



GT.0000025807

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

GIÁO TRÌNH

ĐIỆN HÓA HỌC

NGUYỄN
C LIÊU



NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC VIỆT NAM

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

ĐỖ TRÀ HƯƠNG (Chủ biên) - HỒ VĂN HÀI

GIÁO TRÌNH
ĐIỆN HÓA HỌC

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC VIỆT NAM

MỤC LỤC

LỜI NÓI ĐẦU	5
Chương 1. MỞ ĐẦU	7
1.1. Đối tượng và nội dung nghiên cứu của điện hóa học. Một số khái niệm.....	7
1.2. Định luật Faraday	10
1.2.1. Định luật Faraday thứ nhất.....	10
1.2.2. Định luật Faraday thứ hai.....	11
Câu hỏi và bài tập.....	13
Chương 2. LÍ THUYẾT VỀ DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LI	14
2.1. Thuyết điện li về dung dịch điện li lí tưởng. Thuyết Arrhenius	14
2.1.1. Nội dung.....	14
2.1.2. Những thành công của thuyết điện li.....	16
2.1.3. Những hạn chế của thuyết điện li.....	21
2.2. Tính chất dẫn điện của dung dịch điện li	23
2.2.1. Độ dẫn điện	23
2.2.2. Phương trình Arrhenius. Mọi quan hệ giữa độ điện li và độ dẫn điện của dung dịch điện li	26
2.2.3. Số vận chuyển của ion. Phương pháp xác định số vận chuyển của ion.....	29
2.3. Lí thuyết về dung dịch điện li mạnh.....	35
2.3.1. Nguyên nhân và cơ chế của sự điện li	35
2.3.2. Hoạt độ và hệ số hoạt độ của chất điện li.....	37
2.3.3. Trạng thái tiêu chuẩn của chất điện li.....	39
2.3.4. Lực ion của dung dịch điện li	40
2.3.5. Thuyết Debye – Huckel	43
2.4. Ảnh hưởng của nồng độ đến độ dẫn điện của dung dịch điện li	52
2.5. Ứng dụng của phương pháp đo độ dẫn điện.....	54
2.5.1. Xác định độ tan muối ít tan	54
2.5.2. Chuẩn độ bằng phương pháp đo độ dẫn điện (chuẩn độ dẫn điện kế).....	55
Câu hỏi và bài tập.....	56
Chương 3. CÂN BẰNG GIỮA ĐIỆN CỰC VÀ DUNG DỊCH - PIN GANVANI	62
3.1. Lớp điện kép.....	62
3.2. Thế điện cực	63
3.3. Cơ chế hình thành sức điện động và bản chất của thế điện cực.....	67
3.3.1. Thuyết tiếp xúc (thuyết Volta).....	67
3.3.2. Thuyết hóa học (thuyết de la Rive)	69
3.4. Thế điện cực tiêu chuẩn.....	72

3.5.	Phân loại điện cực.....	78
3.5.1.	Điện cực loại một.....	78
3.5.2.	Điện cực loại hai.....	80
3.5.3.	Điện cực khí.....	86
3.5.4.	Điện cực hỗn hống.....	89
3.5.5.	Điện cực oxi hóa - khử.....	90
3.5.6.	Điện cực thủy tinh.....	92
3.6.	Phân loại pin.....	97
3.6.1.	Pin vật lí.....	97
3.6.2.	Pin nồng độ.....	99
3.6.3.	Pin hóa học.....	106
3.7.	Ứng dụng của bảng thế điện cực tiêu chuẩn.....	110
3.8.	Sự phụ thuộc của sức điện động vào nhiệt độ.....	118
3.9.	Phương pháp đo sức điện động của pin Ganvani.....	121
3.10.	Nguồn điện hóa học.....	123
3.10.1.	Sức điện động của nguồn điện phải đủ lớn.....	123
3.10.2.	Quan hệ giữa sức điện động và điện thế V của nguồn điện.....	123
3.10.3.	Dung lượng và năng lượng của nguồn điện phải đủ lớn.....	124
3.10.4.	Sự tự phóng điện của nguồn điện phải nhỏ.....	126
3.10.5.	Pin điện.....	126
3.10.6.	Acquy.....	127
3.10.7.	Pin nhiên liệu.....	130
Bài tập và câu hỏi.....		131
Chương 4. NHỮNG QUÁ TRÌNH ĐIỆN HÓA KHÔNG THUẬN NGHỊCH.....		134
4.1.	Sự phân cực của điện cực.....	134
4.2.	Đường cong phân cực.....	137
4.3.	Sự điện phân.....	146
4.3.1.	Bình điện phân có anôt tan.....	146
4.3.2.	Bình điện phân có anôt không tan.....	151
4.4.	Động học quá trình thoát khí hidro và khí oxi.....	153
4.4.1.	Quá trình thoát khí hidro.....	153
4.4.2.	Quá trình thoát khí oxi.....	157
4.5.	Sự thụ động của kim loại.....	159
4.5.1.	Thuyết màng.....	161
4.5.2.	Thuyết hấp phụ.....	162
4.6.	Phương pháp cực phổ.....	162
4.7.	Cơ chế hoạt động của pin Ganvani.....	167
4.8.	Sự ăn mòn kim loại.....	170
Câu hỏi và bài tập.....		174
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....		175

LỜI NÓI ĐẦU

Điện hóa học là một ngành khoa học được xây dựng trên cơ sở của Nhiệt động hóa học, Động hóa học và các ngành khoa học có liên quan như Hóa lượng tử, Điện tử học... Nó cũng là nội dung quan trọng của ngành học Hóa lí nói chung.

Nội dung quyển sách này bao gồm bài giảng cho sinh viên ngành Hóa học của Khoa Hóa học Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên trong nhiều năm gần đây. Quyển sách này bao gồm những nội dung chính như sau:

Chương 1. *Mở đầu.*

Chương 2. *Lí thuyết về dung dịch chất điện li.*

Chương 3. *Cân bằng giữa điện cực và dung dịch - Pin Ganvani.*

Chương 4. *Những quá trình điện hóa không thuận nghịch.*

Cuốn sách này có thể dùng làm tài liệu tham khảo cho sinh viên theo học ngành Hóa học của các trường đại học và cao đẳng, cho cán bộ làm việc có liên quan đến hóa học và điện hóa.

Do lần đầu biên soạn giáo trình, nên chắc chắn không tránh khỏi những hạn chế và thiếu sót. Tác giả rất mong nhận được sự góp ý của các đồng nghiệp, các sinh viên khi sử dụng, nhằm giúp giáo trình hoàn thiện hơn để phục vụ công tác dạy học được tốt.

Xin chân thành cảm ơn!

Các tác giả

Chương 1

MỞ ĐẦU

1.1. Đối tượng và nội dung nghiên cứu của điện hóa học. Một số khái niệm

Điện hóa học nghiên cứu những quy luật biến đổi qua lại giữa hóa năng và điện năng.

Sự biến đổi qua lại giữa hóa năng và điện năng chỉ xảy ra trong một hệ thống được gọi là **hệ thống điện hóa** (gọi tắt là hệ điện hóa).

Hệ điện hóa gồm hai **điện cực**.

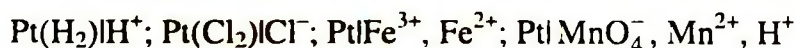
Một điện cực là một **cặp oxi hóa - khử** của một nguyên tố hóa học. Một cặp oxi hóa - khử của một nguyên tố hóa học gồm **dạng oxi hóa** (ở mức oxi hóa cao) và **dạng khử** (ở mức oxi hóa thấp) của nguyên tố hóa học đó. Ví dụ, cặp oxi hóa - khử Zn^{2+}/Zn gồm ion Zn^{2+} (dạng oxi hóa) và nguyên tử Zn (dạng khử); cặp oxi hóa - khử MnO_4^-/Mn^{2+} gồm ion MnO_4^- (dạng oxi hóa) và ion Mn^{2+} (dạng khử)...

Điện cực đơn giản nhất gồm thanh kim loại nhúng trong dung dịch chứa ion kim loại đó. Ví dụ, điện cực đồng gồm thanh kim loại đồng nhúng trong dung dịch chứa ion Cu^{2+} , điện cực đồng được kí hiệu như sau:



Dấu | là kí hiệu bề mặt ngăn cách giữa hai pha.

Khi dạng khử và dạng oxi hóa là chất khí hoặc khi dạng khử và dạng oxi hóa đều là ion trong dung dịch thì để có một điện cực cần phải nhúng thêm một thanh kim loại kém hoạt động hóa học (thường dùng Pt) vào dung dịch chứa các ion có mặt trong cặp oxi hóa - khử để tạo ra điện cực. Ví dụ:



Dấu () là kí hiệu chất khí hấp phụ trên bề mặt kim loại, dấu phẩy (,) là kí hiệu phân biệt các chất cùng ở trong một pha.

Để có một khái niệm rõ ràng về điện hóa học là một môn học độc lập người ta phân biệt một cách chi tiết sự khác nhau giữa phản ứng hóa học thông thường với phản ứng hóa học xảy ra trong hệ điện hóa.

Chúng ta lấy phản ứng oxi hóa - khử thông thường sau làm ví dụ:



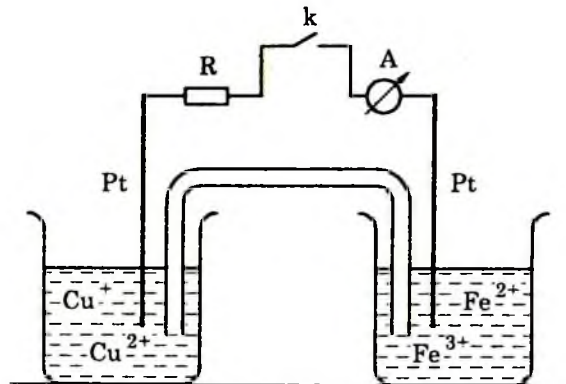
Có thể thực hiện phản ứng (1.1) theo hai cách khác nhau:

Cách thứ nhất:

Rót dung dịch FeCl_3 (dung dịch có ion Fe^{3+}) vào dung dịch CuCl (dung dịch có ion Cu^+). Trong trường hợp này chất oxi hóa (Fe^{3+}) và chất khử (Cu^+) trao đổi electron với nhau bằng cách va chạm hỗn loạn không trật tự và tiếp xúc trực tiếp với nhau, đường đi của electron hầu như bằng không, toàn bộ hiệu ứng năng lượng của phản ứng thể hiện ở dạng nhiệt, hóa năng chuyển thành nhiệt.

Cách thứ hai:

Cho dung dịch chứa Fe^{3+} và ion Fe^{2+} vào một cốc thủy tinh, cho dung dịch chứa ion Cu^+ và ion Cu^{2+} vào cốc thủy tinh khác, nhúng vào mỗi dung dịch một điện cực Pt và dùng một ống thủy tinh hình chữ U chứa đầy hỗn hợp $\text{aga} + \text{NH}_4\text{NO}_3$ làm cầu muối nối hai dung dịch với nhau (hình 1.1).



Hình 1.1. Sơ đồ minh họa hệ thống điện hóa

Hệ điện hóa vừa thiết lập được biểu diễn nhờ sơ đồ sau:



Dấu || là kí hiệu cầu muối.

Mắc điện trở R, điện kế A và khóa k vào hai điện cực Pt như hình 1.1, đóng khóa k người ta thấy có dòng điện đi qua ampe kế A, chiều của dòng điện là chiều từ điện cực Pt nhúng trong dung dịch chứa các ion Fe^{3+} , Fe^{2+} đến điện cực Pt nhúng trong dung dịch chứa các ion Cu^+ , Cu^{2+} .

Có thể giải thích sự xuất hiện dòng điện trong hệ điện hóa đang xét như sau: