp phủ polyanilin oxi hóa bề mặt thép và hình thành lớp bảo vệ oxit thụ động ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Polyanilin có thể oxi hóa cao. Vì vậy, nó dễ dàng bị khử bởi sự oxi hóa thép.

Trong trường hợp tồn tại vết xước trên bề mặt lớp thì xảy ra sự oxi hóa polyanilin trong môi trường ăn mòn thay vì oxi hóa thép. Do đó, thép bị phân cực catốt, sự ăn mòn thép giảm.

b. Kết quả thực nghiệm:

Qua hình chụp bằng kính hiển vi cho thấy ảnh hưởng của polyanilin đến tác nhân ức chế. Thép hình thành lớp gỉ trong môi trường ăn mòn trung tính, vì thế chúng ta có thể biết được mức độ ăn mòn.



Nền



Phủ polyanilin

Hình 9.6. Ảnh chụp mẫu phủ polyanilin ngâm trong dung dịch NaCl 3,5% sau 6 giờ.

9.6. Các phương pháp điện hóa bảo vệ kim loại

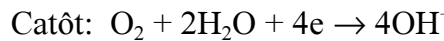
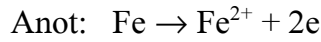
9.6.1. Phương pháp bảo vệ catốt

9.6.1.1. Nguyên tắc chung

Trong thuật ngữ chung, bảo vệ catốt là sự làm giảm thế của một kim loại hoặc hợp kim tới một giá trị làm cho sự ăn mòn bằng 0 hoặc không đáng kể. Sự giảm thế điện cực này được gây ra bởi cách áp đặt dòng điện bên ngoài hoặc bằng anốt hy sinh. Bảo vệ catốt tìm thấy hữu ích lớn nhất của nó cho lớp thép phủ cacbon, nó kéo dài tuổi thọ của các đường ống dẫn chôn trong đất hàng ngàn dặm, bình chứa dầu và khí

đốt, các công trình khoan dầu ngoài khơi, vỏ tàu thủy và một số thiết bị dụng cụ hóa học.

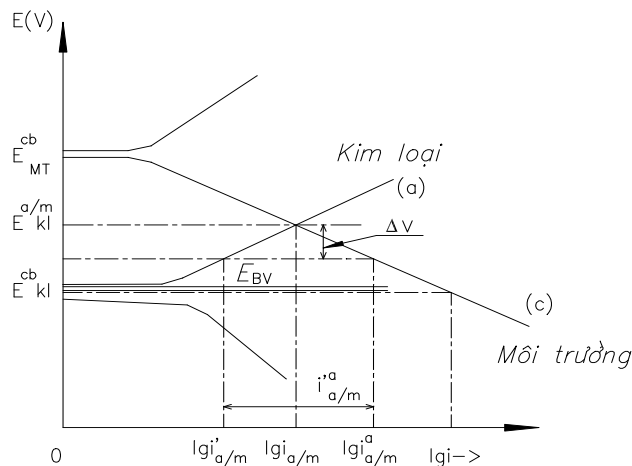
Hãy xem xét phản ứng ăn mòn sắt trong dung dịch loãng đã được thoáng khí. Phản ứng anốt và catốt tương ứng xảy ra như sau:



Trên anốt, sắt hòa tan tạo thành Fe^{2+} và electron. Trên catốt, khí oxi phản ứng với nước và electron tạo ra ion OH^- . Nếu phương pháp bảo vệ catốt được áp dụng cho phản ứng này thì sẽ xuất hiện sự phân cực. Sự phân cực catốt này làm giảm tốc độ sự hòa tan của sắt với một lượng thừa electron trên bề mặt anốt, cũng như sự tăng tốc độ khử oxi tạo ra OH^- .

Như vậy, bảo vệ catốt là làm giảm hoặc loại bỏ hoàn toàn quá trình ăn mòn kim loại nhờ phân cực catốt kim loại bằng dòng điện ngoài hoặc nối chúng với một anốt hy sinh (thường là Mg, Zn, Al).

Dòng điện áp đặt cho phân cực catốt được cung cấp bởi một máy chỉnh lưu dòng điện xoay chiều từ nguồn điện thành dòng điện một chiều. Anốt chống ăn mòn bảo vệ kim loại bằng cách kết nối công trình đó với một kim loại thứ hai gọi là "anốt hy sinh".

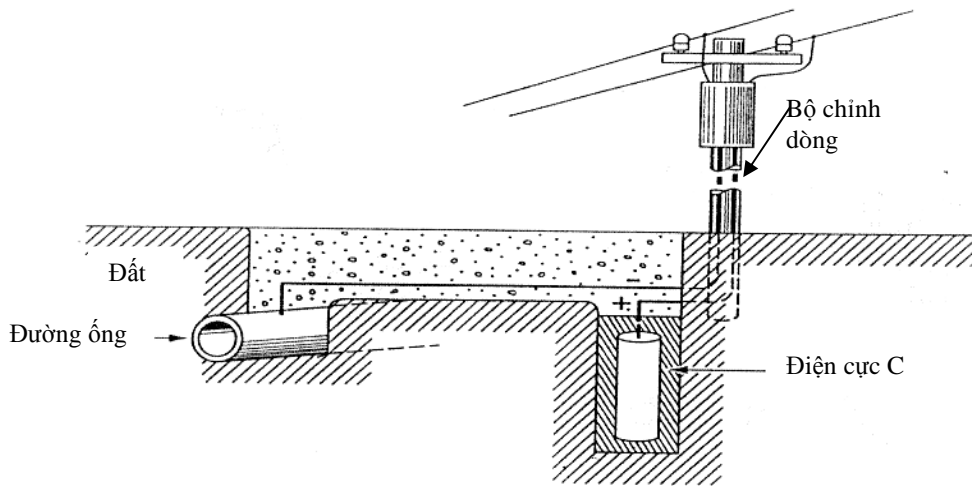


Hình 9.7. Đường cong phân cực khi có bảo vệ catốt

Trường hợp nguồn điện sử dụng là dòng điện cung cấp từ một nguồn điện (ắc quy, do máy chỉnh lưu cung cấp bằng cách chuyển dòng điện xoay chiều thành dòng điện một chiều...) thì gọi là bảo vệ catôt bằng dòng ngoài. Khi đó anôt (kể cả loại được gọi là trơ) cũng phải định kỳ thay thế vì bị ăn mòn. Nguồn điện được sinh ra từ kim loại có thế điện cực âm hơn hòa tan vào môi trường tạo ra, khi đó ta gọi là anôt hy sinh hay protector. Loại này cũng phải được thay thế bằng anôt mới khi bị hòa tan hết.

9.6.1.2. Các phương pháp bảo vệ catôt

a. Dùng dòng điện áp đặt: Sơ đồ bảo vệ catôt bằng dòng điện ngoài được nêu ra trong hình 9.8.

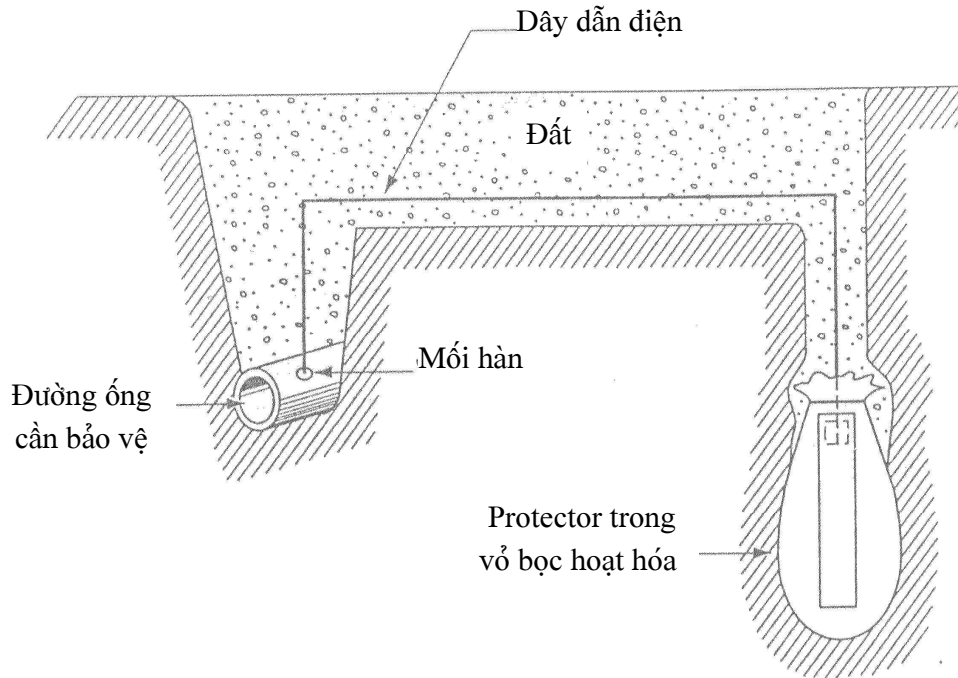


Hình 9.8. Bảo vệ catôt bằng dòng ngoài

Trong hình 9.8, máy chỉnh lưu cung cấp một dòng điện bằng cách chuyển hóa dòng điện xoay chiều thành dòng điện một chiều và dòng điện này chuyển electron từ anôt (than chì trơ) đến catôt (đường ống chôn dưới đất). Vì vậy, sự phân cực catôt làm giảm tốc độ ăn mòn trong đường ống dẫn.

b. Bảo vệ catôt bằng anôt hy sinh (protector)

Kim loại cần bảo vệ được nối với kim loại có thế điện cực âm hơn.



Hình 9.9. Bảo vệ catôt bằng anôt hy sinh.

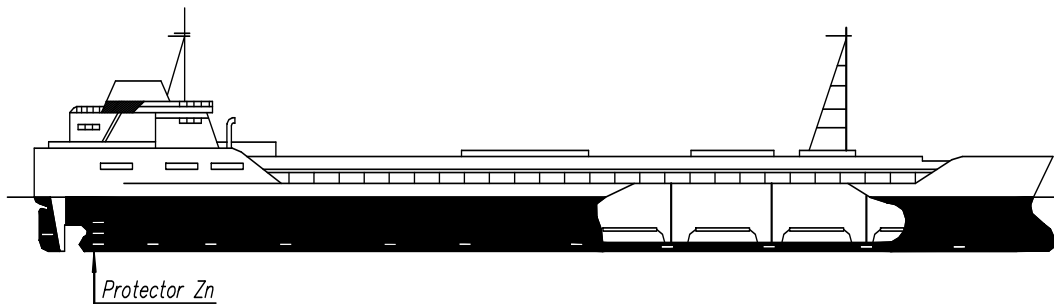
Khi được hàn với protector, điện thế của kim loại giảm xuống và dần ổn định ở giá trị nhỏ hơn E_{KL}^{cb} , kim loại trở thành catôt và không bị ăn mòn, trái lại protector bị ăn mòn mạnh hơn. Nghĩa là, phản ứng của cặp pin galvanic giữa hai kim loại được phát triển, cấu trúc kim loại bảo vệ trong cặp pin galvanic này được phân cực ở catôt, còn kim loại hoạt động là anôt bị hòa tan. Đó là sự hy sinh của anôt để bảo vệ catôt bằng cách phá hủy chính nó. Vì vậy, anôt hy sinh phải được thay thế định kỳ khi chúng bị sự hòa tan hết.

Như trong hình vẽ ta thấy, để kim loại được bảo vệ, một mặt protector phải được nối dẫn điện với kim loại cần bảo vệ (hàn, ghép nối bằng bulông, đinh tán,...); mặt khác, protector phải được đặt trong cùng môi trường với kim loại cần bảo vệ ở nơi có điện trở thấp nhất để luôn duy trì mạch điện khép kín.

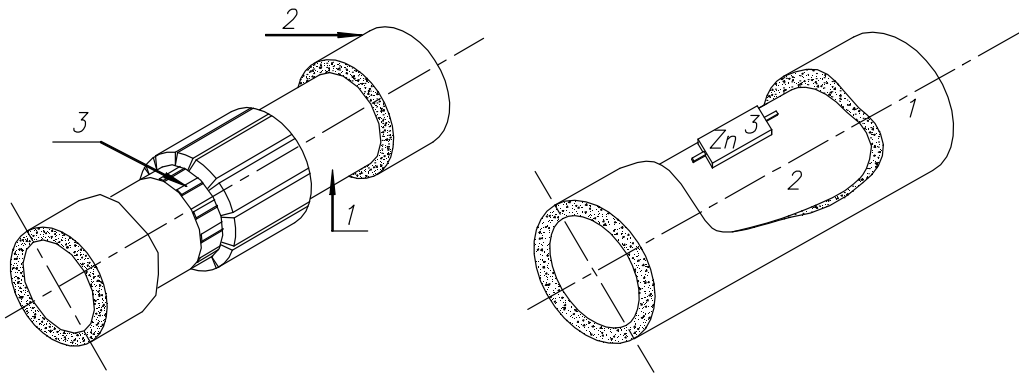
Trong cặp pin galvanic giữa hai kim loại không giống nhau dòng galvanic bảo vệ catôt đối với kim loại quý hơn và ưu tiên hòa tan kim loại hoạt động hơn. Vì vậy, dòng electron truyền từ anôt chống ăn mòn hoạt động đến công trình catôt. Ví dụ, phản ứng anôt tại catôt ($Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$) bị giảm đi bởi sự thừa electron do anôt hy sinh cung cấp. Trong khi đó, sự khử oxi hòa tan và thoát khí hydro ($2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH$) là

tăng nhanh hơn. Theo nguyên tắc, khi bất cứ hai kim loại hay hợp kim là cặp pin galvanic, kim loại hay hợp kim hoạt động hơn trở thành anôt hy sinh và kim loại hay hợp kim còn lại là catôt được bảo vệ.

Ví dụ: Trong môi trường dẫn điện tốt như biển thì protector được gắn trực tiếp vào bề mặt kim loại. Cách này thường được dùng cho tàu thủy (*hình 9.10*) và cho các ống dẫn trong nước biển (*hình 9.11*).



Hình 9.10. Bảo vệ tàu thủy bằng protector Zn



Hình 9.11. Bảo vệ ống dẫn bằng protector Zn

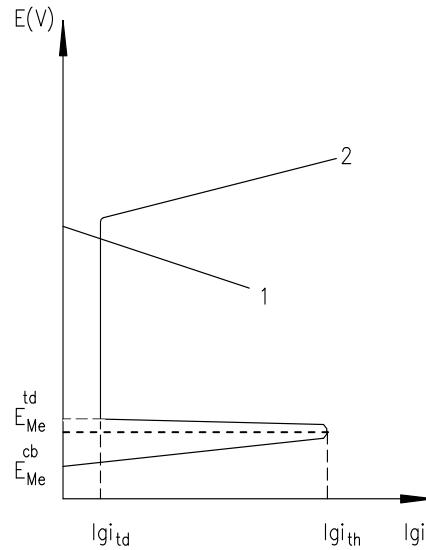
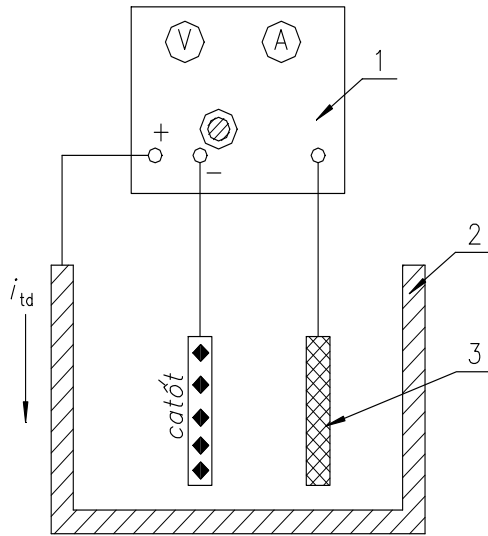
1. Ống dẫn bằng thép; 2. Lớp phủ bê tông; 3. Protector Zn

9.6.2. Bảo vệ anôt

Nguyên lý bảo vệ anôt khác hẳn bảo vệ catôt. Trong bảo vệ anôt, điện thế ăn mòn được tăng sao cho nó nằm trong khu vực thụ động của giản đồ Pourbaix. Do đó, phương pháp bảo vệ anôt chỉ áp dụng cho những kim loại có thể bị thụ động. Hình 9.12 cho thấy sơ đồ điện và hình 9.13 cho thấy đường cong phân cực khi bảo vệ anôt.

Trong quá trình bảo vệ anốt, ta phải tăng điện thế ăn mòn đến điện thế lớn hơn điện thế khởi đầu thụ động E_{Me}^{td} , tốc độ ăn mòn bây giờ bằng i_{td} , tức mật độ dòng ăn mòn ở trạng thái thụ động.

Chú ý: Muốn dòng ăn mòn ổn định ở trạng thái thụ động i_{td} thì trong thời gian bắt đầu bảo vệ anốt, dòng điện phải vượt qua dòng tới hạn i_{th} .



Hình 9.12. Sơ đồ điện khi bảo vệ anốt. **Hình 9.13.** Đường cong phân cực khi bảo vệ anốt.

- (1): Nguồn
- (2): Đối tượng bảo vệ
- (3): Điện cực so sánh

- (1): Đường cong phân cực catốt
- (2): Đường cong phân cực anốt khi có thụ động
- E_{Me}^{cb} : điện thế cân bằng của quá trình anốt.

Ví dụ: Để bảo vệ một bình bằng thép cacbon thấp chứa H_2SO_4 nóng, khởi đầu quá trình bảo vệ anốt ta phải đặt vào một dòng điện lớn hơn mật độ dòng tới hạn khoảng $3A/m^2$. Sau khi đạt trạng thái thụ động, ta chỉ cần duy trì mật độ dòng bảo vệ khoảng $0,2 A/m^2$.

Bảo vệ anốt đòi hỏi có nguồn điện phải bảo quản không bị hỏng, bị mất trong quá trình làm việc. Tốt nhất chỉ sử dụng trong các môi trường ăn mòn mạnh (thường gặp trong công nghiệp hóa học) và chỉ áp dụng đối với các kim loại có thụ động trong

quá trình ăn mòn. Vì không gây ô nhiễm môi trường, bảo vệ anôôt sẽ rất có hiệu quả nếu tận dụng được các nguồn năng lượng tự nhiên như thủy triều, sức gió...

9.7. Tổ hợp các phương pháp bảo vệ kim loại

Trong thực tế, người ta không sử dụng riêng một phương pháp bảo vệ mà thường kết hợp các phương pháp sao cho hợp lý và kinh tế nhất.

Ví dụ:

- Để bảo vệ các kết cấu kim loại làm việc trong nước biển, người ta thường kết hợp giữa phương pháp sơn phủ bảo vệ với phương pháp bảo vệ bằng protector hoặc bằng dòng điện ngoài.

- Phương pháp oxi hóa và photphat hóa bề mặt thường được sử dụng làm lớp nền cho sơn phủ.

- Bảo vệ các ống dẫn đặt ngầm thì người ta kết hợp sử dụng các lớp bao phủ ngăn cách (bitum, ximăng...) với bảo vệ catôôt bằng dòng điện ngoài hay protector.

- Trong các kết cấu xây lót bảo vệ thiết bị bằng các vật liệu dạng viên (gạch chịu axit) thì lớp ngoài cùng là gạch chịu axit có độ bền cơ học cao, chịu nhiệt tốt nhưng tính chống thấm kém. Do vậy, lớp trong người ta hay lót bằng các vật liệu dạng cuộn có tính chống thấm tốt nhưng khả năng chịu nhiệt kém hơn. Lớp chống thấm nằm sát bề mặt phải có tính đàn hồi, nó đóng vai trò bù dãn nở nhiệt. Đây là điều đặc biệt quan trọng đối với thiết bị làm việc ở nhiệt độ cao và kích thước lớn.

Việc lựa chọn chiều dày của các lớp trong kết cấu bảo vệ phải căn cứ vào *phương trình truyền nhiệt* để đảm bảo độ bền của lớp chống thấm.

Câu hỏi và bài tập

1. a- Cho biết những đặc trưng của ăn mòn điện hoá.
b- Cho biết điều kiện để kim loại bị ăn mòn điện hoá với chất khử cực H^+ và O_2 .
2. a- Cho biết sự giống và khác nhau của ăn mòn hóa học và ăn mòn điện hoá kim loại.
b- Trình bày cơ sở của phương pháp anôôt hy sinh để bảo vệ kim loại.
3. Trình bày phương pháp catôôt bảo vệ kim loại chống ăn mòn điện hoá
4. Hãy cho biết vai trò của các loại chất ức chế trong chống ăn mòn kim loại.
5. Để bảo vệ kim loại nền bằng thép, người ta mạ lên đó một lớp mạ bằng Zn hoặc Ni. Giải thích hiện tượng xảy ra khi cho hai mẫu thép đã mạ Zn hoặc Ni đó tiếp xúc với dung dịch chất điện li, nếu như lớp mạ bị bong ra một phần và cho biết tên của phương pháp bảo vệ đó.

Cho biết $\varphi^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44\text{V}$; $\varphi^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{V}$; $\varphi^{\circ}(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25\text{V}$.

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°C . Dòng trao đổi của kẽm và sắt bằng nhau và bằng $10^{-6}\text{A}/\text{cm}^2$, $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}] = 10^{-6}\text{mol}/\text{l}$.

7. Trong các kim loại sau đây, kim loại nào có xu hướng bị ăn mòn trong không khí ẩm ở $\text{pH} = 7$: Fe, Cu, Pb, Al, Ag, Cr, Co? Chấp nhận nồng độ ion tối thiểu để ăn mòn xảy ra là 10^{-6}M .

8. Viết các phương trình phản ứng anôt, catôt của điện cực Fe và điện cực Cu nhúng trong dung dịch kiềm bão hòa oxi ở điều kiện $\text{pH} = 14$, $P_{\text{O}_2} = 1\text{atm}$. Xác định xem các kim loại Fe, Cu có bị ăn mòn không? Giả sử nồng độ của chúng trong dung dịch đều bằng 10^{-6}M .

9. Hai đầu của đường ống thép được nhúng vào hai dung dịch khác nhau: một đầu trong dung dịch chứa $0,02\text{M Fe}^{2+}$, đầu kia trong dung dịch chứa 10^{-6}M Fe^{2+} . Xác định xem đầu nào của đường ống bị ăn mòn. Xác định hiệu thế giữa hai đầu ống khi chúng vừa được đặt vào trong các môi trường trên.

10. Một bể chứa hình trụ có đường kính 50cm , chiều cao 1m bằng thép cacbon trung bình, chiều dày thành là 5mm , lượng nước chứa trong bể bằng 60% thể tích. Sau 6 tuần bể bị ăn mòn mất 304g .

a) Xác định dòng ăn mòn và mật độ dòng ăn mòn của bể. Giả sử bể bị ăn mòn đều và coi tốc độ ăn mòn thép như là Fe ở cùng điều kiện.

b) Xác định tuổi thọ của bể, biết rằng bể chỉ làm việc an toàn với chiều dày thành tối thiểu là 2mm .

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Trần Hiệp Hải-Trần Kim Thanh, *Giáo trình Hoá-Lí T3*, Nhà xuất bản Giáo dục 1983.
2. Nguyễn Văn Tuế, *Hoá lý T4*, Nhà xuất bản Giáo dục - Hà nội 1999.
3. Phan Lương Cẩm, *Ăn mòn và bảo vệ kim loại*, Trường đại học Bách khoa Hà nội-Trường đại học Kỹ thuật Delft Hà Lan, Hà nội 1985.
4. Nguyễn Văn Duệ - Trần Hiệp Hải, *Bài tập hoá lí*, Nhà xuất bản Giáo dục - Hà nội 1987.
5. Trần Hiệp Hải, *Phản ứng điện hoá và ứng dụng*, Nhà xuất bản Giáo dục - Hà nội 2002.
6. Nguyễn Hữu Phú, *Hoá lý và Hoá keo*, Nhà xuất bản KH&KT - Hà Nội 2003.
7. Nguyễn Khương, *Điện hóa học*, Nhà xuất bản KH&KT - Hà Nội 1999.
8. Trương Ngọc Liên, *Điện hóa lý thuyết*, Nhà xuất bản KH&KT - Hà Nội 2000.
9. Lân Ngọc Thiêm, Trần Hiệp Hải, Nguyễn Thị Thu, *Bài tập Hoá lý cơ sở*, Nhà xuất bản KH&KT - Hà Nội 2003.
10. Nguyễn Văn Tư, *Ăn mòn và bảo vệ vật liệu*, Nhà xuất bản KH&KT - Hà Nội 2002.
11. Trịnh Xuân Sến, *Điện hóa lý thuyết*, Nhà xuất bản KH&KT - Hà Nội 2005.
12. L.I. Antropov, *Theoretical Electrochemistry*, Mis Publishers, Moscow 1977.
13. R.Gaboriaud, *Physico-Chimie des Solutions*, Masson, Paris 1996.
14. J. Volke- F. Liska, *Electrochemistry in Organic Synthesis*, Springer- Verlag 1994.
15. C.A.C. Sequeira, *Environmental Oriented Electrochemistry*, Elsevier, amsterdam-London-New york-Tokyo, 1994
16. Denny A. Jones, *Principle and prevention of corrosion*, Prentice Hall - USA - 1996.
17. Carl H. Hamann, *Electrochemistry*, New York - Weinheim - Toronto - 1998.
18. Demetrios Kyriacou, *Modern Electroorgani chemistry*, Springer- Verlag, Berlin NewYork - London - 1994.